

Preparación del material NPsAu/*t*-ZrO₂ nanoestructurado

Soriano Santiago Miriam¹, Viniegra Ramírez Margarita¹, Serratos Álvarez Iris Natzielly¹,
González García Federico¹, Romero Ibarra Josué Esau², Soto Estrada Ana María^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco No. 186, Leyes de Reforma 1ra Sección, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09310, México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales. Circuito Exterior S/N, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: amse@xanum.uam.mx

Recibido:

02/agosto/2019

Aceptado:

27/agosto/2019

Palabras clave:

Hidrólisis, nanopartículas de oro, ZrO₂

Keywords:

Hydrolysis, gold nanoparticles, ZrO₂

RESUMEN

En este trabajo se prepararon nanopartículas de óxido de circonio nanoestructurado (ZrO₂), en su fase cristalina *tetragonal* (*t*-ZrO₂), para soportar nanopartículas de oro (NPsAu), con el objetivo de observar el efecto de la fase cristalina de ZrO₂, en la estabilidad de las NPsAu respecto a su tamaño. La fase *tetragonal* se estabilizó con óxido de itrio (Y₂O₃), el cual se forma *in situ* en la hidrólisis básica de las sales de Zr⁴⁺ e Y³⁺ usando trifluoroacetato de itrio, (Y(O₂CCF₃)₃), que tiene un anión, base débil, F₃CCO₂⁻, para hidrolizar al ion Y³⁺ a baja temperatura y formar el hidróxido mixto (ZrO(OH)₂-Y(OH)₃). En trabajos previos la estabilización de la fase cristalina, igualmente, se logra usando Y₂O₃ pero éste se añade durante la reacción de formación del ZrO₂. Las NPsAu se obtuvieron en medio básico a partir del ácido tetracloro aúrico (H[AuCl₄]).

ABSTRACT

Nanostructured zirconium oxide was prepared in their tetragonal crystalline phase (*t*-ZrO₂) to support gold nanoparticles (AuNPs), in order to observe the effect of the crystalline phase of ZrO₂, on the stability of AuNPs with respect to their size. The tetragonal phase was stabilized with yttrium oxide (Y₂O₃), which is formed *in situ* in the basic hydrolysis of Zr⁴⁺ and Y³⁺ salts using yttrium trifluoroacetate, (Y(O₂CCF₃)₃), which has an anion, weak base, F₃CCO₂⁻, to hydrolyze Y³⁺ ion at low temperature and form mixed hydroxide (ZrO(OH)₂-Y(OH)₃). In previous work the stabilization of the crystalline phase is also achieved using Y₂O₃, but this is added during the formation reaction of ZrO₂. NPsAu were obtained in a basic medium from tetrachloro auric acid (H[AuCl₄]).

Introducción

En las últimas décadas, ha habido gran interés científico y tecnológico, en el estudio de materiales nanoestructurados, debido a que las propiedades físicas y químicas que presentan, se intensifican cuando adquieren tamaño de partícula del orden de nanómetros, o bien, pueden adquirir propiedades que no poseen a escala macroscópica (Daniel y Astruc, 2004).

En este sentido, las nanopartículas de ZrO_2 , han sido objeto de gran interés debido a sus múltiples propiedades y aplicaciones. Por ejemplo, se utilizan como recubrimientos anticorrosivos, anti-reflejantes, en revestimientos a prueba de ralladuras, en recubrimientos aisladores resistentes al uso, en recubrimientos para barreras térmicas (Li et al., 2009), tanto en metales y aleaciones metálicas, debido a su baja conductividad térmica y su relativo alto coeficiente de expansión térmica (Chraska et al., 2000; Raghavan et al., 2004).

El ZrO_2 puro, en condiciones ambientales, existe en tres formas polimorfas: la monoclinica (*m*), la tetragonal (*t*) y la cúbica (*c*). La fase *m*- ZrO_2 es la estructura de equilibrio a bajas temperaturas y se transforma a *t*- ZrO_2 o *c*- ZrO_2 a las temperaturas de 1200 y 2680°C respectivamente (Minh, 1993; Yoshimura, 1988; West, 2014). Es de interés tecnológico obtener las estructuras *t*- ZrO_2 y *c*- ZrO_2 puras, debido a que tienen aplicaciones tecnológicas potenciales: presenta resistencia química, estabilidad térmica única, conductividad iónica y características mecánicas adecuadas a la resistencia física.

