



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Aspectos químicos de la preparación de nanopartículas de
oro y su deposición en ZrO_2 nanoestructurado**

Tesis que presenta
Miriam Soriano Santiago

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias (Química)

Dr. Antonio Campero Celis
Asesor

Dra. Iris N. Serratos Álvarez
Co-asesora

Ciudad de México, junio 2018

“Nuestra sociedad, en la que reina un urgente deseo de riquezas y lujos, no entiende el valor de la ciencia. No se da cuenta de que la ciencia es una de las partes más preciosas de su patrimonio moral. Ni ha asumido de modo suficiente el hecho de que la ciencia está en la base de todo el progreso que aligera la carga de la vida y disminuye su sufrimiento.”

Marie Curie

A mis padres Abel y María Isabel

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Metropolitana por ser mi alma mater y por abrirme sus puertas cuando más lo necesité.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca recibida, a través del convenio No. (CVU/Becario): 739075/596722 para el desarrollo de esta tesis, ya que la Maestría en Ciencias (Química), pertenece a su Padrón Nacional de Posgrados de Calidad.

A la M. en Q. Ana María Soto Estrada por compartir sus conocimientos y experiencias, por apoyarme siempre y por permitirme participar en su proyecto de investigación: sin ella, este trabajo de tesis no se habría realizado. A la Dra. Iris N. Serratos Álvarez por su confianza, por su apoyo y por ser tan comprometida con su trabajo. Al Dr. Antonio Campero por su solidaridad y por sus conocimientos para la realización de este trabajo. Al Dr. Enrique Barrera por el apoyo brindado. Al Físico Josué Esau Romero Ibarra por el uso del Microscopio Electrónico del Instituto de Materiales de la UNAM. Al Ingeniero Ricardo Rosas por las mediciones de DRX en el LDRX (T-128) de la UAM-I. Al Dr. Federico González de la UAM-I y a Manuel Aguilar Franco del Instituto de Física, UNAM por los refinamientos de los difractogramas de Rayos-X.

Especialmente, a mis padres Abel Soriano Ramírez y María Isabel Santiago Cruz por apoyarme en todo momento, por darme fuerza para no rendirme y por haberme dado lo mejor de la vida: amor y educación.

A José Luis Campillo López, por caminar junto a mí, por apoyarme y sostenerme entre sus brazos en esos días en los que la vida nos pone pruebas difíciles y las cosas no van como uno quiere.

Finalmente, pero no menos importante, a mis familiares y amigos (ellos saben quiénes son), por entenderme, por considerarme y por estar orgullosos de mí.

ÍNDICE GENERAL

ABREVIATURAS.....	xii
RESUMEN	xiv
I. INTRODUCCIÓN	15
1.1 Nanopartículas de oro	16
1.2 Óxido de circonio.....	20
1.3 Nanopartículas de oro, óxido de circonio y métodos de síntesis.....	23
II. OBJETIVOS	25
2. 1 Objetivo general.....	25
2.2 Objetivos particulares	25
III. MÉTODOS.....	26
3.1 Técnicas de caracterización	26
3.1.1 Análisis Térmico (AT), Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	26
3.1.2 Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR).....	27
3.1.3 Difracción de Rayos-X de polvos.....	28
3.1.4 Espectro de emisión UV-Vis.....	29
3.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión	29
IV. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES.....	31
4.1 Síntesis de óxido de circonio <i>monoclínico</i> nanoestructurado y obtención del material NPsAu/ <i>m</i> -ZrO ₂	31
4.1.1 Síntesis de <i>m</i> -ZrO ₂ nanoestructurado	31
4.1.2 Obtención de la solución de NPsAu	31

4.1.3 Obtención del material NPsAu/ <i>m</i> -ZrO ₂	32
4.2 Síntesis de óxido de circonio <i>tetragonal</i> estabilizado con óxido de itrio y obtención del material NPsAu/ <i>t</i> -ZrO ₂	33
4.2.1 Síntesis del Y(O ₂ CCF ₃) ₃	33
4.2.2 Síntesis de <i>t</i> -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ nanoestructurado	33
4.2.3 Obtención del material NPsAu/ <i>t</i> -ZrO ₂	34
4.3 Síntesis de óxido de circonio <i>cúbico</i> estabilizado con óxido de itrio y obtención del material con NPsAu/ <i>c</i> -ZrO ₂	35
4.3.1 Síntesis de <i>c</i> -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ nanoestructurado	35
4.3.2 Obtención del material NPsAu/ <i>c</i> -ZrO ₂	35
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1 Óxido de circonio <i>monoclínico</i> nanoestructurado.....	37
5.1.1 Espectro Infrarrojo de ZrO(OH) ₂	37
5.1.2 Análisis Térmico del ZrO(OH) ₂	39
5.1.3 Espectro Infrarrojo de <i>m</i> -ZrO ₂	40
5.1.4 Análisis de Rayos-X de polvos de <i>m</i> -ZrO ₂ puro	41
5.2 Nanopartículas de oro	42
5.2.1 Solución de las NPsAu.....	42
5.2.2 Espectro de emisión UV-Vis de las NPsAu	43
5.3 Material NPsAu/ <i>m</i> -ZrO ₂	44
5.3.1 Microscopia Electrónica de Transmisión de NPsAu/ <i>m</i> -ZrO ₂	44
5.4 Óxido de circonio <i>tetragonal</i> estabilizado con óxido de itrio	47
5.4.1 Espectro Infrarrojo de ZrO(OH) ₂ -Y(OH) ₃	47
5.4.2 Análisis Térmico del hidróxido mixto ZrO(OH) ₂ -Y(OH) ₃	49
5.4.3 Espectro Infrarrojo de <i>t</i> -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	51

5.4.4	Análisis de Rayos-X de polvos de $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	52
5.5	Material NPsAu/ $t\text{-ZrO}_2$	54
5.5.1	Microscopia Electrónica de Transmisión del material NPsAu/ $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	54
5.6	Óxido de circonio <i>cúbico</i> estabilizado con óxido de itrio.....	57
5.6.1	Espectro Infrarrojo de $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$	57
5.6.2	Análisis Térmico del hidróxido mixto $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$	59
5.6.3	Espectro Infrarrojo de $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	60
5.6.4	Análisis de Rayos-X de polvos de $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	61
5.7	Material NPsAu/ $c\text{-ZrO}_2$	62
5.7.1	Microscopia Electrónica de Transmisión del material NPsAu/ $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	62
VI.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	65
6.1	Conclusiones	65
6.2	Perspectivas	66
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Red de Bravais cúbica centrada en las caras, FCC.....	16
Figura 2. Soluciones acuosas de las nanopartículas esféricas de oro de diferente tamaño aproximado: (a) anaranjado: 2-5 nm, (b) rojo: 10 nm y (c) púrpura: 20 nm, preparadas en el Laboratorio de Química Inorgánica.....	17
Figura 3. Banda de “plasmón de superficie” (Imagen tomada y modificada de la referencia Yeh et al., 2012).	18
Figura 4. Ejemplo de una partícula coloidal cargada negativamente y estabilizada por iones de carga positiva que, forman la capa fija (Capa de Stern) y la capa difusa (Imagen tomada de la referencia Zeta-Meter, Inc.).....	19
Figura 5. Efecto Tyndall en una solución de NPsAu preparada en nuestro laboratorio.	20
Figura 6. Diagrama de fases de ZrO_2 - Y_2O_3 , donde M, T y C se refiere a las formas polimorfas de circonio, y sus soluciones sólidas, ss. Y es itrio, Y_2O_3 , (Imagen tomada de la referencia West, 2014).	22
Figura 7. Espectro Infrarrojo de $ZrO(OH)_2$	38
Figura 8. Termograma del $ZrO(OH)_2$	39
Figura 9. Espectro Infrarrojo de m- ZrO_2 , tratado térmicamente a 800 °C por 6 horas.....	40
Figura 10. Difractograma de Rayos-X de polvos de m- ZrO_2	41
Figura 11. Refinamiento de la fase monoclinica de m- ZrO_2	41
Figura 12. Solución acuosa de las NPsAu.....	42
Figura 13. Espectro de emisión UV-Vis de las NPsAu.	43
Figura 14. Contraste Z de la muestra de 8% NPsAu/m- ZrO_2	44
Figura 15. NPsAu de 2-3.3 nm, en el soporte de m- ZrO_2 nanoestructurado.	45

Figura 16. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPsAu/m-ZrO ₂ , mostrando planos cristalinos del soporte.	45
Figura 17. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPsAu/m-ZrO ₂ , donde se muestran distancias interplanares del ZrO ₂ y de Au.....	46
Figura 18. Espectro Infrarrojo de ZrO(OH) ₂ -Y(OH) ₃ con: (a) 3%, (b) 5% y (c) 10% de Y(O ₂ CCF ₃) ₃	¡Error! Marcador no definido.
Figura 19. Análisis Térmico TGA/DTA del ZrO(OH) ₂ -Y(OH) ₃ con: (a) 3%, (b) 5% y (c) 10% de Y(O ₂ CCF ₃) ₃	50
Figura 20. Espectro Infrarrojo de t-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ con: (a) 3%, (b) 5% y (c) 10% en mol de Y(O ₂ CCF ₃) ₃ , tratados térmicamente a 500 °C por 6 horas en aire.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 21. Difractograma de Rayos-X de polvos de las tres muestras de t-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	52
Figura 22. Difractograma de Rayos-X de polvos de la muestra con 10 % en mol de Y(O ₂ CCF ₃) ₃	53
Figura 23. Refinamiento de la fase tetragonal de ZrO ₂	53
Figura 24. Contraste Z de la muestra NPsAu/t-ZrO ₂ que contiene 8 % en mol de NPsAu.....	54
Figura 25. NPsAu de 1.6-3.71 nm, en el soporte de t-ZrO ₂ nanoestructurado.....	55
Figura 26. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPsAu/t-ZrO ₂ , donde se muestra la distancia interplanar del ZrO ₂	56
Figura 27. Espectro Infrarrojo de ZrO(OH) ₂ -Y(OH) ₃ usando 32 % en mol de Y(O ₂ CCF ₃) ₃	58
Figura 28. Análisis Térmico TGA/DTA del ZrO(OH) ₂ -Y(OH) ₃	59
Figura 29. Espectro Infrarrojo de c-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ , tratado térmicamente a 800 °C por 9 horas en aire.	60
Figura 30. Refinamiento tipo Rietveld del difractograma de c-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	61

Figura 31. Imagen de TEM donde se observan planos cristalinos del material NPsAu/c-ZrO ₂ nanoestructurado.....	62
Figura 32. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPsAu/c-ZrO ₂ , donde se muestra la distancia interplanar del ZrO ₂	63
Figura 33. NPsAu de 2.01 a 3.61 nm, en el soporte de c-ZrO ₂ nanoestructurado.....	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fases cristalinas características del ZrO ₂	21
--	----

ABREVIATURAS

AT	Análisis Térmico
C₆H₈O₆	Ácido ascórbico
CO	Monóxido de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
Co₃O₄	Óxido de cobalto
c-ZrO₂	Óxido de circonio <i>cúbico</i>
c-ZrO₂-Y₂O₃	Óxido de circonio <i>cúbico</i> estabilizado con óxido de itrio
DTA	Análisis Térmico Diferencial (<i>Differential thermal analysis</i> , DTA, por sus siglas en inglés)
FCC	<i>Cúbica</i> centrada en las caras (<i>Face centered cubic</i> , FCC, por sus siglas en inglés)
Fe₂O₃	Óxido de hierro
FTIR	Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> , FTIR, por sus siglas en inglés)
γ	Gamma
H[AuCl₄]	Ácido tetracloroaúrico
m-ZrO₂	Óxido de circonio <i>monoclínico</i>
NaBH₄	Borohidruro de sodio
Na₃C₆H₅O₇	Citrato de sodio
NH₃(ac)	Amoniaco acuoso
NiO	Óxido de níquel
NPsAu	Nanopartículas de oro
NPsAu/ZrO₂	Nanopartículas de oro depositadas en óxido de circonio
NPsAu/c-ZrO₂	Nanopartículas de oro depositadas en óxido de circonio <i>cúbico</i>
NPsAu/m-ZrO₂	Nanopartículas de oro depositadas en óxido de circonio <i>monoclínico</i>

NPsAu/<i>t</i>-ZrO₂	Nanopartículas de oro depositadas en óxido de circonio <i>tetragonal</i>
SiO₂	Óxido de silicio
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>Transmission electron microscopy</i> , TEM, por sus siglas en inglés)
TGA	Análisis Térmico Gravimétrico (<i>Thermogravimetric analysis</i> , TGA, por sus siglas en inglés)
TiO₂	Óxido de titanio
<i>t</i>-ZrO₂	Óxido de circonio <i>tetragonal</i>
<i>t</i>-ZrO₂-Y₂O₃	Óxido de circonio <i>tetragonal</i> estabilizado con óxido de itrio
Y₂O₃	Óxido de itrio
Y(O₂CCF₃)₃	Trifluoroacetato de itrio(III)
ZrO(OH)₂	Oxihidróxido de circonio
ZrO₂	Óxido de circonio
ZrO(NO₃)₂	Nitrato de oxircirconio

RESUMEN

En este trabajo se realizó la deposición de nanopartículas de oro (NPsAu) en óxido de circonio nanoestructurado (ZrO_2), en sus tres fases cristalinas características *monoclínica* ($m\text{-ZrO}_2$), *tetragonal* ($t\text{-ZrO}_2$) y *cúbica* ($c\text{-ZrO}_2$), a presión atmosférica. Las dos últimas se estabilizaron con óxido de itrio (Y_2O_3), a partir de la formación del hidróxido mixto ($\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$), para formar la subred de óxido de itrio *in situ*. Comúnmente, estas fases cristalinas se estabilizan con Y_2O_3 , éste se añade durante la reacción de formación del ZrO_2 *tetragonal* o *cúbico*. Para la síntesis de estas dos fases se preparó una sal de itrio con un anión que es una base débil ($\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$), lo que permitió la hidrólisis básica del ion Y^{3+} a baja temperatura. Simultáneamente con la hidrólisis de Zr^{4+} (partiendo del nitrato de oxircirconio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$)), se llevó a cabo la formación del $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$ y posteriormente la formación del Y_2O_3 *in situ*, para estabilizar las estructuras. Respecto a la estructura *monoclínica* se preparó de manera similar a las otras dos estructuras, en ausencia de Y_2O_3 , porque es la estructura estable en medio acuoso a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Cada una de estas fases se caracterizó por diferentes técnicas.

Las nanopartículas de oro se obtuvieron a partir de una solución acuosa de ácido tetracloroaurico ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$) y de hidróxido de sodio (NaOH), a la cual se le añadió amoníaco acuoso ($\text{NH}_{3(\text{ac})}$) con pH básico alto, y a una temperatura de aproximadamente de $10\text{ }^\circ\text{C}$, para reducir al ion Au^{3+} a $\text{Au}_{(\text{s})}$ y estabilizar las NPsAu únicamente con los iones inorgánicos presentes en el medio.

El objetivo de este trabajo fue obtener un material nanoestructurado con una buena distribución homogénea de las NPsAu en el ZrO_2 y observar el efecto de la estructura del soporte en la estabilización de éstas, respecto al crecimiento de la partícula. Es un material con potencial en aplicaciones catalíticas.

I. INTRODUCCIÓN

Desde hace más de cuatro décadas, la comunidad científica ha dirigido notables esfuerzos a la investigación y aplicación de materiales y dispositivos nanoestructurados, debido a que presentan propiedades físicas y químicas de interés científico y tecnológico, encontrando que las propiedades de los materiales se intensifican cuando adquieren tamaño de partícula del orden de nanómetros, o bien, pueden adquirir propiedades que no presentan a escala macroscópica (Daniel y Astruc, 2004).

En este sentido, el estudio de las nanopartículas metálicas como las de oro, plata, cobre y platino, entre otras, ha tenido gran interés desde hace varias décadas, debido a las propiedades que presentan: ópticas, eléctricas, mecánicas, magnéticas y catalíticas (Zhang et al., 2012), teniendo especial atención las nanopartículas de oro, por su aplicación en biología y medicina (Kean y Kean, 2008).

A este respecto, el elemento oro (Au), pertenece al grupo 11/IB de la Tabla Periódica y se encuentra en la tercera serie de transición del bloque-*d*, con un número atómico, $Z=79$, y cuya configuración electrónica de valencia es $5d^{10}6s^1$. Se considera un metal pesado, con la electronegatividad de Pauling más alta, de 2.54, propiedad atómica que permite clasificarlo como un ácido blando, además de su tamaño y carga. Tiene potenciales de reducción estándar altos y positivos, por lo cual presenta una gran estabilidad química y una notable resistencia a la corrosión, así en estado metálico es poco reactivo. Entre sus propiedades físicas presentan un color amarillo brillante, alta ductilidad y maleabilidad (Cotton y Wilkinson, 1986). No es activo químicamente cuando tiene tamaño de partícula macroscópica (del orden de μm), pero cuando su tamaño de partícula es de nanómetros, (1 a 100 nm) se hace activo químicamente y selectivo, en catálisis heterogénea actúa como centro activo en diferentes procesos. (Haruta, 2002). Oro metálico pertenece al sistema cristalino *cúbico*, con una red de Bravais *cúbica* centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés). En la Figura 1 se muestra su celda unitaria.



Figura 1. Red de Bravais *cúbica* centrada en las caras, FCC.

1.1 Nanopartículas de oro

Entre las nanopartículas de mayor interés para su estudio, están las de oro (NPsAu), también llamadas coloides de oro. Estas se conocen desde la antigüedad y se han empleado en ornamentación y en medicina. Actualmente, las NPsAu tienen aplicaciones en varias áreas del conocimiento por su excelente biocompatibilidad y baja toxicidad (Daniel y Astruc, 2004).

Otros aspectos importantes de las NPsAu, es que exhiben diferente tamaño y morfología, y se han funcionalizado (Yeh et al., 2012). El estudio de estas propiedades se ha realizado ampliamente en las NPsAu esféricas, las cuales en solución presentan un intervalo de colores dependiendo de su tamaño, esto es, café, anaranjado, rojo y púrpura (estos tres últimos colores se pueden observar en la Figura 2). Esta característica se debe a una banda de dispersión de la luz visible entre 500-550 nm (Jain et al., 2006; Eustis y El-Sayed, 2006; Link y El-Sayed, 1999), conocida como banda de “plasmón de superficie” y no ocurre en

nanopartículas menores de 2 nm, ni en partículas a escala macroscópica (tamaño de partícula del orden de micrómetros, μm).

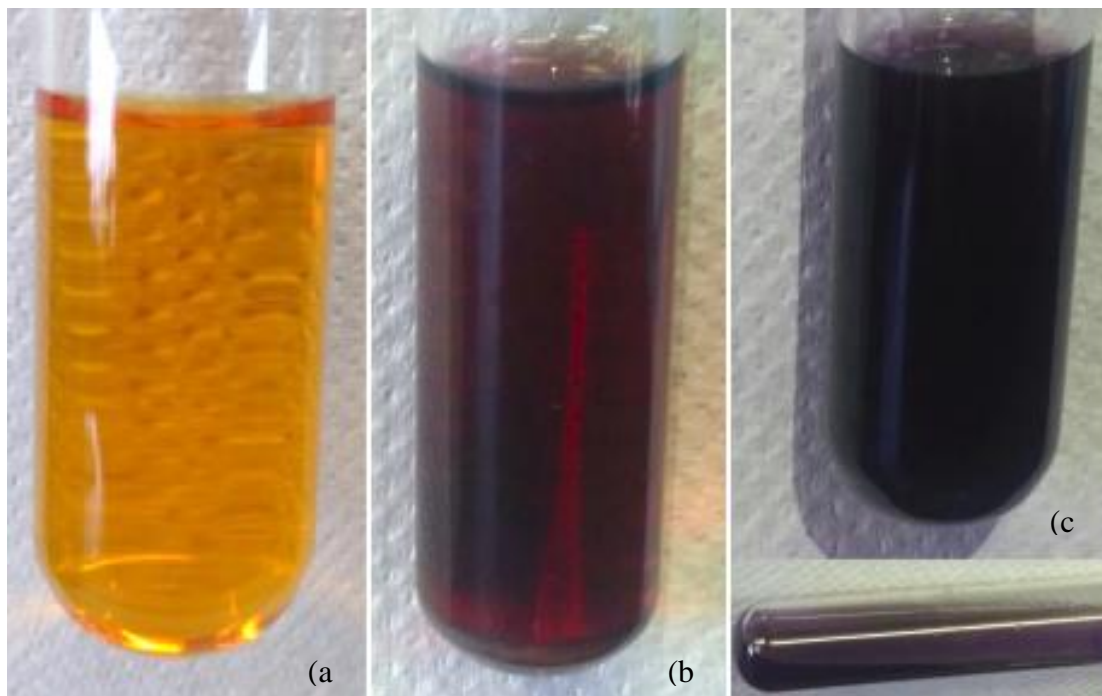


Figura 2. Soluciones acuosas de las nanopartículas esféricas de oro de diferente tamaño aproximado: **(a)** anaranjado: 2-5 nm, **(b)** rojo: 10 nm y **(c)** púrpura: 20 nm, preparadas en el Laboratorio de Química Inorgánica.

