

Métodos de deposición de nanopartículas de oro en óxido de circonio monoclinico nanoestructurado en medio básico

Soriano Santiago Miriam, Campero Celis Antonio, Viniegra Ramírez Margarita, Serratos Álvarez Iris Natzielly, González García Federico, Soto Estrada Ana María*

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

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

Recibido:

17/junio/2017

Aceptado:

31/agosto/2017

Palabras clave

Hidrólisis, medio básico, sales de circonio

Keywords

Hydrolysis, basic medium, zirconium salts

RESUMEN

En este trabajo se presentan estudios de dos métodos de deposición de nanopartículas de oro (NPsAu) en nanopartículas de óxido de circonio (ZrO_2) nanoestructurado. Uno de los métodos consiste en preparar nanopartículas de $m-ZrO_2$ nanoestructurado con las de oro *in situ* en medio básico. El otro, consiste en preparar $m-ZrO_2$ nanoestructurado en medio básico, y obtener la solución coloidal de Au. En ambas síntesis se obtuvo $m-ZrO_2$ nanoestructurado con tamaño de partícula 14.7 (2) nm y 11.4 (1) nm, respectivamente. En los dos métodos, el tamaño de las NPsAu está en el intervalo de 2-5 nm. Es de interés obtener NPsAu en $m-ZrO_2$ nanoestructurado, que sean estables y que su distribución sea homogénea, para posteriormente, usar estos materiales en catálisis, como en la oxidación de CO a CO_2 . Los resultados mostraron que el primer método es mejor porque las NPsAu soportadas son más estables después de varios días en condiciones ambientales.

ABSTRACT

In this work we performed studies of two methods of deposition of gold nanoparticles (AuNPs) on nanostructured zirconium oxide (ZrO_2). One of the methods consists of preparing $m-ZrO_2$ nanoparticles with gold *in situ* in basic medium. The other method consists of preparing $m-ZrO_2$ nanostructured in basic medium and then, it mix with colloidal solution of Au. In both methods the particle sizes obtained for $m-ZrO_2$ were 14.7(2) nm and 11.4(1) nm, respectively. The size of the AuNPs is in the range of 2-5 nm. It is of interest to obtain AuNPs in nanostructured $m-ZrO_2$, that are stable and with a homogeneous distribution in order to apply these materials in catalysis, as in the oxidation of CO to CO_2 . The results showed that the first method is better since the supported AuNPs are more stable after several days under ambient conditions.

Introducción

En los últimos años, la comunidad científica ha dirigido notables esfuerzos a la investigación y aplicación de materiales y máquinas nanoestructuradas, debido a que presentan interesantes propiedades físicas y químicas. Es de provecho científico y tecnológico preparar nanoestructuras, ya que las propiedades de los materiales se intensifican o bien pueden adquirir propiedades que no presentan cuando tienen tamaño de partícula grande; por ejemplo, el oro no es activo químicamente cuando tiene tamaño de partícula voluminoso (μm), pero cuando su tamaño de partícula es del orden de nanómetros, se hace activo químicamente y selectivo como centro activo en catálisis heterogénea (Haruta, 2002).

El estudio de las soluciones de nanopartículas de metales (oro, plata, cobre, platino, etc.) son de gran interés desde hace varias décadas, por las diversas propiedades que presentan: ópticas, eléctricas, mecánicas, magnéticas y catalíticas (Zhang et al., 2012).

Entre las de mayor interés están las nanopartículas de oro, que exhiben diferente tamaño y morfología. Las soluciones acuosas de las nanopartículas esféricas de oro, presentan un intervalo de colores dependiendo de su tamaño, esto es, café, anaranjado, rojo y púrpura y generalmente, muestran una banda de absorción entre 500 a 550 nm (Jain et al., 2006; Eustis y El-Sayed, 2006; Link y El-Sayed, 1999).

Por otra parte, el óxido de circonio (ZrO_2) es uno de los soportes más usados en los catalizadores heterogéneos de nanopartículas de oro. Una de sus características importantes es que, en condiciones ambientales, ZrO_2 puro existe en tres formas polimorfas bien conocidas, la monoclinica (*m*), la tetragonal (*t*) y la cúbica (*c*). La fase *monoclinica* de ZrO_2 es la estructura de equilibrio a bajas temperaturas y se transforma a *t-ZrO*₂ o a *c-ZrO*₂ a las temperaturas de 1973 y 2643 K respectivamente (Minh, 1993; Yoshimura, 1988).

Las fases de ZrO_2 presentan estabilidad térmica única, resistencia química, características mecánicas adecuadas a la resistencia física y conductividad iónica. Las propiedades de ZrO_2 que dependen del tamaño de la partícula, tienen aplicaciones tecnológicas potenciales. Las nanopartículas de óxido de circonio con un alto índice de refracción se usan como recubrimientos anticorrosivos, anti-reflejantes, en revestimientos a prueba de ralladuras, en recubrimientos aisladores resistentes al uso, en recubrimientos para barreras térmicas (Dai et al., 1999; Li et al., 2009), tanto en metales y aleaciones metálicas, debido a su baja conductividad

térmica y su relativo alto coeficiente de expansión térmico (Chraska et al., 2000; Raghavan et al., 2004).

