

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIA**  
**Departamento de Física**



**Síntesis y optimización a gran escala de “nanovarillas” largas de  
molibdato de plata.**

**Javier Esteban Enríquez Montenegro**

**Tesis para optar al título profesional de  
Ingeniero Físico.**

**Profesor Guía:**

**Dinesh Singh Pratap**

**Santiago – Chile**

**2015**



**Síntesis y optimización a gran escala de “nanovarillas” largas  
de molibdato de plata.**

Javier Esteban Enríquez Montenegro

Este trabajo de graduación fue elaborado bajo la supervisión del  
profesor guía Dr. Dinesh Singh Pratap, profesor titular de la  
Universidad de Santiago de Chile y ha sido aprobado por la  
comisión calificadora

Dr. Dinesh Singh Pratap \_ \_ \_ \_ \_

Dr. Juliano Casagrande \_ \_ \_ \_ \_

Dr. Daniel Serafini \_ \_ \_ \_ \_

---

Dra. Yolanda Vargas

Directora del Departamento de Física

## Tabla de Contenidos

RESUMEN.....	III
ÍNDICE DE TABLAS.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
<b>1 INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 PROPÓSITOS DEL TRABAJO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.3 NANOESTRUCTURAS.....	2
1.4 NANOVARILLAS.....	4
1.5 ¿POR QUÉ MOLIBDATO DE PLATA?.....	6
1.6 ¿CÓMO SINTETIZAR NANOVARILLAS DE MOLIBDATO DE PLATA?.....	6
1.7 PARÁMETROS EFECTIVOS.....	8
1.7.1 pH.....	8
1.7.2 Presión.....	8
1.7.3 Temperatura y tiempo.....	8
1.7.4 Combinación con otros reactantes o catalizadores.....	9
1.8 MÉTODO HIDROTERMAL.....	9
1.9 APLICACIONES.....	10
1.9.1 Nanovarillas de molibdato de plata como photoswitches.....	10
1.9.2 Nanovarillas con aplicaciones en pila de combustibles alcalina y baterías aire-metal.....	10
<b>2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>11</b>
2.1 MATERIALES UTILIZADOS.....	11
2.2 EQUIPOS UTILIZADOS.....	11
<b>3 SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS.....</b>	<b>13</b>
3.1 VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ Y $\text{AgNO}_3$ CONSTANTE EN 0.025 (M).....	13
3.2 VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ Y $\text{AgNO}_3$ CONSTANTE EN 0,075 (M).....	15
3.3 VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ CONSTANTE EN 0.025 (M).....	17
3.4 VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ CONSTANTE EN 0,075 (M).....	19
3.5 VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL HORNO.....	20
3.6 VARIACIÓN DE $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ EN MUESTRAS CON $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	22
3.7 VARIACIÓN DE MATERIALES A BASE DE CARBONO.....	24
3.8 VARIACIÓN DE pH EN MUESTRAS CON $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	26
3.9 VARIACIÓN DE MEZCLA DEL SOLVENTE EN MUESTRAS CON $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	28
3.10 VARIACIÓN DE CANTIDAD DEL SOLVENTE EN MUESTRAS CON PVP, $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	30
3.11 VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE PVP EN MUESTRAS CON $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	32
3.12 VARIACIÓN DE pH EN MUESTRAS CON PVP, $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	34
<b>4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO.....</b>	<b>37</b>
4.1 VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ Y $\text{AgNO}_3$ CONSTANTE EN 0.025(M).....	37
4.2 VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ Y $\text{AgNO}_3$ CONSTANTE EN 0,075 (M).....	39
4.3 VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ CONSTANTE EN 0.025 (M).....	41

4.4 VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ CONSTANTE EN 0,075 (M).....	44
4.5 VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL HORNO. ....	47
4.6 VARIACIÓN DE $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ EN MUESTRAS CON $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	50
4.7 VARIACIÓN DE MATERIALES A BASE DE CARBONO .....	53
4.8 VARIACIÓN DE pH EN MUESTRAS CON $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	56
4.9 VARIACIÓN DE MEZCLA DEL SOLVENTE EN MUESTRAS CON $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	58
4.10 VARIACIÓN DE CANTIDAD DEL SOLVENTE EN MUESTRAS CON PVP, $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	62
4.11 VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE PVP EN MUESTRAS CON $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	65
4.12 VARIACIÓN DE pH EN MUESTRAS CON PVP, $\text{AgNO}_3$ Y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .....	71
4.13 MEJORES MUESTRAS.....	73
5 ANÁLISIS ESTRUCTURAL. ....	74
6 ANÁLISIS MAGNÉTICO.....	77
7 ANÁLISIS Y CONCLUSIÓN.....	80
7.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	80
7.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	82
7.3 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA .....	82
7.4 CONCLUSIONES FINALES.....	83
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84

## Resumen

Esta tesis trata del estudio de la longitud de nanovarillas de molibdato de plata y cómo incide la modificación de los parámetros efectivos en su síntesis, utilizando el método hidrotermal.

De este modo, los set de experimentos se dividen según el parámetro efectivo que se estudió. Se utilizó como reactantes principales  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Los parámetros efectivos que se varió fueron: la concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , la temperatura que se utiliza en el horno y por último, la combinación con otros reactantes y solventes como  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , PVP,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  y nanomateriales de carbono.

Se caracterizó las muestras con: Mediciones de pH y temperatura durante la síntesis de las muestras, microscopia SEM para observar los largos y la homogeneidad de las muestras, la fase de molibdato de plata sintetizada se pudo conocer gracias al análisis morfológico XRD y la respuesta a campos magnéticos se obtuvo utilizando VSM.

En conclusión, podemos decir que la variación de los parámetros efectivos en la síntesis de nanovarillas de molibdato de plata toma un rol de gran importancia en el largo de las nanovarillas. Se identificó los parámetros ideales para la obtención de éstas y se plantean formas de obtener mejores resultados en lo que respecta a la síntesis de las nanovarillas y su caracterización.

## Índice de Tablas

**Tabla 2.1:** Características Equipo Keithley 2612B

**Tabla 3.1:** Concentraciones molar (M) de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  del set de muestras 3.1.

**Tabla 3.2:** Concentraciones molares (M) de  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  del set de muestras 3.2.

**Tabla 3.3:** Concentraciones molares (M) de  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  del set de muestras 3.3.

**Tabla 3.4:** Concentraciones molar de (M) de  $\text{AgNO}_3$  del set de muestras 3.4.

**Tabla 3.5:** Diferencia de temperaturas en las cual se utilizó en el horno para la síntesis del set 3.5.

**Tabla 3.6:** Variación de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  según la muestra del set 3.6.

**Tabla 3.7:** Tipo de material a base de nanotubos de carbono y cantidad de material utilizado en el set 3.7.

**Tabla 3.8:** pH en que se realizó la síntesis del set 3.8.

**Tabla 3.9:** Volumen de solvente que se utilizó en la solución con  $\text{AgNO}_3$  del set 3.9.

**Tabla 3.10:** Concentración molar del PVP utilizado y el volumen del solvente según la muestra del set 3.10.

**Tabla 3.11:** Concentración molar del PVP utilizado y el volumen del solvente según la muestra del set 3.11.

**Tabla 3.12:** pH en que se realiza la síntesis del set 3.12.

## Índice de Figuras

**Figura 1.1:** Ejemplos de nanomateriales según su dimensión.

**Figura 1.2:** (a) Copa de Lycurgus y alas de la mariposa Morpho Azul

**Figura 1.3:** Área superficial en contacto (color blanco) de (a) nanovarillas y (b) material bulk, con una solución (color rojo).

**Figura 1.4:** nanovarillas de Au clasificados por longitudes de ondas absorbidas.

**Figura 1.5:** Geometrías recomendadas para la técnica de Van der Pauw.

**Figura 2.1:** (a) balanza digital RADWAG, (b) agitador magnético IKA-MAG H54 y (c) campa de extracción de aire.

**Figura 2.2:** (a) Mufla LabTech y (b) autoclave de acero inoxidable y reactor de teflón.

**Figura 3.1.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.1.

**Figura 3.1.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.1.

**Figura 3.2.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.2.

**Figura 3.2.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.2.

**Figura 3.3.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.3.

**Figura 3.3.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.3.

**Figura 3.4.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.4.

**Figura 3.4.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.4.

**Figura 3.5.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.5.

**Figura 3.5.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.5.



**Figura 3.6.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.6.

**Figura 3.6.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.6.

**Figura 3.7.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.7.

**Figura 3.7.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.7.

**Figura 3.8.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.8.

**Figura 3.8.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.8.

**Figura 3.9.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.9.

**Figura 3.9.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.9.

**Figura 3.10.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.10.

**Figura 3.10.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.10.

**Figura 3.11.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.11.

**Figura 3.11.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.11.

**Figura 3.12.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.12.

**Figura 3.12.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.12.

**Figura 4.1:** Imágenes SEM de las muestras: SM210714 **(a)** y **(b)**, SM220714 **(c)** y **(d)**, SM220714 **(e)**, **(f)**, **(g)** y **(h)**.

**Figura 4.2:** Imágenes SEM de las muestras: SM230714 **(a)** y **(b)**, SM280714 **(c)**, **(d)**, **(e)** y **(f)**, SM280314 **(g)** y **(h)** y SM290714 **(i)** y **(j)**.

**Figura 4.3:** Imágenes SEM de las muestras: SM310714 **(a)** y **(b)**, SM010814 **(c)** y **(d)**, SM070814 **(e)**, **(f)**, **(g)** y **(h)** y SM050814 **(i)** y **(j)**.

**Figura 4.4:** Imágenes SEM de las muestras: SM240314 **(a)** y **(b)**, SM250314 **(c)** y **(d)**, SM280314 **(e)** y **(f)** y SM310314 **(g)**, **(h)**, **(i)** y **(j)**.

**Figura 4.5:** Imágenes SEM de las muestras: SM300414 **(a)** y **(b)**, SM020514 **(c)** y **(d)**, SM240314 **(e)**, **(f)**, **(g)** y **(h)**, SM070514 **(i)** y **(j)** y SM080514 **(k)** y **(l)**.

**Figura 4.6:** Imágenes SEM de las muestras: SM280314 **(a)** y **(b)**, SM270614 **(c)** y **(d)**, SM010714 **(e)**, **(f)**, **(g)** y **(h)** y SM020714 **(i)** y **(j)**.

**Figura 4.7:** Imágenes SEM de las muestras: SMGO250914 **(a)** y **(b)**,  $\text{SMC}_3\text{N}_4$ 290914 **(c)** y **(d)**, SMNCNT290914 **(e)** y **(f)** y SMMWRGO011014 **(g)**, **(h)**, **(i)** y **(j)**.

**Figura 4.8:** Imágenes SEM de las muestras: SM230114 **(a)** y **(b)**, SM290114 **(c)**, **(d)**, **(e)** y **(f)**, SM300114 **(g)** y **(h)** y SM310114 **(i)**.

**Figura 4.9:** Imágenes SEM de la muestra SM050214 **(a)**, **(b)**, **(c)** y **(d)**, SM290114 **(e)** y **(f)**, SM060214 **(g)** y **(h)**, SM070214 **(i)** y **(j)**, SM100214 **(k)** y **(l)** y SM110214 **(m)** y **(n)**.

**Figura 4.10:** Imágenes SEM de las muestras: SM240314 **(a)** y **(b)**, SM290514 **(c)**, **(d)**, **(e)** y **(f)**, SM220514 **(g)** y **(h)**, SM300514 **(i)** y **(j)**, SM230514 **(k)** y **(l)** y SM240514 **(m)** y **(n)**.

**Figura 4.11:** Imágenes SEM de las muestras: SM240314 **(a)** y **(b)**, SM130614P **(c)**, **(d)**, **(e)** y **(f)**, SM130614L **(g)** y **(h)**, SM160614L **(i)** y **(j)**, SM160614P **(k)** y **(l)**, SM190614L **(m)** y **(n)**, SM190614P **(ñ)** y **(o)**, SM200614L **(p)** y **(q)**, SM200614P **(r)** y **(s)**.

**Figura 4.12:** Imágenes SEM de las muestras: SM130814 **(a)** y **(b)**, SM160614P **(c)**, **(d)**, **(e)** y **(f)**, SM160614L **(g)** y **(h)** y SM180814 **(i)** y **(j)**.

**Figura 5.1:** XRD de las muestras: **(a)** SM240314, **(b)** SM280714, **(c)** SM070814, **(d)** SM310314, **(e)** SM010714, **(f)** SMMWRGO011014, **(g)** SM290114, **(h)** SM290514 e **(i)** SM130614P.

**Figura 6.1:** Caracterización magnética de las muestras: **(a)** SM240314, **(b)** SM280714, **(c)** SM070814, **(d)** SM310314, **(e)** SM010714, **(f)** SMMWRGO011014, **(g)** SM290114, **(h)** SM290514 e **(i)** SM130614P.

**Figura 6.2:** material diamagnético: **(a)** sin campo magnético externo, **(b)** con campo magnético externo y **(c)** sin campo magnético externo.

## 1 Introducción

### 1.1 Propósitos del trabajo

El propósito de este trabajo es estudiar las diferencias en las síntesis de nanovarillas de molibdato de plata al modificar los parámetros efectivos de la síntesis, utilizando el método hidrotermal. Se usó como reactantes principales  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Este proceso es rentable, fácil de utilizar y tiene varios parámetros efectivos los cuales se pueden modificar para obtener diferentes resultados. Los parámetros efectivos que se van a modificar son la concentración de los reactantes, la temperatura que se utiliza en el horno, la mezcla con surfactantes y variaciones de pH con éstos.

Las nanovarillas pueden ser sintetizadas con variados largos, unas tan pequeñas del orden de los nanómetros hasta las más largas en el orden de los 150 a 200 ( $\mu\text{m}$ ). Las nanovarillas que alcanzan los cientos de micrómetros suelen estar en forma de “espagueti” lo que significa que las nanovarillas se entrelazan, lo que impide determinar el inicio y el fin de cada una. Otra forma que adoptan las nanovarillas son las conforma de “broom” (Singh, 2012), la cual tiene una aspecto parecido a una flor donde las nanovarillas comparten un núcleo en común, y estas crecen hacia afuera de este.

Existe otra manera de sintetizar nanovarillas de molibdato de plata sin utilizar  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , que es utilizando  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . En general esta vía de síntesis de las nanovarillas requiere que estas sean expuestas a algún tipo radiación (ZhaoQian, 2013) o a la utilización de algún ácido, por ejemplo ácido fosfotúngstico (Bao, 2013) para la formación de las nanovarillas. No se optó por esta vía por la complejidad, ya que se desea que el método sea los más simple posible, y esa simpleza que se busca lo ofrece el método hidrotermal.

El molibdato de plata presenta variadas propiedades que le permite ser un candidato a posibles aplicaciones a futuros, por ejemplo es un buen lubricador a altas temperaturas, sus propiedades fotoeléctricas lo sitúa como un buen photoswitch, es posible obtener nanopartículas de plata a partir de un tratamiento químico, entre otras propiedades.

Existe investigación acerca de las nanovarillas de molibdato de plata y de posibles aplicaciones donde este material puede aportar. Pero el estudio de los efectos que conlleva modificar las condiciones de síntesis es mínimo, por lo que esta tesis se centra en estudiar los parámetros y concluir cuales son los que tienen mayor efecto en las nanovarillas.

## 1.2 Objetivos

El objetivo general de esta tesis es encontrar los mejores parámetros efectivos para lograr sintetizar nanovarillas de molibdato de plata más largas y homogéneas posible.

Los objetivos específicos de la tesis son:

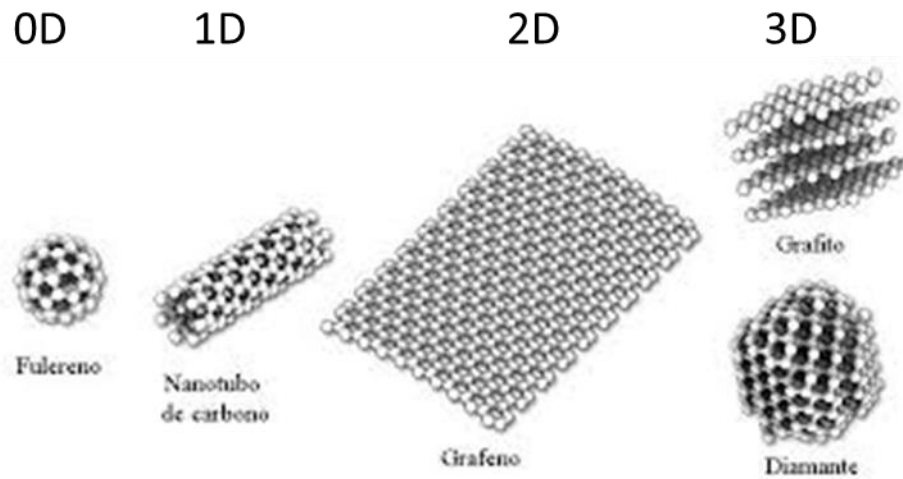
- (i) Sintetizar nanovarillas de molibdato de plata mediante el método hidrotérmal utilizando como base  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .
- (ii) Estudiar los parámetros efectivos en la síntesis de nanovarillas de molibdato de plata para la obtención de nanovarillas lo más largas posibles. Los parámetros efectivos que se variarían fueron: concentración molar de los reactantes, la temperatura que se utiliza en el horno, la mezcla con surfactantes y variaciones de pH con estos.
- (iii) Caracterizar las mejores muestras de cada set de experimentos. Estas caracterizaciones son: estructural (SEM), morfológica (XRD) y magnética (VSM).

## 1.3 Nanoestructuras

Se denominan nanomateriales a los sólidos que tienen por lo menos una de sus dimensiones en el orden de los nanómetros [ $10^{-9}$  (m) o (nm)] o cercanos a esta. Se considera nanoescala de 1(nm) a 100(nm), pero por convención se acepta también hablar de nanomateriales a los que superan  $1(\mu\text{m})$ .

Las formas que pueden tomar los nanomateriales son muy diversas. Estas se clasifican según cuantas dimensiones sean del orden de los nanómetros; figura 1.1. Si todas las dimensiones son del orden de los nanómetros, se dice que el material es del tipo 0-D. Ejemplos de estos materiales son fulerenos, puntos cuánticos, etc. Si el material tiene 2 dimensiones del orden de los nanómetros, se clasifica como 1-D por ejemplo, las nanovarillas, nanotubos, nanocables, etc. Si el material posee una dimensión del orden de los nanómetros éste se clasifica como 2-D en general estas tienen formas de placas, ejemplo de estos son el grafeno y films. Por último se conoce como material 3-D o "bulk" a los materiales con ninguna dimensión

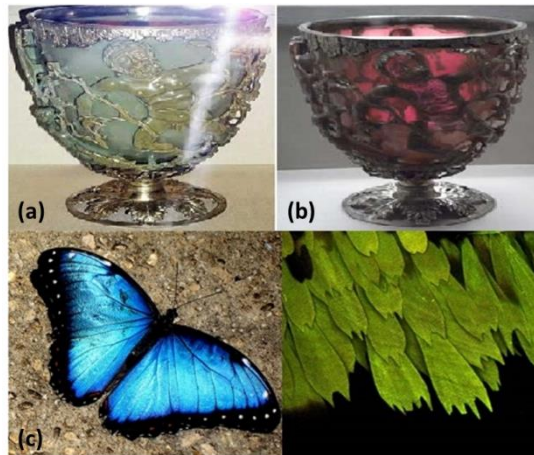
del orden de los nanómetros, pero estos están compuestos por varias secciones de nanomateriales por el ejemplo el grafito y el diamante.



**Figura 1.1:** Ejemplos de nanomateriales según su dimensión, 0-D fulcreno, 1-D Nanotubo de carbono, 2-D grafeno, 3-D grafito y diamante.

Los materiales a nano escala muestran propiedades físicas y químicas muy distintas a los materiales en macro escala. Entre los ejemplos más conocidos esta la copa de Lycurgus, esta data del siglo IV la cual está hecha de vidrio con una jaula de cobre. Lo curioso de esta copa es que cambia de color dependiendo de cómo la impacte la luz. Si la luz la impacta desde al frente esta presenta un color verde; Figura 1.2 (a), pero si la luz la impacta desde el atrás esta presenta un color rojo; Figura 1.2 (b). Este se debe a la interacción de la luz con diferentes nanoestructuras de oro, plata y cobre que se encuentran en una solución coloidal con el vidrio.

En la naturaleza también se presentan este tipo de materiales, como por ejemplo en las alas de las mariposas **Morpho Azul**. La estructura de estas alas tiene la propiedad de reflejar la luz de manera distinta para diferentes longitudes de onda, esto debido a que en las alas de esta mariposa existen escamas del tamaño nanométrico que es similar a la longitud de la onda reflejada; Figura 1.2(c).

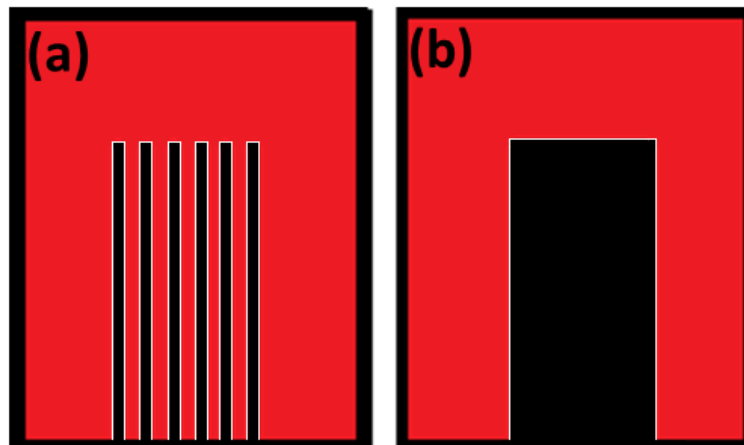


**Figura 1.2:** (a) Copa de Lycurgus impactada por luz desde el frente, (b) compa de Lycurgus impactada por luz desde atrás y (c) alas de la mariposa Morpho Azul.

#### 1.4 Nanovarillas

Las nanovarillas son nanoestructuras que se clasifican como material 1-D junto a los nanotubos. La diferencia entre éstos, es que al interior de las nanovarillas hay material y en los nanotubos existe vacío. El diámetro de las nanovarillas es la dimensión que se encuentra generalmente en el orden de los nanómetros y los largos pueden ser variados desde unos pocos nanómetros hasta superar los 100 ( $\mu\text{m}$ )

Entre las ventajas de esta forma de las nanoestructuras es la gran área superficial que poseen. Muchas reacciones ocurren cuando las superficies de dos o más materiales entran en contacto generando así algún tipo de reacción. En la figura 1.3, se compara el área superficial de un material de tipo nanovarilla (a) y una material del tipo bulk (b), que tiene contacto con alguna solución de color rojo. El área superficial que tiene contacto en una sola nanovarilla es menor que la del material bulk, pero la ventaja de las nanovarillas es que cuando uno sintetiza este material no se sintetiza una sola nanovarilla, sino que se sintetiza una gran cantidad. Por lo que el área total de superficie en contacto es mayor en el conjunto de nanovarillas que en el material del tipo bulk, incluso si ambos utilizan el mismo espacio.



**Figura 1.3:** Área superficial en contacto (color blanco) de **(a)** nanovarillas y **(b)** material bulk, con una solución (color rojo).

Otras de las propiedades que se ve afectada por el tamaño del material son las propiedades ópticas. Los materiales cambian de color según los largos de los nanovarillas, un ejemplo de esto son los nanovarillas de Au. Estos absorben la luz en diferentes longitudes de ondas dependiendo de sus largos. Esta propiedad también se repite en las nanopartículas de Au, donde dependiendo del tamaño del radio, el cual es del orden de los nanómetros, el color de estos cambia, como se ve en la figura 1.4.



**Figura 1.4:** nanovarillas de Au clasificados por longitudes de ondas absorbidas.

### **1.5 ¿Por qué molibdato de plata?**

Como se mencionó anteriormente los materiales de la familia de los molibdatos, poseen muchas propiedades, lo que los convierten en materiales con potenciales aplicaciones en diversas áreas; como por ejemplo en fotoluminiscencia (Kozma, 2002), aplicaciones en las microondas (Uiter, 1962), fibra óptica (Wang, 1994), sensores de humedad (Qu, 2000), propiedades magnéticas (Ehrenberg, 1997) y catálisis (Gulbinski, 2006).

Particularmente el molibdato de plata presenta variadas propiedades con potenciales aplicaciones futuras, por ejemplo es un material que se utiliza para lubricaciones donde las temperaturas son elevadas (Arora, 2012), también posee aplicaciones en los vidrios conductores, como sensor de gas (Gulbinski, 2006), sus propiedades fotoeléctricas lo convierten un material con utilidades en los fotoswitchs, es posible separar las nanovarillas de molibdato de plata para obtener nanopartículas de Ag, entre otras. Lo cual lo hace un material interesante de estudiar.

Los métodos de síntesis también son variados, tanto en protocolos como en reactantes y solventes. Lo cual es una ventaja por el hecho de que algunos de estos métodos son económicos, sencillos y no requieren grandes instalaciones para obtenerlos. En la sección 1.6 se discutirá más acerca de este punto.

Como se mencionó anteriormente las propiedades fotoeléctricas del molibdato de plata llaman mucho la atención. Se realizó un estudio en Anhui normal university Wuhu, China, donde se aplicó voltaje a una nanovarilla de molibdato de plata desde los -0.5 (V) a los 0.5 (V), en la oscuridad y siendo iluminada. Se quería probar que al ser iluminada la nanovarilla por una lámpara de Xe, la corriente que se midió fue mayor que en el caso de oscuridad. Los resultados fueron que la corriente aumenta mediante la iluminación de la nanovarilla, lo cual abre la posibilidad a aplicaciones del tipo fotoeléctricas (Cheng, 2009).

### **1.6 ¿Cómo sintetizar nanovarillas de molibdato de plata?**

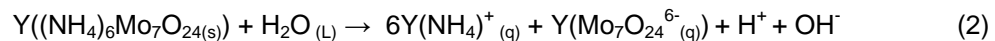
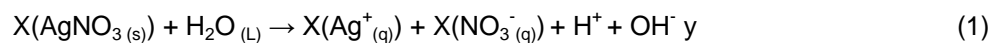
Existen variadas formas de sintetizar nanovarillas de molibdato de plata, por ejemplo se puede sintetizar molibdato de plata utilizando el método de "ball mill", utilizando como material base  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{MoO}_3$  y bolas de acero. El radio de bolas-polvo es de 10:1 y dejando por 5 horas la molienda, se obtiene molibdato de plata en su fase de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  (Juárez, 2008). Otro método como se mencionó anteriormente es utilizando como materiales base  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  y  $\text{AgNO}_3$ . La síntesis de molibdato de plata bajo esta vía necesita que los materiales sean expuestos a



radiación y además ser llevados a un horno (ZhaoQian, 2013) o como se mencionó la utilización de algún ácido, por ejemplo ácido fosfotúngstico (Bao, 2013). Por ultimo también se ha sintetizado molibdato de plata utilizando el método de “laser annealing” (Brechingnac, 2004).

En esta tesis nos centramos en la síntesis de nanovarillas de molibdato de plata utilizando el método hidrotermal, el cual ha demostrado ser capaz de sintetizar estas nanovarillas con gran eficacia.

En general en los experimentos de esta tesis se utilizara como reactantes  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  los cuales en la mayor parte de los casos se disolverá en agua destilada. Los valores X e Y varían según el set de experimentos. Las ecuaciones (1) y (2) muestran las reacciones químicas que se producen al mezclar estos reactantes, se considera que solo existe interacción entre los aniones  $\text{Ag}^+_{(q)}$  y los cationes  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}_{(q)}$ , los demás agentes quedan como residuos



Luego estas son llevadas al horno, la temperatura es una de los parámetros efectivos que se varió pero siempre se utilizó por 12 (h), el valor Z depende del resultado final de la síntesis.



Los valores de a, b y c pueden ser variados, ya que se conocen por lo menos 5 fases distintas de molibdato de plata,  $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ . La ecuación número (3) puede estar acompañada por algún tipo de óxido o residuo. El propósito de esta tesis no es sintetizar una fase pura de molibdato de plata, por lo que la aparición de algún oxido no es relevante.

El estudio de los parámetros en este caso es de relevancia, por el hecho que en las ecuaciones (1), (2) y (3) no se dice nada acerca de cómo será el resultado estructural de las fases sintetizadas, por lo cual se debe realizar diferentes caracterizaciones.

## **1.7 Parámetros efectivos**

Las ecuaciones (1), (2) y (3) solo mencionan la cantidad de reactantes que se deben utilizar para la síntesis de las nanovarillas. Pero la síntesis de las nanovarillas también se ve afectado por otros parámetros.

### **1.7.1 pH**

Este parámetro toma una gran relevancia en la síntesis puesto que no todas las reacciones químicas se producen en el pH del solvente, para el caso de esta tesis el solvente que se utilizó en casi todas las muestras fue agua destilada sin ningún otro agente, por lo que uno esperaría que el pH donde se llevaron a cabo las reacciones fuese de 7. Esto no ocurrió en ninguno de los casos puesto que al combinar los reactantes con el solvente este se modificaba como se muestra en la sección de síntesis. Estudios muestran que se puede sintetizar nanovarillas de plata en soluciones acuosas con distintos pHs, desde un pH 2 a un pH 7 (Cui, 2008).

### **1.7.2 Presión**

Otro parámetro importante para la síntesis de nanovarillas de plata es la presión a la cual se lleva a cabo. En esta tesis no se midió la presión que debieron soportar los reactantes en el proceso de la síntesis, pero estudios demuestran que se puede sintetizar nanovarillas de molibdato de plata incluso llegando a los 47.7 (GPa) (Arora 2012).

### **1.7.3 Temperatura y tiempo**

La temperatura que se utiliza en el horno y el tiempo de exposición al que se somete la muestra es relevante. En esta tesis se varió la temperatura a la cual se llevaban los reactantes al horno, dando como resultado diferencias entre cada una de las muestras. Estudios demuestran que el tiempo que las muestras son expuestas en el horno también es importante en la síntesis de las nanovarillas (Nagaraju).

#### 1.7.4 Combinación con otros reactantes o catalizadores

Por último el mezclar los reactantes con surfactantes u otros reactantes es también un método para sintetizar nanoestructuras. Generalmente este método se utiliza cuando se trabaja con  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (ZhaoQian, 2013), en esta tesis también se proba que ocurre en la síntesis al mezclar el  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  con PVP, acetonitrilo, etilenglicol y nanoestructuras a base de carbono.

#### 1.8 Método hidrotermal

Los métodos anteriores aunque con buenos resultados, son difíciles de llevar a cabo puesto que necesitan de variados compuestos químicos, muchos instrumentos lo cual los convierte en métodos caros y difíciles de implementar. La ventaja del método hidrotermal es su rentabilidad y simpleza al sintetizar, puesto que solo se necesita de un horno y un autoclave los cuales son de uso común cualquier laboratorio de nanosíntesis.

Fue utilizado por primera vez por Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que la corteza terrestre conduce a la formación de varias rocas y minerales. El término hidrotermal se utiliza cuando el solvente es agua, en general este método se conoce como solvotermal el cual indica que un líquido es colocado en un recipiente cerrado y expuesto a elevadas temperaturas. Estas temperaturas son por lo general arriba del punto de ebullición, lo que genera una presión dentro del recipiente mayor a la presión atmosférica.

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones que ocurren en agua superando los 100 ( $^{\circ}\text{C}$ ) y 1 (bar).

Los reactivos que generalmente se utilizan no se disuelven bien en el agua por lo que este método logra una mejor disolución de los reactantes o en el caso del molibdato de plata hacer reaccionar las soluciones de  $\text{AgNO}_3$  (L) y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (L) así logrando la síntesis de las nanovarillas.

Los recipientes que se utilizan en el método hidrotermal se llaman autoclaves los cuales deben soportar las altas temperaturas que se utilizan en los hornos y las grandes presiones que se crean dentro de estos. Es en el autoclave donde se logra la reacción que produce las nanovarillas de molibdato de plata. Entre las características que debe poseer un autoclave es ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes que se utilizan o se crean durante la reacción. Se debe mencionar que el agua a 600 ( $^{\circ}\text{C}$ ) se disocia en  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  lo que implica que el agua se comporta como una ácido y una base bastante fuertes, por lo que el autoclave

debe ser capaz de resistir estos agentes. Otra característica que deben tener los autoclaves es que deben ser de fácil montaje y desmontaje. Se debe tener cuidado cuando se lleva el autoclave al horno, puesto que si este no va bien cerrado se puede expandir el reactor y deformarse, en el peor de los casos se puede salir la muestra y provocar daños en el horno. Al sacar el autoclave del horno caliente, este se expande por lo que dificulta la extracción del reactor. Por lo tanto el autoclave debe ser de fácil manipulación.