Para estabilizar las fases cristalinas *tetragonal* y *cúbica* en condiciones ambientales, se han usado varios iones divalentes y trivalentes como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} y Ce^{4+} , los cuales quedan en la red cristalina de ZrO_2 , formando una subred. Estos iones se han introducido en la estructura de ZrO_2 usando como dopantes sus óxidos: MgO , CaO , Y_2O_3 y CeO_2 , durante su síntesis (Casanova et al., 2007). Además de las propiedades mencionadas anteriormente, el óxido de circonio (ZrO_2) es uno de los soportes más usados en los catalizadores heterogéneos de nanopartículas de oro.

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. La característica más importante de las NPsAu es que presentan actividad catalítica a temperaturas menores a 100°C (Haruta, 2002). Los soportes más usados en los catalizadores de nanopartículas de oro, son óxidos metálicos como ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 y NiO . Estos catalizadores se han utilizado en diferentes procesos como son oxidación de CO, oxidación selectiva de hidrocarburos en presencia de O_2 y H_2 , combustión de hidrocarburos, etc.

En este trabajo de investigación, se preparó el material NPsAu/*t*- ZrO_2 . En el cual, el *t*- ZrO_2 obtenido, presenta la característica de tener un intervalo de tamaño de partícula estrecho, es decir, de 11.8(3) nm aproximadamente.

El ZrO_2 fue preparado por la hidrólisis básica de la sal nitrato de oxirconio, $(ZrO(NO)_3)_3$, en lugar de un alcóxido de circonio Zr^{4+} , $(Zr(OR)_4)$, que es altamente costoso.

Metodología

A continuación, se describen los pasos que se siguieron para obtener *t*- ZrO_2 nanoestructurado y el material NPsAu/*t*- ZrO_2 .

Síntesis de óxido de circonio tetragonal estabilizado con óxido de itrio *in situ* y obtención del material NPsAu/*t*- ZrO_2

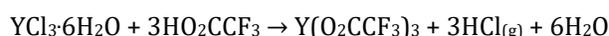
La fase cristalina tetragonal de ZrO_2 , depende del porcentaje en mol de la sal de Y^{3+} que se use respecto a los moles de la sal de Zr^{4+} .

Síntesis del $Y(O_2CCF_3)_3$

La síntesis de $Y(O_2CCF_3)_3$ se realizó de la siguiente manera:

Una mezcla con cloruro de itrio, $YCl_3 \cdot 6H_2O$, ácido trifluoroacético (HO_2CCF_3) al 99% y anhídrido trifluoroacético $(F_3CCO)_2O$ al 99.9% (los compuestos son marca Aldrich), se puso a reflujo por una hora a temperatura ambiente y con agitación constante. Durante la reacción, se forma cloruro de hidrógeno, $HCl_{(g)}$, como subproducto, la reacción se detuvo cuando ya no se producía $HCl_{(g)}$.

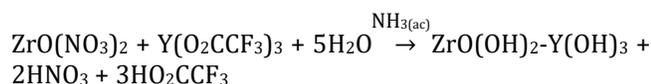
Después, el ácido que no reaccionó se eliminó pasando una corriente de $N_{2(g)}$ de ultra alta pureza, y se recogió en un recipiente con agua. De esta manera, se obtuvo un sólido blanco, el cual se secó entre 40-50°C durante 24 horas, para obtener el $Y(O_2CCF_3)_3$ puro.



$Y(O_2CCF_3)_3$ se caracterizó por Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR).

Síntesis de *t*- ZrO_2 - Y_2O_3 nanoestructurado

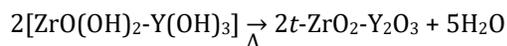
El *t*- ZrO_2 , se preparó mediante una hidrólisis básica de $ZrO(NO_3)_2$ y $Y(O_2CCF_3)_3$ simultáneamente para obtener el hidróxido mixto $ZrO(OH)_2$ - $Y(OH)_3$. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de aproximadamente 5°C y la siguiente ecuación muestra la reacción que ocurre.



El sólido blanco así obtenido, se lavó con agua desionizada hasta que las aguas de lavado tuvieron un pH=7.0, y finalmente se secó eliminando el solvente a presión reducida, durante este tiempo, el recipiente que contenía al hidróxido mixto de Zr^{4+} e Y^{3+} se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 20°C.

Se obtuvo el Análisis Térmico (TGA/DTA) del $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$, para determinar la temperatura a la cual éste hidróxido se convierte en óxido de circonio con estructura *tetragonal* estabilizada por Y_2O_3 .