La banda de “plasmón de superficie” es una característica de las nanopartículas metálicas y se produce cuando se incide luz visible sobre las nanopartículas, induciendo un dipolo eléctrico que desplaza a los electrones de conducción en una dirección, lejos del resto de electrones de las nanopartículas metálicas, lo que genera una carga neta negativa en un lado de la partícula y los electrones internos que no se desplazan, constituyen una carga opuesta positiva. Esta separación de cargas actúa como una fuerza restauradora del equilibrio, mediante oscilaciones colectivas de los electrones de conducción (Cruz et al., 2012), Figura 3. Cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia resonante de la oscilación colectiva de los electrones de conducción, se produce un fenómeno de absorción (Luna et al., 2013).

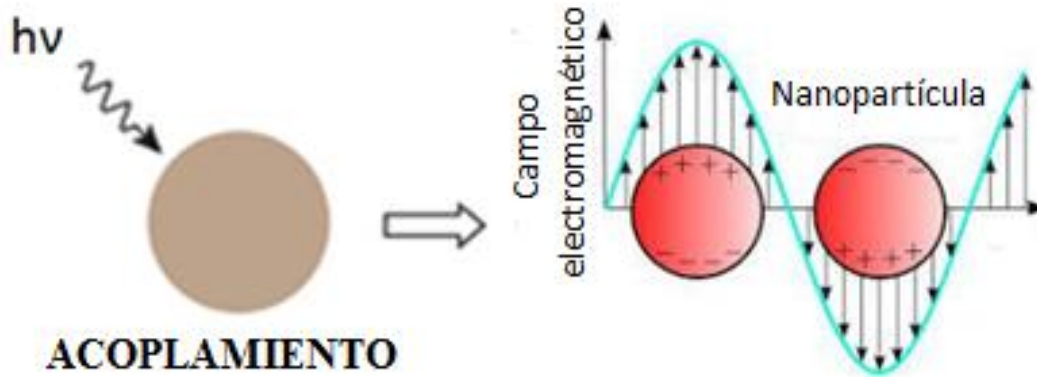


Figura 3. Banda de “plasmón de superficie” (Imagen tomada y modificada de la referencia Yeh et al., 2012).

Las nanopartículas de oro mantienen su tamaño debido a que cada nanopartícula presenta una carga eléctrica, y se determinó que, en este caso, están cargadas negativamente. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos impidiendo que las partículas crezcan. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen estables, dispersos y en suspensión. Si se reducen o se eliminan estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran, es decir, las nanopartículas crecen, y se sedimentan fuera de la suspensión (Zeta-Meter, Inc.). En la Figura 4 se muestra un ejemplo de una nanopartícula cargada negativamente y estabilizada por iones de carga positiva que, forman la capa fija y la capa difusa que se presentan en los coloides.

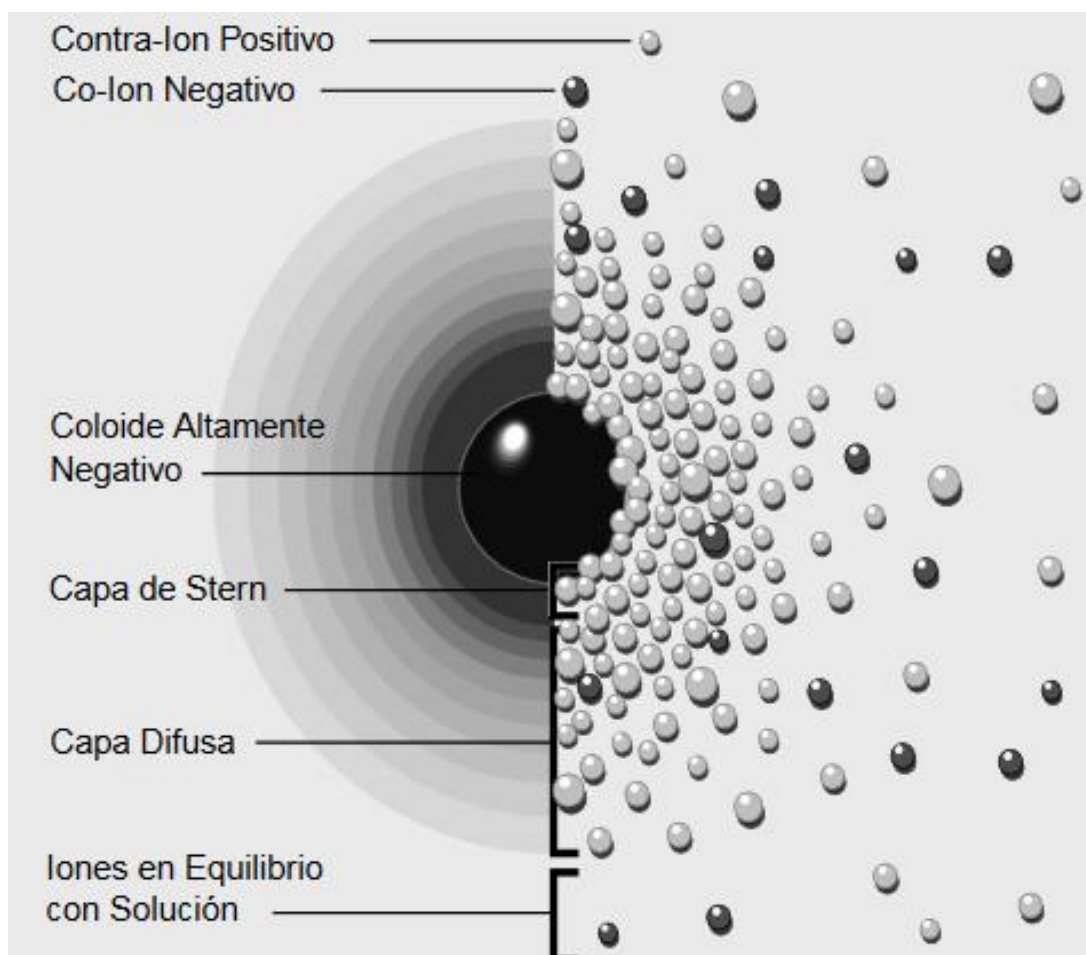


Figura 4. Ejemplo de una partícula coloidal cargada negativamente y estabilizada por iones de carga positiva que, forman la capa fija (Capa de Stern) y la capa difusa (Imagen tomada de la referencia Zeta-Meter, Inc.).

Otra característica de las NPsAu es que cuando se pasa un haz intenso de luz a través de la solución, éste se dispersa, lo que indica la presencia de partículas demasiado pequeñas, es decir, del orden de nanómetros. Este fenómeno se conoce como efecto Tyndall, ver Figura 5. La luz dispersada en el haz de Tyndall está polarizada y la distribución de intensidad entre las longitudes de onda está determinada principalmente por el tamaño de las partículas (Glasstone, 1976).

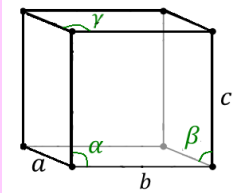
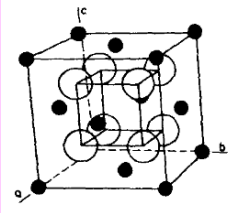
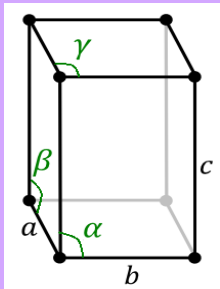
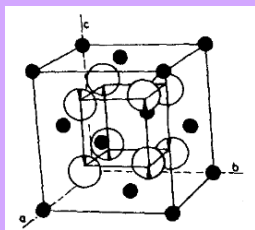
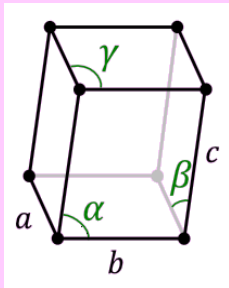
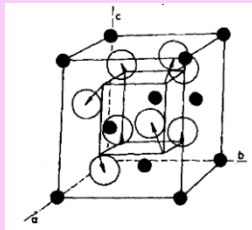
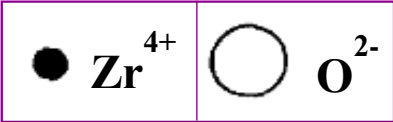


Figura 5. Efecto Tyndall en una solución de NPsAu preparada en nuestro laboratorio.

1.2 Óxido de circonio

Uno de los soportes más usados en los catalizadores heterogéneos de NPsAu, es el óxido de circonio ZrO_2 . Este óxido puro, existe en tres formas polimorfas bien conocidas *monoclínica* ($m-ZrO_2$), *tetragonal* ($t-ZrO_2$) y *cúbica* ($c-ZrO_2$), ésta última tiene estructura cristalina de fluorita, Tabla 1. La fase $m-ZrO_2$ es la estructura de equilibrio a bajas temperaturas y se transforma a la $t-ZrO_2$ o $c-ZrO_2$ a las temperaturas de 1973 y 2643 K respectivamente (Minh, 1993; Yoshimura, 1988).

Tabla 1. Fases cristalinas características del ZrO₂.

Sistema cristalino	Figura	Forma de la celda unitaria	Estructura
Cúbico (c)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal (t)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico (m)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta \neq 90^\circ$	
			

Es de interés tecnológico obtener las estructuras $t\text{-ZrO}_2$ y $c\text{-ZrO}_2$ puras, debido a que estas presentan estabilidad térmica, resistencia química, mecánica y conductividad iónica. También, se han aplicado en varias áreas de la química como en tecnología de celdas de combustible y sensores de gas (Maskell, 2000). Para obtener una u otra fase cristalina de ZrO_2 , depende del porcentaje en mol de la sal de Y^{3+} que se use respecto a los mol de la sal de Zr^{4+} , de acuerdo al diagrama de fases $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, mostrado en la Figura 6.

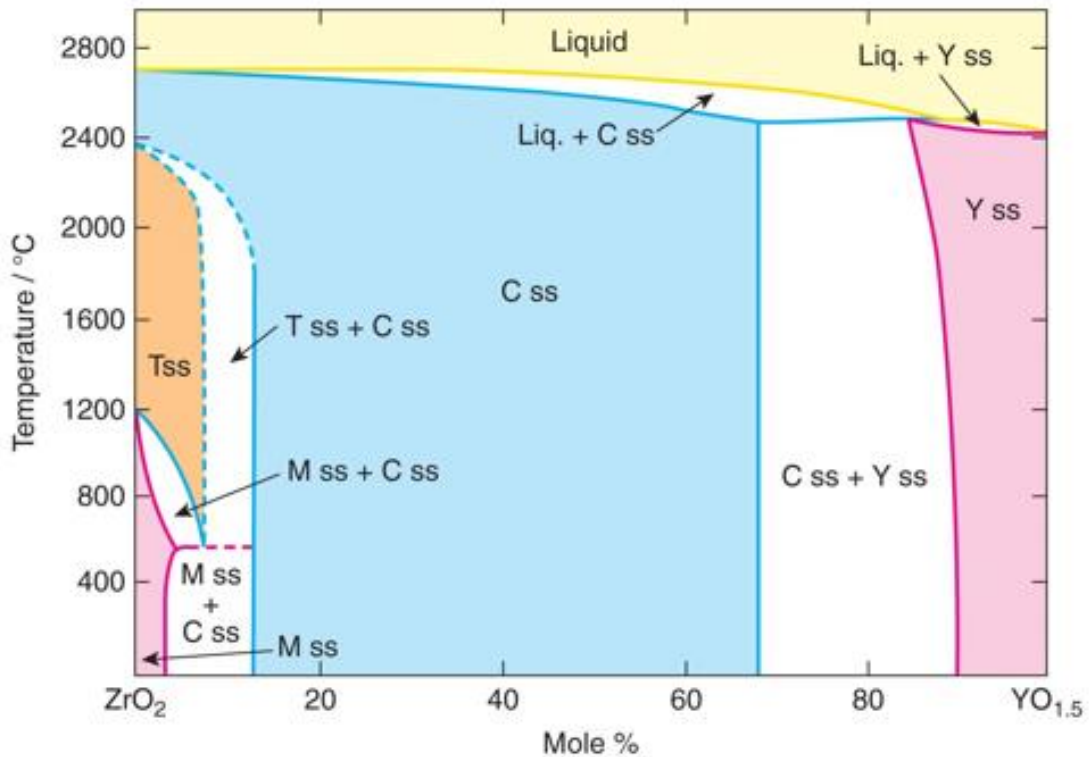


Figura 6. Diagrama de fases de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, donde M, T y C se refiere a las formas polimorfas de circonio, y sus soluciones sólidas, ss. Y es itrio, Y_2O_3 , (Imagen tomada de la referencia West, 2014).

En este trabajo se preparó óxido de circonio nanoestructurado con las fases $m\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$ y $c\text{-ZrO}_2$, como soporte para las NPsAu, las cuales se obtuvieron por un método propuesto en nuestro grupo de trabajo, con la finalidad de observar el efecto de la fase cristalina, en la estabilidad de las NPsAu respecto a su tamaño y así mismo la estabilidad del material.

1.3 Nanopartículas de oro, óxido de circonio y métodos de síntesis

Las nanopartículas se pueden obtener usando una variedad de métodos. Entre los métodos físicos y químicos, los más eficientes y convenientes para la preparación de nanopartículas de oro, son los métodos químicos, porque las soluciones de las nanopartículas, son relativamente estables y monodispersas (Murawka et al., 2012). En estos métodos, la reducción química de los iones Au^{3+} es la forma más común de preparar NPsAu. Un método general, consiste en que a partir de una solución del precursor de oro y en presencia de un agente reductor, se forman las nanopartículas. Usualmente, el precursor de oro es el ácido tetracloroaurico $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ y como agente estabilizador citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) o ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) y como reductor, borohidruro de sodio (NaBH_4) (Turkevich et al., 1951; Polte, 2010; Sakai y Alexandridis, 2004).

Es común que, en la preparación de los catalizadores de NPsAu se utilice como soporte ZrO_2 nanoestructurado (Sigma-Aldrich), cuyo intervalo de tamaño de partícula es amplio, es decir, sólo se especifica que el tamaño de partícula es menor a 100 nm. Para soportar las NPsAu, el ZrO_2 comercial se impregna con Au^{3+} , mezclándolo con la solución acuosa del $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, posteriormente se elimina el solvente, se seca el material, se reduce con hidrógeno (H_2) para que el Au^{3+} se convierta en $\text{Au}(\text{s})$ y de esta manera, se obtiene el catalizador de Au/ZrO_2 . En otros casos han realizado el mismo procedimiento, pero incluyendo un reductor en la solución (Turkevich et al., 1951; Brust et al., 1994).

Desde que Haruta observó la actividad catalítica de las NPsAu, éstas han adquirido gran interés tecnológico por sus propiedades, las cuales están relacionadas con su tamaño y morfología. Dentro de la actividad catalítica, la característica más importante de las NPsAu es que presentan actividad a temperaturas menores a 100 °C. En el método de Haruta, la preparación consiste en llevar la solución de $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ a pH básico formándose el anión hidróxido de oro ($\text{Au}(\text{OH})_4^-$), a esta solución se le añade el soporte y posteriormente lava, seca y calcina para obtener el catalizador (Haruta, 2002).

En los catalizadores de NPsAu, los soportes más usados son óxidos metálicos, entre ellos ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 y NiO . Estos catalizadores se han empleado en diferentes procesos como son oxidación de CO, combustión de hidrocarburo, oxidación selectiva de hidrocarburos en presencia de H_2 y O_2 , epoxidación, entre otros.

La información publicada hasta el momento indica que existe mayor interés en aplicar estos materiales de NPsAu/ ZrO_2 en catálisis, que en realizar estudios más detallados para conocer los aspectos químicos de la formación de NPsAu, o

cuál será el efecto de la estructura del soporte en la actividad del catalizador. En este proyecto de tesis, las NPsAu fueron preparadas usando las propiedades químicas de oro(III) en medio básico. Así mismo, el ZrO_2 obtenido en nuestro laboratorio, presenta la característica de tener un intervalo de tamaño de partícula más estrecho, es decir, de 11.7 a 16.3 nm aproximadamente. El ZrO_2 fue preparado por la hidrólisis básica de $ZrO(NO)_3$ en lugar de un alcóxido de circonio Zr^{4+} , $Zr(OR)_4$, que es altamente costoso.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

- Obtener nanopartículas de oro en medio básico, estabilizadas con iones inorgánicos para depositarlas en óxido de circonio nanoestructurado.

2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar *m*-ZrO₂ mediante una hidrólisis básica a partir de ZrO(NO)₃ a baja temperatura, para obtener ZrO(OH)₂, (oxihidróxido de circonio).
- A partir de ZrO(OH)₂, obtener la estructura monoclinica de ZrO₂.
- Preparar *t*-ZrO₂ y *c*-ZrO₂, estabilizando estas dos estructuras con Y₂O₃ que se formará *in situ* a partir de trifluoroacetato de itrio(III), Y(O₂CCF₃)₃.
- Caracterizar por difracción de Rayos-X, las fases cristalinas presentes en el ZrO₂ sintetizado. Adicionalmente, determinar el tamaño de partículas mediante el método Rietveld.
- Aplicar nuestro método de preparación de NPsAu en medio básico. Se caracterizará el coloide de oro por Espectrofotometría Ultra Violeta Visible.
- Desarrollar la técnica para soportar las nanopartículas de oro en nanopartículas de óxido de circonio con estructura *monoclinica* (*m*-ZrO₂), *tetragonal* (*t*-ZrO₂) y *cúbica* (*c*-ZrO₂).
- Caracterizar los materiales de NPsAu depositadas en las tres estructuras polimorficas de ZrO₂: NPsAu/*m*-ZrO₂, NPsAu/*t*-ZrO₂ y NPsAu/*c*-ZrO₂ mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión.

III. MÉTODOS

3.1 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales se realiza para obtener información de su composición química, propiedades físicas, químicas, estructurales, etc., mediante diferentes técnicas específicas. En este trabajo, se obtuvieron diferentes materiales ($\text{ZrO}(\text{OH})_2$, $m\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$, $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$, $\text{NPsAu}/t\text{-ZrO}_2$ y $\text{NPsAu}/c\text{-ZrO}_2$) y se utilizaron las siguientes técnicas para su caracterización: Análisis Térmico (TGA/DTA), Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos-X de polvos (Método Rietveld), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Contraste Z.

3.1.1 Análisis Térmico (AT), Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El Análisis Térmico (AT), mide propiedades físicas y químicas en función de la temperatura, algunas de ellas son entalpía, capacidad calorífica, masa y coeficiente de expansión térmica. Otra medida es el cambio en el peso de óxidos o hidróxidos cuando se descomponen con el calor. Además el AT se utiliza para hacer estudios de sólidos por ejemplo: reacciones de estado sólido, descomposición térmica, fases de transición y determinación de diagramas de fase. Las principales técnicas de AT son el Análisis Termogravimétrico y el Análisis Térmico Diferencial (TGA y DTA respectivamente, por sus siglas en inglés).

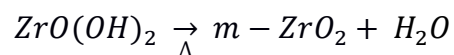
El Análisis Termogravimétrico, registra la masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo. Los resultados aparecen como una curva continua.