## **1.9 Aplicaciones**

Variados son los campos donde se pueden utilizar las nanovarillas de molibdato de plata. Aunque aún se está estudiando las aplicaciones de las nanovarillas de molibdato de plata, estas tienen un futuro prometedor en diversas áreas como por ejemplo

### **1.9.1 Nanovarillas de molibdato de plata como photoswitches**

Los materiales como “photoswitches” son materiales que al interactuar con la luz cambian alguna de sus propiedades: cambios de color, aumento de corriente, etc. En el caso de las nanovarillas de molibdato de plata, se han realizado estudios que demuestran que al ser iluminadas estas producen una mayor corriente en comparación a las mismas nanovarillas sin ningún tipo de iluminación. Se han probado diversas formas de llevar a cabo este experimento, en la Universidad de ciencias y tecnología de China utilizaron una sola nanovarillas para medir la corriente siendo iluminada y en la oscuridad (Feng). En la universidad de Anhui en China utilizaron en vez de una sola nanovarilla un poco de material (Cheng, 2009). En ambas investigaciones dio como resultado una mayor corriente al ser iluminadas por la lámpara de Xe.

### **1.9.2 Nanovarillas con aplicaciones en pila de combustibles alcalina y baterías aire-metal.**

Este tipo de pila consume hidrogeno y oxígeno para poder producir corriente, a través de una reacción de óxido reducción (Redox), la cual se lleva a cabo en los electrodos de la pila. Por lo tanto estos electrodos tienen una gran responsabilidad en la eficiencia de este tipo de pilas. Los electrodos de Pt y Pt/C son los electrodos más eficientes que se han descubierto, pero su alto costo limita la efectividad de utilizarlos. Diversos estudios se han realizado para poder sustituir los electrodos de Pt, utilizando diversos metales, oxido de metales, etc. En la Academia de Ciencias en Lanzhou China, probaron la propiedad de óxido reducción del

molibdato de plata, dando como resultado una mayor durabilidad en comparación con la durabilidad de Pt, y mejores resultados en comparación a al electrodo Ag/C (Wang, 2012). Si a estos resultados le sumamos que la síntesis de las nanovarillas de molibdato de plata es fácil y económica, estos electrodos pueden ser considerados en este tipo de pilas.

## 2 Procedimiento experimental

### 2.1 Materiales utilizados

Para la síntesis de las nanovarillas se utilizó los siguientes reactantes

- Nitrato de plata  $\text{AgNO}_3$  con una pureza del 99.3% (BiosLabChile), la cantidad utilizada varió según el set de experimentos.
- Molibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{X}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (BiosLabChile), la cantidad utilizada varió según el set de experimentos.
- Polyvinylpyrrolidone (PVP)  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$  (Sigma Aldrich), la cantidad utilizada varió según el set de experimentos.
- GO,  $\text{C}_3\text{N}_4$ , NCNT, MWRGO la cantidad utilizada vario según el set de experimentos.
- Etilenglicol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  con una pureza de 99.9% (Chemix), la cantidad que se utilizó varió según el set de experimentos.

Para la síntesis de las nanovarillas se utilizó los siguientes solventes

- Agua destilada, la cantidad utilizada varió según el set de experimentos.
- Acetonitrilo  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  con una pureza de 99.5% (Sigma Aldrich), la cantidad que se utilizó varió según el set de experimentos.

### 2.2 Equipos utilizados

Para la síntesis de las nanovarillas se utilizo

- Balanza digital RADWAG AS22/C/2 r = 0,1 (mg)
- Agitador Magnético IKA C-MAG H54.
- Campana de extracción de aire.
- Autoclaves.

- Mufla Labtech 1200°C para la síntesis de muestras.

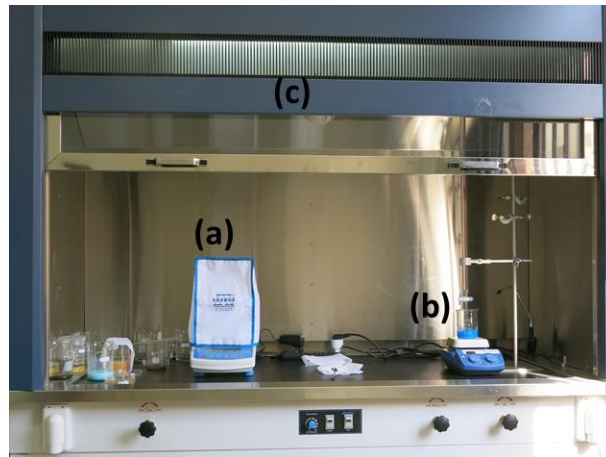


Figura 2.1: (a) balanza digital RADWAG, (b) agitador magnético IKA-MAG H54 y (c) cama de extracción de aire.

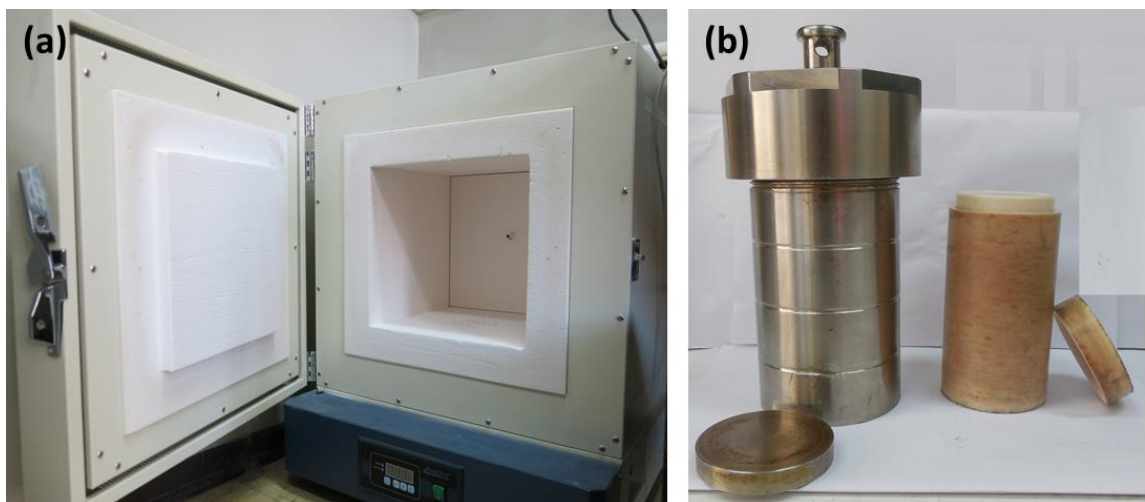


Figura 2.2: (a) Mufla LabTech y (b) autoclave de acero inoxidable y reactor de teflón.

### 3 Síntesis de las muestras

La síntesis de las muestras se separó según la variación de los parámetros efectivos; concentración molar, temperatura en el horno y mezclas con otras soluciones químicas, se tuvo en total 11 set experimentos, en los cuales la cantidad de muestras varían desde 3 como mínimo a 7 como máximo. Se fotografió todo el set de muestras una vez terminados para verificar el color en cada síntesis. El color amarillo claro nos dice a priori que se logró sintetizar nanovarillas de molibdato de plata, pero no indica si también se sintetizó otras nanopartículas, para saber eso se realizará otro tipo de caracterización que se discutirán en las secciones 4 y 5.

Llamaremos método hidrotermal regular a los pasos estándar que se utilizaron para sintetizar la gran mayoría de las muestras. Estos pasos son 5

1. Se mezcló en un vaso precipitado X (M) de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  con X' (ml) agua destilada y se agito por 10 minutos en un agitador magnético.
2. Se mezcló en un segundo vaso precipitado Y (M) de  $\text{AgNO}_3$  con Y' (ml) agua destilada y se dejó disolver solo.
3. Se mezcla la solución de  $\text{AgNO}_3$  en la solución de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  y se agito en agitador magnético hasta que el pH de la nueva mezcla quedo constante.
4. Se vertió la muestra en un autoclave y se llevó al horno por 12 horas a Z ( $^{\circ}\text{C}$ ).
5. La muestra se lavó 2 veces con agua destilada y una tercera vez con alcohol etílico.

Las cantidades X, X', Y, Y' y Z son específicas para cada set y en cada explicación de la síntesis se dan a conocer, X es la concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , Y es la concentración molar de  $\text{AgNO}_3$ , X' e Y' son el volumen de agua destilada que se utilizó en los respectivos reactantes, y Z es la temperatura que se utilizó en el horno. En algunos sets se modifican estos pasos agregando otro compuesto o modificando el pH. La modificación de estos pasos se analizara en cada set.

El pH y la temperatura fueron medidos con el pH-metro pH2700 Oakton, el cual tienen un rango de temperatura de los 0 ( $^{\circ}\text{C}$ ) a los 100 ( $^{\circ}\text{C}$ ) y un rango en el pH de 0 a 14. Para la variación de pH se utilizaron buffer de NaOH y HCL.

#### 3.1 Variación de concentración de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ y $\text{AgNO}_3$ constante en 0.025 (M).

En este set de experimentos se varió la concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  dejando constante la concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  en 0.025 (M). El solvente que se utilizó para ambos

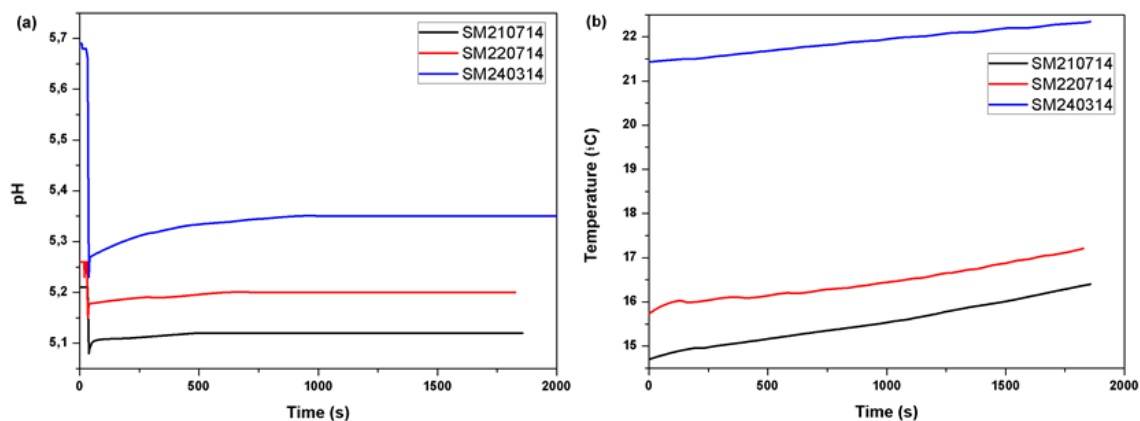
compuestos químicos fue agua destilada y el volumen de fue de 15 (ml) para todas las muestras. La tabla 3.1 muestra la concentración molar (M) de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  que se utilizó.

	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
Nombre de la muestra	Concentración Molar (M)
SM210714	0.025
SM220714	0.050
SM240314	0.075

**Tabla 3.1:** Concentraciones molar (M) de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  del set de muestras 3.1.

Para la síntesis de este sets se utilizó el método hidrotermal regular. El valor de X varia como se menciona en la tabla 3.1, Y es 0.025 (M), Z es 150 ( $^{\circ}\text{C}$ ), X' e Y' son 15 (ml).

La figura 3.1.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose.



**Figura 3.1.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras.

El pH de estabilización de la muestra SM210714 fue de 5.12, para la muestra SM220714 fue de 5.20 y para la muestra SM240314 fue de 5.35. Esto muestra un aumento de pH a medida que aumenta la concentración molar (M) de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ; figura 3.1.1 (a). Las variaciones de temperatura no muestran ningún tipo de peaks ya sea endotérmico o exotérmico, por lo tanto las muestras solo se ven afectadas por la temperatura ambiente; figura 3.1.1 (b).



La figura 3.1.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.1.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras.

La muestra SM210714 obtuvo como color final marrón, a diferencia de las muestras SM220714 y 240314 donde sí se obtuvo el color amarillo esperado. La muestra SM220714 muestra dos colores: marrón y amarillo, por lo que se cree que sintetizó nanovarillas pero también otro tipo de material. A medida que aumentaba la cantidad de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  aumentaba la cantidad total de muestra sintetizada; figura 3.1.2.

### 3.2 Variación de concentración de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ y $\text{AgNO}_3$ constante en 0,075 (M).

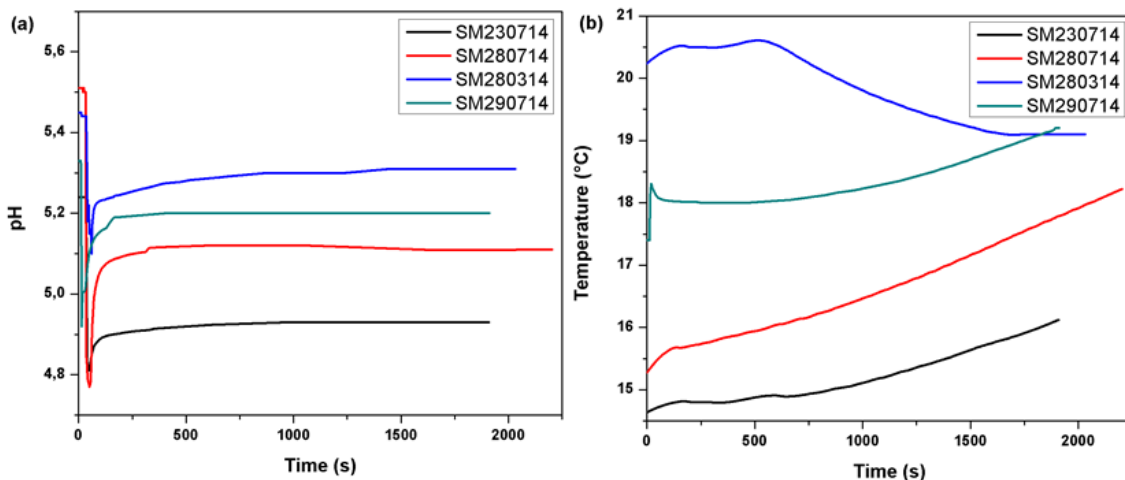
En este set de experimentos se varió la concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  dejando constante la concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  en 0.075 (M). El solvente que se utilizó para ambos compuestos fue agua destilada y el volumen de este fue de 15 (ml) para todas las muestras. La tabla 3.2 muestra la concentración molar (M) de los reactantes que se utilizaron

	$\text{AgNO}_3$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
Nombre de la muestra	Concentración Molar (M)	Concentración Molar (M)
SM230714	0.075	0.025
SM280714	0.075	0.050
SM280314	0.075	0.075
SM290714	0.075	0.100

**Tabla 3.2:** Concentraciones molares (M) de  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  del set de muestras 3.2.

Para la síntesis de este sets se utilizó el método hidrotermal regular. El valor de X varia como se menciona en la tabla 3.2, Y es 0.025 (M), Z es 150 (°C), X' e Y' son 15 (ml).

La figura 3.2.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose.



**Figura 3.2.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.2.

El pH de estabilización de la muestra SM230714 fue 4,93, el de la muestra SM280714 fue de 5,11, el de la muestras SM280314 fue de 5,31 y el de la muestra SM290714 fue de 5,20. Las curvas de pH mostraban una tendencia al alza a medida que se aumentaba la concentración de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  pero en la muestra SM290714 ocurrió que el pH descendió. Esto debido a la posible síntesis de diferentes fases del molibdato de plata o a la síntesis de óxidos y otras nanopartículas; figura 3.2.1. (a). La variación de temperatura en la muestra SM290714, presentó un peak exotérmico al inicio de la mezcla, el cual desciende rápidamente y luego comienza a subir debido a la interacción con el medio. En el caso de la muestra SM280314, estaba con una mayor temperatura que el ambiente, por lo que la curva de temperatura desciende; figura 3.2.1. (b).

La figura 3.2.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.2.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.2.

En la muestra SM230714 fue la única que sintetizó con un color amarillo oscuro. Las muestras SM280714, SM280314 y SM290714 presentan el color amarillo claro esperado. Se aprecia una tendencia a obtener más material a medida que se aumenta la concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ; figura 3.2.2.

### 3.3 Variación de concentración de $\text{AgNO}_3$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ constante en 0.025 (M).

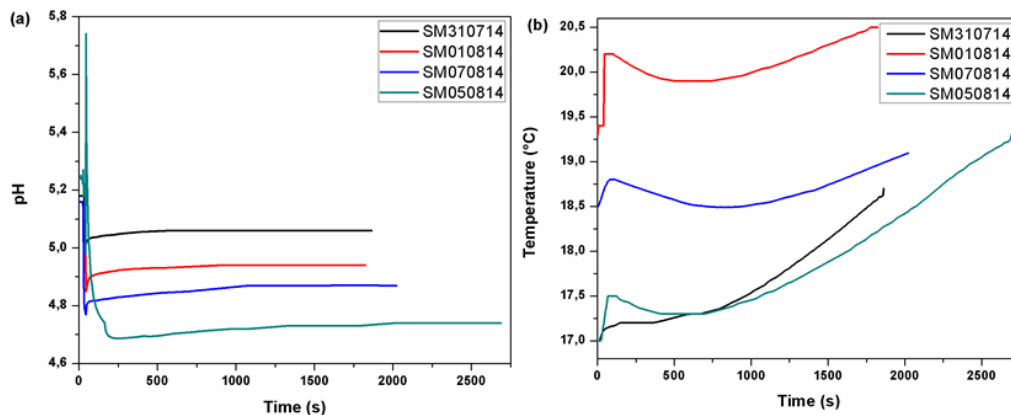
En este set de experimentos se varió la concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  dejando constante la concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  en 0.025 (M). El solvente que se utilizó para ambos compuestos químicos fue agua destilada y el volumen de este fue de 15 (ml) para todas las muestras. La tabla 3.3 muestra la concentración molar (M) de los reactantes que se utilizaron.

	$\text{AgNO}_3$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
Nombre de la muestra	Concentración Molar (M)	Concentración Molar (M)
SM310714	0.025	0.025
SM010814	0.050	0.025
SM070814	0.075	0.025
SM050814	0.100	0.025

**Tabla 3.3:** Concentraciones molares (M) de  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  del set de muestras 3.3.

Para la síntesis de este set se utilizó el método hidrotermal regular. El valor de X es 0.025 (M), Y varía como se menciona en la tabla 3.3, Z es 150 ( $^{\circ}\text{C}$ ), X' e Y' son 15 (ml).

La figura 3.3.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas.



**Figura 3.3.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.3.

El pH de estabilización de la muestra SM310714 fue de 5.06, el de la muestra SM010814 fue de 4.94, el de la muestra SM070814 fue de 4.87 y el de la muestra SM050814 fue de 4.74. A medida que incrementaba la concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  el pH de estabilización iba en aumento; figura 3.3.1 (a). En tres de las muestras se obtuvo un peak exotérmico en un comienzo, el que decae a medida que pasa el tiempo, y luego comienza a afectar la temperatura ambiente, la cual eleva la temperatura de síntesis; figura 3.3.1 (b).

La figura 3.3.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.3.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.3.

La muestra SM310714 fue la única muestra del set que no dio como resultado un color amarilla. La muestra SM070814 es de un color más oscuro que las muestras SM010814 y SM050814, eso puede ser por la síntesis de otra fase de molibdato de plata o la síntesis adicional de nanopartículas; figura 3.3.2.

### 3.4 Variación de concentración de $\text{AgNO}_3$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ constante en 0,075 (M).

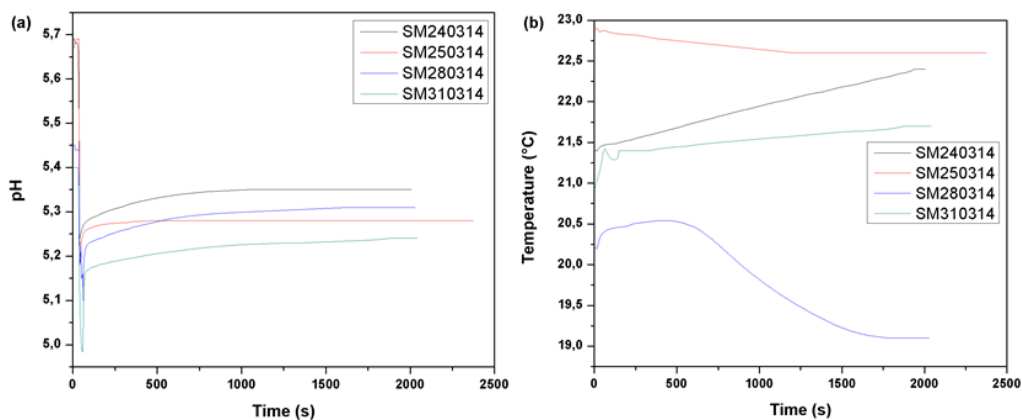
En este set de experimentos se varió la concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  dejando constante la concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  en 0.075 (M). El solvente que se utilizó para ambos compuestos químicos fue agua destilada y el volumen de 15 (ml) para todas las muestras. La tabla 3.4 muestra la concentración molar (M) de  $\text{AgNO}_3$  que se utilizó

Nombre de la muestra	$\text{AgNO}_3$
	Concentración Molar (M)
SM240314	0.025
SM250314	0.050
SM280314	0.075
SM310314	0.100

**Tabla 3.4:** Concentraciones molar de (M) de  $\text{AgNO}_3$  del set de muestras 3.4.

Para la síntesis de este sets se utilizó el método hidrotermal regular. El valor de X es 0.075 (M), Y varia como se menciona en la tabla 3.4, Z es 150 (°C), X' e Y' son 15 (ml).

La figura 3.4.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose



**Figura 3.4.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.4.

El pH de estabilización de la muestra SM240314 fue de 5,35, el de la muestra SM250314 fue de 5,28, el de la muestra SM280314 fue de 5,31 y el de la muestra SM310314 fue de 5,24. Existe una tendencia a la baja del pH a medida que se aumenta la concentración de  $\text{AgNO}_3$ , salvo en la muestra SM280314, donde el pH aumenta. Esto puede ser debido a la síntesis de otra fase del molibdato de plata. Por lo que no podemos decir a priori que la fase de la muestra SM310314 es la misma que las primeras dos muestras. Se debe hacer un análisis más exhaustivo para concluir que fue lo que paso en este set de muestras; figura 3.4.1 (a). Se observan peaks exotérmicos en las muestras SM280314 y SM310314, que al igual que otras muestras, la temperatura desciende después del peak y luego comienza a variar según la temperatura ambiente. Las muestras SM240314 y SM250314 muestran un comportamiento debido exclusivamente a la temperatura ambiente; figura 3.4.1 (b).

La figura 3.4.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.4.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.4.

Las 4 muestras obtuvieron el color amarillo claro que se esperaba. A medida que aumentaba la concentración de  $\text{AgNO}_3$  se obtuvo una mayor cantidad de muestra sintetizada. Esto no se aprecia en la muestra SM310314 debido a que se utilizó la mayor parte de este material para otros análisis; figura 3.4.2.

### **3.5 Variación de temperatura en el horno.**

En este set de experimentos se varió la temperatura a la cual se lleva la mezcla de  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  una vez el pH quedo estable. Se dejó constante la concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  en 0,025 (M) y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  en 0,075(M). Se dejó constante la cantidad de solvente para

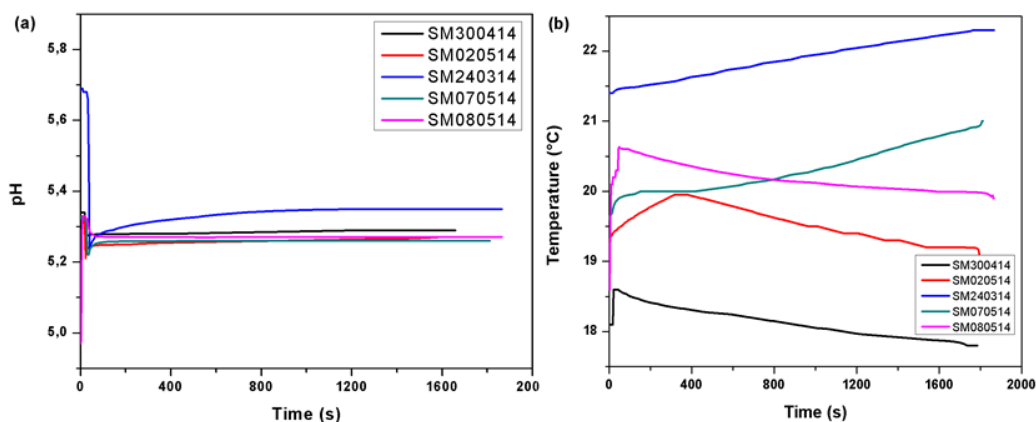
ambas soluciones, en ambos casos el solvente fue agua destilada y se utilizó 15(ml). La tabla 3.5 muestra la temperatura en el horno (°C) en el que se realizó la síntesis.

Nombre de la muestra	Temperatura (°C)
SM30414	50
SM020514	100
SM240314	150
SM070514	200
SM080514	Ambiente

**Tabla 3.5:** Diferencia de temperaturas en las cual se utilizó en el horno para la síntesis del set 3.5.

Para la síntesis de este sets se utilizó el método hidrotérmal regular, la muestra SM080514 no se llevó al horno. El valor de X es 0.075 (M), Y es 0.025 (M), Z varia como se menciona en la tabla 3.5 (°C), X' e Y' son 15 (ml).

La figura 3.5.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose.



**Figura 3.5.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.5.

Aunque se trabajó con las mismas concentraciones de materiales, los errores experimentales pueden producir diferencias en los pHs de estabilización final. Se esperaba que todas las muestras tuviesen un pH de estabilización final similar. Las muestras SM020514, SM070514 y SM080514 obtuvieron un pH de estabilización del orden del 5,26 y 5,27, la muestra SM300414 se estabilizo con un pH de 5,30 y la muestra SM240314 con un pH de 5,35; figura 3.5.1 (a). Algunas muestras presentan un peak de temperatura, pero este no produce el

descenso y aumento de temperatura que se puede observar en otras muestras. Esta variación abrupta, se explica por el hecho de que el medidor de temperatura mide cada 3 segundos, tiempo suficiente para no apreciar bien el cambio de temperatura en el momento preciso de la mezcla. Como en todos los casos la variación de temperatura el factor dominante es la temperatura ambiente; figura 3.5.1 (b).

La figura 3.5.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento.



**Figura 3.5.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.5.

Se obtuvieron muestras de diversos colores. Las muestras SM300414, SM020514 y la muestra SM240314 obtuvieron el color amarillo. La diferencia en las tonalidades de estas puede ser por síntesis de distintas fases de molibdato de plata o síntesis de otras nanopartículas. Las muestras SM070514 y SM080514 no obtuvieron el color amarillo, figura 3.5.2.

### 3.6 Variación de $C_2H_6O$ en muestras con $AgNO_3$ y $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ .

En este set de experimentos se varió la cantidad de  $C_2H_6O$  que se utilizó en la síntesis. La concentración molar de  $AgNO_3$  y  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  fue siempre la misma, de 0,075 (M) para ambos compuestos, el solvente que se utilizó en  $AgNO_3$  y  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ , en ambos casos fue agua destilada y se utilizó 15 (ml) para ambos compuestos. La tabla 3.6 muestra el volumen (ml) de  $C_2H_6O$  en el que se utilizó en la síntesis.  $AgNO_3$

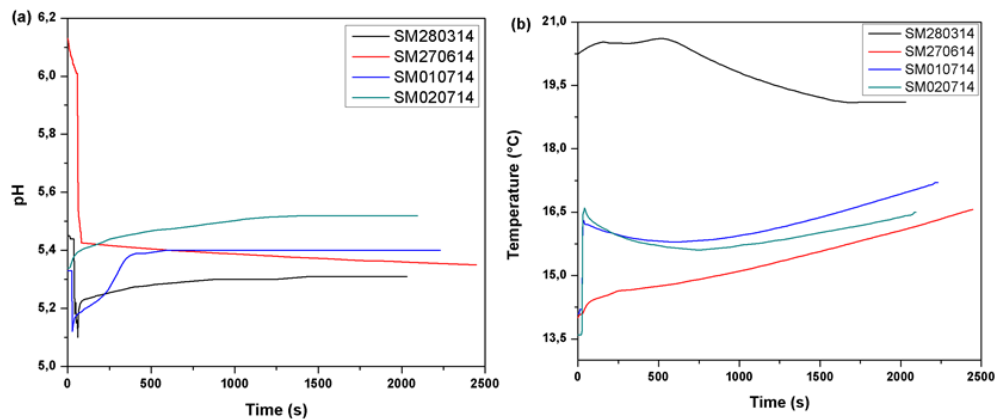


Nombre de la muestra	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
	Volumen de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (ml)
SM280314	0
SM270614	5
SM010714	10
SM020714	15

**Tabla 3.6:** Variación de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O según la muestra del set 3.6.

Para la síntesis de este sets se modificó el paso 1 del método hidrotermal regular, una vez la solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> termina los 10 minutos de agitación, se agregan el C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, la cantidad se menciona en la tabla 3.6. Los siguientes pasos no se modifican. El valor de X es 0.075 (M), Y es 0.075 (M), Z es 150 (°C), X' e Y' son 15 (ml).

La figura 3.6.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose.



**Figura 3.6.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.6.

El pH en que se estabilizo la muestra SM280314 fue de 5,31, el de la muestra SM270614 fue de 5,35, el de la muestra SM010714 fue de 5,4 y el de la muestra SM020714 fue de 5,52. Se aprecia un aumento del pH de estabilización a medida que aumenta la concentración de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O; figura 3.6.1 (a). Se aprecia un peak de temperatura, un descenso y luego una estabilización debido al medio ambiente en las muestras SM010714 y SM 020714, lo cual podría significar un cambio de fase como ya se ha visto en otros casos. En las muestras SM280314 y SM270614 se aprecia solo la interacción con el medio ambiente, figura 3.6.2 (b).

La figura 3.6.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.6.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.6.

Las muestras SM280314 y SM270614 obtuvieron un color amarillo que se aprecia claramente, las muestras SM010714 y SM020714 son de un color más oscuro y con partes amarillas; figura 3.6.2.

### 3.7 Variación de materiales a base de carbono

En este set de experimentos se varió los materiales con los que se mezcló el  $\text{AgNO}_3$  y el  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Se utilizó una concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  de 0,100(M) y una concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  de 0,075 (M). El solvente que se utilizó para ambos compuestos fue agua destilada y se utilizó 15 (ml) para ambos. La tabla 3.7 muestra los diferentes compuestos que se utilizaron y cuantos gramos se utilizaron de cada uno.

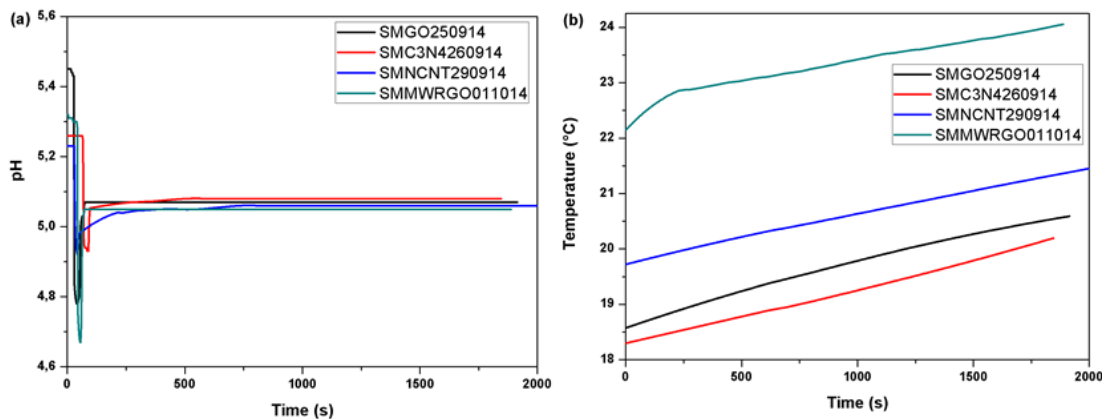
Nombre de la muestra	Carbono	Masa (gr)	Tiempo de mezcla (min)
SMGO250914	GO	0,0037	30
SMC3N4260914	C3N4	0,0037	20
SMNCNT290914	NCNT	0,0036	25
SMMWRGO011014	MWRGO	0,0007	30

**Tabla 3.7:** Tipo de material a base de nanotubos de carbono y cantidad de material utilizado en el set 3.7.

Para la síntesis de este sets se modificó el paso 1 del método hidrotermal regular, una vez la solución de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  termina los 10 minutos de agitación, se agregan los diferentes

compuestos y se vuelve a agitar el tiempo que se menciona en la tabla 3.7. Los siguientes pasos no se modifican. X es 0.075 (M), Y es 0.100 (M), Z es 150 (°C), X' e Y' son 15 (ml).