Desde que Haruta (Haruta, 2002), observó la actividad catalítica de las nanopartículas de oro, en 1983-1984, éstas han adquirido gran interés tecnológico por sus propiedades físicas, químicas, biológicas, médicas, magnéticas, ópticas y catalíticas, las cuales están relacionadas con su tamaño y morfología. Dentro de la actividad catalítica, la característica más importante de las nanopartículas de oro es que presentan actividad a temperaturas menores de 100 °C.

Las nanopartículas de oro se han usado ampliamente en catálisis heterogénea y fotocatalisis como centros activos, porque poseen una relación grande superficie/volumen. En los catalizadores de nanopartículas de oro, los soportes más usados son óxidos metálicos como 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 O_2 y H_2 , epoxidación, etc.

Es común que, en la preparación de los catalizadores de nanopartículas de oro, 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. Respecto, a las nanopartículas de oro, el método de preparación es convencional. Éstas se obtienen a partir de soluciones acuosas del ácido tetracloroaurico, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, de concentración conveniente y para depositar las NPsAu en el soporte, se impregna ZrO_2 comercial con Au^{3+} y se procede a eliminar el solvente, secar el material, reducir con hidrógeno (H_2) para que el Au^{3+} se convierta en $\text{Au}_{(s)}$ 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 de oro(III) (Brust et al., 1994; Turkevich et al., 1951).

La información publicada hasta el momento indica que existe mayor interés en aplicar estos materiales de NPsAu/ ZrO_2 en catálisis, más que en realizar estudios más detallados para conocer los aspectos químicos de la formación de NPsAu, o estudiar el efecto de la estructura del soporte, o su tamaño de partícula, en la actividad del catalizador. En este trabajo de investigación, las NPsAu se prepararon usando las propiedades químicas de oro en medio básico. Se usó cloruro de oro, AuCl_3 , que es menos costoso que el $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, para obtener $\text{Au}(\text{OH})_3$ y reducir el ion Au^{3+} a $\text{Au}_{(s)}$ en medio básico y no fue necesario usar ningún reductor porque el grupo hidróxido (OH^-) es el que reduce y estabiliza a las NPsAu. Así mismo, el ZrO_2 sintetizado en nuestro laboratorio tiene la característica

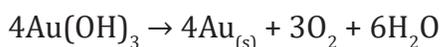
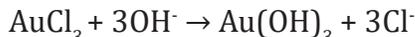
de tener un intervalo de tamaño de partícula más estrecho (11-15 nm). Se obtuvo ZrO_2 a partir del hidrólisis básica de la sal, nitrato de oxirconio $ZrO(NO_3)_2$, en lugar de un alcóxido de circonio Zr^{4+} , los cuales son altamente costosos.

Metodología

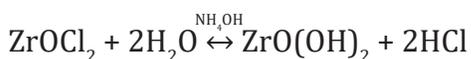
A continuación, se describen los pasos que se siguieron en los dos métodos para obtener las NPsAu y ZrO_2 nanoestructurado.

Síntesis de NPsAu/*m-ZrO₂* nanoestructurado por obtención directa

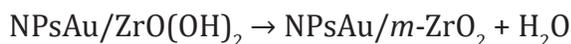
En esta síntesis el *m-ZrO₂* nanoestructurado se preparó junto con las nanopartículas de oro, en un medio de reacción básico, usando hidróxido de amonio (NH_4OH) y a baja temperatura, para que también se formaran las nanopartículas de oro *in situ*. Los compuestos iniciales fueron oxocloruro de circonio ($ZrOCl_2$) y cloruro de oro(III) ($AuCl_3$). A partir de la sal de oro se preparó hidróxido de oro ($Au(OH)_3$), el cual se reduce a Au(s) en el medio de reacción. Las reacciones que ocurren son las siguientes:



La hidrólisis básica de $ZrOCl_2$ produce el oxihidróxido de circonio ($ZrO(OH)_2$). La reacción que se lleva a cabo es:



El producto obtenido NPsAu/ $ZrO(OH)_2$, se lavó con agua desionizada hasta un pH=7 y se dejó reposando por 48 h en condiciones ambientales para que se formara el material, NPsAu/*m-ZrO₂* nanoestructurado.



La cantidad en mol de $AuCl_3$ respecto de ZrO_2 fue de 1%. El material preparado de esta manera se secó a presión reducida y se mantuvo a temperatura de 10 °C durante el proceso de secado.