El Análisis Térmico Diferencial mide la diferencia de temperatura, ΔT , entre una muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura, es decir, DTA detecta cambios en el contenido de calor (ΔH). La temperatura de la muestra y de la referencia es la misma hasta que un evento térmico ocurre, como descomposición, fusión o cambio en la estructura cristalina, en cuyo caso, la curva de la temperatura presenta picos característicos que indican si el cambio es exotérmico o endotérmico (West, 2014).

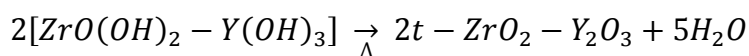
En este trabajo se utilizó un Analizador Térmico, Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico, TGA/DTA, TGA Diamond, marca Perkin-Elmer,

específicamente para conocer la temperatura a la que los diferentes materiales sufren un cambio estructural.

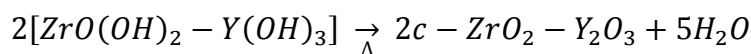
En este trabajo, el análisis térmico del $ZrO(OH)_2$ se realizó de 40 a 800 °C en aire, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, para observar la formación del $m-ZrO_2$.



El análisis térmico del $ZrO(OH)_2$ - $Y(OH)_3$ se realizó de 40 a 900 °C en aire, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, para observar la formación del $t-ZrO_2 - Y_2O_3$.



Y el análisis térmico del $ZrO(OH)_2$ - $Y(OH)_3$ se realizó de 40 a 900 °C en aire, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, para observar la formación del $c-ZrO_2 - Y_2O_3$.



3.1.2 Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR)

En la técnica Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR), los fotones que tienen energías correspondientes a las excitación de ciertas vibraciones moleculares son absorbidos y se reduce la transmitancia de luz infrarroja a esas frecuencias. Para que una transición vibracional tenga lugar en el Infrarrojo debe haber un cambio en el vector del momento dipolar asociado a la vibración (Huheey, 2003). En los espectros de Infrarrojo se grafica la intensidad de absorción en función de la frecuencia o del número de onda (cm^{-1}) y se usan para identificar grupos funcionales específicos.

Existen dos tipos de espectrofotómetros Infrarrojo: los dispersivos y los de transformada de Fourier. Los laboratorios de Química cuentan con el segundo equipo, que será descrito a continuación:

Un espectrofotómetro Infrarrojo de transformada de Fourier funciona con un haz colimado (haz paralelo), proveniente de una fuente que emite en toda la región Infrarroja, que incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. El haz resultante pasa a

través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda que llegan al detector. La información recibida por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma, pasando de variables continuas a variables discretas, las cuales corresponden al espectrograma digitalizado que se observa en la pantalla de la computadora.

En este trabajo las muestras $ZrO(OH)_2$, $m-ZrO_2$, $ZrO(OH)_2-Y(OH)_3$, $t-ZrO_2-Y_2O_3$, $c-ZrO_2-Y_2O_3$ (las dos últimas fórmulas ($t-ZrO_2-Y_2O_3$, $c-ZrO_2-Y_2O_3$) indican que las estructuras *tetragonal* y *cúbica* de ZrO_2 están estabilizadas con Y_2O_3), se caracterizaron con un espectrofotómetro FT-IR, Spectrum GX, marca Perkin-Elmer equipado con un modulador Reflectancia Total Atenuada (ATR por sus siglas en inglés).

3.1.3 Difracción de Rayos-X de polvos

Los Rayos-X son radiación electromagnética de longitud de onda (λ) de aproximadamente 1 \AA ($10^{-10}m$), en el espectro electromagnético se encuentran entre los rayos- γ y la radiación ultravioleta. Los Rayos-X se producen cuando partículas cargadas de alta energía colisionan con la materia, eliminando un electrón de un nivel de baja energía y la emigración de un electrón de más alta energía al nivel vacío de baja energía, produce la emisión de Rayos-X. Por ejemplo cuando a una tarjeta de cobre se le inciden electrones acelerados a 30 kV, ionizan a cobre eliminando un electrón del nivel $1s$, entonces, un electrón que ocupa un nivel más externo ($2p$ o $3p$) inmediatamente decae a ocupar el nivel vacante $1s$ y la energía liberada en la transición son Rayos-X. Para cobre, la transición $2p \rightarrow 1s$, llamada $K\alpha$, tiene una λ igual a 1.5418 \AA y la transición $3p \rightarrow 1s$, asignada como $K\beta$, tiene una λ igual a 1.3922 \AA . En los experimentos de difracción de Rayos-X, la emisión de cobre se usa como fuente de Rayos-X que incide sobre una muestra, la cual difracta los Rayos-X y esta radiación difractada es cuantificada por un detector (un contador o un film).

El fundamento de la técnica Difracción de Rayos-X (DRX), se centra en hacer incidir un haz de Rayos-X sobre una muestra del sólido, en el ángulo de Bragg. La difracción causada por la incidencia del haz sobre los cristales del sólido, es función de la distancia entre los planos y del ángulo de difracción, y esto da lugar a un patrón de difracción que se puede interpretar por la Ley de Bragg.

Se utilizó esta técnica para caracterizar las fases cristalinas y el tamaño de las partículas de los diferentes soportes nanoestructurados, *m*-ZrO₂, *t*-ZrO₂-Y₂O₃ y *c*-ZrO₂-Y₂O₃, con ayuda del método Rietveld.

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas. Consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de Rayos-X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, factores térmicos, etc. También, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, se incluye el factor instrumental el cual considera el efecto de la óptica del equipo de difracción de Rayos-X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción (Ramón García, 2007).

Los difractogramas de Rayos-X de los diferentes materiales, se obtuvieron utilizando un equipo de Difractometría de Rayos-X Bruker D8 Advance.

3.1.4 Espectro de emisión UV-Vis

Las nanopartículas de oro se caracterizaron por medio de Espectrofotometría UV-Vis. Esta técnica se utilizó para conocer la longitud de onda de la banda de plasmón de superficie, es decir, la longitud de onda a la cual las NPsAu dispersan la luz.

El espectro de emisión UV-Vis de la solución de las NPsAu, obtenida en medio básico y estabilizadas por iones inorgánicos, se obtuvo utilizando un espectrofluorómetro Fluorolong Horiba Scientific.

3.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), es una técnica por medio de la cual un haz de electrones de alta energía, se enfocan a través de una serie lentes electromagnéticas para interactuar con la muestra. Las imágenes obtenidas permiten ver los detalles de la estructura del material, usando diferentes resoluciones y magnificaciones.

La técnica de Contraste Z en TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido - Campo Oscuro Angulo Alto Anular, HAADF-STEM, por sus siglas en

inglés), permite obtener micrografías cuyas zonas más brillantes muestran las nanopartículas soportadas.

La técnica de alta resolución (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, HRTEM, por sus siglas en inglés) permite obtener micrografías con resolución atómica (1.8 Å), donde las imágenes obtenidas sirven para confirmar la estructura cristalina del objeto.

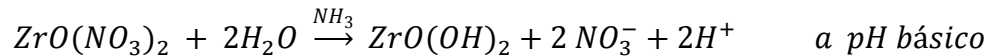
Las muestras que contienen 8% en mol de solución de NPsAu respecto a los moles de ZrO₂: NPsAu/*m*-ZrO₂, NPsAu/*t*-ZrO₂ y NPsAu/*c*-ZrO₂, se analizaron por Microscopía Electrónica de Transmisión usando un microscopio electrónico marca JEOL, se soportaron en rejillas de cobre con Formvar.

IV. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

4.1 Síntesis de óxido de circonio *monoclínico* nanoestructurado y obtención del material NPsAu/*m*-ZrO₂

4.1.1 Síntesis de *m*-ZrO₂ nanoestructurado

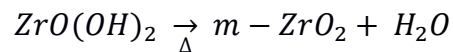
El *m*-ZrO₂, se preparó mediante una hidrólisis básica, usando una solución concentrada de amoníaco acuoso (NH₃), a una temperatura de aproximadamente 5 °C, a partir de ZrO(NO₃)₂, para obtener ZrO(OH)₂. La reacción que ocurre es:



El sólido blanco así obtenido, fue lavado con agua desionizada hasta obtener un pH=7 en las aguas de lavado. Posteriormente, el material fue secado para eliminar el solvente a presión reducida en una línea de vacío, durante todo este tiempo el recipiente que contenía al producto, se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 20 °C.

A partir del Análisis Térmico (TGA/DTA), se obtuvo el termograma del ZrO(OH)₂ seco, para determinar la temperatura a la cual se obtiene el óxido de circonio.

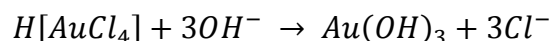
El ZrO(OH)₂ se trató térmicamente a 800 °C por seis horas en aire, para obtener el polimorfo *m*-ZrO₂.



4.1.2 Obtención de la solución de NPsAu

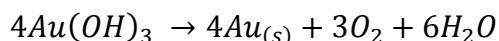
Para depositar las NPsAu en *m*-ZrO₂, se preparó la solución coloidal de oro de la siguiente manera:

Partiendo de soluciones acuosas de $H[AuCl_4]$ y de $NaOH$ se obtuvo la solución de hidróxido de oro, $Au(OH)_3$.



A la solución de $Au(OH)_3$ se le añadió una cantidad adecuada de solución de NH_3 con pH básico alto, se agitó por unos minutos y a continuación la solución resultante se agitó durante 2 horas. La razón mol de Au^{3+} a NH_3 $\left(\frac{n_{Au^{3+}}}{n_{NH_3}}\right)$ es 0.31. Todo el proceso se llevó a cabo a 10 °C. La cantidad de NH_3 que se añadió a la solución de $Au(OH)_3$, fue para reducir al ion Au^{3+} a $Au_{(s)}$ y para estabilizar las NPsAu con los iones, NH_4^+ , OH^- , Cl^- y Na^+ presentes en la solución.

Posteriormente, esta solución básica incolora, se dejó en reposo por 24 h a baja temperatura para que se formaran las NPsAu, cuya solución dispersa la luz visible, adquiriendo un color anaranjado, que indica la presencia de NPsAu.



Las NPsAu se caracterizaron por su espectro de emisión de UV-Vis.

4.1.3 Obtención del material NPsAu/*m*-ZrO₂

Las NPsAu se depositaron en *m*-ZrO₂ mezclando una cantidad de *m*-ZrO₂ puro con una alícuota de la solución coloidal de oro, para obtener el porcentaje de la relación molar propuesta (8%). La mezcla se dejó agitando por 12 horas y posteriormente se eliminó el disolvente a presión reducida, durante este proceso, la mezcla NPsAu/*m*-ZrO₂ se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 20 °C, este procedimiento se realizó en una línea de vacío.

El *m*-ZrO₂ puro se caracterizó Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR) y por Rayos-X de polvos. Su difractograma se refinó por el Método Rietveld para determinar el tamaño de grano del óxido. El material formado por las nanopartículas de oro soportadas en óxido de circonio *monoclínico*, NPsAu/*m*-ZrO₂, obtenido de la manera que se describió anteriormente, se caracterizó Microscopía Electrónica de Transmisión y usando la técnica de contraste Z.

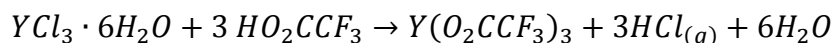
4.2 Síntesis de óxido de circonio *tetragonal* estabilizado con óxido de itrio y obtención del material NPsAu/*t*-ZrO₂

4.2.1 Síntesis del Y(O₂CCF₃)₃

La síntesis de Y(O₂CCF₃)₃ se realizó de la siguiente manera:

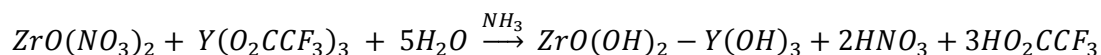
Una mezcla con cloruro de itrio, YCl₃·6H₂O, ácido trifluoroacético (HO₂CCF₃) al 99% y anhídrido trifluoroacético (F₃CCO)₂O al 99.9%, se puso a reflujo y se dejó reaccionando por una hora a temperatura ambiente y con agitación constante. El (F₃CCO)₂O se añadió para eliminar el agua que contiene la sal de itrio y la reacción de éste con agua, forma el HO₂CCF₃.

Después, el disolvente se eliminó pasando una corriente de N_{2(g)} de ultra alta pureza para obtener un sólido blanco, el cual se secó entre 40-50 °C durante 24 horas, para obtener el Y(O₂CCF₃)₃ puro.



4.2.2 Síntesis de *t*-ZrO₂-Y₂O₃ nanoestructurado

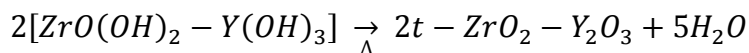
El *t*-ZrO₂, se preparó mediante una hidrólisis básica de ZrO(NO₃)₂ y Y(O₂CCF₃)₃ simultáneamente para obtener el hidróxido mixto ZrO(OH)₂-Y(OH)₃. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de aproximadamente 5 °C y la siguiente ecuación muestra la reacción que ocurre.



El sólido blanco así obtenido, se lavó con agua desionizada hasta que las aguas de lavado tuvieron un pH=7, y finalmente se secó eliminando el solvente a presión reducida; durante este tiempo, el recipiente que contenía al hidróxido mixto de Zr⁴⁺ e Y³⁺ se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 20 °C.

Se obtuvo el Análisis Térmico (TGA/DTA) del ZrO(OH)₂-Y(OH)₃, para determinar la temperatura a la cual se convierte en óxido de circonio *tetragonal* estabilizado por Y₂O₃.

El $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$ se trató térmicamente a 500 °C por 6 horas en aire, para obtener el $t\text{-ZrO}_2 \cdot Y_2O_3$. La reacción que se lleva a cabo es:



4.2.3 Obtención del material NPsAu/ $t\text{-ZrO}_2$

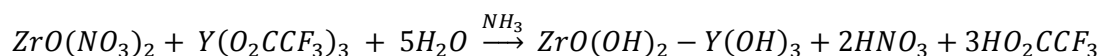
Las NPsAu se depositaron en ZrO_2 con estructura cristalina *tetragonal*, mezclando una cantidad de $t\text{-ZrO}_2$ puro con una alícuota del coloide de oro, para obtener la relación molar de NPsAu a $t\text{-ZrO}_2$ de 8% en mol. La mezcla se dejó agitando por 12 horas y posteriormente se eliminó el disolvente a presión reducida y se mantuvo la mezcla aproximadamente a 20 °C, durante todo el tiempo de secado.

El $t\text{-ZrO}_2$ puro se caracterizó Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR) y por Rayos-X de polvos; el refinamiento de su difractograma se hizo usando el Método Rietveld para determinar el tamaño de grano del óxido. El material formado por la deposición de las NPsAu en $t\text{-ZrO}_2$ puro, NPsAu/ $t\text{-ZrO}_2$, se caracterizó por Microscopía Electrónica de Transmisión y por la técnica de contraste Z.

4.3 Síntesis de óxido de circonio *cúbico* estabilizado con óxido de itrio y obtención del material con NPsAu/*c*-ZrO₂

4.3.1 Síntesis de *c*-ZrO₂-Y₂O₃ nanoestructurado

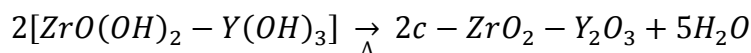
El *c*-ZrO₂, se preparó mediante una hidrólisis básica de ZrO(NO₃)₂ y Y(O₂CCF₃)₃ simultáneamente, y se procedió de manera similar a la síntesis anterior, para obtener el hidróxido mixto ZrO(OH)₂-Y(OH)₃. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de aproximadamente 5 °C y es la siguiente:



El sólido blanco así obtenido, se lavó con agua desionizada hasta que las aguas de lavado tuvieron un pH=7, y finalmente se secó eliminando el solvente a presión reducida, en una línea de vacío y la temperatura del óxido mixto se mantuvo a aproximadamente a 20 °C, durante todo el tiempo de secado.

Se obtuvo el Análisis Térmico (TGA/DTA) del ZrO(OH)₂-Y(OH)₃, para determinar la temperatura a la cual se convierte en óxido de circonio *cúbico* estabilizado por óxido de itrio (*c*-ZrO₂-Y₂O₃).

El ZrO(OH)₂-Y(OH)₃ se trató térmicamente a 800 °C por 9 horas en aire, para obtener el *c*-ZrO₂-Y₂O₃.



4.3.2 Obtención del material NPsAu/*c*-ZrO₂

Las NPSAu se depositaron en *c*-ZrO₂ mezclando una cantidad de *c*-ZrO₂ puro con una alícuota del coloide de oro, para obtener la relación molar de NPsAu a *c*-ZrO₂ propuesta (8% en mol). La mezcla se dejó agitando 12 horas y posteriormente se eliminó el disolvente a presión reducida y para no alterar la estructura del material, el recipiente que lo contenía se mantuvo aproximadamente a 20 °C.

El *c*-ZrO₂ puro se caracterizó por Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR) y Rayos-X de polvos, usando el Método Rietveld para afinar el difractograma y determinar el tamaño de partícula del

óxido de circonio *cúbico* estabilizado con óxido de itrio ($c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$). El material de nanopartículas de oro soportadas en óxido de circonio *cúbico*, $\text{NPsAu}/c\text{-ZrO}_2$, obtenido de la manera descrita anteriormente se caracterizó por y Microscopía Electrónica de Transmisión y por la técnica de contraste Z.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Óxido de circonio *monoclínico* nanoestructurado

El *m*-ZrO₂, se preparó mediante una hidrólisis básica, para obtener ZrO(OH)₂, el cual se trató térmicamente a 800 °C por seis horas en aire, para obtener *m*-ZrO₂.

5.1.1 Espectro Infrarrojo de ZrO(OH)₂

El difractograma del ZrO(OH)₂ se muestra en la Figura 7, en donde se observa una banda ancha entre 3500-3000 cm⁻¹ que corresponde a la vibración *stretching* simétrica del enlace -OH de moléculas de agua adsorbida físicamente. La anchura de esta banda indica que hay enlace de hidrógeno entre los grupos -OH de estas moléculas. La banda de anchura media en 1560 cm⁻¹ corresponde a la vibración *bending* de los grupos hidróxido (-OH) enlazados a los átomos de circonio en la red del sólido (-O-Zr-O-H). La banda en 1346 cm⁻¹ se atribuye a la vibración *bending* de los grupos -OH terminales de la red de ZrO(OH)₂. Las vibraciones *bending* de -Zr-O-Zr- de la red del ZrO(OH)₂, ocurren en 396 cm⁻¹ (Mondal y Ram, 2004).

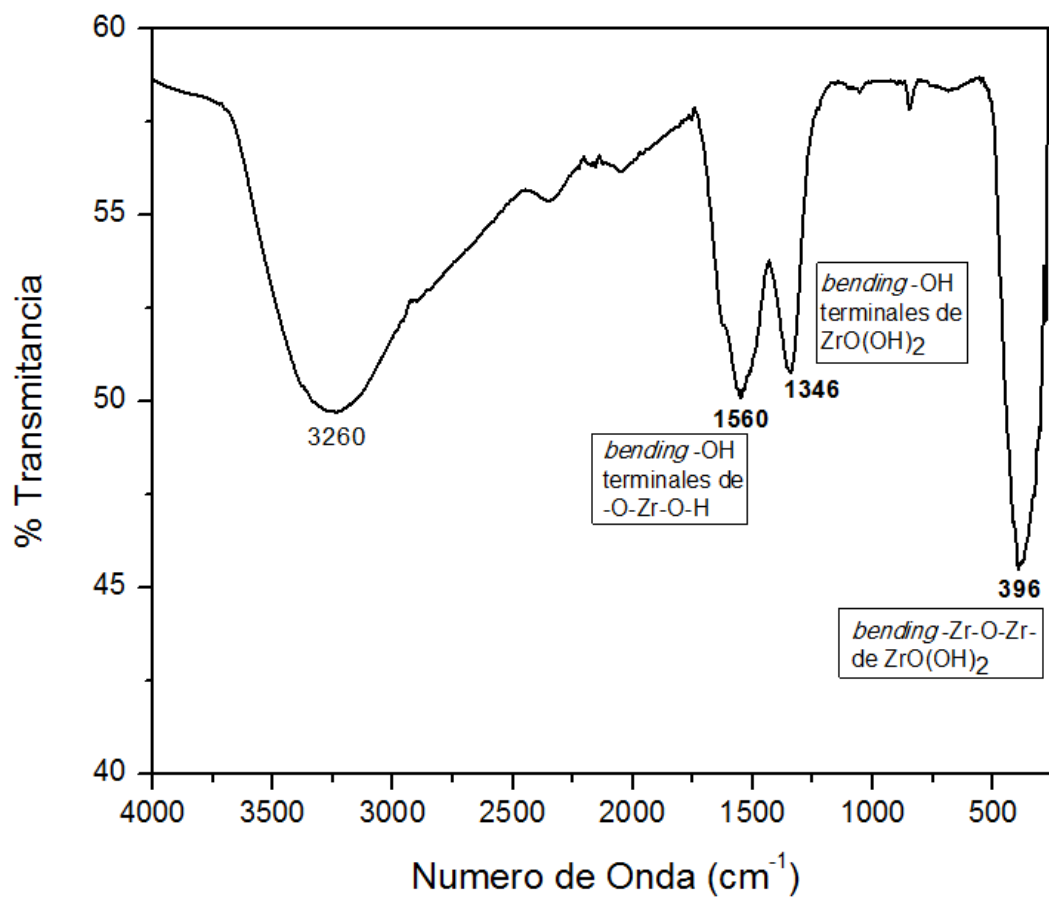


Figura 7. Espectro Infrarrojo de ZrO(OH)₂.