La figura 3.7.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose.



**Figura 3.7.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.7.

El pH de estabilización de la muestra SMGO250914 fue de 5,07, el de la muestra SMC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>260914 fue de 5,08, el de la muestra SMNCNT290914 fue de 5,06 y el de la muestra SMMWRGO011014 fue de 5,05. Como no se puede utilizar la misma cantidad de material a base de carbono no se puede hacer una comparación entre las muestras. Pero se mantiene la tendencia de todas las muestras de finalizar a un pH cercano a 5,06; figura 3.7.1 (a).

La curva de temperatura de las muestras presenta un comportamiento donde el factor principal del aumento de esta es la temperatura ambiente. En la muestra SMMWRGO011014 se aprecia un incremento de temperatura al comienzo de la mezcla, mayor que en las otras muestras. Este fenómeno ya ha ocurrido en otras muestras y es debido a la ruptura de enlaces que liberan energía, luego se parecía una pequeña disminución en la temperatura debido a la creación de nuevos enlaces y por último se aprecia el factor de la temperatura del ambiente; figura 3.7.1 (b).

La figura 3.7.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.7.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.7.

Todas las muestras dieron como resultado un color amarillo. La diferencia en las tonalidades es por los distintos compuestos con los que se mezcló cada muestra; figura 3.7.2.

### 3.8 Variación de pH en muestras con $C_2H_3N$ , $AgNO_3$ y $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ .

En este set de experimentos se varió el PH en el cual se realizó la mezcla de los reactantes. Se dejó constante la concentración molar de  $AgNO_3$  y de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  en 0.100 (M) ambos, se dejó constante la cantidad de solvente, el cual fue 50 (ml) de agua destilada para  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  y una mezcla entre 40 (ml) de agua destilada y 10 (ml) de  $C_2H_3N$  para  $AgNO_3$ . La tabla 3.8 muestra el PH en el que se realizó la síntesis.

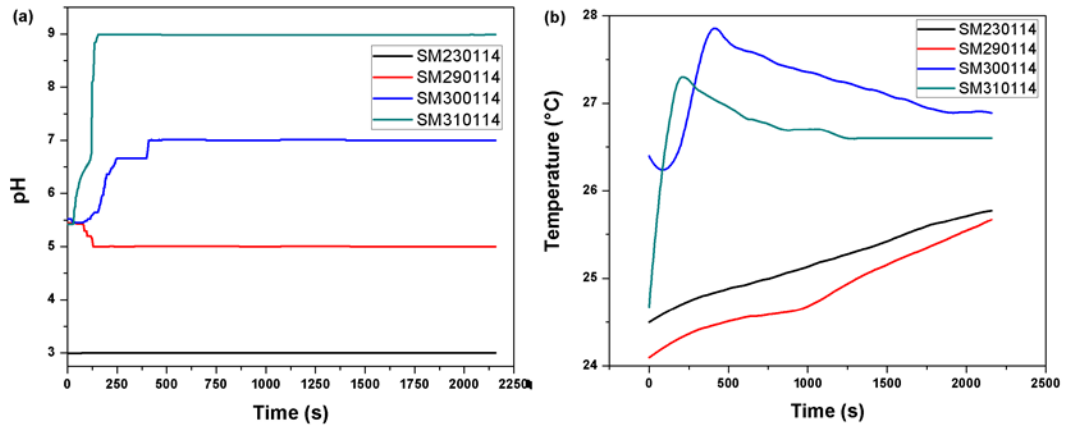
Nombre de la muestra	PH
SM230114	3
SM290114	5
SM300114	7
SM310114	9

**Tabla 3.8:** pH en que se realizó la síntesis del set 3.8.

Para la síntesis de este sets se modificaron los pasos 2 y 3 del método hidrotermal regular. Una vez el  $AgNO_3$  estuviese disuelto se mezcló con 40 (ml)  $C_2H_3N$ , se llevó a un agitador magnético y se agito por 10 minutos. En el paso 3 se modificó el pH de la solución de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  según dice la tabla 3.8 y se vertió la solución de  $AgNO_3$  gota a gota a una tasa

de 48 (gotas/minuto). Los otros pasos son los mismos. X fue 0.100 (M), Y es 0.100 (M), Z es 150 (°C), X' fue 50 (ml) e Y' fue 40 (ml).

La figura 3.8.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose. Las mediciones comienzan desde que se modifican los pHs



**Figura 3.8.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.8.

El pH de estabilización de la muestra SM230114 fue 3, el de SM290114 fue 5, el de SM300114 fue 7 y el de SM310114 fue de 9; figura 3.8.1 (a). En la figura 3.8.1 (b) Se aprecian peaks exotérmicos en las muestras SM300114 y SM31014 esto debido a la ruptura de enlaces mientras se modificaba el pH, luego la temperatura comenzó a descender en el caso de esas dos muestras debido a la temperatura ambiente. En las muestras SM230114 y SM29014 la temperatura ambiente es la que gobierna el sistema.

La figura 3.8.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.8.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.8.

Solo en la muestra SM290114 se obtuvo el color amarillo. Las muestras SM230114, SM30014 y SM310114 se obtuvo colores café claro, café oscuro y negro respectivamente; figura 3.8.2.

### 3.9 Variación de mezcla del solvente en muestras con $C_2H_3N$ , $AgNO_3$ y $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ .

En este set de experimentos se varió la cantidad de solvente que se mezclaba con  $AgNO_3$  el cual siempre sumaba 50 (ml), se modificó la cantidad de agua destilada y acetronitrilo. La concentración molar que se utilizó con  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  fue de 0.100 (M) y se disolvió en 50 (ml) de agua destilada. La concentración de  $AgNO_3$  fue de 100 (M) en todas las muestras. La tabla 3.9 muestra los volúmenes de los solventes que se mezclaron con  $AgNO_3$

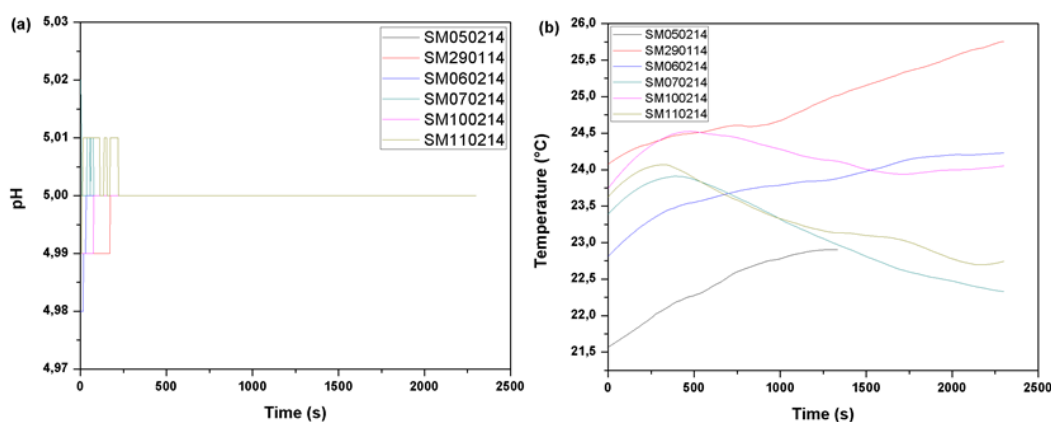
Nombre de la muestra	AgNO <sub>3</sub>	
	Volumen de agua destilada (ml)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N (ml)
SM050214	50	0
SM290114	40	10
SM060214	30	20
SM070214	20	30
SM100214	10	40
SM100214	0	50

**Tabla 3.9:** Volumen de solvente que se utilizó en la solución con  $AgNO_3$  del set 3.9.

Para la síntesis de este sets se modificaron los pasos 2 y 3 del método hidrotermal regular. Una vez el  $AgNO_3$  estuviese disuelto se mezcló con  $C_2H_3N$ , los volúmenes están de los

solventes se muestran en la tabla 3.9, se llevó a un agitador magnético y se agito por 10 minutos. En el paso 3 se modificó el pH de la solución de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  se dejó en 5 y se vertió la solución de  $\text{AgNO}_3$  gota a gota a una tasa de 48 (gotas/minuto). Los otros pasos son los mismos. X fue 0.100 (M), Y es 0.100 (M), Z es 150 ( $^\circ\text{C}$ ), X' fue 50 (ml) e Y' se varió según la tabla X.

La figura 3.9.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose. Las mediciones comienzan desde que se modifican los pHs



**Figura 3.9.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.9.

El pH de todas las muestras fue de 5; figura 3.9.2 (a). Las muestras SM070214, SM100214 y SM110214 muestran un incremento de temperatura al comienzo de la mezcla, esto debido a la ruptura de enlaces y creación de nuevos, luego la temperatura ambiental predomina en la muestra. Las muestras SM050214, SM290114 y SM060214 se ven afectadas solo por la temperatura ambiente; figura 3.9.1 (b).

La figura 3.9.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.9.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.9.

Las muestras SM050214, SM290114 y SM060214 muestran el color amarillo. Las muestras SM070214, SM100214 y SM110214 son de color azul, y blancas respectivamente; figura 3.9.2.

### 3.10 Variación de cantidad del solvente en muestras con PVP, $\text{AgNO}_3$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

En este set de experimentos se varió la cantidad de solvente del PVP, el cual fue agua destilada. Se dejó constante la concentración molar de PVP para 6 muestras, la concentración molar del  $\text{AgNO}_3$  fue de 0.025(M) y la concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  fue de 0.075 (M), también se dejó constante la cantidad de solvente, el cual fue agua destilada para  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  que fue de 15(ml). La tabla 3.10 muestra la concentración molar (M) del PVP y la cantidad de solvente que se utilizó.

Nombre de la muestra	PVP	
	Concentración Molar (M)	Volumen de agua destilada (ml)
SM240314	0.000	0.0
SM290514	0.010	2.5
SM220514	0.010	5.0
SM300514	0.010	7.5
SM230514	0.010	10
SM240514	0.010	15
SM280514	0.010	20

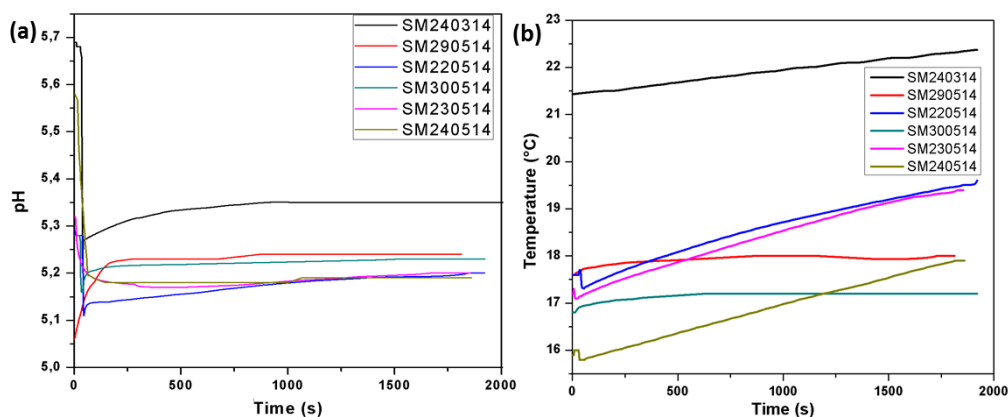
**Tabla 3.10:** Concentración molar del PVP utilizado y el volumen del solvente según la muestra del set

3.10.



Para la síntesis de este sets se modificó el paso 1 del método hidrotermal regular, se mezcló en un vaso precipitado PVP con la cantidad de agua destilada que dice en la tabla 3.10, se llevó a un agitador magnético y se agito por 10 minutos y luego se mezcló con la solución de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  y esta nueva solución se agita por 5 minutos más. Los otros pasos son los mismos. X es 0.075 (M), Y es 0.025 (M), Z es 150 ( $^{\circ}\text{C}$ ), X' e Y' son 15 (ml).

La figura 3.10.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose, la medición comienza desde que se mezcla la solución que contiene PVP y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  con la solución con  $\text{AgNO}_3$ .



**Figura 3.10.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.10.

El pH de estabilización para la muestra SM240314 fue de 5,35, el de la muestra SM290514 fue de 5,24, el de la muestra SM220514 fue de 5,23, el de la muestra SM300514 fue de 5,23, el de la muestra SM230514 fue de 5,20 y el de la muestra SM240514 fue de 5,19. Se aprecia una diferencia del pH en las mezclas que contienen PVP y un descenso del pH a medida que la cantidad de PVP va aumentando; figura 3.10.1 (a). Las muestras con mayor cantidad de PVP, presentan un peak endotérmico al principio de la mezcla, esto significa que la mezcla tomo energía de la solución para poder formar las estructuras más estables. Luego del peak, todas las muestras se comportaron como si el mayor factor de aumento fuese la diferencia de temperatura con el ambiente; figura 3.10.1 (b).

La figura 3.10.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.10.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.10.

Se obtuvieron muestras con diversos colores. Las muestras SM240314, SM290514, SM220514 y SM230514 obtuvieron un color amarillo después de la síntesis, la diferencia de tonalidades es por la síntesis de otras nanopartículas además de las nanovarillas. Las muestras SM300514 y SM240514 obtuvieron colores negro, marrón y gris respectivamente; figura 3.10.2.

### 3.11 Variación de concentración de PVP en muestras con $\text{AgNO}_3$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

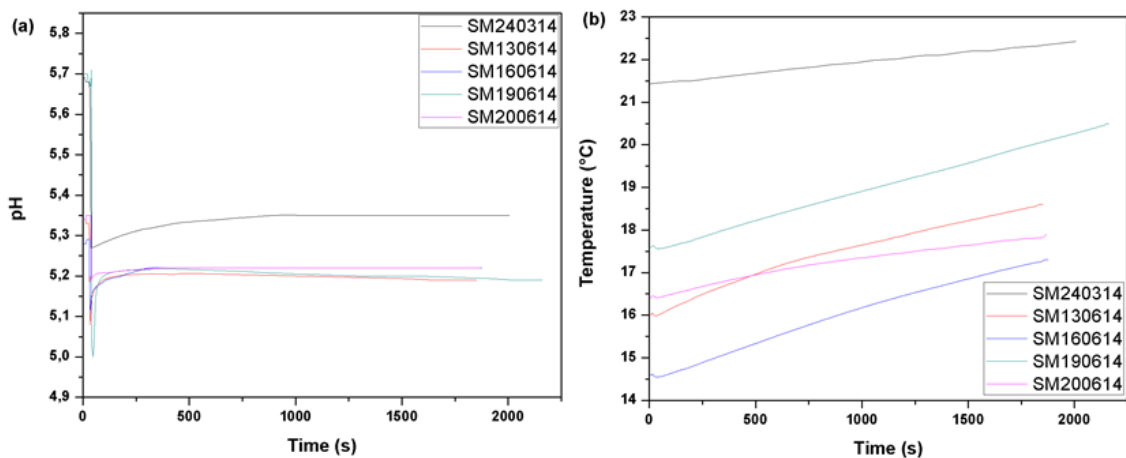
En este set de experimentos se varió la concentración molar del PVP. Se dejó constante la concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  que fue de 0.025 (M) y la de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  que fue de 0,075 (M). La cantidad de solvente para el PVP fue de 2,5 (ml), para el  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  fue de 15 (ml). Para todos los reactantes el solvente fue agua destilada. La tabla 3.11 muestra la concentración molar (M) del PVP y volumen (ml) del solvente del PVP en el que se realizó la síntesis.

Nombre de la muestra	PVP	
	Concentración Molar (M)	Volumen de agua destilada (ml)
SM240314	0.000	0.0
SM130614	0.025	2.5
SM160614	0.050	2.5
SM190614	0.075	2.5
SM200614	0.100	2.5

**Tabla 3.11:** Concentración molar del PVP utilizado y el volumen del solvente según la muestra del set 3.11.

Para la síntesis de este sets se modificó el paso 1 del método hidrotermal regular, se mezcló en un vaso precipitado PVP y la concentración de este se modificó como dice en la tabla 3.11, se llevó a un agitador magnético y se agito por 10 minutos y luego se mezcló con la solución de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  y esta nueva solución se agita por 5 minutos más. Los otros pasos son los mismos. X es 0.075 (M), Y es 0.025 (M), Z es 150 ( $^{\circ}\text{C}$ ), X' e Y' son 15 (ml).

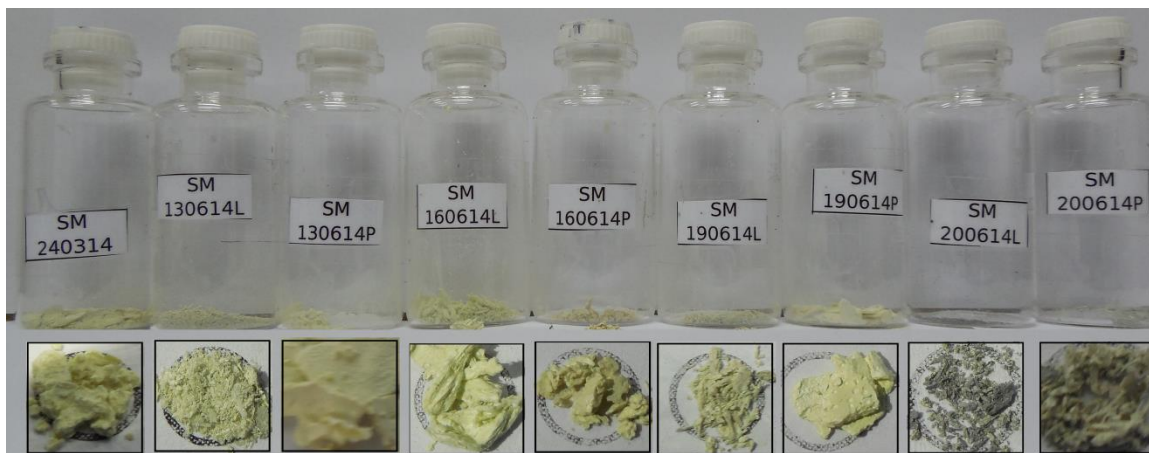
La figura 3.11.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose, la medición comienza desde que se mezcla la solución que contiene PVP y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  con la solución con  $\text{AgNO}_3$ .



**Figura 3.11.1: (a)** Estabilización del pH con respecto al tiempo, **(b)** variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.11.

El pH de estabilización de la muestra SM240314 fue de 5,35, el de la muestra SM130614 fue de 5,19, el de la muestra SM160614 fue de 5,22, el de la muestra SM190614 fue de 5,19 y de la muestra SM200614 fue de 5,22. Se aprecia un descenso de pH al utilizar PVP. En las muestras SM130614 y SM160614 se aprecia un aumento del pH, pero luego en la muestra SM190614 el pH desciende para volver aumentar en la muestra SM200614. Esto se debe a un posible cambio de fase entre las muestras; figura 3.11.1 (a). En las muestras con PVP, se aprecia un pequeño peak endotérmico debido a la creación de nuevos enlaces, al mezclar las soluciones, después en todas las muestras el factor dominante es la temperatura ambiente en que ocurrió la mezcla; figura 3.11.1 (b).

La figura 3.11.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.11.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.11.

Una vez se vertió la muestra del autoclave se distinguió 2 fases en el material, una liviana que se encontraba suspendida en el agua destilada y una que se encontraba en el fondo del autoclave. A las que estaban suspendidas se les nombro como L y a las que se encontraban en el fondo con P. Todas las muestras de este set son amarillas por lo que podemos. Las diferentes tonalidades nos dice que se sintetizo otras nanopartículas o diferentes fases de las nanovarillas; figura 3.11.2.

### 3.12 Variación de pH en muestras con PVP, AgNO<sub>3</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.

En este set de experimentos se varió el PH en el que se realizó la síntesis, se dejó constante la concentración molar de PVP fue de 0.050 (M), AgNO<sub>3</sub> fue de 0.025 (M) y la de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> fue de 0.075 (M) y la cantidad de solvente que se utilizó, para el PVP fue de 2.5 (ml) de agua destilada, para el AgNO<sub>3</sub> y el (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> fue de 15 (ml) de agua destilada. La tabla 3.12 muestra el pH en el que se realizó la síntesis.

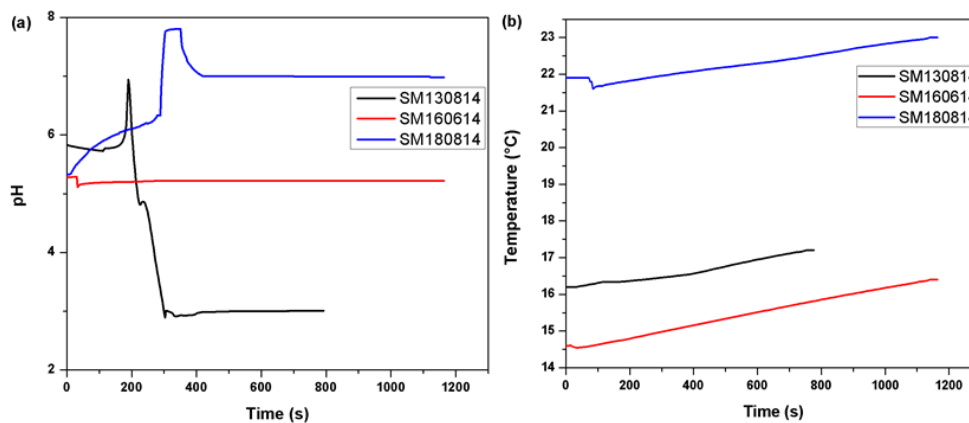
Nombre de la muestra	PH
SM130814	3.00
SM160614	5.22
SM180814	7.00

**Tabla 3.12:** pH en que se realiza la síntesis del set 3.12.

Para la síntesis de este sets se modificaron los pasos 1 y 3 del método hidrotermal regular, se mezcló en un vaso precipitado 2.5 (ml) de agua destilada y 0.050 (M) de PVP, se

llevó a un agitador magnético y se agito por 10 minutos, luego se mezcló con la solución de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  y esta nueva solución se agita por 5 minutos más. En el paso 3 se modificó el pH de la solución de PVP  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  según dice la tabla 3.12 y se vertió la solución de  $\text{AgNO}_3$  gota a gota a una tasa de 54 (gotas/minuto). La muestra SM160614 no se modificó el pH y el  $\text{AgNO}_3$  fue vertido de a golpe. Los otros pasos son los mismos. X fue 0.075 (M), Y es 0.025 (M), Z es 150 ( $^\circ\text{C}$ ), X' e Y' son 15 (ml).

La figura 3.12.1 muestra la estabilización del pH y la variación de temperaturas mientras el pH iba estabilizándose, la medición comienza desde que se mezcla la solución que contiene PVP y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  y se lleva a los respectivos pH las muestras.



**Figura 3.12.1:** (a) Estabilización del pH con respecto al tiempo, (b) variación de temperatura a medida que se estabiliza el pH del set de muestras 3.12.

El pH de estabilización de la muestra SM130814 fue de 3, el de la muestra SM160614 fue de 5.22 y el de la muestra SM180814 fue de 7. Las variaciones que se observan en las muestras SM130814 y SM180814 son debido a la utilización de los químicos para la variación del pH; figura 3.12.1 (a). La figura X.B muestra la variación de la temperatura mientras ocurre la mezcla. La muestra SM180814 muestra un descenso de la temperatura al comienzo de la mezcla, esto ocurrió cuando se comenzó a variar el pH de la solución de PVP y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Este descenso brusco es debido a la creación de nuevos enlaces al momento de mezclar los químicos. En las 3 muestras la temperatura ambiental es la que afecta de manera principal, generando un aumento casi lineal de la temperatura; figura 3.12.1 (b).

La figura 3.12.2 muestra los resultados finales de las muestras ya secas y traspasadas a los frascos de almacenamiento



**Figura 3.12.2:** Resultado final de la síntesis del set de muestras 3.12.

Las muestras SM160614L y SM160614P obtuvieron el color amarillo típico de las nanovarillas de molibdato de plata. Las muestras SM130814 y SM180814 son de colores más oscuros; figura 3.12.2.

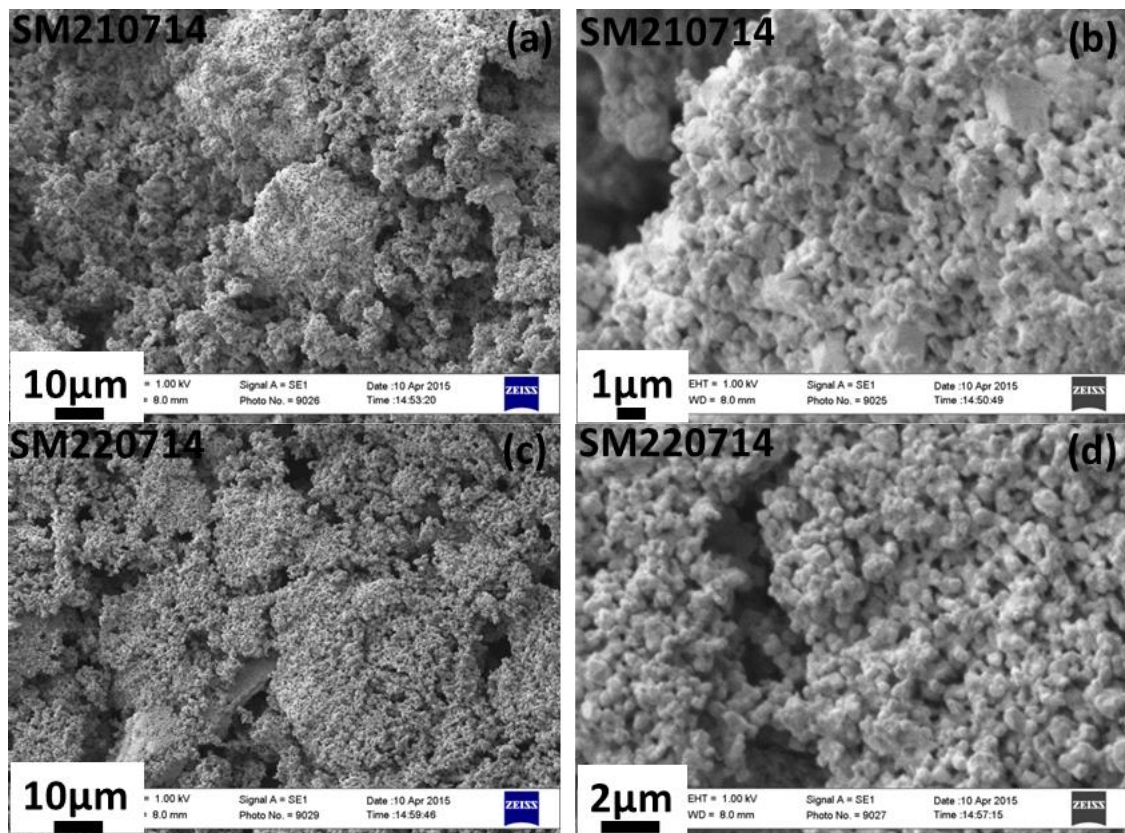
#### 4 Análisis morfológico.

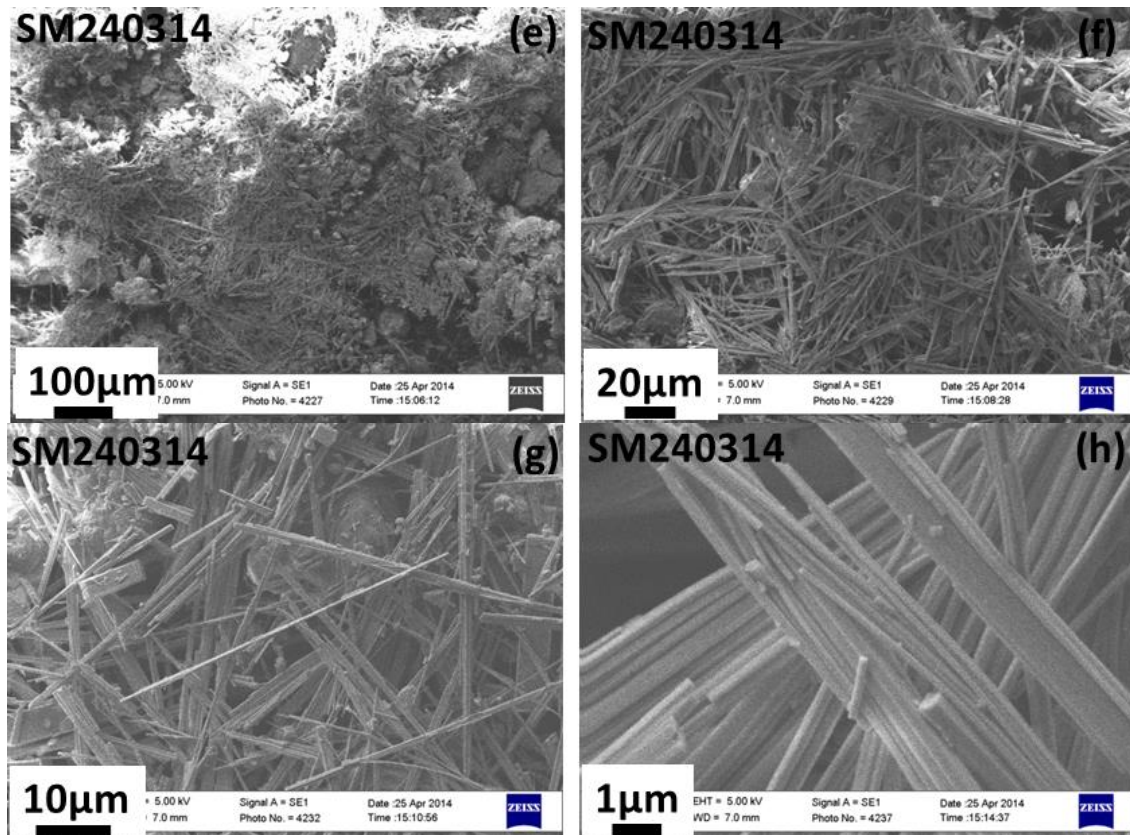
El siguiente análisis expone las imágenes obtenidas en el SEM para todas las muestras. Para esta medición se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM), marca Zeiss, modelo EVO MA 10, las muestras fueron soportadas en cinta de carbono.

En esta sección se escogió las muestras que se les realizaran las mediciones de XRD y VSM. Se seleccionará 1 muestra por set de experimentos. Los criterios de elección son: largo, ancho y homogeneidad. Un problema frecuente en muchas muestras es la imposibilidad de medir el largo, debido a que las nanovarillas crecen tanto que se entrelazan y no es posible encontrar el comienzo de una y su final, por lo que se medirán las partes visibles y se mencionará lo que se logró medir.

##### 4.1 Variación de concentración de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ y $\text{AgNO}_3$ constante en 0.025(M).

La figura 4.1 presenta el resultado de síntesis del set completo.





**Figura 4.1:** Imágenes SEM de las muestras: SM210714 con escala de **(a)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(b)** 1 ( $\mu\text{m}$ ), SM220714 con escala de **(c)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(d)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM220714 con escala de **(e)** 100 ( $\mu\text{m}$ ), **(f)** 20 ( $\mu\text{m}$ ), **(g)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(h)** 1 ( $\mu\text{m}$ ).

En la muestra SM210714 no se logró sintetizar nanovarillas, sino más bien nanopartículas del orden de media micra como se ve en las figuras 4.1 (a) y 4.2 (b).

En la muestra SM220714 se sintetizó solo nanopartículas del orden de 0.5 ( $\mu\text{m}$ ); figuras 4.1 (c) y 4.1 (d).

La muestra SM220714 presenta nanovarillas y otras partículas grandes bien definidas; figura 4.1 (e). Al medir las nanovarillas más largas estas superan los 100 ( $\mu\text{m}$ ) aproximadamente; figura 4.1 (f). Se sintetizó también una gran cantidad de nanovarillas que superan los 50 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.1 (f) y otras del orden de los 30 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.1 (g) y tienen un ancho de 150 (nm) a 450 (nm); figura 4.1 (h).

