



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**“Síntesis en un solo paso de nanoreactores  $\text{Au}@ \text{CeO}_2$  y  
 $\text{Au}@ \text{Ce}_x\text{-Zr}_y\text{-O}$  mediante de la técnica de rocío pirolítico”**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A:**

**M. C. SANDRA BEATRIZ AGUIRRE VEGA**

**Tutor Principal:**

Dr. Andrey Simakov

Centro De Nanociencias y Nanotecnología

**Miembros Del Comité Tutor:**

Dr. Sergio Fuentes Moyado

Centro De Nanociencias y Nanotecnología

Dr. Juan Cruz Reyes

Universidad Autónoma de Baja California

Ensenada, Baja California, México

septiembre de 2020



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.

## **Dedicatoria**

*Durante la realización de este trabajo de tesis se presentaron situaciones complicadas que generaron crecimiento y aprendizaje en mi persona, algunas en el laboratorio, otras en lo personal con el nacimiento de mis dos hijos que cambiaron todo mi mundo y otra más de impacto mundial (cuando ya estaba por terminar que nos llegó una pandemia). También existieron situaciones placenteras y de alegría, una vez superadas las complicaciones. Ahora viendo culminados los esfuerzos le dedico este trabajo a mi amado esposo Jassiel y a mis hijos Sara y Evan quienes me enseñaron que los imposibles se alcanzan siempre, solo es cuestión de tiempo y esfuerzo.*

## ***Agradecimientos***

Primeramente, agradezco a mis hijos Sara y Evan, y a mi compañero de vida Jassiel, por todo su apoyo, tiempo y paciencia. También a mis padres por su esfuerzo en mi crianza y al cariño de mis hermanos.

Después de casi cinco años de trabajo es de mi agrado mencionar que este trabajo se logró por la presencia y colaboración de diferentes personas, instituciones y programas, cuyo apoyo considero invaluable. Agradezco al Centro de Nanociencias y Nanotecnología, a sus académicos, técnicos, administrativos y personas que laboran en el mismo porque de esa manera funciona adecuadamente y eso me permitió alcanzar la culminación de mis estudios.

Con cariño agradezco a mi tutor principal, el Dr. Andrey Simakov, por su excelente enseñanza, paciencia, apoyo y consideración, así como por haberme permitido pertenecer a su grupo (casi familia) y cooperar en sus proyectos de investigación.

También agradezco el apoyo y tiempo dedicado por todo mi comité tutor, el Dr. Sergio Fuentes Moyado y el Dr. Juan Cruz Reyes. Igualmente, agradezco al jurado evaluador, el Dr. Miguel Estrada, la Dra. Eunice Vargas, el Dr. Mikhail Shlyagin y el Dr. Anatoly Khomenko, que revisaron cuidadosamente la tesis, y me proporcionaron comentarios, conocimientos y estrategias para mejorar la calidad de este trabajo.

Considero además importante agradecer a los técnicos: Ma. Eloísa, Ing. Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Jaime Mendoza, Juan Peralta, Aldo Guerrero, Eric Flores que colaboraron con el logro de este trabajo de tesis. Agradezco infinitamente el apoyo, compañía y amistad que me ofrecieron tantas personas durante todo el periodo de mi trabajo de tesis de doctorado.

También agradezco el apoyo económico brindado por los proyectos PAPIIT 203117 y PAPIIT IN206920, así como la beca Conacyt 414045, el apoyo del proyecto 274314, y el apoyo económico brindado año con año por el programa de apoyo a estudiantes de posgrado, PAEP-UNAM. También agradezco el apoyo económico brindado por el premio *KOKES AWARD* de *National American Society* otorgado en el año 2019 por mi trabajo desarrollado con nanoreactores.

*Agradezco incansablemente a mi tutor, compañeros, amigos, técnicos y profesores con los que conviví, trabajé y aprendí durante todo el tiempo dedicado a este trabajo.*

¡Muchas gracias!