5.1.2 Análisis Térmico del $\text{ZrO}(\text{OH})_2$

Se obtuvo el Análisis Térmico TGA/DTA de $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, el cual se muestra en la Figura 8, en donde el TGA del compuesto, muestra la pérdida de masa al calentar a una velocidad constante de $20\text{ °C}/\text{min}$. La pérdida de masa se debe a la eliminación de moléculas de agua de hidratación y de moléculas de agua estructurales del $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. En DTA la señal endotérmica en 110 °C , indica la pérdida de moléculas de agua de hidratación, mostrando que éste es un proceso endotérmico. Después de 237 °C se pierden moléculas de agua de la estructura del $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, estas moléculas se forman a partir de los grupos hidróxidos unidos a los iones de Zr^{4+} de la estructura. En el intervalo de 430 a 475 °C se observa un pico exotérmico que indica la formación de la fase cristalina monoclinica.

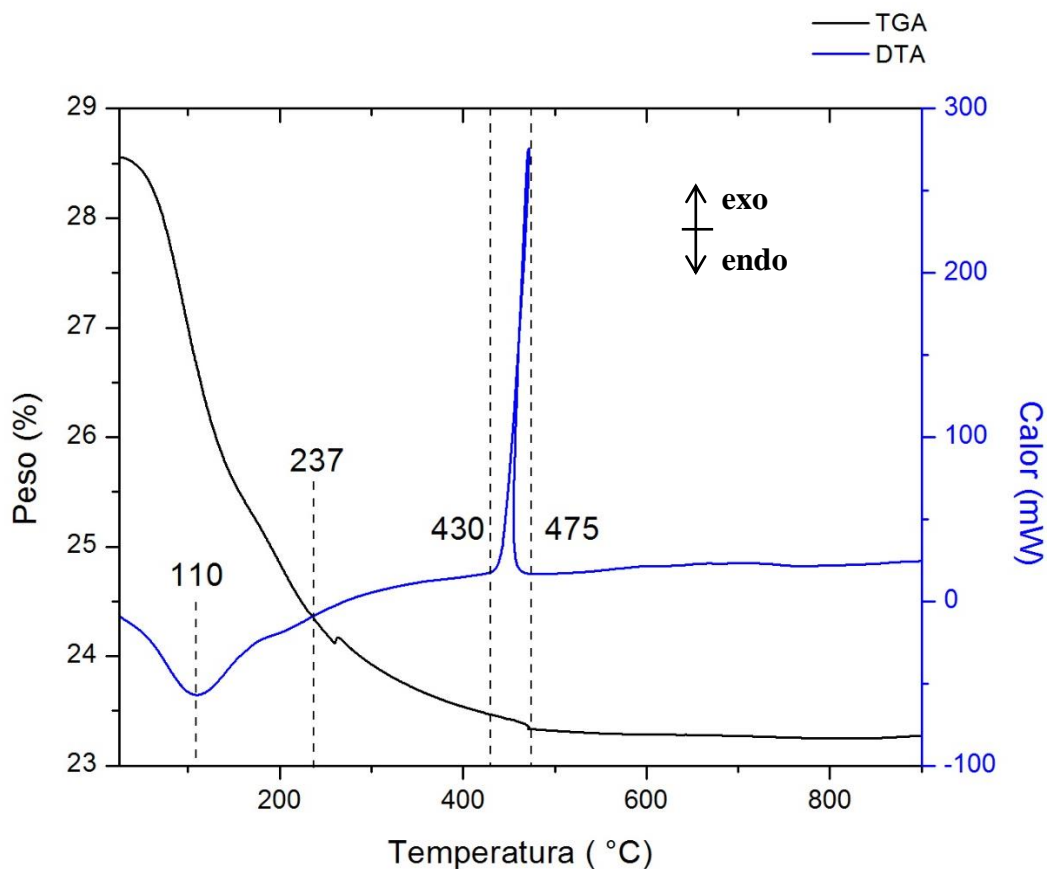


Figura 8. Termograma del $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

5.1.3 Espectro Infrarrojo de $m\text{-ZrO}_2$

La Figura 9, corresponde al espectro de Infrarrojo de $m\text{-ZrO}_2$ obtenido a pH básico y tratado térmicamente a 800 °C por 6 horas. En este espectro, se observa en 762 cm^{-1} una banda correspondiente a la vibración *stretching* del grupo O-Zr-O y las tres bandas en la región 490, 403, 322 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones *bending* del grupo O-Zr-O. El precursor se trató térmicamente a 500 °C por 6 horas y se formó una mezcla de óxido e hidróxido de circonio. Por tal razón, el tratamiento térmico de $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, fue a 800 °C por 6 horas, después de varias pruebas que se realizaron y de corroborar en la literatura la temperatura a la cual se ha formado esta fase en síntesis similares (Mondal y Ram, 2004).

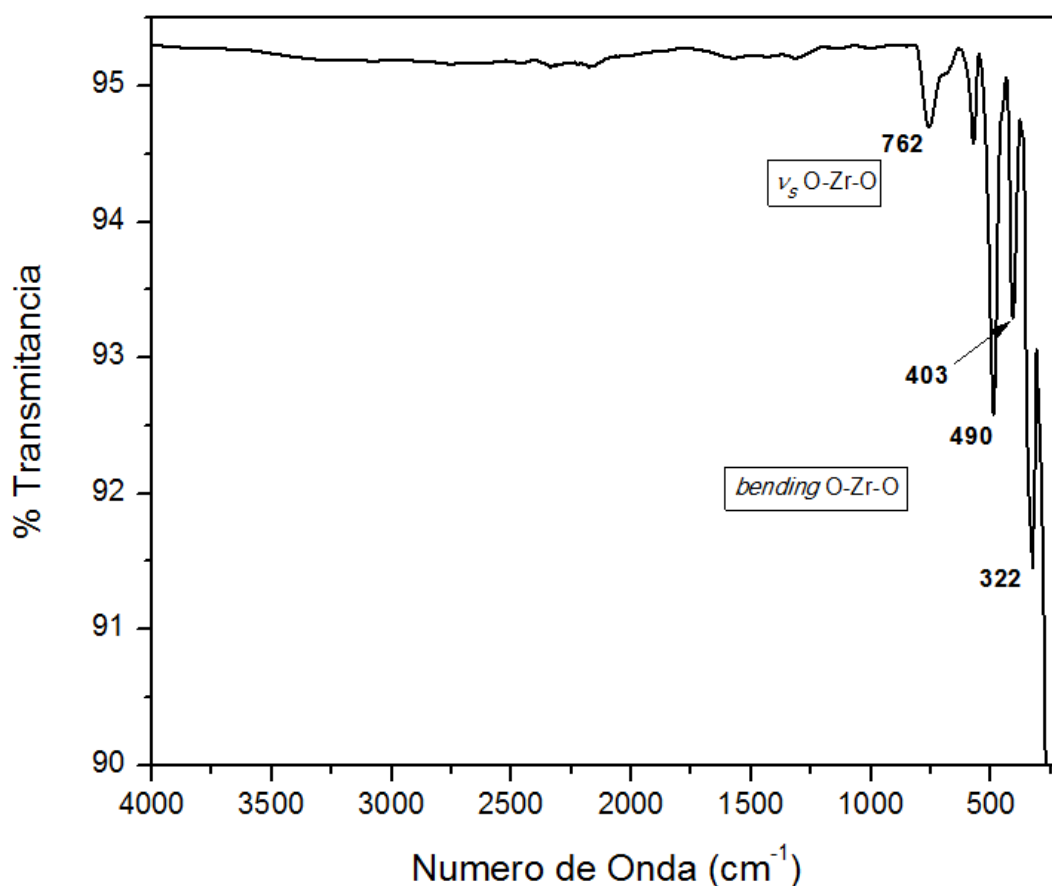


Figura 9. Espectro Infrarrojo de $m\text{-ZrO}_2$, tratado térmicamente a 800 °C por 6 horas.

5.1.4 Análisis de Rayos-X de polvos de $m\text{-ZrO}_2$ puro

El difractograma de Rayos-X de $m\text{-ZrO}_2$ puro, se muestra en la Figura 10, en donde se observan picos de difracción correspondientes a una celda monoclinica (JCPDS-00-037-1484). Por el Método Rietveld se determinó el tamaño de partícula 16.3(1) nm, este refinamiento se muestra en la Figura 11.

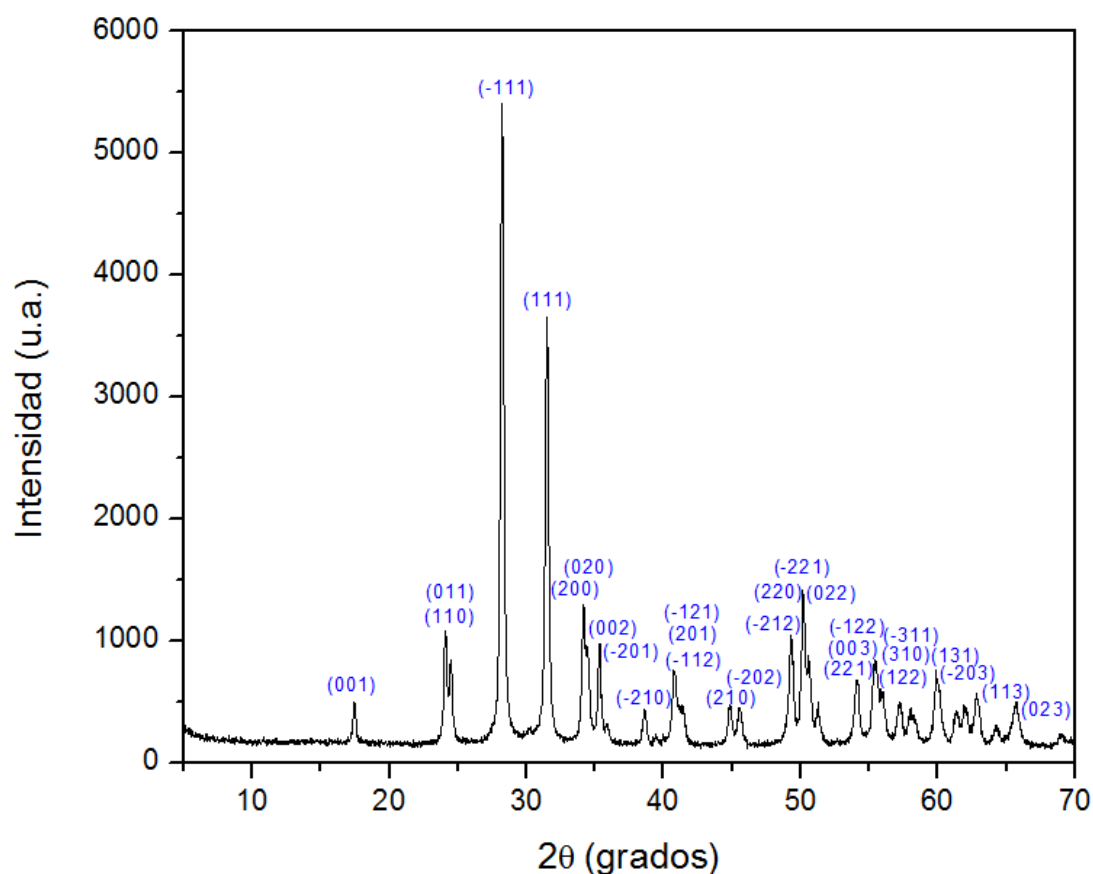


Figura 10. Difractograma de Rayos-X de polvos de $m\text{-ZrO}_2$.

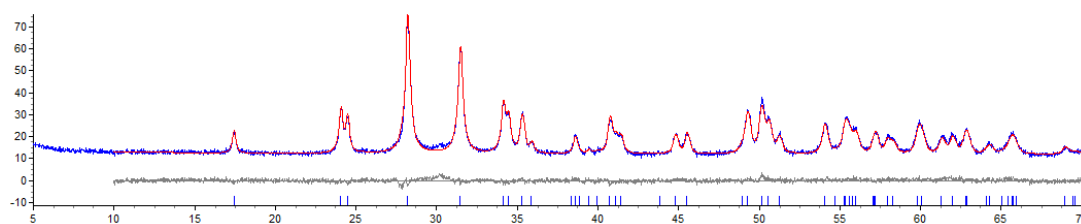


Figura 11. Refinamiento de la fase monoclinica de $m\text{-ZrO}_2$.

5.2 Nanopartículas de oro

5.2.1 Solución de las NPsAu

En la Figura 12, se muestra la solución de las NPsAu, preparada en medio básico de $\text{NH}_3(\text{ac})$ y como precursor $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. En este método propuesto por nuestro grupo de investigación, las NPsAu se estabilizaron por iones inorgánicos como OH^- , NH_4^+ , Cl^- , Na^+ presentes en la solución. La reducción de Au^{3+} a $\text{Au}_{(\text{s})}$ ocurre por los grupos hidróxido (OH^-) que ceden electrones al ion oro, formando agua y oxígeno, es decir, en este método de preparación, no se requirió usar un compuesto reductor extra para que el ion Au^{3+} se redujera a $\text{Au}_{(\text{s})}$. Así mismo, la presencia de iones inorgánicos evita el uso de iones orgánicos para estabilizar a las NPsAu.



Figura 12. Solución acuosa de las NPsAu.

5.2.2 Espectro de emisión UV-Vis de las NPsAu

Las soluciones de NPsAu esféricas dispersan la luz en la región de 500-550 nm del visible y la distribución de intensidad entre las longitudes de onda (de la luz dispersada) está determinada en gran medida por el tamaño de las partículas (ver Figura 2) (Jain et al., 2006; Eustis y El-Sayed, 2006; Link y El-Sayed, 1999).

El espectro de emisión UV-Vis de la solución coloidal de las NPsAu, se muestra en la Figura 13, en donde se observa que las NPsAu dispersan en 527 nm.

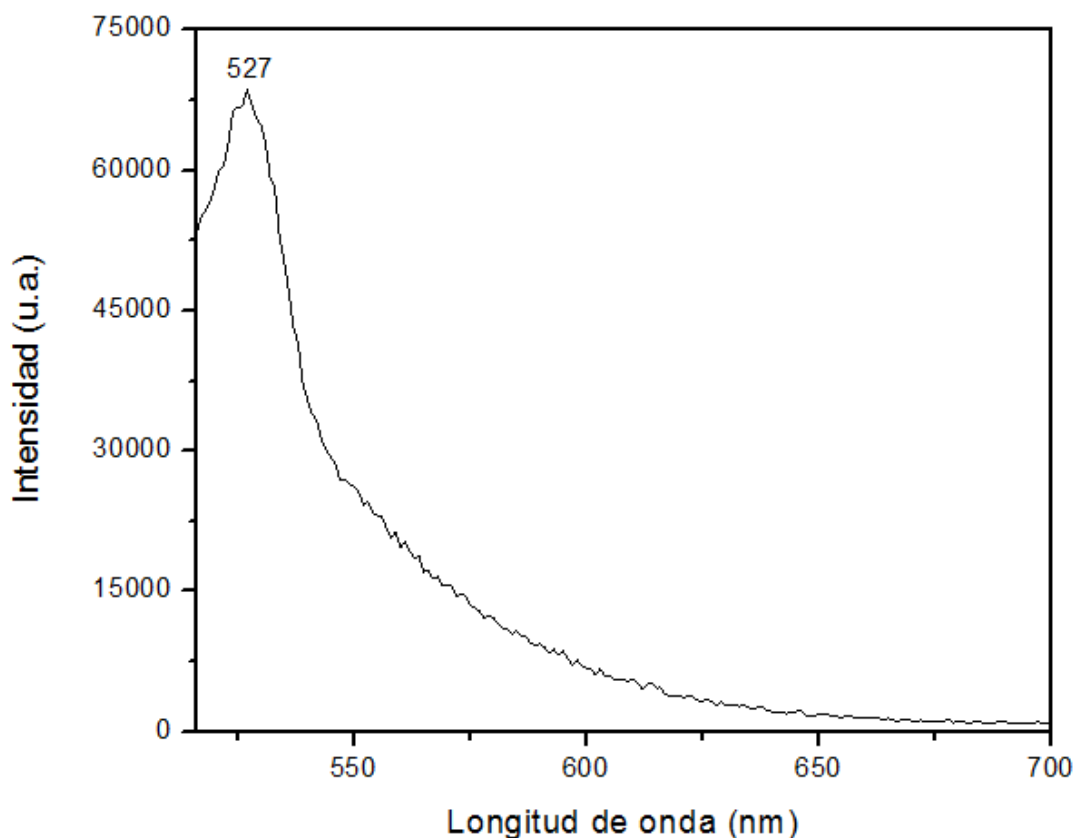


Figura 13. Espectro de emisión UV-Vis de las NPsAu.

Las NPsAu muestran la dispersión más intensa en el anaranjado, tal como se observa en el color de la solución de la Figura 12. Esta dispersión nos permite asumir que las NPsAu son esféricas y del orden de 2 nm (Miranda et al., 2011). Estas consideraciones se observaron por TEM y por UV-Vis.

5.3 Material NPsAu/*m*-ZrO₂

Las NPsAu se depositaron en *m*-ZrO₂ mezclando una cantidad de *m*-ZrO₂ puro con una alícuota de la solución coloidal de oro para obtener el material NPsAu/*m*-ZrO₂.

5.3.1 Microscopia Electrónica de Transmisión de NPsAu/*m*-ZrO₂

La muestra con 8% NPsAu/*m*-ZrO₂ en mol de NPsAu, se analizó por TEM. Una imagen de contraste Z de una muestra de este material, se presenta en la Figura 14. En la Figura 15, se muestra una imagen de las NPsAu de tamaño de 2 a 3.3 nm, depositadas en *m*-ZrO₂ nanoestructurado. En la Figura 16 y 17, se presentan las imágenes de alta resolución de la muestra altamente cristalina del mismo material. En ambas imágenes se observa una gran cantidad de espaciados interplanares, que indican que el *m*-ZrO₂ es cristalino.