El material NPsAu/*m-ZrO₂* nanoestructurado seco, se caracterizó por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía de Energías Dispersivas (EDS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y por Difracción de Rayos X (XRD).

Síntesis de *m-ZrO₂* nanoestructurado y obtención de la solución de NPsAu para preparar el material NPsAu/*m-ZrO₂*

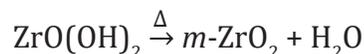
El *m-ZrO₂* nanoestructurado, se preparó mediante una hidrólisis básica a baja temperatura (5-10 °C), a partir de $ZrO(NO_3)_2$ para obtener $ZrO(OH)_2$. La reacción que ocurre es:



El sólido blanco así obtenido, se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH=7. Después, el $ZrO(OH)_2$ se secó a 60 °C, bajo atmósfera de $N_{2(g)}$.

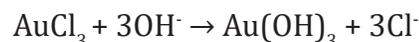
Se obtuvo el Análisis Térmico (TGA/DTA) del $ZrO(OH)_2$ seco, para determinar la temperatura a la cual se convierte en óxido de circonio.

El $ZrO(OH)_2$ se trató térmicamente a 500 °C por tres horas en aire, para obtener el *m-ZrO₂* nanoestructurado.



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

Partiendo de las soluciones acuosas de $AuCl_3$ y NaOH se obtiene la solución de $Au(OH)_3$.



A la solución de $Au(OH)_3$ se añadió solución de NH_4OH , hasta obtener una solución fuertemente básica incolora, la cual se agitó durante 2 horas.

Esta solución fuertemente básica incolora se dejó en reposo por 24 h a baja temperatura y después de este tiempo, se formó una solución anaranjada, indicando la presencia de NPsAu. La reacción que ocurre es la siguiente:



Las NPsAu se depositaron en el *m-ZrO₂* nanoestructurado, mezclando una cantidad en mol de *m-ZrO₂* nanoestructurado puro, con una alícuota de la solución coloidal, para obtener una relación molar de 8% en mol de NPsAu respecto a los mol de *m-ZrO₂* nanoestructurado. La mezcla se dejó agitando 20 horas a temperatura constante y posteriormente se eliminó el disolvente bajo presión reducida.

El $m\text{-ZrO}_2$ puro nanoestructurado y el material $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado, obtenidos por los métodos mencionados anteriormente, se caracterizaron por Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR), Rayos X, usando el Método Rietveld, y Microscopía Electrónica de Transmisión.

Resultados y discusión

Estudios realizados para $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado por obtención directa

Microscopía Electrónica de Transmisión de $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado

El análisis de TEM se realizó en un microscopio electrónico con un cañón de emisión de campo que cuenta con una resolución de 0.17 nm. Este microscopio es marca JEOL-JEM 2010 FEG.

La muestra de $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado se preparó utilizando un mortero de ágata para pulverizarla, ésta se colocó en una jeringa para hacer vacío y formar un aerosol que se depositó por gravedad en rejillas de cobre recubiertas con Formvar. La rejilla se colocó en el porta-muestras del equipo y éste se operó en el modo de alta resolución.

En la Figura 1 se observa una imagen de alta resolución de una muestra cristalina que corresponde al material $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado, el cual se preparó usando 1 % en mol de AuCl_3 para obtener las NPsAu en una matriz de ZrO_2 , *in situ*. Esta imagen muestra una gran cantidad de espaciados interplanares que indican que el ZrO_2 es cristalino.

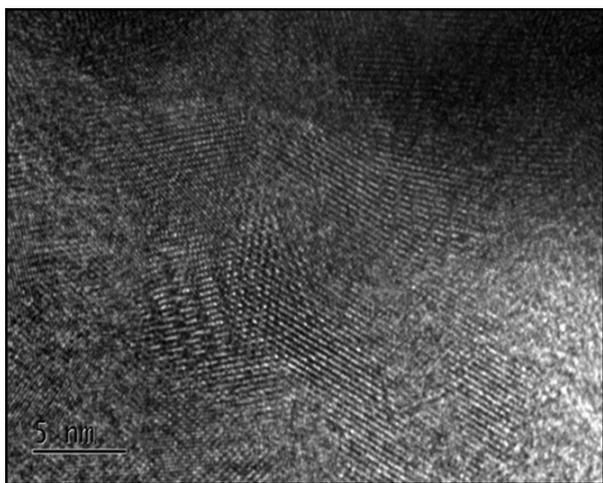


Figura 1. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado, usando 1% en mol de AuCl_3 para obtener las NPsAu *in situ*.

Se debe mencionar que en esta muestra no se midió ningún espaciado que corresponda a oro. Por esta razón, se utilizó la técnica de Contraste Z, en la cual se observan las partículas de oro, Figura 2. El tamaño de partícula se midió utilizando el programa GATAN y dio como resultado un tamaño de partícula de 2.1 nm para Au.