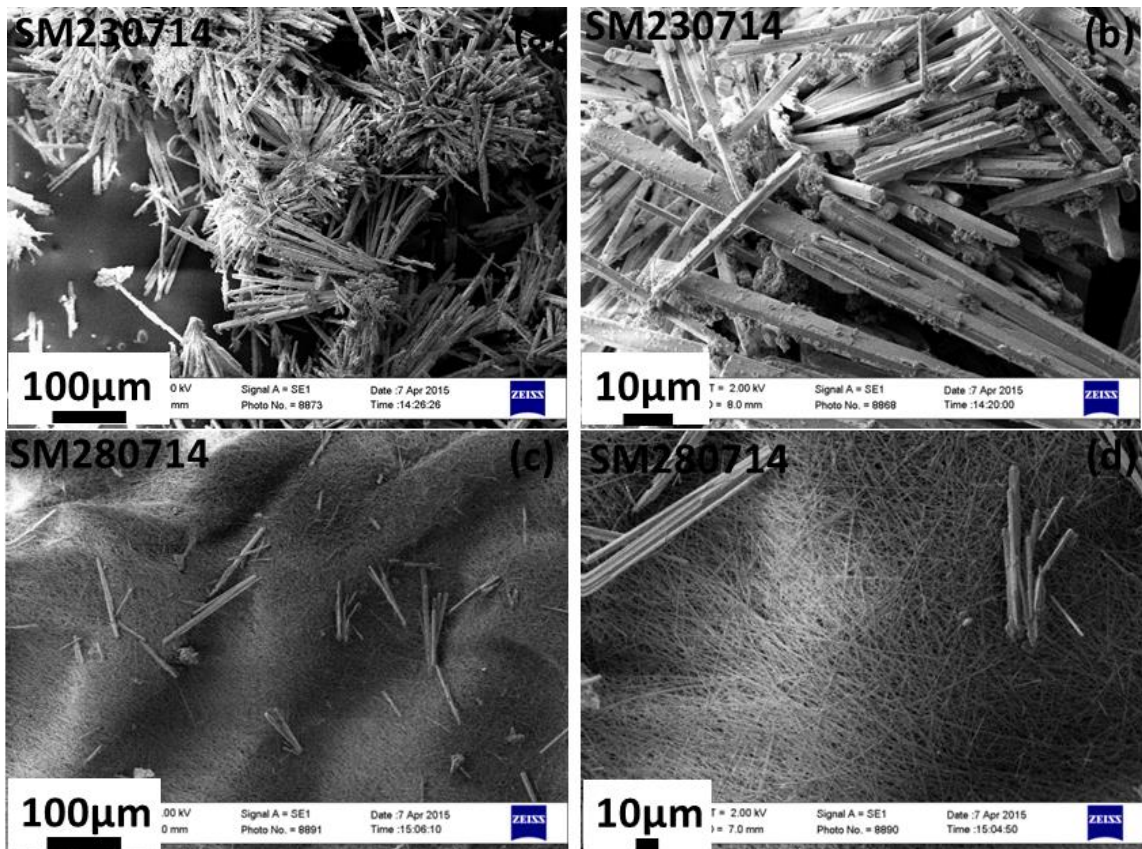
Se puede concluir que a concentración molar constante de 0,025(M) en  $\text{AgNO}_3$  la cantidad de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  lo es también para obtención de nanovarillas, debido a que no se

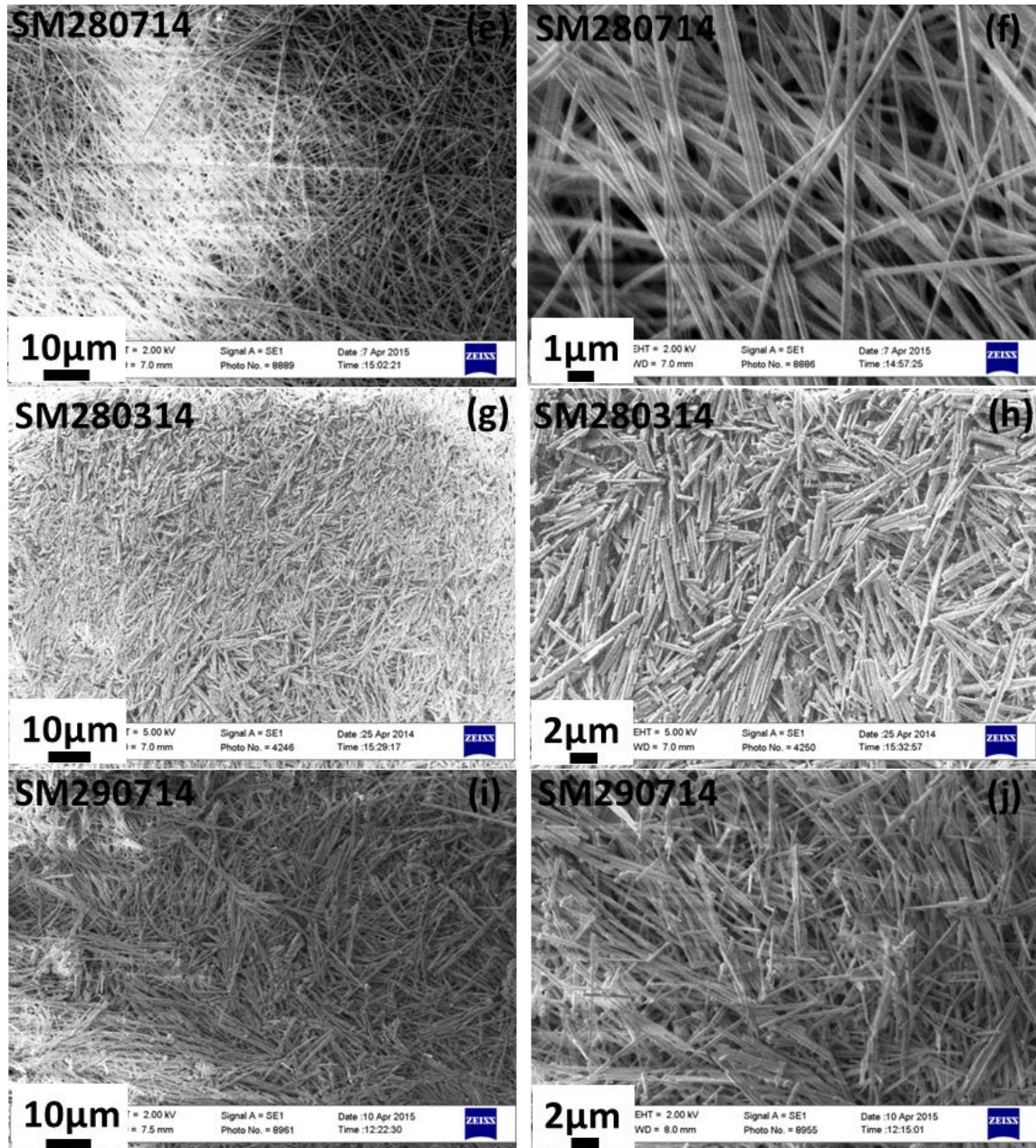


logran sintetizar en cualquier concentración, a menor concentración de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  solo se obtiene nanopartículas. La muestra SM240314 no es homogénea por la gran cantidad de material “bulk” sintetizado. Al ser la única muestra donde se sintetizó nanovarillas, ésta es muestra escogida para realizar las otras mediciones.

#### 4.2 Variación de concentración de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ y $\text{AgNO}_3$ constante en 0,075 (M).

La figura 4.2 presenta el resultado de síntesis del set completo.





**Figura 4.2:** Imágenes SEM de las muestras: SM230714 con escala de **(a)** 100 (μm) y **(b)** 10 (μm), SM280714 con escala de **(c)** 100 (μm), **(d)** 10 (μm), **(e)** 10 (μm) y **(f)** 1 (μm), SM280314 con escala de **(g)** 100 (μm) y **(h)** 2 (μm) y SM290714 con escala de **(i)** 100 (μm) y **(j)** 2 (μm).

En la muestra SM230714 se logró sintetizar las nanovarillas de tal forma que estas comparten su núcleo, a esta disposición de las nanovarillas se le conoce como “broom”; figura 4.2 (a). En esta muestra se logró identificar 2 medidas promedio distintas; nanovarillas de un

largo 110 ( $\mu\text{m}$ ) y de ancho 6 ( $\mu\text{m}$ ) y nanovarillas de largo 40 ( $\mu\text{m}$ ) y ancho de 3( $\mu\text{m}$ ) como se aprecian en las figuras 4.2 (a) y 4.2 (b).

Se aprecian 2 tipos de nanovarillas en la muestra SM280714, unas muy delgadas, largas y entrelazadas y otras muy grandes y anchas. El largo de las primeras no se puede determinar, pero se estima que están sobre los 80( $\mu\text{m}$ ) y el ancho es del orden de los 300 (nm), como se distingue en las figuras 4.2 (e) y 4.2 (f). Las segundas nanovarillas son de un largo promedio aproximado de 100 ( $\mu\text{m}$ ) y un ancho promedio aproximado de 10 ( $\mu\text{m}$ ); figuras 4.2 (c) y 4.2 (d)

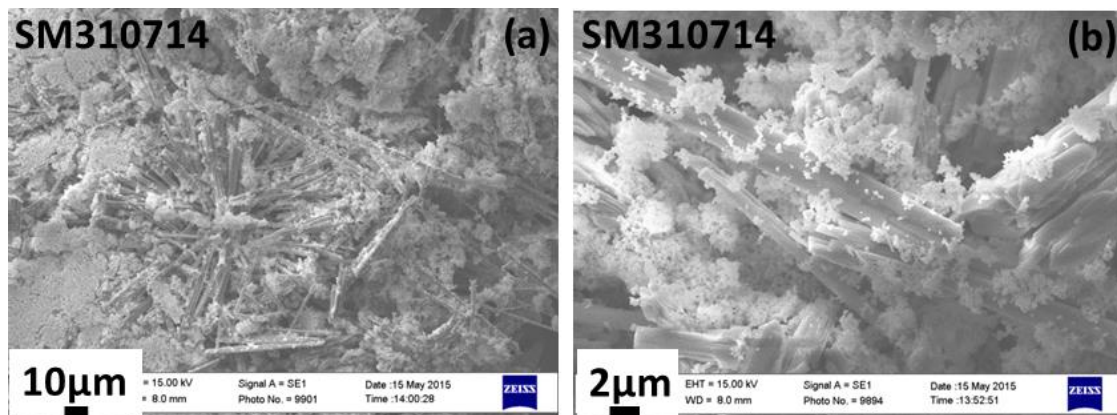
En la muestra SM280314 se distinguen 3 tipos de nanovarillas sintetizadas; las de largo promedio aproximado de 9( $\mu\text{m}$ ) y ancho 420 (nm), otras de largo 3( $\mu\text{m}$ ) y ancho de 150 (nm) y unas más cortas de largo del orden de los 750 (nm) a 1 ( $\mu\text{m}$ ) y ancho aproximado de 200 (nm), esto se distingue en las figuras 4.2 (g) y 4.2 (h).

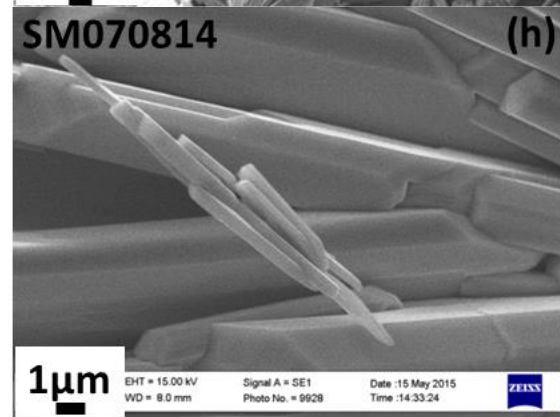
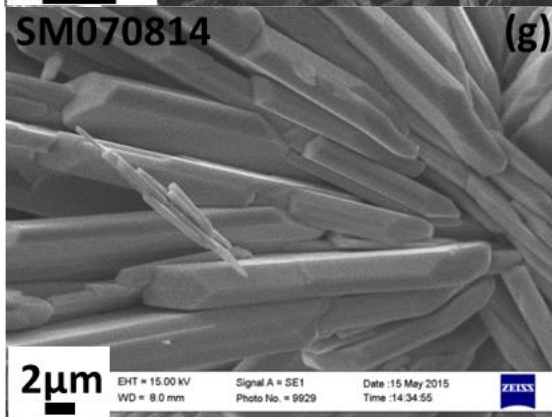
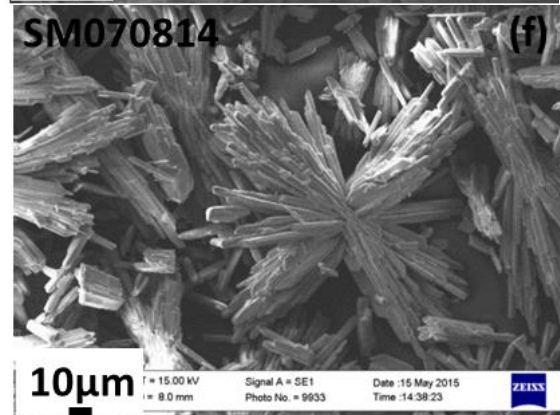
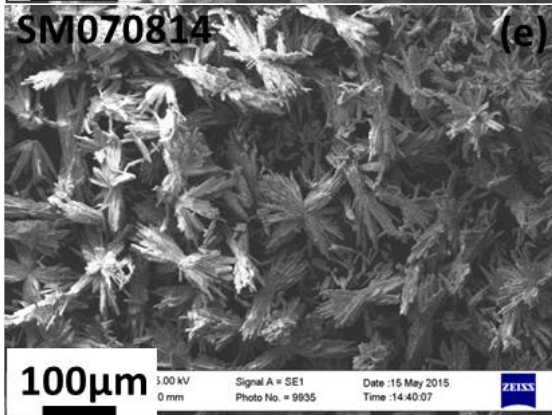
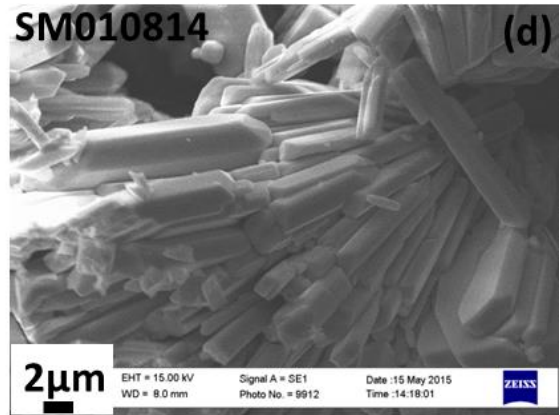
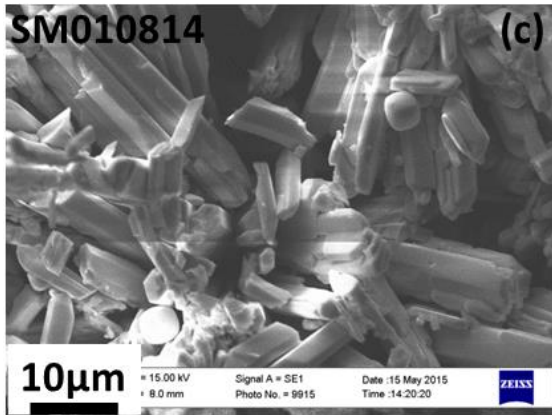
En la muestra SM290714 se sintetizó 2 tipos de estructuras: nanovarillas y nanopartículas. Las nanovarillas tienen un largo promedio aproximado de 10( $\mu\text{m}$ ) y un ancho de 300(nm); figuras 4.2 (i) y 4.2 (j). Las nanopartículas tienen un diámetro aproximado de 300(nm); figura 4.2 (j).

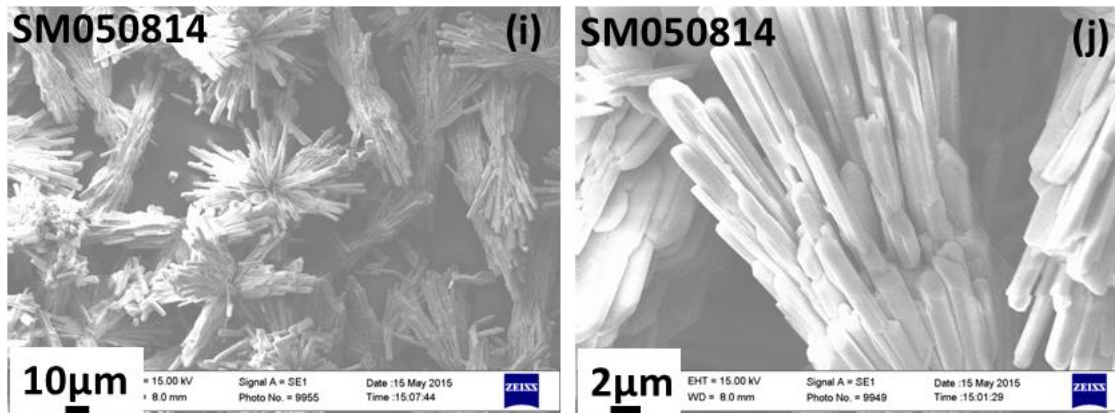
De lo anterior, se puede concluir que se logró sintetizar más de una fase de molibdato de plata, por los cambios de largos y anchos al pasar de la segunda muestra a la tercera. La variación de  $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  produce distintas fases de molibdato de plata. La muestra que se analizara con más detalle es la muestra SM280714 por sus nanovarillas más largas y con anchos uniformes.

### 4.3 Variación de concentración de $\text{AgNO}_3$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ constante en 0.025 (M).

La figura 4.3 presenta el resultado de síntesis del set completo.







**Figura 4.3:** Imágenes SEM de las muestras: SM310714 con escala de **(a)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(b)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM010814 con escala de **(c)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(d)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM070814 con escala de **(e)** 100 ( $\mu\text{m}$ ), **(f)** 10 ( $\mu\text{m}$ ), **(g)** 2( $\mu\text{m}$ ) y **(h)** 1 ( $\mu\text{m}$ ) y SM050814 con escala de **(i)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(j)** 2 ( $\mu\text{m}$ ).

Se observa en la muestra SM310714 nanovarillas sintetizadas del orden de 35 ( $\mu\text{m}$ ) a 50 ( $\mu\text{m}$ ) en las formaciones de broom; figura 4.3 (a), donde las nanovarillas comparten un núcleo en común y crecen a partir de ese punto. Las nanovarillas que no pertenecen a los sistemas broom alcanzan un largo del orden de los 100 ( $\mu\text{m}$ ) a 150 ( $\mu\text{m}$ ). El problema de la muestra es que sintetizó más nanopartículas que nanovarillas; 4.3 (a) y 4.3 (b), estas nanopartículas son del orden de los 150 (nm) de diámetro.

La muestra SM010814 tiene formaciones de broom en su mayoría. Los largos de las nanovarillas en estos broom son variados y van en el orden de 12 ( $\mu\text{m}$ ) a 25( $\mu\text{m}$ ) con anchos promedios de 2 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.3 (c). Además se observa que no todos los broom están formados por nanovarillas con largos únicos, muchos broom son nanovarillas más pequeñas unidas entre sí, el largo de estas nanovarillas son del orden de los 8 ( $\mu\text{m}$ ) con anchos del orden de los 2 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.3 (d). Por otra parte, se aprecian nanopartículas esféricas unidas a las nanovarillas, éstas tienen un diámetro del orden de los 500 (nm) a 1 ( $\mu\text{m}$ ). Las nanopartículas esféricas que no están unidas a las nanovarillas presentan diámetros mayores del orden de los 4( $\mu\text{m}$ ).

Se sintetizó nanovarillas en forma de broom en la muestra SM070814; figuras 4.3 (e) y 4.3 (f). Las nanovarillas que no están en formación de broom son del orden de los 10( $\mu\text{m}$ ) de largo con anchos del orden de los 500 (nm); figura 4.3 (g). Las nanovarillas que se encuentran en las formaciones de broom tienen largos del orden de los 60 ( $\mu\text{m}$ ) a los 75 ( $\mu\text{m}$ ) con anchos de 2 ( $\mu\text{m}$ ) aproximadamente. En la figura 4.3 (h) se aprecian nanovarillas unidas con de largo 5 ( $\mu\text{m}$ ) de largo.

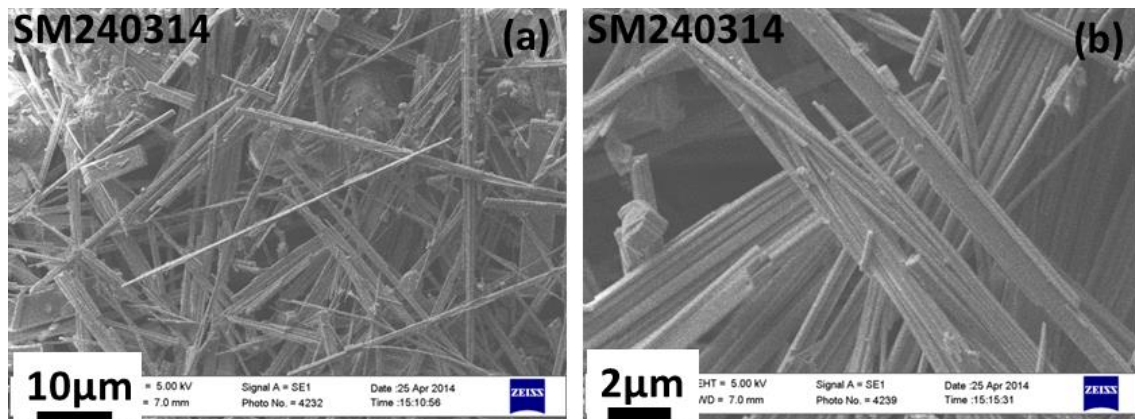
La muestra SM050814 también presenta formación de broom; figura 4.3 (i). Las nanopartículas más pequeñas son del orden de los 500 (nm) a 1.5 ( $\mu\text{m}$ ) de largo, estas se encuentran sobre las nanovarillas que forman los broom. Se logra distinguir 2 tipos de broom en esta muestra; las con forma de X y las con forma de flor. Los broom con forma de X están formadas por la unión de varias nanovarillas cortas; figura 4.3 (j) muestra cómo se unen las nanovarillas más pequeñas para formar el broom con forma de X. Los broom con forma de flor se forman por nanovarillas más largas que solo comparten el núcleo. El largo total de este tipo de broom es de 80( $\mu\text{m}$ ), esta medición es de punta a punta, pero las nanovarillas que generan esta forma son del orden de los 5 ( $\mu\text{m}$ ) a los 10 ( $\mu\text{m}$ ) con anchos que bordean los 2 ( $\mu\text{m}$ ). También se distinguen nanovarillas con anchos del orden de los 600 (nm) en el medio de esta formación en X. Los broom en forma de flor tienen nanovarillas más largas que son del orden de los 40 ( $\mu\text{m}$ ).

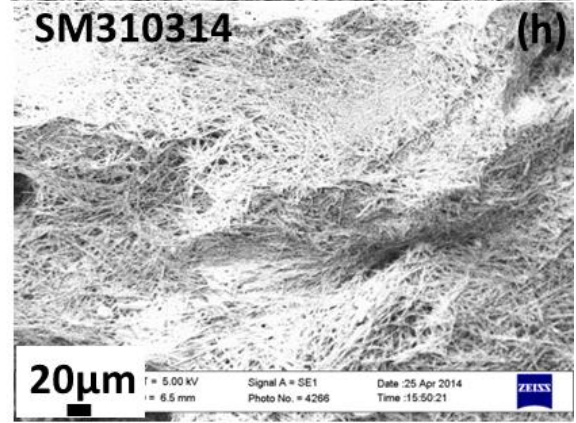
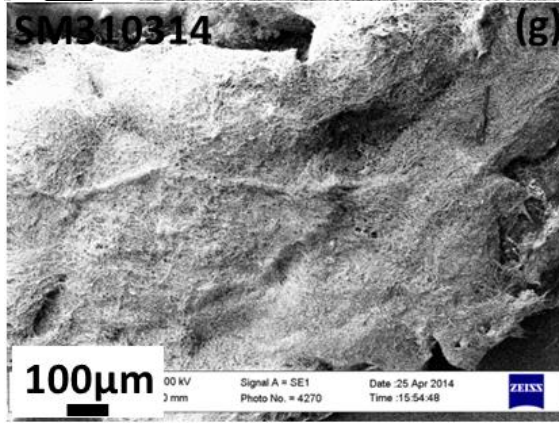
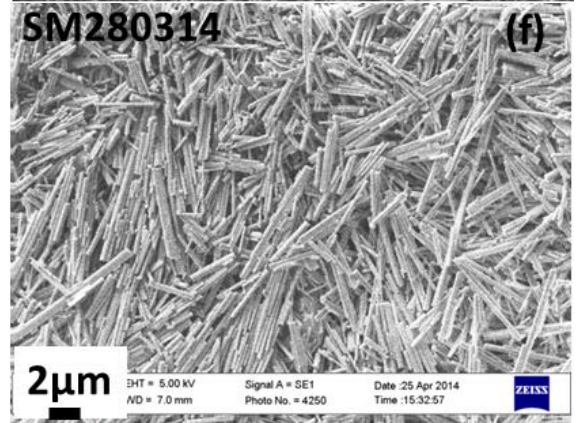
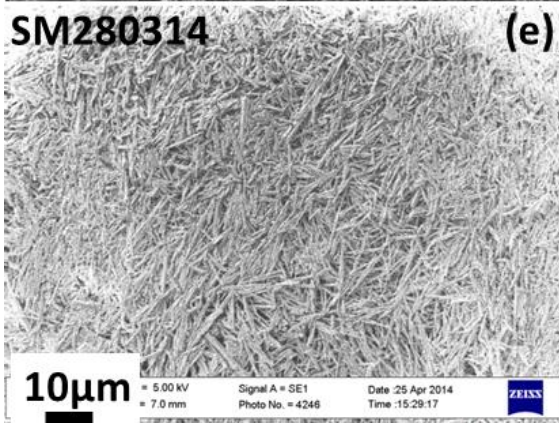
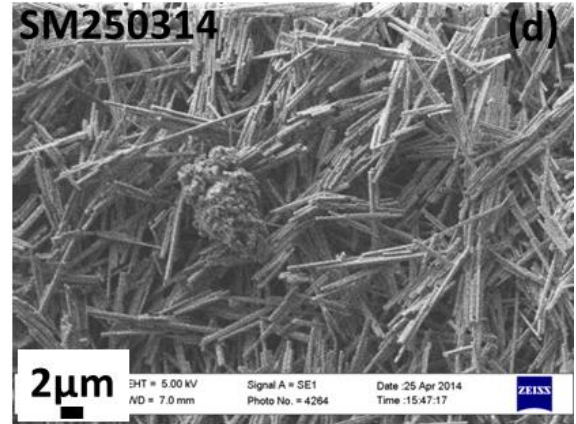
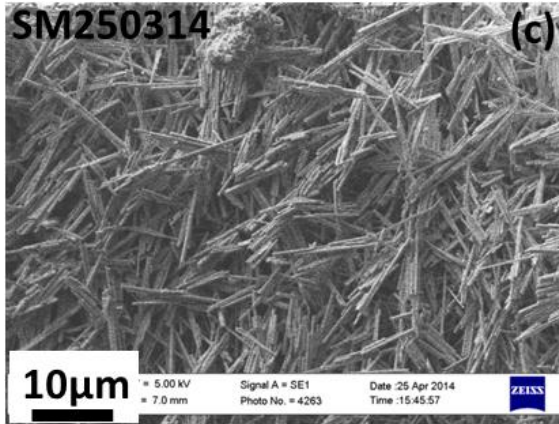
Se concluye que para una variación de  $\text{AgNO}_3$  con  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  constante en 0.025 (M), se logra obtener nanovarillas de molibdato de plata para distintas concentraciones de  $\text{AgNO}_3$ . La variación de  $\text{AgNO}_3$  se refleja en variadas formas que toman las nanovarillas de molibdato de plata. La síntesis de todo el set resultó con nanovarillas que comparten un núcleo en común, por lo que la formación de brooms se logró en todas las muestras.

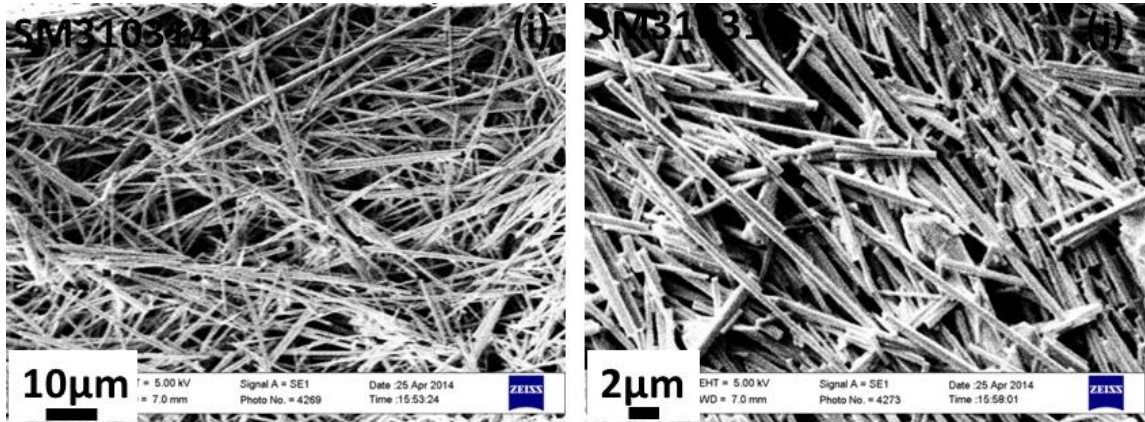
La muestra SM070814 por su homogeneidad en la formación de brooms y por los largos de sus nanovarillas, será la muestra que se le realizaran las otras mediciones.

#### 4.4 Variación de concentración de $\text{AgNO}_3$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ constante en 0,075 (M).

La figura 4.4 presenta el resultado de síntesis del set completo.







**Figura 4.4:** Imágenes SEM de las muestras: SM240314 con escala de **(a)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(b)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM250314 con escala de **(c)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(d)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM280314 con escala de **(e)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(f)** 2 ( $\mu\text{m}$ ) y SM310314 con escala de **(g)** 100 ( $\mu\text{m}$ ), **(h)** 20 ( $\mu\text{m}$ ), **(i)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(j)** 2 ( $\mu\text{m}$ ).

La muestra SM240314 presenta diversos largos y anchos en sus nanovarillas y gran cantidad de material compacto de variadas formas y tamaños. Se aprecian nanovarillas de 10 ( $\mu\text{m}$ ) de largo con anchos del orden de los 2 ( $\mu\text{m}$ ), figura 4.4 (a). Se aprecian nanovarillas de largo 50 ( $\mu\text{m}$ ) con anchos de 480(nm). Se logró medir anchos de nanovarillas del orden de los 150(nm) otras del orden de los 300(nm), figura 4.4 (b).

La muestra SM250314 presenta una gran cantidad de nanovarillas con diversos largos, anchos y pocas partículas sintetizadas. Los largos en esta muestra también son variados, se observan nanovarillas con largos inferiores a los 10 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.4 (d). Nanovarillas que superan los 20 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.4 (c). Otras con anchos del orden de 500 (nm) a 1 ( $\mu\text{m}$ ). El material compactado es mayor comparado con la muestra SM240314, pero este se encuentra aglomerado.

La muestra SM280314 no contiene material compactado, pero presenta nanovarillas de diversos largos que no superan los 10 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.4 (e). En la figura 4.4 (f) se aprecian nanovarillas con largos de 1,5 ( $\mu\text{m}$ ), 2 ( $\mu\text{m}$ ), 6 ( $\mu\text{m}$ ) y como máximo 10 ( $\mu\text{m}$ ). Los anchos también son variados, pero no superan los 500 (nm), se aprecian nanovarillas con largos de 150 (nm), 300 (nm) y 450 (nm).