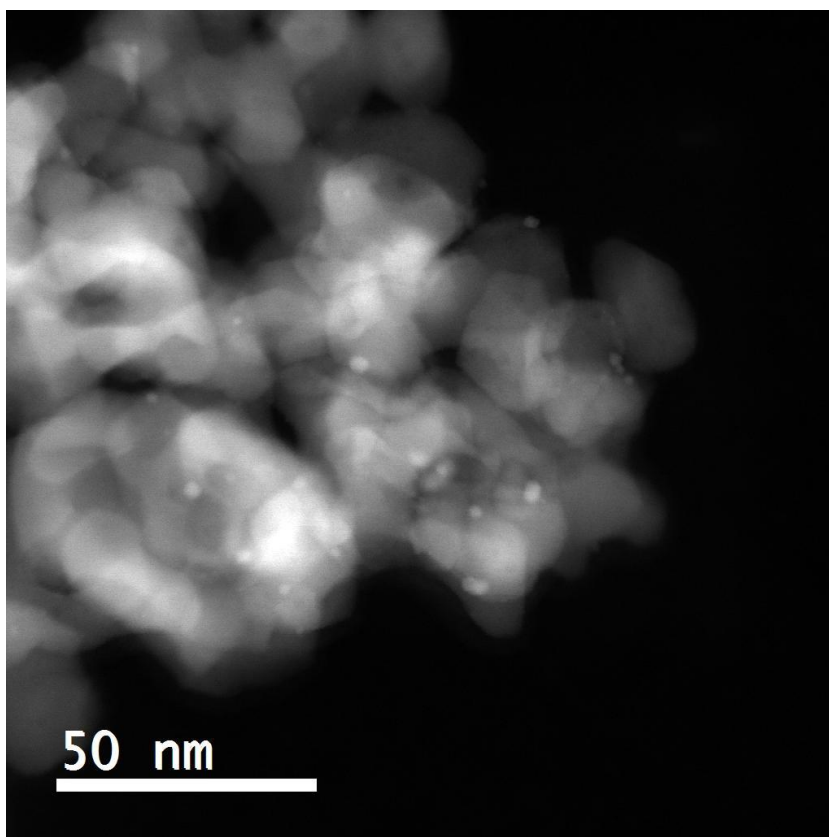


Figura 14. Contraste Z de la muestra de 8% NPsAu/*m*-ZrO₂.

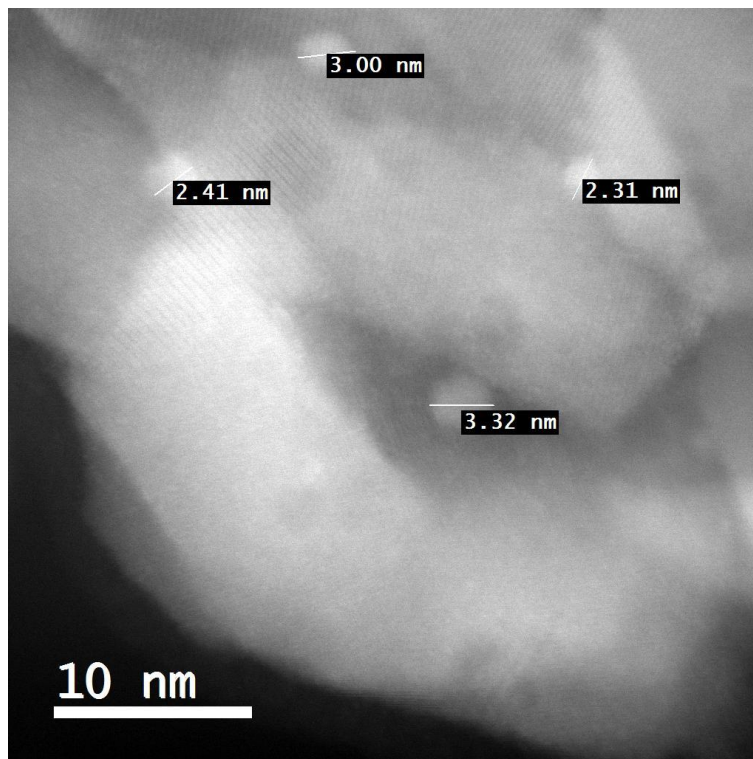


Figura 15. NPsAu de 2-3.3 nm, en el soporte de *m*-ZrO₂ nanoestructurado.

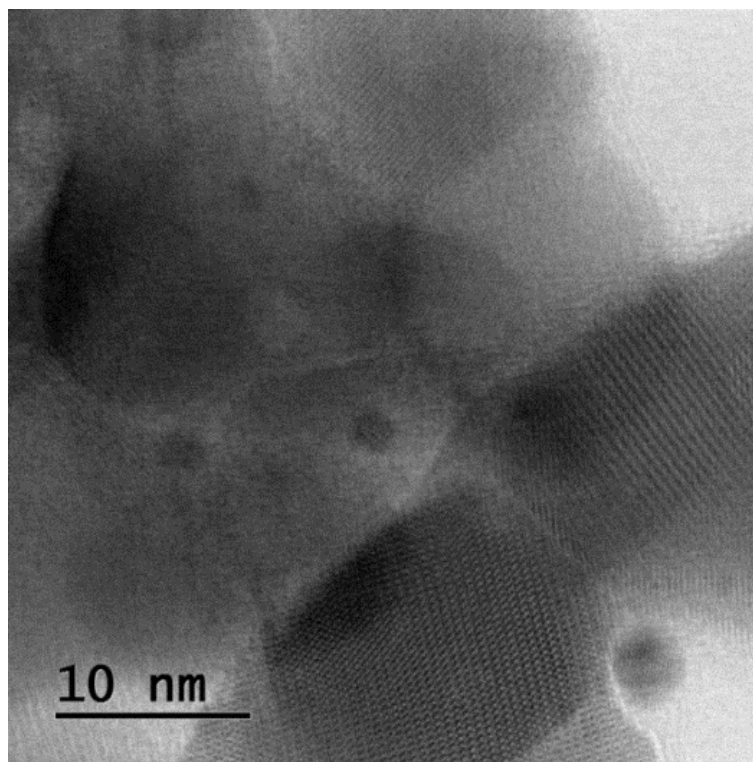


Figura 16. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPsAu/*m*-ZrO₂, mostrando planos cristalinos del soporte.

En la Figura 17 se observa la distancia interplanar 0.2181 nm que corresponde a los planos ($\bar{1}21$) del ZrO_2 nanoestructurado (JCPDS-00-037-1484) y la distancia interplanar 0.2349 nm que corresponde a los planos (111) del oro metálico (JSPDS-04-784).

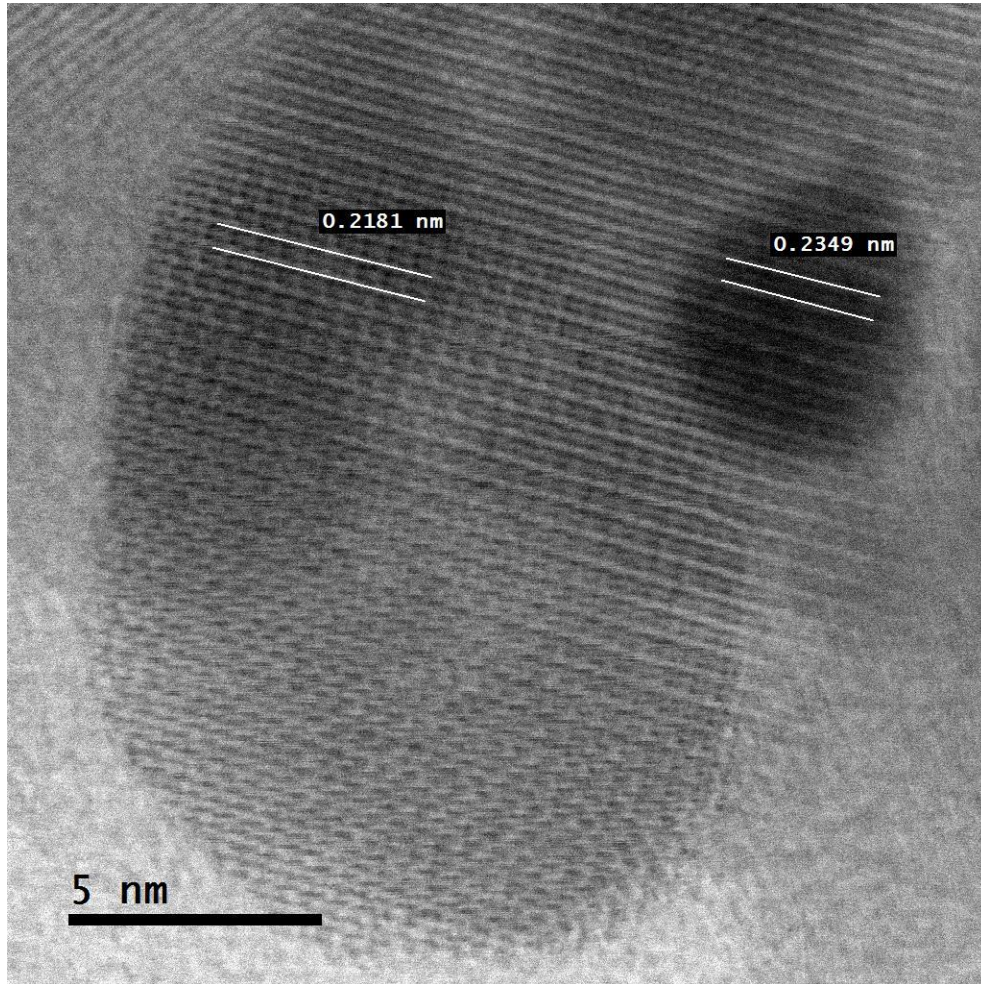


Figura 17. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPs Au/*m*- ZrO_2 , donde se muestran distancias interplanares del ZrO_2 y de Au.

5.4 Óxido de circonio *tetragonal* estabilizado con óxido de itrio

El $t\text{-ZrO}_2$ se preparó mediante una hidrólisis básica de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ para obtener el hidróxido mixto $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$, el cual se trató térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas en aire, para obtener el $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Se hicieron tres pruebas para conocer la cantidad en mol de la sal de Y respecto a los mol de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ necesarios para estabilizar la fase *tetragonal* de ZrO_2 puro. La estabilización de esta estructura cristalina con diferentes porcentajes molares de la sal $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ fueron 3, 5 y 10% en mol.

La estabilización de la estructura cristalina *tetragonal* pura se obtuvo con el 10 % en mol de la sal $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ para formar el Y_2O_3 *in situ* en la síntesis de ZrO_2 .

5.4.1 Espectro Infrarrojo de $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$

Las tres muestras del hidróxido mixto, $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$, obtenidas usando los diferentes porcentajes de $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (3, 5 y 10 % en mol), se caracterizaron por su espectro de Infrarrojo, los cuales se observan en la Figura 18. En donde la Figura 18(a), corresponde al $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$ con 3 %, la Figura 18(b) al $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$ con 5% y la Figura 18(c) al $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$ con 10 % en mol de la sal de itrio.

En la Figura 18, se observan las bandas características de los grupos -OH en 3227 cm^{-1} (a), 3233 cm^{-1} (b) y 3222 cm^{-1} (c), correspondientes a las vibraciones *stretching* simétrica de este grupo y en 1628 cm^{-1} (a), 1628 cm^{-1} (b) y 1645 cm^{-1} (c) las vibraciones *bending* del grupo -OH . Estas frecuencias de vibración corresponden a moléculas de agua de hidratación del sólido. Las bandas correspondientes a los grupos de la red del $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$, se pueden asignar de la siguiente manera: las bandas en 1556 cm^{-1} (a), 1542 cm^{-1} (b) y 1545 cm^{-1} (c) se pueden atribuir a las vibraciones *bending* de los grupos hidróxido en la red del hidróxido mixto, formando enlace de hidrógeno entre ellos $\text{H-O} \cdots \text{H-O}$. Las bandas en 1340 cm^{-1} (a), 1331 cm^{-1} (b) y 1345 cm^{-1} (c), se atribuyen a la vibración *bending* de los grupos -OH terminales de la red de $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$. Las bandas en la posición de 941 cm^{-1} (a), 930 cm^{-1} (b) y 962 cm^{-1} (c) se pueden asignar a las vibraciones *bending* de los grupo hidróxido unidos directamente a los iones metálicos. Las vibraciones *bending* del enlace Zr-O-Zr del grupo

$(\text{OH})_2\text{-Zr-O-Zr-(OH)}_2$ en la red del óxido mixto, se observan después 384 cm^{-1} (a), 368 cm^{-1} (b) y 374 cm^{-1} (c).

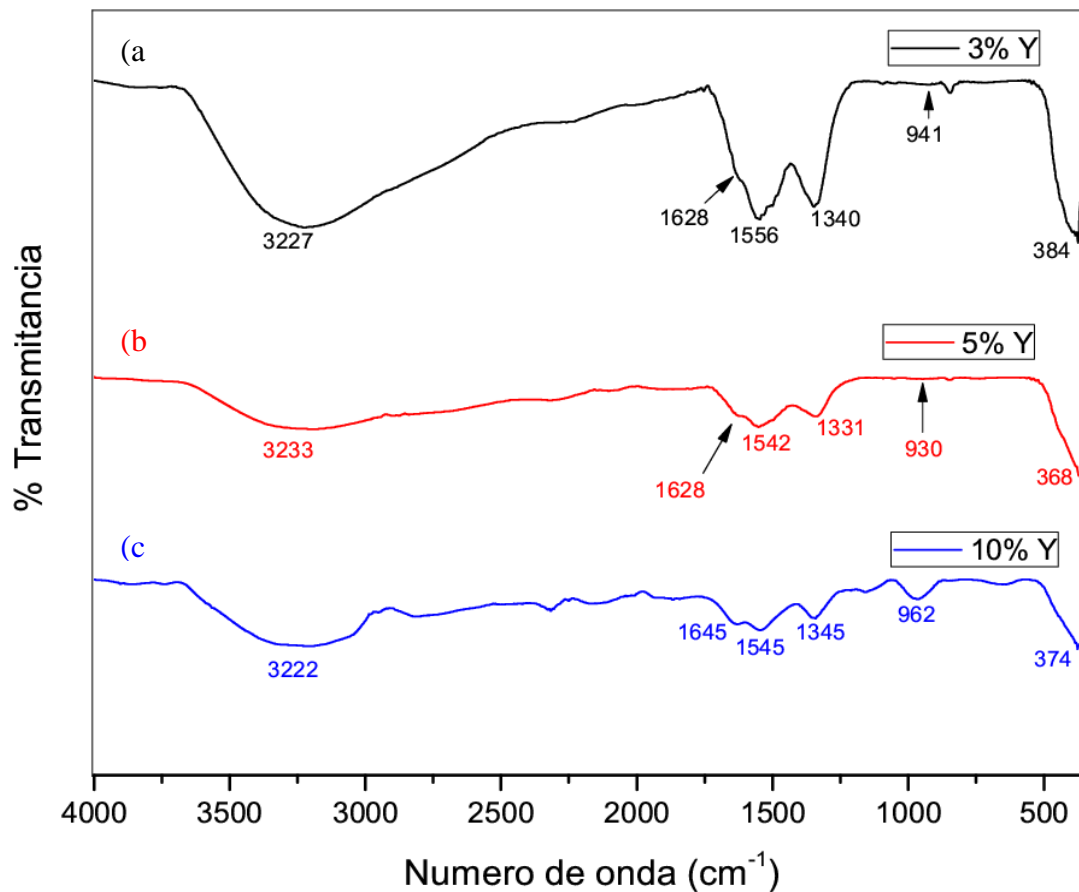


Figura 18. Espectro Infrarrojo de $\text{ZrO(OH)}_2\text{-Y(OH)}_3$ con: (a) 3%, (b) 5% y (c) 10% de $\text{Y(O}_2\text{CCF}_3)_3$.

5.4.2 Análisis Térmico del hidróxido mixto $ZrO(OH)_2$ - $Y(OH)_3$

En la Figura 19, se muestran los termogramas de los tres hidróxidos mixtos con diferente porcentaje de $Y(O_2CCF_3)_3$. En la Figura 19, en el gráfico de TGA, se observa pérdida continua de moléculas de agua, cuando las muestras fueron calentadas a una velocidad constante de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La pérdida de masa se debe a la eliminación de moléculas de agua de hidratación y de moléculas de agua estructurales del hidróxido mixto. Las señales endotérmicas en 106 , 108 y $138\text{ }^\circ\text{C}$, indican la pérdida de moléculas de agua de hidratación, mostrando que son procesos endotérmicos. Después de 279 , 327 y $194\text{ }^\circ\text{C}$ se pierden moléculas de agua de la estructura del hidróxido mixto, estas moléculas se forman a partir de los grupos hidróxidos unidos a los iones de Zr^{4+} e Y^{3+} en la estructura. Esta pérdida de masa también es un proceso endotérmico (Figura 19(a) y (b)). En la Figura 19(c) la señal endotérmica no se observa porque, a medida que se pierden moléculas de agua, se están formando enlaces $Zr-O$ y $Y-O$ que liberan calor y compensan el proceso endotérmico. Es por esto, en este gráfico, se observa una señal exotérmica ancha en DTA.

La formación de la fase cristalina *tetragonal*, ocurre en los intervalos 443 a $491\text{ }^\circ\text{C}$ y en 435 a $484\text{ }^\circ\text{C}$, antes de $500\text{ }^\circ\text{C}$, en los hidróxidos mixtos formados con 3 y 5% de $Y(O_2CCF_3)_3$ respectivamente (Figura 19(a) y (b)). En cambio, en el hidróxido mixto formado con el 10% de la sal de Y (Figura 19(c)), la formación de la estructura *tetragonal* ocurre a $508\text{ }^\circ\text{C}$.

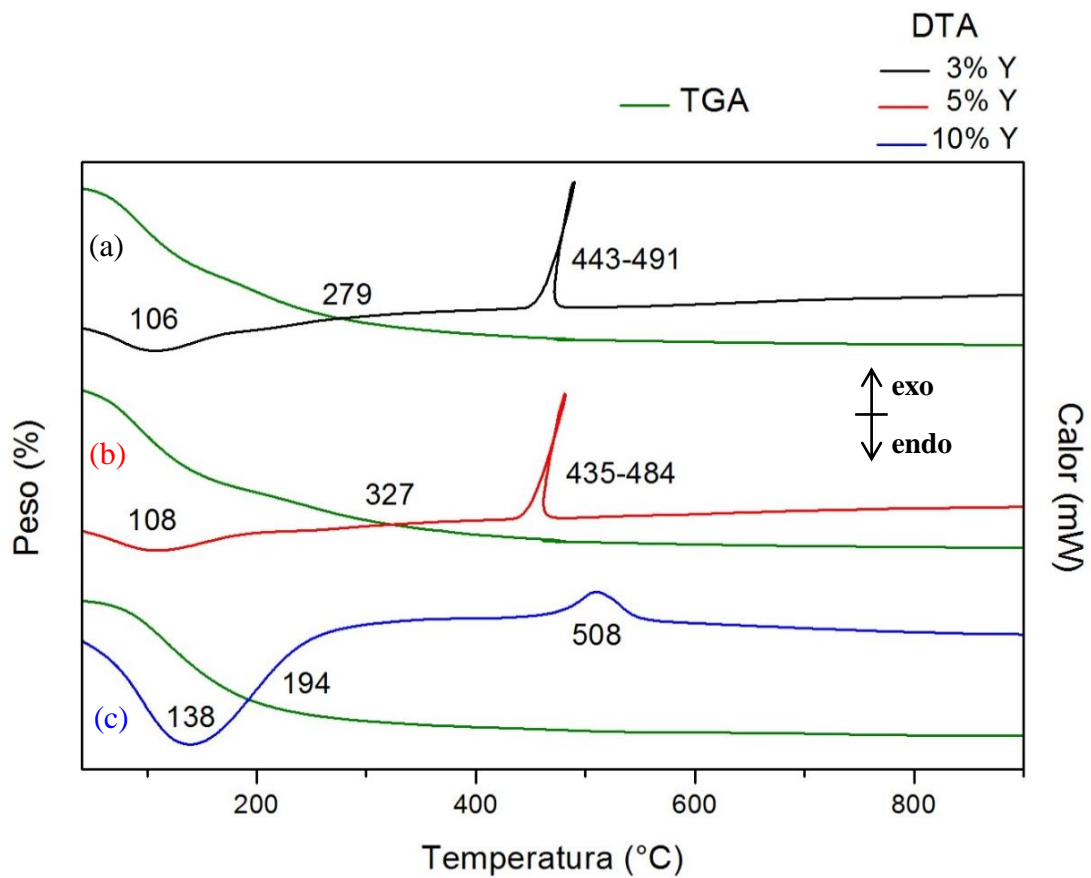


Figura 19. Análisis Térmico TGA/DTA del $\text{ZrO(OH)}_2\text{-Y(OH)}_3$ con: **(a)** 3%, **(b)** 5% y **(c)** 10% de $\text{Y(O}_2\text{CCF}_3)_3$.

5.4.3 Espectro Infrarrojo de $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

En la Figura 20 se presentan los espectros de Infrarrojos de las tres muestras de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio formado *in situ*, $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, con 3, 5 y 10 % en mol de $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$.

