



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Respuesta plasmónica de nanoestructuras de Au/TiO₂: influencia del ambiente químico

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Selene Rubí Islas Sánchez

Director de Tesis:
Dr. José Manuel Saniger Blesa
CCADET, UNAM

Ciudad de Universitaria, Cd. Mx.

Abril 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Respuesta plasmónica de nanoestructuras de Au/TiO₂: influencia del ambiente químico

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Selene Rubí Islas Sánchez

Dr. José Manuel Saniger Blesa

CCADET, UNAM



Ciudad de México,

2018

Jurado:

Presidente	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Vocal	Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro
Vocal	Dr. David Díaz
Vocal	Dra. Ana Cecilia Noguez Garrido
Secretario	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

Lugar donde se desarrolló el proyecto:

Departamento de Materiales y Nanotecnología;
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET),
Universidad Nacional Autónoma de México; Ciudad Universitaria, México; Cd. de Méx.

Asesor:

Dr. José Manuel Saniger Blesa

Sustentante:

M. en C. Selene Rubí Islas Sánchez

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Universidad Nacional Autónoma de México y a todos los mexicanos, por la oportunidad de hacer realidad un sueño.

Agradezco profundamente a mi asesor el Dr. José Manuel Saniger por todo su apoyo y el trabajo conjunto que fortaleció y materializó este proyecto.

A la Dra. Silvia Castillo que forma parte de mi comité tutor, por sus observaciones y apoyo.

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia por formar parte de mí comité tutor, por su tiempo y apoyo.

Agradezco a los miembros de del jurado por su tiempo y observaciones: Dr. David Díaz, Dra. Cecilia Noguez , Dra. Ana Leticia Fernandez, Dra. Silvia Castillo Blum y el Dr. Dwigth Acosta.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de Doctorado, con número 235525.

Agradezco al Proyecto CONACyT No.133316 por el apoyo económico otorgado.

Agradezco al Proyecto PAPIIT-IN 111216 por el apoyo económico otorgado.

Agradezco a los Laboratorios Universitarios del CCADET, especialmente al LUCE (laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica), donde se llevó a cabo la caracterización UV-visible e IR.

Agradezco al LUNA-CCADET, especialmente a la técnico académico Viridiana Maturano Rojas por su apoyo para realizar la síntesis de los materiales utilizados en esta tesis por el método de DPU.

Los resultados obtenidos en esta investigación se presentaron en los siguientes congresos:

XXII International Materials

Research Congress 2014

Agosto 17-21, Cancún, México

“New insight on the gold nanoparticles with TiO₂”

Nanotech France 2015

International Conference & Exhibition June 15 - 17, 2015 - Paris, France

“Coupling between plasmonic responses of supported gold nanoparticles and changes on band gap of TiO₂”

Y se publicaron en:

Islas, S. R., Zanella, R., Saniger, J. M.; Thermal activation process of Au/TiO₂ system: a molecular spectroscopy study, *RSC Adv.*, 2016, 6(48), 42554–42560. <http://doi.org/10.1039/C6RA08136C>

Contenido

Abreviaturas	1
Resumen.....	2
Abstract	5
Capítulo 1. Antecedentes.....	7
1.1 Oro.....	8
1.2 Nanopartículas de Au soportadas	9
1.2.1 Métodos de síntesis de NPs de soportadas	10
1.2.2 Método depósito-precipitación con urea (DPU).....	11
1.3 Repuesta óptica de partículas metálicas.....	15
1.3.1 Nanopartículas de oro soportadas sobre TiO ₂	19
1.4 Interacción NPs de Au y TiO ₂	27
1.5 Interacción de CO con NPs de Au soportadas en TiO ₂	32
Capítulo 2. Planteamiento del problema	36
2.1 Hipótesis.....	38
2.2 Objetivos	38
Capítulo 3. Parte experimental	40
3.1 Reactivos	40
3.2 Equipos y técnicas de caracterización.....	40
3.3 Preparación de las muestras	45
3.3.2 Tratamiento térmico: Reducción de Au(III) a Au(0)	48
3.3.3 Band gap óptico del TiO ₂ Degussa P25.....	48
3.3.4 Adsorción de CO.....	51
Capítulo 4. Resultados y discusión	53
4.1 Proceso de activación térmica del Au/TiO ₂	53
4.1.1 Caracterización del precursor de oro depositado sobre TiO ₂	53
4.1.2 Formación de las NPs de Au soportadas sobre TiO ₂	59
4.1.3 Análisis elemental, tamaño de partícula y distribución de tamaños	62
4.1.4 Band gap óptico del soporte	62
4.1.4 Descomposición del precursor de Au: formación de las nanopartículas de Au.....	65

4.1.5 Análisis termogravimétrico	69
4.1.6 Correlación de los resultados obtenidos de los estudios <i>in situ</i> de UV-Visible e IR para el tratamiento térmico de AuPr/TiO ₂	71
4.2 Adsorción y desorción de CO	73
4.2.1 Espectroscopia UV-visible: adsorción y desorción de CO	73
4.2.2 Espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (DRIFTS): adsorción y desorción de CO	76
4.2.3 Correlación entre los datos de UV-Visible e IR de la adsorción y desorción de CO	84
Capítulo 5. Conclusiones	86
Apéndice A	88
Apéndice B	92
Apéndice C.....	93
Referencias.....	103

Abreviaturas

A = Absorbancia

AuPr/TiO₂= precursor de Au(III) depositado sobre óxido de titanio

Au/TiO₂= nanopartículas de Au depositadas sobre óxido de titanio

Band gap= brecha de energías prohibidas, es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.

B. C.= Banda de conducción

B. V. = Banda de valencia

E_g= energía en el borde de absorción

DDA = Discrete Dipole Approximation (Aproximación de Dipolo Discreto)

DFT= Density functional theory (Teoría del funcional de la densidad)

DRIFTS= Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (Espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa)

DR-UV-Vis= Diffuse Reflectance UV-Vis Spectroscopy (Espectroscópica de absorción UV-visible por reflectancia difusa)

HAADF= High Angle Annular Dark Field (campo oscuro anular de alto ángulo)

HR-TEM= High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopia electrónica de transmisión de gran resolución)

h= constante de Planck

LBH= Local Barrier Height (barrera de peso local)

λ= longitud de onda

ν= frecuencia

ū= número de onda

MMP= Multiple Multipole Method (método de multipolos múltiples)

nm= nanómetros (10⁻⁹ m)

NO_x= óxidos de nitrógeno

NP= nanopartícula

RPS= resonancia del plasmón superficial

RPSL= resonancia plasmónica superficial localizada

STM= Scanning Tunneling Microscope (microscopio de efecto túnel)

S/V= relación superficie volumen

TGA= Thermogravimetric Analysis (análisis termogravimétrico)

UV-Vis= Ultravioleta-visible

u.a.= unidades arbitrarias

ω_p = frecuencia propia del plasma

Resumen

La importancia de los catalizadores hechos a base de nanopartículas (NPs) metálicas y óxidos metálicos ha aumentado en las últimas décadas, principalmente por su alta actividad catalítica y selectividad en reacciones relacionadas con el abatimiento de la contaminación y producción de energías limpias. Por tanto, es imprescindible realizar estudios de su comportamiento y de sus propiedades, que sean una guía para mejorar estos materiales.

La mayoría de estos estudios, al tratarse de sistemas nanoestructurados, se llevan a cabo con técnicas sofisticadas y caras que permiten observar partículas individuales, como los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión o el microscopio de fuerza atómica. Asimismo, con estas técnicas es posible determinar sus propiedades ópticas, magnéticas, térmicas, electrónicas, etc.

La respuesta óptica de las nanopartículas metálicas se caracteriza por la resonancia de plasmones de superficie localizados (RPSL), la cual es probablemente su propiedad óptica más característica. Esta propiedad consiste en la oscilación colectiva de los electrones de conducción excitados por el campo eléctrico de la luz incidente.

La posición y ancho de las bandas de absorción asociadas a estas resonancias dependen de la forma, el tamaño, la concentración de las NPs metálicas, así como, de las propiedades del medio en el que se encuentran. En el caso de NPs metálicas soportadas en óxidos metálicos también presentan una RPSL característica, la cual se ve afectada por la interacción entre ambas partes del sistema, es decir, cuando el sistema (Au/TiO₂) se encuentra bajo la acción de un campo electromagnético externo el campo eléctrico induce una distribución de carga en el sustrato y las NPs, en las nanopartículas se genera un campo eléctrico que afecta al soporte y viceversa la distribución de carga generada en el soporte afecta a la NP.

La sensibilidad de la respuesta óptica de las NPs metálicas a las propiedades del entorno nos llevó a buscar en su estudio, una herramienta que nos permitiera entender el tipo de

interacción que ocurre entre el soporte y las NPs, así como, con moléculas adsorbidas en la superficie de la NP en las condiciones de reacción de catálisis.

Estos estudios se realizaron por medio de las espectroscopias de absorción UV-Visible e IR que además de no ser destructivas, proporcionan información complementaria y se pueden considerar económicamente accesibles. Estas técnicas se han usado para caracterizar a las NPs metálicas soportadas sobre óxidos metálicos, generalmente una vez ya sintetizadas (*ex situ*). En esta tesis, los estudios se realizan *in situ* durante la síntesis de las NPs así como en las condiciones ambientales de temperatura y presión como en las que se llevan a cabo las reacciones de catálisis, con el objetivo de distinguir los efectos sobre la resonancia de superficie las NPs de oro que se deben, 1) al método de síntesis, 2) los efectos de la interacción entre las NPs de oro/soporte y 3) los efectos debidos a la interacción del sistema Au/TiO₂ con otras moléculas como por ejemplo el monóxido de carbono.

Las nanopartículas de Au depositas sobre dióxido de titanio (Au/TiO₂), son el objeto de estudio de esta tesis, principalmente porque en el grupo de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, donde se llevó a cabo este proyecto, se desarrollan catalizadores a base de nanopartículas metálicas soportadas sobre óxidos metálicos para reacciones de catálisis y de fotocatalisis. Para caracterizar estos sistemas, sus propiedades generalmente se comparan con las del Au/TiO₂. Debido principalmente a que este sistema se considera como un sistema modelo, al ser uno de los más estudiados.

El método depósito-precipitación con urea (DPU) es el método de síntesis que utilizamos para obtener las NPs Au depositas sobre TiO₂. Este método permite obtener partículas metálicas con un tamaño promedio de partícula menor a 5 nm, el depósito de las nanopartículas sobre el soporte es homogéneo y éste método es reproducible. Estas características han mostrado ser fundamentales para que este tipo de sistemas sean más eficientes y selectivos.

El método de DPU consta de dos etapas: 1) el depósito del precursor del metal sobre el TiO_2 , a partir de una sal del metal (ácido cloroáurico, HAuCl_4) y de un agente precipitante (urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), y 2) un tratamiento térmico del precursor de Au(III) en atmósfera controlada donde se lleva a cabo la reducción del Au(III) a Au(0), formando así, las NPs de Au sobre el soporte.

Para cumplir con el objetivo de entender la interacción entre las NPs Au y el soporte, así como, la interacción entre monóxido de carbono ($:\text{C}\equiv\text{O}:$) con las NPs Au y el soporte. Se realizaron por espectroscopia IR y UV-visible los mismos estudios, es decir, durante la síntesis de las nanopartículas Au y la adsorción de CO una vez ya sintetizadas. Para poder correlacionar la respuesta óptica de las NPs de Au (UV-Visible) con las especies químicas (IR) que se producen durante el proceso de descomposición térmica del precursor de oro en el soporte. También fue posible correlacionar los intervalos de temperatura en los cuales se observa la estabilización de la banda de absorción asociada a las resonancias del plasmón superficial de las nanopartículas de oro con el cambio en el valor de band gap óptico del soporte.

Finalmente, el estudio de la interacción entre el sistema Au/ TiO_2 con las moléculas de CO nos permitió caracterizar el tipo sitios de absorción en las NPs de Au a los cuales se absorben las moléculas de CO. Además, con el estudio *in situ* de la adsorción de CO en ambas técnicas de caracterización (UV-Visible e IR), fue posible relacionar los desplazamientos hacia el rojo y al azul del máximo de la banda de resonancia plasmónica de las NPs de Au soportadas con el tipo de sitios de adsorción en las NPs de Au, mostrando que al aumentar el tiempo de interacción entre las moléculas de CO y las NPs de Au se genera una transferencia de carga entre ambas.

En esta tesis se logró profundizar en el estudio del comportamiento de catalizadores como Au/ TiO_2 , durante el proceso de formación de las NPs de Au, así como, en presencia de moléculas de CO. Este procedimiento, se puede llevar a cabo para cualquier sistema de nanopartículas metálicas soportadas y sistemas bimetálicos, lo cual permitirá avanzar en el desarrollo de mejores catalizadores.

Abstract

This work deals with an *in situ* study by molecular spectroscopy of the thermal activation process leading to the formation of Au nanoparticles (AuNPs) from their molecular precursors deposited on TiO₂. This work provides new detailed information on the thermal activation process of AuNPs/TiO₂ system, a subject that has not been sufficiently studied despite its critical role on the performance of this system in heterogeneous redox catalysis, photocatalysis and hydrogen production by photoelectrochemical water splitting, all of them of high scientific and technological relevance.

The enhanced catalytic activity of AuNPs supported on semiconductor oxides as TiO₂ has been ascribed to certain effects such as metal–insulator transitions associated with the size of the particles, metal–oxide interaction at the interface, high relative proportion of low-coordination sites (steps and corners), support/NPs strain, metal-support charge transfer processes, and the nature of the active Au species. In general, most of these previous works have focused on the study of the “ready to use” catalyst with the goal of identifying the main parameters that affected its activity (NPs size, size distribution, dispersion, crystallinity, stability and pre-treatment conditions, among others). Nevertheless, to obtain a deeper understanding of the catalytic properties of the AuNPs supported on metal oxide, it is necessary to conduct a comprehensive study of the parameters governing the interaction at the interface between gold and support. Some characteristics of this interaction may be shown by a study of the so-called activation process of the supported Au species precursors, i.e., the thermal treatment under controlled temperature and atmosphere of the Au NP precursors supported on TiO₂. Some authors reported that the improved performance of the catalyst activated under oxygen is due to the elimination of carbonaceous contaminants generated during activation in air, while the lower NP size that is formed under hydrogen is associated with the production of oxygen vacancies on the TiO₂ surface, promoting a stronger interaction between AuNPs and the support. This strong interaction prevents the agglomeration of AuNPs due to their anchoring to the support. These results involving the role of atmosphere used during

thermal activation to produce either an enhanced catalytic activity or a decreased particle size clearly illustrate the importance of a deeper understanding of the metal/support interaction during the activation process.

The deposition-precipitation with urea method was used to support the gold nanoparticle precursor (AuPr) on TiO₂ Degussa P25 and the activation process was carried out in H₂-Ar atmosphere. The activation process of Au nanoparticles deposited on TiO₂ (Au/TiO₂) was studied by *in situ* diffuse reflectance UV-VIS and IR spectroscopies.

FTIR investigations of CO adsorption on gold catalysts are important not only because CO is a reactant in many gold-catalyzed reactions but also because it is practically the only IR probe molecule giving valuable information on the state of the supported gold species. Moreover, the CO adsorption on gold catalysts can be complemented with a study of UV-Visible spectroscopy.

Finally, this work shows the existence of strong correlations during the different stages of thermal activation which include the decomposition of the Au complex delivering molecular reactive species, the formation of metallic AuNPs and the change in the effective optical band gap of the TiO₂ support because of charge transfer processes. The mechanism of adsorption of CO was studied from UV-VIS and IR spectroscopies, strong experimental evidences were obtained indicating that the correlation between the shifts of the plasmon band and the kind of sites of adsorption of CO on gold nanoparticles can be used to understand processes of charge transfer between AuNPs/support/CO molecules.

Capítulo 1. Antecedentes

En las últimas décadas se ha despertado un gran interés en la interacción de la luz con las nanopartículas metálicas, debido a las nuevas y diferentes propiedades que presentan con respecto a los sistemas macroscópicos. Esta interacción se caracteriza por las resonancias de plasmones de superficie que son oscilaciones de la distribución de carga electrónica en la interfase entre un metal y un dieléctrico, estas resonancias son responsables de la intensificación del campo en las cercanías de la superficie de la nanopartícula. Esta propiedad puede ser aprovechada en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, nuevas técnicas espectroscópicas, tratamientos para el cáncer, optimización de celdas solares y la fabricación de catalizadores selectivos.^{1,2,3}

La respuesta plasmónica de las nanopartículas metálicas depende de las propiedades físicas y químicas tanto de la nanopartícula como de su entorno. El proceso de síntesis de las NPs determina muchas de estas propiedades, por ejemplo, el tamaño y la forma de las nanopartículas las cuales a su vez determinan la reactividad de las NPs. Es por esta razón que para determinar el tipo de interacción entre las NPs/ambiente, es necesario estudiar primero la formación de las NPs sobre el soporte.

En el caso de las NPs metálicas de Au soportadas sobre dióxido de titanio (Au/TiO₂), se busca, en el estudio sistemático de su respuesta óptica, una herramienta que permita caracterizar la interacción entre las NPs de Au y cambios en su ambiente, como por ejemplo, la interacción con moléculas de CO.

Para ello, comenzaremos por describir el método de síntesis de las NPs de Au soportadas sobre óxido de titanio. Posteriormente, se analizarán los cambios en las propiedades las NPs de Au soportadas observados por medio de las espectroscopias UV-visible e IR, así como, las ventajas que representan utilizar estas técnicas espectroscópicas de forma *in situ* para para la caracterización del sistema.

1.1 Oro

El oro se encuentra en el periodo seis y pertenece al grupo once de la tabla periódica, su configuración electrónica es $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$. En su forma macrocristalina no reacciona con el aire, no se ve afectado por la temperatura y la humedad ambiental. Se disuelve en mezclas que contienen cloruros, bromuros, yoduro, mezclas oxidantes, en cianuros alcalinos y en agua regia*.⁴

El oro se caracteriza por ser estable químicamente en su forma elemental, por lo que se conocen pocos compuestos de oro. Los estados de oxidación más comunes del oro son 0, +3, +1 y -1. Los compuestos de Au(III) presentan una menor estabilidad que los compuestos de Au(I), debido a que el oro en estos últimos presenta una configuración electrónica de capa cerrada con 10 electrones en los orbitales 5d ($\text{Au}^{\text{I}}=[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}$).⁵ Un ejemplo donde el oro se encuentra en forma de anión (Au^-), con una configuración $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ de pseudo-gas noble, es el aurato de cesio (CsAu).

En base a lo anterior, no parece lógico el estado nativo del oro sea su forma metálica (Au^0), para explicar esto, es necesario tomar en cuenta los efectos relativistas. Estos efectos se observan en los elementos post-lantánidos, que tienen un gran número de protones en su núcleo atómico, por tanto, sus electrones se mueven en un campo de carga nuclear alto, de forma que los electrones son obligados a moverse a una mayor velocidad (cercana a la velocidad de la luz).⁶ Como consecuencia del aumento en la velocidad de los electrones debido a la carga nuclear grande, se observa que los orbitales s (y en menor medida los orbitales p) se contraen, mientras que los orbitales d y f se expanden. En el oro, la diferencia de energía entre los orbitales 6s y 5d se reduce más del 60% en comparación a cuando no se toman en cuenta los efectos relativistas,⁷ de forma que la configuración de Au^0 ($5d^{10}6s^1$) es más estable que la que obtiene al perder el electrón de la capa 6s (Au^{-1}), debido a la hibridación de los orbitales d y s. De esta forma se explica porque es un metal inerte que no reacciona en su forma macrocristalina con el

*una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico, una vez disuelto en agua regia, se obtiene ácido cloroáurico, que se puede transformar en oro metálico al mezclarse con disulfito de sodio (NaHSO_3).

oxígeno y compuestos de azufre, como lo hace el Cu y la Ag elementos que se encuentran en el mismo grupo del oro. Además, con base en el incremento de la participación de los orbitales *d* en el enlace metal-metal, se puede explicar la mayor energía cohesiva en el oro en comparación a la que se observa en la plata.⁸

1.2 Nanopartículas de Au soportadas

Cuando el oro tiene un tamaño del orden de unos cuantos nanómetros, algunas de sus propiedades físicas y químicas son diferentes respecto a las propiedades del oro con un tamaño macrocristalino, esto se debe al confinamiento del material en un volumen pequeño, lo que modifica su estructura electrónica y la relación superficie/volumen (S/V).

El cambio más evidente en sus propiedades químicas es el cambio en su reactividad. A finales del siglo XX se demostró que el oro puede interaccionar con ciertas moléculas al modificar el tamaño de partícula a unos cuantos nanómetros. Por ejemplo, Sermon y Bond en 1973 reportaron que partículas pequeñas de oro (~10 nm) dispersadas sobre un soporte, como Al₂O₃, SiO₂ y polietileno, presentaban en su superficie la adsorción disociativa de H₂.⁹ Otro ejemplo, es la investigación realizada por Haruta y colaboradores publicada en 1987,¹⁰ donde las nanopartículas de oro (>5 nm) soportadas en óxidos metálicos se emplearon para catalizar la reacción de oxidación de CO a temperaturas menores a 25°C.

A partir de estas investigaciones cambio la visión que se tenía de las propiedades químicas del oro y se han publicado un gran número de artículos referentes a las reacciones catalizadas con NPs de oro soportadas en óxidos metálicos, por ejemplo, la hidrogenación selectiva de grupos carbonilos a alcoholes en compuestos orgánicos de interés industrial y farmacológico, la reacción de desplazamiento de agua[†] para la producción de H₂ en el área de energías limpias, reacciones de fotocatalisis para la degradación de fármacos, entre otras.

[†] La reacción de desplazamiento de agua, en inglés *water gas shift reaction*, es una reacción donde a partir de monóxido de carbono y vapor de agua se logra la producción de hidrógeno y dióxido de carbono.

Algunos autores coinciden en que incremento de reactividad del oro se debe principalmente a tres factores: 1) una mayor reactividad de los sitios en la interface entre las NPs de Au y soporte,¹¹ 2) un mayor número de átomos reactivos de oro (con menor número de coordinación) en la superficie de la NP debido a que existe una mayor relación superficie volumen (S/V) y 3) los efectos cuánticos debidos a su tamaño.¹²

1.2.1 Métodos de síntesis de NPs de soportadas

Los métodos de síntesis de NPs de Au soportadas sobre óxidos metálicos más utilizados son impregnación, co-depósito y deposito-precipitación. El método de síntesis se elige dependiendo del tipo de NPs que se requiere obtener, por ejemplo, con el método de impregnación se obtienen partículas grandes (20 nm), mientras que con el método de depósito-precipitación se obtienen partículas pequeñas (<5 nm).

En este último método, se varía el agente precipitante el cual puede ser el NaOH, KOH, carbonatos o bases de retardo como la urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). El agente precipitante permite que la sal del precursor de Au se precipite en la superficie del soporte. Otra ventaja que presenta este método sobre la impregnación es la eliminación eficiente de los contraiones del precursor metálico por medio de repetidos lavados de la muestra posteriores al depósito del precursor metálico sobre el óxido metálico (soporte).

En estos métodos, la obtención de las nanopartículas metálicas se logra luego de un tratamiento térmico donde se realiza la reducción del precursor del metal en diferentes atmósferas (aire, N_2 , Ar, etc.) dependiendo de las propiedades químicas de la especie depositada.

El tamaño y la morfología de las NPs metálicas son altamente dependientes de los parámetros utilizados durante la síntesis como: la temperatura de depósito, el tiempo de contacto de los reactivos, el pH de la mezcla de reacción y las condiciones utilizadas para el tratamiento térmico (tipo de gas y temperatura). Además, las características propias del soporte y del precursor metálico, que determinan la naturaleza de las interacciones presentes durante la síntesis del precursor y la formación de las nanopartículas.

El método de síntesis de las nanopartículas de Au empleado en esta tesis es el método de depósito-precipitación con urea (DPU), debido a que se obtiene reproducibilidad del tamaño de partícula de las NPs de Au (<5 nm) y un depósito efectivo de hasta un 8% en peso de oro mayor que con el método DP con NaOH (~4 % en peso).¹⁴

1.2.2 Método depósito-precipitación con urea (DPU)

En 2002 Louis y colaboradores^{13,14} informaron la síntesis del sistema Au/TiO₂ mediante el método de depósito-precipitación con urea (DPU). El método depósito-precipitación consta de dos etapas: 1) el depósito de Au(III) sobre la titania (AuPr/TiO₂ o Au(III)/TiO₂) y 2) la reducción de Au(III) a Au(0) para formar las NPs de Au, la cual se realiza en condiciones controladas de temperatura y atmósfera.

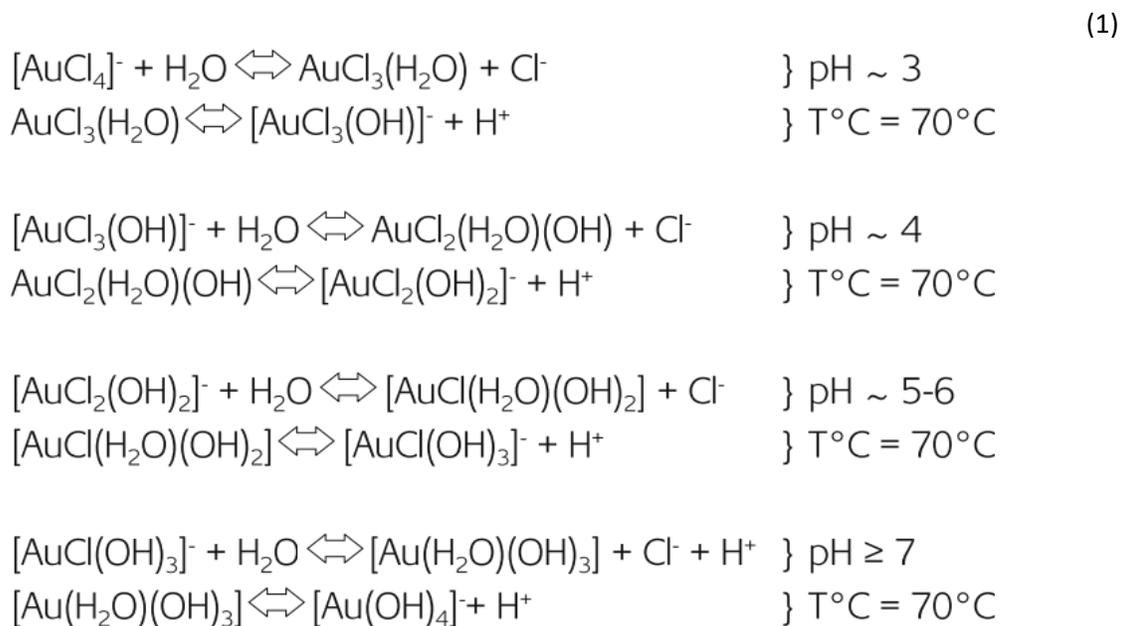
El método tiene como objetivo realizar el depósito del precursor de oro sobre la superficie del dióxido de titania, para ello se utiliza un agente precipitante que permite aumentar el pH de la mezcla de reacción para activar la superficie de la TiO₂ y el depósito de oro sobre su superficie sea homogéneo.

El precursor de oro que se utiliza es el ácido cloroáurico (HAuCl₄), el cual es un sólido de color amarillo higroscópico y sensible a la luz (Fig. 1). Es soluble en agua y en disolventes que contengan oxígeno como cetonas, alcoholes, ésteres, etc. Es la sal comercial más común de oro, se obtiene de la reacción de oro con agua regia (HNO₃ y HCl).



Figura 1. Cristales de HAuCl₄.

El HAuCl_4 en agua se disocia¹⁵ y el ion tetracloaurato $[\text{AuCl}_4]^-$ se hidroliza hasta formar $[\text{Au}(\text{OH})_3]$:



Como agente precipitante se utiliza la urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ que es un sólido blanco muy soluble en agua (1079 g/L a 20°C) y es una base débil (0.28 pKa).¹⁶ La urea es estable en agua, debido a que se forman puentes de hidrógeno entre las moléculas de urea y agua. La urea se caracteriza por formar compuestos con varios metales de transición.¹⁷ A pesar de ser una molécula pequeña, puede tener diferentes números de coordinación debido a que presenta tres sitios de coordinación: uno a través del átomo de oxígeno y dos más por medio de los átomos de nitrógeno (Fig. 2).

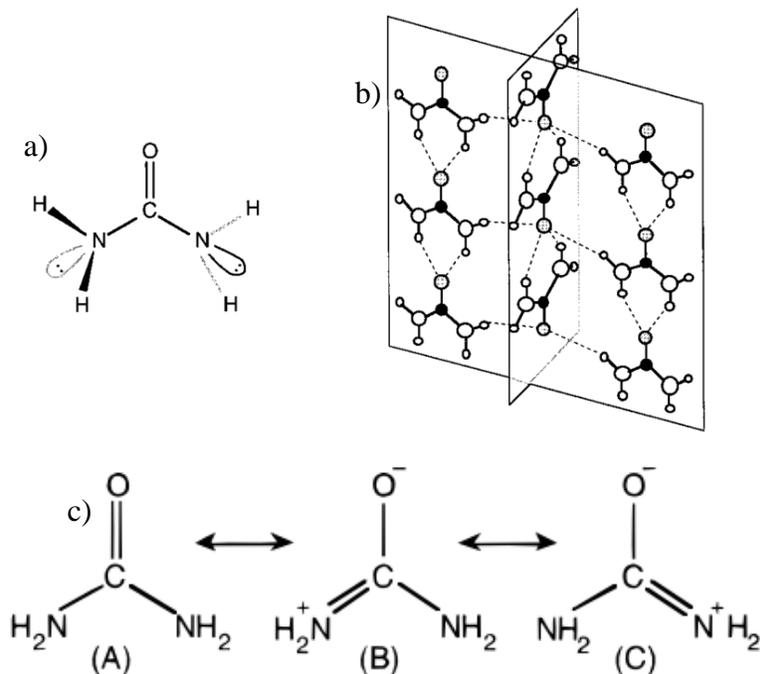


Figura 2. Estructura de la urea a) en fase gaseosa, b) en estado sólido y c) Las estructuras resonantes de la urea.

La descomposición térmica de la urea se produce a 140°C y se forma el isocianato de amonio:

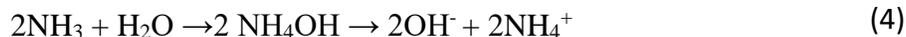


En solución acuosa, dependiendo de las condiciones de pH y temperatura, su descomposición puede producir iones amonio (NH_4^+) o amoniaco (NH_3).[‡]

En el método de DPU, la urea se emplea como un agente precipitante debido a que su descomposición lenta aumenta gradualmente el pH de la mezcla de reacción, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



[‡] En medio ácido $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2$ y en medio básico $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3$



En la primera etapa del método de DPU se mezclan los reactivos (el ácido cloroáurico, el agua, la urea y la titania) en un reactor de doble que permite fijar la temperatura de la mezcla a 80 °C. La mezcla se deja reaccionar por 16 horas.

Para especificar el orden en que se agregan los reactivos al reactor, se toma en cuenta que el ácido cloroáurico es higroscópico, razón por la cual se pesa al final y se agrega primero al reactor. Ambos reactivos, la urea y el HAuCl_4 se disuelven previamente en un poco del agua que se va agregar al reactor para evitar modificaciones en las cantidades pesadas.

El pH inicial de la mezcla de reacción es ácido (pH ~ 2) debido a la disociación del HAuCl_4 . La urea es una base débil que reacciona con H^+ producidos formando amoníaco, iones amonio y carbonatos. En la mezcla de reacción, la urea es el reactivo que se encuentra en exceso, 100:1 con respecto al Au(III), por lo tanto, se generan otras reacciones por el exceso de urea, entre ellas las especies de Au(III) se pueden unir a las moléculas de urea o los subproductos de su descomposición. La temperatura favorece la hidrólisis de la urea y conforme avanza la reacción, el pH aumenta gradualmente pasando de un pH inicial ácido de ~ 2 a básico de ~ 9 .

El mecanismo de depósito del precursor depende de las condiciones locales que se generan en la superficie del soporte,¹⁸ se ha observado que el depósito del precursor ocurre en la primera hora de reacción donde el pH de la solución aún es ácido, cuando la reacción se detiene en las primeras horas de reacción se obtiene como resultado partículas de oro con tamaños mayores a 5 nm, mientras que con 16 horas de reacción se obtiene un pH final de 8.5 y el tamaño promedio de partícula es menor 3 nm. Esto se explica en base al valor de potencial de carga cero (PCZ) de la titania, que es de 6, es decir a pH 6 su superficie no presenta carga, por tanto a pH ácido (menor a pH 6) la superficie de la titania está cargada positivamente y las especies de Au(III) cargadas negativamente $[\text{AuCl}_4]^-$ y $[\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$ se unen a la superficie de la titania. Al aumentar el tiempo de

reacción, se produce la descomposición de la urea lo que genera un aumento en el pH a 8 y se generan compuestos de oro con la urea y los residuos de la urea.