La muestra SM310314 presenta nanovarillas largas que se mezclan entre sí y es difícil encontrar los inicios y finales de éstas; figura 4.4 (h). Además presenta material compactado; figura 4.4 (j). Los largos son variados, existen nanovarillas con largos inferiores a los 10 ( $\mu\text{m}$ );

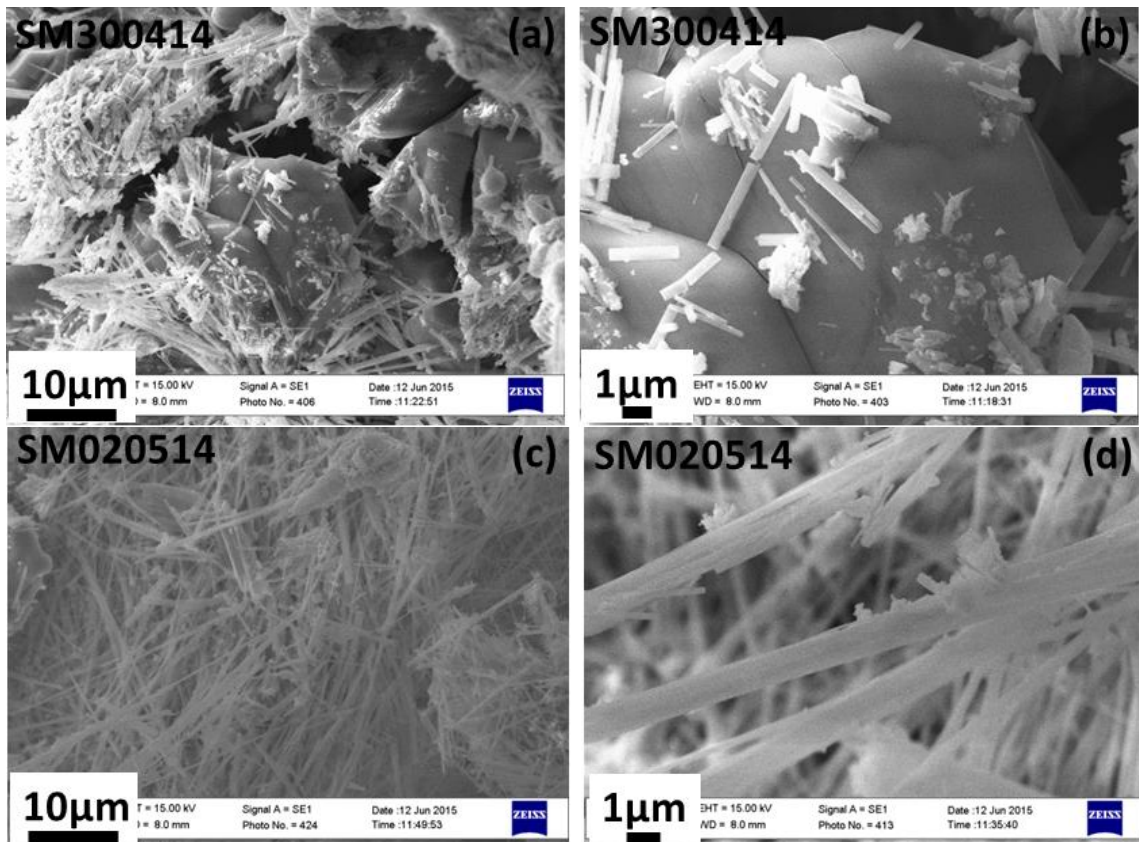


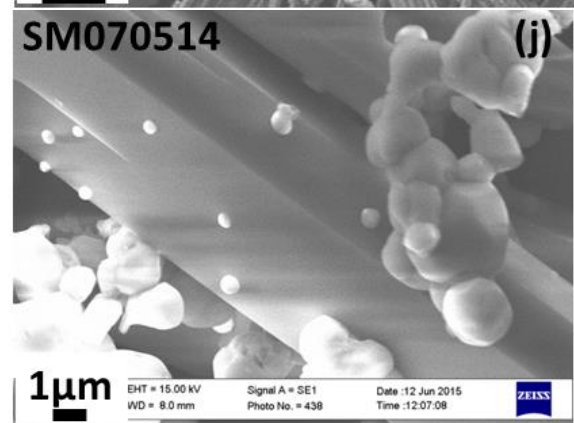
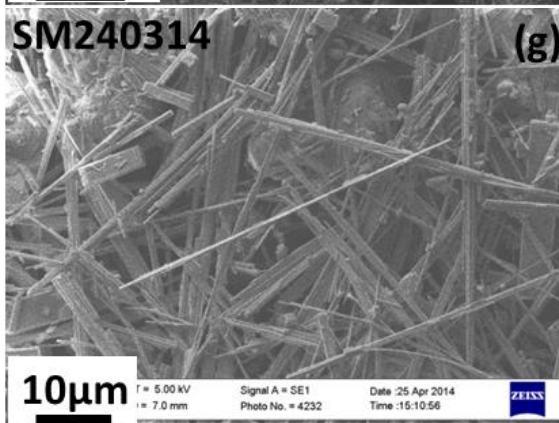
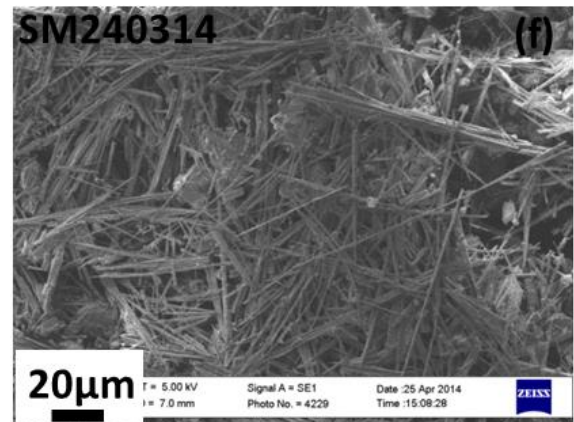
figuras 4.4 (i) y 4.4 (j) y nanovarillas con largos superiores a los  $60(\mu\text{m})$  que no pueden ser medidas, ya que se entrelazan en forma de “espagueti”; figuras 4.4 (g) y 4.4 (h).

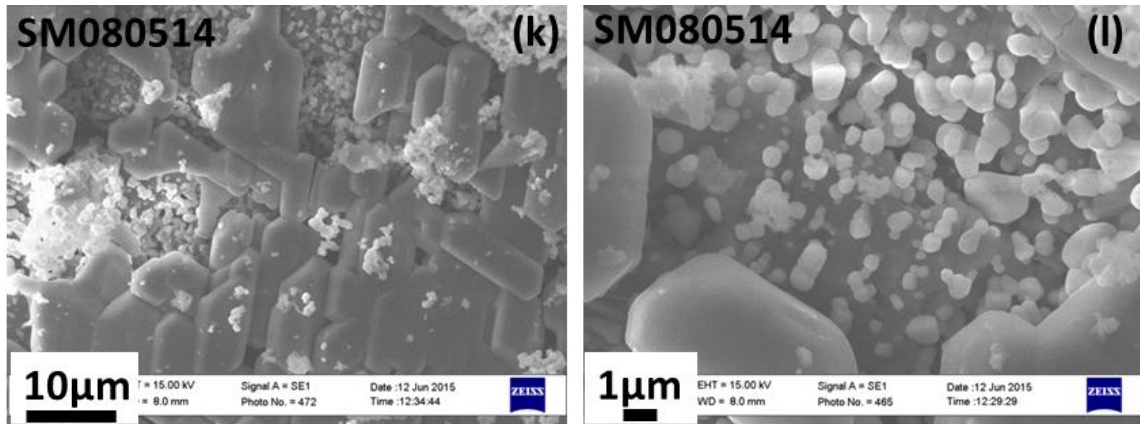
Se concluye si la concentración de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  es constante en  $0,075 \text{ (M)}$  al ir variando la concentración de  $\text{AgNO}_3$ , se obtiene nanovarillas de molibdato de plata. Si se utiliza poca concentración de  $\text{AgNO}_3$  se obtiene nanovarillas cortas y una gran cantidad de material bulk sintetizado. La muestra SM310314 fue elegida para las otras caracterizaciones, ya que presenta las nanovarillas más largas y con mayor homogeneidad.

#### 4.5 Variación de temperatura en el horno.

La figura 4.5 presenta el resultado de síntesis del set completo







**Figura 4.5:** Imágenes SEM de las muestras: SM300414 con escala de **(a)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(b)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM020514 con escala de **(c)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(d)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM240314 con escala de **(e)** 100 ( $\mu\text{m}$ ), **(f)** 20 ( $\mu\text{m}$ ), **(g)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(h)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM070514 con escala de **(i)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(j)** 1 ( $\mu\text{m}$ ) y SM080514 con escala de **(k)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(l)** 1 ( $\mu\text{m}$ ).

Se logró sintetizar nanovarillas en la muestra SM300414. Predominan nanopartículas de diferentes tamaños. En general, las nanopartículas tienen un ancho inferior a 1 ( $\mu\text{m}$ ) y los largos van desde 2 ( $\mu\text{m}$ ) a 5 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.5 (b), pasando por 10 ( $\mu\text{m}$ ) a 20 ( $\mu\text{m}$ ) de largo; figura 4.5 (a). Las nanovarillas más largas de esta muestra son del orden de los 40 ( $\mu\text{m}$ ).

En la muestra SM020514 se sintetizó nanovarillas y pequeñas nanopartículas unidas a éstas. En la figura 4.5 (d) se ven estas partículas de un diámetro aproximado de 100 (nm). Los anchos de las nanovarillas son del orden de los 200 (nm) para las nanovarillas más cortas y del orden de 1 ( $\mu\text{m}$ ) para las nanovarillas más largas. La figura 4.5 (c) muestra que el largo de estas nanovarillas sobrepasa los 40 ( $\mu\text{m}$ ). Las nanovarillas más largas que se logró medir son del orden de los 80 ( $\mu\text{m}$ ) a 100 ( $\mu\text{m}$ ) de largo. También se sintetizó material del tipo bulk el cual supera en muchos casos los 20 ( $\mu\text{m}$ ) de largo.

En la muestra SM240314 se logró sintetizar gran cantidad de nanovarillas largas. Las nanovarillas más largas superan los 100 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.5 (e). Se sintetizó además gran cantidad de nanovarillas que superan los 50 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.5 (f) y otras del orden de los 30 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.5 (g) y tienen un ancho de 150 (nm) a 450 (nm) aproximadamente; figura 4.5 (h).

Se logró sintetizar nanovarillas en la muestra SM070514. Pero estas son de un gran espesor y las nanopartículas sintetizadas tienen diámetros variados. En la figura 4.5 (j) se aprecian nanopartículas con diámetros que no superan los 500 (nm) y otras del orden de los 2 ( $\mu\text{m}$ ) de diámetro. En la figura 4.5 (i) se ve que los largos de las nanovarillas son del orden de

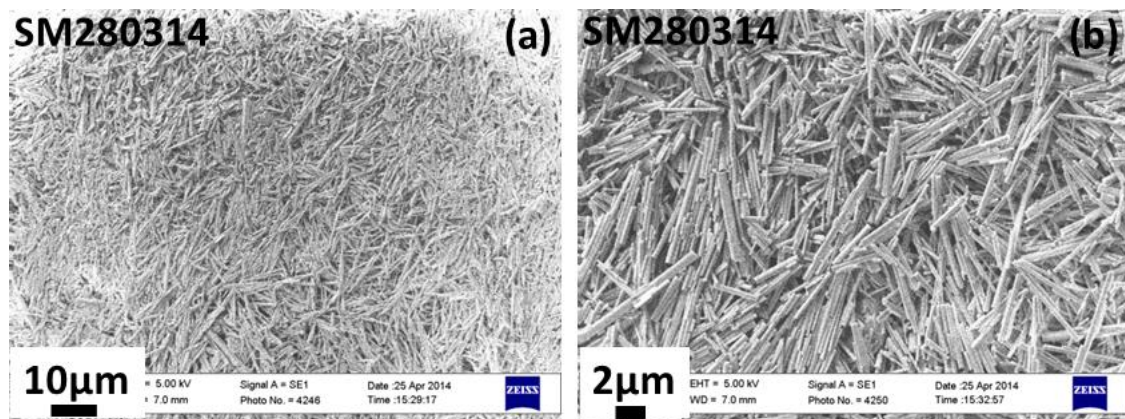
los 3 ( $\mu\text{m}$ ) a los 6 ( $\mu\text{m}$ ) y los largos también son variados, de 10 ( $\mu\text{m}$ ), 20 ( $\mu\text{m}$ ) y las más largas de 100 ( $\mu\text{m}$ ).

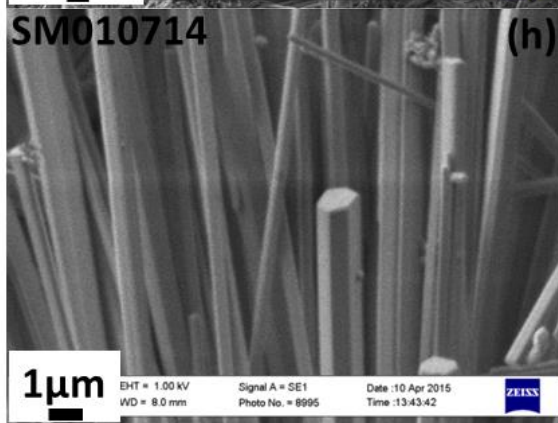
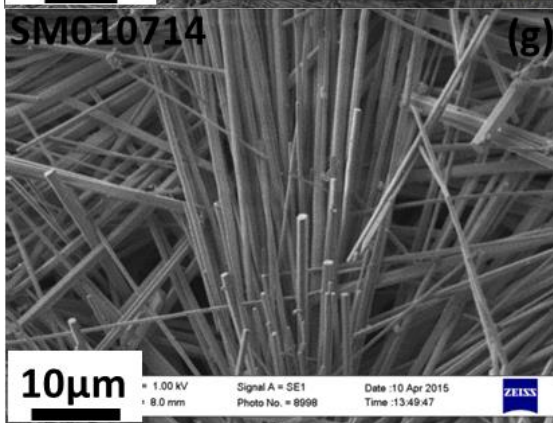
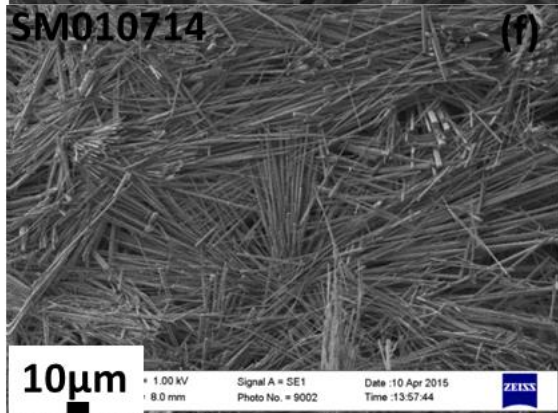
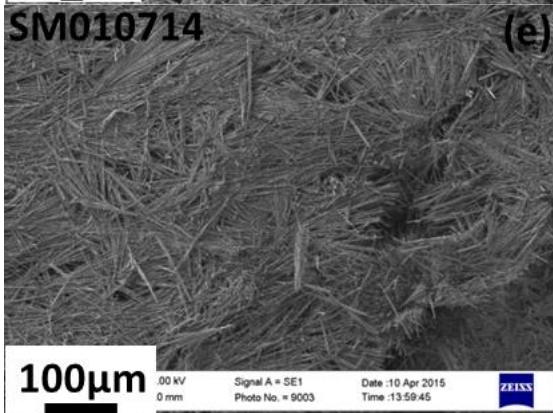
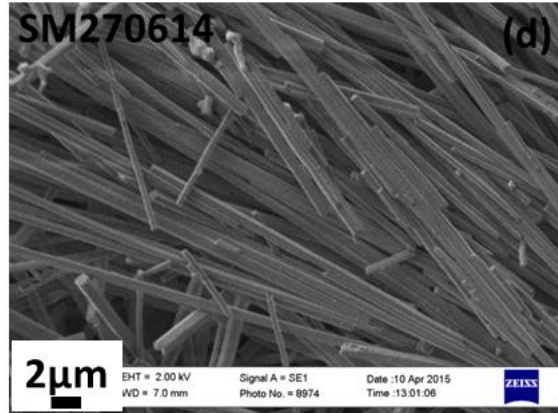
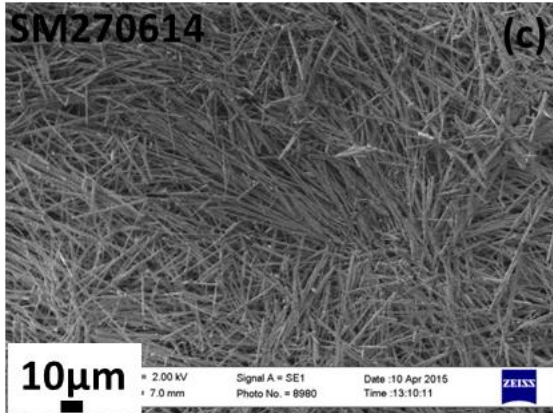
En la muestra SM080514 no se logró sintetizar nanovarillas. Se sintetizó nanopartículas con diámetros de 100 (nm) las más pequeñas, otras con diámetros cercanos a los 500 (nm) y las mayores con diámetros superiores a 1 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.5 (l). La figura 4.5 (k) muestra una síntesis de material bulk, el cual cubre la mayor parte de la muestra y superan los 10 ( $\mu\text{m}$ ) de largo cada uno.

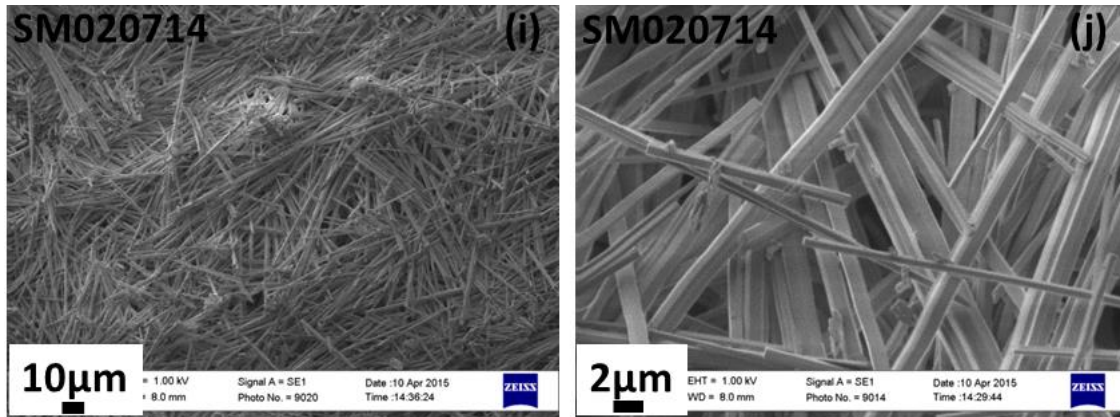
En conclusión, se logró sintetizar nanovarillas en todas las muestras en que se aplicó un tratamiento térmico. Por tanto, el tratamiento térmico es necesario en la síntesis de nanovarillas de molibdato de plata, pero existe un rango de temperaturas donde la síntesis da mejores resultados, este es desde los 100( $^{\circ}\text{C}$ ) a los 150( $^{\circ}\text{C}$ ). La muestra que se le realizaran las otras caracterizaciones es SM240314 ya que esta presenta las nanovarillas más largas, angostas y menor cantidad de material particulado y bulk.

#### 4.6 Variación de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ en muestras con $\text{AgNO}_3$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

La figura 4.6 presenta el resultado de síntesis del set completo







**Figura 4.6:** Imágenes SEM de las muestras: SM280314 con escala de **(a)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(b)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM270614 con escala de **(c)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(d)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM010714 con escala de **(e)** 100 ( $\mu\text{m}$ ), **(f)** 10 ( $\mu\text{m}$ ), **(g)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(h)** 1 ( $\mu\text{m}$ ) y SM020714 con escala de **(i)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(j)** 2 ( $\mu\text{m}$ ).

Se logró sintetizar nanovarillas en la muestra SM2803124, pero en la figura 4.6 (a) se aprecia que sin utilizar  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  no se logra homogeneidad en las nanovarillas y se aprecia que estas alcanzan variados largos desde los 1 ( $\mu\text{m}$ ) a los 10( $\mu\text{m}$ ) como se ve en la figura 4.6 (b).

Se logró sintetizar nanovarillas en la muestra SM270614. Se aprecia la síntesis de material bulk sintetizado. Se distinguen variados largos de nanovarillas que van en el orden de 10 ( $\mu\text{m}$ ) a 50 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.6 (c). En la figura 4.6 (d) se ven nanovarillas más cortas del orden de 2( $\mu\text{m}$ ) a 10( $\mu\text{m}$ )

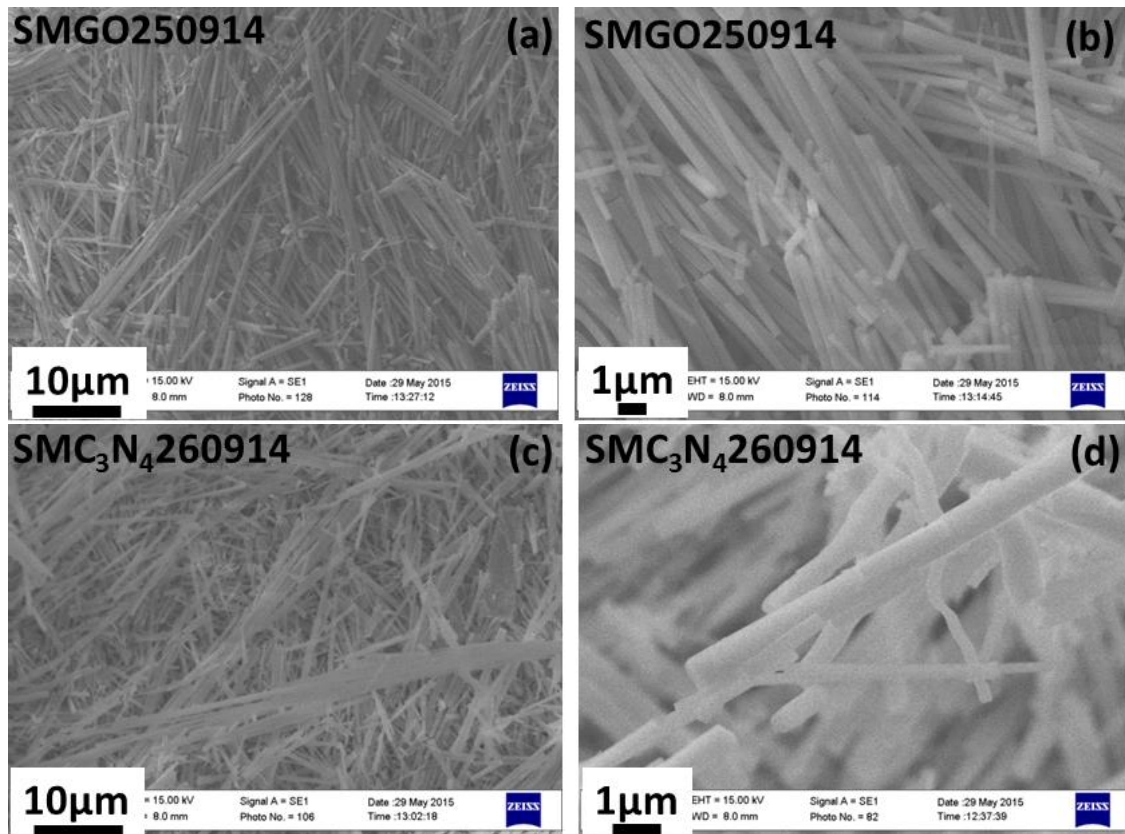
La muestra SM 010714 presenta homogeneidad en las nanovarillas sintetizadas y no se aprecia síntesis de bulk. Se aprecian 2 medias de anchos de las nanovarillas, unas del orden de los 400 (nm) y otras del orden de los 1,2 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.6 (h). El largo de las nanovarillas es difícil de medir, ya que se encuentran entrelazadas; figuras 4.6 (e), 4.6 (f) y 4.6 (g). No obstante, se puede realizar medición a algunas nanovarillas aisladas, alcanzando un largo del orden de 90 ( $\mu\text{m}$ ).

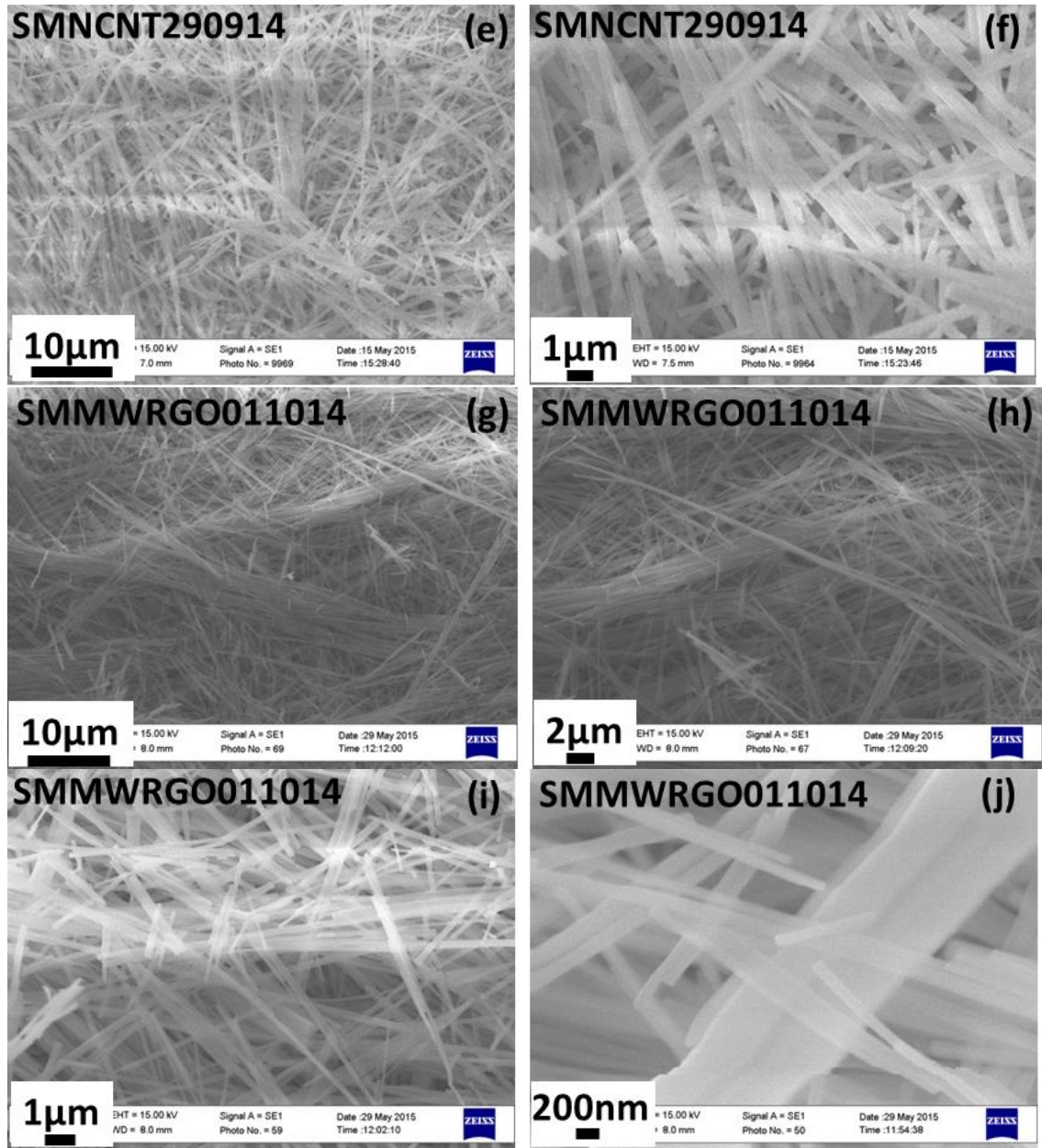
La muestra SM020714 presenta menor homogeneidad en los largos de las nanovarillas. Se sintetizó material bulk y nanovarillas de diversos largos y anchos. Se aprecian nanovarillas con anchos promedios de 800 (nm) y otras con anchos del orden promedio de 2 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.6 (j). Los largos en esta muestra también son variados; figura 4.6 (i), se sintetizó nanovarillas del orden de 30 ( $\mu\text{m}$ ), 40 ( $\mu\text{m}$ ) y 50 ( $\mu\text{m}$ )

Se concluye que la mezcla con  $C_2H_6O$  da como resultado muestras con mayor homogeneidad y mayores largos en comparación con la muestra sin  $C_2H_6O$ . También se verificó que la cantidad de  $C_2H_6O$  es importante: al utilizar 5 (ml) y 15 (ml) se obtienen nanovarillas de diversos largos y anchos. La cantidad óptima de  $C_2H_6O$  es de 10 (ml), ya que presenta una mayor homogeneidad en los largos y anchos, además utilizando 10 (ml) de  $C_2H_6O$  se sintetizó nanovarillas más largas. Por lo que se le realizara las otras pruebas a la muestra SM010714.

#### 4.7 Variación de materiales a base de carbono

La figura 4.7 presenta el resultado de síntesis del set completo





**Figura 4.7:** Imágenes SEM de las muestras: SMGO250914 con escala de (a) 10 (μm) y (b) 1 (μm), SMC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>290914 con escala de (c) 10 (μm) y (d) 1 (μm), SMNCNT290914 con escala de (e) 10 (μm) y (f) 1 (μm) y SMMWRGO011014 con escala de (g) 100 (μm), (h) 2 (μm), (i) 1 (μm) y (j) 200 (nm).

Las nanovarillas más cortas de la muestra SMGO250914 son del orden de 1(μm) a 5 (μm) de largo, con un ancho que bordea los 200(nm) a los 400 (nm); figura 4,7 (b). Se distinguen nanovarillas del orden de los 10(μm) y 35(μm) de largo y de anchos similares a las



anteriores en la figura 4,7 (a). Las nanovarillas más largas de esta muestra son del orden de los 70(μm) de largo.

En la muestra SMC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>290914 se sintetizó nanovarillas del orden de los 1 (μm) a 5(μm) de largo y anchos que bordean los 250 (nm) a 400 (nm); figura 4.7 (d), al igual que en la muestra anterior se encontró una gran cantidad de nanovarillas del orden de los 10 (μm) y 30(μm) con anchos aproximados a los 800 (nm).Las nanovarillas más largas en esta muestra son del orden de 70 (μm) a 80 (μm), como se muestra en la figura 4.7 (c).

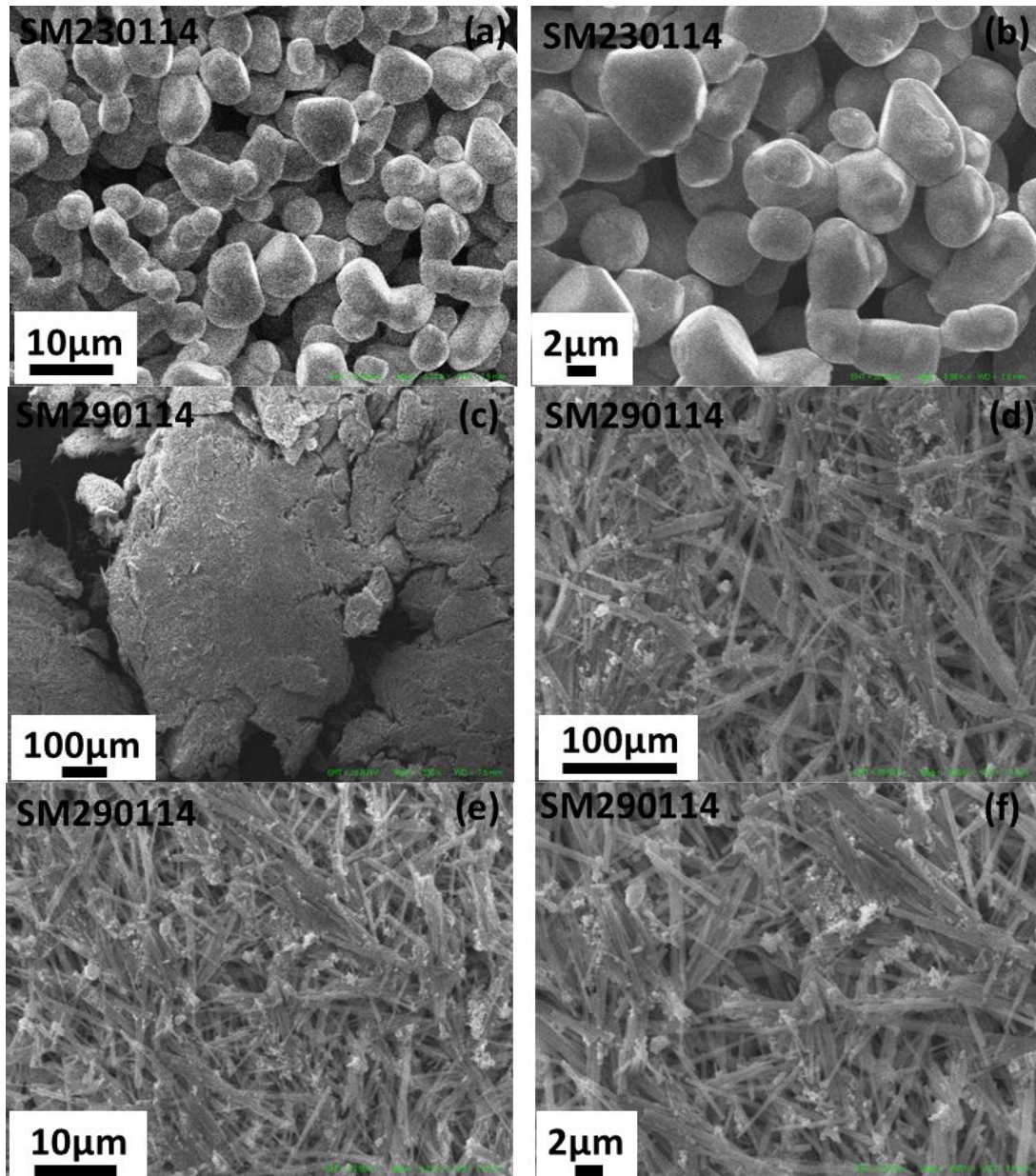
En la muestra SMNCNT290914 las nanovarillas más cortas encontradas son del orden de 2 (μm) a 5 (μm) con anchos del orden de 150 (nm) a 250 (nm); figura 4.7 (f), también se encontró una gran cantidad de nanovarillas del orden de 10 (μm) y con anchos del orden de 100 (nm) a 150 (nm). Las nanovarillas más largas que se logró distinguir en esta muestra van en el orden de 40 (μm); figura 4.7 (e).