# Contenido

<i>Dedicatoria</i>	i
<i>Agradecimientos</i>	ii
Lista de figuras	vi
Lista de tablas	x
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Catálisis	1
1.1.2 Clasificación de la catálisis	2
1.2 Impacto de la catálisis	3
1.2.1 La catálisis en la industria	3
1.2.2 La catálisis en la economía	4
1.2.3 La catálisis en el medio ambiente	4
1.2.4 La catálisis en la vida diaria	4
1.3 Necesidades de nuevos catalizadores	5
2 ANTECEDENTES	8
2.1 Nanorreactores	8
2.1.1 Síntesis de nanorreactores	10
2.1.2 Síntesis de nanorreactores por metodología de rocío pirolítico	13
2.2 Parámetros de operación de la técnica de rocío pirolítico	15
2.3 Circonia	18
2.4 Ceria	19
2.6 Mezcla de óxidos de Ce-Zr-O	21
2.7 Nanopartículas de oro como catalizador	22
2.7.1 Aplicación de las nanopartículas de Au	24
2.8 Compuestos nitro aromáticos	25
2.8.1 Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	25
2.9 Cápsulas huecas de CeO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub>	27
2.10 Sistema Au@ZrO <sub>2</sub>	28
2.11 Sistema Au@CeO <sub>2</sub>	28
2.12 Sistemas Au@Ce-Zr-O	28
3 HIPÓTESIS	30
4 OBJETIVOS	30
4.1 Objetivo general	30

4.2 Objetivos particulares	30
5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
5.1 Optimización de los parámetros de síntesis	31
5.1.1 Producción de gota	31
5.1.2 Concentración y naturaleza de los precursores	31
5.1.2.1 Soluciones precursoras	32
5.1.3 Temperatura y tiempo de residencia	32
5.1.4 Recolección del producto	32
5.2 Síntesis de nanocápsulas y nanoreactores	32
5.2.1 Descripción de la síntesis	33
5.3 Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales	33
5.3.1 Estudio de las muestras mediante espectroscopía FT-IR	34
5.3.2 Estudio de las muestras mediante espectroscopía RAMAN	34
5.3.3 Estudio de las muestras mediante espectroscopía XPS	35
5.3.4 Estudio del tamaño y forma de las cápsulas y nanoreactores	36
5.3.5 Estudio de propiedades texturales por medio de Adsorción de N <sub>2</sub>	42
5.3.6 Estudio de las propiedades ópticas por medio de espectroscopía de UV-Vis	42
5.4 Estudio de la Actividad Catalítica	43
6 RESULTADOS	47
6.1 Optimización de parámetros de síntesis	47
6.1.1 Concentración de la solución precursora	47
6.1.2 Concentración de Glicina como plantilla	48
6.1.3 Optimización de la producción de gotas	49
6.1.4 Captura de muestra	51
6.1.5 Perfil de temperatura	52
6.2 Propiedades de las cápsulas	53
6.2.1 Estudio de las nanocápsulas por medio de espectroscopía FT-IR	53
6.2.2 Tamaño y forma	55
6.2.3 Estructura cristalina	58
6.2.4 Estudio mediante espectroscopía Raman	59
6.2.5 Estudio de la porosidad y área superficial	60
6.2.6 Composición química y propiedades ópticas	62
6.2.9 Resumen de esta sección	64

6.3 Nanoreactores	66
6.3.1 Tamaño y forma	66
6.3.2 Estudio de la porosidad y área superficial	74
6.3.3 Composición química	75
6.3.4 Estudio de las propiedades ópticas	78
6.3.5 Evaluación catalítica	86
CONCLUSIONES	99
ANEXOS	101
REFERENCIAS	114