El aumento del pH de la mezcla de reacción, carga negativamente la superficie de titania y los compuestos de Au ahora positivos (debido a que la urea es un ligante neutro). La carga de las especies que se obtienen, depende de las estructuras de los complejos que se formen entre la urea y el oro, que a su vez dependen del tiempo de reacción y la temperatura.

Sadeek y colaboradores¹⁹ informaron la síntesis de un complejo de oro en agua partiendo de urea y $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la mezcla se calienta a 90°C por 10 horas, la fórmula química del compuesto que obtienen es $[\text{Au}_2(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2(\text{NCO})(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Además, informan que obtuvieron el compuesto de $[\text{Au}(\text{urea})_4]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al mezclar urea y $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en éter etílico a temperatura ambiente con agitación por dos días. Por tanto, se esperan obtener compuestos de composición similar, las diferencias dependerán del pH y del tiempo de reacción.

El depósito homogéneo de los compuestos de Au(III) en la superficie de la titania previene que se obtengan tamaños de partícula grandes de las NPs de Au. Por tanto, las condiciones de agitación y calentamiento deben ser homogéneas durante todo el proceso de depósito.

La reducción del precursor de oro se puede realizar en diferentes atmósferas como N_2 , aire o H_2 , debido a que la entalpia de formación del Au_2O_3 es positiva ($\Delta H_f = +19.3$ kJ/mol).³⁵

1.3 Repuesta óptica de partículas metálicas

Cuando una partícula metálica interacciona con la luz, sus electrones comienzan a oscilar a una frecuencia igual a la radiación electromagnética incidente. Las cargas al ser sometidas a la radiación electromagnética pueden presentar dos fenómenos, uno debido a la aceleración de las cargas que comienzan irradiar energía en todas direcciones (dispersión)

y otra parte debida a que las cargas excitadas transforman la energía de la luz incidente en energía térmica (absorción). La suma de la absorción y la dispersión es conocida como la extinción de la luz.

Para estudiar la interacción de la luz con las nanopartículas metálicas se considera la interacción de una sola partícula con el campo electromagnético para después poder aproximar sus propiedades ópticas con las de una muestra, al multiplicar esta respuesta por el número de partículas en la muestra. Para ello, generalmente se considera que las nanopartículas se encuentran dispersadas en un medio homogéneo y en concentraciones muy bajas, de forma tal que se puede considerar despreciable la interacción entre las partículas, es decir, se encuentran en un medio diluido.

Si se considera que una partícula es irradiada por una onda electromagnética plana de intensidad I_{inc} , con una potencia de radiación incidente dada por $P_{inc} = AI_{inc}$, donde A es el área de la sección transversal de la partícula que atraviesa la radiación, para el caso de una partícula esférica de radio a , el área de la sección transversal es πa^2 . La potencia de la radiación dispersada y la potencia de la radiación absorbida son proporcionales a la intensidad de la radiación incidente:

$$P_{dis} = C_{dis}I_{inc} \quad \text{y} \quad P_{abs} = C_{abs}I_{inc} \quad (5)$$

Donde la C es una constante de proporcionalidad que se conoce como la sección transversal y tiene unidades de área. Ambos fenómenos de absorción y dispersión, le restan potencia a la radiación incidente, el efecto combinado de ambos fenómenos se conoce como extinción. Esta radiación es la extinción con potencia de radiación $P_{ext} = C_{ext}I_{inc}$, donde $P_{ext} = P_{dis} + P_{abs}$, de tal forma que:

$$C_{ext} = C_{dis} + C_{abs} \quad (6)$$

Si se toma en cuenta que la eficiencia óptica Q es la razón entre la potencia de dispersión o absorción entre la potencia de la radiación incidente P_{inc} , la eficiencia óptica es una cantidad adimensional, que cumple:

$$Q_{ext} = \frac{P_{ext}}{P_{inc}} = \frac{C_{ext}}{A}, \quad Q_{abs} = \frac{P_{abs}}{P_{inc}} = \frac{C_{abs}}{A}, \quad Q_{dis} = \frac{P_{dis}}{P_{inc}} = \frac{C_{dis}}{A}$$

$$Q_{ext} = Q_{dis} + Q_{abs} \quad (7)$$

Las nanopartículas metálicas tienen diferentes mecanismos de absorción: las transiciones interbanda que usualmente se encuentran en la región ultravioleta y son características de cada metal; las resonancias de plasmones de superficie, que se deben principalmente a las transiciones electrónicas intrabanda y que se encuentran en el infrarrojo, el visible y a veces en el ultravioleta.

Las transiciones electrónicas interbanda son aquellas que suceden entre niveles de una banda a niveles desocupados de otra que están separadas por una brecha de energías prohibidas (*band-gap*), la diferencia de energía entre el estado basal y el excitado del metal está normalmente localizada en la región del ultravioleta. Por otra parte, las transiciones electrónicas intrabanda son aquellas que ocurren cuando los electrones que están en el nivel de Fermi pasan a una banda de energía que se encuentra semi-llena o cuando existe un traslape entre una banda llena y una vacía; estas transiciones son de baja energía.

La resonancia de los plasmones de superficie de las NPs metálicas es su respuesta óptica más característica. Un plasmón es la oscilación colectiva de los electrones de libres en un metal, se puede describir como un cuanto de la oscilación del plasma, este término es un tanto engañoso, ya que el fenómeno puede ser descrito por la física clásica. Los plasmones son una propiedad de la materia en bulto, es decir, a escala macroscópica se pueden describir como la oscilación mecánica de la nube de electrones del metal en presencia del campo eléctrico de un haz de luz. Los electrones se alejan de los núcleos que

permanecen sujetos a sus posiciones en la red. Estas las oscilaciones ocurren a la frecuencia del plasma la cual tiene una energía:

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (8)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad en el espacio libre, n es la densidad de electrones, e es la carga del electrón y m es la masa del electrón.

En el caso de las nanopartículas de oro en la región del espectro óptico, las transiciones intrabanda contribuyen a la función dieléctrica del metal. La función dieléctrica del metal es una función respuesta de la interacción entre la luz y la partícula metálica. Para partículas que no son esféricas, la solución no es directa. Existen estudios que se basan en aproximaciones, para entender las implicaciones del cambio de geometría de las nanopartículas. Uno de los métodos más populares es la aproximación de dipolo discreto (*DDA* por sus siglas en inglés, Discrete Dipole Approximation) que es un método numérico usado por varios grupos de investigación,²⁰ el método de multipolos múltiple (*MMP* por sus siglas en inglés, Multiple Multipole Method)²¹ que es una aproximación semi-analítica para resolver las ecuaciones de Maxwell y métodos integrales como el de matriz T que parte de una formulación de ecuaciones integrales para la dispersión.²² No es el objetivo de esta tesis el cálculo teórico de la respuesta óptica de las nanopartículas, pero es importante entender los factores que afectan la respuesta óptica de las nanoestructuras.

Experimentalmente para estudiar la respuesta óptica de las nanopartículas metálicas se emplean los espectros absorción óptica. Los cuales representan la suma de la respuesta de las nanopartículas presentes en la muestra, la cual depende de sus características intrínsecas, es decir, el tamaño, la forma, la concentración, así como, el medio en el que se encuentran.

1.3.1 Nanopartículas de oro soportadas sobre TiO₂

Como se mencionó en la sección anterior la función dieléctrica del metal es una función respuesta de la interacción entre la luz y la partícula metálica. Se puede describir, por la suma de dos contribuciones, las transiciones intrabanda y las transiciones interbanda, sólo si estas ocurren en el intervalo del visible corresponden a una respuesta óptica del metal. Un claro ejemplo de ello, se observa en los espectros de absorción óptica calculados por García y colaboradores²³ para las NPs de oro y plata, estas nanopartículas se encuentran embebidas en una matriz de dióxido de silicio, donde se muestra el efecto de las transiciones interbanda para ambos tipos de NPs (Fig. 3). Las transiciones interbanda contribuyen cerca de la frecuencia de la resonancia del plasmón de superficie (RPS) en el caso de NPs de Au, por lo que en el espectro de absorción tendremos un traslape de ambas contribuciones (transiciones interbanda y RPS), mientras que para las NPs de Ag las transiciones interbanda se observan a menor longitud de onda y no se traslapa con su banda de RPS.

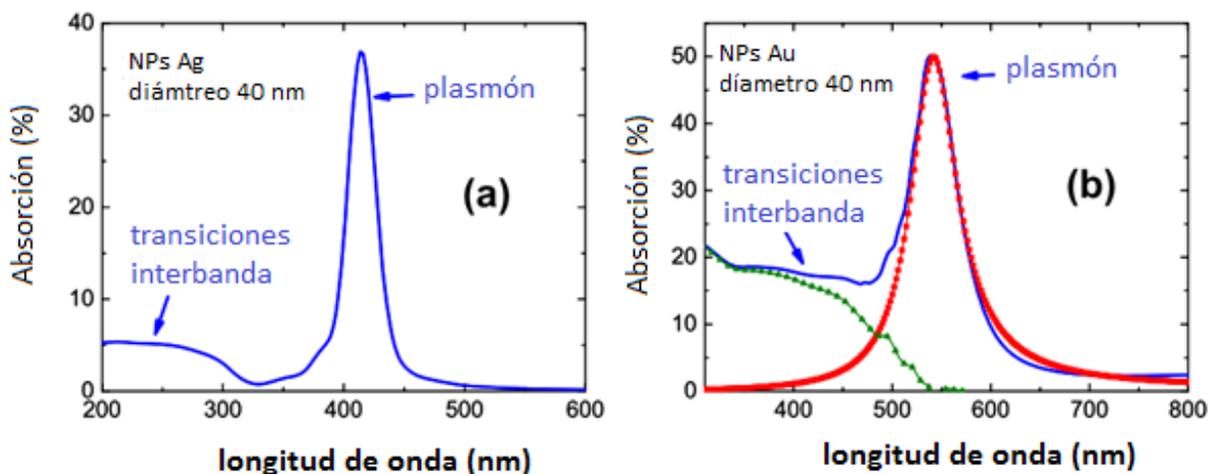


Figura 3. Espectro de absorción óptica para nanopartículas de Ag (a) y Au (b) con un tamaño de 40 nm, embebida en una matriz de dióxido de silicio con una $\epsilon = 2.25$. Imagen tomada de la referencia 24.

Otro factor importante para la RPS es el tamaño de partícula, el cual afecta las propiedades ópticas del metal y consecuentemente la resonancia de los plasmones de

superficie. Podemos considerar dos regímenes de tamaño: 1) sí la partícula tiene un tamaño mucho menor a la longitud de onda de la luz incidente y 2) sí el tamaño de partícula es mucho mayor a la longitud de onda de la luz incidente.

En el primer caso, el campo eléctrico que siente la partícula es homogéneo, por tanto, produce una distribución de carga dipolar en la superficie (en el caso de una partícula esférica). El dipolo generado oscila idealmente con la misma frecuencia que la onda incidente, se considera que la resonancia del plasmón superficial es un modo dipolar o de polarización uniforme.

En el segundo caso, con un tamaño de partícula mayor, no se puede considerar que el campo eléctrico que siente la partícula sea uniforme en el espacio, por tanto, hay un desfase en los modos de superficie de la partícula. Ahora es necesario considerar modos multipolares, estos son aún más favorecidos con el cambio en la forma de la partícula. Es decir, cuando la partícula no es una esfera, se pierde la simetría y las distribuciones de carga que se presentan la superficie ya no son sólo modos dipolares.

En la figura 4, se presentan los espectros de extinción de nanopartículas de oro en solución acuosa, sintetizadas por reducción química.²⁴²⁵ Se observa que para nanopartículas de oro con un tamaño mayor a 60 nm, la frecuencia de resonancia del plasmón se desplaza a mayor longitudes de onda, debido a que los electrones en nanopartículas con mayor tamaño tienen espacio para acelerarse bajo el efecto de la radiación incidente y por tanto radiar en todas direcciones, disminuyendo la resonancia de la oscilación de los electrones en la partícula. En el caso de partículas con tamaños menores a 20 nm la extinción de la luz se debe únicamente a los procesos de absorción y los procesos de dispersión pueden ser depreciados, por esta razón, no se observa una variación significativa de la posición de la banda de absorción asociada con la resonancia del plasmón superficial.

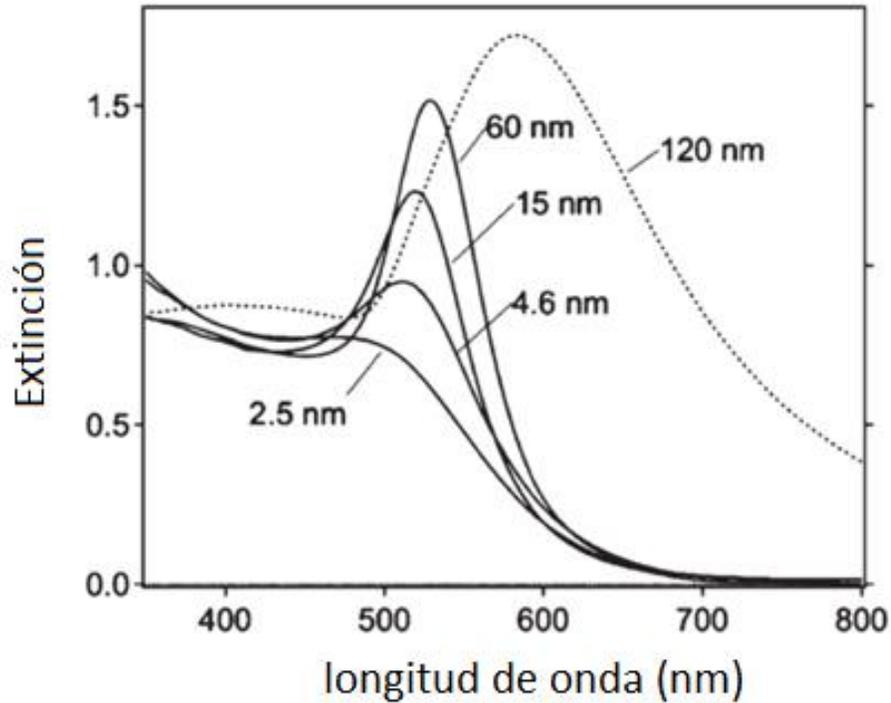


Figura 4. Espectros de extinción para diferentes tamaños de nanopartículas de Au en solución acuosa obtenidos por técnicas de radiación química. Imagen tomada referencia 26.

El efecto del tamaño, sobre la forma de la posición y número de resonancias del plasmón superficial, es menos significativo que el efecto de la forma de las nanopartículas. Por ejemplo, geometrías más complejas (triángulos, cuadrados, cubos, octaedros, etc.) aumentan el número de modos de resonancia del plasmón superficial que se observan en el espectro de absorción y su posición se desplaza a mayores longitudes de onda, en comparación con partículas esféricas. Los estudios teóricos realizados por Gonzalez y Noguez²⁶ muestran como es el comportamiento general de la respuesta óptica de nanopartículas de plata. En general, las nanopartículas de Ag con un mayor grado de simetría presentan un espectro con menor número de resonancias y menos ensanchamiento, mientras que, la presencia de un mayor número de vértices en la geometría de la nanopartícula hace que en su espectro las bandas se ensanchen, se corran a mayores longitudes de onda y se observen un mayor número de resonancia (6, para el cubo) (Fig. 5).

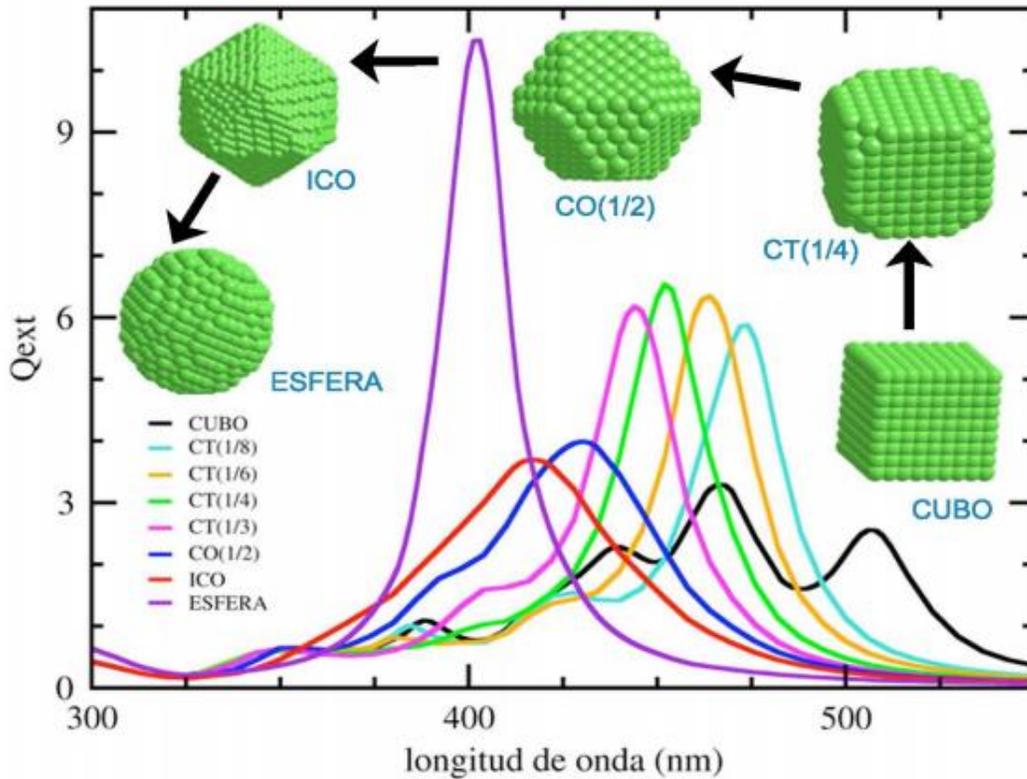


Figura 5. Espectros de extinción para una nanopartícula de Ag con geometría cubica y nanopartículas cuya geometría se forma a partir de los truncamientos de las esquinas del cubo. Imagen tomada de la referencia²⁷.

Las características físicas y químicas del medio en el que se encuentra la NP afectan el proceso de excitación del plasmón de superficie. Por ejemplo, la función dieléctrica del medio circundante determina la longitud de onda de la luz en la vecindad de la nanopartícula, por lo tanto, altera la geometría del campo eléctrico en la superficie de las NPs.

La polarización del medio durante la excitación del plasmón de superficie y la acumulación de la carga crea un campo eléctrico en la vecindad de la NP (en la adición al de la luz incidente). Este campo induce la polarización del medio dieléctrico, resultando en una acumulación de carga en los bordes del medio que parcialmente compensa la acumulación de carga debido al movimiento de los electrones de conducción de la

nanopartícula. La reducción de carga dependerá de la función dieléctrica del medio; una función dieléctrica grande, genera una polarización de carga grande, por tanto, un gran efecto sobre el plasmón de superficie.

Cuando se reduce la carga neta en la superficie de la nanopartícula hay una reducción de la fuerza restauradora. Si lo comparamos con el caso de un oscilador armónico, la reducción de la fuerza de restauradora lleva a una menor frecuencia de resonancia. Por tanto, el incremento en la constante dieléctrica del medio circundante desplazara la banda de resonancia del plasmón superficial hacia longitudes de onda grandes (es decir, menor frecuencia).

La respuesta óptica de nanopartículas metálicas depositadas en un sustrato se caracteriza también por la presencia de resonancias del plasmón superficial. La posición y ancho de estas resonancias dependen de la geometría y las propiedades dieléctricas del sistema.

La interacción de las nanopartículas metálicas con diferentes tipos de sustratos (semiconductores, dieléctricos y metales, etc.) rompe con la simetría del ambiente que rodea a la nanopartícula, lo que tiene una fuerte influencia sobre los modos de superficie la nanopartícula.

El efecto sobre las resonancias del plasmón superficial de la nanopartícula metálica depende de las propiedades intrínsecas del sistema nanopartícula/sustrato. Cuando el sistema está bajo la acción de un campo EM externo, éste induce una polarización de la carga en la partícula que causa una distribución de carga en el sustrato, que a su vez también afecta a la NP. Por tanto, la oscilación de la distribución de carga de la NP induce una carga imagen en el sustrato y las dos distribuciones de carga se acoplan.

El tipo de sustrato determina la fuerza de la interacción con la nanopartícula, por ejemplo, en el caso de un sustrato dieléctrico, las cargas inducidas son débiles, apantalladas por el factor $(\epsilon - 1)(\epsilon + 1)$ donde ϵ es la permitividad del sustrato. Esta interacción débil puede ser suficiente para romper con la simetría del ambiente dieléctrico de la nanopartícula aumentando la degeneración de los modos de superficie de su plasmón. En el caso de una

nanopartícula que se encuentra cerca de un sustrato metálico se espera que la interacción sea más fuerte, debido a la presencia del plasmón que se propaga en la superficie del sustrato metálico.²⁸

Para describir la respuesta óptica de una nanopartícula soportada se puede emplear la aproximación dipolar, pero no es suficiente para describir el sistema debido a las inhomogeneidades causadas por el campo inducido por el sustrato sobre la NP y las posibles interacciones entre partículas. Algunos autores han incluido las interacciones multipolares considerando partículas de diferentes formas. Sin embargo, la complejidad numérica del problema restringe el número de modos multipolares tomados para describir el sistema.

Noguez²⁸ realizó el análisis teórico de la respuesta óptica de una NP esférica de plata de radio de 10 nm situada sobre un sustrato de Al_2O_3 con una constante dieléctrica de $\epsilon_{\text{SUS}} = 3.132$ y embebida en el aire, donde confirma que la presencia del sustrato rompe con la simetría del sistema. La influencia sobre la respuesta óptica de la NP depende de la distancia entre el soporte y la nanopartícula, la cual sólo parece evidente cuando el campo eléctrico se orienta en la normal a la interface. Observó que en el caso límite donde la separación entre el soporte y la nanopartícula es de 100 nm, la respuesta de la NP es equivalente al de una partícula aislada (dipolar). Mientras que, cuando la separación entre la nanopartícula y el soporte es de 1 nm se observa una contribución cuadrupolar, la cual se hace más importante que la dipolar cuando la distancia disminuye a 0.1 nm y se observa un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda.

Otro estudio del efecto de un medio no homogéneo, fue realizado por Schatz y colaboradores²⁹ quienes modelaron mediante DDA (Aproximación de dipolo discreto) el cambio en la longitud de onda del máximo de la resonancia del plasmón de una esfera de Ag (10 nm) que se sumerge en un sustrato de SiO_2 . Observaron que cuando la esfera de Ag se sumerge un 25% en el sustrato hay un corrimiento drástico hacia el rojo comparado con el caso donde la partícula se encuentra en el vacío. Además, es importante notar que

para los casos previos a la inmersión completa de la esfera en el sustrato, el corrimiento hacia el rojo es lento y aproximadamente lineal al área expuesta de la esfera (Fig. 6a).

Otro estudio para partículas esféricas de Ag,³⁰ fue realizado utilizando la teoría de Mie, y en él se muestra que a medida que la función dieléctrica del soporte se incrementa, se presenta un corrimiento hacia el rojo en partículas con un diámetro mayor a 10 nm y que la influencia para partículas de menor tamaño se refleja más drásticamente en el ancho medio de la resonancia del plasmón de superficie (Fig. 6b).

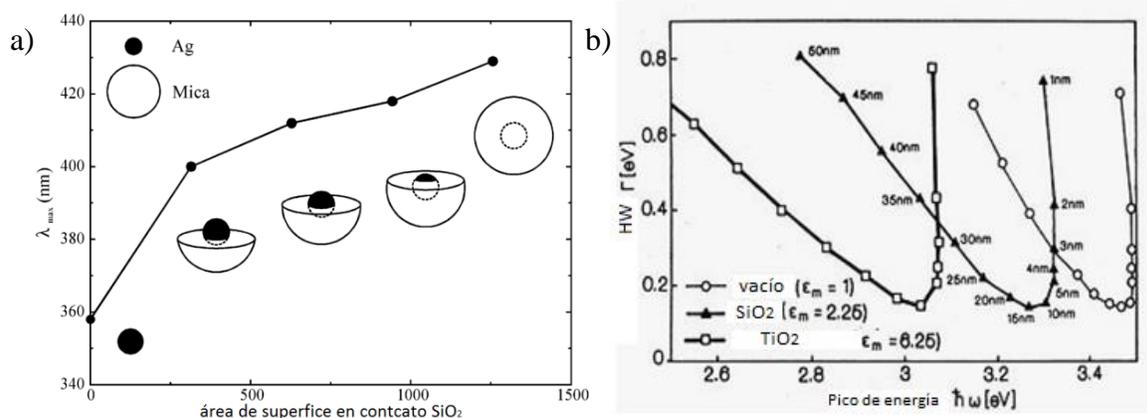


Figura. 6 a) Corrimiento hacia el rojo del máximo del plasmón de superficie debido al incremento del área inmersa en SiO_2 de una partícula esférica de Ag de 10 nm y b) Gráfica del ancho medio del plasmón de superficie de partículas de Ag vs el pico de energía para vacío, vidrio y dióxido de titanio. Imágenes tomadas de la referencia 30 y 31 respectivamente.

En el caso de partículas de oro se obtienen resultados parecidos, es decir, un desplazamiento hacia el rojo debido a la presencia del soporte, por ejemplo, Zhu y colaboradores³¹ determinaron experimentalmente la resonancia del plasmón de superficie de nanopartículas de oro en presencia de diferentes soportes: Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y Zeolita Y (Fig. 7a), observaron un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda principalmente en el caso de Au/ TiO_2 . Además, estudiaron el efecto de la cantidad de oro depositado sobre la intensidad del plasmón en el sistema Au/ CeO_2 (Fig. 7b),³² el mismo efecto fue observado por Mulvaney y colaboradores³³ para nanopartículas de oro con un porcentaje de oro de 4, 5.5 y 8 % en peso para Au/ TiO_2 (Fig. 8).

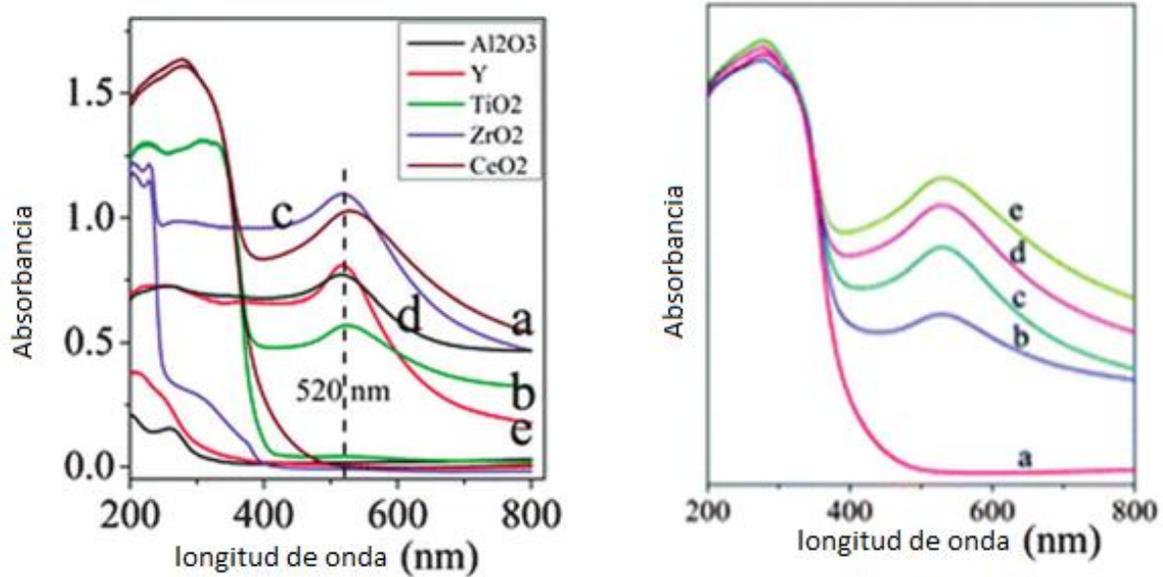


Figura 7. Espectros de DR UV-visible para NPs de oro soportadas en Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y Zeolita Y. Espectros UV-Visible para una muestra de Au/CeO_2 con diferentes porcentajes de oro depositado (a) CeO_2 , (b) 0.5%; (c) 1.5%; (d) 3% y (e) 5%. Imágenes tomadas de la referencia 32.

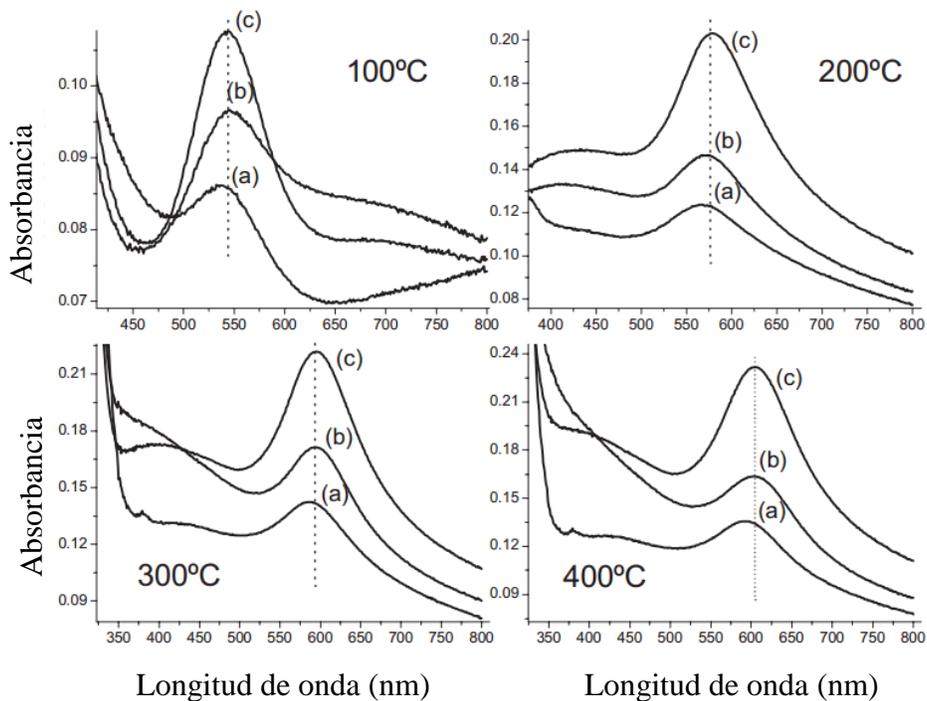


Figura 8. Espectros de absorción para películas de Au/TiO_2 calentadas de 100-400°C, con diferentes fracciones de peso de Au a) 4%, b) 5.5% y 8%. Imágenes tomadas de la referencia 33.

1.4 Interacción NPs de Au y TiO₂

El dióxido de titanio o titanía es un material con muy diversas aplicaciones:³⁴ como soporte en catálisis heterogénea, como fotocatalizador en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como sensor de gases, como pigmento inorgánico blanco, como recubrimiento protector de corrosión, como recubrimiento óptico, etc., debido a principalmente a que posee buenas propiedades ópticas y electrónicas, un bajo costo, una alta actividad fotocatalítica, estabilidad química y baja toxicidad.³⁵ La titanía se presenta comúnmente en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), el rutilo (tetragonal) y la anatasa (tetragonal). Siendo, estas dos últimas, las fases más comúnmente empleadas para las aplicaciones de TiO₂.

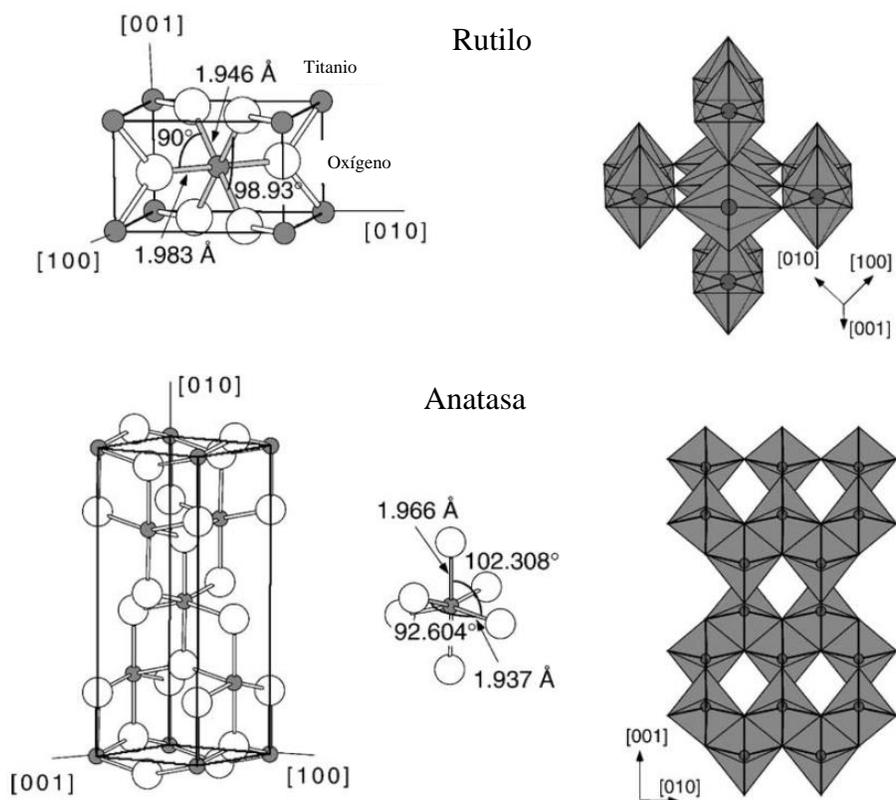


Fig. 9. Estructuras de rutilo y anatasa. La celda unitaria tetragonal de rutilo tiene las dimensiones $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$, y la anatasa $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $C = 9.502 \text{ \AA}$. En ambas estructuras, los octaedros distorsionados son las unidades básicas de construcción. Las longitudes de los enlaces y los ángulos de los átomos de Ti coordinados octaédricamente están indicados y el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras se muestra en el lado derecho. Imágenes tomadas de la referencia 38.