En la Figura 20 se observa una banda de intensidad baja en 1016 cm^{-1} (a) y 1011 cm^{-1} (b), y una banda ancha de intensidad media en 989 cm^{-1} (c), que se pueden atribuir a la vibración *stretching* del grupo -O-Zr-O-Y-O- . Dos bandas correspondientes a las frecuencias *stretching* del grupo -O-Zr-O-Zr-O- se encuentran en 847 y 676 cm^{-1} (a), 847 y 682 cm^{-1} (b) y 836 y 649 cm^{-1} (c). Las vibraciones *bending* correspondientes a los enlaces -O-Zr-O- se encuentran en 484 , 445 y 413 cm^{-1} (a), 489 , 445 y 418 cm^{-1} (b) y 462 , 445 y 413 cm^{-1} (c).

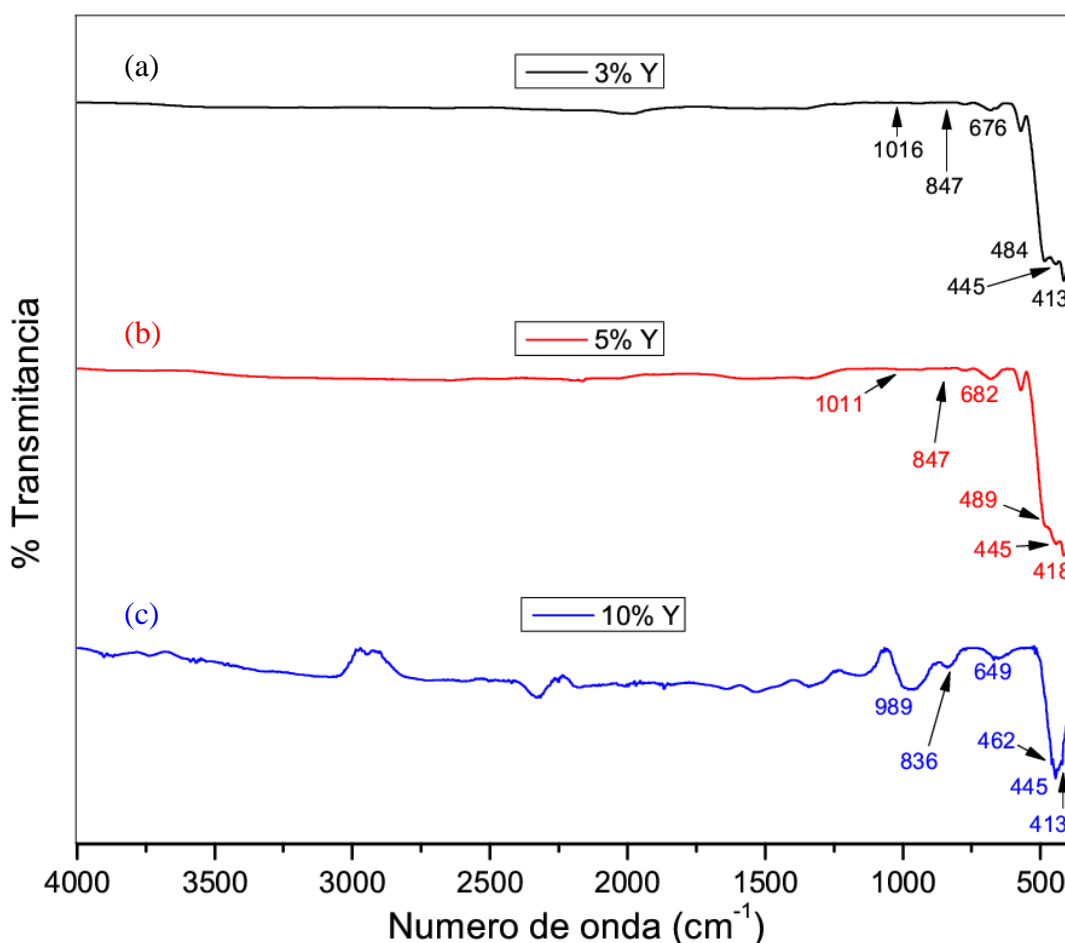


Figura 20. Espectro Infrarrojo de $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ con: (a) 3%, (b) 5% y (c) 10% en mol de $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, tratados térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas en aire.

5.4.4 Análisis de Rayos-X de polvos de $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

El difractograma de Rayos-X de las tres muestras de $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, con 3, 5 y 10 %, de $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, se muestran en la Figura 21(a), (b) y (c), respectivamente.

En la Figura 21(a) y (b), se observan picos de difracción correspondientes a una mezcla de fases monoclinica y tetragonal. Sin embargo, en la Figura 21(c) se observa que la muestra con 10% de $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, solamente presenta picos de difracción correspondientes a una celda tetragonal. Esto indica que la cantidad en mol de la sal de Y respecto a los mol de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ necesaria para estabilizar la fase tetragonal de óxido de circonio es de 10% en mol de esta sal. Para más claridad se muestra en la Figura 22, el difractograma de Rayos-X de polvos de la muestra con 10 % de $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, con los picos de difracción indexados de acuerdo a los datos de celda tetragonal de la Ficha JCPDS-00-042-1164.

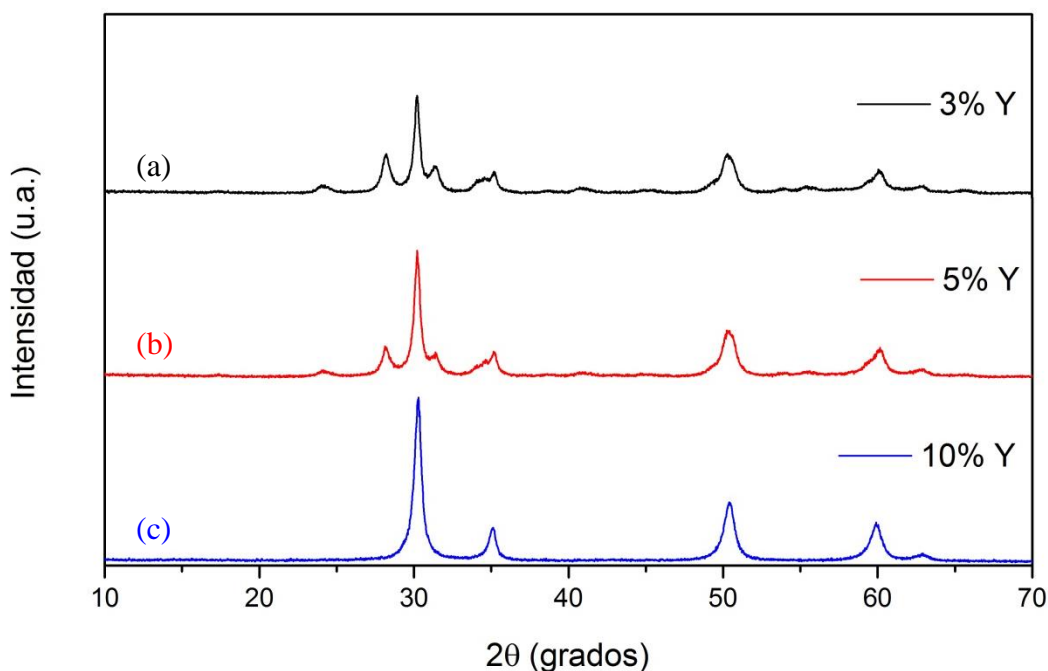


Figura 21. Difractograma de Rayos-X de polvos de las tres muestras de $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

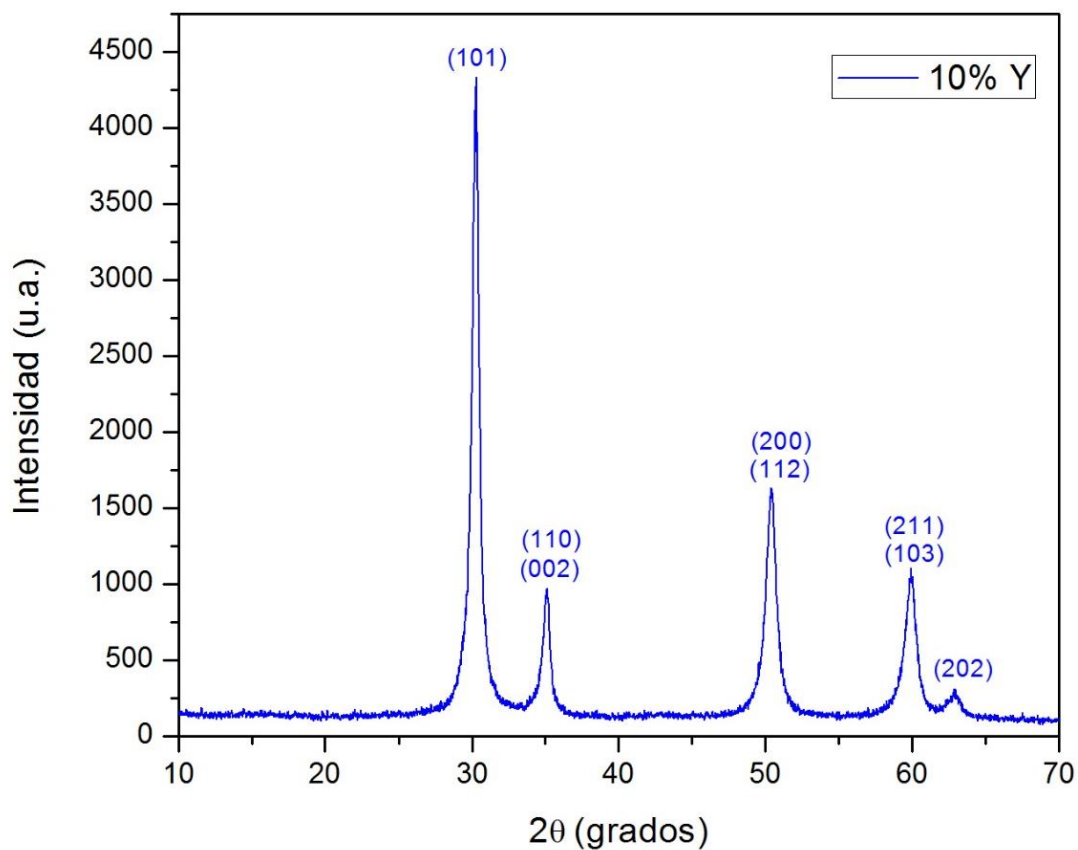


Figura 22. Difractograma de Rayos-X de polvos de la muestra con 10 % en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$.

Por el Método Rietveld se determinó el tamaño de partícula 11.8(3) nm, este refinamiento se muestra en la Figura 23 y corresponde a la muestra de *t*-ZrO₂-Y₂O₃ con 10 % en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$.

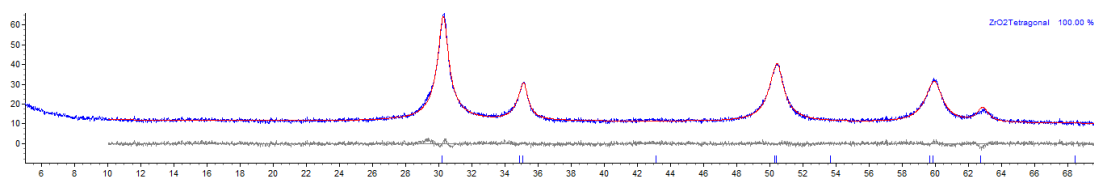


Figura 23. Refinamiento de la fase *tetragonal* de ZrO₂.

5.5 Material NPsAu/*t*-ZrO₂

Una vez preparado el *t*-ZrO₂ puro, se depositaron las nanopartículas de oro en este compuesto, tomando una cantidad del óxido y una alícuota de la solución de las NPsAu conteniendo 8 % en mol de estas partículas, respecto a los mol de *t*-ZrO₂.

5.5.1 Microscopia Electrónica de Transmisión del material NPsAu/ *t*-ZrO₂-Y₂O₃

La muestra de NPsAu/*t*-ZrO₂ que contiene 8 % en mol de NPsAu, se analizó por TEM. Imágenes de este material se muestran a continuación: la Figura 24 corresponde a la imagen de contraste Z, donde se observan NPsAu depositadas en *t*-ZrO₂ nanoestructurado.

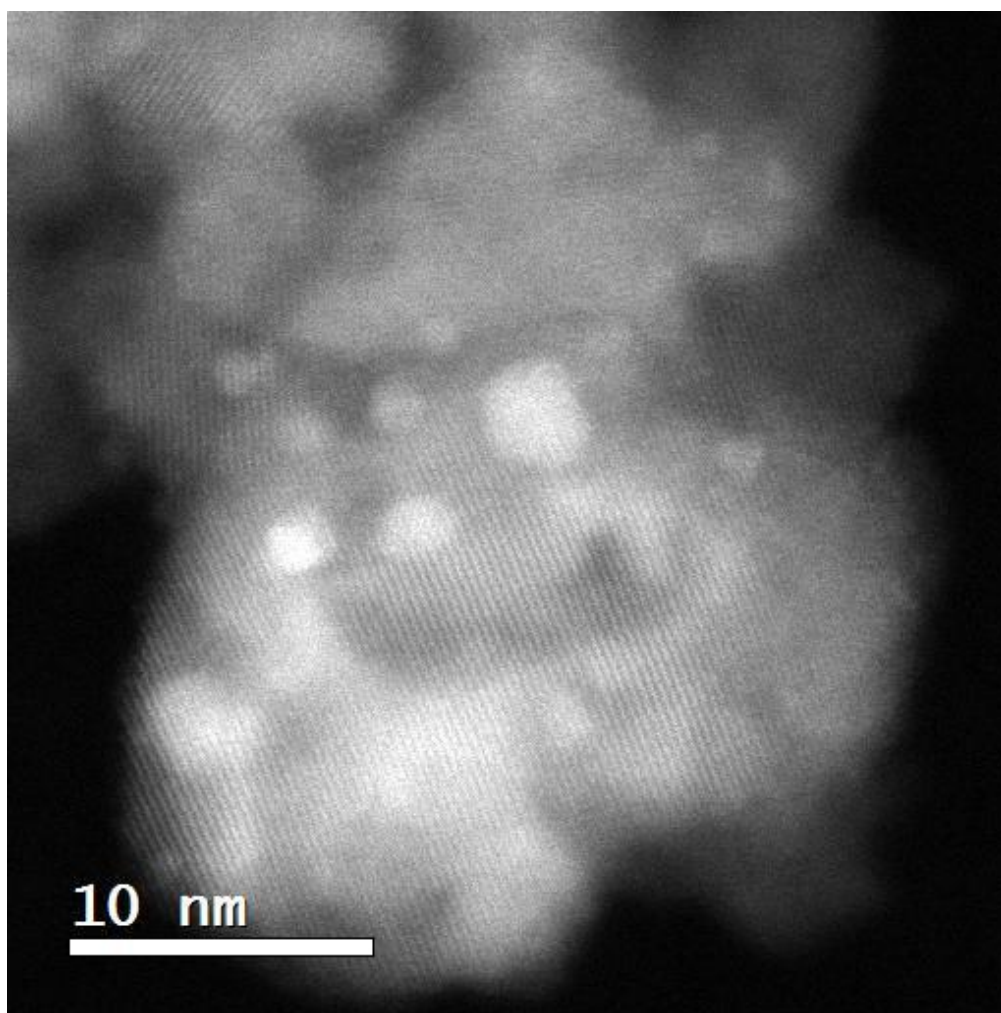


Figura 24. Contraste Z de la muestra NPsAu/*t*-ZrO₂ que contiene 8 % en mol de NPsAu.

La Figura 25, es una imagen de alta resolución, muestra planos correspondientes al soporte y de manera cualitativa el tamaño de algunas NPsAu soportadas, en el intervalo de 1.60 a 3.71 nm.

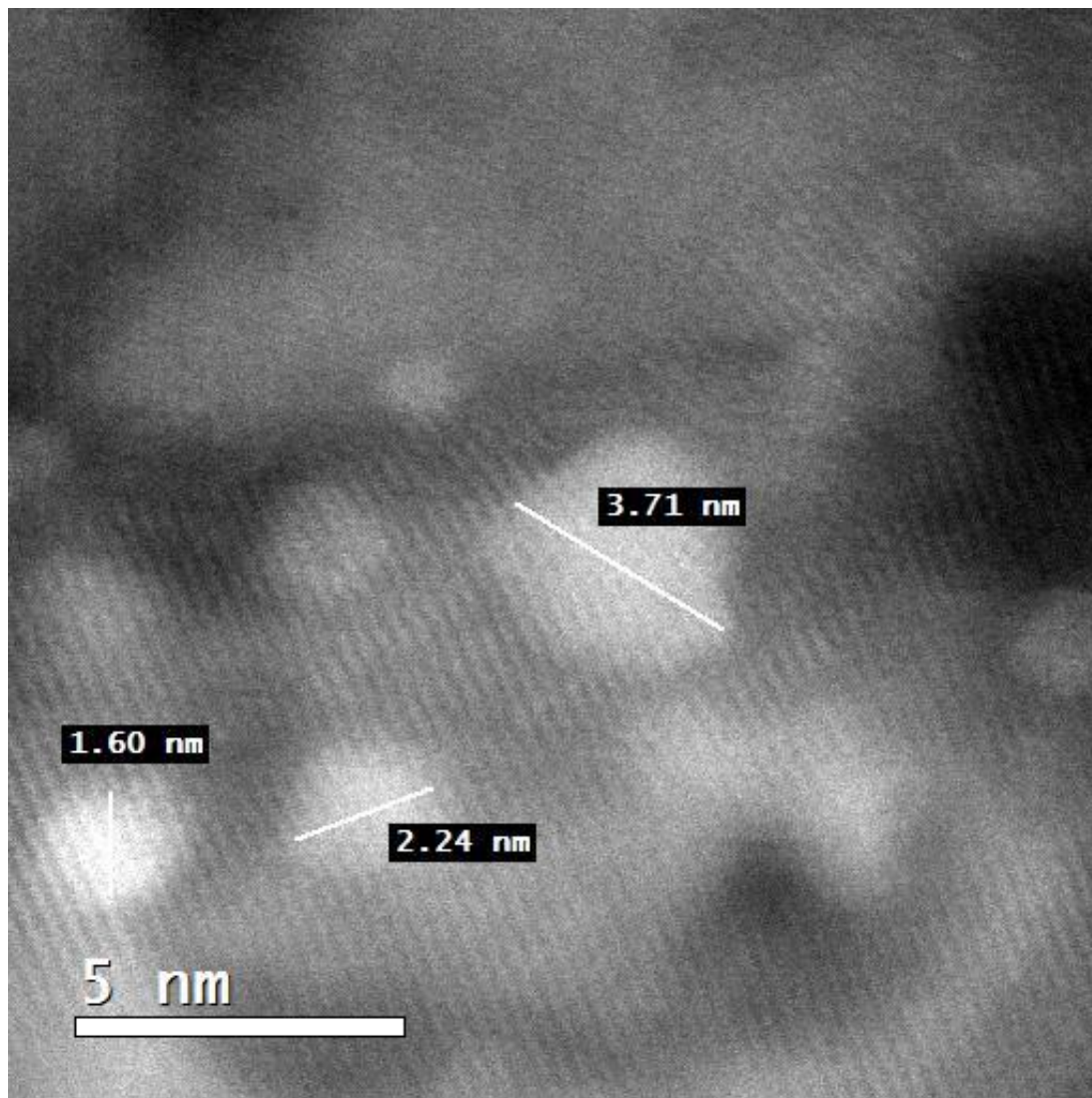


Figura 25. NPsAu de 1.6-3.71 nm, en el soporte de *t*-ZrO₂ nanoestructurado.

En la Figura 26 se resalta el espaciamiento interplanar 0.3011 nm que corresponde a los planos (101) del ZrO_2 nanoestructurado (JCPDS-00-042-1164).