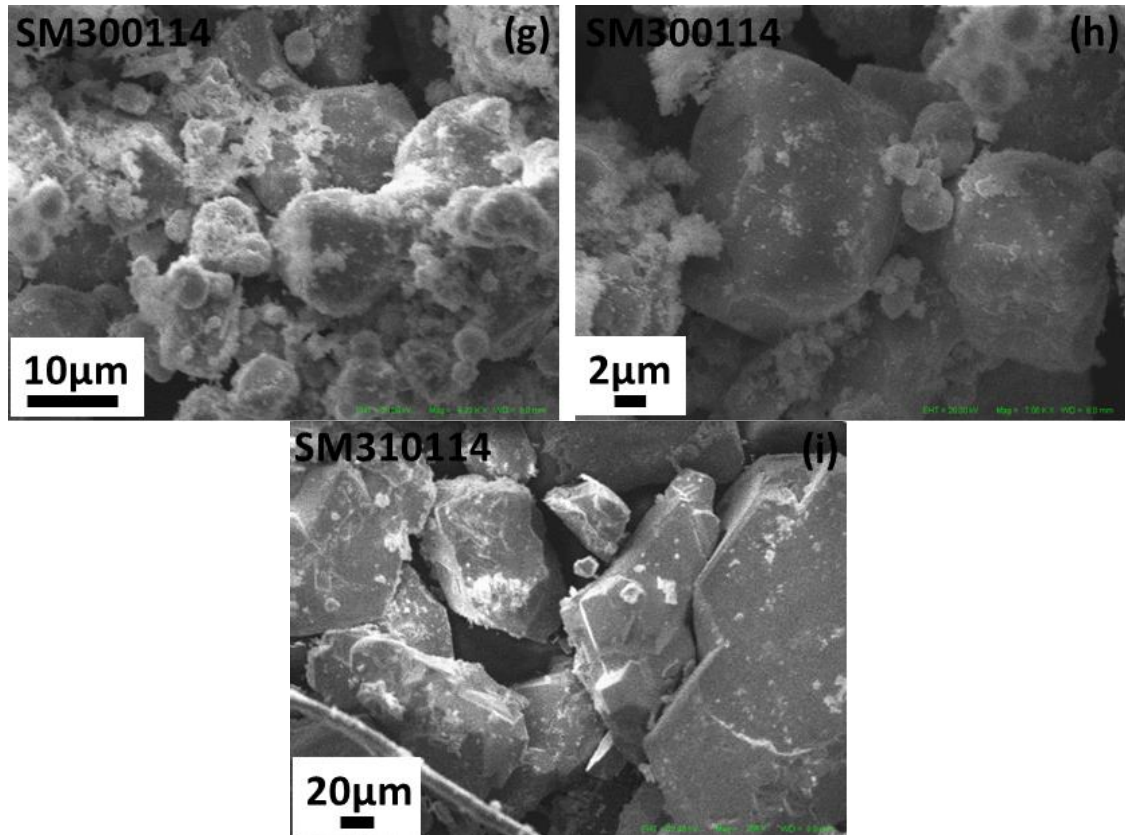
La muestra SMMWRGO011014 presenta nanovarillas del orden de 1(μm) a 5(μm) de largo con anchos de que van entre los 100 (nm) a 200 (nm); figuras 4.7 (i) y 4.7 (j). Además nanovarillas del orden de los 10(μm) de largo y 150 (nm) de ancho; figura 4.7 (h). Las nanovarillas más largas que se lograron identificar son del orden de los 25 (μm) a 40 (μm); figura 4.7 (g).

Como conclusión se llega a que mezclar diferentes tipos de nanopartículas de carbono no impide la formación de nanovarillas de molibdato de Plata. En todas las muestras se encontraron nanovarillas de similares largos y anchos, esto debido a que la concentración de carbono que se utilizó para sintetizarlas era baja en comparación al (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> y AgNO<sub>3</sub>. De todas formas se aprecia diferencias entre las muestras. La muestra que se caracterizara será SMMWRGO011014 debido que se encontró una mayor cantidad de nanovarillas en el orden de los 40 (μm).

#### 4.8 Variación de pH en muestras con $C_2H_3N$ , $AgNO_3$ y $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ .

La figura 4.8 presenta el resultado de síntesis del set completo





**Figura 4.8:** Imágenes SEM de las muestras: SM230114 con escala de **(a)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(b)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM290114 con escala de **(c)** 100 ( $\mu\text{m}$ ), **(d)** 100 ( $\mu\text{m}$ ), **(e)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(f)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM300114 con escala de **(g)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(h)** 2 ( $\mu\text{m}$ ) y SM310114 con escala de **(i)** 20 ( $\mu\text{m}$ )

Se sintetizó solo nanopartículas en la muestra SM230114. Los diámetros de estas son del orden de los 4 ( $\mu\text{m}$ ) como se ven en la figura 4.8 (b). En la figura 4.8 (a) se logra apreciar nanopartículas con diámetros del orden de los 10 ( $\mu\text{m}$ ).

En la muestra SM290114 se aprecian nanopartículas que se encuentran unidas a las nanovarillas, estas se aglomeran y están repartidas en toda la muestra; figuras 4.8 (c), 4.8 (d) y 4.8 (e). Los anchos de las nanovarillas son variados, van desde los 200 (nm) a los 500 (nm) al igual que los largos de las nanovarillas, se encontró una gran cantidad de nanovarillas con largos entre los 5 ( $\mu\text{m}$ ) a los 10 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.8 (f). En la figura 4.8 (e) se aprecia que las nanovarillas más largas miden alrededor de 20 ( $\mu\text{m}$ ). Las nanovarillas más largas se ven en la figura 4.8 (d), estas miden alrededor de los 100 ( $\mu\text{m}$ ) de largo.

No se logró sintetizar nanovarillas en la muestra SM301014. La síntesis de esta muestra dio como resultado nanopartículas de diferentes tamaños, desde los 200 (nm) las

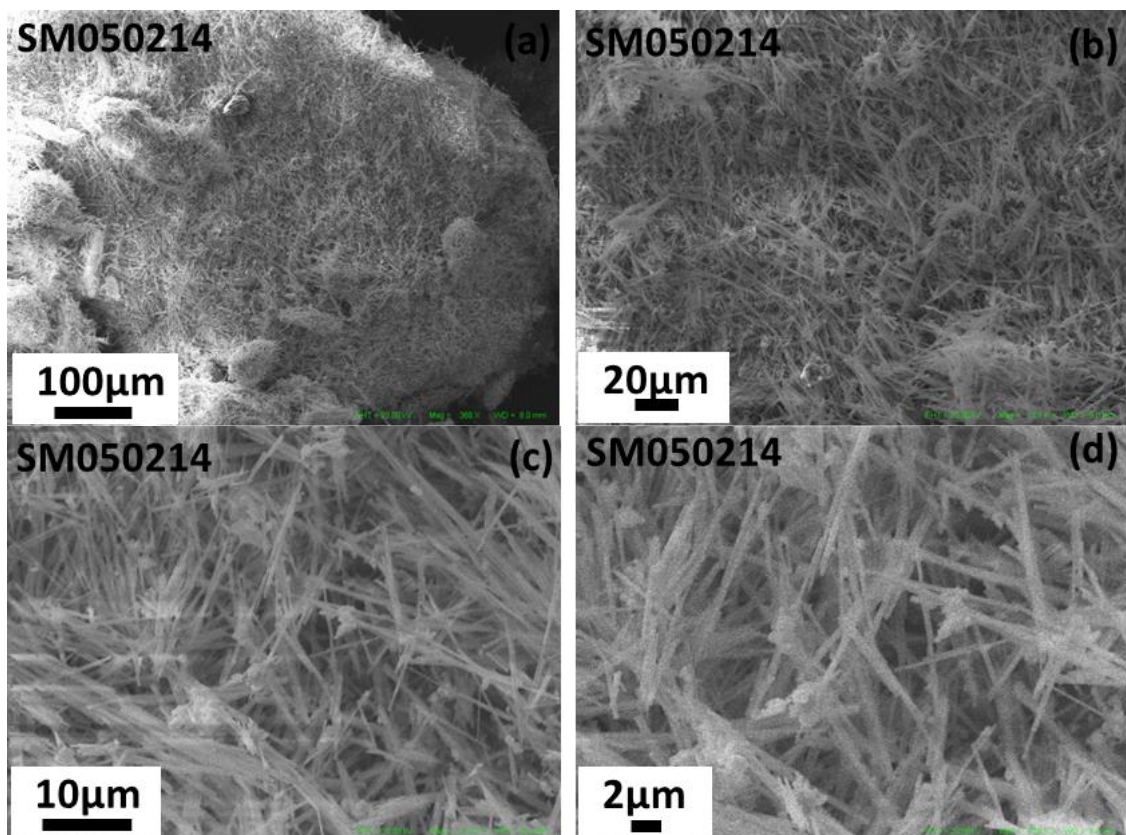
pequeñas, pasando por los 2 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.8 (h) y nanopartículas en el orden de 10 ( $\mu\text{m}$ ) de diámetro como se ve en la figura 4.8 (g).

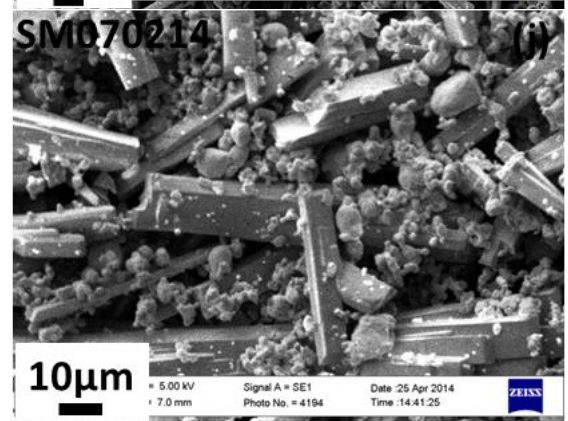
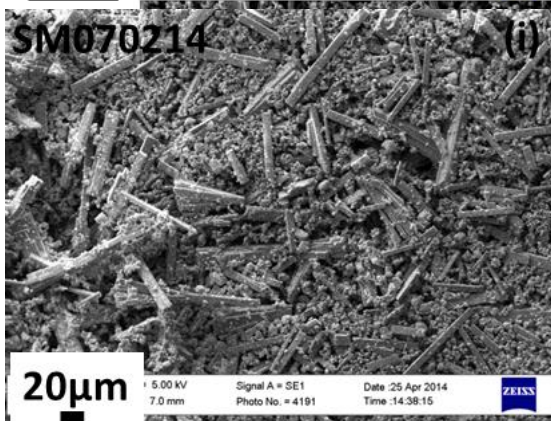
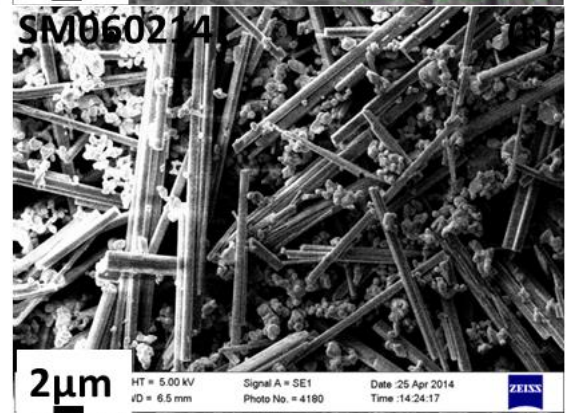
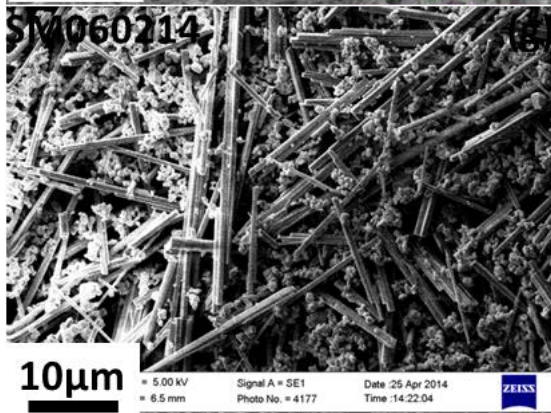
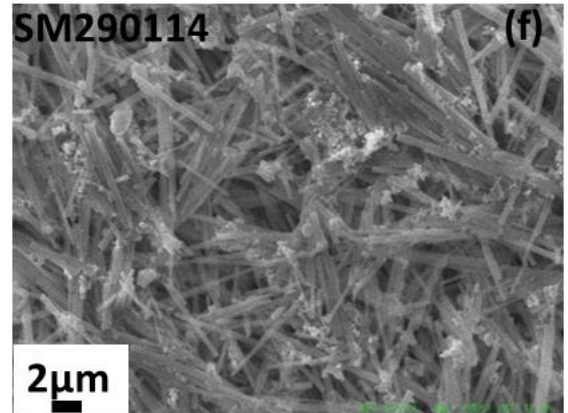
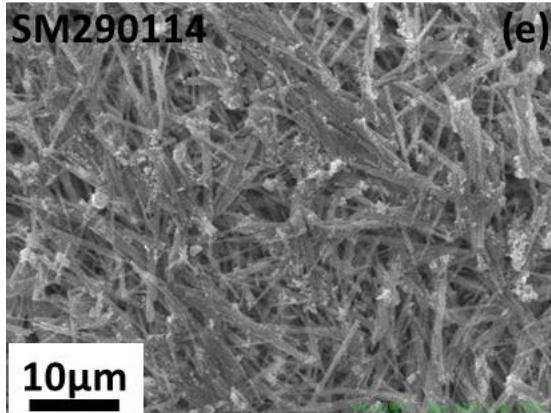
No se logró sintetizar nanovarillas en la muestra SM310114. Las nanopartículas que se sintetizo son de gran tamaño, desde los 20 ( $\mu\text{m}$ ) hasta los 200 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.8 (i).

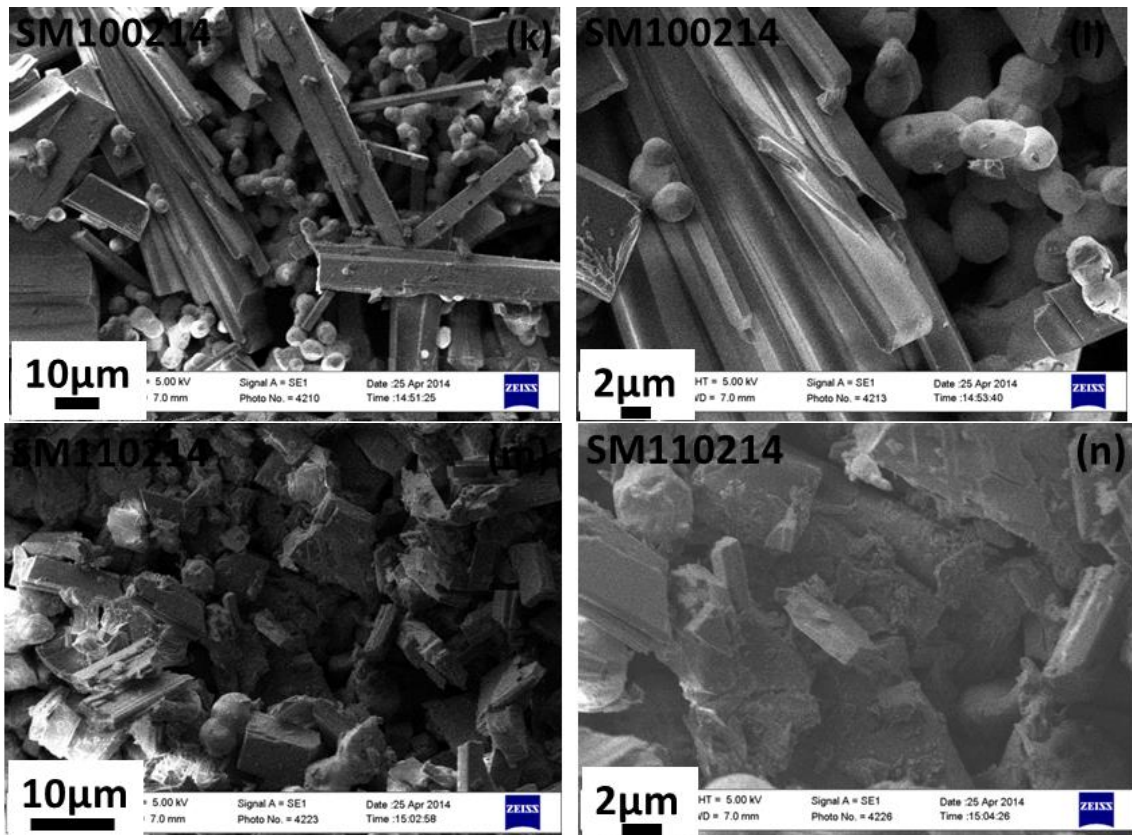
En conclusión el mejor ambiente controlado para la síntesis de nanovarillas de molibdato de plata es con un pH 5. En general, las muestras sin modificación de pH se estabilizan con un pH cercano a 5 para el caso donde si se logra la síntesis de nanovarillas de molibdato de plata. La muestra que se le realizaran las otras caracterizaciones es SM290114 puesto que solo en esta se logró la síntesis de nanovarillas.

#### 4.9 Variación de mezcla del solvente en muestras con $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , $\text{AgNO}_3$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

La figura 4.9 presenta el resultado de síntesis del set completo







**Figura 4.9:** Imágenes SEM de la muestra SM050214 con escala de **(a)** 100 ( $\mu\text{m}$ ), **(b)** 20 ( $\mu\text{m}$ ), **(c)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(d)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM290114 con escala de **(e)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(f)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM060214 con escala de **(g)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(h)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM070214 con escala de **(i)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(j)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM100214 con escala de **(k)** 20 ( $\mu\text{m}$ ) y **(l)** 2 ( $\mu\text{m}$ ) y SM110214 con escala de **(m)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(n)** 2 ( $\mu\text{m}$ ).

Se sintetizó nanovarillas en la muestra SM050214. La figura 4.9 (d) muestra nanopartículas adheridas a las nanovarillas de molibdato de plata, estas no superan los 500 (nm) de radio y los anchos de las nanovarillas tampoco superan los 500 (nm). En la imagen 4.9 (c) se aprecia que estas nanopartículas se encuentran aglomeradas y repartidas en toda la muestra. La imagen 4.9 (c) muestra nanovarillas que superan los 40 ( $\mu\text{m}$ ) de largo, es difícil determinar los largos de las nanovarillas ya que estas se entrelazan y no se logra distinguir el inicio y el final de estas.

Se logró sintetizar nanovarillas en la muestra SM290114. En las figuras 4.9 (e) y 4.9 (f) se ven nanopartículas que se encuentran unidas a las nanovarillas, estas al igual que en la muestra anterior, se aglomeran y están repartidas en toda la muestra. Los anchos de las nanovarillas son variados, van desde los 200 (nm) a los 500 (nm) al igual que los largos de las

nanovarillas, se encontró una gran cantidad de nanovarillas con largos entre los 5 ( $\mu\text{m}$ ) a los 10 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.9 (f). En la figura 4.9 (e) se aprecia que las nanovarillas más largas miden alrededor de 20 ( $\mu\text{m}$ ).

Se sintetizó una gran cantidad de nanopartículas en la muestra SM060214. En esta muestra la cantidad de nanopartículas es comparable con la cantidad de nanovarillas. Los diámetros de estas nanopartículas es variado, va desde los 200 (nm) a los 800 (nm). El espesor de las nanovarillas es variado, los cuales son de los ordenes de 200 (nm) a los 800 (nm); figura 4.9 (h). La figura 4.9 (g) muestra diferentes largos de las nanovarillas en la muestra. En general, las nanovarillas más cortas son del orden de los 10 ( $\mu\text{m}$ ) y las más largas del orden de los 40 ( $\mu\text{m}$ ).

En la muestra SM070214 se sintetizó una mayor cantidad de nanopartículas con respecto a las nanovarillas. Los diámetros de estas nanopartículas son variados, van desde 1 ( $\mu\text{m}$ ) a 12 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.9 (j). Los anchos de las nanovarillas son variados, van desde los 5 ( $\mu\text{m}$ ) a los 10 ( $\mu\text{m}$ ). Al igual que los anchos, los largos de las nanovarillas son variados como se ve en la figura 4.9 (i), van desde los 10 ( $\mu\text{m}$ ) a los 150 ( $\mu\text{m}$ ) siendo estas las nanovarillas más largas.

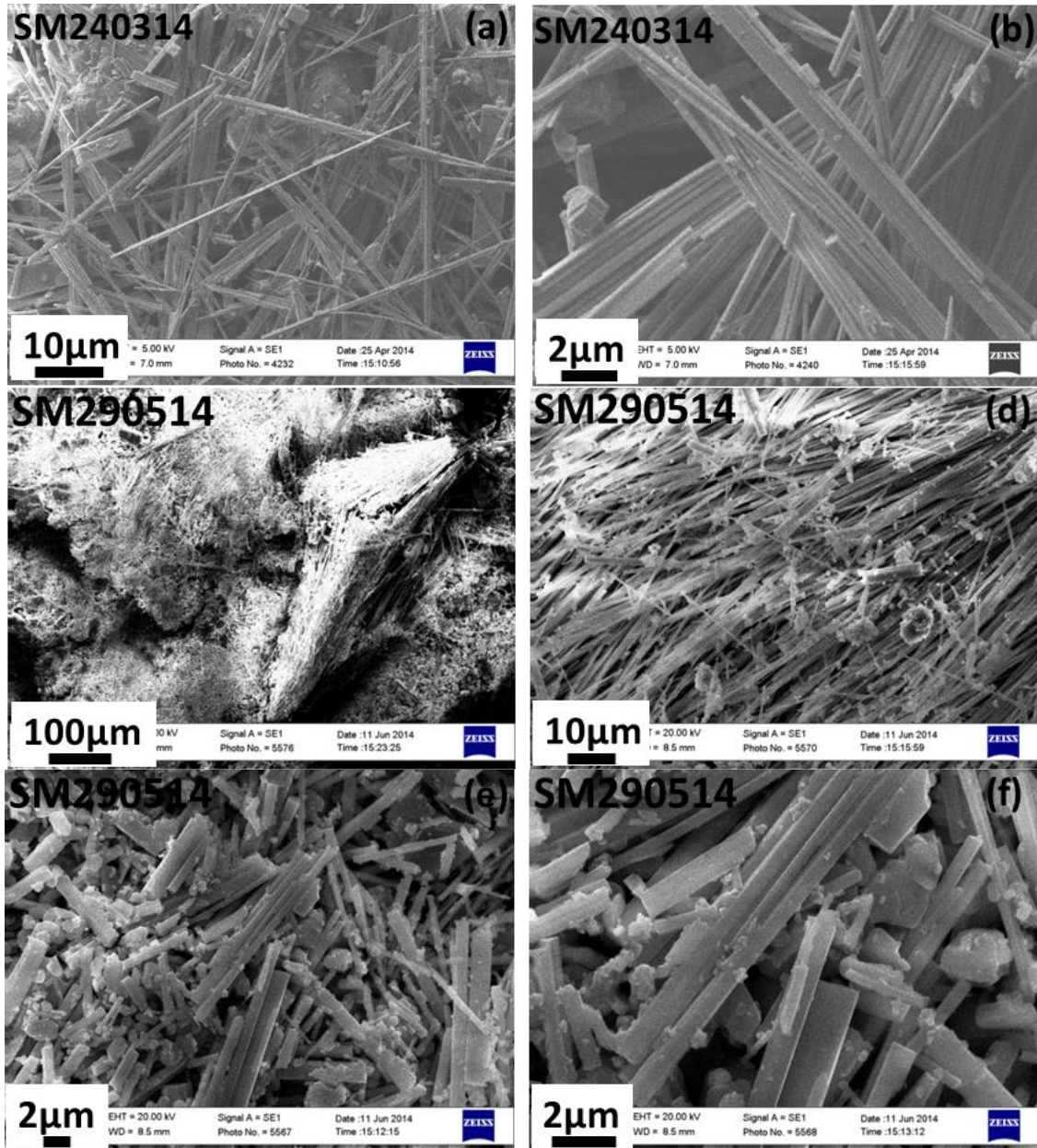
En la muestra SM100214 se sintetizó una gran cantidad de nanopartículas. Los diámetros de estas nanopartículas van desde los 2 ( $\mu\text{m}$ ) a los 8 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.9 (l). Los largos de las nanovarillas también son variados, van desde los 40 ( $\mu\text{m}$ ) a los 120 ( $\mu\text{m}$ ) y los anchos son de los 10 ( $\mu\text{m}$ ) aproximadamente hasta los 40 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.9 (k).

No se logró sintetizar nanovarillas en la muestra SM110214. El material particulado que se sintetizó tiene diferentes tamaños, 2 ( $\mu\text{m}$ ) de largo, 10 ( $\mu\text{m}$ ) de largo; figura 4.9 (m). Incluso las partículas más grandes llegan a tener un largo de 100 ( $\mu\text{m}$ ).

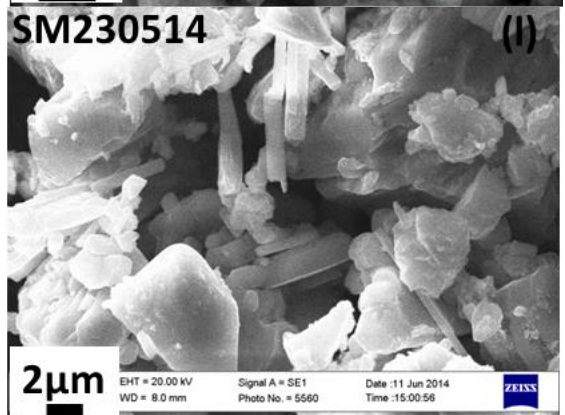
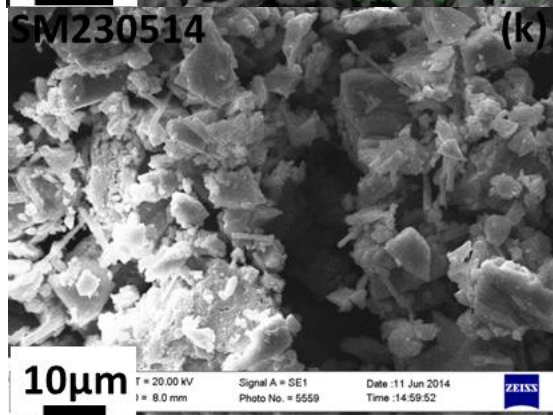
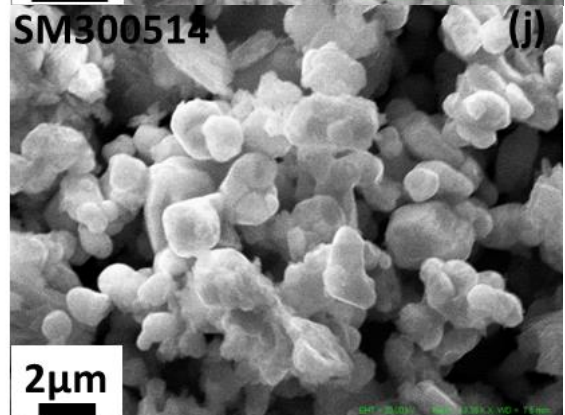
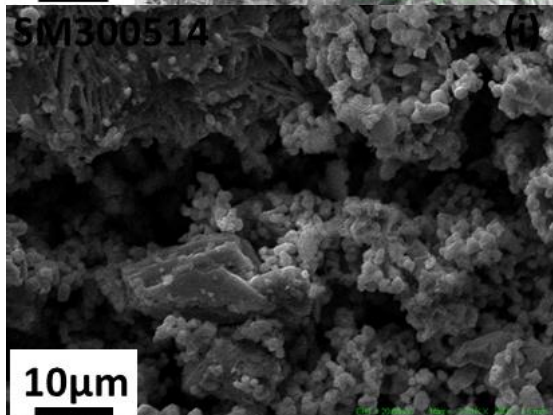
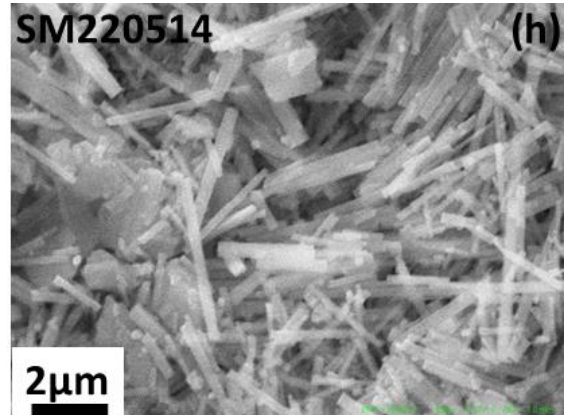
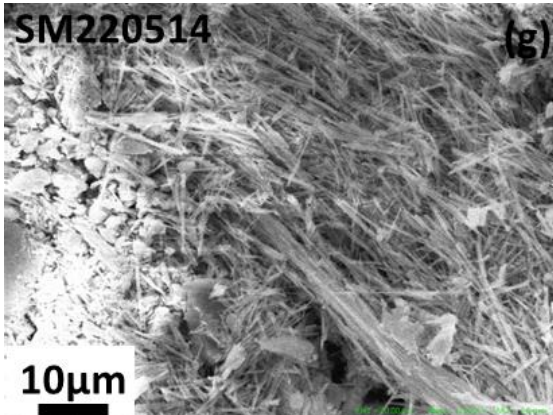
En conclusión el agregarle  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  a la síntesis con  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  en un ambiente con pH 5 no da como resultado gran cantidad de nanovarillas de molibdato de plata, por el contrario se comienza a sintetizar una gran cantidad de nanopartículas que van en aumento a medida que se utiliza más  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ . La mejor muestra de este set es SM050214, pero no se le realizaron las otras mediciones, dado que el objetivo de este set era estudiar los efectos del  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  y esta muestra está libre de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ .

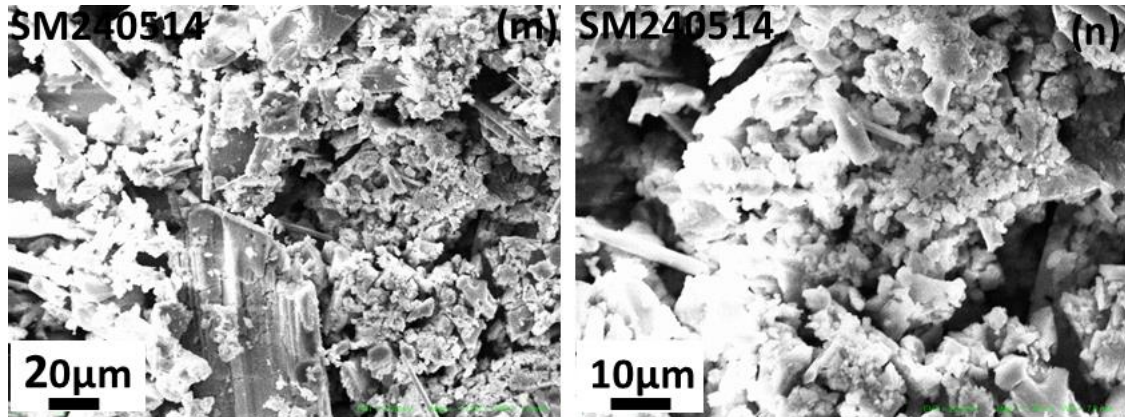
#### 4.10 Variación de cantidad del solvente en muestras con PVP, AgNO<sub>3</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.

La figura 4.10 presenta el resultado de síntesis del set completo









**Figura 4.10:** Imágenes SEM de las muestras: SM240314 con escala de **(a)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(b)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM290514 con escala de **(c)** 100 ( $\mu\text{m}$ ), **(d)** 10 ( $\mu\text{m}$ ), **(e)** 2 ( $\mu\text{m}$ ) y **(f)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM220514 con escala de **(g)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(h)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM300514 con escala de **(i)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(j)** 2 ( $\mu\text{m}$ ), SM230514 con escala de **(k)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(l)** 2 ( $\mu\text{m}$ ) y SM240514 con escala de **(m)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(n)** 2 ( $\mu\text{m}$ ).