En esta tesis se empleó el TiO₂ Degussa P-25, este material está conformado por partículas pequeñas (30-150 nm), además contiene alrededor del 70-80 % de la fase cristalina anatasa y 20-30 % de rutilo.³⁶ La mayoría de los estudios realizados para determinar las propiedades de superficie del óxido de titanio se hacen en relación a la fase de rutilo y anatasa, por ser las más activas en las aplicaciones antes mencionadas.³⁷ En ambas estructuras, el bloque de construcción básico consiste en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno en una configuración octaédrica ligeramente distorsionada (Fig. 9).

La titania, TiO₂, se considera como un óxido no estequiométrico, debido a que presenta una ligera deficiencia de iones de O²⁻ (vacancia de oxígeno).³⁸ Se clasifica como un semiconductor tipo n, resultado de la carga negativa extra generada por defectos intrínsecos distribuidos aleatoriamente en el material.^{39,40} Por ejemplo, cuando en el TiO₂ se forma una vacancia de oxígeno, los electrones que se quedan tras esta pérdida son transferidos al nivel 3d vacío del Ti, esto ocasiona un cambio en el estado de oxidación de Ti⁺⁴ a Ti⁺³. Los electrones localizados en los niveles 3d del Ti, se ubican en el gap ~0.3 eV debajo de la banda de conducción.³⁹ De modo que los metales con una función de trabajo[§] o una afinidad electrónica^{**} mayor a la del TiO₂ pueden obtener fácilmente esta carga extra y cargarse negativamente. Salisbury y colaboradores⁴¹ informaron un valor de ~4,2 eV para la función de trabajo del TiO₂ con defectos en la superficie y una función de trabajo de 5,0 eV para las nanopartículas de oro de 3 nm, por tanto, es de esperarse que ocurra una transferencia de electrones de Ti³⁺ al Au.⁴²

El exceso de carga transferido, genera una fuerte interacción entre un átomo o cúmulo metálico con la vacancia de oxígeno en la superficie del TiO₂. Por lo tanto, la interacción

§ la función de trabajo se define como el trabajo termodinámico requerido para remover un electrón de un material a un estado en reposo en el vacío cercano a la superficie.

**En el campo de la física del estado sólido, la afinidad electrónica se define de manera diferente que en la química y la física atómica. Para la interfase entre un semiconductor y el vacío, como la energía de separación entre el nivel de vacío y el fondo de la banda de conducción. La energía ganada por un electrón cuando entra en un sólido es la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el fondo de la banda de conducción.

entre el cúmulo metálico y un defecto es más fuerte que la interacción con un sitio regular en la superficie del dióxido de titanio.^{43,44}

Wahlström y colaboradores⁴⁵ mostraron a través de STM (microscopía de efecto túnel, STM, en inglés) y cálculos DFT (teoría de funcionales de la densidad, DFT en inglés) que las vacancias de oxígeno son sitios preferenciales de nucleación para las nanopartículas de oro (Fig. 10), en sus experimentos ellos cuantifican el número de vacancias de oxígeno antes y después del depósito de las nanopartículas de oro a diferentes temperaturas, encontrando que al depositar los cúmulos de Au disminuye el número de vacancias en el TiO_2 . En algunas de sus imágenes no se puede determinar con precisión en el número de vacancias de oxígeno debido al efecto de "sombra" que las partículas Au hacen sobre la superficie, pero a la temperatura más baja (130 K) observaron una correlación 1:1 entre el aumento en el número de cúmulos de Au y la disminución en el número de vacancias de oxígeno. A temperaturas más altas, las partículas de oro aumentan de tamaño y el número de vacancias de oxígeno disminuye considerablemente, lo que indica que las partículas se encuentran depositadas sobre varias vacancias de oxígeno.

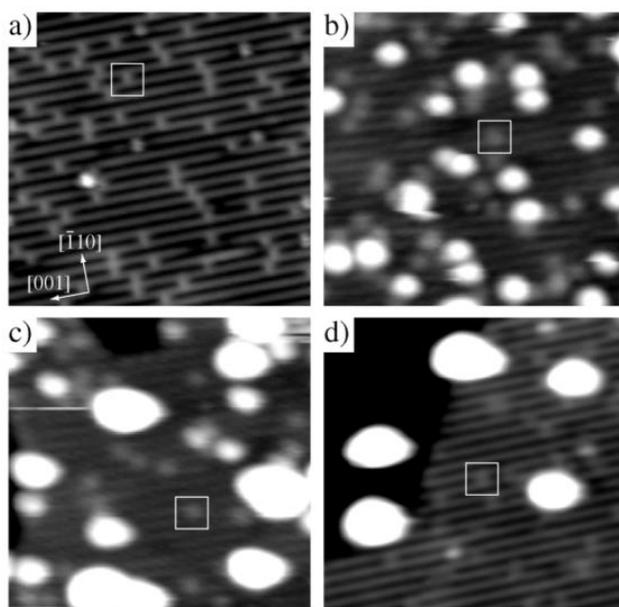


Figura 10. Imágenes de STM a) una superficie limpia de TiO_2 (110) con vacancias de oxígeno (indicadas con un recuadro), b)-d) superficie de TiO_2 (110) después de un depósito de oro a 130, 210 y 300 K, respectivamente. Las imágenes son de $150 \times 150 \text{ \AA}^2$. Imágenes tomadas de la referencia 42.

En base a estudios DFT⁵¹ se ha calculado que una vacancia de oxígeno puede estabilizar hasta 3 átomos de oro y ha sido posible demostrar que la vacancia puede ejercer una fuerza de atracción electrostática a una distancia relativamente larga ($> 5 \text{ \AA}$); esto significa que los átomos o nanopartículas presentes sobre la superficie pueden ser atraídos por la carga negativa del defecto cuando se encuentran en su proximidad y luego pueden unirse al defecto. Por tanto, las vacancias de oxígeno presentes en la superficie del soporte, juegan un papel importante en la formación y estabilización de las nanopartículas metálicas, así como en los procesos de transferencia de carga. Estudiar el tipo de interacción que ocurre entre el metal y el soporte es fundamental en la elucidación de los mecanismos de reacción y para determinar las propiedades catalíticas de estos sistemas.

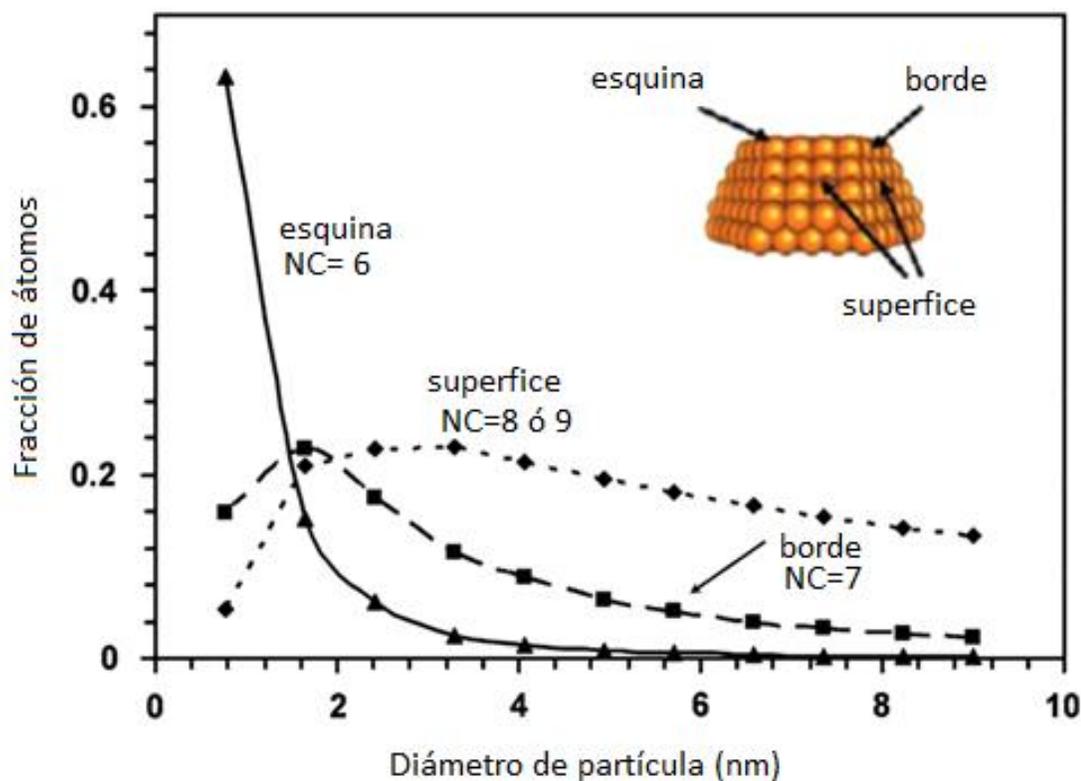


Figura 11. Cálculo por DFT de la fracción de átomos en las esquinas (.), los bordes (-.-) y las caras de cristal (♦-) en nanopartículas de Au que consisten en la mitad superior de un octaedro truncado en función del diámetro de partícula Au. La imagen insertada muestra un octaedro truncado y la posición de los átomos representativos de esquina, borde y superficie.

En general, el tamaño de partícula determina la actividad de las nanopartículas de oro. Se ha demostrado que las nanopartículas con tamaño ≤ 5 nm, son las que presentan una mayor actividad. Debido a que, en partículas de oro con un tamaño menor a 5 nm, su estructura electrónica presenta efectos de confinamiento⁴⁶ y la fracción de átomos expuestos en la superficie excede el 50%, lo cual aumenta el número de sitios de baja coordinación, los cuales se consideran los sitios reactivos para las reacciones de catálisis, tales como las esquinas, los bordes y los defectos en la superficie (Fig. 11).⁴⁷

Kohyama y colaboradores⁴⁶ realizaron un estudio a partir de las mediciones del potencial interno medio por el método de holografía electrónica y la barrera de peso local (LBH, local barrier height) por medio de STM, asociada al análisis por los cálculos de los primeros principios, por medio de los cuales asociaron la actividad catalítica de las partículas de Au soportadas sobre TiO₂ con un tamaño de partícula inferior a 5 nm con su estructura electrónica y la distribución de electrones de las partículas, donde concluyen que la actividad aumenta significativamente por debajo de 2 nm y éste fenómeno está estrechamente relacionado con el aumento del potencial interno medio debido a los efectos de tamaño y a la transferencia de electrones de las partículas de Au al sustrato (TiO₂). Mientras que, en las partículas de Au menores de 0,4 nm, la actividad catalítica disminuye y esta disminución la asocian a la transición metal-no metal de las partículas de Au.

El efecto del soporte sobre las nanopartículas es determinante para su actividad catalítica. El soporte se emplea para dar mayor área de contacto entre los reactivos y la fase activa, así como, para darle al catalizador una mayor estabilidad tanto térmica como mecánica. Por ejemplo, una mayor interacción entre las NPs y el soporte, estabiliza las nanopartículas evitando que estas migren a través de la superficie y formen partículas grandes. Esto sólo es posible, si la partícula de oro interacciona de forma fuerte con el soporte, es decir, por medio de la formación de un enlace o una interacción electrostática fuerte.

De acuerdo con los estudios teóricos de Teoría de funcional de la densidad (o DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory) y experimentales por STM realizados por Shibata y colaboradores⁴⁸ muestran que hay una transición estructural en la interface Au/TiO₂ (110) dependiendo del tamaño de partícula Au. Para nanopartículas de Au muy pequeñas y atómicamente delgadas (<~2 nm), la interacción con la superficie de TiO₂ modifica tanto la estructura atómica como la electrónica de las nanopartículas de Au, mientras que para nanopartículas de un mayor tamaño y más gruesas (>~3nm), la red en la interfase pierde coherencia para acomodar la mala correspondencia de las interfaces y el efecto de soporte se pierde rápidamente a través de la interfase.

1.5 Interacción de CO con NPs de Au soportadas en TiO₂

El CO es una molécula que tiene una masa molar de 28 g/mol. La longitud de enlace entre el átomo de carbono y el átomo de oxígeno es de 112.8 pm (picometros). Esta longitud de enlace es consistente con un enlace triple, como en nitrógeno molecular (N₂), que tiene una longitud de enlace similar (109.76 pm) y casi la misma masa molecular. Los dobles enlaces carbono-oxígeno son significativamente más largos, por ejemplo en formaldehído (HCOH), es de 120.8 μm. El punto de ebullición (82 K) y el punto de fusión (68 K) son muy similares a los de N₂ (77 K y 63 K, respectivamente). La energía de disociación de enlace de 1072 kJ/mol es más fuerte que la de N₂ (942 kJ/mol) y representa el enlace químico más fuerte conocido.⁴⁹

El estado electrónico basal del monóxido de carbono es un singulete ya que no hay electrones desapareados (Fig. 12).

El carbono y el oxígeno juntos tienen un total de 10 electrones en la capa de valencia. Siguiendo la regla del octeto para el carbono y el oxígeno, los dos átomos forman un triple enlace, con seis electrones compartidos en tres orbitales moleculares de enlace, en lugar del doble enlace habitual que se encuentra en los compuestos de carbonilo orgánicos (C=O). Como cuatro de los electrones compartidos provienen del átomo de oxígeno y sólo

dos del carbono, un orbital de enlace está ocupado por dos electrones a partir del oxígeno, formando un enlace dativo o dipolar. Esto causa una polarización $C \leftarrow O$ de la molécula, con una pequeña carga negativa sobre el carbono y una pequeña carga positiva sobre el oxígeno. Los otros dos orbitales de enlace están ocupados cada uno por un electrón de carbono y uno de oxígeno, formando enlaces covalentes (polares) con polarización $C \rightarrow O$ inversa, ya que el oxígeno es más electronegativo que el carbono. En el monóxido de carbono libre, una carga negativa neta δ^- permanece en el extremo del carbono y la molécula tiene un momento dipolar pequeño de 0.122 D.⁴⁹

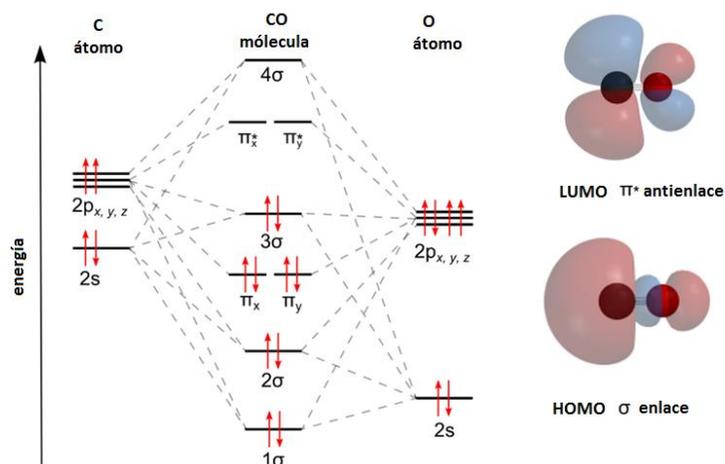


Figura 12. Niveles de energía de Orbitales atómicos de C y O, orbitales moleculares de CO, para el sistema $C + O \rightarrow CO$. Orbitales moléculas HUMO y LUMO de la molécula de CO.

Por lo tanto la molécula de CO es asimétrica: el oxígeno tiene más densidad de electrones que el carbono, y también tiene una carga ligeramente positiva en comparación con el carbono que es negativo. Por el contrario, la molécula de nitrógeno N_2 no tiene momento dipolar.

Si el monóxido de carbono actúa como un ligando, la polaridad del dipolo puede revertirse con una carga negativa neta en el extremo de oxígeno, dependiendo de la estructura del complejo de coordinación.⁵⁰

Los estudios teóricos y experimentales muestran que, a pesar de la mayor electronegatividad del oxígeno, el momento del dipolo apunta desde el extremo de carbono más negativo al extremo de oxígeno más positivo. Los tres enlaces son enlaces covalentes polares que están fuertemente polarizados. La polarización calculada hacia el átomo de oxígeno es 71% para el enlace σ y 77% para ambos enlaces π .

El estado de oxidación del carbono en el monóxido de carbono es +2 en cada una de estas estructuras. Se calcula contando todos los electrones de enlace como pertenecientes al oxígeno que es más electronegativo. Sólo los dos electrones que no se unen al carbono se asignan al carbono. En este conteo, el carbono tiene solo dos electrones de valencia en la molécula en comparación con cuatro en el átomo libre.

Crease y Legzdins determinaron que el átomo de carbono es más blando que el átomo de O en la molécula de CO. Desde el punto de vista del principio de Pearson, cuando surge la competencia entre fortaleza y dureza de las especies presentes en una reacción el sistema evoluciona de manera que en los productos finales las uniones formadas sean duro-duro y/o blando-blando. El CO es una base blanda debido a su fácil polarización y que el átomo de C tiene una baja electronegatividad (3.44 para el O y 2.55 para C en la escala de Pauling).

En catálisis heterogénea para dilucidar los mecanismos por medio de los cuales se ocurren los procesos de catálisis, se estudia la quimisorción de especies blandas (como H_2 , CO y alcanos) en metales, donde generalmente los procesos se describen en base al principio de Pearson, donde el metal^{††} al ser un ácido blando interacciona con bases blandas como el CO.

El estudio de la adsorción de moléculas de CO a metales por medio de espectroscopia infrarroja, se basa en la sensibilidad que presenta la frecuencia de vibración del enlace

†† M^0 átomos metálicos o metales voluminosos

$\nu(\text{C-O})$ al entorno químico, es decir, la frecuencia del enlace CO es diferente para la molécula libre y para la molécula unida a un metal (M-CO), por lo tanto es posible caracterizar el estado de oxidación de los sitios reactivos del catalizador.

Capítulo 2. Planteamiento del problema

A pesar del gran avance en las últimas décadas en el estudio de los nanomateriales, aún existen interrogantes sin respuesta, principalmente cuando se trata de entender las propiedades de un nanocomposito en las condiciones reales de uso (presión y temperatura). Es en este punto, es donde podemos utilizar la sensibilidad de la respuesta plasmónica de las nanoestructuras metálicas a las condiciones del medio circundante, su tamaño y su concentración, así como, la composición del medio. Para utilizarla como una herramienta que nos permita asociar los cambios de la banda de resonancia de plasmón de superficie de las nanoestructuras a cambios en su ambiente químico (formación de enlaces o transferencia de carga).

De acuerdo a lo informado en la literatura, esperamos que la NP de Au se una al soporte por medio de vacancias de oxígeno, los cuales se consideran como los sitios preferenciales de nucleación. Estas vacancias de oxígeno, además, de ser defectos intrínsecos del dióxido de titanio, también se pueden generar durante el tratamiento térmico con una atmósfera reductora (H_2). Por lo tanto, un estudio de la respuesta óptica de las NPs de Au, durante el proceso de su formación en el soporte.

El sistema Au/TiO₂, se sintetiza por medio del método de depósito precipitación con urea, este método ofrece varias ventajas frente a otros como: el depósito precipitación con NaOH, la impregnación, la adsorción iónica y el depósito fotoquímico. Principalmente, porque con este método se obtiene un buen control del tamaño de partícula (~3 nm) y una dispersión homogénea de las nanopartículas sobre la superficie del soporte, con porcentajes de metal no mayores al 8% en peso. Ambas características son fundamentales para la efectividad del catalizador.⁵¹

Las estrategias empleadas para mejorar los catalizadores basados en nanopartículas metálicas soportadas en óxidos metálicos, se basan en mejorar la interacción de las NPs metálicas al soporte, lo que ayuda a controlar el tamaño de partícula durante su síntesis y

para evitar su desactivación por crecimiento de las partículas durante las reacciones de catálisis. Para ello, se han utilizado soportes dopados o nanopartículas bimetálicas, en ambos casos se ha visto una mejora en la actividad del catalizador. Pero determinar cómo es la interacción de las NPs con el soporte sigue siendo un problema, por tal razón es fundamental utilizar para la caracterización de estos nanocompositos técnicas espectroscópicas que permitan analizar el sistema en modo operando para comprender como es la interacción del NP con el soporte.

La espectroscopía UV-visible nos permite estudiar la respuesta plasmónica de la nanoestructura de oro, la cual depende de varios parámetros, principalmente del tamaño, forma y entorno químico. Para poder diferenciar las características ópticas propias del sistema de los cambios provocados por las condiciones de reacción, se realizaron estudios *in situ* de la formación de las NPs sobre el soporte y posteriormente se realizó la adsorción de CO que es una molécula sonda que se adsorbe de a las NPs de Au, para determinar el efecto de una transferencia de carga entre la molécula y el nanocomposito.

La adsorción de CO a las NPs de Au, se ha informado en varios artículos cómo una forma de caracterizar los sitios de la NP para determinar los mecanismos de las reacciones catalizadas por Au/TiO₂. Estos estudios se realizan por medio de espectroscopía infrarroja, a través de la frecuencia del enlace C-O la cual es sensible al tipo de unión que se forma entre la molécula de CO y el sitio de adsorción.

Tanto, la espectroscopia UV-Visible como IR, nos permiten realizar estudios *in situ* del catalizador, en ambos casos, se utiliza el praying mantis® un accesorio de reflectancia difusa, el cual se basa en un arreglo de dos espejos elipsoidales, en el primero se condensa el haz y dirige hacia la muestra, y el segundo recoge una porción importante de la reflectancia difusa, a la vez que rechaza la mayoría de los componentes especulares. Este accesorio se utiliza para muestras en polvos y con la cámara de reacción se puede controlar la atmósfera y temperatura en las que se realizan los experimentos. Por tanto,

se puede estudiar la muestra durante la formación de las NPs de Au y una vez formadas las realizar los estudios de adsorción de CO, realizar estos estudios por ambas técnicas no permiten correlacionar las especies químicas que se observan por IR con los cambios en la respuesta óptica de las NPs de Au soportadas sobre óxido de TiO₂.

2.1 Hipótesis

La respuesta plasmónica de las nanoestructuras de oro soportadas sobre dióxido de titanio depende fuertemente de entorno químico, la adsorción de una molécula donadora como el CO debe modificar la intensidad y posición de la banda de resonancia plasmónica.

2.2 Objetivos

Utilizar las espectroscopias UV-Visible e IR en su modo de reflectancia difusa para caracterizar la activación térmica *in situ* del precursor de oro depositado sobre óxido de titanio (AuPr/TiO₂).

Utilizar espectroscopia infrarroja y análisis termogravimétrico para caracterizar el precursor de Au depositado sobre el soporte (TiO₂).

Determinar el band gap óptico del soporte de TiO₂ durante el proceso de activación térmica de los AuPr/TiO₂ para evaluar el efecto del depósito de las nanopartículas de oro sobre las propiedades del TiO₂.

Medir los desplazamientos de la banda de resonancia plasmónica debidos a la adsorción de CO en la superficie de las nanopartículas de oro mediante espectroscopia DR-UV-Vis.
Utilizar la espectroscopia DRIFT para determinar la naturaleza de los sitios de adsorción de CO en las nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio.

Utilizar las espectroscopias UV-Visible e IR en su modo de reflectancia difusa para caracterizar el proceso de adsorción de CO a la NPs de Au.

Capítulo 3. Parte experimental

3.1 Reactivos

Ácido cloroáurico, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99.95\%$)

Agua tridestilada, (Meyer)

Urea, NH_2CONH_2 (Sigma-Aldrich, 99.0-100.5 %)

Dióxido de titanio, TiO_2 (P25 Degussa)

Gases:

H_2/Ar 9.947% (Praxair)

CO/N_2 5.05 % (Praxair)

N_2 de ultra alta pureza, 99.998% (Praxair)

3.2 Equipos y técnicas de caracterización

La microscopia electrónica de transmisión en su modo contraste Z y alta resolución (HR-TEM), se usó para determinar el tamaño y forma de las NPs. El tamaño medio de las partículas de oro y los histogramas de los tamaños de partícula se establecieron a partir de la medición de 1000-2000 partículas. El límite de tamaño para la detección de partículas de oro sobre TiO_2 fue de aproximadamente 0,5 nm. El diámetro medio de partícula d_s se calculó usando la fórmula $d_s = \sum n_i d_i / \sum n_i$, donde n_i es el número de partículas de diámetro d_i . La desviación estándar se calculó con la fórmula $\sigma = [\sum (d_i - d_s)^2 / \sum n_i]^{1/2}$.

En particular, la técnica de contraste Z (HAADF-STEM) proporciona información directa de la posición de los átomos en la red cristalina, sin el problema de inversión de contraste debido a los cambios de foco o de grosor en la muestra, que se presenta normalmente en HRTEM. Además, es sensible al número atómico de los elementos químicos (de ahí su nombre) y al número de átomos en una columna. De esta forma, contraste Z en STEM es un método ideal para investigar la estructura y composición de materiales catalíticos, así como sus interfaces y defectos a escala atómica. Se empleó el Microscopio Electrónico de

transmisión TEM JEOL 2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter), una unidad STEM y HAADF (High Angle Annular Dark Field) o contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.

El análisis químico elemental de las muestras se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido midiendo la energía o longitud de onda y la intensidad de distribución de una señal de rayos X generada por el choque del haz de electrones sobre la muestra, con el acoplamiento de un espectrómetro de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectrometer, EDS), de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. Esta técnica se emplea para determinar la cantidad de Au depositada, usando el microscopio electrónico de barrido equipado con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar un análisis semicuantitativo y determinar distribución de elementos en superficies.

La espectroscopía UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 200 nm y 800 nm. Como, en este caso, el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa, especialmente útil para este caso. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra.

El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente PTFE, politetrafluoroetileno). La reflectancia difusa está presente cuando el espectro es función de los fenómenos de adsorción y de los de dispersión que se producen al analizar muestras fuertemente dispersantes como polvos. El espectro obtenido tiene bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los

espectros de absorción en muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos $f(x)$, donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida.

Esta técnica se empleó para el estudio *in situ* de la repuesta óptica del sistema durante el procesado de formación de las nanopartículas de oro sobre la titania y durante el cambio en el ambiente químico (adsorción de CO) de las nanopartículas de oro. Estas pruebas se realizaron en un equipo CARY 5000 UV-Vis-NIR Agilent Technologies® (Fig. 13) del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del CCADET-UNAM, equipado con un aditamento para mediar polvos por reflectancia difusa (Praying Mantis®) y una cámara de reacción de alta temperatura ambas de la marca Harrick®.



Figura 13. Espectrofotómetro UV-Visible-NIR Cary 5000®.

Durante los estudios se toman espectros los cuales se adquieren en unidades F(R) Kubelka-Munk versus la longitud de onda en nanómetros. F(R) es una función del %R que mejora la correlación entre la reflectancia y la concentración.⁵²

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (9)$$

Donde R es la reflectancia, F(R) es proporcional al coeficiente (α). Este método se emplea usualmente para materiales poco absorbentes y materiales embebidos en una matriz.^{53,54}

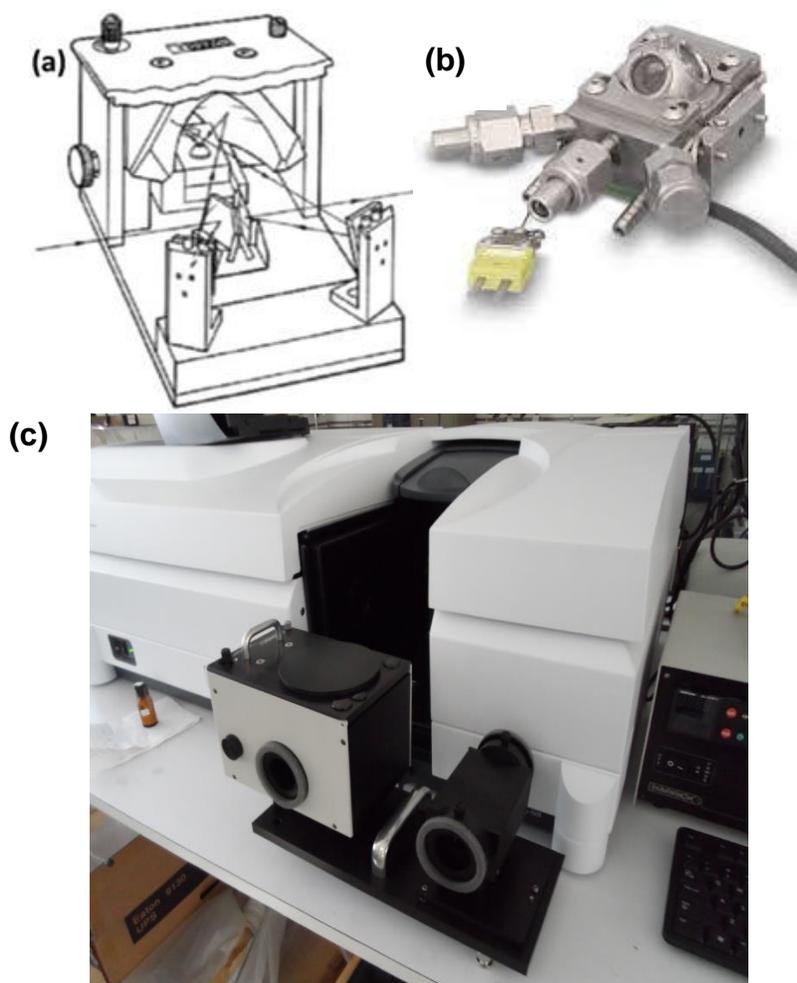


Figura 14. a) Esquema del arreglo de espejos dentro de aditamento de polvos, b) celda de reacción para altas temperaturas y presión; c) Aditamento Prying Mantis®.

La espectroscopia IR por reflectancia difusa, DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), se empleó para determinar el tipo de sitio de adsorción de CO sobre una nanopartícula de Au; de acuerdo a la posición de la banda de vibración del enlace C-O se puede determinar el estado de oxidación de sitio de adsorción en las nanopartículas de oro. Además, se estudió el proceso de reducción del precursor de Au(III) para la formación de las NPs de Au, determinado las especies químicas que se forman o pierden durante dicho proceso. Los experimentos se realizaron en un espectrofotómetro de IR de la marca Nicolet iS50R, equipado con una celda Praying Mantis® para polvos y una cámara de reacción para alta y baja temperatura, ambas de la marca Harrick, del laboratorio universitario de caracterización espectroscópica (LUCE) del CCADET-UNAM.



Figura 15. Espectrofotómetro IR Nicolet iS50R

El análisis termogravimétrico (TGA) del precursor de Au depositado sobre dióxido de titanio se obtuvo con un TGA Q5000 IRTA Instruments del Instituto de Materiales, de la UNAM. Estos estudios se llevaron a cabo en N₂ y H₂ balanceado con N₂ con una rampa de calentamiento de 2°C/min. Con estos análisis se determinaron la variación de masa que puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa, durante el proceso de reducción del Au(III) a Au(0). Estas diferencias de la masa en la muestra versus la temperatura, se determinan cuando la muestra se somete a un programa de temperatura en una

atmósfera controlada, lo que permite determinar el rango de temperatura en el cual ocurre la descomposición del AuPr a NPs de Au en la muestra.

3.3 Preparación de las muestras

3.3.1 Síntesis de nanopartículas de Au depositadas sobre TiO₂ (Au/TiO₂) por el método depósito-precipitación con urea (DPU)

La síntesis de Au/TiO₂ por el método de DPU consta de dos etapas: el depósito del precursor de Au(III) sobre el óxido de titanio (AuPr/TiO₂) y un tratamiento térmico en donde el precursor de oro se reduce de Au(III) a Au(0), obteniendo así nanopartículas de oro soportadas sobre TiO₂ (Au/TiO₂).

Este método consiste en realidad en un “depósito-reducción”, para inducir el depósito selectivo del precursor sobre el soporte es necesario activar la superficie del soporte mediante el aumento del pH, durante el tiempo de reacción. Posteriormente debido a la inestabilidad de los compuestos de Au(III) se procede a la reducción del Au(III) a Au(0) con un tratamiento térmico incluso en una atmósfera oxidante.