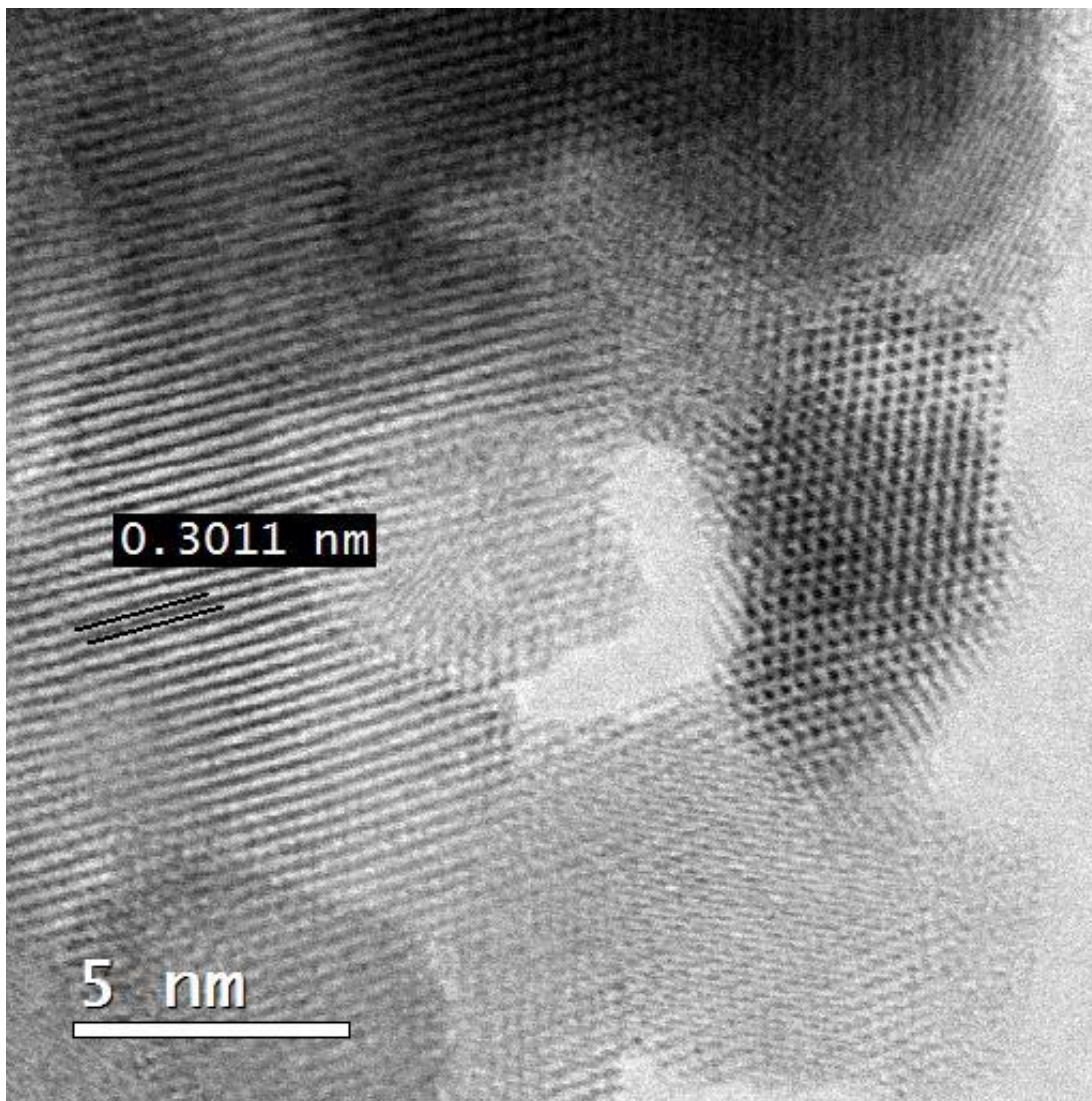


Figura 26. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPsAu/*t*-ZrO₂, donde se muestra la distancia interplanar del ZrO₂.

5.6 Óxido de circonio *cúbico* estabilizado con óxido de itrio

El $c\text{-ZrO}_2$ se preparó mediante una hidrólisis básica de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ para obtener el hidróxido mixto $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$. El cual se trató térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 9 horas en aire, para obtener el $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

5.6.1 Espectro Infrarrojo de $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$

El $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$ que se preparó usando 32 % en mol de $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, se caracterizó mediante su espectro de Infrarrojo, el cual se muestra en la Figura 27. Las bandas características de los grupos -OH se observaron en 3247 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones *stretching* simétrica y en 1635 cm^{-1} la vibración *bending* de este grupo, estas vibraciones corresponden a moléculas de aguas de hidratación del sólido. Las frecuencias de vibración, correspondientes a los grupos presentes en la estructura del hidróxido mixto, se pueden asignar de la siguiente manera: la banda en 1530 cm^{-1} se puede atribuir a las vibraciones *bending* de grupos hidróxido formando enlace de hidrógeno entre ellos, $\text{H-O} \cdots \text{H-O}$, en la red del hidróxido mixto. La banda en 1365 cm^{-1} , se atribuye a la vibración *bending* de los grupos -OH terminales de la red de $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$. La banda en la posición de 940 cm^{-1} se puede asignar a la vibración *bending* de los grupo hidróxido unidos directamente a los iones metálicos. Las vibraciones *bending* del enlace Zr-O-Zr del grupo $(\text{OH})_2\text{-Zr-O-Zr-(OH)}_2$ en la red del óxido mixto, se observan después 394 cm^{-1} y no se presentan en este espectro.

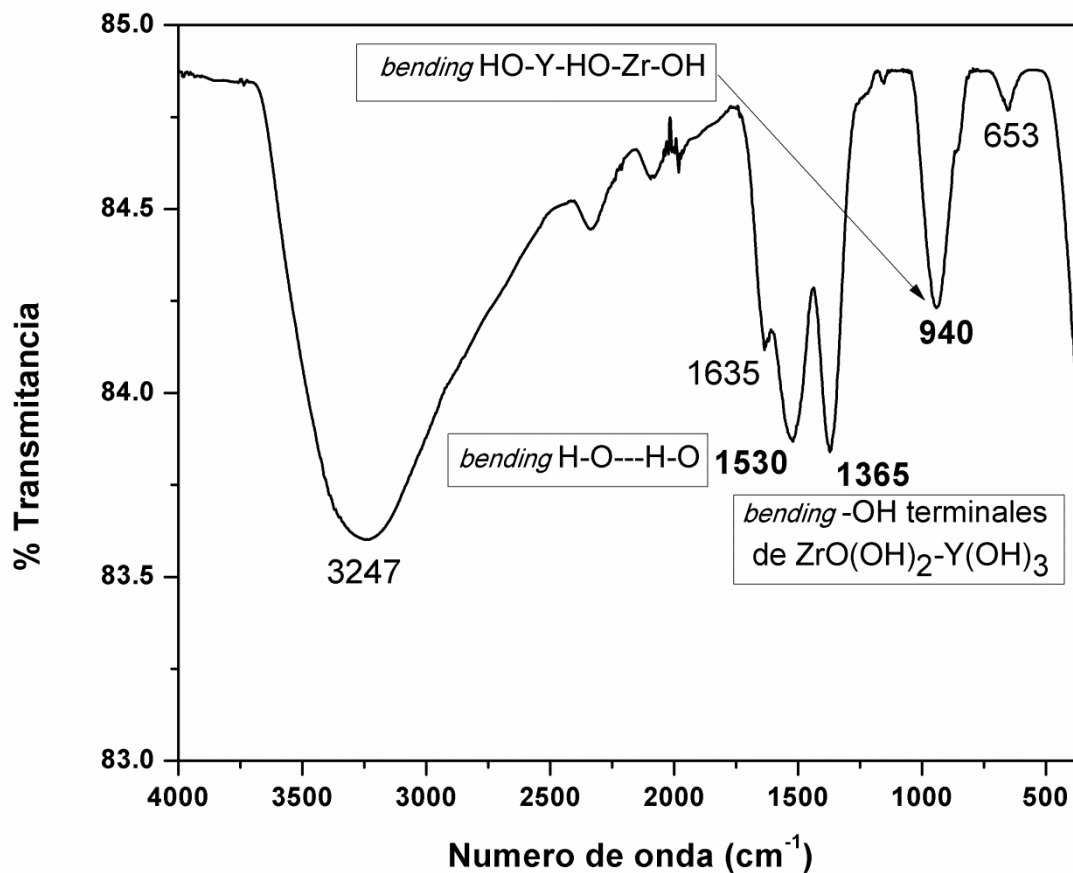


Figura 27. Espectro Infrarrojo de $ZrO(OH)_2-Y(OH)_3$ usando 32 % en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$.

5.6.2 Análisis Térmico del hidróxido mixto $ZrO(OH)_2\text{-}Y(OH)_3$

El análisis térmico del hidróxido mixto se muestra en la Figura 28. En el gráfico de TGA del compuesto, se observa pérdida continua de moléculas de agua, cuando la muestra fue calentada a una velocidad constante de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. La pérdida de masa se debe a la eliminación de moléculas de agua de hidratación y de moléculas de agua estructurales del hidróxido mixto. La señal endotérmica en 115°C , indica la pérdida de moléculas de agua de hidratación es un proceso endotérmico. Después de 164°C se pierden moléculas de agua de la estructura del hidróxido mixto, estas moléculas se forman a partir de los grupos hidróxidos unidos a los iones de Zr^{4+} e Y^{3+} en la estructura. Esta pérdida de masa también es un proceso endotérmico, pero la señal endotérmica no se observa porque, a medida que se pierden moléculas de agua, se están formando enlaces $Zr\text{-O}$ y $Y\text{-O}$ que liberan calor y compensan el proceso endotérmico. También, se observa un pico exotérmico en 746°C , que indica la formación de la fase cristalina *cúbica*.

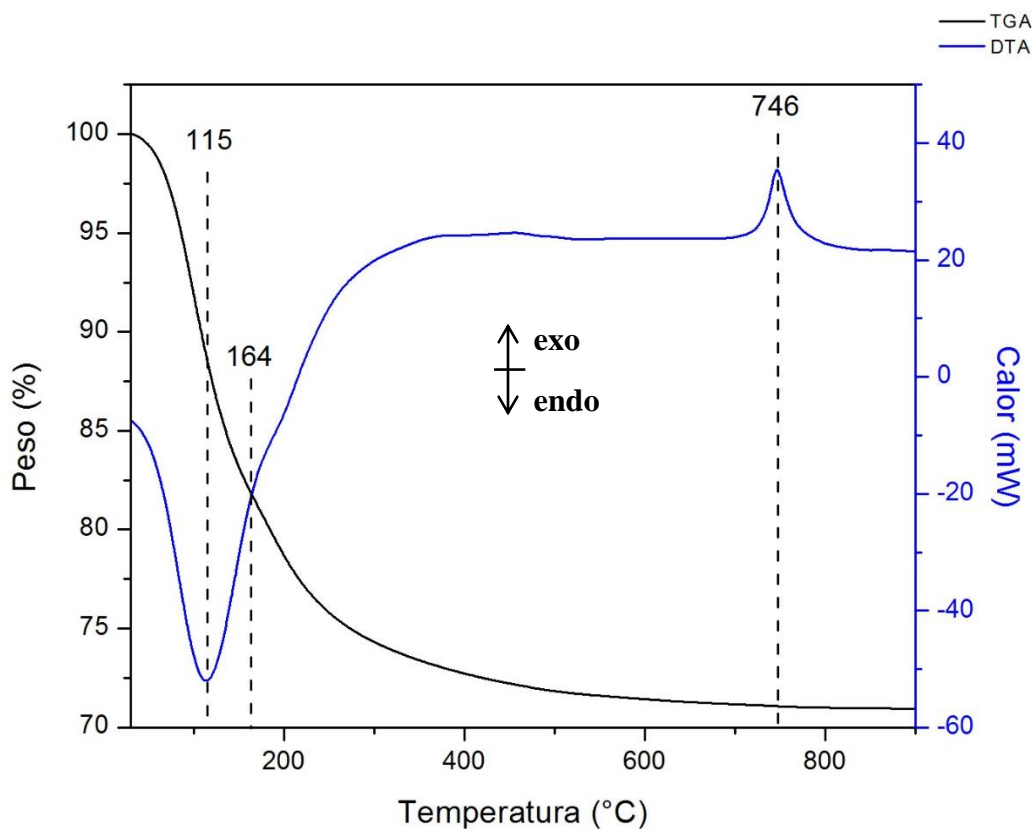


Figura 28. Análisis Térmico TGA/DTA del $ZrO(OH)_2\text{-}Y(OH)_3$.

5.6.3 Espectro Infrarrojo de $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

El espectro de infrarrojo de $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ se muestra en la Figura 29. En éste se observa una banda ancha de intensidad baja en 3334 cm^{-1} , correspondiente a la vibración *stretching* simétrica del grupo -OH de moléculas de agua adsorbidas físicamente en el sólido. La banda que se encuentra en 1631 cm^{-1} corresponde a la vibración *bending* de este mismo grupo. Una banda ancha de intensidad media en 1016 cm^{-1} se puede atribuir a la vibración *stretching* del grupo -O-Zr-O-Y-O- . Dos bandas correspondientes a las frecuencias *stretching* del grupo -O-Zr-O-Zr-O- se encuentran en 826 y 645 cm^{-1} y las vibraciones *bending* se encuentran en 445 cm^{-1} . De las frecuencias de vibración observadas, se puede concluir que el método de síntesis usado en este trabajo es un método muy limpio donde sólo se obtiene como subproducto agua.

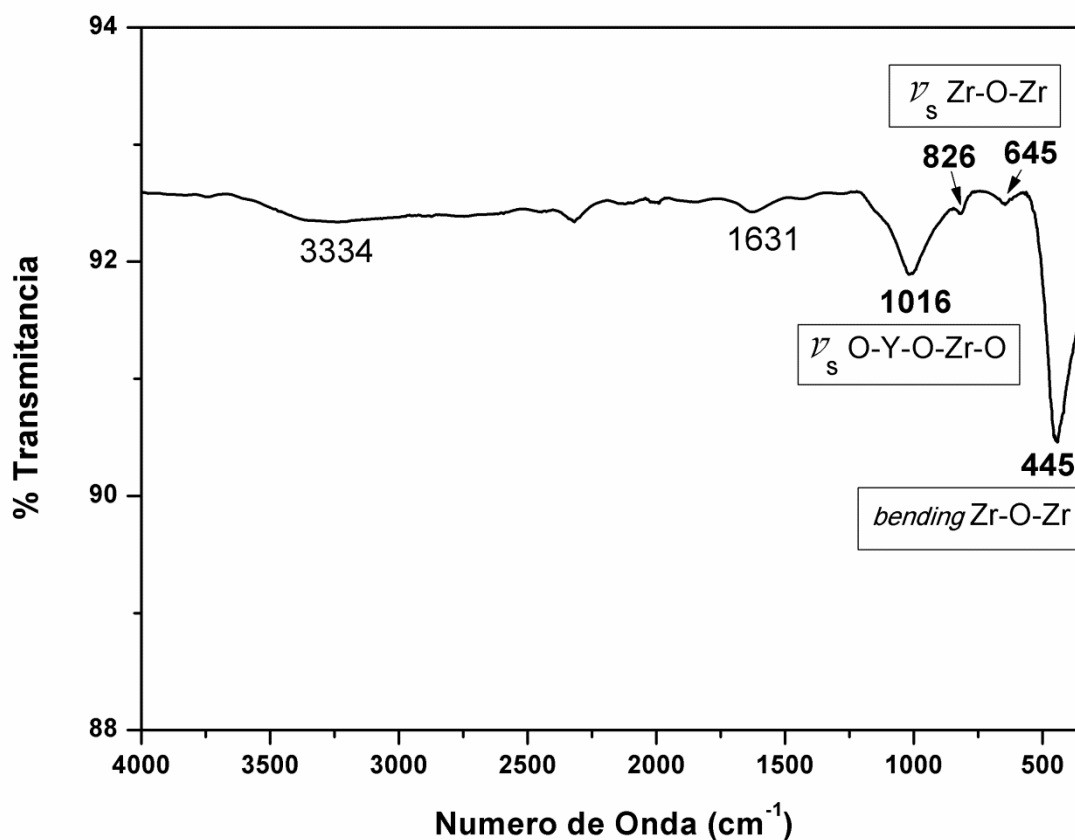


Figura 29. Espectro Infrarrojo de $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, tratado térmicamente a 800 °C por 9 horas en aire.

5.6.4 Análisis de Rayos-X de polvos de $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

El difractograma de Rayos-X de $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ puro, se muestra en la Figura 30, en donde se observan picos de difracción correspondientes a una celda cúbica (JCPDS-00-051-1149), así como el refinamiento de tipo Rietveld, donde los símbolos en forma de cruz (en rojo) representan los datos calculados, en tanto que la línea continua representa los datos experimentales. La curva (en azul) en la parte inferior es la diferencia entre los patrones de difracción calculado y experimental. Las barras verticales en la parte inferior están asociadas a las reflexiones de Bragg de la fase cúbica del ZrO_2 . A partir del método de refinamiento se determinó un tamaño de partícula, del orden de $11.7(1)$ nm para el $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

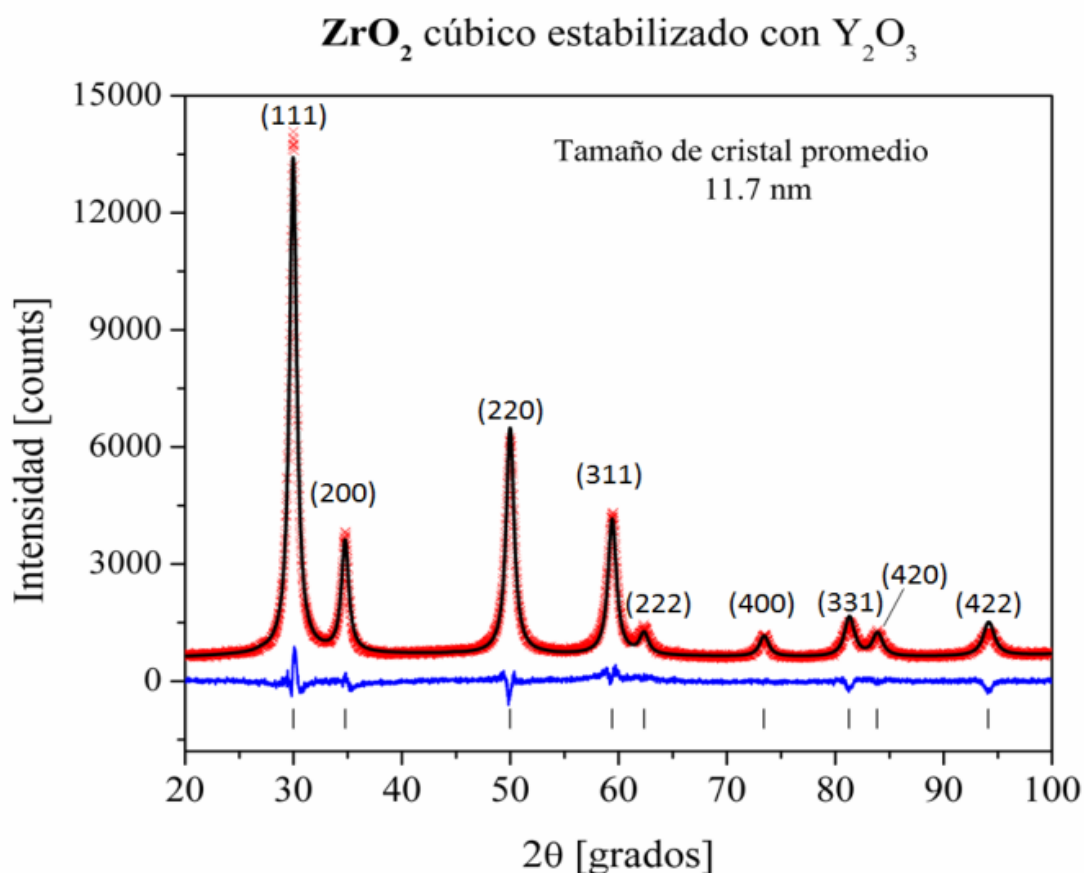


Figura 30. Refinamiento tipo Rietveld del difractograma de $c\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

5.7 Material NPsAu/*c*-ZrO₂

Ya obtenido el *c*-ZrO₂ puro, se tomó una muestra de éste y se mezcló con una alícuota de solución de NPsAu conteniendo 8 % en mol de estas partículas, respecto a los mol de *c*-ZrO₂.