Se logró sintetizar nanovarillas con largos variados en la muestra SM240314. Se logró medir nanovarillas con largos de 10 ( $\mu\text{m}$ ) con anchos de 2 ( $\mu\text{m}$ ), nanovarillas de largo 50 ( $\mu\text{m}$ ) con ancho de 480 (nm); 4.10 (a) y 4.10 (b). Se distingue también gran cantidad de material compactado de diversos tamaños y formas.

En la muestra SM290514 se sintetizó nanovarillas muy largas y otras muy cortas. Las nanovarillas más cortas están en el orden de los 2 ( $\mu\text{m}$ ) a 10 ( $\mu\text{m}$ ) de largo y 0.5 (nm) a 1 ( $\mu\text{m}$ ) de ancho; figuras 4.10 (e) y 4.10 (f). Las nanovarillas más largas son del orden de los 250 ( $\mu\text{m}$ ) a los 350 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.10 (c). En esta muestra también se sintetizó material particulado como se ve en las figuras 4.10 (c), 4.10 (e) y 4.10 (f).

Se logró sintetizar nanovarillas con diversos largos en la muestra SM220514. Las más cortas son del orden de los 2 ( $\mu\text{m}$ ) de largo y 300 (nm) de ancho; figura 4.10 (h). Existe una gran cantidad de nanovarillas de largo 10 ( $\mu\text{m}$ ) y algunas logran superar los 40 ( $\mu\text{m}$ ). En esta muestra predomina el material compactado, logrando largos superiores a los 10 ( $\mu\text{m}$ ) y se encuentra homogéneamente en la muestra; figura 4.10 (g). En la figura 4.10 (h) se aprecian nanopartículas que están junto a las nanovarillas.

En la muestra SM300514 predominan las nanopartículas y se logró sintetizar muy pocas nanovarillas que no superan los 2 ( $\mu\text{m}$ ) de largo. En la figura 4.10 (i) también se distingue material bulk sintetizado con un largo de 10 ( $\mu\text{m}$ ).

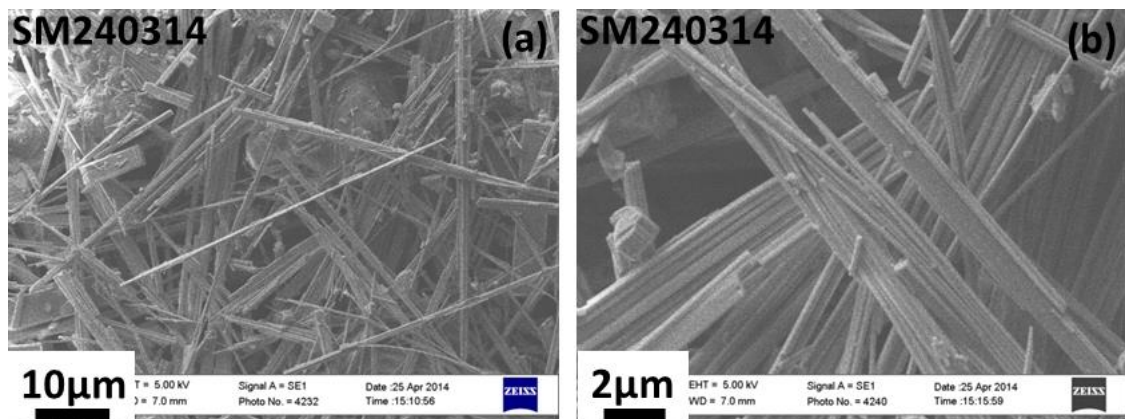
En la muestra SM230514 predominan las nanopartículas y el material aglomerado. Se logró sintetizar nanovarillas pero estas no superan los 2 ( $\mu\text{m}$ ) de largo y son muy pocas en comparación a las nanopartículas como se aprecia en las figuras 4.10 (k) y 4.10 (l).

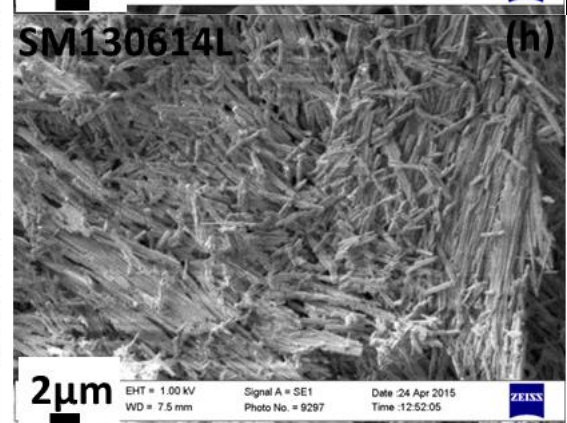
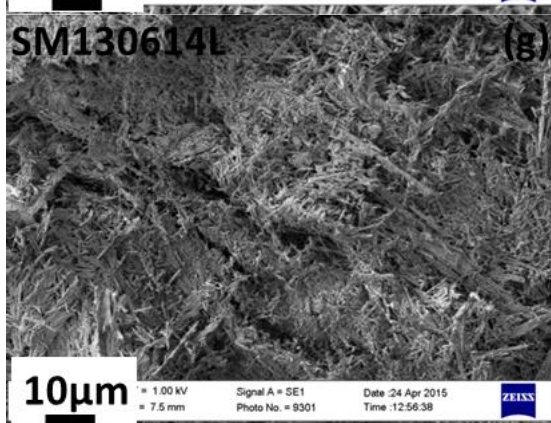
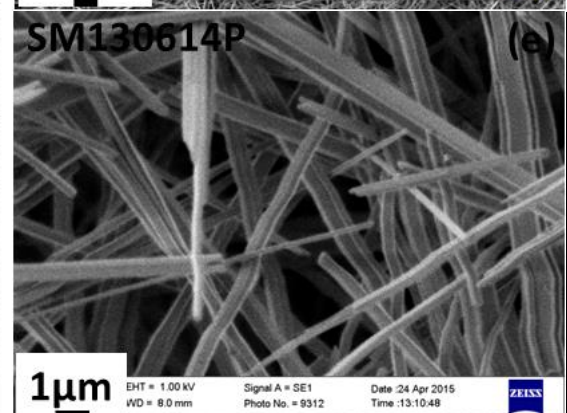
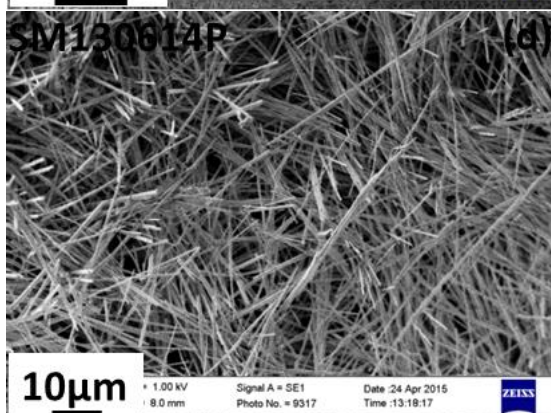
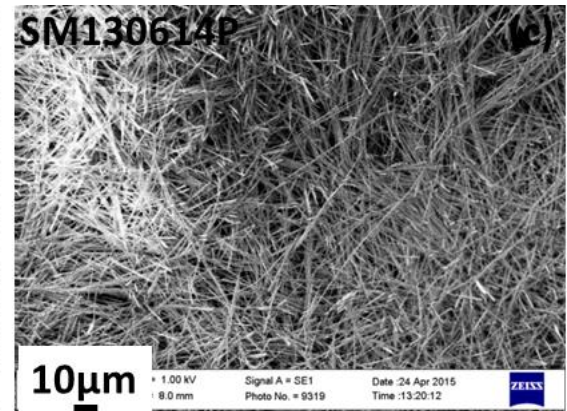
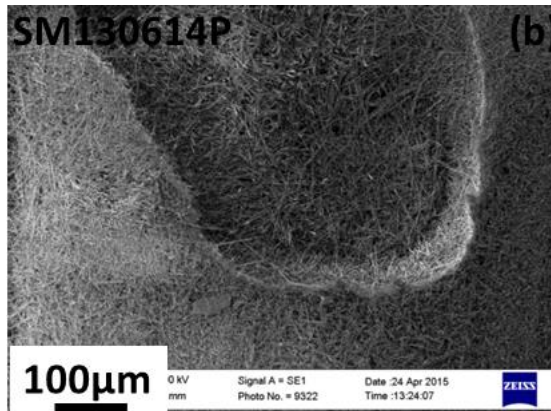
Se logró sintetizar muy pocas nanovarillas en la muestras SM240514. Estas bordean los 10 ( $\mu\text{m}$ ) de largo. La mayor parte de esta muestra es material aglomerado y nanopartículas; figuras 4.10 (m) y 4.10 (n).

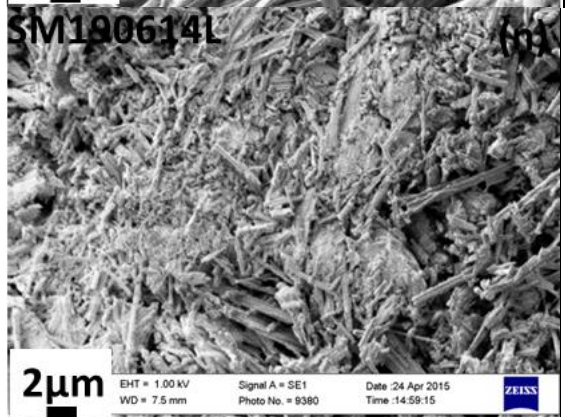
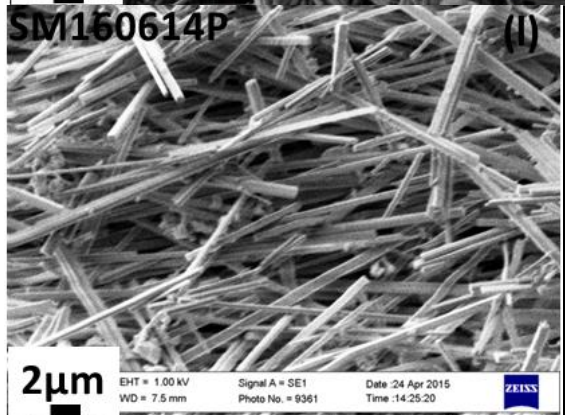
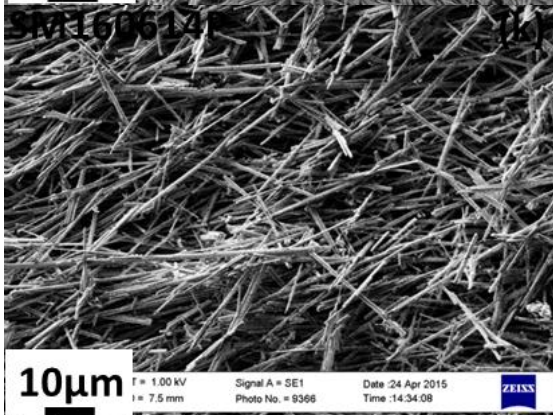
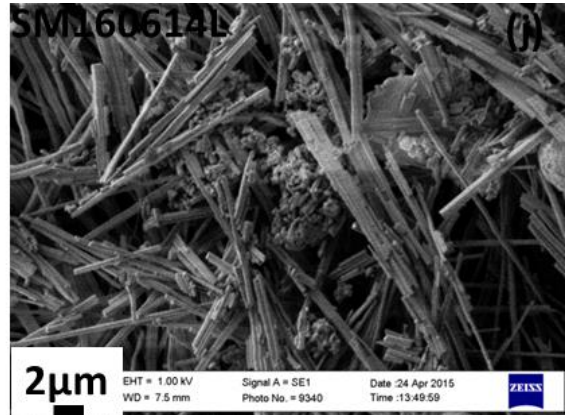
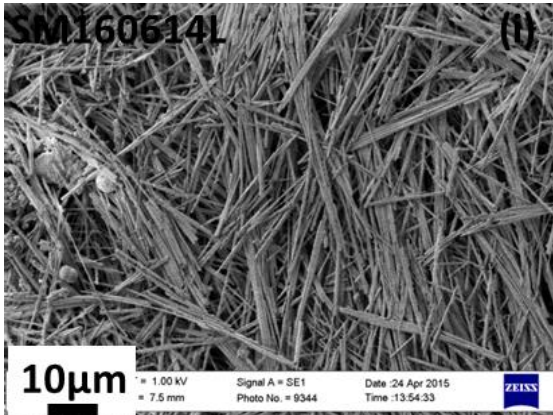
Se concluye de este set de experimentos que existe una cantidad máxima de PVP que se puede utilizar para obtener como resultado en su mayoría nanovarillas de molibdato de plata. Quedo demostrado con los resultados de la muestra SM290514 que es más eficiente trabajar con poca cantidad de PVP. Además se concluye que es mejor utilizar la cantidad de PVP que se utilizó en la muestra SM290514 a no utilizarlo, como en la muestra SM240314. Existe una diferencia en los largos de las nanovarillas que avala la utilización de PVP si comparamos estas muestras. Por lo tanto, se le realizaran las otras caracterizaciones a la muestra SM290514.

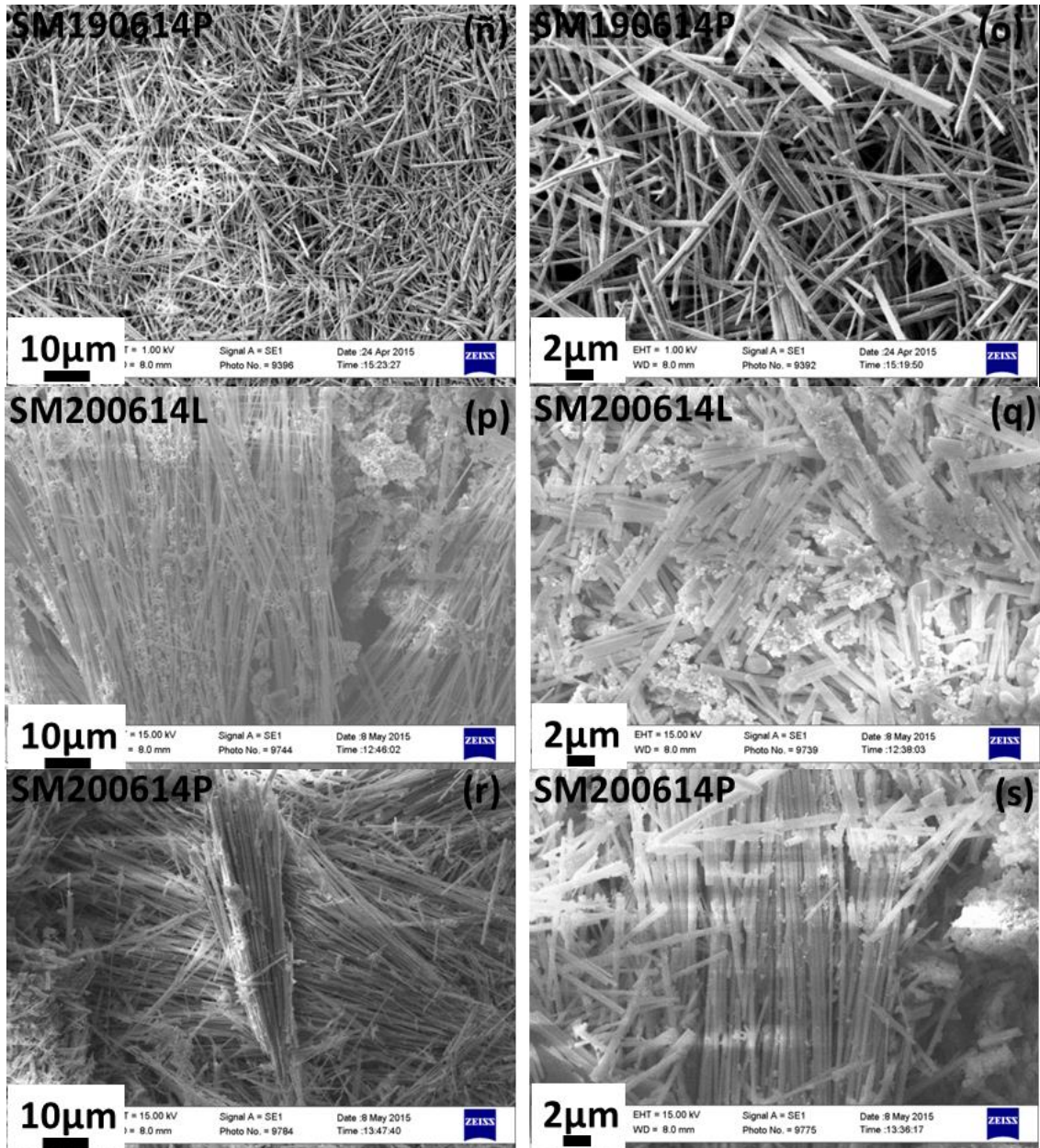
#### 4.11 Variación de concentración de PVP en muestras con $\text{AgNO}_3$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

La figura 4.11 presenta el resultado de síntesis del set completo









**Figura 4.11:** Imágenes SEM de las muestras: SM240314 con escala de (a) 10 (μm) y (b) 2 (μm), SM130614P con escala de (c) 100 (μm), (d) 10 (μm), (e) 10 (μm) y (f) 1 (μm), SM130614L con escala de (g) 10 (μm) y (h) 2 (μm), SM160614L con escala de (i) 10 (μm) y (j) 2 (μm), SM160614P con escala de (k) 10 (μm) y (l) 2 (μm), SM190614L con escala de (m) 10 (μm) y (n) 2 (μm), SM190614P con escala de (ñ) 10 (μm) y (o) 2 (μm), SM200614L con escala de (p) 10 (μm) y (q) 2 (μm), SM200614P con escala de (r) 10 (μm) y (s) 2 (μm).

Los largos de las nanovarillas de la muestra SM240314 son diversos. Se encontró nanovarillas con largos de 10 ( $\mu\text{m}$ ) con anchos de 2 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.11 (b), nanovarillas de largo 50 ( $\mu\text{m}$ ) con ancho de 480 (nm); figura 4.11 (a) y las más largas en el orden de los 100 ( $\mu\text{m}$ ) de largo. Se sintetizó material compactado de diversos tamaños y formas, algunos incluso con de diámetro de 50 ( $\mu\text{m}$ ).

En la muestra SM130614' se obtuvo nanovarillas con anchos del orden de los 200 (nm) a 350 (nm) en su mayoría; figura 4.11 (f). Las nanovarillas se entrelazan como se muestra en la figuras 4.11 (c), 4.11 (d) y 4.11 (e) por lo que no se pudo medir una nanovarilla completa. Se logró medir las secciones que se encontraban en la superficie, estas son al menos de 100 ( $\mu\text{m}$ ). No se aprecian nanovarillas de menos de 50 ( $\mu\text{m}$ ) y tampoco se aprecia material compactado en esta muestra.

En la muestra SM130614L se aprecian nanovarillas cortas, del orden de los 5 ( $\mu\text{m}$ ) de largo y 600 (nm) de ancho; figura 4.11 (h). Las nanovarillas más largas que se logró medir son del orden de los 10 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.11 (g). También se encontró material compactado con largos del orden de 2 ( $\mu\text{m}$ ).

Se obtuvo una mezcla entre nanovarillas y material compactado en la muestra SM160614L; figura 4.11 (j). Se logró medir nanovarillas del orden de los 1,5 ( $\mu\text{m}$ ) de largo y 300 (nm) de ancho. Las nanovarillas de estas dimensiones se encontraron aglomeradas. Esta aglomeración de nanovarillas cortas, se repite en diversos sectores de la muestra. Se logró identificar una gran cantidad nanovarillas del orden de los 10 ( $\mu\text{m}$ ) de largo y 50 ( $\mu\text{m}$ ) de largo; figura 4.11 (i). Las nanovarillas más largas encontradas en esta muestra son del orden de los 150 ( $\mu\text{m}$ ) de largo. Se encontraron partículas esféricas con diámetros del orden de los 5 ( $\mu\text{m}$ ) en la muestra como material compactado.

En la muestra SM160614P se encontraron nanovarillas con diversos anchos, que van desde los 150 (nm) a los 800 (nm). Se sintetizó nanovarillas del orden de los 2 ( $\mu\text{m}$ ) a los 10 ( $\mu\text{m}$ ) como las nanovarillas más cortas; figura 4.11 (l). Se encontró una gran cantidad de nanovarillas del orden de los 50 ( $\mu\text{m}$ ) y nanovarillas del orden de los 80 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.11 (k).

En la muestra SM190614L se aprecia una gran cantidad de nanovarillas cortas que no superan los 2 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.11 (n). Se sintetizó nanovarillas con largos de 10 ( $\mu\text{m}$ ) siendo estas de las más largas que se logró medir. Existe en esta muestra también una gran cantidad de material compactado y particulado; figura 4.11 (a).

La muestra SM190614P presenta nanovarillas de diversos anchos, desde los 200 (nm) a los 1,5 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.11 (o). Existe una gran cantidad de nanovarillas del orden de los 20 ( $\mu\text{m}$ ) de largo. Se aprecia también nanovarillas que alcanzan los 30 ( $\mu\text{m}$ ) y los 50 ( $\mu\text{m}$ ) de largo; figura 4.11 (ñ). No se aprecia material compactado ni material particulado en esta muestra.

En la muestra SM200614L se sintetizó nanovarillas que no superan los 2 ( $\mu\text{m}$ ), como también nanovarillas del orden de los 10 ( $\mu\text{m}$ ) y 20 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.11 (q). Las nanovarillas más largas encontradas en esta muestra son del orden de los 150 ( $\mu\text{m}$ ) de largo; figura 4.11 (p). Se sintetizó material particulado el cual se encuentra en su mayoría en aglomeraciones de nanopartículas. Estas aglomeraciones se observan en varios sectores de la muestra.

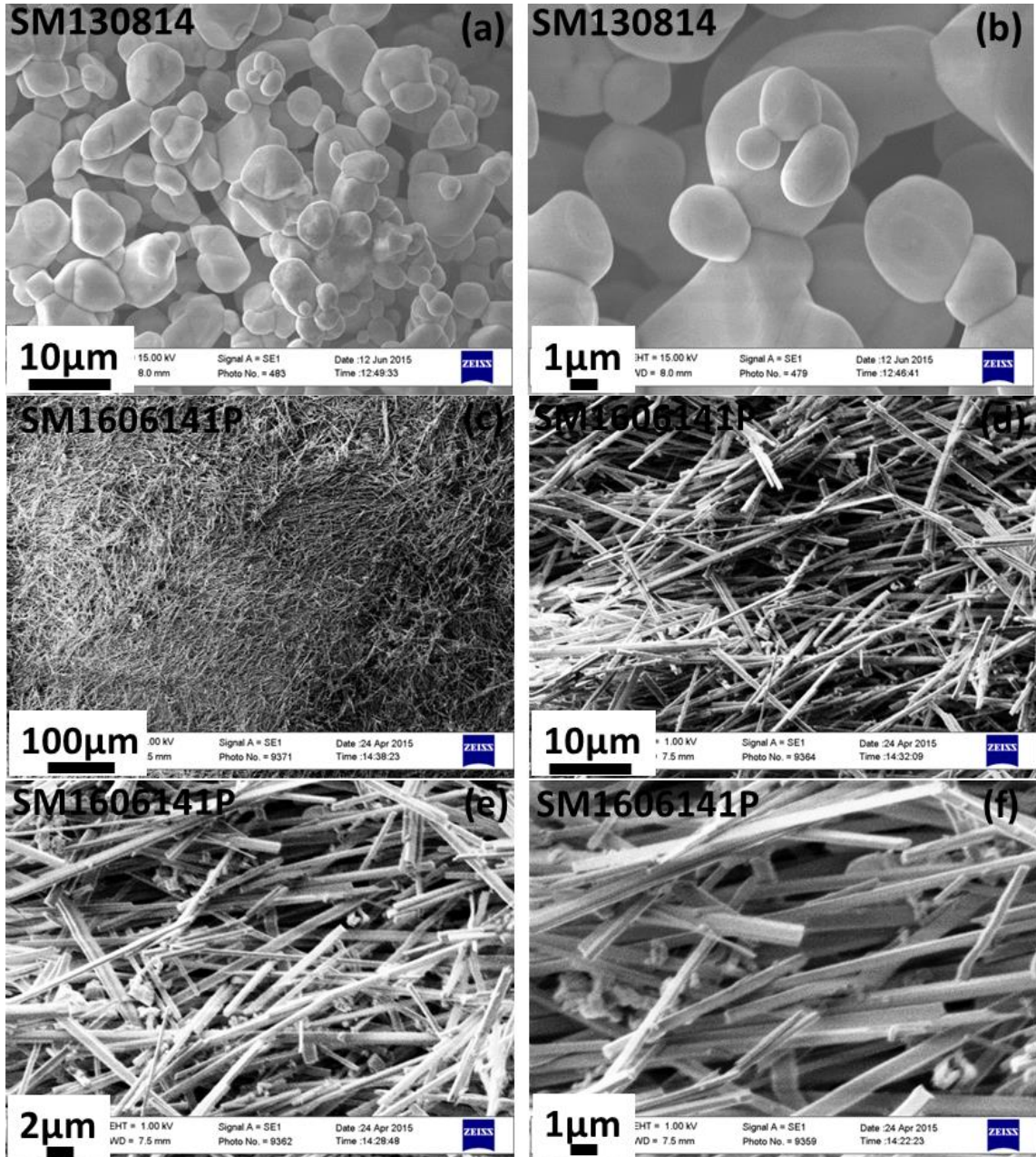
En la muestra SM200614P se sintetizó nanovarillas delgadas del orden de los 150 (nm) de ancho, al mismo tiempo que existe una gran cantidad de nanovarillas con anchos del orden de los 200 (nm), 300(nm), 600 (nm) y 1 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.11 (s). Los largos de las nanovarillas son variados, se encontró nanovarillas con largos en el orden de los 2 ( $\mu\text{m}$ ) como las nanovarillas más cortas, otras con largos del orden de los 10 ( $\mu\text{m}$ ). Se encontró aglomeraciones de nanovarillas de largos 70 ( $\mu\text{m}$ ), 120( $\mu\text{m}$ ) y las más largas encontradas eran del orden de los 140 ( $\mu\text{m}$ ) de largo; figura 4.11 (r). Se sintetizó material particulado que está unido a las nanovarillas. El diámetro de estas nanopartículas es del orden de los 50 (nm).

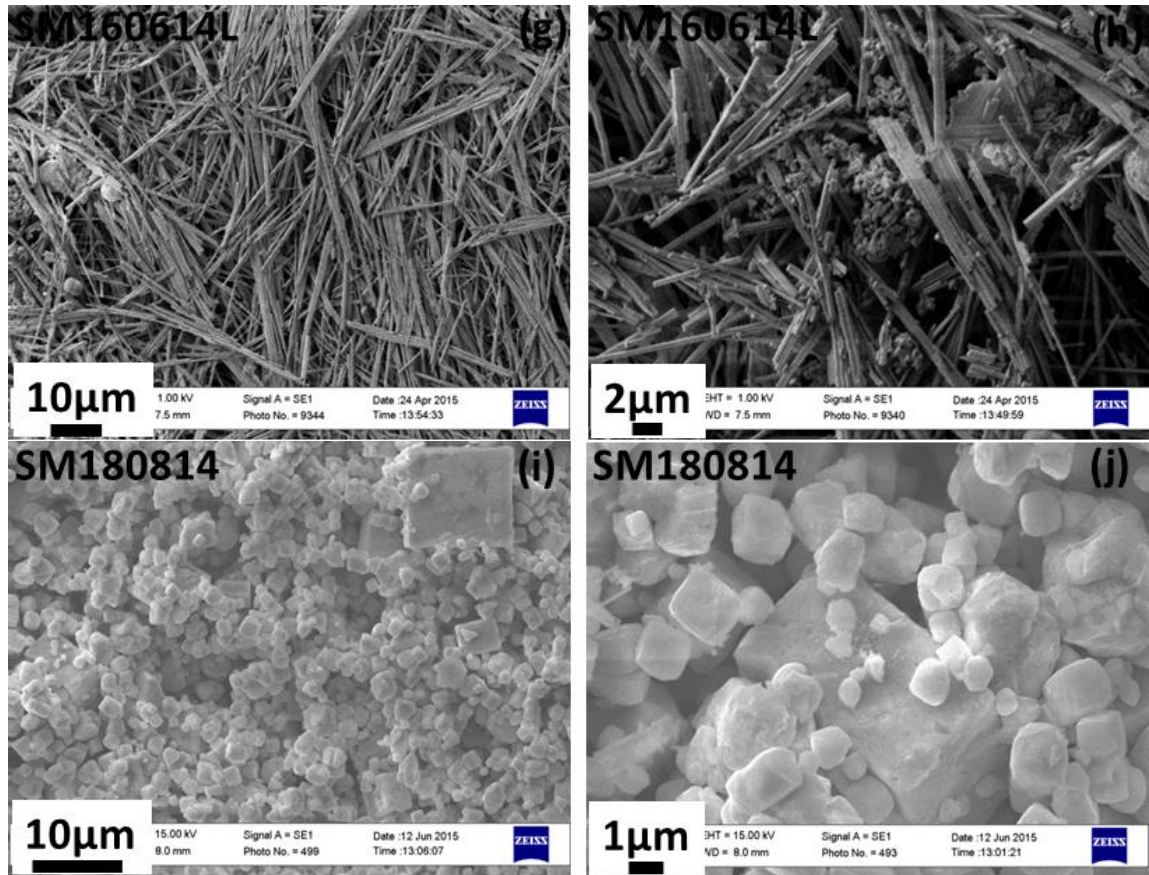
En general el rol del PVP fue de separar las nanovarillas cortas, material particulado y material compactado de las nanovarillas largas. Esto solo se logró en las muestras SM130614L, SM130614P, SM190614L y SM190614P, por lo que la cantidad de PVP que se utiliza para separar las muestras es un factor a considerar. En las muestras SM160614P, SM160614L, SM200614P, y SM200614L el PVP separó las nanovarillas del material particulado, pero no uniformemente como en las otras muestras. Se observa una mezcla de nanovarillas largas y cortas en las 4 muestras, al igual que el material particulado. La muestra que se seguirá caracterizando es la muestra SM130614P, ya que esta no presenta material particulado ni material compactado y existe una mayor homogeneidad en las nanovarillas sintetizadas.



#### 4.12 Variación de pH en muestras con PVP, AgNO<sub>3</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.

La figura 4.12 presenta el resultado de síntesis del set completo





**Figura 4.12:** Imágenes SEM de las muestras: SM130814 con escala de **(a)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(b)** 1 ( $\mu\text{m}$ ), SM160614P con escala de **(c)** 100 ( $\mu\text{m}$ ), **(d)** 10 ( $\mu\text{m}$ ), **(e)** 2 ( $\mu\text{m}$ ) y **(f)** 1 ( $\mu\text{m}$ ), SM160614L con escala de **(g)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(h)** 2 ( $\mu\text{m}$ ) y SM180814 con escala de **(i)** 10 ( $\mu\text{m}$ ) y **(j)** 1 ( $\mu\text{m}$ ).

No se logró sintetizar nanovarillas en la muestra SM130814. Se sintetizó nanopartículas de diversos tamaños, estas van del orden de los 2 ( $\mu\text{m}$ ), 4 ( $\mu\text{m}$ ) y 6 ( $\mu\text{m}$ ) de diámetro; figura 4.12 (b) y nanopartículas más grandes en el orden de los 10 ( $\mu\text{m}$ ) de diámetro; figura 4.12 (a).

En la muestra SM160614P se encontraron nanovarillas con diversos anchos, que van desde los 150 (nm) a los 800 (nm); figura 4.12 (f). Se sintetizó nanovarillas del orden de los 2 ( $\mu\text{m}$ ) a los 10 ( $\mu\text{m}$ ) como se ve en la figura 4.12 (d) y 4.12 (e). Se encontró una gran cantidad de nanovarillas del orden de los 50 ( $\mu\text{m}$ ) y nanovarillas del orden de los 80 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.12 (c).

En la muestra SM160614L se obtuvo una mezcla entre nanovarillas y material compactado; figura 4.12 (h). Las nanovarillas van en el orden de los 1,5 ( $\mu\text{m}$ ) de largo y 300 (nm) de ancho. Se encontró también nanovarillas del orden de los 10 ( $\mu\text{m}$ ) de largo y 50 ( $\mu\text{m}$ ) de largo; figura 4.12 (g). Las nanovarillas más largas encontradas en esta muestra son del orden de los 150

( $\mu\text{m}$ ) de largo. Se encontraron partículas esféricas con diámetros de 5 ( $\mu\text{m}$ ) en la muestra como material compactado.