El método depósito-precipitación (DP) fue desarrollado por Geus et al.⁵⁵ y es un método donde el precursor (una sal del metal) es agregado a una suspensión acuosa del soporte y posteriormente se precipita como un hidróxido al incrementarse el pH. El agente precipitante es un factor clave de esta preparación, en este caso es la urea (CO(NH₂)₂) la cual permite la basificación gradual y homogénea de la solución, lo que evita el incremento local del pH y la precipitación del hidróxido metálico en la misma.³⁵ El carácter anfotérico del TiO₂ su carga superficial se modifica en el pH. La carga superficial del TiO₂ se mide en función de los potenciales zeta (mV) obtenidos a diferentes valores de pH, el punto en el que por efecto del pH el potencial Zeta da un valor de 0 mV se conoce como punto de carga cero o punto isoeléctrico (pcz). El pcz del TiO₂ se encuentra en un valor de pH igual a 6, en ese valor de pH no existe carga eléctrica en el TiO₂, ya que tiene igual

cantidad de cargas positivas y negativas que neutralizan la superficie del semiconductor. Para valores superiores de pH al del pcz del TiO₂, la superficie está cargada negativamente, debido a los grupos –OH presentes en medios básicos, la cantidad de estos grupos depende de la basicidad del medio. A valores por debajo del pzc la superficie del TiO₂ está cargada positivamente, debido a los H⁺ presentes en medios ácidos, la cantidad de H⁺ depende directamente de la acidez del medio. Lo anterior se explica con las siguientes ecuaciones:



El procedimiento experimental que se siguió para la síntesis de 2 gramos de AuPr/TiO₂ con una carga del 4% de oro en peso, consiste en pesar 2.5420 g de urea, 2 g de TiO₂ (previamente debió secarse 24 horas a 80°C), 0.1666 g de H₂AuCl₄, y se miden 100 mL de H₂O los cuales se van a emplear para disolver todos los reactivos. Las cantidades de reactivos son tales que se tenga una concentración final de 4.2 x10⁻² M de H₂AuCl₄ y de 0.42 M urea para mantener una relación de 1:100 entre el oro y la urea.



La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio de doble pared (Fig. 14), éste tipo de reactor se utiliza para mantener la temperatura y que se realice un calentamiento homogéneo de la mezcla de reacción. El reactor se calienta previamente a 80°C y se mantiene a esta temperatura, para lo cual se usa un baño recirculador. El reactor se cubre previamente con papel aluminio para evitar el contacto con la luz, para evitar la reducción no controlada del precursor.⁵⁶



Figura 16. Reactor de doble pared cubierto con papel aluminio

El HAuCl_4 y la urea se disuelven en un poco de agua antes de agregarse al reactor. El HAuCl_4 debe ser el último en pesarse por ser higroscópico y se agrega primero al reactor, después la urea y por último el TiO_2 , se cierra el reactor y se pone en agitación vigorosa por 16 horas.

Una vez concluido el tiempo de reacción, se lleva a cabo el lavado del precipitado para separar el exceso de urea del producto final. Para los lavados se utilizan 100 mL de agua por cada gramo de soporte. Se realizan 4 lavados hasta que el pH del sobrenadante del lavado sea ~ 5 . Lo que garantiza que se ha eliminado el exceso de residuos de urea.

En cada uno de los lavados el precipitado se pone en agitación en el reactor por 10 min a 60°C con los 200 mL de agua y posteriormente la mezcla se centrifuga por 5 minutos a 10,500 rpm. Ambos pasos garantizan que en el sobrenadante se encuentren los residuos de la reacción, hidróxido de amonio y cloruros. Una vez terminados los lavados el precipitado es secado en una estufa al vacío por 2 horas a 80°C . El producto es almacenado en un desecador al vacío, evitando el contacto con la luz. Con este último paso se previene la descomposición del precursor de oro soportado sobre el TiO_2 , debido a que ha sido informado por varios autores que el precursor de oro y las propias NPs de Au son sensibles a la luz y al aire del ambiente. Lo que se observa es un cambio en la coloración del precipitado obtenido de color a matillo a tonos grises o morados, Daté y

colaboradores observaron que este cambio de color se debe a diferentes grados de reducción de Au.^{57,58}

3.3.2 Tratamiento térmico: Reducción de Au(III) a Au(0)

El tratamiento térmico se lleva a cabo *in situ* en los espectrofotómetros UV-visible e IR. Para hacer el seguimiento de la formación de las nanopartículas por ambas técnicas, como se mencionó anteriormente, ambos equipos cuentan con la cámara de reacción y el aditamento para polvos para realizar las mediciones por reflectancia difusa, el tratamiento térmico se realiza en atmósfera de H₂/Ar a presión atmosférica.

El tratamiento térmico en general consta de tres etapas: 1) una rampa de calentamiento de 2°C por minuto donde la muestra se calienta de RT hasta 300°C; 2) una etapa isotérmica a 300°C por una hora y 3) el enfriamiento libre (sin rampa prefijada). Durante las tres etapas, la atmósfera de tratamiento es H₂ 10% balanceado con Ar con un flujo de 40 mL/min.

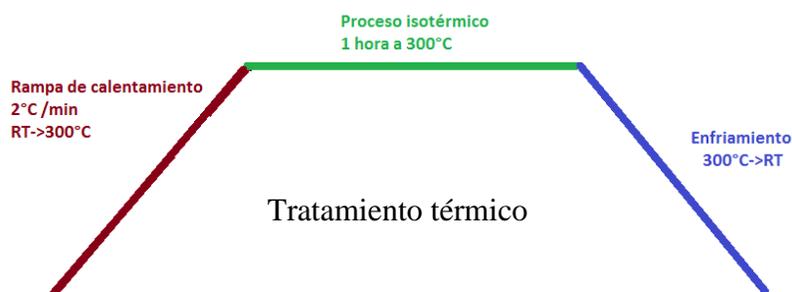


Figura 17. Diagrama del proceso de tratamiento térmico.

3.3.3 Band gap óptico del TiO₂ Degussa P25

El método más empleado para determinar el *band gap* óptico de semiconductores es mediante espectroscopia de absorción UV-visible,⁵⁹ la excitación óptica de los electrones de la capa de valencia a la capa de conducción se refleja una banda de absorción a una longitud de onda dada, y el borde de absorción de esta banda para la región en el espectro donde no hay absorción se interpreta como la energía del *band gap* (E_g). En el

caso del óxido de titanio, el borde de la banda de absorción se observa a una longitud de onda de ~350 nm (figura 18).

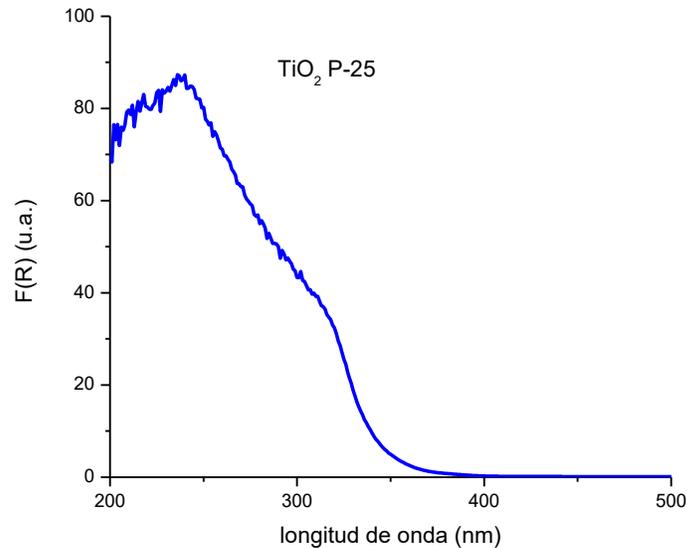


Figura 18. Espectro UV-Visible de óxido de titanio P25 Degussa.

A partir del espectro UV-visible de un semiconductor y de acuerdo a la ecuación de Tauc, la cual establece la siguiente relación:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (13)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es frecuencia, α es el coeficiente de absorción, A es una constante de proporcionalidad, E_g es el valor del band gap, n es el tipo de transición^{‡‡} que ocurre en la muestra.

El tipo de transiciones que pueden ocurrir son las siguientes:

^{‡‡} Absorción fundamental se refiere a transiciones banda-banda. Las transiciones están sujetas a ciertas reglas de selección por lo que durante el proceso de absorción se debe conservar el momento y la energía. Transiciones directas ocurren cuando la participación de un fonón no es necesaria para conservar momento. En una transición indirecta desde la banda de valencia a la banda de conducción, se involucra un fonón, además del fotón y el electrón, el fonón puede ser absorbido o emitido durante el proceso. Todas las transiciones donde se conserva el momento total del sistema son permitidas, es decir la probabilidad de la transición desde un estado inicial a uno final es independiente de la energía del fotón.

☞ Transición directa permitida	$n=1/2$	$(h\nu F(R))^2$ vs $h\nu$
☞ Transición directa no permitida	$n=3/2$	$(h\nu F(R))^{3/2}$ vs $h\nu$
☞ Transición indirecta permitida	$n=2$	$(h\nu F(R))^{1/2}$ vs $h\nu$
☞ Transición indirecta no permitida	$n=3$	$(h\nu F(R))^{1/3}$ vs $h\nu$

De acuerdo con el tipo de transición ocurre en el material, se obtiene la gráfica $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs $h\nu$. Para determinar el valor de *band gap*, se toma el tramo de curva que se obtuvo, en donde es mayor el cambio de la pendiente y se obtiene la ecuación de la recta para esta sección. Esta ecuación corresponde a $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$, por lo tanto, E_g es igual a a/b , donde a es el punto de intersección en la ordenada y b es la pendiente (Fig. 19b).

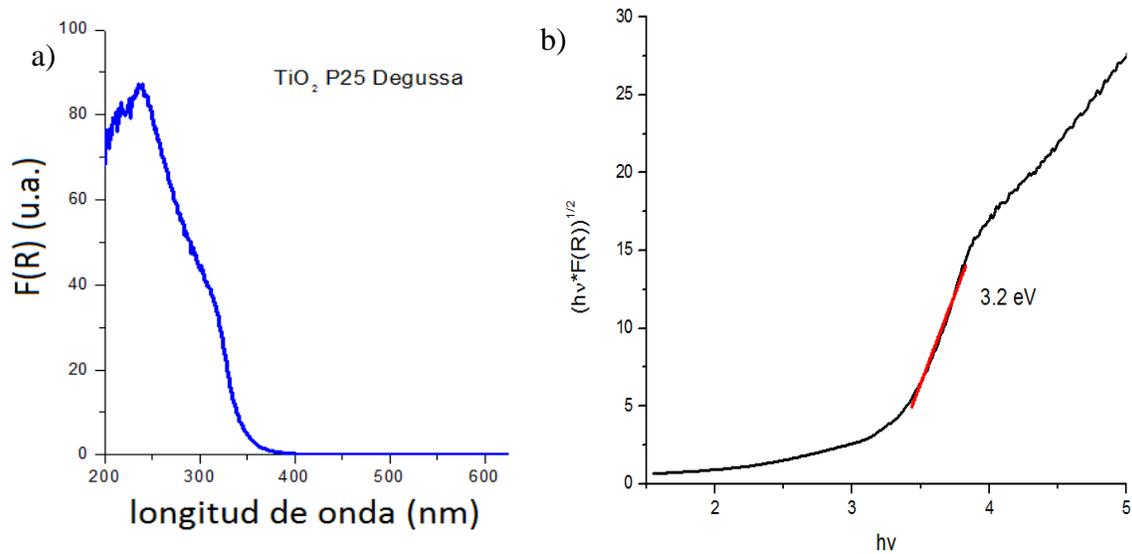


Figura 19. a) Espectro de UV-visible de TiO₂ P25 Degussa y b) la gráfica de Tauc para determinar el valor de *band gap* de TiO₂ Degussa P25.

El valor de *band gap* del dióxido de titanio depende de la fase cristalina presente en la muestra, la titania se presenta comúnmente en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), el rutilo (tetragonal) y la anatasa (tetragonal). Siendo, estas dos últimas, las fases más comúnmente empleadas para las aplicaciones de TiO₂. En el caso de la fase

de rutilo esta presenta una transición directa en 3.06 eV y una indirecta en 3.1 eV, la fase de anatasa sólo presenta una transición indirecta en 3.2 eV. Para la TiO₂ Degussa P25 (con una composición de 70-80 % de la fase cristalina anatasa y 20-30 % de rutilo), se considera sólo la transición indirecta de la fase anatasa y el valor de E_g obtenido empleando el método descrito anteriormente es de 3.2 eV (figura 18), este valor es consistente, por ser la anatasa la fase presente en mayor proporción en la titania P25 y su valor de E_g es de mayor energía por tanto debe observarse como el primer cambio en la pendiente de la curva.

3.3.4 Adsorción de CO

La adsorción de CO sobre NPs de Au depositadas sobre TiO₂, se estudió tanto por espectroscopia UV-visible como IR, siguiendo el mismo procedimiento en ambos casos. El estudio de la adsorción de CO sobre nanopartículas metálicas soportadas en óxidos metálicos mediante espectroscopia IR por reflectancia difusa (DRIFTS), es un método que permite determinar los sitios activos en estos sistemas. En este caso vamos a asociar el tipo de sitios presentes en las NPs de oro y los desplazamientos de la banda de la resonancia del plasmón de superficie en UV-visible, al tipo de interacción que ocurre entre el soporte y la NPs de Au. Por esta razón es importante llevar a cabo la misma metodología para ambas técnicas de caracterización UV-visible e IR.

El procedimiento consiste en que una vez realizada la síntesis de Au/TiO₂ por medio del tratamiento térmico, la muestra se lleva a temperatura ambiente (20°C). En la misma celda de reacción, se purga con flujo de N₂ (40 mL/min) durante 10 min. El nitrógeno satura la celda y desplaza el gas donde se llevó a cabo el tratamiento térmico (H₂/Ar).

En la celda con atmósfera de N₂, se colecta el un espectro, el cual representa la no presencia de moléculas de CO, es decir, nuestro cero de adsorción. Posteriormente de a la purga de N₂, se hace pasar un flujo de 40 mL/min de CO y se adquirieron los espectros cada 5 min hasta que se estabilizó el perfil de los espectros obtenidos (hasta que no se

observaron cambios en los espectros 95 min). En seguida, se hizo la desorción de CO con flujo de N₂ (40 mL/min). La desorción se lleva a cabo con N₂, para que el desplazamiento de las moléculas de CO en la muestra se lento y podamos determinar cuáles son los sitios más estables.

Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos y una discusión sobre su interpretación. En primer lugar, se presenta los resultados obtenidos del proceso de activación térmica del precursor de oro depositado sobre el óxido de titanio, el cual fue caracterizado por espectroscopia UV-Visible e IR, con estas técnicas logramos dilucidar las reacciones concatenadas que llevan la formación de las nanopartículas de oro sobre óxido de titanio durante el desarrollo de la banda de resonancia del plasmón superficial de NPS de Au (UV-Visible) y las especies generadas durante la descomposición térmica del complejo de Au(III) (FT-IR).

La segunda parte consiste en estudiar con estas mismas técnicas espectroscópicas la influencia de la interacción de las moléculas de CO con el sistema Au/TiO₂, por medio de los desplazamientos o cambios en intensidad de la banda de resonancia plasmónica superficial de las NPs de oro, así como, la caracterización de los sitios de adsorción en las NPs de Au.

4.1 Proceso de activación térmica del Au/TiO₂

4.1.1 Caracterización del precursor de oro depositado sobre TiO₂

El método de DPU^{35,36} conste en dos etapas: 1) el depósito del complejo de Au(III) (precursor de oro, de ahora en adelante AuPr) sobre la superficie de TiO₂ y 2) el tratamiento térmico donde ocurre la reducción del complejo de Au(III) a NPs de Au(0).

Dado el interés de estudiar el proceso de formación de las nanopartículas de oro sobre la titania durante el tratamiento térmico, es importante, determinar en primer lugar cuáles son las especies químicas que conforman el precursor de Au(III). La estructura del complejo de Au(III) depositado sobre la TiO₂ no ha sido definida totalmente, en 2005 Zanella y colaboradores⁶² mostraron con estudios de EXAFS (Espectroscopia de Adsorción de Rayos-X de Estructura Fina) del AuPr/TiO₂ y el complejo sintetizado sin TiO₂, que en el

complejo sólo se observaba la presencia de oro en estado de oxidación 3+. Con el espectro de EXAFS se puede identificar el ambiente químico del complejo, en este caso observan un primer pico en 2.03 Å, el cual puede ser asociado a distancias de enlace Au-O o Au-N, pero no es posible distinguir entre un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno porque sus números atómicos son muy cercanos. También obtuvieron espectros de XANES (Espectroscopia de Adsorción de Rayos-X Cerca del Borde) de varios compuestos de oro 3+ y observaron que el espectro de AuPr/TiO₂ y el espectro de [Au(en)₃]Cl₂ son muy parecidos lo que sugiere que sus primeros vecinos son nitrógeno, por tanto, ellos llegaron a la conclusión de que la estructura del complejo depositado en la superficie de la titania podrían ser resultados de la interacción de Au(III) con productos de descomposición de la urea.

En nuestro caso, se trató dilucidar su estructura mediante la comparación los espectros IR del AuPr, del complejo de oro depositado sobre TiO₂ (AuPr/TiO₂), las nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de TiO₂ (Au/TiO₂), la urea y el TiO₂.

En primer lugar, se presentan los espectros IR del AuPr y la urea (Fig. 19). En el espectro del AuPr se observa una banda en 1620 cm⁻¹ que corresponde a la frecuencia de $\nu(\text{C}=\text{O})$, esta banda es características de urea coordinada a un metal por medio del átomo de oxígeno, mientras que en la urea libre se observa en 1677 cm⁻¹.^{60,61} Además, se observan otras bandas en 3196 cm⁻¹ debida a $\nu(\text{N-H})$, en 1553 cm⁻¹ $\delta_b(\text{NH}_2)$, 1103 cm⁻¹ $\delta_w(\text{NH}_2)$ y 1028 cm⁻¹ $\delta_t(\text{NH}_2)$, que corresponden a la presencia de los grupos amino de la urea.

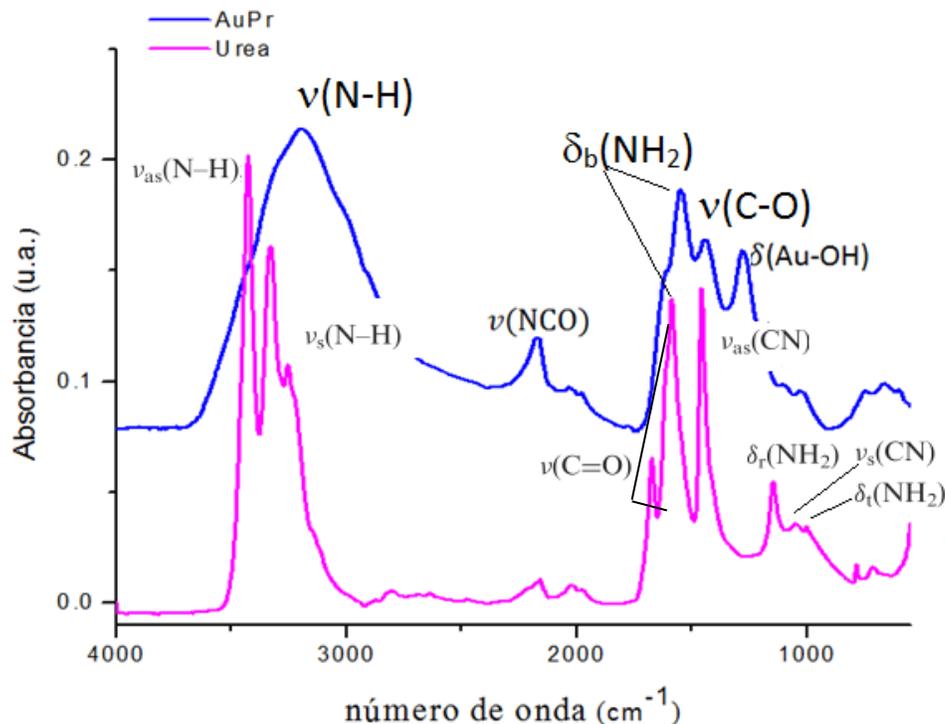


Figura 20. Espectros FT-IR de complejo de Au(III) sin TiO₂ (AuPr) y urea (CO(NH₂)₂).

Otras bandas observadas en el precursor de oro, son las que confirman la presencia de enlaces entre el oro y los grupos OH y amino en 1282 cm⁻¹ $\delta(\text{Au-OH})$ y en 598 cm⁻¹ $\nu(\text{Au-N})$, respectivamente. Es importante señalar, la presencia de bandas asociadas con el ion isocianato en 2181 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1443 $\nu(\text{C-O})$ y 665 cm⁻¹ $\delta(\text{NCO}^-)$;⁶² el ion isocianato es una especie química que se produce de la descomposición térmica de urea (Ec. 14), la cual se reporta ocurre a temperaturas mayores a 140°C.⁶² Su presencia nos indica que el AuPr contiene urea, residuos de urea y OH.



Hasta el momento, son pocos los informes de compuestos similares al depositado sobre la titania. Por ejemplo, Sadeek y colaboradores⁶³ informaron la síntesis de un complejo de Au(III) sintetizado en agua partiendo de urea y NaAuCl₄·2H₂O, la mezcla se calienta a 90°C

por 10 horas. Para el compuesto que obtienen, ellos proponen que su fórmula química corresponde a $[\text{Au}_2(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2(\text{NCO})(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 21).

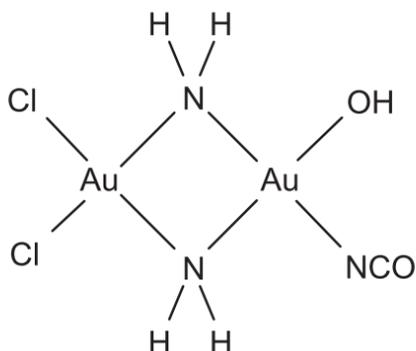


Figura 21. Estructura de compuesto $[\text{Au}_2(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2(\text{NCO})(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Las bandas observadas en los espectros IR del compuesto Sadeek asociadas a residuos de urea como NH_2 y NCO^- , se observan también en el complejo de Au(III) sintetizado por DPU. Dos de los principales objetivos que tiene el método de depósito-precipitación con urea son: 1) el depósito homogéneo del AuPr sobre el dióxido de titania y 2) la eliminación de los iones cloruro, especie que puede disminuir las propiedades catalíticas del sistema Au/ TiO_2 .

El primer objetivo, se logra un aumento progresivo del pH con descomposición lenta de la urea. Además, con un tiempo de reacción largo (16 horas) se asegura que el depósito sea homogéneo, debido a la posibilidad de que el depósito ocurra de igual forma en toda la titania y no sólo en alguna porción de esta. Las diferencias entre la síntesis de Sadeek y el método de DPU son la temperatura, el tiempo de reacción y los lavados del producto obtenido, por tanto, de acuerdo con los espectros de IR obtenidos no se trata del mismo complejo, pero se confirma que los ligantes del complejo de oro que se obtiene por DPU son urea y residuos de la descomposición de la urea: grupos amino, ion isocianato y grupos hidroxilo, todos ellos son (figura 22).

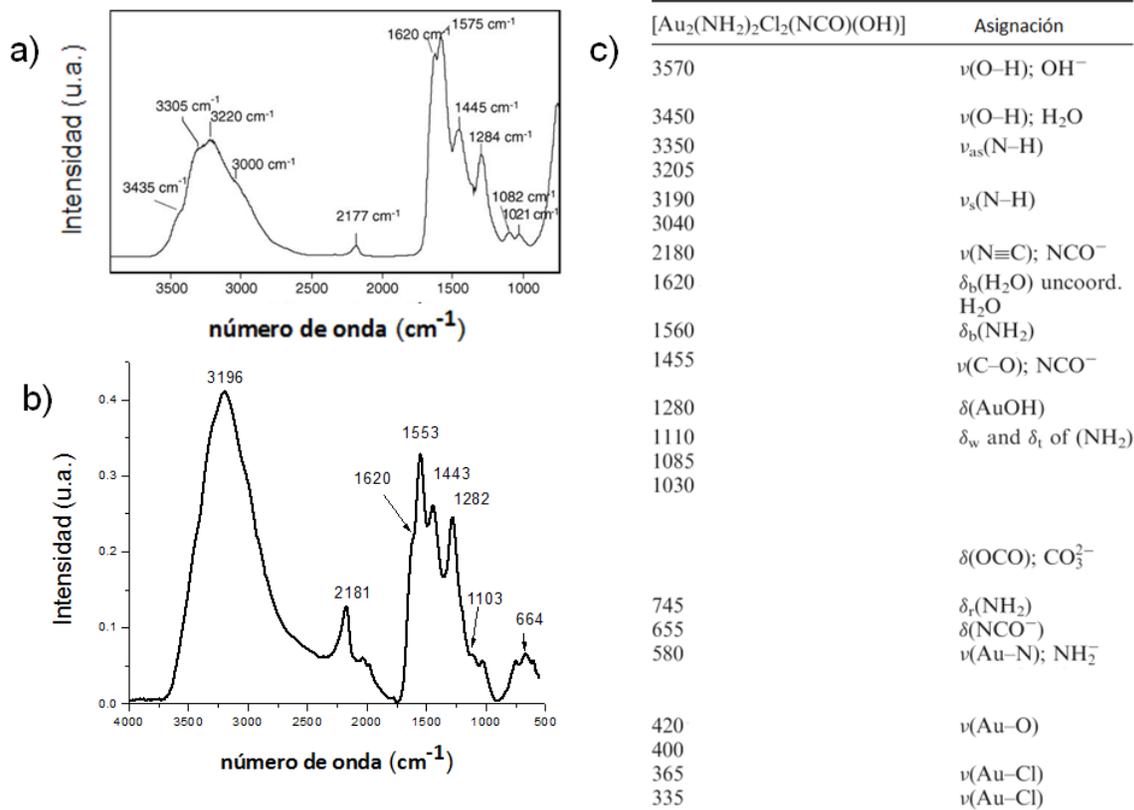


Figura. 22 a) Espectro del complejo de Au(III) sintetizado por en 2005 Zanella et al,³⁶ b) espectro del complejo de Au(III) sintetizado de la misma forma que se sintetizo el AuPr/TiO₂ pero sin el soporte y c) frecuencias de las bandas observadas en el compuesto sintetizado por Sadeek.⁷²

A continuación, se compararon los espectros de las muestras de AuPr/TiO₂, Au/TiO₂ y TiO₂ (Fig. 23). Es importante considerar la proporción de TiO₂ del 96% en peso con respecto Au, por tanto, observamos que las bandas en el espectro correspondiente al complejo de Au(III) tienen una intensidad relativa menor a las bandas del TiO₂ y se encuentran desplazadas a mayores números de onda, tal es el caso, de las bandas asignadas a en $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\delta_{\text{b}}(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C-O})$ y $\delta(\text{Au-OH})$ que se observan en ambos espectros (AuPr y AuPr/TiO₂), las frecuencias se presentan en la tabla 1.

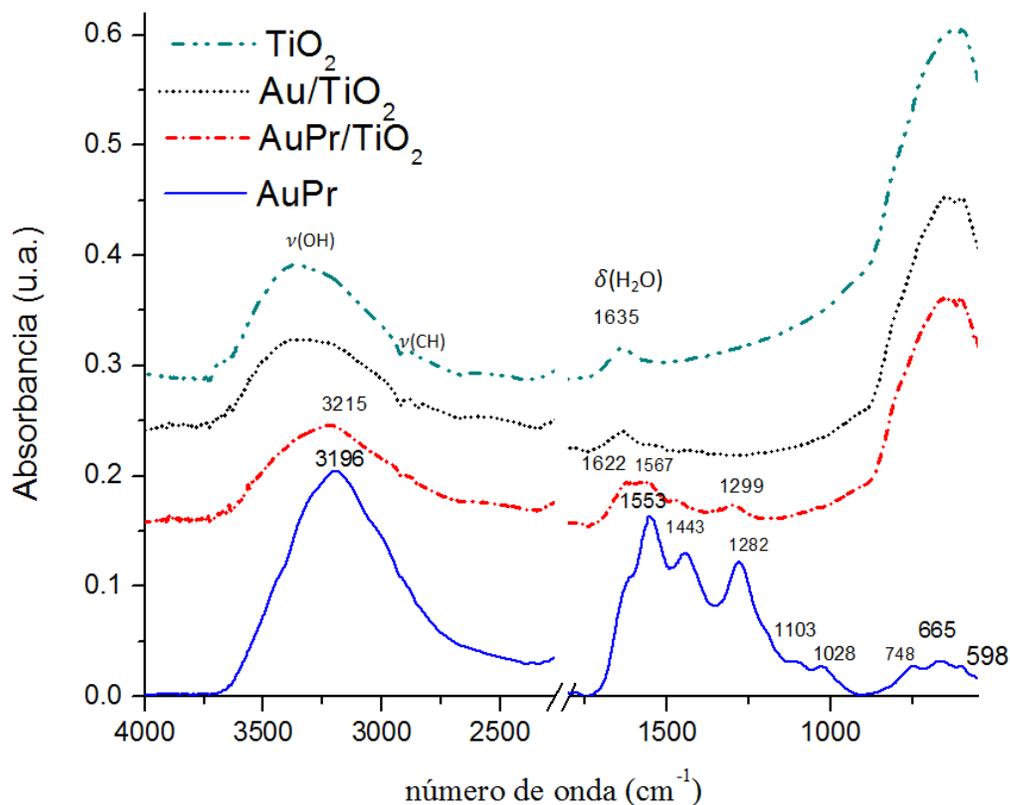


Figura 23. Espectros FT-IR de AuPr/TiO₂ a RT, Au/TiO₂ reducido a 300°C en atmósfera de H₂/Ar a RT y TiO₂.

Tabla 1. Frecuencias de infrarrojo (cm⁻¹) y su asignación para AuPr y AuPr/TiO₂.

Asignación	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta_b(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{Au-OH})$
AuPr/TiO ₂	3215	2183	1566	1471	1299
AuPr	3196	2181	1553	1443	1282

En el espectro IR de Au/TiO₂, donde tenemos las nanopartículas de oro, después del proceso de activación térmica, no se observan más las bandas asociadas al complejo de Au(III). Y al comparar los espectros de Au/TiO₂ y TiO₂ estos son prácticamente iguales (Fig. 23). Con base en estas observaciones, proponemos que la composición del complejo de Au(III) depositado sobre TiO₂ se puede representar por [Au(CO(NH₂)₂)_x(NCO)_y(OH)_z] donde la urea, el isocianato (producto de descomposición de la urea) y los grupos hidroxilos formarían parte de la esfera de coordinación del Au(III).

4.1.2 Formación de las NPs de Au soportadas sobre TiO₂

Para que se lleve a cabo la formación de las nanopartículas de oro, se realiza el tratamiento térmico de AuPr/TiO₂, donde ocurre la descomposición térmica del precursor de Au(II) y se forma el Au(0), la cual se lleva a cabo en atmósfera de H₂/Ar.

El estudio del tratamiento térmico se llevó a cabo *in situ* en el espectrofotómetro-visible, donde con la formación de las NPs metálicas es posible observar la banda asociada a su resonancia del plasmón de superficie (RPS). Como ya se mencionó en el procedimiento experimental, el tratamiento térmico consta de tres etapas: la rampa de calentamiento (RT a 300°C), la etapa isotérmica (300°C por una hora) y el enfriamiento (300°C a RT).

En la figura 24, se presentan los espectros obtenidos cada 5 minutos durante el tratamiento térmico de AuPr/TiO₂. De acuerdo al desarrollo que se observa de la banda del RPS durante las diferentes etapas del tratamiento térmico, es evidente que el proceso de formación de las nanopartículas de oro se lleva a cabo durante la rampa de calentamiento, mientras que, en la etapa isotérmica y la etapa de enfriamiento al no haber cambios significativos en la banda de resonancia plasmónica suponemos que las nanopartículas no se cambian de tamaño.

En trabajos anteriores, en la síntesis de Au/TiO₂ por el método de DPU se ha determinado que el tamaño de partícula depende de la atmósfera de tratamiento y la temperatura del tratamiento térmico, en el caso de la temperatura se observa que a 400°C el tamaño promedio de partícula aumenta a de ~2.3 a 2.9 nm. Por lo que al trabajar a 300°C esperamos tener un tamaño > 3 nm.