5.7.1 Microscopia Electrónica de Transmisión del material NPsAu/*c*-ZrO₂-Y₂O₃

La muestra de NPsAu/*c*-ZrO₂-Y₂O₃ que contiene 8 % en mol de NPsAu, se analizó por TEM. La Figura 31 corresponde a una imagen de este material, donde se observan los planos cristalinos.

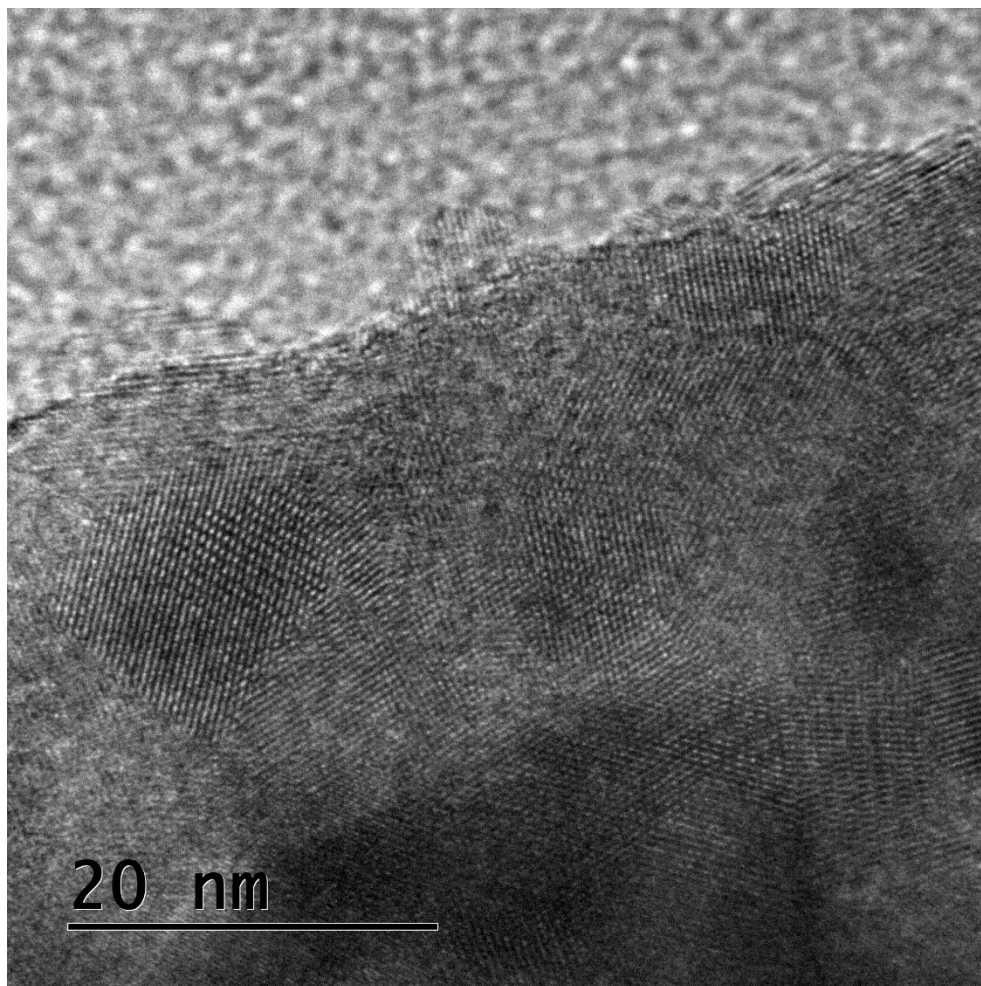


Figura 31. Imagen de TEM donde se observan planos cristalinos del material NPsAu/*c*-ZrO₂ nanoestructurado.

En la Figura 32 se observa la distancia interplanar 0.2674 nm que corresponde a los planos (111) del ZrO_2 nanoestructurado (JCPDS-00-051-1149).

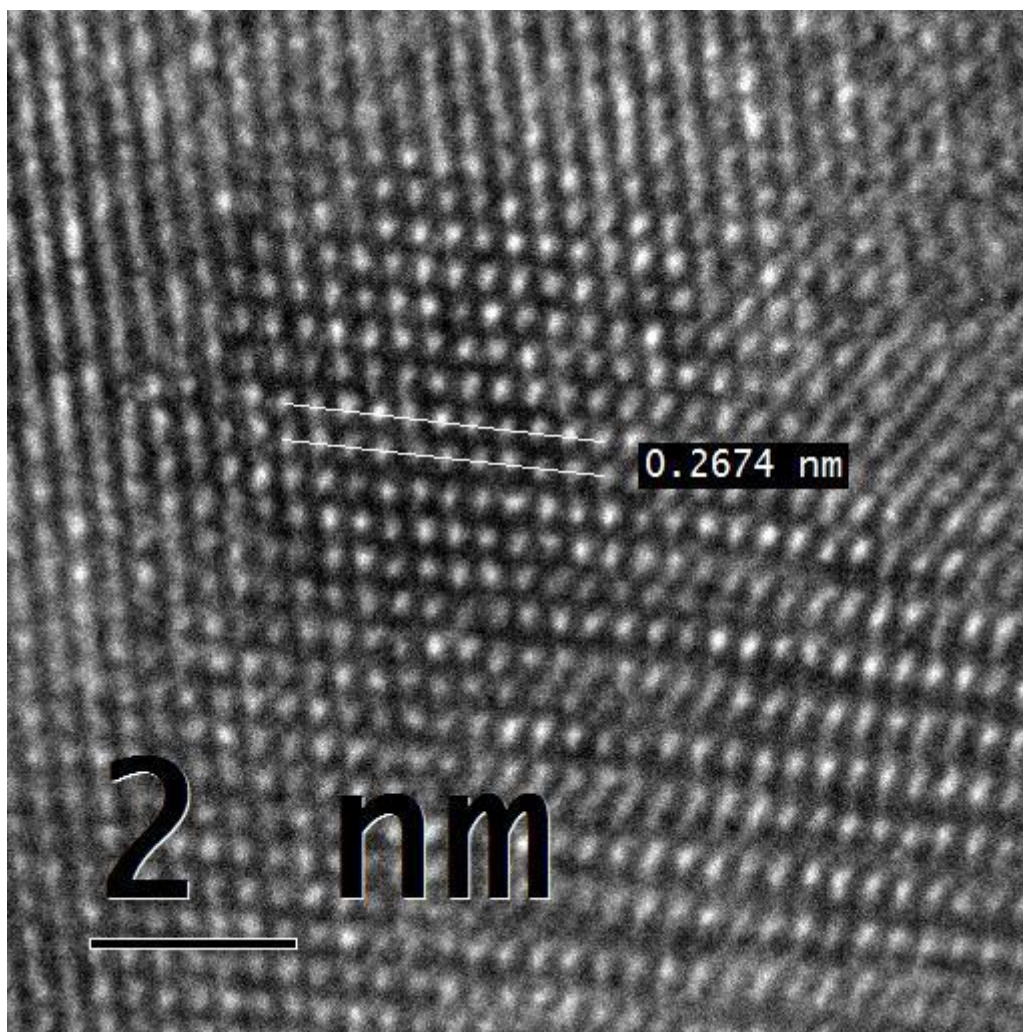


Figura 32. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPsAu/*c*-ZrO₂, donde se muestra la distancia interplanar del ZrO₂.

La Figura 33, es una imagen de contraste Z de esta muestra, donde se observan las NPsAu depositadas en $c\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado y de manera cualitativa el tamaño de algunas NPsAu soportadas, en el intervalo de 2.01 a 3.61 nm.

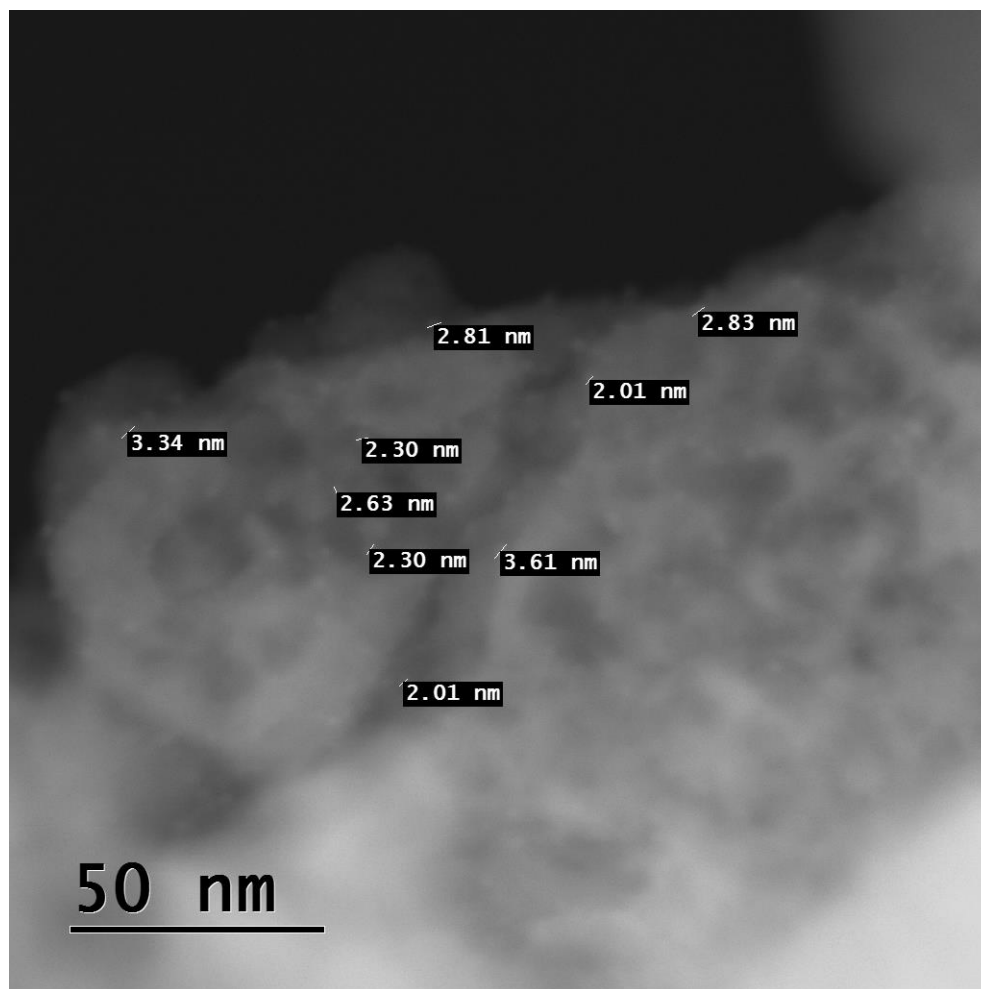


Figura 33. NPsAu de 2.01 a 3.61 nm, en el soporte de $c\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado

VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 Conclusiones

Los resultados de los análisis obtenidos, confirman la obtención de *m*-ZrO₂, *t*-ZrO₂ y *c*-ZrO₂. El *m*-ZrO₂ se preparó por una hidrólisis básica y no requirió ningún material para su estabilización. Las otras dos fases (*t*-ZrO₂ y *c*-ZrO₂) se estabilizaron con Y₂O₃ preparado *in situ* usando una sal de Y³⁺ que contiene un anión base débil para realizar la hidrólisis de Y³⁺. La obtención *t*-ZrO₂-Y₂O₃ y *c*-ZrO₂-Y₂O₃, ocurre vía la formación de un hidróxido mixto, ZrO(OH)₂-Y(OH)₃, que es más conveniente que, añadir óxido de itrio sólido, Y₂O₃, al medio de reacción en el que se forman cada una de estas fases cristalinas. Este método tiene la ventaja de que no se requiere dispersar las partículas de Y₂O₃ en la reacción de formación de *t*-ZrO₂-Y₂O₃ y *c*-ZrO₂-Y₂O₃ y no existe el riesgo de que el Y₂O₃ no esté bien distribuido en la red de ZrO₂, lo cual afectará la estabilidad de la estructura.

Las síntesis de estas tres fases cristalinas se realizaron mediante una hidrólisis básica de la sal de Zr⁴⁺, usando una solución acuosa de NH₃, a la temperatura de 5 °C y para las estructuras cristalinas *tetragonal* y *cúbica*, ocurre en estas mismas condiciones la hidrólisis básica de Y³⁺, formando el hidróxido mixto. Este método de síntesis es sencillo, limpio y económico, lo que lo hace útil para preparar otros óxidos metálicos y estabilizar la estructura. El análisis de Rayos-X y el refinamiento del difractograma por el método Rietveld confirman que las fases cristalinas están puras.

Respecto a las NPsAu, fueron preparadas por un método novedoso, en el cual no se usó ningún agente reductor para obtener Au_(s) a partir de Au³⁺, debido a que el medio básico (NH₄OH) es el agente reductor y estabilizador de las NPsAu, es decir, los iones OH⁻ reducen a Au³⁺ formando O₂ y H₂O. Los iones NH₄⁺, OH⁻, Cl⁻ y Na⁺ presentes en la solución, estabilizan a las NPsAu. El colide de oro es estable por veinte días aproximadamente si se mantiene a temperatura entre 6 y 7 °C. Esto se refiere a que la partícula no crece y no se observa formación de óxido de oro. Mediante el cambio del color del colide se observa que el tamaño de la partícula es mayor, las soluciones anaranjadas tienen tamaño de partícula del orden de 2 nm, si la partícula crece el coloide adquiere un color rojo, con un tamaño de partícula del orden de 10 nm y si la partícula del coloide es mucho más grande, el coloide adquiere una coloración púrpura (Jain et al., 2006; Eustis y El-Sayed, 2006; Link y El-Sayed, 1999). La solución de NPsAu estabilizadas por

iones inorgánicos se puede usar para depositarlas en cualquier óxido metálico como, MgO, TiO₂ o Al₂O₃, y de esta manera tener catalizadores selectivos.

El método propuesto para obtener los materiales formados por la deposición de las NPsAu en el ZrO₂ nanoestructurado, es un método sencillo y limpio, ya que después de obtenerse un óxido metálico puro, la deposición de las NPsAu consiste en mezclar el óxido metálico con el colide de oro bajo agitación y posteriormente eliminar el disolvente a presión reducida.

6.2 Perspectivas

La solución de las NPsAu preparadas en medio básico sin ningún agente orgánico como estabilizador, ni agente oxidante, la convierte en una fuente de NPsAu para formar catalizadores heterogéneos, debido a que el soporte (óxido metálico) no se contaminará con especies orgánicas y el centro activo (NPsAu) está libre para interactuar con las sustancias químicas que intervienen en la reacción catalizada.

El material formado por NPsAu depositadas en ZrO₂ nanoestructurado puede actuar como un buen catalizador para varios procesos por ejemplo: en la reacción de oxidación de monóxido de carbono con oxígeno molecular (Haruta, 2002), porque las NPsAu fueron estables por varios días, cuando se usó *t*-ZrO₂-Y₂O₃ o *c*-ZrO₂-Y₂O₃ como soporte. Además, el área superficial de estos materiales puede ser grande porque contienen NPsAu depositadas en nanopartículas de ZrO₂. Si el soporte tiene tamaño de partícula manométrico, su área superficial es mayor que si tuviera tamaño de partícula macroscópico. Así el contenido del centro activo (NPsAu) será mayor y por lo tanto se incrementará la actividad del catalizador (Wang y Caruso, 2002).

Así, consideramos que los materiales preparados en este trabajo se pueden usar como catalizadores, porque el centro activo es estable y el soporte es nanoestructurado, lo que promete una buena actividad catalítica.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J., Whyman R. (1994). Synthesis of Thiol Derivatized Gold Nanoparticles in a Two Phase Liquid/Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801-802.

Cotton F. Albert and Wilkinson Geoffrey. (1986). Química inorgánica avanzada. 4ª Ed. Limusa, p. 1163.

Cruz Daniel A., Rodríguez Miriam C., López Juan M., Herrera Virginia M., Orive Alejandro G., Creus Alberto H. (2012) Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2): 67-78.

Daniel Marie-Christine and Astruc Didier. (2004). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104 (1): 293-346.

Eustis S. and El-Sayed M. A. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.*, 35: 209–217.

Glasstone Samuel. (1976). Tratado de Química Física. 2ª Ed. Aguilar, p. 1110, 1112, 1117 y 1118.

Haruta M. (2002). Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Feature*, 6: 102-115.

Huheey James E. (2003) Química inorgánica 4ª Ed. Oxford, p. 68 y 69.

Jain P. K., Lee K. S., El-Sayed I. H. and El-Sayed M. A. (2006). Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *J. Phys. Chem. B.*, 110: 7238–7248.

Kean W. F. and Kean I. R. (2008). Clinical pharmacology of gold. *Inflammopharmacology*, 16(3): 112-125.

Link S. and El-Sayed M. A. (1999). Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.*, 103: 4212–4217.

Luna Criado C., Castañeda Rodríguez D., Rosas Torres R. A., Sánchez Juárez B. P. y Mendoza Reséndez R. (2013). Fenómenos Físicos de las nanopartículas de oro. *Celerinet*, 1: 97-103.

Maskell W. C. (2000). Progress in the Development of Zirconia Gas Sensors. *Solid State Ionics*, 134: 43-50.

Minh N. Q. (1993). Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (3): 563-588.

Miranda O. R., Li X., Garcia-Gonzalez L., Zhu Z.-J., Yan B., Bunz U. H. F. and Rotello V. M. (2011). Colorimetric bacteria sensing using a supramolecular enzyme-nanoparticle biosensor. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(25): 9650–9653.

Mondal A. and Ram S. (2004). Monolithic t-ZrO₂ Nanopowder through a ZrO(OH)₂·xH₂O Polymer Precursor. *Journal of the American Ceramic Society*, 87: 2187–2194.

Murawka M., Skrzypczak A., Kosak M. (2012). Structure and Morphology of Gold Nanoparticles in Solution Studied by TEM, SAXS an UV-Vis. *Acta Physica Polonica A*, 121: 888-892.

Polte J., Ahner T.T., Delissen F., Sokolov S., Emmerling F., Thunemann A.F., Kraehnert R. (2010). Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (4): 1296-301.

Ramón García Ma. Luisa. (2007). Introducción al Método Rietveld. Ciudad de México: Centro de Investigación en Energía, UNAM.

Sakai T. and Alexandridis P. (2004). Single-Step Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles in Aqueous Pluronic Block Copolymer Solutions at Ambient Temperature. *Langmuir*, 20 (20): 8426-8430.

Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. (1951). A Study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11: 55-75.

Yashima M., Ishizawa N. and Yoshimura M. (1992). Application of an Ion-Packing Model Based on Defect Clusters to Zirconia Solid Solutions: II, Applicability of Vegard's Law. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75: 1550-1557.

Yeh Yi-Cheun, Creran Brian and Rotello Vincent M. (2012). Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale*, 4: 1871-1880.

Yoshimura M. (1988). Phase Stability of Zirconia. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67: 1950-1955.

Wang Yanqin and Caruso Rachel A. (2002). Preparation and characterization of CuO-ZrO₂ nanopowders. *Journal of Materials Chemistry*, 12: 1442-1445.

West Anthony R. (2014). Solid State Chemistry and its Applications. 2^a Ed. Wiley, p. 232, 239, 314, 315, 355.

Zeta-Meter, Inc. Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 Minutos, p. 1. Recuperado en marzo de 2018, de <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>

Zhang Y. B., Zhang X. H., Yin H. Z. (2012). Preparation of Size and Morphology Controlled Gold Nanoparticles in Micro-emulsion and Aqueous. *Applied Mechanics and Materials*, 184-185: 1138-1141.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00081

Matrícula: 2161801236

ASPECTOS QUIMICOS DE LA
PREPARACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE ORO Y SU
DEPOSICIÓN EN ZRO2
NANOESTRUCTURADO

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 1 del mes de junio del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES
DRA. SARA NUÑEZ CORREA
M. EN C. ANA MARIA SOTO ESTRADA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: MIRIAM SORIANO SANTIAGO



MIRIAM SORIANO SANTIAGO
ALUMNA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI
MORALES

VOCAL

DRA. SARA NUÑEZ CORREA

SECRETARIA

M. EN C. ANA MARIA SOTO ESTRADA