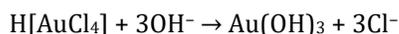
El $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$ se trató térmicamente a 500°C por 6 horas en aire, para obtener el *t-ZrO₂-Y₂O₃*. La reacción que se lleva a cabo es:



Obtención de la solución de NPsAu

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

Partiendo de soluciones acuosas de $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ y de NaOH se obtuvo la solución de hidróxido de oro, $\text{Au}(\text{OH})_3$.



A la solución de $\text{Au}(\text{OH})_3$ se le añadió solución de $\text{NH}_3(\text{ac})$, hasta obtener una solución fuertemente básica incolora, la cual se agitó durante 2 horas.

Posteriormente, esta solución básica incolora se dejó en reposo por 24 horas a baja temperatura para que se formaran las NPsAu, cuya solución dispersa la luz visible y genera un color anaranjado, que indica la presencia de NPsAu. La reacción que ocurre es la siguiente:



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

Obtención del material NPsAu/*t-ZrO₂*

Las NPsAu se depositaron en *t-ZrO₂* nanoestructurado, mezclando una muestra de *t-ZrO₂* puro con una alícuota del coloide de oro, para obtener la razón mol de NPsAu respecto a *t-ZrO₂* ($n_{\text{Au}}/n_{\text{Zr}}$) de 0.08.

La mezcla se dejó agitando por 12 horas y posteriormente se eliminó el disolvente a presión reducida, manteniendo el matraz que contiene la mezcla a 20°C aproximadamente, durante todo el tiempo de secado.

El *t-ZrO₂* puro se caracterizó por 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-ZrO₂* puro, NPsAu/*t-ZrO₂*, se caracterizó por Microscopía Electrónica de Transmisión y por la técnica de contraste Z.

Resultados y discusión

Óxido de circonio *tetragonal* estabilizado con óxido de itrio formado *in situ*

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.

Espectro Infrarrojo de $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$

El $\text{Y}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, se caracterizó mediante su espectro de Infrarrojo, el cual se muestra en la figura 1. En este espectro se observa una banda fina en 3670 cm^{-1} que se puede atribuir a la vibración *stretching* asimétrica del grupo O-H no asociado y la banda fina de menor intensidad en 3639 cm^{-1} a la vibración *stretching* simétrica de grupo O-H libre. Otra banda del grupo O-H se observa en la región de 3430 a 3190 cm^{-1} . La anchura de esta banda, así como el desdoblamiento que muestra en 3426, 3326 y 3193 cm^{-1} , indican que hay vibraciones acopladas *stretching* de grupos O-H, enlazados y no enlazados por puente de hidrógeno. Las señales correspondientes a las vibraciones características del anión F_3CCO_2^- de esta sal, son las siguientes: La banda en 1730 cm^{-1} corresponde a la vibración *stretching* asimétrica del grupo -C=O , la cual está desplazada a frecuencias menores, debido a un fuerte acoplamiento del átomo de C con los O, es decir, corresponde a la vibración del grupo -COO^- . La banda en 1474 cm^{-1} se asigna a la vibración *stretching* simétrica del grupo -COO^- . Las señales en 1199 y 1143 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del grupo -C-F . En 792 y 717 cm^{-1} se observa la banda asignada a la vibración de C-C. A 849 cm^{-1} se observan las vibraciones *bending* del grupo -COO^- y la señal en 625 cm^{-1} se asigna a la vibración $\pi(\text{COO}^-)$ del anión F_3CCO_2^- ; tiene dos enlaces de oxígeno a carbono, fuertemente acoplados. Estos enlaces fuertes son intermediarios entre C=O y C-O (Silverstein et al., 1981).

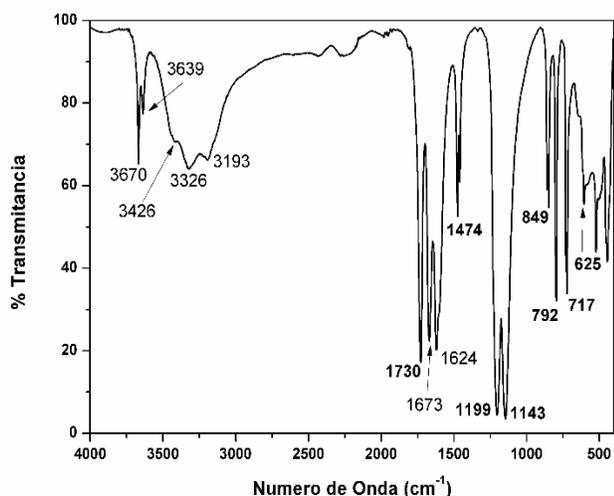


Figura 1. Espectro Infrarrojo de $Y(O_2CCF_3)_3$.