## Lista de figuras

Figura 1. Representación del requerimiento energético de una reacción “no catalizada” y cuando es “catalizada”.	1
Figura 2. Esquema del proceso de oxidación del CO	2
Figura 3. Tipos de catalizadores y su presencia en el mercado global [3].	3
Figura 4. Triángulo de diseño de las propiedades de un catalizador heterogéneo ideal.	6
Figura 5. Representación del proceso de sinterización de catalizadores másicos compuestos por NPs.	7
Figura 6. Representación de izquierda a derecha del proceso de sinterización de las NPs soportadas en ambiente de reacción.	7
Figura 7. Representación de la posición de un nanoreactor en la escala de tamaños.	8
Figura 8. Tendencia de las publicaciones que incluyen la palabra “nanoreactor”. Fuente: Scopus, julio de 2018.	8
Figura 9. Nanoreactores en catálisis con diferente morfología, de izquierda a derecha: nano zeolita, nanotubo hueco, y nanocápsulas. Todos cuentan con espacio vacío en su interior.	9
Figura 10. Clasificación de nanoreactores esféricos en base a su estructura: a) mononúcleo (núcleo@cápsula), b) multinúcleos (núcleos@cápsula), c) multicápsulas (núcleo@cápsula@cápsula@cápsula) y d) tipo frambuesa (núcleos/núcleo@cápsula) [25].	9
Figura 11. Esquema de las estrategias de síntesis de nanoreactores por la ruta de abajo hacia arriba [25].	11
Figura 12. Pasos en la síntesis de nanoreactores por la ruta de afuera hacia dentro [25].	11
Figura 13. Representación de la técnica de Síntesis Hidrotermal para producir nanoestructuras en un solo paso.	12
Figura 14. Esquema de las secciones de la síntesis mediante la técnica de rocío pirolítico.	13
Figura 15. Proceso de formación de partículas a partir de micro-gotas por efecto de la temperatura.	13
Figura 16. Formación de las diferentes estructuras de NPs obtenidas en la etapa de pirólisis.	14
Figura 17. Factores necesarios en las etapas de formación de la partícula para la obtención de diferentes estructuras.	15
Figura 18. Publicaciones anuales relacionadas a la frase “Gold catalysis”. Fuente: Scopus julio 2018.	22
Figura 19. Cambios en la configuración electrónica de nanopartículas de Au promovidos por la reducción de su tamaño (arriba) y por el contacto que tienen con el soporte (abajo) [25, 115].	23
Figura 20. Izquierda: actividad catalítica del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> en la oxidación de CO como función del diámetro de partícula de Au. Derecha: resultados de los cálculos de DFT para determinar las energías de adsorción de O <sub>2</sub> y CO en nanopartículas de Au con diferente número de coordinación [25].	24
Figura 21. Aplicación de las nanopartículas de oro en diferentes reacciones químicas [25, ].	25
Figura 22. Reacción de formación del paracetamol desde 4-nitrofenol y bandas características de los reactivos y productos en la región UV-Vis en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.	26
Figura 23. Posibles rutas de reacción para la hidrogenación de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.	27
Figura 24. Esquema de las partes de un espectrómetro de infrarrojo FT-IR.	34
Figura 25. Esquema del camino óptico en un espectrómetro Raman.	35
Figura 26. Esquema de un espectrómetro de fotones emitidos de rayos X.	36
Figura 27. Representación de las fases identificadas durante un análisis de potencial Z de partículas sólidas.	37
Figura 28. Representación típica de la relación del potencial Z con el pH.	38
Figura 29. Configuración de un equipo Zetasizer Nano para el análisis de distribución de tamaño y potencial Z.	39
Figura 30. Esquema de las partes de un Microscopio electrónico de transmisión (MET) (derecha) y de un microscopio electrónico de barrido (MEB) (izquierda).	40
Figura 31. Izquierda: modelo de Bragg; derecha: difracción de Bragg [159].	41