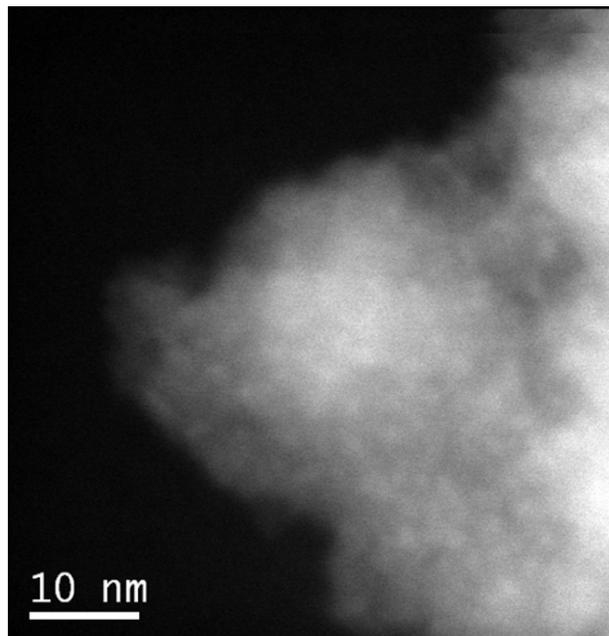


Figura 2. Contraste Z de la muestra $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado usando 1% en mol de AuCl_3 para obtener las NPsAu *in situ*. En esta imagen se observan las NPsAu del orden de 2.1 nm.

Espectroscopia de Energías Dispersivas en SEM de $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado

Una muestra del mismo material se analizó por Microscopía Electrónica de Barrido, usando un microscopio electrónico marca JEOL. La concentración en peso de cada elemento de la muestra $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado, se calculó utilizando la técnica EDS. La muestra corresponde a la síntesis en la cual se usó 1% mol de AuCl_3 (16.55% en peso) respecto de ZrO_2 . Los resultados de EDS se muestran en la Figura 3.

En la Figura 3, se observa que existen variaciones en las concentraciones de cada elemento, suponemos que esto se debe a que la muestra no es altamente homogénea, probablemente se debe a que en la preparación no hubo suficiente agitación.

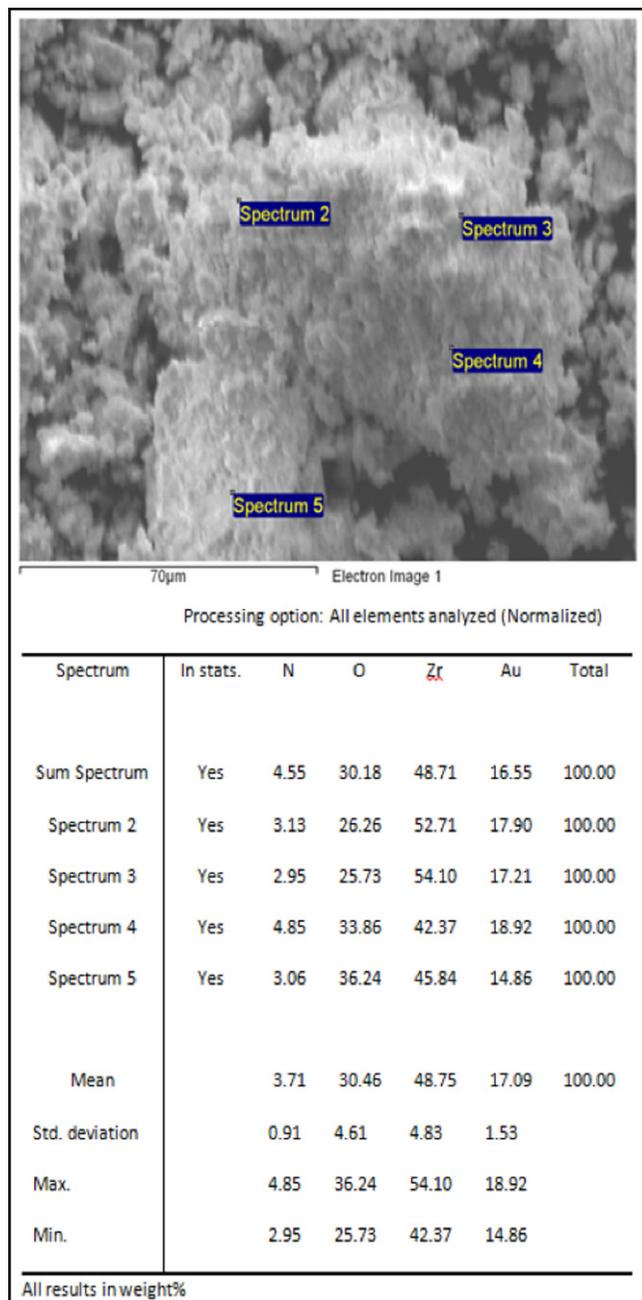


Figura 3. Imagen de SEM en donde se tomó el EDS y la correspondiente concentración en peso de los elementos de la muestra NPsAu/*m*-ZrO₂ nanoestructurado, que corresponde a 1% en mol de AuCl₃ para obtener las NPsAu *in situ*.