En la muestra SM180814 no se sintetizó nanovarillas pero sí se sintetizó nanocubos y nanopartículas. Las nanopartículas son del orden de los 40 (nm) de diámetro, los nanocubos más pequeños miden aproximadamente 800 (nm) de ancho. También se sintetizó nanocubos con anchos promedio de 1 ( $\mu\text{m}$ ), 2 ( $\mu\text{m}$ ) y 5 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.12 (j). Los nanocubos más grandes tienen un ancho del orden de los 10 ( $\mu\text{m}$ ); figura 4.12 (i).

En conclusión, se puede decir que modificar el pH en muestras con PVP,  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  no da como resultado nanovarillas. Por lo tanto, para obtener nanovarillas es mejor es trabajar sin modificar el pH. Aunque la mejor muestra del set es SM160614P, no se le realizaron las otras caracterizaciones, debido a que se repite en el set anterior y no es mejor que la muestra SM130614P del set anterior.

#### **4.13 Mejores muestras**

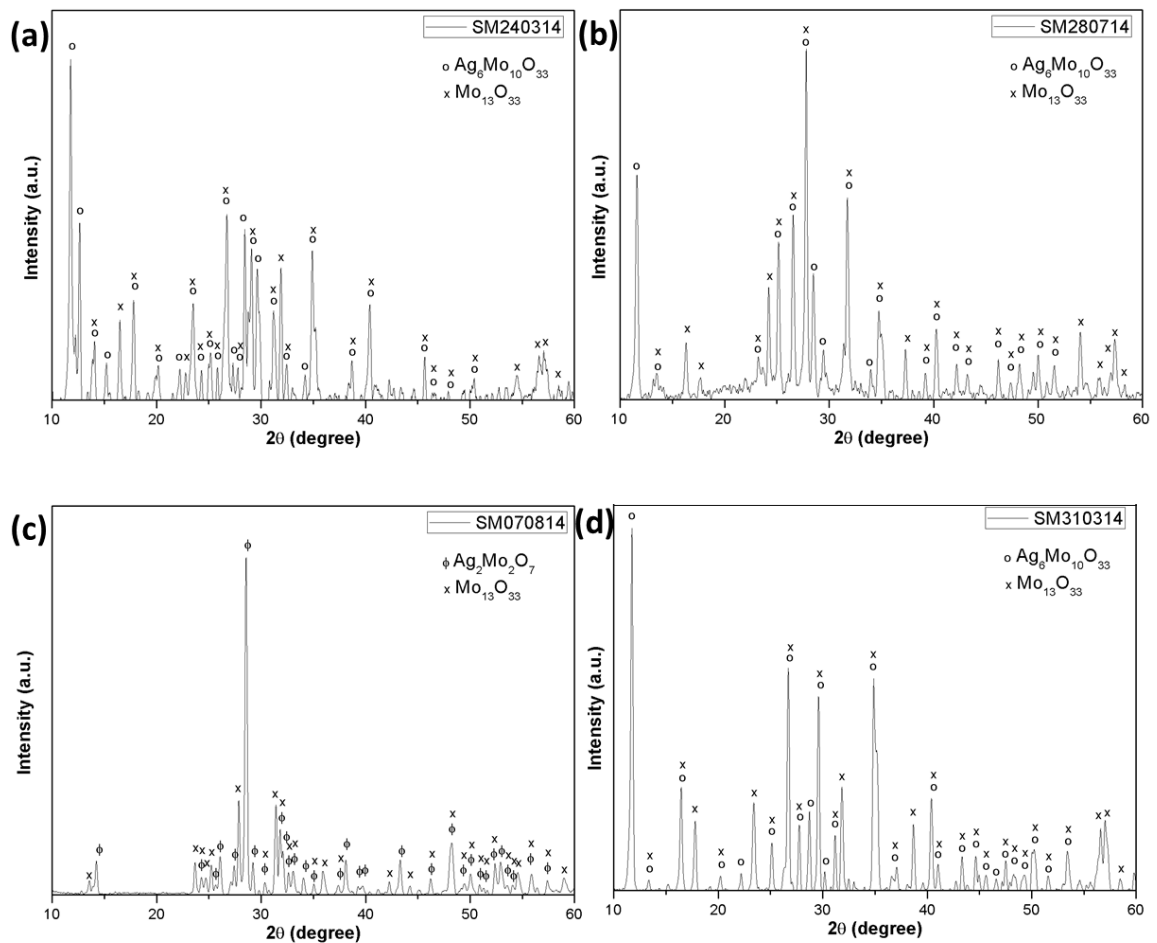
Las muestras que se seleccionaron para realizar las caracterizaciones VSM y XRD son: SM240314, SM280714, SM070814, SM310314, SM010714, SMMWRGO011014, SM290114, SM290514 y SM130614P. Todas estas muestras son las con mayor largo y homogeneidad de sus sets de experimentos.

Los resultados obtenidos nos muestran que los parámetros que se eligen en la síntesis de las nanovarillas de molibdato de plata, tienen repercusión en las características estructurales de estas, ya sean en los largos, formas, síntesis de óxidos, entre otras.

## 5 Análisis estructural.

En el siguiente análisis se mostraran los resultados obtenidos de la caracterización XRD. Para esto se utilizó el difractómetro de rayos X Shimadzu XRD 6000 controlado por el software XRD-6000 con radiación  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  de Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). El rango de barrido de ángulo  $2\theta$ :  $10^\circ$  a  $90^\circ$  con pasos de  $0,02^\circ$  y con 1 segundo de exposición.

Las muestras a las que se le realizo esta caracterización son las mejores muestras de cada set. La figura 5.1 muestra los resultados de las mediciones XRD de muestras seleccionadas



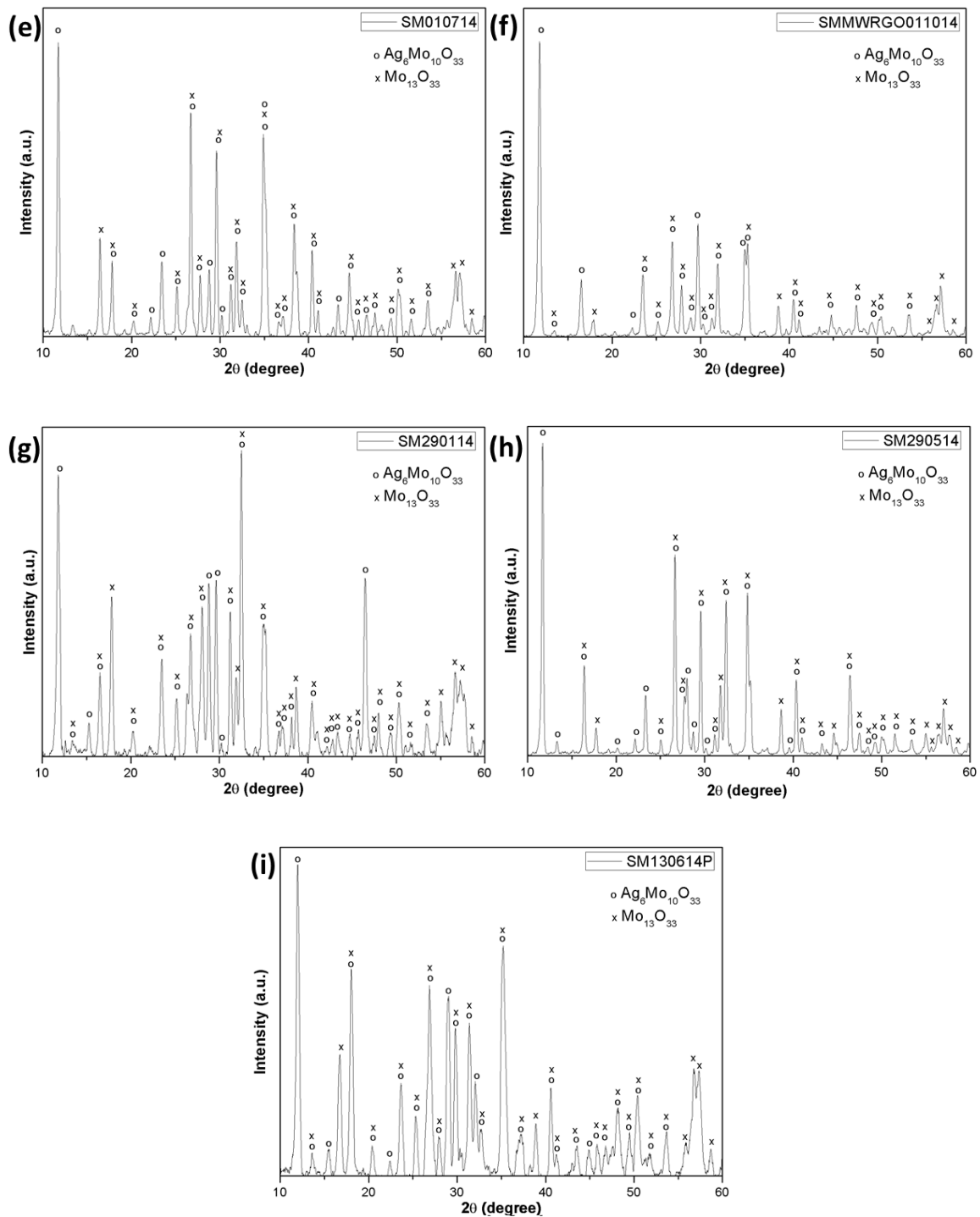


Figura 5.1: XRD de las muestras: (a) SM240314, (b) SM280714, (c) SM070814, (d) SM310314, (e) SM010714, (f) SMMWRGO011014, (g) SM290114, (h) SM290514 e (i) SM130614P.

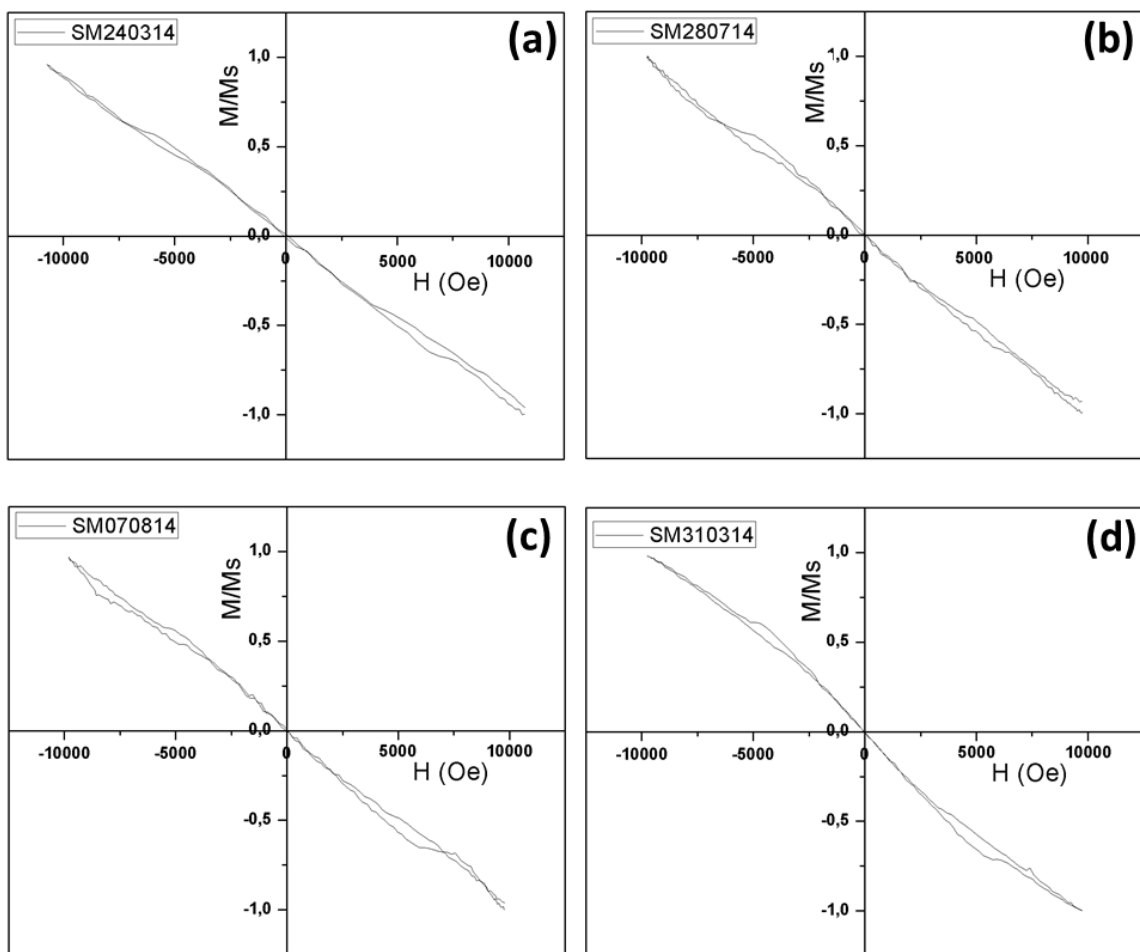
Como se ve en la figura 6.1 se logró sintetizar 2 fases del molibdato de plata. La fase de las muestras (a), (b), (d), (e), (f), (g), (h) e (i) fue  $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$  (JCPDS Card: 72-1689,  $a=7.59$ ,  $b=8.31$ ,  $c=11.42$ ,  $\alpha=82.6$ ,  $\beta=102.9$ ,  $\gamma=106.48$ ) con estructura triclinica y para la muestra (c) la fase sintetizada fue de  $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (JCPDS Card: 075-1505,  $a=6.095$ ,  $b=7.501$ ,  $c=7.681$ ,  $\alpha=110.4$ ,  $\beta=93.3$ ,  $\gamma=13.58$ ) con estructura triclinica. En todas las muestras también se sintetizo una fase de óxido de molibdato, la cual fue  $\text{Mo}_{13}\text{O}_{33}$  (JCPDS Card: 82-1930,  $a=3.81$ ,  $b=11.28$ ,  $c=14.97$ ,  $\alpha=94.03$ ,  $\beta=97.32$ ,  $\gamma=99.74$ ) con estructura triclinica.

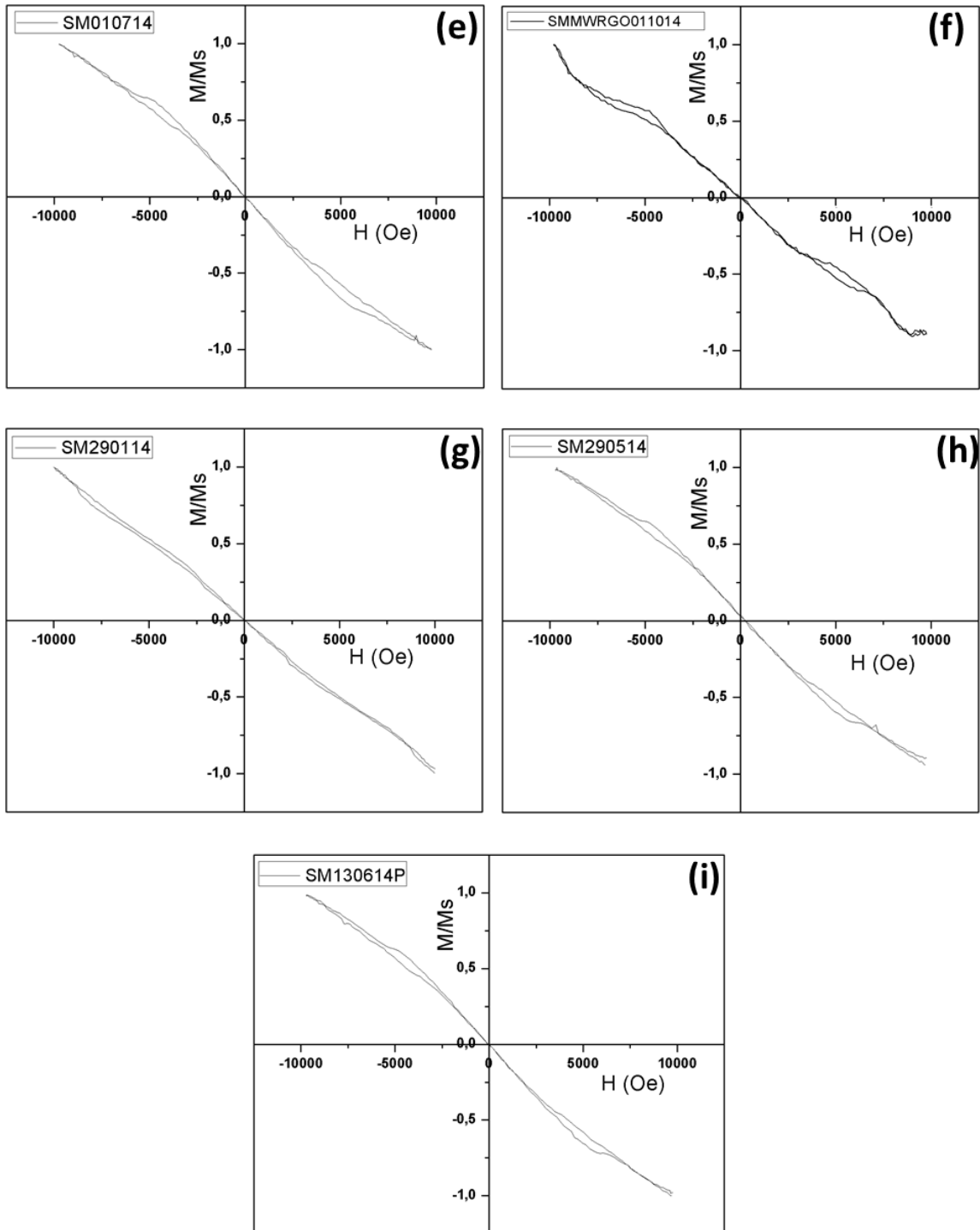
El que se sintetizo la misma fase de molibdato de plata en 8 de las 9 muestras fue debido a que la diferencia entre las concentraciones molares de  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  fue similar en la síntesis, lo que quiere decir que para las 8 muestras la diferencia entre la cantidad del anión  $\text{Ag}^+_{(q)}$  y del catión  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}_{(q)}$  fue tan grande que prefiere formar una fase de molibdato de plata donde pueda utilizar gran cantidad de Mo, a diferencia con la muestra SM070814 donde la fase que se sintetizo no requiere tantas partículas de Mo y la diferencia entre la cantidad de aniones  $\text{Ag}^+_{(q)}$  y cationes  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}_{(q)}$  es inferior al de las otras muestras.

La síntesis de la fase del óxido de molibdato para efectos de esta tesis no es relévate, debido a que no se buscaba sintetizar fases puras. Si se hubiese querido sintetizar solo fases puras de molibdato de plata se tuvo que haber trabajado con concentraciones más específicas de  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

## 6 Análisis magnético

En el siguiente análisis se mostraran los resultados obtenidos de la caracterización magnética mediante VSM. Esta caracterización se realizó utilizando el VSM del laboratorio de magnetismo del departamento de física (Espejo, 2014). Se hizo un barrido de los -10.000 (Oe) hasta los 10.000 en ambas direcciones, con un paso de 200 (Oe). Las muestras a las que se le realizó esta caracterización son las mejores muestras de cada set. La figura 6.1 muestra los resultados de las mediciones VSM de las muestras seleccionadas

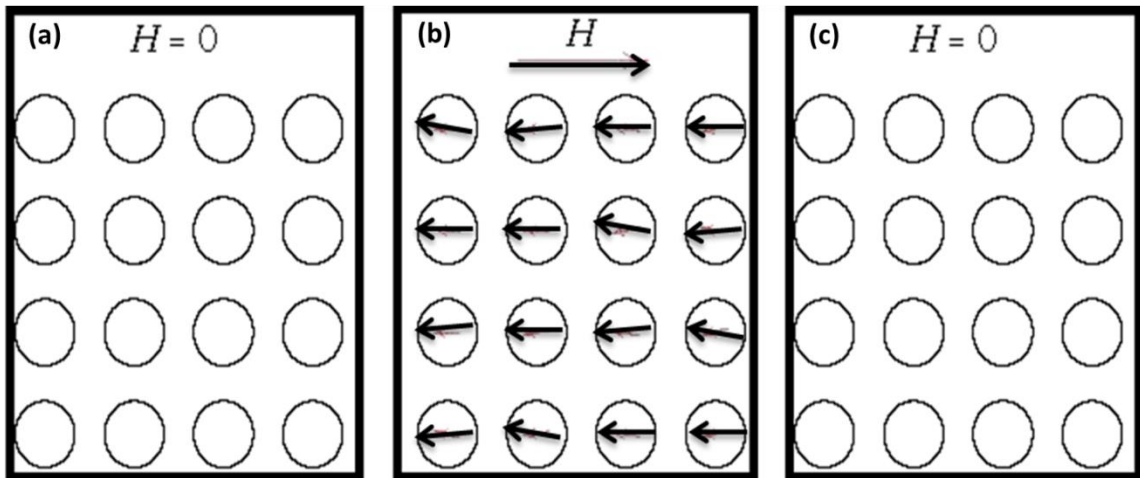




**Figura 6.1:** Caracterización de las muestras: (a) SM240314, (b) SM280714, (c) SM070814, (d) SM310314, (e) SM010714, (f) SMMWRGO011014, (g) SM290114, (h) SM290514 e (i) SM130614P.



Como ven en la figura 6.1 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i) todas las muestras muestran un comportamiento diamagnético. La figura 6.2 ejemplifica un material diamagnético el cual no está siendo afectado por campos magnéticos (a) y como se comporta cuando es afectado por uno (b)



**Figura 6.2:** material diamagnético: **(a)** sin campo magnético externo, **(b)** con campo magnético externo y **(c)** sin campo magnético externo.

El diamagnetismo es una propiedad que tienen los materiales de repeler los campos magnéticos externo. Todos los materiales presentan este tipo de magnetización, pero si los materiales pero si los átomos del material presentan un momento magnético neto ocurre el caso del paramagnetismo o ferromagnetismo (los spins se alinean en la misma dirección del campo magnético). Si el campo magnético externo cesa, las propiedades magnéticas no las mantiene a diferencia de los materiales ferromagnéticos; figura 6.2 (c), estos quedan con una magnetización remanente. Muchos elementos presentan este comportamiento, como por ejemplo: el cobre, hidrogeno, helio, los gases nobles, oro, plata entre otros.

Se aprecia también en todas las muestras una separación en las curvas. Algunas en los  $\pm 2500$  (Oe) a hasta  $\pm 7500$  (Oe) aproximadamente para las muestras (b), (d), (f) y (j), y otra separación de las curva  $\pm 2500$  (Oe) a los  $\pm 10000$  (Oe) aproximadamente para las muestras (a), (c), (e), (g) e (i), esto se debe a que las magnetización de las muestras es tan pequeña que al VSM le es difícil medir, puesto que no está configurada para mediciones de materiales paramagnéticos, por lo que no se debe tomar en cuenta estas separaciones.

## 7 Análisis y conclusión

### 7.1 Síntesis y caracterización estructural

Se obtuvo nanovarillas de molibdato de plata utilizando el método hidrotermal de manera exitosa. La forma y los largos de estas dependen de los parámetros que se utilizan en la síntesis, dando como resultados más relevantes: nanovarillas largas y angostas, material particulado, bulk, nanovarillas con formación de broom. Como parámetros de estudio se modificó: concentración molar de  $\text{AgNO}_3$ , concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  y la temperatura que se utiliza en el horno. Además de la mezcla con otros reactantes y solventes extras como: PVP, nanomateriales de carbono,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  y  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ .

El mejor resultado en la síntesis de nanovarillas de molibdato de plata, sin la utilización de reactantes extras fue, el de la muestra SM280714. En esta muestra se encontró las nanovarillas más largas y con la mayor homogeneidad. Los parámetros para la síntesis de esta muestra fueron:

- Concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  0.075 (M), disueltos en 15 (ml) de agua destilada.
- Concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  0.075 (M), disueltos en 15 (ml) de agua destilada.
- Tiempo en el horno 12 horas.
- Temperatura del horno 150 (°C).

Otro parámetro importante en la síntesis de las nanovarillas, Es la temperatura del horno a la cual se exponen las muestras. Este proceso es de importancia, debido a que las nanovarillas sólo aparecen cuando la solución es calentada a determinadas temperaturas. Los resultados obtenidos nos dicen que desde los 100 (°C) se obtienen nanovarillas en gran cantidad, pero a los 150 (°C) es la temperatura donde se logra sintetizar las nanovarillas de molibdato de plata más largas y homogéneas.

En el caso de la síntesis con reactantes extras, los resultados son variados. Se logró sintetizar nanovarillas largas y homogéneas utilizando  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , PVP y nanomateriales de carbono, pero no así utilizando  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ .

Para los casos donde se utilizó  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , se concluye que lo mejor es no utilizar este solvente, debido a que la síntesis de las nanovarillas se ve interrumpida; además, en la mayoría de las muestras se sintetizó una gran cantidad de nanopartículas, llegando a sintetizar sólo nanopartículas y no nanovarillas.

El uso de nanopartículas de carbono no dificultó la síntesis de las nanovarillas, pero tampoco la mejoró circunstancialmente. Como se mencionó anteriormente, la cantidad de nanomaterial de carbono que se utilizó fue menor en comparación a  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , pero esto no fue impedimento para que en la muestra SMMWRGO011014 se sintetizaran las nanovarillas más largas de ese set. Por lo que el uso de MWRGO en la síntesis ayudó a la obtención de nanovarillas más largas. Se propone como trabajo a futuro el estudio de esta combinación de reactantes.

En el caso de la utilización de PVP se obtuvieron diversos resultados y conclusiones; pH, cantidad y concentración.

En la variación del pH se concluyó que lo mejor es no modificarlo. Al modificarlo no se logra sintetizar nanovarillas de molibdato de plata y sólo se obtiene nanopartículas.

En el estudio de la cantidad de PVP, se obtuvo como resultado que el uso de PVP influye en el largo de las nanovarillas. Se concluyó que para obtener mejores resultados se debe utilizar una concentración molar de PVP de 0.010 (M) disuelto en 15 (ml) de agua destilada, esto debido a que el largo de las nanovarillas es superior al de la síntesis sin PVP para la concentración de  $\text{AgNO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  que se utilizó. Por otro lado, al usar grandes cantidades de PVP no se obtienen nanovarillas y se sintetiza material particulado. En lo que a cantidad respecta, la utilización de PVP debe ser de 0.010 (M) disuelto en 2.5 (ml) de agua destilada para obtener los mejores resultados.

En el estudio de la Concentración Molar de PVP se obtuvo resultados muy interesantes. El rol del PVP en todas las muestras de este set fue separar las nanovarillas más largas de las nanovarillas más cortas y el material bulk. Si bien este fenómeno se repitió en todas las muestras del set, no ocurrió con la misma efectividad en todas estas. La mejor muestra de este set fue SM130614P, de la que se obtuvo las nanovarillas más largas y homogéneas en comparación a todas las muestras donde se utilizó PVP como reactantes. Los parámetros para la síntesis de esta muestra fueron:

- Concentración molar de  $\text{AgNO}_3$  0.025 (M), disueltos en 15 (ml) de agua destilada.
- Concentración molar de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  0.075 (M), disueltos en 15 (ml) de agua destilada.
- Concentración molar de PVP 0.025 (M), disueltos en 2.5 (ml) de agua destilada.
- Tiempo en el horno 12 horas.
- Temperatura del horno 150 (°C).

Por último, en el estudio sobre uso de  $C_2H_6O_2$  se concluye que: al utilizar este reactante, no sólo ocurre la síntesis nanovarillas más largas y homogéneas, sino además no se sintetiza material del tipo bulk. La mejor muestra de este set fue la muestra SM010714, en la cual se sintetizó nanovarillas entrelazadas, lo que hizo imposible su medición. No obstante, se logró identificar algunas donde los largos superaban los 90 ( $\mu m$ ). Los parámetros para la síntesis de esta muestra fueron:

- Concentración molar de  $AgNO_3$  0.075 (M), disueltos en 15 (ml) de agua destilada.
- Concentración molar de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  0.075 (M), disueltos en 15 (ml) de agua destilada.
- Volumen de  $C_2H_6O_2$  10 (ml).
- Tiempo en el horno 12 horas.
- Temperatura del horno 150 ( $^{\circ}C$ ).

## 7.2 Caracterización estructural.

En esta caracterización se concluyó que se sintetizó 2 fases de molibdato de plata  $Ag_6Mo_{10}O_{33}$  (JCPDS Card: 072-1689) en casi todas las muestras y  $Ag_2Mo_2O_7$  (JCPDS Card: 075-1505) en la muestra SM070814. Además, en todas las muestras se sintetizó óxido de molibdato  $Mo_{13}O_{33}$  (JCPDS Card: 082-1930). Esto no influye en los objetivos de esta tesis, debido a que no se buscaba sintetizar una fase pura, sino más bien se deseaba obtener las nanovarillas más largas.

## 7.3 Caracterización Magnética

Esta caracterización no entrega grandes resultados, debido a que todas las muestras medidas tienen un comportamiento diamagnético. Esto quiere decir que las muestras se magnetizan débilmente en el sentido opuesto al campo magnético en el que se ven rodeadas. Por otra parte, como se mencionó anteriormente, el hecho que los gráficos presenten una separación en las curvas, se debe exclusivamente al ruido del medidor, ya que este tiene no mide bien las repuestas de materiales paramagnéticos y diamagnéticos por las señales débiles que envían las muestras al ser afectadas por campos magnéticos.

#### **7.4 Conclusiones finales.**

Se logró cumplir con todos los objetivos planteados de esta tesis. Se logró la síntesis de nanovarillas de molibdato de plata utilizando el método hidrotermal, obteniendo en varios casos nanovarillas largas y homogéneas.

Se estudió además los efectos de los parámetros efectivos en el largo de las nanovarillas, entendiendo cuales son los parámetros más importantes en la síntesis de las nanovarillas de molibdato de plata. Además se caracterizó a las mejores muestras de cada set de experimentos obteniendo imágenes SEM, caracterización magnética y morfológica.

Con los resultados obtenidos se plantea para trabajos posteriores, la caracterización óptica de las muestras y la caracterización fotoeléctrica. Como aplicación de estudio se propone la utilización de estas muestras en celdas solares del tipo DSSC y en celdas fotoelectroquímicas, considerando los resultados fotoeléctricos citados.

## Referencias bibliográficas

- Arora, A. K. (2012). behavior of silver molybdate at high pressure. *Journal of Solid State Chemistry*, 391-397.
- Bao, Z. Y. (2013). In situ and room-temperature synthesis of ultralong Ag Nanoparticles decorated Ag molybdate nanowire as high-sensitivity SERS substrates. *Applied Surface Science*, 404-410.
- Brechignac C. (2004). *CHem. Phys*, 9617.
- Cheng, L. (2009). Photoswitches of One-Dimensional Ag<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> (M=Cr, Mo and W). *J. Phys. Chem.*, 1764-1768.
- Cui, X. (2008). Synthesis and characterization of silver molybdate nanowires, nanorods and multipods. *Bull. Mater. Sec.*, 218-223.
- Ehrenberg. (1997). *J. Phys. Condens. Matter*, 3189.
- Feng, M. (s.f.). Ultralong Silver Trymolybdate Nanowires: Synthesis, Phase Transformation, Stability and Their Phtocatalytic, optical and Electrical Properties. *American Chemical Society*, 6726-6735.
- Gulbinski. (2003). *B Wear*, 129.
- Juarez, J. (2008). Reduction Kinetics of Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> by Hydrogen. *Metallurgical and Material transactions B*, 1764-1768.
- Kozma. (2002). *Radiat. Phys. Chem.* 127.
- Nagaraju, G. (2008). Synthesis and charecterization of silver molybdate nanowires, nanorods and multipods. *Bull. Mater. Sci.*, 367-371.
- Piña, A. P. (2014). *Caracterizacion angular de arreglos de nano hilos magneticos*. Santiago de Chile.
- Qu. (2000). *Sens. Acuators B*, 76.
- Quian, L. Z. (2013). Microwave-assisted by hydrothermal synthesis of cube-like Ag-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> whit visible light photocatalyc activity. *Science China*, 443-450.
- Singh, D. P. (2012). Broom-like and flower like heterostructures of silver molybdate through ph controlled self assambly. *J. Nanopart Res*, 781.
- Uiter, V. (1962). *J. Appl. Phys*, 2908.

Wang. (1994). J. Phys. Rev B. 10356.

Wang, Y. (2012). Silver-molybdate electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 171-174.

ZhaoQian, L. (2013). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of cube-like Ag-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> with visible-light photocatalytic activity. *Science China*, 443-450.