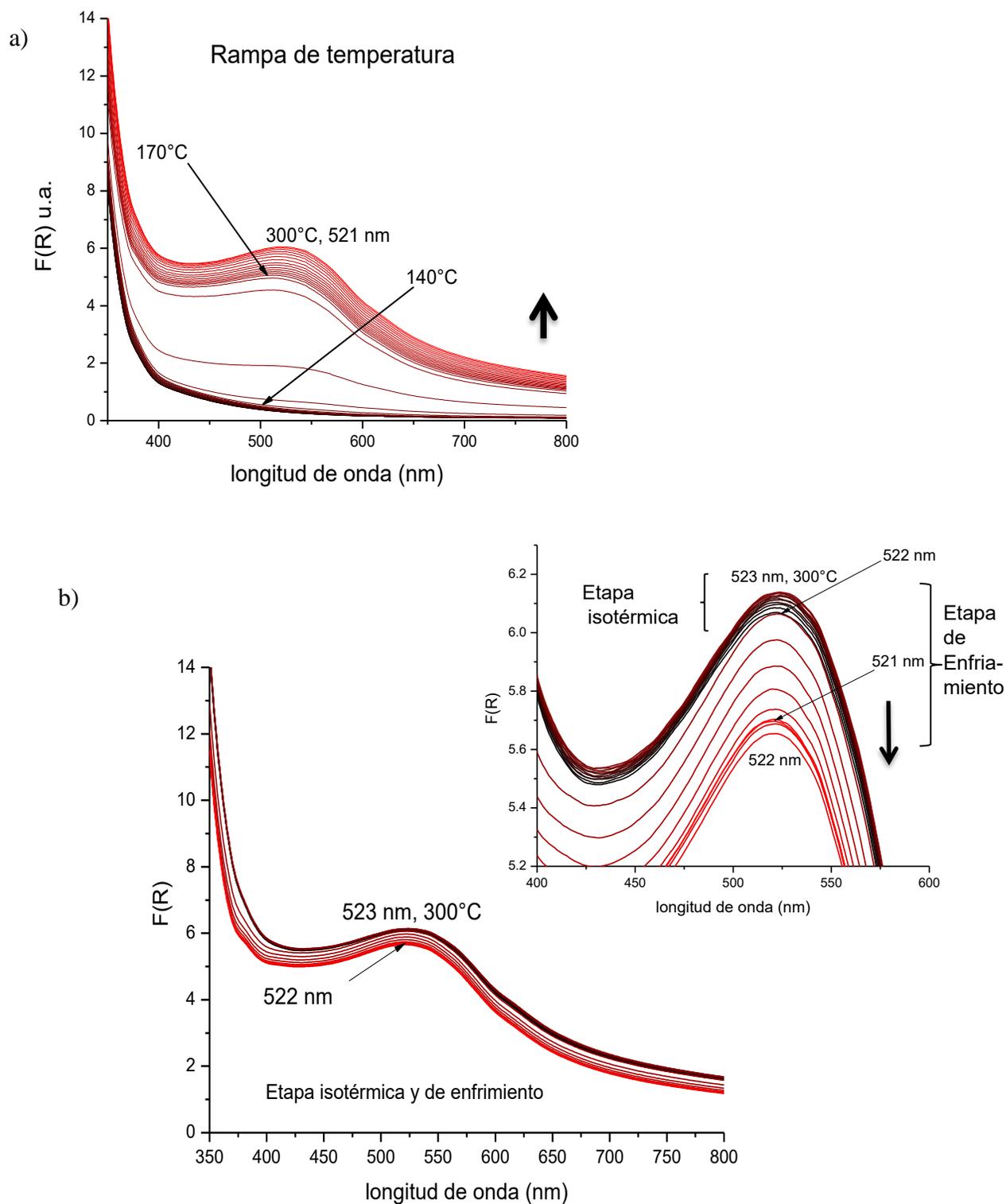


Figura 24. Espectros UV-visible del tratamiento térmico *in situ* de AuPr/TiO₂ en atmósfera de H₂/Ar. Espectros obtenidos durante a) la rampa de calentamiento, b) la etapa isotérmica y la etapa de enfriamiento, c) recuadro de la zona del máximo de la BRP.

Como el tratamiento térmico se realizó *in situ* en el espectrofotómetro UV-VIS es posible asociar cada espectro adquirido con una temperatura específica, de manera que podemos asociar los cambios en la banda de resonancia plasmónica con la temperatura a la cual se encuentra el sistema durante el proceso. Al hacer una gráfica del cambio de la intensidad en el máximo de la banda de RPS *versus* la temperatura (Fig. 25), observamos que el cambio más grande en la intensidad del máximo se observa en el intervalo de 130-180°C, donde la intensidad de la banda pasa de 0.5 a 4.5 unidades arbitrarias (u.a.).

Consideramos que en este intervalo de temperatura, ocurre la descomposición térmica del complejo de Au(III) a Au(0), es decir, la formación de las nanopartículas de oro. Posteriormente, después de los 180°C no hay un cambio significativo en la intensidad del máximo de la banda de RPS, por tanto, suponemos que durante la etapa isotérmica las nanopartículas se estabilizan al no observarse cambios en la banda de RPS. Los cambios en la intensidad menores a 0.5 u.a. de la banda de resonancia plasmónica en la etapa de enfriamiento se asocian con la temperatura del sistema más que a un cambio en las nanopartículas (Fig. 24b).

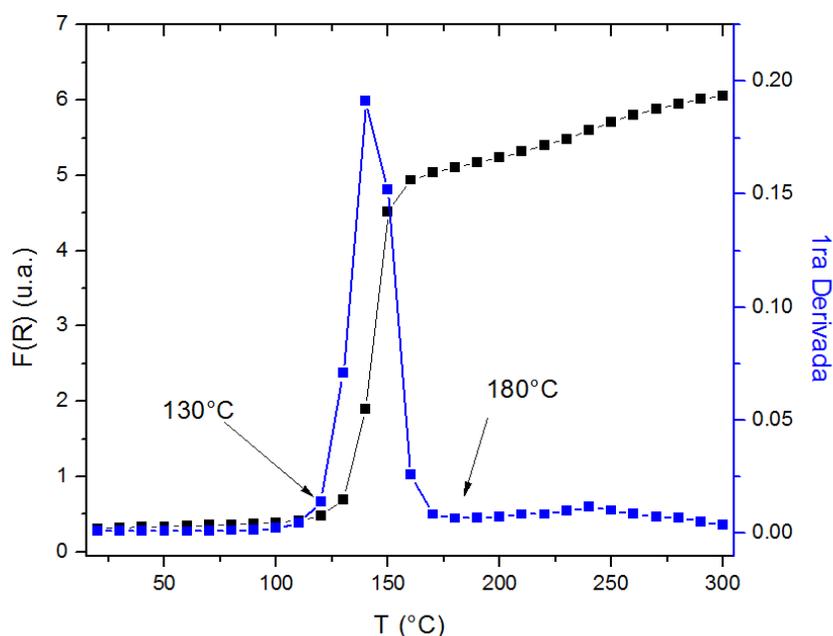


Figura 25. Cambio en la intensidad de la banda de RPSL durante el tratamiento térmico.

4.1.3 Análisis elemental, tamaño de partícula y distribución de tamaños

Se determinó el porcentaje de oro depositado sobre el TiO₂ por EDS, el análisis se llevó a cabo en lugares al azar sobre la muestra para confirmar la composición química de la muestra. El porcentaje de oro es de 4.1 (± 1.1) el cual coincide con el valor teórico de 4% en peso.

La muestra una vez tratada fue analizada por HRTEM en su modo de contraste Z para determinar el diámetro promedio, el cual es de 2.7 nm (± 0.6) (Fig. 26a). El histograma muestra que más del 60% de las nanopartículas tienen un diámetro promedio entre 2 y 3 nm (Fig. 26b).

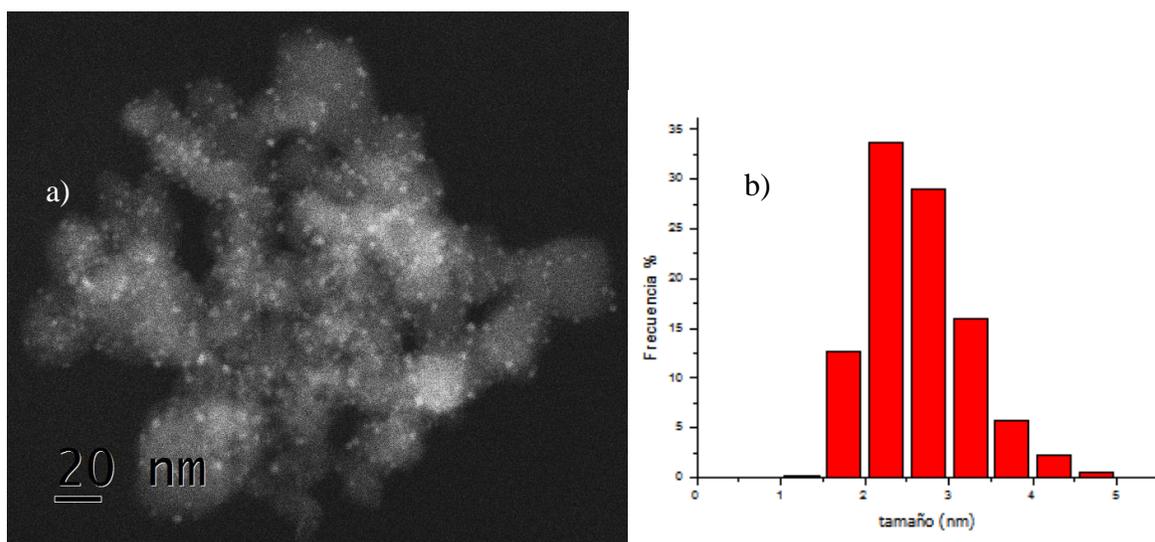


Figura 26. a) Imagen de contraste Z, b) histograma de tamaño de partícula para Au/TiO₂ 4% en peso tratada en H₂/Ar.

4.1.4 Band gap óptico del soporte

Cómo se describió anteriormente en la sección experimental 3.3.3 a partir de los espectros de UV-visible se puede calcular el *band gap* óptico del dióxido de titanio, con esto, se busca establecer el efecto del depósito del precursor de oro sobre el soporte, así como, el efecto de la formación de las NPs de Au durante el tratamiento térmico.

El tratamiento térmico *in situ* se llevó a cabo en el espectrofotómetro UV-visible, tanto para AuPr/TiO₂ como para el TiO₂ prístino, siguiendo el mismo procedimiento experimental y en las mismas condiciones. Realizar el tratamiento a ambos materiales, nos permite descartar la posibilidad de que los cambios observados en el valor del band gap óptico del soporte se deban al efecto de la temperatura durante el tratamiento térmico. Es importante recordar que, el *band gap* de los semiconductores tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento se puede entender mejor si se considera que el espaciamiento interatómico aumenta cuando la amplitud de las vibraciones atómicas aumenta debido al aumento de la energía térmica. Este efecto se cuantifica por la linealidad del coeficiente de expansión de un material (por ejemplo, TiO₂ 8.8 y para el diamante es de 1.02 (X10⁻⁶cm/cm)/°C).⁶³ Un mayor espaciamiento interatómico disminuye el potencial que sienten los electrones en el material, lo que a su vez reduce el tamaño del *band gap*.

Con los espectros obtenidos durante el tratamiento térmico *in situ* de las muestras, se determinaron los valores de *band gap* del soporte en función de tiempo, para cada uno de los espectros adquiridos (apéndice A). Posteriormente, se trazó una gráfica con estos datos para establecer el comportamiento del *band gap* óptico del TiO₂ durante el proceso de activación térmica en ambas muestras (Fig. 27).

El band gap del TiO₂ prístino tiene un ligero cambio hacia el rojo, de 3.26 eV cuando inicia el tratamiento térmico (20°C) a 3.18 eV cuando el sistema se encuentra en la etapa isotérmica (300°C), una vez que la muestra se lleva nuevamente a temperatura ambiente (20°C) su valor es de 3.24 eV, es decir, el valor de band gap del TiO₂ es aproximadamente igual al que tenía antes del tratamiento térmico. Mientras que, para la muestra de AuPr/TiO₂ su valor cambia de 3.24 eV a 3.08 eV antes de ser tratada térmicamente, es decir, la presencia del complejo de Au(III) en la superficie del dióxido de titanio modifica su *band gap*. Este cambio se asocia con una transferencia de carga del Au(III) al soporte, causando así la disminución del valor del band gap. Para explicar este cambio, el complejo

de Au(III) se considera como un colorante que al adsorberse en la superficie del dióxido de titanio actúa como un sensibilizador, de tal manera que actúa como un cromóforo el cual adsorbe luz visible y excita a los electrones que a su vez son inyectados en la banda de conducción del soporte causando así la disminución el valor del band gap.^{64,65}

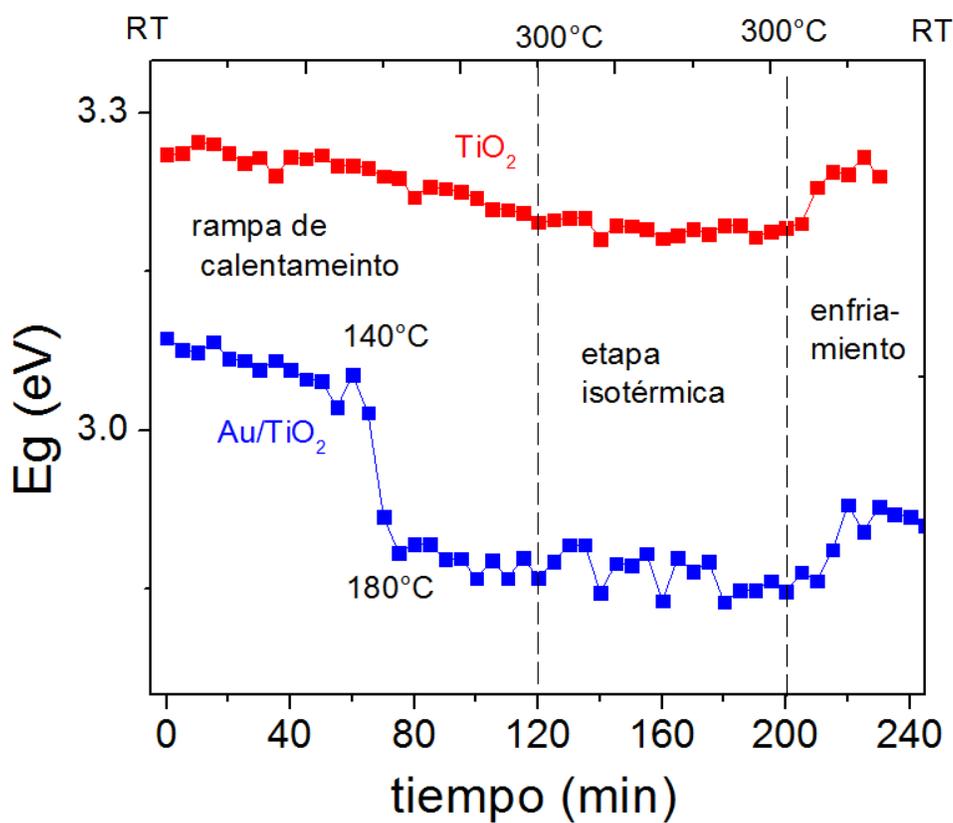


Figura 27. Gráfica de los valores de *band gap* vs tiempo durante el tratamiento térmico para Au/TiO₂ y TiO₂ en H₂/Ar.

Una vez que se inicia el tratamiento térmico del AuPr/TiO₂ el valor de *band gap* del soporte se desplaza hacia el rojo conforme aumenta la temperatura, de 3.08 eV a 3.05 eV. Este cambio en el valor del *band gap* del soporte es aún mayor en el intervalo de 140 -180 °C donde pasa de 3.05 eV a 2.88 eV, mientras que para el TiO₂ prístino por el aumento de temperatura la diferencia que se observa durante el tratamiento térmico es de ~0.08 eV.

Es importante notar, que el máximo de la banda RPS, durante el tratamiento térmico, en el intervalo de 130 a 180 °C su la intensidad aumenta de drásticamente de 0.5 a 6 u. a. y en este intervalo de temperaturas se observa un mayor corrimiento hacia el rojo del valor de *band gap* del soporte.

El valor de band gap de TiO₂ es de 2.91 eV, cuando este el dióxido de titanio encuentra en presencia de las NPs de oro, una vez que se termina el tratamiento térmico y el sistema se lleva a temperatura ambiente. Por tanto, el cambio en el band gap se debe la presencia del Au.

4.1.4 Descomposición del precursor de Au: formación de las nanopartículas de Au

Durante el tratamiento térmico *in situ* del AuPr/TiO₂ ocurre la descomposición térmica del AuPr a NPs de Au, lo que implica la reducción de Au(III) a Au(0). De acuerdo a la caracterización por infrarrojo del complejo de Au depositado en el dióxido de titanio, tiene la forma [Au(CO(NH₂)₂)_x(NCO)_y(OH)_z].

Al realizar el estudio *in situ* del tratamiento térmico de AuPr/TiO₂ por espectroscopia IR de reflectancia difusa (DRIFTS), se obtienen una serie de espectros que muestran las especies que se forman y se pierden durante la formación de las nanopartículas sobre el dióxido de titanio (Fig. 28).

El primer espectro es tomado a 20°C (RT), el sustrato AuPr/TiO₂ se toma como fondo, por tanto, los cambio en el material se muestran como bandas que aumentan en intensidad cuando una especie se forma y bandas que se disminuyen en intensidad (bandas negativas) como especies que se pierden en el material.

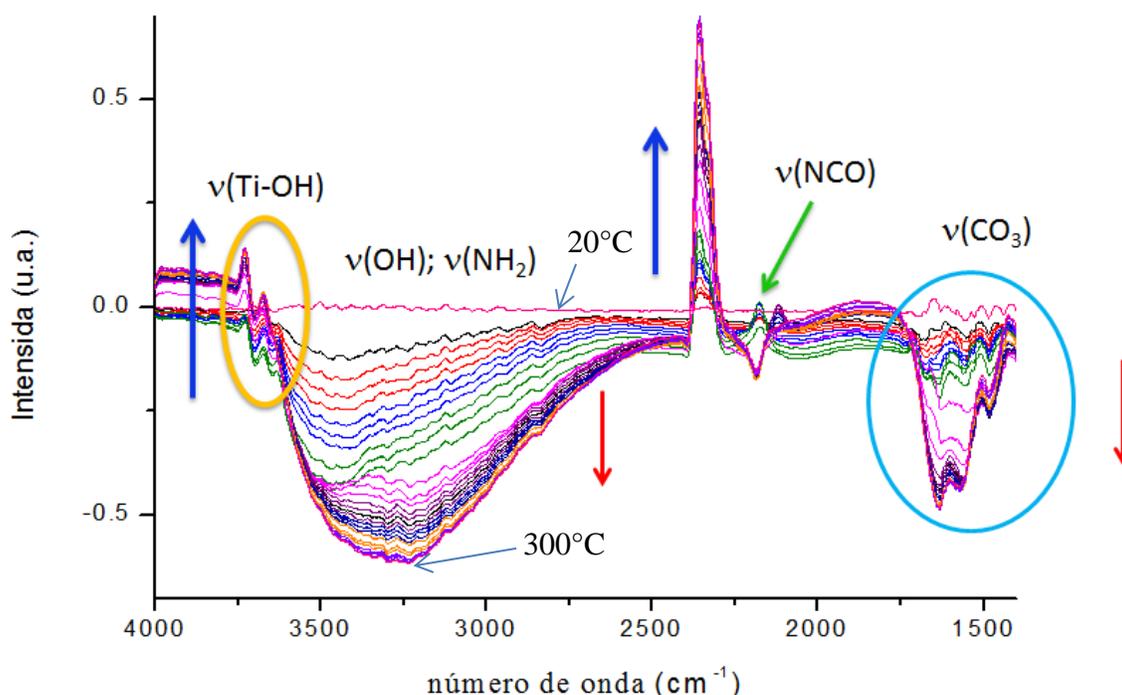


Figura 28. Espectros DRIFTS obtenidos del tratamiento de la muestra Au/TiO₂ tratada térmicamente en atmósfera de H₂/Ar.

En la primera etapa (rampa de calentamiento) se observó una banda ancha en la región de 3600 a 3000 cm⁻¹ que se asigna a $\nu(\text{OH})$ del agua adsorbida al soporte, con el calentamiento esta se desorbe, esta banda representa la pérdida de agua debido a que la intensidad de la banda es negativa. En la región de 3670-3620 cm⁻¹ se observan otras bandas débiles y estrechas que crecen en intensidad (positivas), las cuales se asignan como vibraciones $\nu(\text{Ti-OH})$ de los grupos hidroxilos sobre las fases de anatasa y rutilo del óxido de titanio. Estas bandas son características del óxido de titanio, generalmente en su espectro IR en la región de 3715-370 y 3675 cm⁻¹ se observan bandas asignadas al modo de estiramiento de grupos hidroxilos libres $\nu(\text{OH})$, mientras que 3695-3630 cm⁻¹ y 1640-1625 cm⁻¹ se observan modos de agua adsorbida, la cual se pierde al calentar el soporte.⁶⁶

Otras bandas, observadas en la serie de espectros IR obtenidos durante el tratamiento térmico son las que se asignan a carbonatos, en la región de 1750 a 1450 cm⁻¹, la

banda es negativa (la intensidad se pierde) por tanto está relacionada con la desorción de carbonatos.⁵⁴

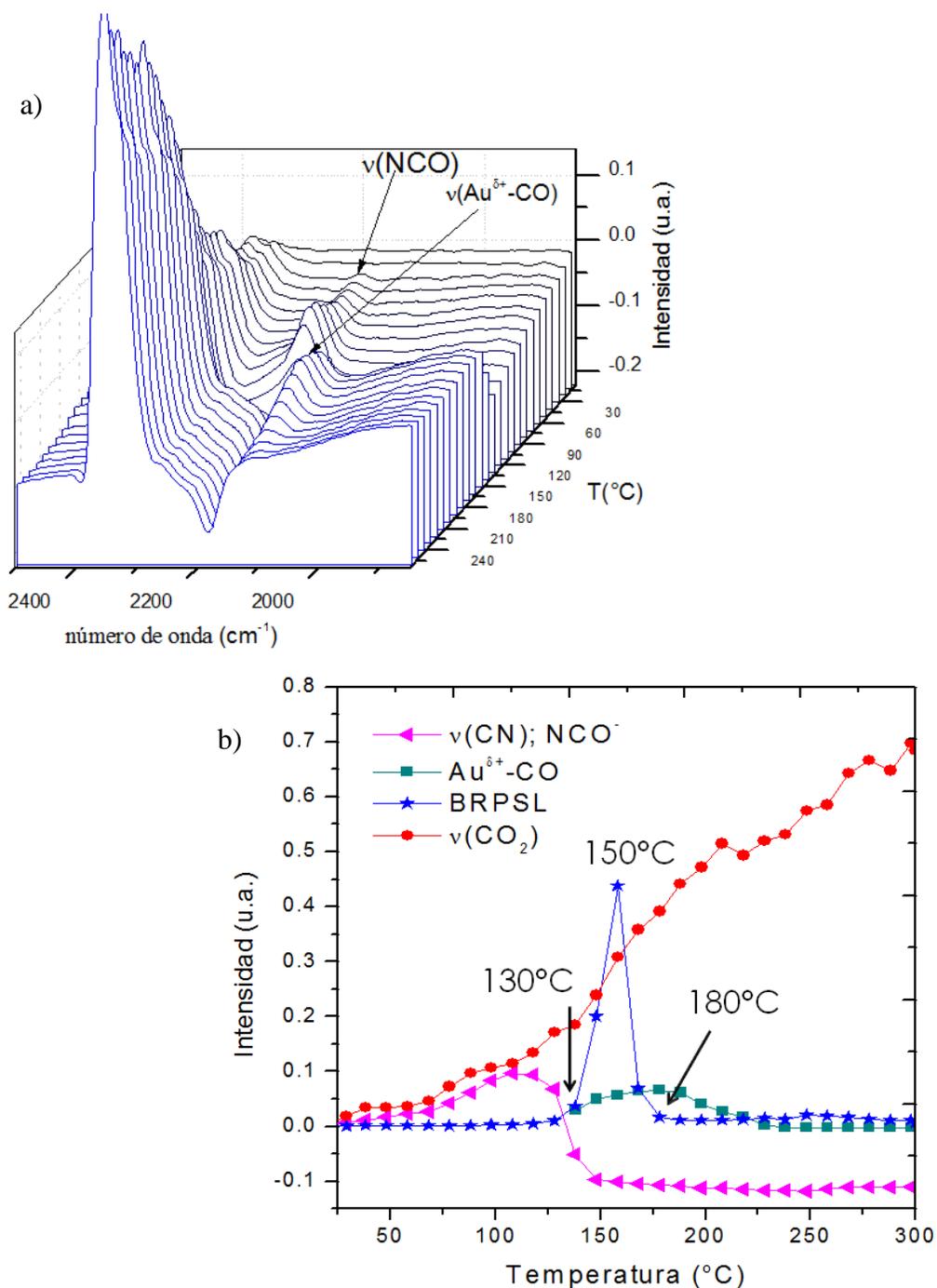


Figura 29. a) Espectros DRIFT en la región 2500-1400 cm^{-1} y b) grafica comparativa de la evolución de las bandas $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ del ion isocianato (NCO^-), $\nu(\text{CO}_2)$, $\nu(\text{Au}^{\delta+}-\text{CO})$ y los cambios en intensidad de la banda de RPSL de las NPs de Au, todos durante el tratamiento térmico muestra Au/ TiO_2 tratada en atmósfera de H_2/Ar .

La banda en 1275 cm^{-1} se asigna a la vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ del ion isocianato (NCO^-), como menciono en la sección 4.1.1, esta especie forma parte del complejo de Au(III). Pero es importante notar, que la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ se observa desde muy bajas temperaturas ($\sim 30^\circ\text{C}$) y su intensidad va aumentando durante el tratamiento térmico, hasta que llega a un máximo en intensidad entre $100\text{-}130^\circ\text{C}$, para después hacerse negativa, lo que sugiere que el ion isocianato se descompone en especies nitrogenadas (N_2 , NH_x) y CO .⁶⁷ Lo que significa la urea que se encuentra unida al Au(III) se descompone con la temperatura ha isocianato (NCO^-), hasta que se consume por completo y la banda se hace negativa.

En la literatura se informa que la descomposición de urea libre ocurre a 140°C ,³⁶ mientras que el intervalo al cual observamos su descomposición se debe a que la urea se encuentra unida al ion metálico, la presencia del soporte y que la atmósfera reductora (H_2/Ar) que se usa para realizar el tratamiento térmico.

En la región de los carbonilos observamos una banda en 2116 cm^{-1} asignada a $\nu(\text{Au}^{\delta+}\text{-CO})$ (Fig. 29a), la cual se forma a la par que la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ del isocianato, pierde intensidad y se hace negativa. Otra observación importante al comparar el estudio de tratamiento por IR con el desarrollo de la banda de RPS en el estudio UV-visible, su formación inicia a la misma temperatura a la cual comienza la formación de la banda RPS ($\sim 130^\circ\text{C}$).

Por lo tanto, la formación de la banda $\nu(\text{Au}^{\delta+}\text{-CO})$ se debe al proceso de formación de las NPs de Au y la presencia de CO se explica como un subproducto de descomposición del isocianato, pero su posición y su asignación a un sitio de oro con una carga parcial positiva se debe al crecimiento de las semillas de Au en el soporte. La formación de las nanopartículas de Au en el soporte es una consecuencia de varios los procesos consecutivos, la reducción de Au(III) a Au(0) que implica la descomposición térmica de los ligantes, después la estabilización de los átomos de Au(0) en el soporte y el crecimiento de las nanopartículas de Au por la nucleación de dichas semillas (sinterización). Además, el

proceso de formación de las NPs de Au se ve favorecido por ocurrir en una atmósfera reductora (H_2/Ar) (Fig. 29b).

4.1.5 Análisis termogravimétrico

Por medio del análisis termogravimétrico (TGA) del complejo de oro (AuPr) y AuPr/TiO₂ se determinó el efecto del soporte sobre la temperatura a la cual ocurre el proceso de la reducción de Au(III) y Au(0). Asimismo, el efecto del tipo de atmósfera de tratamiento, los análisis se realizaron en dos diferentes atmósferas de H_2/N_2 (reductora) y N_2 (inerte).

La temperatura a la cual ocurren las pérdidas de masa y la forma de las curvas de TGA, se dilucida el tipo de procesos por el que ocurre la descomposición térmica del AuPr soportado sobre el dióxido de titanio y el AuPr sin soportar (Fig. 30). En base a la forma de los TGA obtenidos, se observan dos procesos de acuerdo en todos los casos que corresponden a: 1) una rápida pérdida de masa inicial en un intervalo de temperatura de 20 y 180 °C, la cual se interpreta como un proceso desorción o secado y 2) una pérdida de masa en un proceso simple en un intervalo de 100-250°C que corresponde a el proceso de descomposición de AuPr con y sin dióxido de TiO₂.

En el caso de la muestra AuPr/TiO₂ en ambas atmósferas H_2/N_2 y N_2 , se observa la primera pérdida de masa rápida asociada a la desorción de agua, y la segunda pérdida de masa que ocurre entre 110 -200 °C se debe a la descomposición del complejo AuPr. De acuerdo a la forma de las curvas del TGA la descomposición del complejo de oro en la superficie del dióxido de titanio, ocurre en un paso simple en un intervalo de temperaturas pequeño de ~30°C en el caso de la atmósfera H_2/N_2 (de 100-130°C). Mientras que, para la muestra AuPr/TiO₂ en la atmósfera de N_2 , la descomposición ocurre en un proceso en un intervalo de temperaturas de ~100-200°C.

La influencia del tipo de atmósfera, reductora (H_2/N_2) o inerte (N_2), es evidente un factor importante en el proceso de descomposición del precursor para ambas muestras (AuPr y

AuPr/TiO₂). En el caso de la muestra realizada en la atmósfera de N₂, la curva se puede interpretar como una descomposición en un paso, pero la descomposición del complejo es menos favorecida debido a la usencia de una atmosfera reductora, la cual favorece la descomposición térmica del complejo de oro [Au(CO(NH₂)₂)_x(NCO)_y(OH)_z].

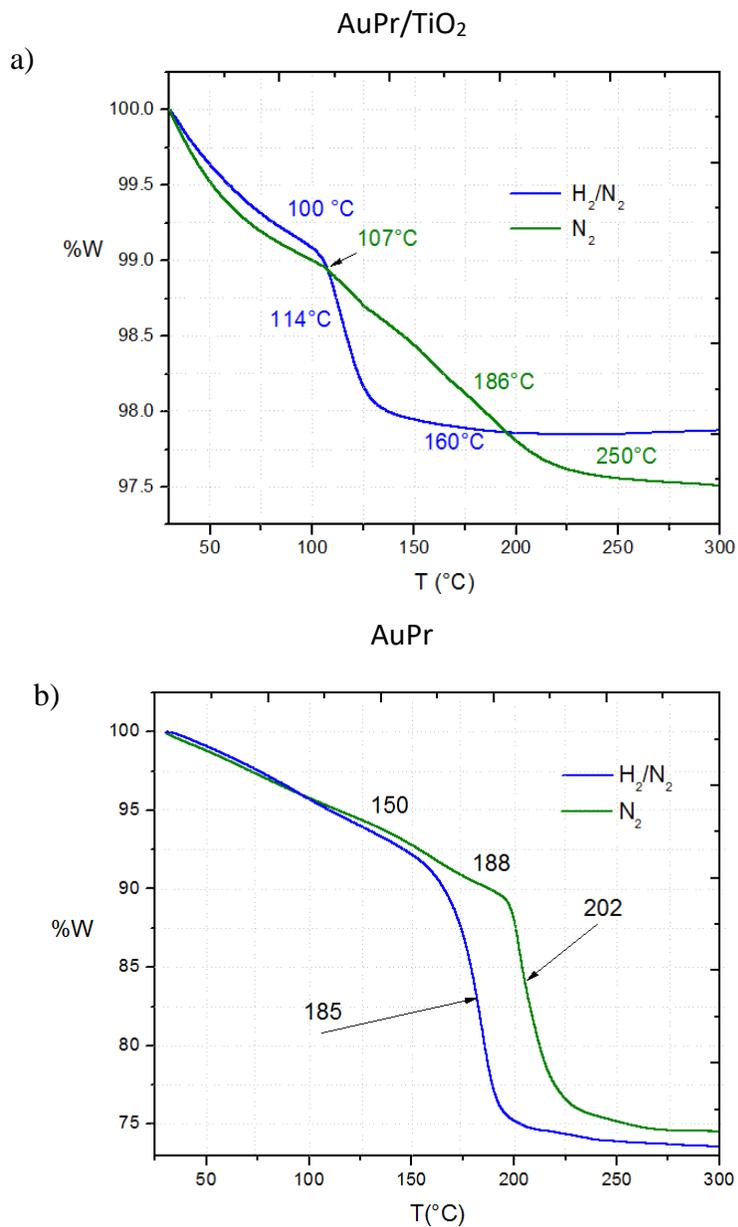


Figura 30. Análisis termogravimétrico de (a) AuPr/TiO₂ y (b) AuPr en atmósfera de H₂/N₂ y N₂ de RT a 300°C con una rampa de 2°C por minuto.