En la Figura 4, se observa el mapeo de Rayos-X de electrones en SEM de la muestra NPsAu/*m*-ZrO₂ nanoestructurado, usando 1% mol de AuCl₃ para obtener las NPsAu *in situ*. En este estudio se aprecia la distribución de los elementos O, Zr y Au; los cuales corresponden a oxígeno Kα1, circonio Lα1, oro Lα1 y nitrógeno Kα1_2 (el cual aparece como una impureza).

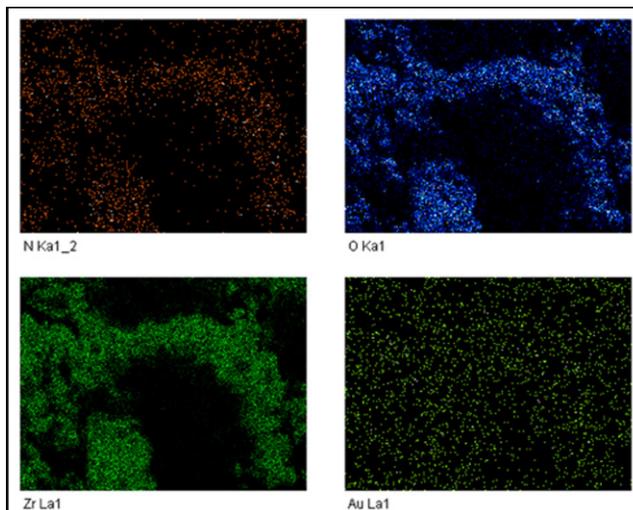


Figura 4. Mapeo de Rayos X de electrones correspondiente a la Figura 3. En estas imágenes se aprecia la distribución de los elementos que conforman la muestra NPsAu/*m*-ZrO₂ nanoestructurado.

Rayos X de NPsAu/*m*-ZrO₂ nanoestructurado

El difractograma de Rayos X de NPsAu/*m*-ZrO₂ nanoestructurado preparado en medio básico con 1% mol de AuCl₃, para formar NPsAu *in situ*, se obtuvo utilizando un equipo de Difractometría de Rayos-X Bruker D8 Advance y se muestra en la Figura 5; en éste se observan algunos picos de difracción correspondientes a una celda cúbica centrada en las caras (FCC), que indican la presencia de las NPsAu depositadas en ZrO₂ nanoestructurado. Por este método de síntesis, se formaron dos fases cristalinas del óxido, la monoclinica (*m*-ZrO₂) y la tetragonal (*t*-ZrO₂) como lo indican los picos difractados en la Figura 5. La fase *tetragonal* de ZrO₂ que se formó, probablemente se debe a la presencia de las NPsAu durante la formación de ZrO₂ nanoestructurado. También, en la Figura 5 se observa la alta cristalinidad de las dos fases.

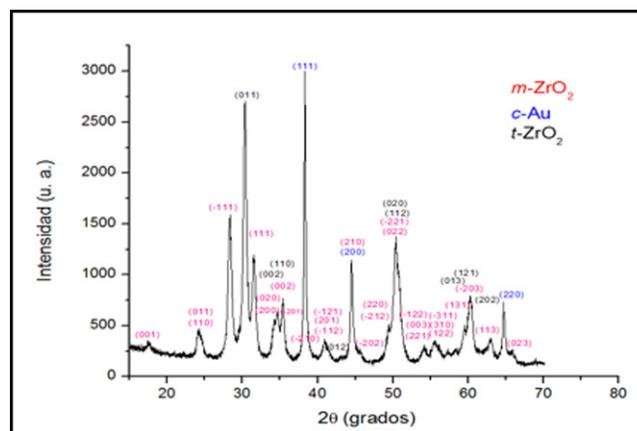


Figura 5. Difractograma de Rayos X de NPsAu/*m*-ZrO₂ nanoestructurado.

Estudios de $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado y del material $\text{NPsAu}/m\text{-ZrO}_2$ preparado con la solución de NPsAu

Espectro de Infrarrojo de $\text{ZrO}(\text{OH})_2$

El $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ se caracterizó por Espectrofotometría FTIR, usando un espectrofotómetro Spectrum GX, marca PerkinElmer. Su espectro se muestra en la Figura 6. En éste se observa una banda ancha entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración *stretching* simétrica del enlace -OH de moléculas de agua adsorbidas 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* (δ_s) de los grupos hidróxido (-OH) enlazados a los átomos de circonio en la red del sólido (-Zr-O-H). La banda en 1346 cm^{-1} se atribuye a la vibración *bending* de los grupos -OH terminales de la red de $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Las vibraciones *bending* de -Zr-O-Zr de la red del $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, ocurren en 396 cm^{-1} (Mondal y Ram, 2004).