Espectro Infrarrojo de $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$

Las tres muestras del hidróxido mixto, $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$, obtenidas usando los diferentes porcentajes de $Y(O_2CCF_3)_3$ (3, 5 y 10 % en mol), se caracterizaron por su espectro de Infrarrojo, los cuales se observan en la Figura 2. La Figura 2(a) corresponde a $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$ con 3 %, la Figura 2(b) a $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$ con 5% y la Figura 2(c) a $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$ con 10 % en mol de la sal de itrio.

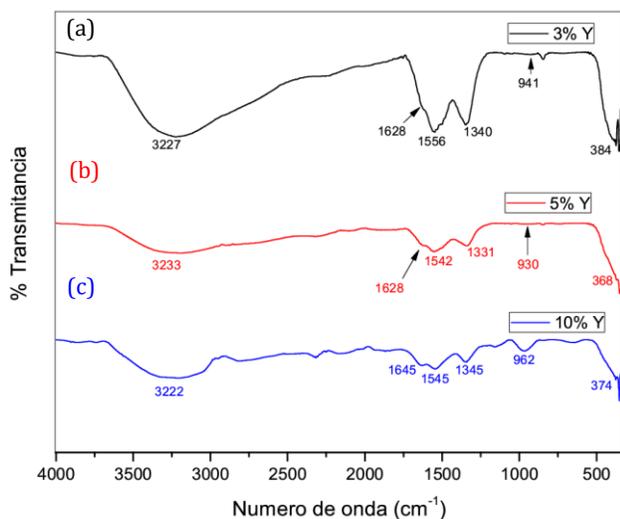


Figura 2. Espectro Infrarrojo de $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$ con: (a) 3%, (b) 5% y (c) 10% de $Y(O_2CCF_3)_3$.

En la figura 2, 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 $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$, 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 $H-O \cdots H-O$. 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 $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$. 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 $(OH)_2-Zr-O-Zr-(OH)_2$ en la red del óxido mixto, se observan después 384 cm^{-1} (a), 368 cm^{-1} (b) y 374 cm^{-1} (c) (Mondal y Ram, 2004).

Análisis Térmico del hidróxido mixto $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$

En la Figura 3, se muestran los termogramas de los tres hidróxidos mixtos con diferente porcentaje de $Y(O_2CCF_3)_3$.

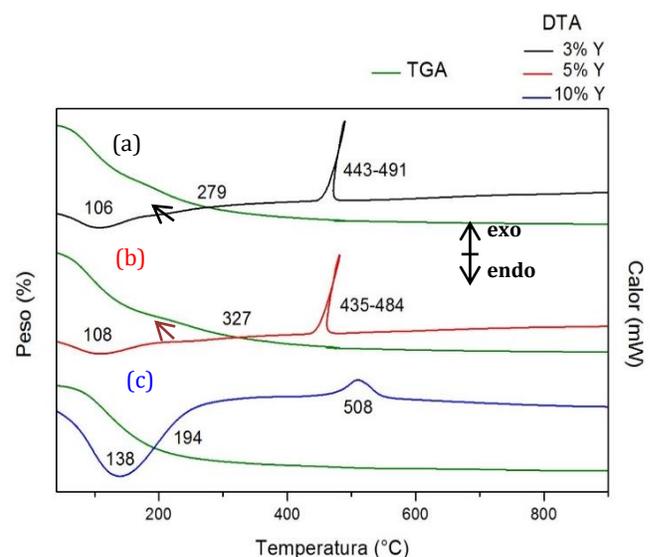


Figura 3. Análisis Térmico TGA/DTA de $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$ con: (a) 3%, (b) 5% y (c) 10% de $Y(O_2CCF_3)_3$.

En la figura 3 se observa, en el gráfico termogravimétrico (TGA), la pérdida continua de moléculas de agua cuando las muestras se calentaron 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 a moléculas de agua estructurales del hidróxido mixto. Las señales exotérmicas del DTA en 106 , 108 y 138°C , indican la temperatura a la cual ocurre la pérdida de moléculas de agua de hidratación. En la figura 3(a), inmediatamente

después de 106 °C, se observa una señal exotérmica de muy baja intensidad y corta duración.