De estos resultados se concluye que la presencia del soporte reduce, el intervalo al cual ocurre la descomposición del complejo de Au y que este efecto se hace más evidente cuando el tratamiento es hecho en una atmósfera reductora como es el caso de la mezcla H₂/N₂ (AuPr 150-210 °C y AuPr/TiO₂ 100-130 °C). Estos resultados obtenidos por TGA concuerdan con los resultados obtenidos por espectroscopía IR y UV-visible.

4.1.6 Correlación de los resultados obtenidos de los estudios *in situ* de UV-Visible e IR para el tratamiento térmico de AuPr/TiO₂

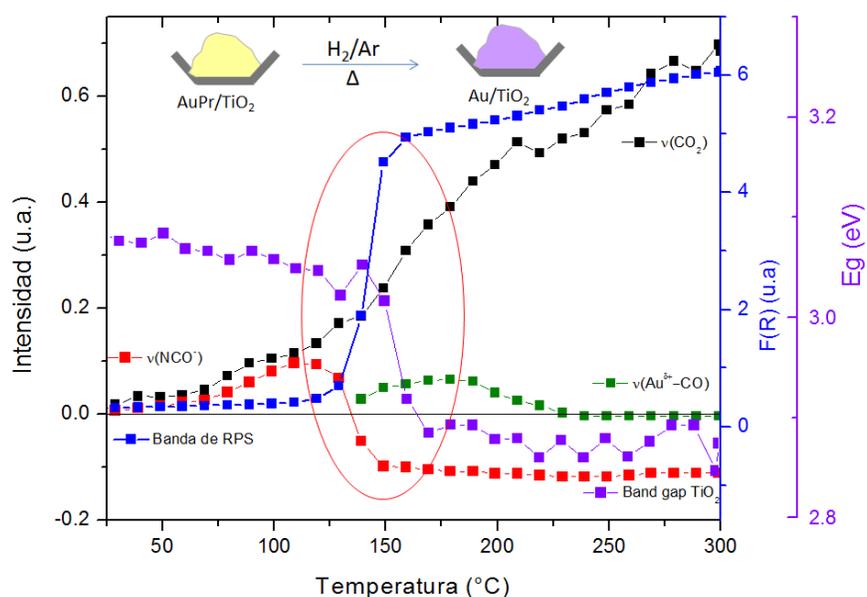


Figura 31. Correlación de los cambios observados sobre el soporte y el precursor de oro durante el tratamiento térmico de AuPr/TiO₂ en atmósfera de H₂/Ar por espectroscopia UV-visible e IR.

En base a los estudios *in situ* realizados por espectroscopia UV-VIS e IR, determinamos que el proceso de formación de las nanopartículas de oro se deriva de una serie de reacciones concatenadas en las cuales participan el precursor de Au(III), la atmósfera de tratamiento térmico y el soporte, por la coincidencia de la temperatura a la cual se observa la respuestas estudiadas por cada una de las técnicas, es decir, la banda de RPS en el caso de espectroscopia UV-visible, la frecuencia de enlace de las especies observadas por

espectroscopia IR y la temperatura a la cual ocurren las pérdidas de masa en los análisis de TGA (Fig. 31).

Dadas las observaciones previas, las reacciones consecutivas ocurren de la siguiente manera: en primer lugar, los resultados obtenidos mediante DRIFTS, indican que la banda de isocianato $\nu(\text{CNO}^-)$ la cual se asocia con la descomposición del complejo de Au(III) aumenta en intensidad de (0.01 a 0.1 u.a.) durante la rampa de calentamiento, hasta llegar a su máximo a los 110°C y comienza a disminuir hasta volverse negativa debido a que el complejo se descompone aproximadamente a 130°C. A esta temperatura (130°C) por medio de espectroscopia UV-VIS observamos el inicio de la formación de la banda de resonancia plasmónica y por DRIFTS la formación de especies $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$ que asociamos con la presencia de semillas de NPs de Au donde se adsorbe el CO producto de la descomposición del isocianato. Finalmente, a esta misma temperatura ocurre un desplazamiento hacia el rojo del valor del *band gap* de soporte, lo cual refleja una fuerte interacción entre las nanopartículas y el soporte. Esta interacción es de varios tipos, en principio cuando se hace el depósito del complejo de Au(III) es electrostática por la carga superficial en el TiO_2 en función del pH, después se producen procesos de transferencia de carga entre Au(III) y TiO_2 , y en el tratamiento térmico la formación de vacancia sobre el soporte estabiliza las NPs de Au nuevamente por una interacción electrostática y posteriormente por una transferencia de carga.

El efecto sinérgico entre las NPs de Au y el soporte TiO_2 , se corrobora por medio de los análisis de TGA donde observamos que la presencia de TiO_2 promueve la descomposición del complejo en presencia de la atmósfera de hidrógeno. Esto se debe principalmente al carácter reductor de la atmósfera de hidrógeno que induce la reducción del soporte provocando la formación de vacancias de oxígeno. La presencia incipiente de semillas de nanopartículas de Au promueve la formación de las vacancias de oxígeno^{57,44-48} las cuales a su vez sirven como sitios de nucleación para el crecimiento de las nanopartículas de oro.

Por otra parte, se observa que la reducción del soporte coincide a su vez con el incremento de la banda de CO₂ a la misma temperatura en la que la banda de Au^{δ+}-CO disminuye. El incremento en la banda de CO₂, se asocia al CO liberado al descomponerse la especie Au^{δ+}-CO, el cual provenía previamente de la descomponían del complejo de Au (III) y el aumento de su intensidad se debe a que el mismo CO reacciona con el oxígeno obtenido al formase la vacancia de O generando más CO₂, en la ya conocida reacción de oxidación de CO catalizada por NPs de oro soportadas sobre óxido de titanio.³⁵

4.2 Adsorción y desorción de CO

Se realizó el estudio *in situ* de la adsorción de CO sobre las AuNPs soportadas sobre TiO₂, para analizar cómo una variación del entorno químico afectaba a la respuesta plasmónica de las AuNPs. Para ello se llevaron a cabo experimentos de adsorción/desorción de CO por medio de DR-UV-Vis y DRIFTS.

4.2.1 Espectroscopia UV-visible: adsorción y desorción de CO

Al estudiar el efecto de la adsorción de CO sobre las NPs de oro soportadas sobre TiO₂, se observa un desplazamiento hacia el azul de en la posición de la banda de resonancia plasmónica de 522 a 513 nm, el cual se asocia con procesos de transferencia de carga entre la nanopartícula de Au y la molécula adsorbida.^{68,69}

El enlace C-O de la molécula de CO es sensible a la estructura electrónica y la geometría del sitio al que se adsorbe, así como, al ambiente químico y la fuerza de adsorción.^{§§70} La adsorción de moléculas de CO a superficies metálicas, se describen con base en la química de los carbonilos metálicos.⁷¹ El enlace que se forma entre el CO y los metales de

§§ La distancia de enlace entre el adsorbato forma y los centros activos del adsorbente, la energía necesaria para romper dicho enlace, la cual depende del tipo de interacción entre el adsorbato y el sitio en el adsorbente. Adsorción física o fisisorción que se debe a las fuerzas de Van der Waals, donde la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie; por tanto, es libre de trasladarse en la interfase. En cambio, en la adsorción química o quimisorción lo que ocurre es que el adsorbato forma enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente.

transición, presenta parcialmente un carácter de triple enlace, es decir, se genera un enlace sigma por la superposición del par de electrones no enlazantes del orbital híbrido sp del átomo de carbono con uno de los orbitales p vacíos del metal y un par de enlaces $\pi - \pi$ que surgen del traslape entre los orbitales d llenos del metal con los orbitales π de antienlace del carbono del CO. Con base en esta interacción interpretamos el efecto sobre la banda de resonancia plasmónica, como una transferencia de carga (densidad electrónica) de la molécula de CO a la NP. Cuando ocurre la adsorción de CO se forma un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones. El grado de intercambio y lo simétrico que sea dependen de ambos materiales involucrados. Hecho que se observa en las reacciones catalizadas por Au/TiO₂, donde la adsorción del reactivo en la superficie del catalizador crea un enlace químico que modifica la densidad electrónica alrededor de la molécula reactivo y la NPs, permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias.

Se ha demostrado que la interacción de las nanopartículas metálicas con moléculas adsorbidas, embebidas en el medio o en el soporte, puede inducir un amortiguamiento de la resonancia de los plasmones, al cual se le conoce como “amortiguamiento químico en la interfaz”. Esto ha sido explicado en base al traslado temporal de los electrones de la excitación de plasmones a niveles de energía adecuada de las moléculas unidas a la NPs Au.⁷² Borensztein et al.⁸¹ especifican que los tiempos de residencia de estos electrones deben ser lo suficientemente grandes (10^{-14} s) como para perturbar la coherencia de fase de la excitación colectiva, y por lo tanto ampliar la intensidad de la resonancia de plasmón.

En el caso de la molécula de CO, donde hay una interacción fuerte (formación de un enlace) entre el CO y el sitio de adsorción en la NPs de Au, observamos que la densidad electrónica permanece afectada en el tiempo, por el flujo constante del CO, cuando se hace pasar el flujo de N₂ para limpiar la superficie y la atmósfera o ambiente, el cambio en la banda de resonancia plasmónica es rápido y no se mantiene la misma intensidad pero si

a la misma longitud de onda del máximo de la banda, es decir, en los espectros de UV-Visible se aprecia un desplazamiento hacia el azul del máximo de la banda de RPS (522 a 513 nm) con la adsorción de CO a la superficie de las nanopartículas de oro y cuando se hace pasar flujo de N_2 para desorber el CO se observa un desplazamiento hacia el rojo de 514 a 523 nm (Fig. 32), indicando que en estas condiciones experimentales el corrimiento del plasmón es reversible. Pero el camino que parece seguir ambos procesos, es decir, la adsorción y desorción de CO no es similar.

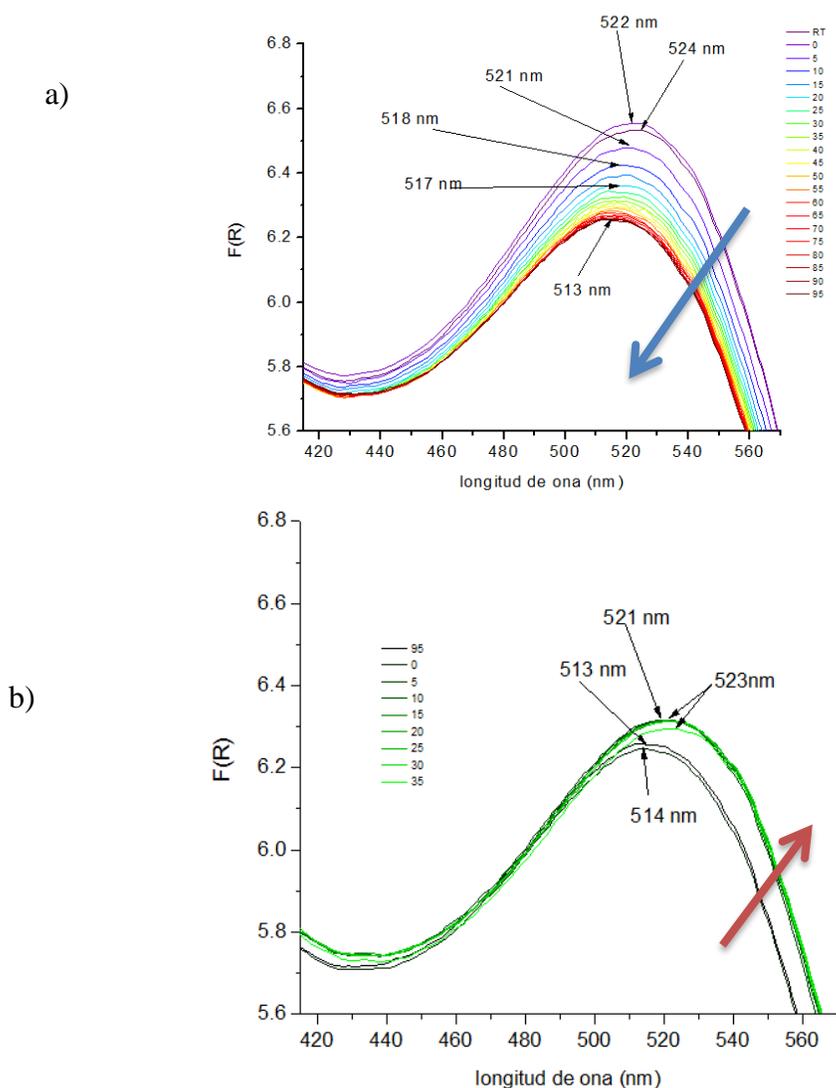


Figura 32. Espectros de UV-visible de la muestra Au/TiO₂ tratado en H₂/Ar a 300°C durante a) la adsorción y b) la desorción de CO. Para la adsorción se adquirieron espectros por 95 min y en el caso de la desorción por 35 min.

Para corroborar nuestras observaciones se realiza el mismo estudio en espectroscopia IR, siguiendo la misma metodología. Para identificar el tipo de sitios a los que se adsorbe la molécula de CO, ya que los datos de desplazamientos en la banda de resonancia de plasmón sólo los podemos asociar con la ganancia y la pérdida de densidad electrónica, con la adsorción y desorción de las moléculas de CO.

4.2.2 Espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (DRIFTS): adsorción y desorción de CO

El sistema Au/TiO₂, en comparación con otros óxidos metálicos, es uno de los más estudiados y a pesar de ello aún existe controversia para identificar cuáles son los factores que aumentan la actividad catalítica del sistema. La mayoría de los estudios realizados para comprender las propiedades del sistema Au/TiO₂ se realizan generalmente en el catalizador ya preparado. Una de las técnicas empleadas es la espectroscopia IR por medio de la cual es posible caracterizar los sitios de adsorción en la nanopartícula metálica, utilizando como molécula sonda al CO.⁷³ La frecuencia de vibración de estiramiento de $\nu(\text{C-O})$ es sensible a la fuerza del enlace que se forma en la superficie metálica y los soportes como el TiO₂ son transparentes en la región de estiramiento de C-O (usualmente entre 1700-2250 cm⁻¹).⁷⁴

Por lo tanto, se puede obtener información específica sobre el estado de oxidación y las propiedades electrofílicas de los sitios de Au accesibles a la adsorción. Adicionalmente, como la molécula de CO es un reactivo en muchas reacciones catalizadas por nanopartículas de Au, tales como la oxidación de CO y la reacción de desplazamiento del gas de agua, permitiendo así, proponer mecanismos para estas reacciones. A pesar que la adsorción de CO puede ser reactiva, es decir, puede ocurrir una transformación química del CO a carbonatos (CO₃²⁻) y formiatos (HCOO⁻).⁷⁵ Es interesante notar que el CO no interactúa fuertemente con metales como Cu, Ag y Au. Por esta razón, los estudios de la adsorción de CO y N₂ (la molécula isoelectrónica al CO) sobre metales de transición externa que proporcionan una visión crítica del proceso de adsorción molecular. Para las películas

de Au y Cu se reporta una adsorción química reversible de CO, con una entalpia de adsorción del orden de 36–39 kJ mol⁻¹,⁷⁶ por lo que se supone que la adsorción implica sólo pequeñas modificaciones a la estructura de los orbitales moleculares del adsorbato.

Para modelar la absorción de CO sobre el metal, se puede tratar a la molécula de CO como una unidad, donde sólo se consideren los orbitales frontera (el HOMO y el LUMO). En el CO, el orbital 5σ es el orbital molecular ocupado mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés, Highest Occupied Molecular Orbital) y el orbital 2π* de antienlace que es el orbital desocupado de menor energía (LUMO).⁷⁷ El CO es un aceptor π (ácido-π), debido a que tiene orbitales π* de simetría adecuada para el traslape con los orbitales d del metal, por lo que aun cuando son de alta energía pueden estabilizar los electrones que provienen de los orbitales d del metal.

La adsorción de CO sobre las nanopartículas metálicas, se asocia con el comportamiento que presentan los carbonilos metálicos.⁸ Las estructuras que puede adoptar el CO adsorbido sobre una nanopartícula, son similares a la forma en la que los grupos carbonilos se enlazan al metal. En los espectros vibracionales de los carbonilos metálicos la posición de las bandas de carbonilo depende principalmente del modo de enlace del CO (lineal o puente) y la densidad electrónica que está siendo retrodonada del metal al CO. La intensidad de la banda depende del número de CO presentes y de la simetría del complejo.



	CO libre	terminal	μ ²	μ ³
νCO (cm ⁻¹)	2143	2120-1850	1850-1720	1730-1500

Figura 33. Frecuencias para los diferentes tipos de carbonilos metálicos dependiendo el tipo de enlace que presentan.

Las diferencias en la frecuencia de vibración de estiramiento de $\nu(\text{C-O})$ de una molécula de CO adsorbida y una molécula de CO libre, resulta de dos contribuciones: 1) el enlace que se debe a la donación σ que se origina de la superposición entre los orbitales 5σ del átomo de C y el orbital de vacío del sitio metálico con la simetría adecuada, lo que implica una transferencia de carga de la molécula de CO (el par libre del CO) al centro metálico, con ello la posición de la banda se desplaza hacia el azul en comparación con la molécula de CO libre; 2) una retrodonación π con carácter enlazante, debido al traslape de dos orbitales d llenos del metal y un orbital $2\pi^*$ del CO, esta interacción introduce densidad de carga en el orbital de antienlace del CO y la fuerza del enlace C-O disminuye por lo tanto la frecuencia de $\nu(\text{C-O})$ se desplaza hacia el rojo.⁷⁸

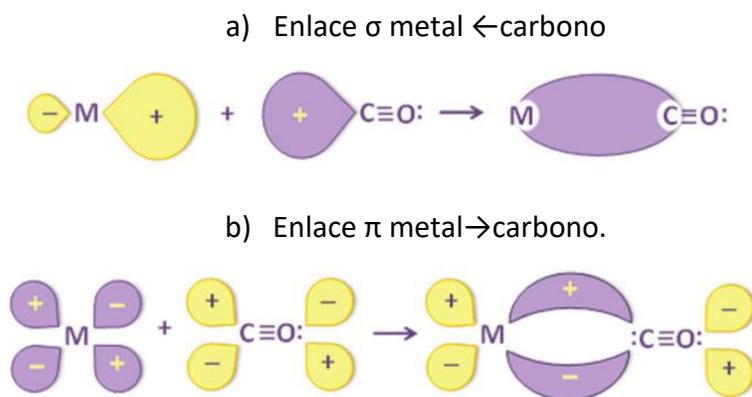


Figura 34. Enlace metal-CO a) formación de un enlace σ metal \leftarrow carbono y de un enlace π metal \rightarrow carbono. Los otros orbitales moleculares de CO son omitidos con la finalidad de que la imagen sea más clara, en violeta se muestran los orbitales llenos y en amarillo los orbitales vacíos. Imagen tonada de la referencia 51.

En el caso de adsorción de CO sobre películas metálicas, se ha observado que la adsorción se da preferencialmente sobre películas rugosas y átomos con un número de coordinación bajo, es decir, sobre defectos superficiales como escalones, bordes o defectos. Además, los experimentos se llevan a cabo a bajas presiones y la desorción se da a temperaturas menores a 20°C .

En el caso de adsorción de CO sobre nanopartículas metálicas se debe pensar como un caso aún más complejo, debido a que al efecto del tamaño de las nanopartículas metálicas y la interacción que presenta la nanopartícula con el soporte influyen de manera importante en los procesos de transferencia de carga como consecuencia la frecuencia de vibración del carbonilo es muy sensible a los efectos del medio ambiente.⁷⁹ Además, el caso de nanopartículas soportadas se ha observado que el CO se adsorbe preferencialmente sobre las nanopartículas y no sobre el soporte (la cual se observa bajas temperaturas (100 K) y con una presión parcial alta de CO).⁸⁰

En los espectros IR obtenidos durante la adsorción de CO sobre Au/TiO₂, se pueden identificar el tipo de sitios a los que se adsorben las moléculas de CO, ya que la frecuencia de la banda $\nu(\text{C-O})$ depende del tipo de sitios de adsorción, lo que se relaciona con su estado de oxidación, es decir a la densidad electrónica del sitio en la NPs, el cual depende de la interacción nanopartícula/soporte y molécula adsorbida/NPs/soporte.

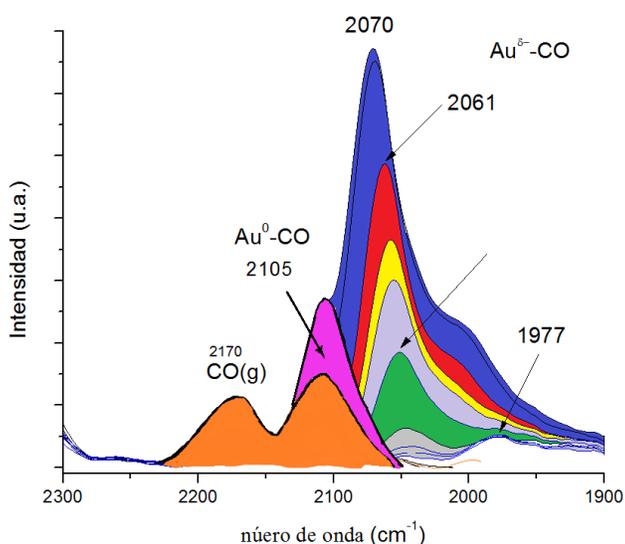


Figura 35. Esquema de la forma y frecuencia de las bandas esperadas para el espectro de IR de la adsorción de CO sobre NPs de Au soportadas en TiO₂

En la figura 35 se muestra un esquema de la asignación de las bandas, la cual se realizó con base en lo informado en la literatura, de los espectros obtenidos durante de adsorción de CO.

La adsorción de CO en la superficie de las nanopartículas se da principalmente en sitios con un número de coordinación menor al de átomos dentro de la NPS, como bordes y esquinas. En el espectro IR experimental de CO gaseoso observamos las dos bandas una en 2170 y 2110 cm^{-1} , que se caracterizan por ser anchas y de baja intensidad.²⁴ En los espectros obtenidos sólo observamos la primera banda en 2170 cm^{-1} , mientras que la banda en 2110 cm^{-1} se traslapa con la banda asignada a $\text{Au}^0\text{-CO}$, la forma de esta banda (la intensidad y ancho) es que lo hace posible distinguir ambas bandas (Fig. 34).

La frecuencia de vibración del carbonilo es altamente sensible al ambiente químico, cuando la banda se observa en un intervalo de frecuencias entre 2150-2190 cm^{-1} se asocia a especies de $\text{Au}^{\delta+}$, en 2100-2110 cm^{-1} se asigna a especies de Au^0 y entre 2085-1950 cm^{-1} se asocia a especies $\text{Au}^{\delta-}$. En el conjunto de espectros obtenidos (Fig. 35) sólo observamos los dos últimos tipos de bandas ($\text{Au}^0\text{-CO}$ y $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$).¹²

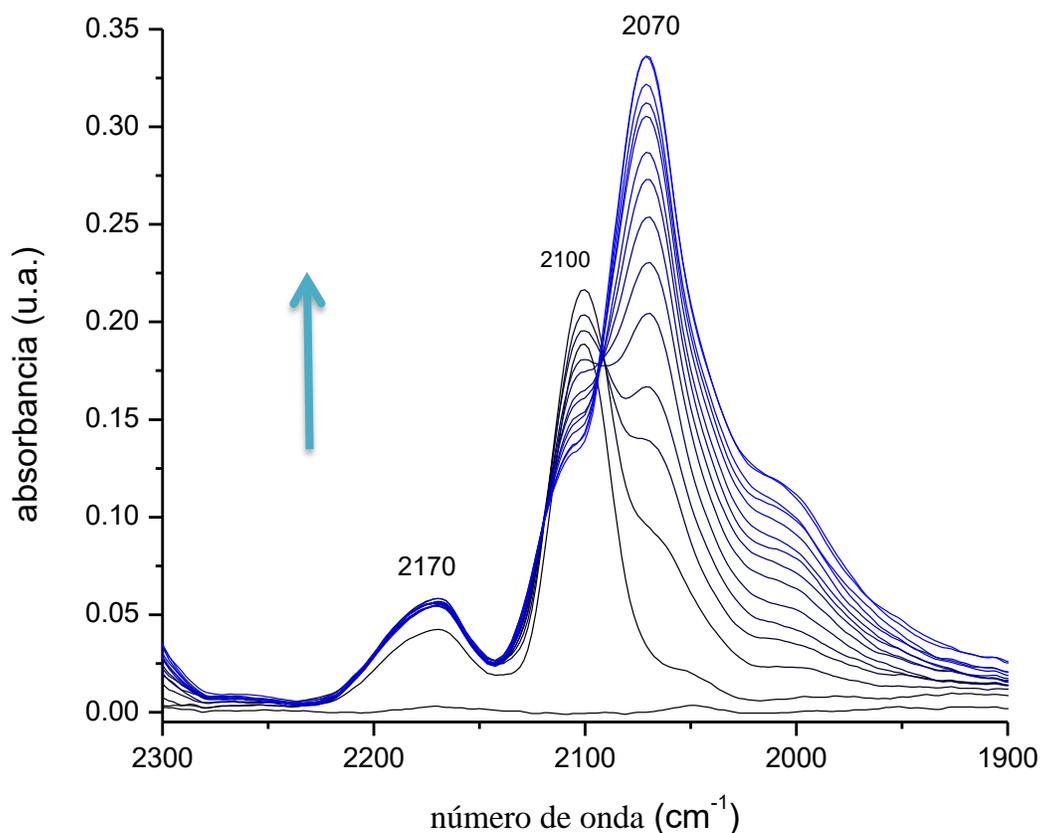


Figura 36. Espectros DRIFTS de la adsorción de CO de la muestra de Au/TiO_2 tratada en H_2/Ar .

Durante el proceso de adsorción, la primera banda que observamos es $\text{Au}^0\text{-CO}$ y conforme aumenta el tiempo de exposición al flujo de CO observamos la formación de la banda $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ que es una banda muy intensa. Entre ambas bandas hay un punto isobéptico, generalmente cuando una especie química se convierte en otra, las bandas de IR pasan a través de un punto isobéptico, este punto lo observamos a 2090 cm^{-1} . Por lo que suponemos, que hay una conversión de sitios $\text{Au}^0\text{-CO}$ en $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$, es decir, un equilibrio redox debido a una transferencia de carga, debido a la fuerte interacción entre la molécula de CO y el sitio de adsorción.

De acuerdo a la forma en la que se desarrollan las bandas, primero tenemos especies $\text{Au}^0\text{-CO}$ las cuales representan las moléculas de CO adsorbidas a los bordes de la NP (sitios de baja coordinación), los sitios $\text{Au}^{\delta-}$ pueden estar presentes en la NP antes de la adsorción, pueden ser sitios con carga negativa debido a la interacción de la NP con las vacancias de oxígeno del soporte esto lo asociamos con una pequeña banda en 2050 cm^{-1} en el primer espectro adquirido. Con el incremento de la densidad de sitios de adsorción, estos se hacen electronegativos debido al enriquecimiento de las NPs de oro con densidad electrónica debido a la transferencia de carga de $\text{Au}\leftarrow\text{CO}$. Cuando ocurre la adsorción de CO se forma un enlace químico y con ello un intercambio de electrones, la adsorción de las moléculas de CO en la superficie de las NPs modifica la densidad electrónica alrededor de CO/AuNPs/TiO_2 , permitiendo que se adsorban más moléculas de CO, propiciado que procesos (transferencias de carga, activación de los sitios adsorción) que normalmente no se producirían en otras circunstancias.

Por otro lado, la interacción entre las moléculas de CO adsorbidas a la superficie de la NP produce interacciones dipolo-dipolo y la retrodonación π , de tal forma que el coeficiente de extinción molar para estas especies es mayor que el esperado para especies $\text{Au}^0\text{-CO}$. Además, el ancho de la banda de $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ es mayor que el observado para $\text{Au}^0\text{-CO}$.

Con la transferencia de carga entre la molécula de CO y el sitio de adsorción en la NPs ($\text{Au} \leftarrow \text{CO}$) se producirá una elongación de la distancia C-O y el enlace CO se debilita, de tal forma que tenemos diferentes especies de $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ donde la densidad electrónica transferida se observará como un delta de carga distinto.

Al realizar la desorción del CO con flujo de N_2 , es posible distinguir otras bandas dentro de la banda asignada a $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ (Fig. 37). Además, es posible distinguir la estabilidad de las bandas observadas, por ejemplo, la banda de $\text{CO}_{(g)}$ ($\sim 2171 \text{ cm}^{-1}$) pierde intensidad rápidamente lo cual es de esperarse al cambiar el flujo de CO por el flujo de N_2 , la banda en 2100 cm^{-1} se asociada a especies de $\text{Au}^0\text{-CO}$ es una de las bandas que se conserva hasta al final del proceso de desorción, a pesar de ser menos intensa que la banda asociada a las especies de $\text{Au}^{\delta-}$.

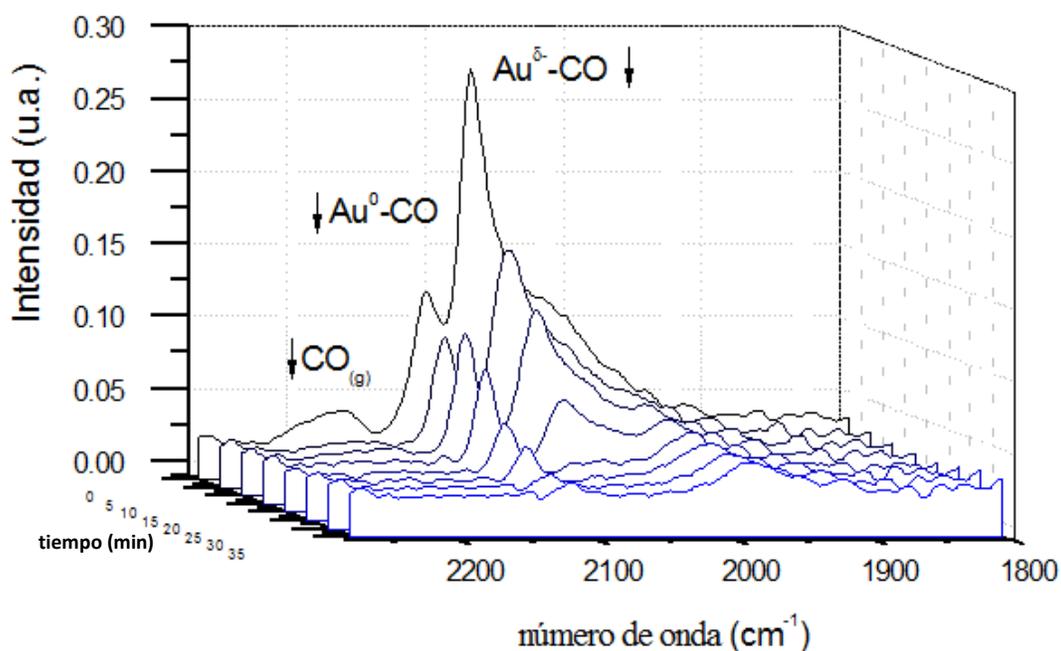


Figura 37. Espectros DRIFTS de la Desorción de CO de muestra de Au/TiO_2 tratadas en H_2/Ar .

La banda $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ está integrada por una banda en 2050 cm^{-1} y en 1977 cm^{-1} , estas bandas se deben a especies con un delta de carga diferente.⁸¹ El desplazamiento del máximo de la banda de $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ de 2070 cm^{-1} a 2050 cm^{-1} se debe a la disminución de la interacción dipolar entre las moléculas de CO adsorbidas, debido a la menor concentración de las moléculas de

CO durante el proceso de desorción. La banda en 1977 cm^{-1} la podemos asignar especies puenteadas al estar unidas más fuertemente a la superficie de la NP, por tanto, se conserva esta banda al final de la desorción. Bocuzzi y colaboradores⁸² proponen que las especies observadas en $1990\text{-}1940\text{ cm}^{-1}$ son moléculas de CO unidas de forma bidentada a Au o moléculas de CO unidas a especies de Au con un delta de carga negativa mayor, esta última asignación concuerda más con las frecuencias observadas para carbonilos metálicos, ya que para carbonilos lineales se han observado en un intervalo de $2120\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ y los enlaces tipo (μ^2) se esperan a menores frecuencias es decir en un intervalo de $1850\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$.⁸³ Aunque esta asignación es controversial, experimentalmente observamos que la banda en 1977 cm^{-1} se pierde al calentar la muestra a una temperatura de 50°C , por tanto, suponemos que se trata de una especie CO unido a un sitio de Au^δ con una mayor carga negativa es decir una mayor transferencia de carga, suponemos que no se trata de una especie puenteada ya que para romper un enlace doble se requiere mayor temperatura.