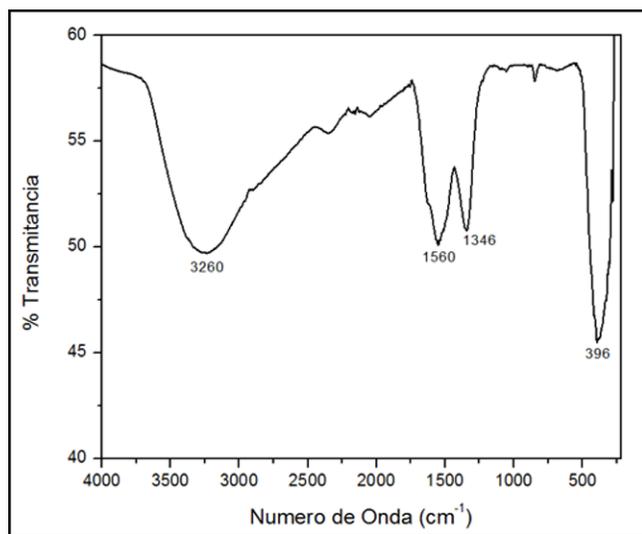


Figura 6. Espectro Infrarrojo de $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Análisis Térmico TGA/DTA del $\text{ZrO}(\text{OH})_2$

Se obtuvo el Análisis Térmico TGA/DTA de $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, que se muestra en la Figura 7, utilizando un Analizador Térmico, Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico, TGA/DTA, TGA Diamond, marca PerkinElmer. En la gráfica de Análisis Termogravimétrico (TGA) del compuesto se observa pérdida continua de masa, 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 de $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

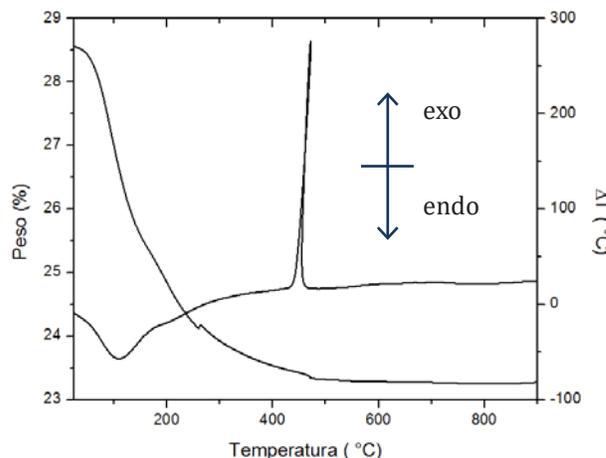


Figura 7. Análisis Térmico TGA/DTA de $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

La señal endotérmica en 110°C indica la pérdida de moléculas de agua de hidratación, la cual tiene contraparte en DTA (Análisis Térmico Diferencial), mostrando que éste es un proceso endotérmico. Arriba de 200°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. Cerca de 500°C se observa un pico exotérmico que indica la formación de la fase cristalina *monoclínica*.

De los resultados del Análisis Térmico del hidróxido $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, se consideró necesario hacer un tratamiento térmico a 500°C a este hidróxido, por 3 horas en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, para obtener ZrO_2 con estructura cristalina *monoclínica*. Posteriormente, el $m\text{-ZrO}_2$ se analizó por Espectrofotometría FTIR y XRD.

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

La Figura 8, corresponde al espectro Infrarrojo de $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado obtenido a pH básico y tratado térmicamente a 500°C por 3 horas. En este espectro se observa una banda correspondiente a la vibración *stretching* del grupo O-Zr-O en la región de 762 cm^{-1} y las tres bandas en $490, 403, 322\text{ cm}^{-1}$, corresponden a las vibraciones *bending* del grupo O-Zr-O .

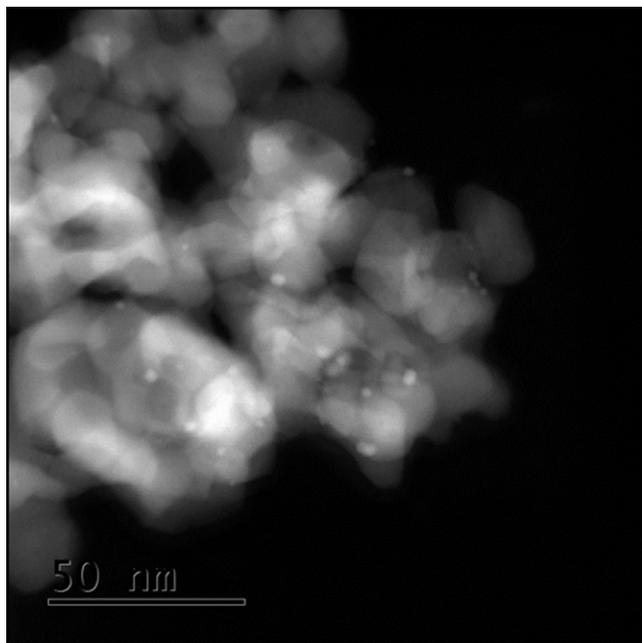


Figura 11. Contraste Z de la muestra de 8% NPs Au/*m*-ZrO₂.