Después, inicia otro proceso exotérmico hasta que ocurre la formación de fase cristalina *tetragonal* (443-491°C); en la figura 3(b) se observa el mismo comportamiento, pero el pico es ligeramente más intenso y ocurre en 200°C.

Posteriormente, inicia otro proceso exotérmico hasta la formación de la fase cristalina *tetragonal* (435-484°C). En la figura 3(c) se observa un sólo proceso exotérmico después de 200°C, es más intenso y continúa hasta la formación de la fase cristalina *tetragonal* (508°C).

Las dos señales exotérmicas de baja intensidad y corta duración (Figuras 3(a) y 3(b)) se pueden atribuir a la formación de trazas de alguna otra fase cristalina de ZrO₂.

Asimismo, la inclinación de los picos exotérmicos (Figuras 3(a) y 3(b)) se atribuye a la presencia de otra fase cristalina de ZrO₂ previamente formada a la *tetragonal*. Esta inclinación del pico exotérmico no se observa en el gráfico de la curva de DTA, cuando se usó el 10% de la sal Y(O₂CCF₃)₃ (Figura 3(c)) porque con este porcentaje se obtuvo el *t*-ZrO₂ puro y no una mezcla de fases cristalinas.

Espectro Infrarrojo de *t*-ZrO₂-Y₂O₃

En la Figura 4, se presentan los espectros IR de las tres muestras de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio formado *in situ*, *t*-ZrO₂-Y₂O₃, con 3, 5 y 10% en mol de Y(O₂CCF₃)₃.

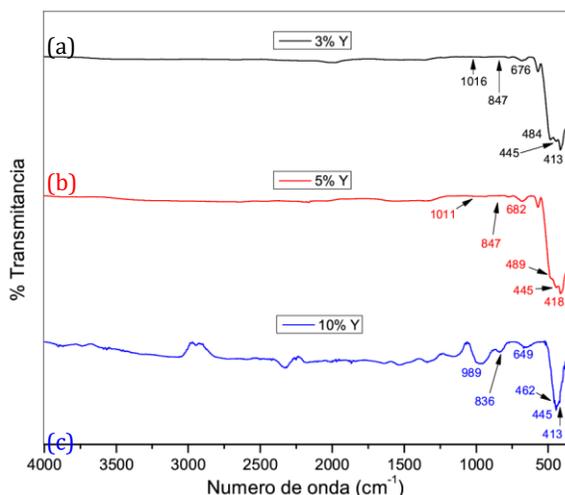


Figura 4. Espectro Infrarrojo de *t*-ZrO₂-Y₂O₃ con: (a) 3%, (b) 5% y (c) 10% en mol de Y(O₂CCF₃)₃, tratados térmicamente a 500 °C por 6 horas en aire.

En la figura 4 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) (Wang et al., 2010).

Análisis de Rayos-X de polvos de *t*-ZrO₂-Y₂O₃

El difractograma de Rayos-X de las tres muestras de *t*-ZrO₂-Y₂O₃, con 3, 5 y 10%, de Y(O₂CCF₃)₃, se muestran en la Figura 5(a), (b) y (c), respectivamente.

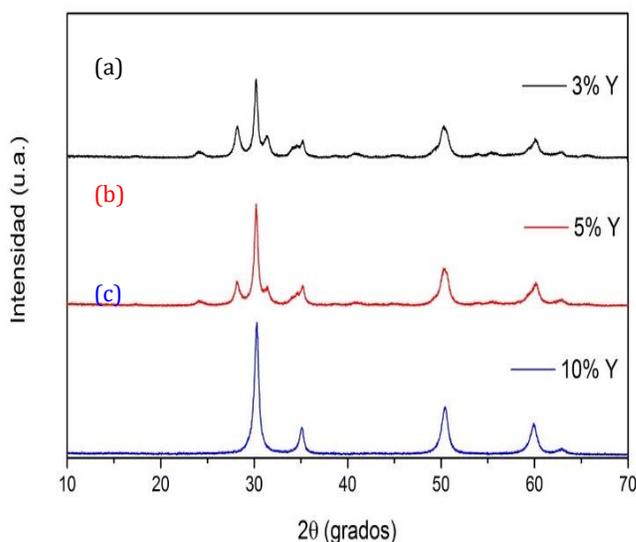


Figura 5. Difractograma de Rayos-X de polvos de las tres muestras de *t*-ZrO₂-Y₂O₃.

En la figura 5(a) y (b), se observan picos de difracción correspondientes a una mezcla de fases monoclinica y *tetragonal*.