En resumen: 1) Los primeros sitios a ocupar con las moléculas de CO deben ser aquellos de un número de coordinación insatisfecho y aquellos que existen en la periferia entre la NP y el soporte los cuales deben ser iones Au^- (banda en 2050 cm^{-1}),⁸⁵⁻⁸⁷ debido a la interacción con defectos superficiales como vacancias de oxígeno; 2) durante el proceso de adsorción de CO primero se forma la banda asociada a especies $\text{Au}^0\text{-CO}$, con el aumento de la cantidad de moléculas de CO observamos un punto isobéptico entre las bandas $\text{Au}^0\text{-CO}$ y $\text{Au}^\delta\text{-CO}$ en 2090 cm^{-1} que nos indica que existe una transferencia de carga de moléculas de CO al sitio de adsorción formándose los sitios asociados a especies $\text{Au}^\delta\text{-CO}$,⁸⁵ 3) en el proceso de desorción con flujo de N_2 , la banda asociada a los sitios $\text{Au}^\delta\text{-CO}$ que se encontraba a una frecuencia de 2070 cm^{-1} se desplaza hacia el rojo 2050 cm^{-1} debido a la disminución de interacciones dipolo entre las moléculas de CO adsorbidas.⁸⁶ 4) la banda en 1977 cm^{-1} es muy estable en el proceso de desorción, lo que nos lleva a pensar, el efecto del enlace $\text{Au}^\delta\text{-CO}$ afecta el $\nu(\text{C-O})$ que se observa a una menor

frecuencia debido a que la densidad electrónica se desplaza hacia la enlace formado entre Au-C.

Estas observaciones concuerdan con el trabajo de Chakarova y colaboradores que consideran que los sitios cargados negativamente $\text{Au}^{\delta-}$ adsorben fuertemente la molécula de CO y forman diferentes carbonilos lineales observados 2080-1977 cm^{-1} , los cúmulos de oro cargados negativamente exhiben un carácter metálico fuerte, y se producen fuertes fenómenos de transferencia, que aumentan la retrodonación entre el sitio de adsorción sobre la NP y los orbitales $2\pi^*$ del CO adsorbido, el enlace C-O se debilita por efecto de la unión M-CO, por lo que su frecuencia se observa a menor número de onda .

4.2.3 Correlación entre los datos de UV-Visible e IR de la adsorción y desorción de CO

Al correlacionar la información obtenida mediante DRIFTS con los desplazamientos observados en la banda de RPSL por UV-visible durante el proceso de adsorción y desorción de CO, se puede dilucidar como es la interacción entre la nanopartícula/soporte y la molécula adsorbida (CO).

En primer lugar, la adsorción de las moléculas de CO se da en sitios de baja coordinación que son los sitios preferenciales (reactivos), lo que concuerda con la formación de la banda $\text{Au}^0\text{-CO}$ en los primeros minutos de flujo de CO y un corrimiento en al azul de la banda de resonancia plasmónica. El CO se adsorberá a los sitios de baja coordinación en la nanopartícula de oro, con el aumento de moléculas de CO adsorbidas, en estos sitios se iniciará la transferencia de carga entre de la molécula de CO y el sitio de Au por la formación del enlace Au-C.

La distribución de carga local entre los sitios en la superficie de la nanopartícula, dependerá del efecto sobre carga global que incluye la interacción electrónica entre el soporte y la nanopartícula. Este efecto se observa directamente en la formación de los sitios $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ en el primer espectro adquirido ya que estos sitios se deben a átomos de Au

interaccionado con las vacancias en el soporte, posteriormente el incremento de las moléculas de CO en la superficie de la nanopartícula provoca la formación de la banda Au^δ-CO entre 2070-1900 cm⁻¹, este efecto se refleja en los espectros UV-visible mediante el desplazamiento hacia el azul de la banda de resonancia plasmónica de las nanoestructuras de oro, así como la disminución de la intensidad de la banda. Es decir, el un desplazamiento hacia el azul del máximo de absorción, sugiere que los enlaces formados en la superficie Au-C con entre la NP y las moléculas CO, aumentan la cantidad de energía necesaria para desplazar la densidad electrónica de la NP de Au.

Ambos efectos se deben a que la adsorción de CO a la superficie de la nanopartícula de oro, la oscilación de los electrones en la NP es diferente, debido principalmente a una mayor densidad electrónica por transferencia de carga del CO a la NP. Los electrones están sujetos a la superficie de la NP y al enlace formado entre Au-CO, por lo que tienen menor libertad de movimiento.

El uso de una atmósfera reductora empleada durante el tratamiento térmico de las nanopartículas influye directamente con el proceso de adsorción, ya que la interacción entre el soporte y la NP es mayor debido a la formación de vacancias de oxígeno, de tal modo que el soporte también interviene en la transferencia de carga entre la molécula de CO y los sitios de adsorción sobre la superficie de la NPs.

Capítulo 5. Conclusiones

Estudiamos la composición del complejo de Au(III), por medio de espectroscopía UV-visible e IR y análisis termogravimétrico, los cuales confirman que la composición del complejo Au(III) es $[Au(CO(NH_2)_2)_x(NCO)_y(OH)_z]$ donde la urea, el ion isocianato y los grupos hidroxilos forman parte de la estructura del complejo.

Los estudios *in situ* del tratamiento térmico de AuPr/TiO₂ realizados en las técnicas espectroscópicas IR y UV-visible, presentan una correlación en las respuestas obtenidas por el sistema, es decir, la banda de RPS en el caso de espectroscopia UV-visible, las especies observadas por espectroscopia IR caracterizadas por su la frecuencia de enlace. Todas estas, a su vez coinciden con las temperaturas a la cuales ocurren las pérdidas de masa en los análisis de TGA. Además, se determinó que la descomposición de $[Au(CO(NH_2)_2)_x(NCO)_y(OH)_z]$ ocurre a menor temperatura en la atmósfera de H₂ que en la N₂.

Con ello se determinó que el proceso de formación de las nanopartículas de oro se deriva de una serie de reacciones concatenadas en las cuales participan el precursor de Au(III), la atmósfera de tratamiento térmico y el soporte. La formación de las NPs de Au sobre la superficie del dióxido de titanio durante el tratamiento térmico de AuPr/TiO₂, se ve favorecida por la presencia de la atmósfera reductora (H₂), la cual también reduce el soporte (formación de vacancias de oxígeno) y favorece descomposición de AuPr (la reducción de Au(III) a Au(0)).

Estudiamos la adsorción de CO a la superficie de la NP, en la que una transferencia de carga entre la molécula adsorbida y el metal, que se confirma por medio de los estudios DRIFTS, donde se observa un punto isobéptico (2090 cm⁻¹) entre las bandas Au⁰-CO en Au^{δ-}-CO, que se asocia a la conversión de una especie a otra por transferencia de carga modificando el delta de carga de oro asociado al sitio de adsorción, por tanto, se modifica la fuerza del enlace C-O. Estas observaciones se asocian con los desplazamientos

observados de la banda RPS en los espectros UV-visible, donde la banda del plasmón se desplaza hacia el azul cuando se adsorben las moléculas de CO y hacia el rojo cuando se limpia la superficie con flujo de N₂.

Apéndice A

Valores obtenidos para el cálculo del valor del *band gap* óptico de la TiO₂ por medio de la ecuación de Tauc

Determinación del valor de *band gap* óptico del TiO₂, durante el tratamiento térmico del TiO₂ en atmosfera de H₂/Ar a 300°C con una rampa de 2°C por minuto.

b	m	R	Eg	Temperatura
-41.43143	13.31866	0.99903	3.26	20
-38.99844	12.63071	0.9972	3.26	30
-38.54095	12.51156	0.99629	3.27	40
-39.16578	12.70513	0.99705	3.27	50
-35.91369	11.78976	0.99165	3.26	60
-40.72371	13.18987	0.99795	3.25	70
-40.00369	13.01124	0.99701	3.25	80
-38.54322	12.61012	0.99534	3.24	90
-42.8846	13.87358	0.99841	3.25	100
-40.60004	13.23518	0.99714	3.25	110
-42.17907	13.70398	0.99842	3.26	120
-40.78289	13.32123	0.99712	3.25	130
-41.82107	13.63546	0.9981	3.25	140
-41.67471	13.61199	0.99781	3.24	150
-42.55962	13.86545	0.99825	3.24	160
-43.80376	14.23577	0.99838	3.23	170
-42.5711	13.9185	0.99795	3.22	180
-43.39722	14.17717	0.99852	3.23	190
-44.95685	14.63983	0.99922	3.22	200
-43.55896	14.2566	0.9985	3.22	210
-40.94534	13.53156	0.99694	3.21	220
-42.52836	14.00551	0.99778	3.20	230
-45.75058	14.94598	0.99841	3.20	240
-43.62457	14.35475	0.99786	3.20	250
-43.45969	14.32604	0.99756	3.19	260
-44.92434	14.76674	0.9984	3.19	270
-43.73638	14.44716	0.99755	3.20	280
-44.43522	14.6659	0.99725	3.20	290
-46.66163	15.32528	0.9983	3.18	300
-44.49209	14.7051	0.99815	3.19	300
-43.48614	14.41495	0.99782	3.19	300

-45.72434	15.05712	0.99805	3.18	300
-42.69021	14.1852	0.99735	3.18	300
-45.76365	15.06865	0.99792	3.18	300
-43.91445	14.53764	0.99796	3.19	300
-44.06035	14.57832	0.99756	3.18	300
-44.0045	14.56208	0.99798	3.19	300
-44.12939	14.6009	0.99817	3.19	300
-44.81113	14.79594	0.99846	3.18	300
-43.97849	14.55613	0.998	3.18	300
-42.99975	14.06975	0.99849	3.19	300
-42.40686	13.78748	0.99793	3.19	RT
-43.06062	13.92386	0.99834	3.22	RT
-42.70117	13.79516	0.99833	3.24	RT
-42.45136	13.7129	0.99851	3.24	RT
-44.20375	14.21559	0.99893	3.25	flujo N2
-41.75723	13.51284	0.99705	3.24	RT
-45.65593	14.62121	0.99906	3.26	RT

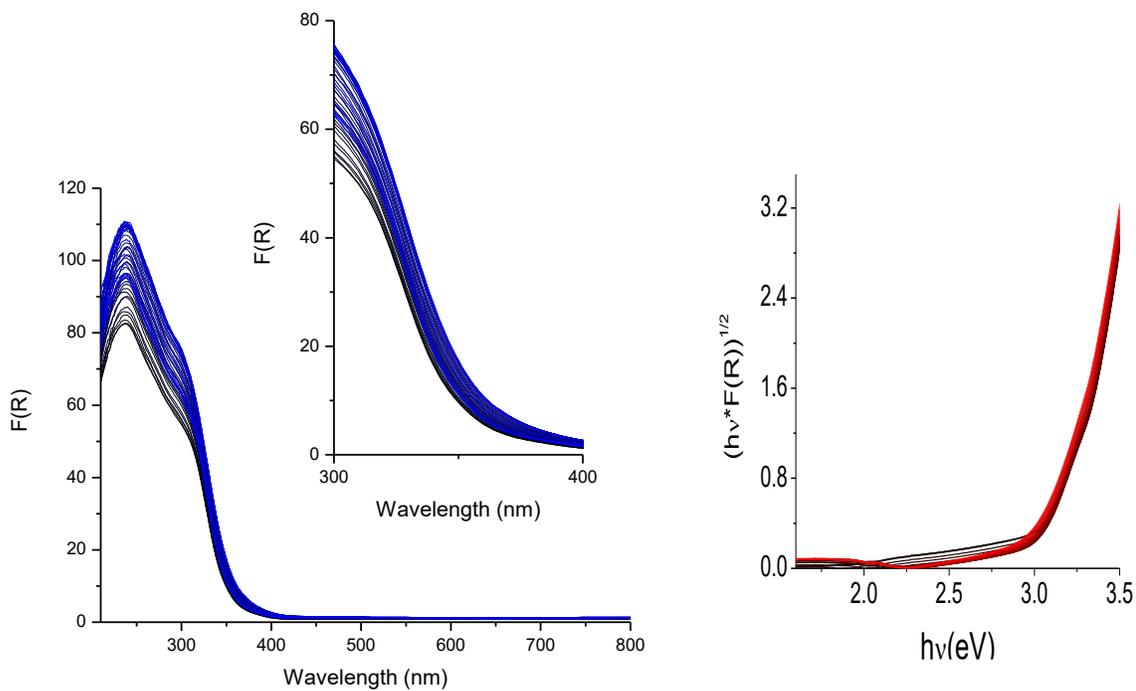


Figura 38. Espectros UV-visible de TiO₂ durante el tratamiento térmico del TiO₂ en atmosfera de H₂/Ar a 300°C con una rampa de 2°C por minuto

b	m	R	Eg	Temperatura
-30.42195	9.72728	0.99849	3.12	20
-31.2007	9.94711	0.99833	3.13	30
-30.98327	9.88351	0.99895	3.13	40
-30.36419	9.70662	0.99879	3.125	50
-30.18634	9.65053	0.99838	3.12	60
-30.27403	9.68059	0.99834	3.12	70
-30.19514	9.66367	0.99846	3.12	80
-30.79209	9.8409	0.99879	3.12	90
-30.89837	9.87803	0.99896	3.12	100
-30.19288	9.68449	0.99846	3.11	110
-28.61385	9.23873	0.99697	3.09	120
-30.05357	9.65735	0.99827	3.11	130
-30.36348	9.75387	0.99832	3.11	140
-29.60235	9.54665	0.99805	3.10	150
-29.72169	9.6165	0.99825	3.09	160
-26.15001	8.6569	0.99654	3.02	170
-26.67492	8.85453	0.99737	3.01	180
-25.86476	8.64361	0.99776	2.99	190
-25.01165	8.40971	0.99646	2.97	200
-25.14593	8.45684	0.99617	2.97	210
-25.36996	8.52753	0.99696	2.97	220
-24.11708	8.17911	0.99536	2.94	230
-23.12288	7.90079	0.99433	2.92	240
-23.6296	8.05314	0.99531	2.93	250
-24.0013	8.16622	0.99558	2.93	260
-25.84382	8.70025	0.99509	2.97	270
-26.69339	8.94989	0.99567	2.98	280
-26.42934	8.88102	0.99593	2.97	290
-25.03679	8.49107	0.99392	2.94	300
-25.05837	8.50281	0.99682	2.94	300
-24.94779	8.47878	0.99627	2.94	300
-24.86051	8.46134	0.99583	2.93	300
-24.00809	8.22605	0.99645	2.91	300
-24.98425	8.50763	0.99653	2.93	300
-25.50304	8.6573	0.99668	2.94	300
-25.79692	8.74146	0.99678	2.95	300
-25.41716	8.63355	0.9968	2.94	300
-24.97517	8.50825	0.9966	2.93	300
-24.54737	8.38755	0.99575	2.92	300
-24.00987	8.23267	0.99546	2.91	300

-25.39189	8.62888	0.99677	2.94	300
-25.14239	8.55864	0.99644	2.93	RT
-24.93764	8.50003	0.99612	2.93	RT
-24.08524	8.25764	0.99571	2.99	RT
-25.10188	8.54713	0.99627	2.98	RT
-25.50787	8.66406	0.99741	2.97	flujo N2
-24.48989	8.37401	0.99594	2.98	RT
-22.84634	7.77496	0.99519	2.98	RT

Determinación del valor de band gap óptico del TiO₂, durante el tratamiento térmico del sistema Au/TiO₂ al 4% en peso tratada a 300°C en H₂/Ar, con una rampa de 2°C por minuto.

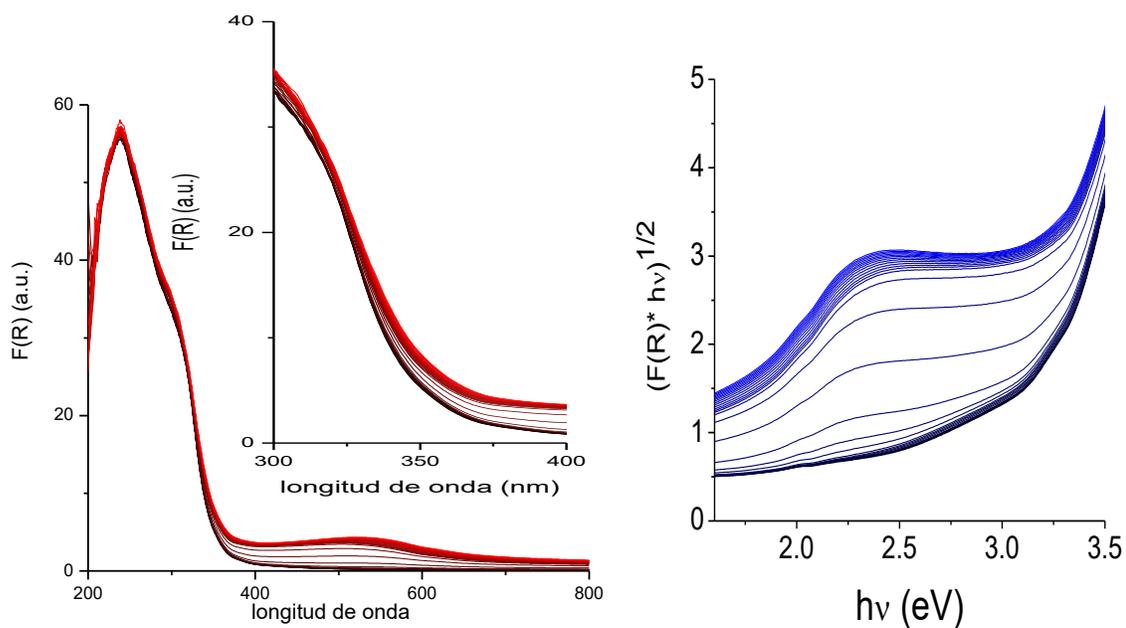


Figura 30. Espectros UV-visible obtenidos durante el tratamiento térmico del TiO₂ en atmosfera de H₂/AR a 300°C con una rampa de 2°C por minuto

Apéndice B

Se determinó por medio de espectroscopia UV-visible como ocurre la desprotonación de una disolución de HAuCl_4 y como se sustituyen los iones Cl^- por urea en la mezcla HAuCl_4 -urea (a 70°C y de RT a 70°C).

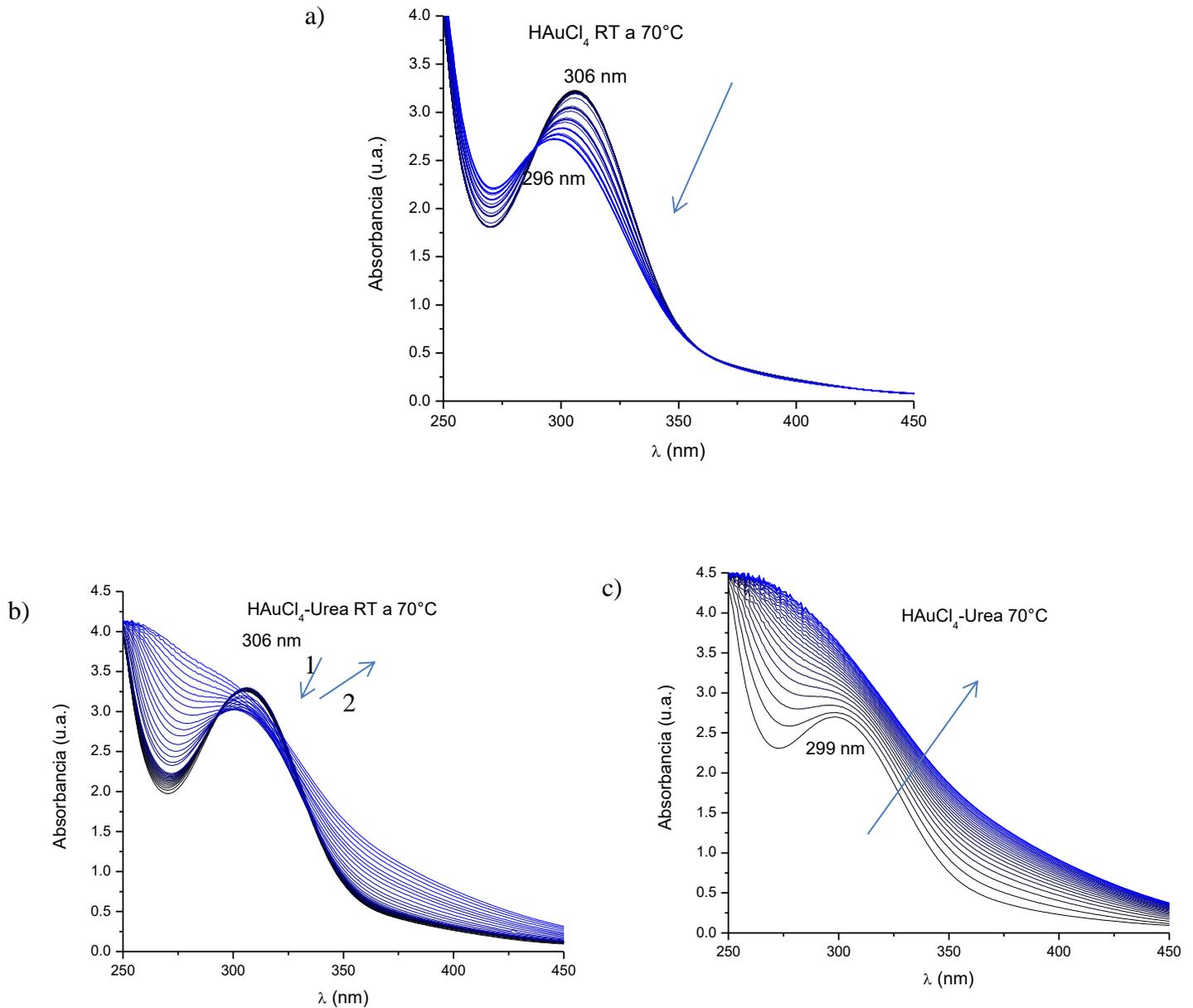


Figura 31. Espectros UV-visible de una disolución de HAuCl_4 : a) estudio de la desprotonación de la solución de HAuCl_4 , b) la mezcla HAuCl_4 -urea a 70°C y c) de RT a 70°C .

Apéndice C

El oro es un metal inerte y un mal catalizador, pero cuando su tamaño disminuye a unos cuantos nanómetros y/o se encuentra soportado en óxidos metálicos, es posible que catalice reacciones como la oxidación de hidrocarburos, la conversión de NO_x, la reacción de desplazamiento del gas de agua, y otras relativas a la química fina⁸⁴.

Las nanopartículas de oro hasta hace algunas décadas habían sido estudiadas más por sus propiedades ópticas que por su reactividad química. A principios del siglo XX se desarrollaron algunas investigaciones de la actividad catalítica del oro, principalmente en superficies, como rejillas de oro⁸⁵ o películas delgadas,⁸⁶ donde observaron que el oro catalizaba la oxidación de hidrógeno, pero no con buenos rendimientos. Especialmente, debido a que el hidrógeno y oxígeno no se adsorben en un grado significativo al oro.

El desarrollo de catalizadores basados en nanopartículas metálicas soportadas sobre óxidos metálicos, ha permitido diseñar catalizadores efectivos y con una mayor selectividad, obteniendo así mejores rendimientos en condiciones de reacción suaves.⁸⁷

Las nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio, han mostrado ser buenos catalizadores para varias reacciones de oxidación y reducción. Algunos ejemplos de dichas reacciones son: la reacción del desplazamiento del gas de agua (water-gas shift), la oxidación selectiva de propeno a óxido de propeno, además de otras reacciones relacionadas con el abatimiento de la contaminación del aire tales como la reducción de N₂O y de NO_x,³ la oxidación de CO,⁸⁸ la descomposición de ozono y otras de interés industrial como la oxidación completa de hidrocarburos, hidrogenación selectiva de acetileno (o butadieno), y la hidroclicación de etino a cloruro de vinilo, entre otras.⁴⁻⁵

Existen varios métodos de síntesis de nanopartículas de oro soportadas sobre óxido metálicos, los empleados generalmente son: impregnación, coprecipitación, depósito-precipitación, absorción catiónica, sputtering, etc.⁸⁹ No es el objetivo de estas tesis

enfocarnos en estos, como en cualquier investigación, la elección del método de síntesis dependerá de lo que se pretenda obtener y los recursos que se tengan.⁹⁰

Los óxidos metálicos que se han empleado como soportes se clasifican como reducibles (Fe_2O_3 , TiO_2 , Co_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2) y no reducibles (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO).⁹¹

Varios estudios han demostrado que el soporte tiene efectos importantes sobre la actividad catalítica de las nanopartículas de oro, ya que el tipo de soporte afecta de manera directa el tamaño de partícula, la estabilidad de las NPs durante el proceso de activación, así como, durante la reacción catalítica.⁹² Además, se cree que participa en el mecanismo de activación de algunas las reacciones catalíticas como reservorio de moléculas de oxígeno.^{93,}

La mayoría de las investigaciones realizadas en esta área se han llevado a cabo sobre el catalizador ya activado, es decir, ya listo para usarse, pero pocos han sido los estudios realizados durante la formación de las nanopartículas de oro sobre el soporte.⁹⁴ Llevar a cabo estudios durante la formación de las nanopartículas puede ayudar a entender la interacción metal/soporte, factor que determina la estabilidad y eficiencia del catalizador. Haruta y colaboradores fueron los que iniciaron el estudio de partículas de oro soportadas en TiO_2 , como catalizador de la oxidación de CO, a partir de éste momento se han desarrollado múltiples investigaciones teóricas y experimentales, para entender dicho fenómeno y encontrar las condiciones adecuadas en las cuales el sistema sea eficiente y estable.

La disminución del tamaño de los materiales se asocia directamente con la alta actividad catalítica de nanopartículas de oro soportadas. Sin embargo, aún es tema de discusión, la localización de los sitios activos, la naturaleza y el tipo interacción que ocurre entre las especies y los procesos de transferencia de carga.

Es importante tomar en cuenta que las variables que intervienen en este sistema catalítico participan juntas y en sinergia, por lo que es difícil distinguir el papel que juega cada una de ellas.

La influencia del tamaño de partícula sobre las propiedades físicas y químicas de los materiales cambian cuando sus tamaños son menores o comparables con alguna longitud crítica de un fenómeno físico,⁹⁵ por ejemplo cuando las partículas de oro tienen un tamaño menor a su longitud de recorrido libre medio (50 nm), cambia la forma en la que éstas dispersan la luz, ya que ahora dependerá principalmente de la superficie.

Otro efecto debido a la disminución del tamaño es el aumento de la fracción de átomos en la superficie, éstos vibran con mayor libertad, y como consecuencia la temperatura de fusión disminuye y la movilidad de los átomos de superficie se eleva.¹ Además, los átomos en la superficie exhiben valencias insaturadas, es decir, tienen incompletas sus esferas de coordinación, estos sitios son extremadamente reactivos.²

Otro punto importante es cómo cambia su estructura electrónica con la disminución de tamaño la superposición de los orbitales atómicos disminuye a medida que el número promedio de enlaces entre los átomos es menor, así, la estructura de bandas se debilita, y los átomos de la superficie, en particular, empiezan a comportarse más como individuos que como miembros del club.¹ Con respecto a las nanopartículas soportadas, una fracción mayor de átomos entra en contacto con el soporte, y la longitud del perímetro por unidad de masa aumenta.

Otra consecuencia de la disminución de tamaño es la transición de metal a semiconductor, la cual ocurre cuando las bandas electrónicas no se pueden formar, se genera una banda gap en el material.

En un principio las investigaciones se enfocaron en obtener tamaños de partícula menores a 5 nm y lograr una alta dispersión de éstas sobre el soporte. Pero estos dos factores dependen del método de síntesis, tipo de soporte, temperatura y atmósfera de activación.

Efectos del tamaño sobre la actividad catalítica

Se ha demostrado que con tamaños de partícula menores a 5 nm se obtiene una mayor actividad del catalizador Au/TiO₂ en la oxidación de CO, pero la actividad catalítica también depende de la alta dispersión de las partículas de oro sobre el soporte, y la dispersión y el tamaño de las partículas depende éste ha sido explicado por efectos de confinamiento cuántico, una alta actividad de los átomos de Au con baja coordinación en bordes o esquinas⁹⁶, o el aumento en el perímetro de la interface entre las NPs de Au y el soporte⁹⁷.

Otro parámetro importante son las especies activas durante la catálisis, se ha propuesto que NPs de oro metálico muy pequeñas sean las que activan la oxidación de CO, otros investigadores proponen especies iónicas de Au o parcialmente cargado. La naturaleza de los sitios activos están determinada por el tamaño de la partícula, siempre existe una interdependencia entre los parámetros individuales en los fenómenos de catálisis.

El soporte tiene efectos importantes sobre los catalizadores de Au, numerosos estudios lo han demostrado, pero la naturaleza exacta de este efecto aun es una pregunta abierta, ya que se ha realizado la síntesis de NPs de Au sobre distintos tipos de óxidos metálicos, reducibles y no reducibles (inertes). A los óxidos reducibles se les atribuye la propiedad de activar la catálisis mediante la formación de vacancias de oxígeno,⁹⁸ que se producen cerca de las NPs de Au. Además el tipo de soporte puede afectar indirectamente la formación de las nanopartículas (forma y tamaño) durante el proceso de síntesis⁹⁹ y activación,¹⁰⁰ por las interacciones entre el soporte y metal.

Enfocándonos en estos puntos es posible entender cómo funciona el sistema Au/TiO₂ y las moléculas adsorbidas a este, para llevar a cabo la catálisis de oxidación de CO, entre otras.

Ésta principalmente por ser una de las reacciones más estudiadas, que se lleva a temperaturas bajas y se puede seguir la adsorción de CO por diferentes técnicas espectroscópicas.

Se han desarrollado diferentes métodos de síntesis de nanopartículas de Au soportadas tales como: impregnación, coprecipitación, depósito-precipitación, absorción catiónica, sputtering, etc. No es el objetivo de estas tesis enfocarnos en estos, como en cualquier investigación, la elección de un método de síntesis dependerá de lo que se busque obtener y los recursos que se tengan¹⁰¹.

Al mismo tiempo, una fracción mayor de átomos entra en contacto con el soporte, y la longitud del perímetro por unidad de masa de los metales aumenta.

Para poder obtener bajas concentraciones de COV's en las salidas de los gases de industrias y/o automóviles es necesaria la destrucción de los mismos por medio de una combustión catalítica. Por una parte los metales nobles (Pt, Pd Rh) soportados y por el otro lado óxidos de metales de transición (óxidos de cobalto, cromo o manganeso) son las dos opciones para contar con catalizadores activos en la oxidación total de COV's.

Los catalizadores basados en oro han sido recientemente probados en reacciones de oxidación total de COV's usando compuestos de prueba (hidrocarburos saturados e insaturados), teniendo o presentando resultados prometedores, como lo son: Au/Fe₂O₃ en la oxidación total de 2-propanol, metanol, etanol, acetona y tolueno, Au/Al₂O₃ en la oxidación total de n-hexano, benceno y 2-propanol y Au/CeO₂ en la oxidación total de propeno. Las propiedades catalíticas del oro en estas oxidaciones han sido explicadas por la capacidad de pequeñas partículas de oro de incrementar la movilidad de los oxígenos en la red de Fe₂O₃, y en el caso de catalizadores Au/CeO₂, el oro debilita los enlaces Ce-O en la superficie adyacentes a una nanopartícula de oro, llevando a cabo la activación del oxígeno.

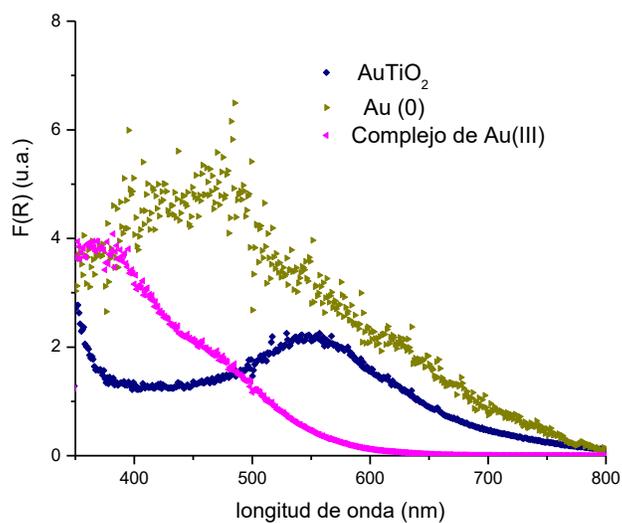


Figura 32. Espectros UV-visible del complejo $[\text{Au}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_x(\text{NCO})_y(\text{OH})_z]$, el Au(0) obtenido a partir de la descomposición térmica del complejo de $[\text{Au}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_x(\text{NCO})_y(\text{OH})_z]$ y el compuesto Au/TiO_2 .