En la Figura 12, se muestra una imagen, a mayor ampliación, de las NPs Au y se observa un tamaño de partícula en el intervalo 2-3.3 nm.

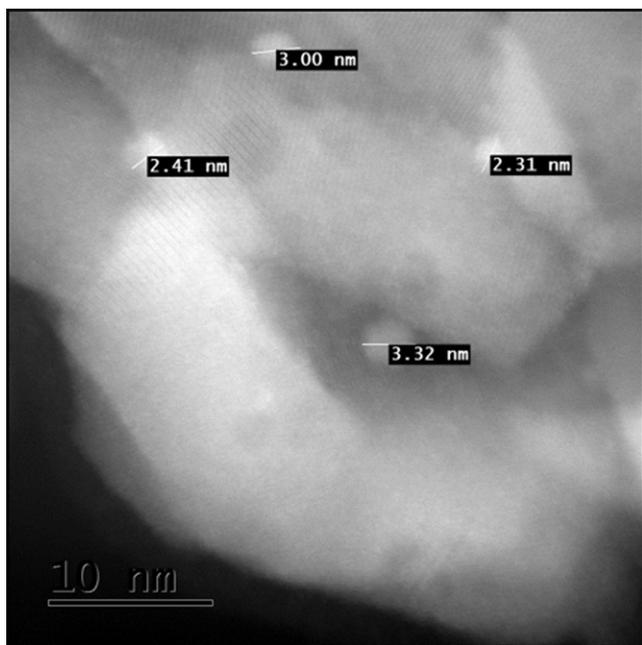


Figura 12. Imagen de la muestra de 8% NPs Au de tamaño del orden de 2-3.3 nm, soportadas en *m*-ZrO₂ nanoestructurado.

En la Figura 13 y 14, se presentan las imágenes de alta resolución de NPs Au/*m*-ZrO₂ nanoestructurado (8%

en mol de NPs Au) que se observa altamente cristalina. Ambas imágenes muestran una gran cantidad de espaciados interplanares, que indican que el *m*-ZrO₂ es cristalino.

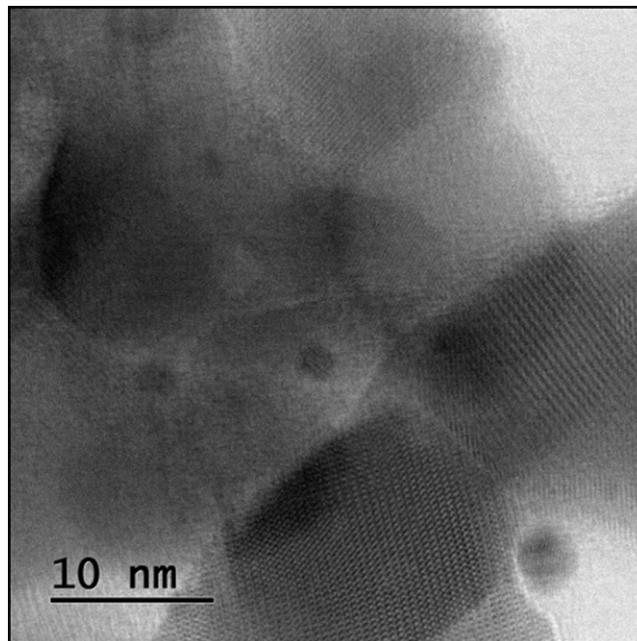


Figura 13. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPs Au/*m*-ZrO₂ nanoestructurado, mostrando planos cristalinos del soporte.

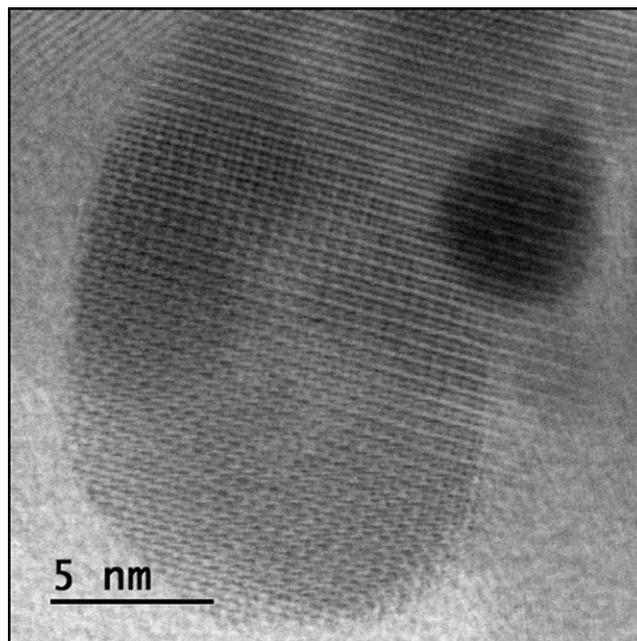


Figura 14. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPs Au/*m*-ZrO₂ nanoestructurado donde se observa una NPs Au del orden de 5 nm.