Sin embargo, en la Figura 5(c) se observa que la muestra con 10% de Y(O₂CCF₃)₃, solamente presenta picos de difracción correspondientes a una celda *tetragonal*. Esto indica que la cantidad en mol de la sal de Y³⁺ respecto a los mol de ZrO(NO₃)₂ necesaria para estabilizar la fase *tetragonal* de óxido de circonio es de 10% en mol de Y(O₂CCF₃)₃.

Para más claridad se muestra en la figura 6, el difractograma de Rayos-X de polvos de la muestra con 10 % en mol de Y(O₂CCF₃)₃, con los picos de difracción indexados de acuerdo a los datos de celda *tetragonal* de la Ficha JCPDS-00-042-1164.

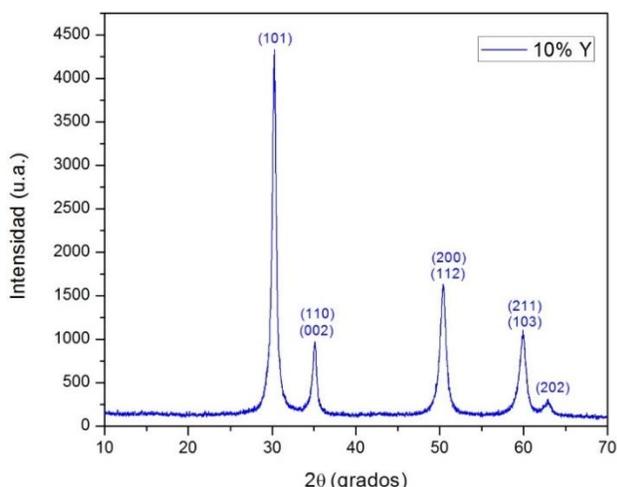


Figura 6. Difractograma de Rayos-X de polvos de la muestra con 10 % en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$.

Por el Método Rietveld se determinó el tamaño de partícula del $t\text{-ZrO}_2$ cuyo tamaño es de 11.8(3) nm, este refinamiento se muestra en la figura 7 y corresponde a la muestra de $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ con 10% en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$.

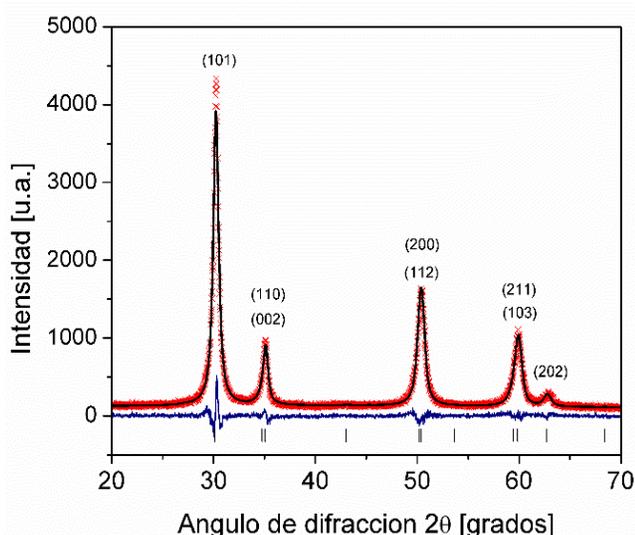


Figura 7. Refinamiento de la fase *tetragonal* de ZrO_2 .

Nanopartículas de oro

En el método propuesto por nuestro grupo de trabajo, las NPsAu se estabilizaron por iones inorgánicos como OH^- , NH_4^+ , Cl^- , Na^+ presentes en la solución.

La reducción de Au^{3+} a $Au_{(s)}$ 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 $Au_{(s)}$.

Así mismo, la presencia de iones inorgánicos evita el uso de iones orgánicos para estabilizar a las NPsAu (Soriano et al., 2017).

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 (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 8, en donde se observa que las NPsAu dispersan la luz visible en 527 nm, lo cual concuerda con lo descrito anteriormente. En el recuadro se muestra la solución acuosa de las NPsAu, preparadas en medio básico.