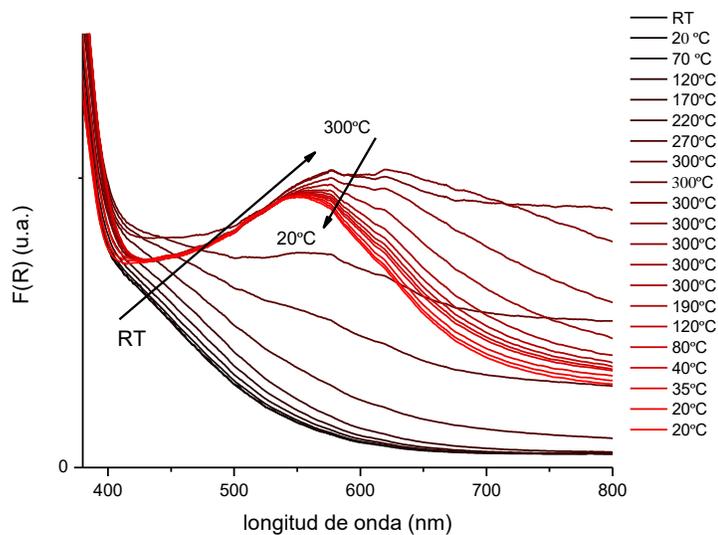


Figura 33. Espectros UV-visible de la mezcla mecánica del complejo $[\text{Au}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_x(\text{NCO})_y(\text{OH})_z]$ con TiO_2 , tratamiento térmico in situ a 300 °C con H_2/Ar .

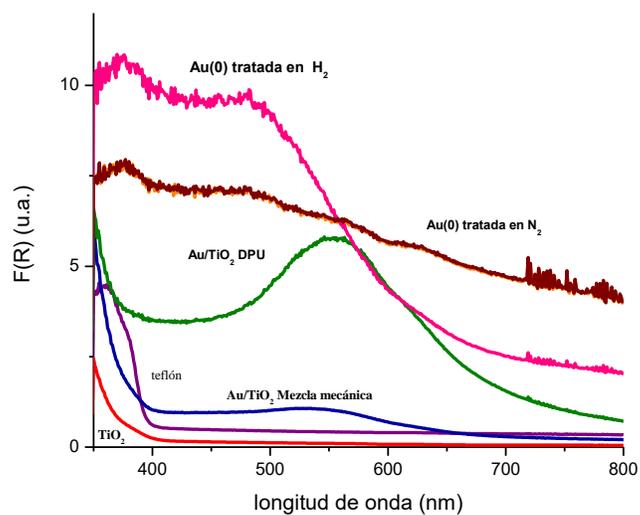


Figura 34. Espectros UV-visible de la mezcla mecánica del complejo $[Au(CO(NH_2)_2)_x(NCO)_y(OH)_z]$ con TiO_2 , tratamiento térmico in situ a $300^\circ C$ con H_2/Ar .

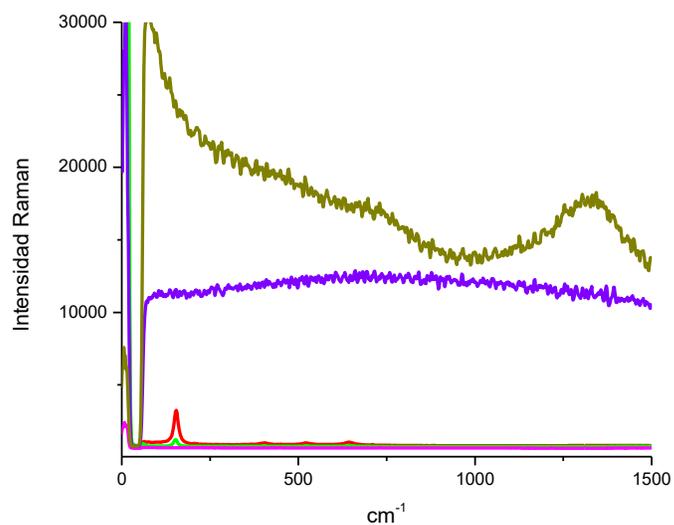


Figura 35. Espectros Raman de la mezcla mecánica del complejo $[Au(CO(NH_2)_2)_x(NCO)_y(OH)_z]$ con TiO_2 , tratamiento térmico in situ a $300^\circ C$ con H_2/Ar y Au/TiO_2 .

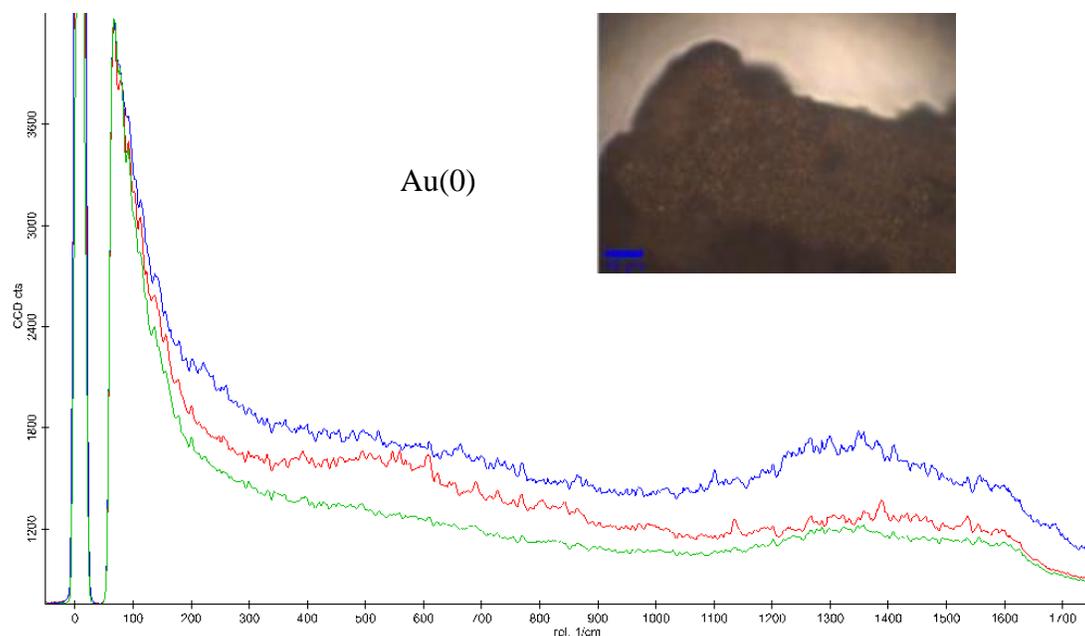


Figura 33. Espectros UV-visible de Au(0) obtenido a partir del tratamiento térmico in situ a 300°C con H₂/Ar del complejo [Au(CO(NH₂)₂)_x(NCO)_y(OH)_z].

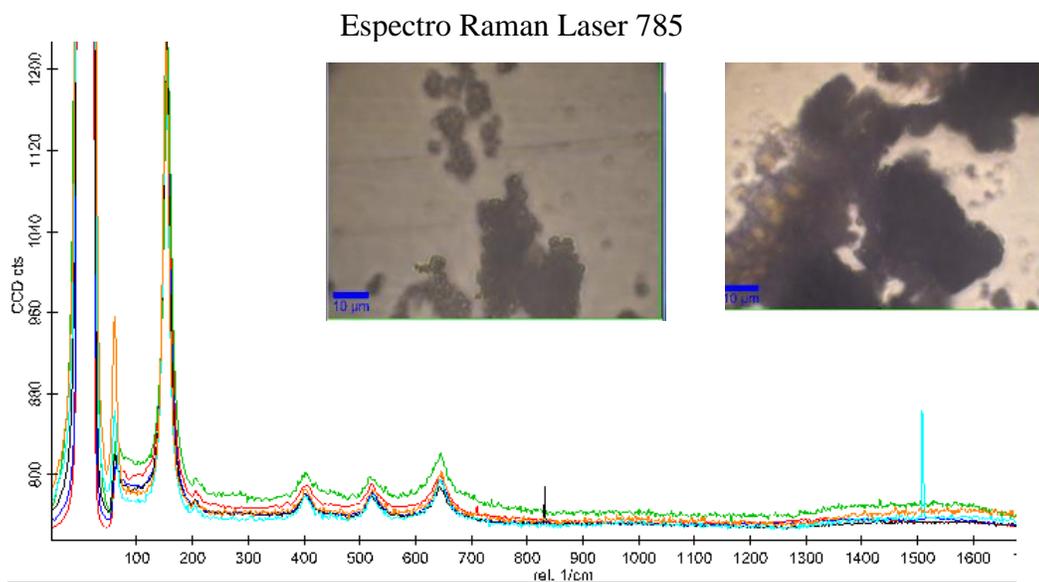


Figura 34. Espectros Raman de la mezcla mecánica del complejo [Au(CO(NH₂)₂)_x(NCO)_y(OH)_z con TiO₂, tratamiento térmico in situ a 300°C con H₂/Ar.

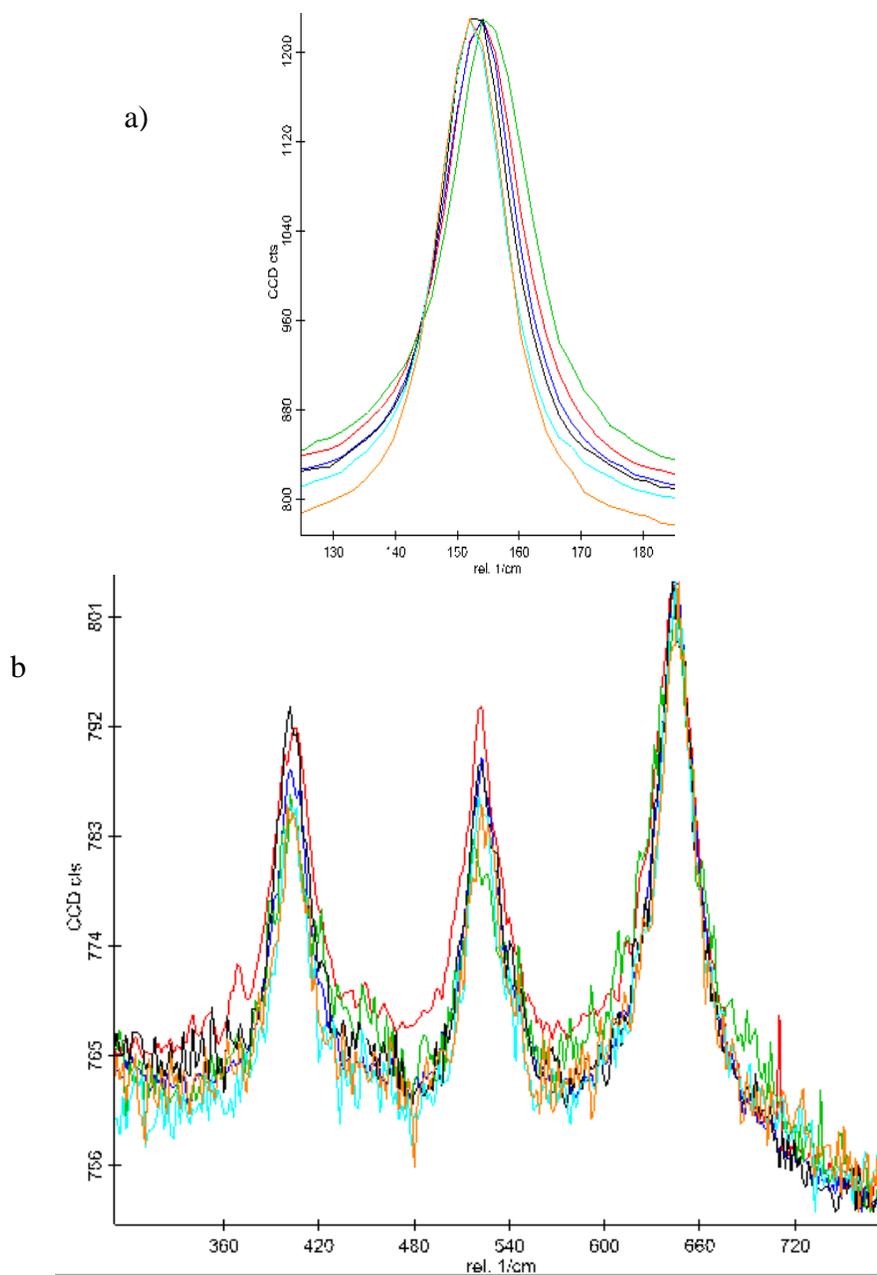


Figura 35. Espectros Raman de la mezcla mecánica del complejo $[\text{Au}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_x(\text{NCO})_y(\text{OH})_z]$ con TiO_2 , tratamiento térmico in situ a 300°C con H_2/Ar , a) pico en 145 cm^{-1} modo B_{1g} y b) intervalo de $350\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ modos B_{1g} , $\text{A}_{1g} + \text{B}_{1g}$ y E_g .

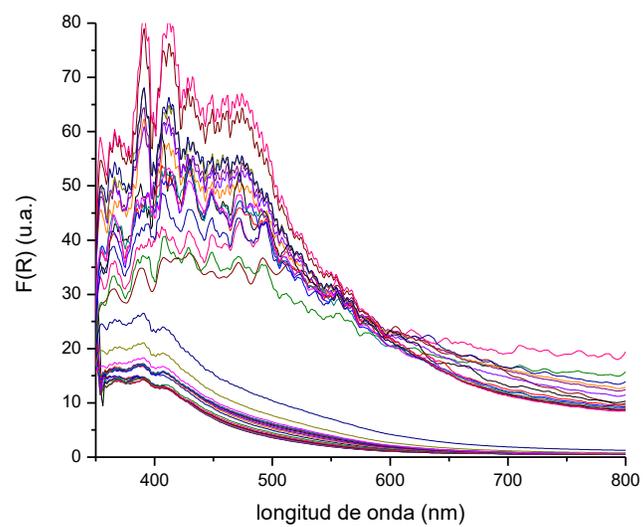


Figura 36. Espectros UV-visible del tratamiento térmico in situ a 300°C con H₂/Ar complejo $[\text{Au}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_x(\text{NCO})_y(\text{OH})_z]$.

Referencias

-
- ¹ Naya, S. I., Inoue, A., Tada, H.; Visible-light activity enhancement of gold-nanoparticle-loaded titanium(IV) dioxide by preferential excitation of localized surface plasmon resonance; *Chem. Phys. Chem.*, 2011, 12(15), 2719–2723.
- ² Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications, *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41(12), 7–9.
- ³ Corti, C. W., Holliday, R. J., Thompson, D. T.; Commercial aspects of gold catalysis, *Applied Catalysis A: General*, 2005, 291(1–2), 253–261.
- ⁴ Carriedo, G. A. “La química inorgánica en reacciones”, 1ra. Ed. España, Edit. Síntesis; 2014, págs. 483-494.
- ⁵ Gimeno, M. C.; Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal interactions and Applications. 2008, Ed. W. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, *Weinheim*. pp:1-63
- ⁶ Bond, G. C.; Gold: A Relatively New Catalyst *. *Gold Bulletin*, 2001, 34, 117–119.
- ⁷ Meyer, R., Lemire, C., Shaikhutdinov, S. K., Freund, H.-J.; Surface Chemistry of Catalysis by Gold *. *Gold Bulletin*, 2004, 37(1–2), 72–124.
- ⁸ Bond, G., Louis, C., Thompson, D.; “Catalysis by gold.” Ed. G. J. Hutchings, *Gold Bulletin*, 2006. Vol. 6, pp 27-28
- ⁹ Bond, G. C.; Sermon, P. A.; Gold catalysts for olefin hydrogenation, *Gold Bull*, 1973, 6, (4), 102
- ¹⁰ Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N.; “Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C”, *Chem. Lett.* 1987, 2, 405.
- ¹¹ Menegazzo, F., Manzoli, M., Chiorino, A, Boccuzzi, F., Tabakova, T., Signoretto, M., Pernicone, N.; Quantitative determination of gold active sites by chemisorption and by infrared measurements of adsorbed CO; *Journal of Catalysis*, 2006, 237(2), 431–434.
- ¹² Panayotov, D. A., Morris, J. R.; Surface chemistry of Au/TiO₂: Thermally and photolytically activated reactions, *Surface Science Reports*, 2016, 71, 77–271.
- ¹³ Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., Louis, C.; Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂. *Journal Physics Chemistry B*, 2002, 106(1), 7634–7642.
- ¹⁴ Zanella, R.; Giorgio, S., Shin, C.; Henry, C. R.; Louis, C.; Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *Journal of Catalysis*, 2004, 222, 357–367.
- ¹⁵ Ivanova, S., Petit, C., Pitchon, V.; Application of heterogeneous gold catalysis with increased durability: Oxidation of CO and hydrocarbons at low temperature. *Gold Bulletin*, 2006, 39(1), 3–8.

-
- ¹⁶ Bull, H. B., Breese, K., Ferguson, G. L., Swenson, C. A.; The pH of urea solutions. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1964, 104(2), 297–304.
- ¹⁷ Keuleers, a, Desseyn, H. O., Rousseau, B., Van Alsenoy, C.; Vibrational analysis of urea. *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(24), 4621.
- ¹⁸ Zanella, R., Delannoy, L., Louis, C.; Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis*, 2005, 291, 62–72.
- ¹⁹ Sadeek, S. A., Refat, M. S.; Synthesis, infrared spectra and thermal investigation of gold(III) and zinc(II) urea complexes. A new procedure for the synthesis of basic zinc carbonate; *Journal of Coordination Chemistry*, 2005, 58(18), 1727–1734.
- ²⁰ González, A. L.; Ortiz, G. P.; Rodríguez-Gatorno, G.; Optical Absorbance of colloidal suspensions of Silver Polyhedral Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 17512-17517.
- ²¹ Kumbhar, A. S.; Kinnan, M. K., Chumanov, G.; Multipole plasmon resonances submicron silver nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12444-12445.
- ²² Mishcheno, M. I; Hovenier, J. W.; Travis, L. D.; Light Scattering by nonspherical particles, *Academic Press*, San Diego, 2000
- ²³ Garcia, M. A.; Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(38), 389501.
- ²⁴ Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E.; Improved Synthesis of Small ($d_{\text{CORE}} \approx 1.5$ nm) Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 12890.
- ²⁵ Campbell, D. J., Xia, Y.; Plasmons: Why Should We Care? *Journal of Chemical Education*, 2007, 84(1), 91–96.
- ²⁶ Gonzalez, A. L.; Noguez C.; Optical properties of silver Nanoparticles, *Physica Status Solidi C*, 2007, 4(11), 4118-4126.
- ²⁷ Noguez, C.; Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(10), 3806–3819.
- ²⁸ Halas, N. J., Lal, S., Chang, W.-S., Link, S., Nordlander, P.; Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6), 3913–61.
- ²⁹ Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., Schatz, G. C.; The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(3), 668–677.
- ³⁰ Myroshnychenko, V., Rodríguez-Fernández, J., Pastoriza-Santos, I., Funston, A. M., Novo, C., Mulvaney, P., García de Abajo, F. J.; Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(9), 1792–805.
- ³¹ X. Ke, X. Zhang, J. Zhao, S. Sarina, J. Barry and H. Zhu, Selective reductions using visible light photocatalysts of supported gold nanoparticles, *Green Chem.*, 2013, 15, 236.

-
- ³² Villa, A., Dimitratos, N., Chan-thaw, C. E., Hammond, C., Veith, G. M., Wang, D., Hutchings, G. J.; Characterisation of gold catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 4953–4994.
- ³³ Buso, D., Pacifico, J., Martucci, A., Mulvaney, P.; Gold-nanoparticle-doped TiO₂ semiconductor thin films: Optical characterization, *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(3), 347–354.
- ³⁴ Kamat, P. V.; TiO₂ Nanostructures: Recent Physical Chemistry Advances, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 11849–11851.
- ³⁵ Zhao, Y., Li, C., Liu, X., Gu, F., Jiang, H., Shao, W., He, Y.; Synthesis and optical properties of TiO₂ nanoparticles. *Materials Letters*, 2007, 61(1), 79–83.
- ³⁶ Aaron, W.; Photocatalytic properties of TiO₂, *Chem Mater.*, 5 (1993) 280-283.
- ³⁷ Diebold, U.; The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 2003, 48(5–8), 53–229.
- ³⁸ Bokhimi, X., Zanella, R., Morales, A., Maturano, V., Ángeles-Chavez, C. Au/Rutile Catalysts: Effect of the Activation Atmosphere on the Gold- Support Interaction. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 5856–5862.
- ³⁹ Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M.; FTIR study of the electronic effects of CO adsorbed on gold nanoparticles supported on titania. *Surface Science*, 2000, 454-456, 942–946.
- ⁴⁰ McEntee, M., Stevanovic, A., Tang, W., Neurock, M., Yates, J. T.; Electric Field Changes on Au Nanoparticles on Semiconductor Supports –The Molecular Voltmeter and Other Methods to Observe Adsorbate-Induced Charge-Transfer Effects in Au/TiO₂ Nanocatalysts. , *J. Am. Chem. Soc.*, 2015 (1):37, 1972–1982.
- ⁴¹ Salisbury, B. E.; Wallace, W. T.; Whetten, R. L.; Low-temperature activation of molecular oxygen by gold clusters: a stoichiometric process correlated to electron affinity, *Chem. Phys.* 2000, 262, 131.
- ⁴² Arrii, S., Morfin, F., Renouprez, A. J., Rousset, J. L. Oxidation of CO on gold supported catalysts prepared by laser vaporization: direct evidence of support contribution. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(4), 1199–205.
- ⁴³ Köning, T.; Simon, G. H.; Martinez, U.; Giordano, L.; Pacchioni, G.; Heyde, M.; Freund, H.-J.; Direct Measurement of the Attractive Interaction Forces on F₀ Color Centers on MgO(001) by Dynamic Force Microscopy, *ACS Nano*, 2010, 4, 2510–2514.
- ⁴⁴ Pacchioni, G.; Electronic interactions and charge transfers of metal atoms and clusters on oxide surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2013, 15(6), 1737–57.
- ⁴⁵ Wahlström, E.; Lopez, N.; Schaub, R.; Thosttrup, P.; Rønnau, A.; Africh, C.; Besenbacher, F.; Bonding of Gold Nanoclusters to Oxygen Vacancies on Rutile TiO₂(110). *Physical Review Letters*, 2003, 90(2), 026101.
- ⁴⁶ Okazaki, K., Ichikawa, S., Maeda, Y., Haruta, M., Kohyama, M.; Electronic structures of Au supported on TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 291(1–2), 45–54.
- ⁴⁷ Janssens, T. V. W., Clausen, B. S., Hvolbæk, B., Falsig, H., Christensen, C. H., Bligaard, T., Nørskov, J. K. Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: Combining theory and experiments. *Topics in Catalysis*, 2007, 44(1–2), 15–26.
- ⁴⁸ Shibata, N.; Goto, A.; Matsunaga, K.; Mizoguchi, T.; Findlay, S.; Yamamoto, T.; Ikuhara, Y.; Interface Structures of Gold Nanoparticles on TiO₂ (110). *Physical Review Letters*, 2009, 102(13), 136105.

-
- ⁴⁹ Scuseria, G. E.; Miller, M. D.; Jensen, F.; Geertsen, J.; "The dipole moment of carbon monoxide". *J. Chem. Phys.* 1991, **94** (10): 6660.
- ⁵⁰ Lupinetti, A. J.; Fau, S.; Frenking, G.; Strauss, S. H.; "Theoretical Analysis of the Bonding between CO and Positively Charged Atoms". *J. Phys. Chem. A.*, 1997, 101 (49): 9551–9559
- ⁵¹ Sandoval, A., Louis, C.; Zanella, R., Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au–Cu/TiO₂ catalysts prepared by deposition–precipitation with urea. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140–141, 363–377.
- ⁵² https://www.agilent.com/cs/library/applications/5990-9787EN_AppNote_Cary5000_Powders.pdf página visita por última vez el 6 de octubre del 2016
- ⁵³ López, R., Gómez, R.; Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, 61(1), 1–7.
- ⁵⁴ Lagorio, M. G.; Why Do Marbles Become Paler on Grinding? Reflectance, Spectroscopy, Color, and Particle Size. *Journal of Chemical Education*, 2004, 81(11), 1607.
- ⁵⁵ Hermans, L. A. M. Geus, J. W., Interaction of nickel ions with silica supports during deposition-precipitation, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1979, 4, 113.
- ⁵⁶ Zanella, R., Louis, C.; Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples. *Catalysis Today*, 2005, 107–108, 768–777.
- ⁵⁷ Haruta, M., Daté, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 222(1–2), 427–437.
- ⁵⁸ Daté, M., Ichihashi, Y., Yamashita, T., Chiorino, A., Boccuzzi, F., Haruta, M., Performance of Au/TiO₂ catalyst under ambient conditions, *Catalysis Science & Technology*, 2002, 72, 89–94.
- ⁵⁹ Jahan, F., Islam, M. H., Smith, B. E. Band gap and refractive index determination of Mo-black coatings using several techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, 37(3–4), 283–293.
- ⁶⁰ Keuleers, A., Desseyne, H. O., Rousseau, B., Van Alsenoy, C., Vibrational analysis of urea; *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103(24), 4621.
- ⁶¹ Ibrahim, O. B.; Complexes of urea with Mn(II), Fe(III), Co(II), and Cu(II) metal ions. *Adv. Appl. Sci. Res.*, 2012, 3(6), 3522–3539.
- ⁶² Sadeek, S. A., Refat, M. S.; Synthesis, infrared spectra and thermal investigation of gold(III) and zinc(II) urea complexes. A new procedure for the synthesis of basic zinc carbonate, *J. Coord. Chem.*, 2005, 58(18), 1727–1734.
- ⁶³ Krishna Rao, K. V.; Nagender Naid, S. V., Iyengar, L; Thermal Expansion of Rutile and Anatase, *Journal of the American Ceramic Society*, 1970 53(3):124-126.
- ⁶⁴ Rosu, M. C., Suciú, R. C., Mihet, M., Bratu, I., Physical-chemical characterization of titanium dioxide layers sensitized with the natural dyes carmine and morin. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16(6), 1551–1557.

-
- ⁶⁵ Sakata, T., Hiramotoff, M.; New Aspects of Electron Transfer on Semiconductor Surface: Dye-Sensitization System, *J. Phys. Chem.*, 1990, (20), 3040–3045.
- ⁶⁶ Soria, J., Sanz, J., Sobrados, I., Coronado, J. M., Maira, A. J., Hernández-Alonso, M. D., Fresno, F.; FTIR and NMR study of the adsorbed water on nanocrystalline anatase. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111, 10590–10596.
- ⁶⁷ Wynne, A. M.; The thermal decomposition of urea: An undergraduate thermal analysis experiment. *Journal of Chemical Education*, 1987, 64(2), 180.
- ⁶⁸ Meyer, R., Lemire, C., Shaikhutdinov, S. K., Freund, H.-J.; Surface Chemistry of Catalysis by Gold*. *Gold Bull.*, 2004, 37(1-2), 72–124.
- ⁶⁹ Borensztein, Y., Delannoy, L., Djedidi, A., Barrera, R. G., Louis, C.; Monitoring of the Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles in Au / TiO₂ Catalyst under Oxidative and Reducing Atmospheres; *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 9008–9021.
- ⁷⁰ Panayotov, D. A., Morris, J. R.; Surface chemistry of Au/TiO₂: Thermally and photolytically activated reactions; *Surf. Sci. Rep.*, 2016, 71, 77–271.
- ⁷¹ Fielicke, A., Gruene, P., Meijer, G., Rayner, D. M.; The adsorption of CO on transition metal clusters: A case study of cluster surface chemistry. *Surface Science*, 2009, 603(10–12), 1427–1433.
- ⁷² Link, S., El-Sayed, M. A.; Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(21), 4212–4217.
- ⁷³ Liu, L., Gu, X., Cao, Y., Yao, X., Zhang, L., Tang, C., Dong, L., Crystal-plane effects on the catalytic properties of Au/TiO₂. *ACS Catalysis*, 2013, 3(12), 2768–2775.
- ⁷⁴ Debeila, M. A., Coville, N. J., Scurrill, M. S., Hearne, G. R. . The effect of calcination temperature on the adsorption of nitric oxide on Au-TiO₂: DRIFTS studies. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 291(1–2), 98–115.
- ⁷⁵ Aguirre, A.; Collins, S. E.; Selective detection of reaction intermediates using concentration-modulation excitation DRIFT spectroscopy. *Catalysis Today*, 2013, 205, 34–40.
- ⁷⁶ Trapnell, B. M. W., The Activities of Evaporated Metal Films in Gas Chemisorption, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 218 (1953) 566–577.
- ⁷⁷ Meyer, R., Lemire, C., Shaikhutdinov, S. K., Freund, H.-J.; Surface Chemistry of Catalysis by Gold *. *Gold Bulletin*, 2004, 37(1–2), 72–124.
- ⁷⁸ Panayotov, D. A., Morris, J. R.; Surface chemistry of Au/TiO₂: Thermally and photolytically activated reactions; *Surface Science Reports*, 2016, 71, 77–271.
- ⁷⁹ Antes, I.; Dapprich, S.; Frenking, G.; Schwerdtfeger, P.; Stability of Group 11 Carbonyl Complexes Cl-M-CO (M=Cu, Ag, Au). *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 2089–2096.
- ⁸⁰ Villa, A., Dimitratos, N., Chan-thaw, C. E., Hammond, C., Veith, G. M., Wang, D., Hutchings, G. J. Characterisation of gold catalysts. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45, 4953–4994.

-
- ⁸¹Chakarova, K., Mihaylov, M., Ivanova, S., Centeno, M. A., Hadjiivanov, K.; Well-Defined Negatively Charged Gold Carbonyls on Au/SiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 21273–21282.
- ⁸² Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Andreeva, D., Tabakova, T.; FTIR Study of the Low-Temperature Water – Gas Shift Reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ Catalysts; *J. Catal.*; 1999, 188, 176–185.
- ⁸³ Roze, E., Gravejat, P., Quinet, E., Rousset, J. L., Bianchi, D.; Impact of the Reconstruction of Gold Particles on the Heats of Adsorption of Linear CO Species Adsorbed on the Au Sites of a 1 % Au / Al₂O₃ Catalyst, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 1037–1045.
- ⁸⁴ Eustis, S., El-Sayed, M. A.; 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. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35(3), 209–17.
- ⁸⁵ Bond, G. C.; Gold: A Relatively New Catalyst *. *Gold Bulletin*, 2001, 34(4), 117–119.
- ⁸⁶ Kandoi, S., Gokhale, A. A., Grabow, L. C., Dumesic, J. A., Mavrikakis, M.; Why Au and Cu are more selective than Pt for preferential oxidation of CO at low temperature. *Catalysis Letters*, 2004, 93(1-2), 93–100.
- ⁸⁷Haruta, M.; When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles, *Chem. Record.*, 2003, (3): 75-87.
- ⁸⁸Sakurai, H., Ueda A., Kobayashi T., Haruta M.; Low-temperature water–gas shift reaction over gold deposited on TiO₂, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1997(3): 271-272.
- ⁸⁹ Zanella, R.; Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología.*, 2012, 5(1), 69–81.
- ⁹⁰Haruta, M.; Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bull.*; 2004, 37, 27–36.
- ⁹¹ Zanella, R., Sandoval, A., Santiago, P., Basiuk, V. A., Saniger, J. M. New Preparation Method of Gold Nanoparticles on SiO₂. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 8559–8565.
- ⁹²Sanchez, A., Abbet, S., Heiz, U., Schneider, W., Ha, H., Barnett, R. N. When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts, *J. Phys. Chem. A*, 1999, 9573–9578.
- ⁹³ Bond, G. Source of the catalytic activity of gold nanoparticles. *Gold Bulletin*, 2010, 43(2), 88–93.
- ⁹⁴ Guzzi, L., Horváth, D., Pászti, Z., Pető, G.; Effect of treatments on gold nanoparticles Relation between morphology, electron structure and catalytic activity in CO oxidation, *Catalysis Today*. 2002, 72, 101–105.
- b) Zanella, R., Louis, C. Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au / TiO₂ samples, *Catalysis Today*, 2005, 107-108, 768–777.
- ⁹⁵ Islas Sánchez, Selene R.; Tesis de Maestría “Síntesis de nanoestructuras de bismuto metálico y sulfuro de bismuto” Facultad de Química, UNAM; 2012; pág. 7
- ⁹⁶Lopez, N., Nørskov, J. K. Catalytic CO oxidation by a gold nanoparticle: a density functional study. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(38), 11262–3. Retrieved from

⁹⁷a) Mavrikakis, M., Stoltze, P. Making gold less noble. *Catalysis Letters*, 2000, 64, 101–106. b) Green, I. X., Tang, W., Neurock, M., Yates, J. T. Spectroscopic observation of dual catalytic sites during oxidation of CO on a Au/TiO₂ catalyst. *Science*, 2011, 333(6043), 736–9.

⁹⁸Sanchez, A., Abbet, S., Heiz, U., Schneider, W., Ha, H., Barnett, R. N. When Gold Is Not Noble : Nanoscale Gold Catalysts. *J. Phys. Chem. A*, 1999, 9573–9578.

⁹⁹a) Guzzi, L., Horváth, D., Pászti, Z., Pető, G. Effect of treatments on gold nanoparticles Relation between morphology, electron structure and catalytic activity in CO oxidation, *Catalysis Today*, 2002, 72, 101–105. b) Zanella, R., Louis, C. Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples, *Catalysis Today*, 2005, 107–108, 768–777.

¹⁰⁰ Bond, G.; Source of the catalytic activity of gold nanoparticles. *Gold Bulletin*, 2010, 43(2), 88–93.

¹⁰¹ Haruta, M.; Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bull.* 2004, 37, 27–36.