Conclusiones

Los resultados obtenidos confirman la deposición de NPsAu en $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado usando los dos métodos mencionados anteriormente. En la síntesis de NPsAu/ $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado por obtención directa, observamos una distribución uniforme de NPsAu en el $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado, el cual se obtiene cristalino en el medio básico, es decir, no se requirió tratamiento térmico. Además, las NPsAu se forman al mismo pH que el $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado. Esto lo hace un método de interés porque en estas mismas condiciones de preparación se podrían obtener nanopartículas metálicas soportadas en otros óxidos cuyas formas polimorfas sean termodinámicamente más estables.

En el otro método, síntesis de $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado y obtención de la solución de NPsAu para preparar el material NPsAu/ $m\text{-ZrO}_2$, obtuvimos el $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado por la hidrólisis del ion Zr^{4+} en medio básico, a partir de la sal $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, para que la reacción ocurriera a baja temperatura. Esto lo hace un método sencillo y económico para obtener $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado.

Las NPsAu se prepararon por un método realmente sencillo y útil. Así, se puede depositar NPsAu en cualquier óxido metálico como, MgO , TiO_2 o Al_2O_3 , y tener catalizadores de oro en óxidos más económicos y comerciales.

El método usado en este trabajo para obtener las NPsAu, sólo es similar al de M. Haruta, cuyo método esta patentado (Haruta, 2002), en que ambos usan medio básico. Sin embargo, nosotros partimos de AuCl_3 en lugar del compuesto altamente costoso $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ para formar el hidróxido de oro, $\text{Au}(\text{OH})_3$ y no el anión hidróxido, $\text{Au}(\text{OH})_4^-$. Además, en nuestra preparación obtenemos las NPsAu en solución y en el procedimiento de M. Haruta, éstas se obtienen después de tratar térmicamente al soporte impregnado con iones Au^{3+} .

Para usar estos materiales como catalizadores en diferentes reacciones, las NPsAu se depositarán en porcentajes menores a los usados en este trabajo. La razón de usar estas cantidades de NPsAu es para observarlas en Rayos X, porque esta técnica no tiene resolución para tamaño de partícula del orden de nanómetros y además, por el bajo contenido de oro no se observan picos de difracción de intensidad considerable.

Respecto a la estabilidad de las NPsAu soportadas, es decir, que su tamaño no varíe por agregación y los átomos

de Au no se oxiden, en el método: síntesis de NPsAu/ $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado por obtención directa, las NPsAu soportadas mostraron mayor estabilidad después de varios días (el sólido no cambió de color ni se observaron partículas voluminosas, TEM). Esta estabilidad probablemente se deba a que el $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado se forma en presencia de las NPsAu y esto puede ocasionar que las NPsAu ocupen sitios intersticiales básicos en la red de $m\text{-ZrO}_2$ nanoestructurado, formados únicamente por grupos óxidos (O^{2-}) (Haruta, 2002). En el otro método, la estabilidad de las NPsAu soportadas en $m\text{-ZrO}_2$ fue de aproximadamente 48 horas.

Agradecimientos

MSS agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría 596722.

INSA agradece al Programa para el Desarrollo Profesional Docente, para el Tipo Superior (PRODEP) por el financiamiento 12412913 y 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).

Los autores agradecen especialmente la colaboración del Físico Josué Esau Romero Ibarra.

Referencias

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.

Chraska T., King A. H., and Berndt C. C. (2000). On the Size-Dependent Phase Transformation in Nanoparticulate Zirconia. *Mater. Sci. & Eng. A.*, 286: 169-178.

Dai, J., Ong, H., and Chang, R. (1999). Structural Properties of Ytria-stabilized Zirconia Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Journal of Materials Research*, 14: 1329-1336.

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 Yttria 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.

Mondal, A. and Ram, S. (2004). Monolithic $t\text{-ZrO}_2$ Nanopowder through a $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Polymer Precursor. *Journal of the American Ceramic Society*, 87: 2187-2194.

Raghavan S., Wang H., Dinwiddie R. B., Porter W. D., Vaen R., Stover D., and Mayo M. J. (2004). $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ and Y_2O_3 Co-Doped Zirconias for Thermal Barrier Coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87: 431-437.

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.

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.

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.