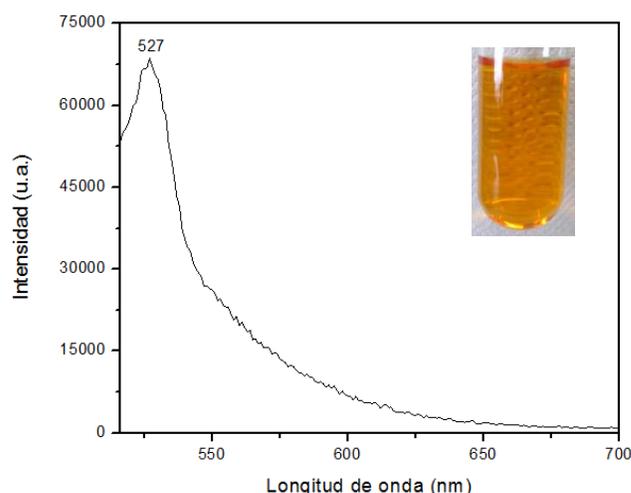


Figura 8. Espectro de emisión UV-Vis de las NPsAu. El recuadro es una fotografía de la solución acuosa de las NPsAu (Soriano et al., 2017).

Material NPsAu/ $t\text{-ZrO}_2$

Una vez preparado el $t\text{-ZrO}_2$ puro, se depositaron las nanopartículas de oro, NPsAu, en este óxido, tomando una muestra del $t\text{-ZrO}_2$ y una alícuota de la solución de las NPsAu la cual contiene la razón mol (n_{Au}/n_{Zr}) de 0.08.

Microscopía Electrónica de Transmisión del material NPsAu/ $t\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

La muestra de NPsAu/ $t\text{-ZrO}_2$ que contiene 8 % en mol de NPsAu, se analizó por TEM. Imágenes de este material se muestran a continuación: la Figura 9 corresponde a la imagen de contraste Z, donde se observan NPsAu depositadas en $t\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado.

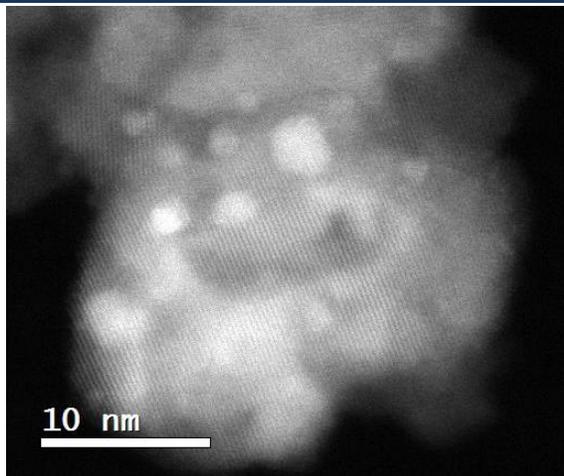


Figura 9. Contraste Z de la muestra NPsAu/*t*-ZrO₂ que contiene 8% en mol de NPsAu.

La figura 10, es una imagen de alta resolución, que muestra los planos cristalinos correspondientes al soporte y de manera cualitativa el tamaño de algunas NPsAu soportadas, las cuales tienen un tamaño en el intervalo de 1.60 a 3.71 nm.

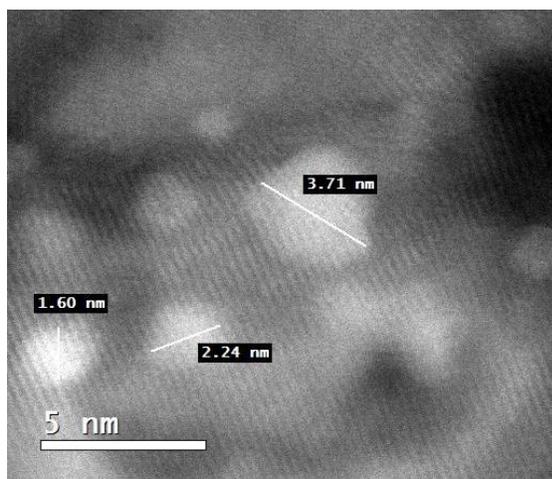


Figura 10. NPsAu con tamaño en el intervalo de 1.6-3.71 nm, soportadas en *t*-ZrO₂ nanoestructurado.

Conclusiones

Los resultados de los análisis obtenidos, confirman que se logró preparar el material NPsAu/*t*-ZrO₂ nanoestructurado, después de obtener el *t*-ZrO₂ nanoestructurado puro, usando el método de síntesis propuesto por nuestro grupo de trabajo, cuyo logro es formar el Y₂O₃ a partir de un hidróxido mixto de Zr⁴⁺ e Y³⁺, (ZrO(OH)₂-Y(OH)₃), el cual bajo tratamiento térmico forma una subred de Y₂O₃ en la red cristalina de *t*-ZrO₂ estabilizando la fase cristalina *tetragonal* de este óxido. El hecho de que el Y₂O₃ se forme simultáneamente al ZrO₂ garantiza una mejor distribución del Y₂O₃ tal que pueda

formar una subred y no haya zonas de cúmulos de Y₂O₃ en la estructura cristalina de *t*-ZrO₂, lo que causaría una fase *tetragonal* menos estable. Esta forma de estabilizar la fase cristalina de ZrO₂, es más conveniente que añadir óxido de itrio sólido, Y₂O₃, al medio de reacción en el que se forma el óxido de circonio.

Nuestro método tiene la ventaja de que no se requiere dispersar las partículas de Y₂O₃ en la reacción de formación de *t*-ZrO₂-Y₂O₃. Además, es sencillo, limpio y económico, lo que lo hace útil para preparar otros óxidos metálicos y estabilizar sus polimorfos.

Igualmente, las NPsAu se prepararon por un método propuesto en nuestro grupo de trabajo, en el cual no se usan estabilizadores orgánicos que puedan interferir en la caracterización de moléculas biológicas por espectroscopia RAMAN de superficie amplificada (SERS, por sus siglas en inglés) o contaminar los soportes, si el material NPsAu/*t*-ZrO₂ se usa como catalizador.

En esta preparación las NPsAu se estabilizaron con iones inorgánicos como OH⁻, NH₄⁺, Cl⁻, Na⁺, etc. Asimismo, el agente reductor no es un compuesto orgánico, el paso de Au³⁺ a Au_(s) ocurre por la presencia de los iones OH⁻.

Respecto a la estabilidad de tamaño de partícula de las NPsAu soportadas en *t*-ZrO₂, debemos mencionar que las imágenes de TEM corresponden a un material preparado 20 días antes de hacer el experimento TEM, por lo que se observa un incremento en el tamaño de las NPsAu, el incremento es pequeño (<2 nm), porque soluciones coloidales de NPsAu esféricas son del orden de 2 nm pues dispersan la luz visible de longitud de onda del anaranjado (Yeh et al., 2012). Estudios posteriores de TEM y Rayos-X brindarán más sustento a esta conclusión.

Agradecimientos

MSS agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de doctorado 596722. INSA agradece al Cuerpo Académico de Físicoquímica de Superficies CA31 (PRODEP). AMSE agradece el financiamiento otorgado por la División de CBI en su Programa de Proyectos Aprobados. Los autores agradecen las mediciones de DRX al LDRX (T-128).

Referencias

- Casanova J. R., Fabregas I. O., Lamas D. G., Walsøe de Reza N. E., Lascalea G. E., Kempf R., Craievich A. F. and Santilli C. V. (2007). Structure of Nanoporous Zirconia-Based Powders Synthesized by Different Gel-Combustion Routes. *J. Appl. Cryst.*, 40, s147-s152.
- Chraska T., King A. H., and Berndt C. C. (2000). On the Size-Dependent Phase Transformation in Nano particulate Zirconia. *Mater. Sci. & Eng. A.*, 286, 169-178.

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.

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

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.

Li Y., Chi W., Sampath S., Goland A., Herman H., Ilavsky J., and Allen A. (2009). Process Controlled Plasma Sprayed Ytria Stabilized Zirconia Coatings: New insights from ultrasmall angle X-ray scattering. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 491-500.

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.

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

Raghavan S., Wang H., Dinwiddie R. B., Porter W. D., Vaen R., Stover D., and Mayo M. J. (2004). Ta₂O₅/Nb₂O₅ and Y₂O₃ Co-Doped Zirconias for Thermal Barrier Coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 431-437.

Silverstein R. M., Bassler C. G., Morrill T. C. (1981) Spectrometric Identification of Organic Compounds. 4^a Ed. John Wiley & Sons, p. 97, 113, 121, 123.

Soriano S. M, Campero C. A., Viniegra R. M, Serratos A. I. N., González G. F., Soto E. A. M. (2017). Métodos de deposición de nanopartículas de oro en óxido de circonio monoclinico nanoestructurado en medio básico. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 3: QM572-QM581.

Yeh Y., Creran B., and Rotello V. 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 J-D., Lou C-X., Liu J-K., Lu Y. and Li G-M. (2010). Synthesis of Ytria-Stabilized Cubic Zirconia Nanocrystals by Ultrasonic-Microwave Route. *NANO: Brief Reports and Reviews*, 5, 271-277.

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