Figura 32. Configuración del equipo experimental disponible para el estudio de la reacción de reducción de 4NP <i>in situ</i> .	43
Figura 33. Reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol <i>in-situ</i> , a) Sábana de espectros de la reacción completa, b) espectros característicos de los componentes principales de la reacción, c) componentes principales de reacción durante la misma.	44
Figura 34. Gráfico de Color característico para los componentes de la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.	45
Figura 35. Diagrama característico de la trayectoria de reacción de reducción de 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF) de los componentes principales.	45
Figura 36. Micrografías de MET, de nanocápsulas de @CeZrO 1-1 preparadas con diferente concentración de solución precursora, con alta concentración 0.4 mM (izquierda) y baja concentración 0.2 mM (derecha).	48
Figura 37. Micrografías de MET de cápsulas de CeO <sub>2</sub> sintetizadas con diferente contenido de glicina: 1.5 moles de GN por mol de Ce (izquierda) y 4 moles de GN por mol de Ce (derecha).	49
Figura 38. Equipo de síntesis de nanocápsulas y nanoreactores equipado con un atomizador Sonaer de 2.4 MHz y un reactor con 9 diferentes zonas de calentamiento.	50
Figura 39. Equipo de síntesis de nanocápsulas y nanoreactores, equipado con 4 atomizadores de 2.4 MHz y un reactor con 9 zonas de calentamiento independientes.	50
Figura 40. Representación del diseño del empaquetamiento en las columnas de captura de muestra.	51
Figura 41. Esquemas de la captura de muestra por contacto con agua. Izquierda: burbujeo de aire-muestra en agua, derecha: paso libre de aire-muestra entre bolas de vidrio cubiertas con una película de agua.	51
Figura 42. Esquema del sistema de síntesis de nanoreactores mediante la técnica de <i>rocío pirolítico</i> .	52
Figura 43. Espectros de IR de las cápsulas frescas.	53
Figura 44. Espectro de IR de la mezcla mecánica de glicina y KBr.	54
Figura 45. Espectros de IR de las cápsulas antes (línea negra) y después (línea gris) de su calcinación a 600 °C por 2 h.	54
Figura 46. Micrografías de MEB de las muestras: (a) @ZrO <sub>2</sub> , (b) @CeZrO 1-2, (c) @CeZrO 1-0.7, (d) @CeZrO 3-0.7, y (e) @CeO <sub>2</sub> .	55
Figura 47. Micrografías de MET de las nanocápsulas sintetizadas: (a) @ZrO <sub>2</sub> , (b) @CeZrO 1-2, (c) @CeZrO 1-0.7, (d) @CeZrO 3-0.7, y (e) @CeO <sub>2</sub> .	56
Figura 48. Diagramas de distribución de diámetro de las nanocápsulas mediante la técnica LSD en 3 mediciones consecutivas.	57
Figura 49. Perfil de potencial Z de las nanocápsulas.	58
Figura 50. Espectros de rayos X de las nanocápsulas sintetizadas.	59
Figura 51. Espectros Raman de las nanocápsulas.	60
Figura 52. Isotermas de adsorción de las nanocápsulas sintetizadas.	61
Figura 53. Diagramas de distribución de tamaño de poro de las nanocápsulas.	61
Figura 54. Los espectros UV-Vis en unidades normales (izquierda) y en unidades de Kubelka-Munk (derecha) de las nanocápsulas sintetizadas a) @CeO <sub>2</sub> , b) @CeZrO 3-0.7, c) @CeZrO 1-0.7 y d) @CeZrO 1-2.	63
Figura 55. Espectros XPS de los elementos presentes en las cápsulas sintetizadas, a) ZrO <sub>2</sub> , b) @CeZrO 1-3, c) @CeZrO 1-1, d) @CeZrO 3-1 y e) @CeO <sub>2</sub> .	64
Figura 56. Imagen obtenida por MEB del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7.	66
Figura 57. Micrografías MET del nanoreactor Au@CeO <sub>2</sub> fresco.	67
Figura 58. (a) Imagen de MET del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 fresco en fondo oscuro con su respectivo mapeo químico de (a1) Au (azul), (a2) O (rojo), (a3) Zr (verde) y (a4) Ce (naranja) obtenido por EDX. (b) Los perfiles obtenidos por EDX correspondientes a Au, Ce y Zr se presentan con los colores rojo, azul y verde, respectivamente. (c) Localización del Escaneo puntual en 3 diferentes puntos.	68

Figura 59. (a) Imagen típica del nanoreactor Au@CeZrO 1-2 fresco en fondo oscuro con su respectivo mapeo químico (a1) Au, (a2) O, (a3) Zr y (a4) Ce. (c) Localización del Escaneo puntual en 3 diferentes puntos.	69
Figura 60. Micrografías de MET de nanoreactores reducidos en NaBH <sub>4</sub> 100 mM durante 1 h a 25 °C.	70
Figura 61. Micrografía de MET de campo oscuro (izquierda) con sus correspondientes mapeos químicos de Au, O, Ce y Zr (derecha) del nanoreactor Au@CeZrO 1-2 reducido con NaBH <sub>4</sub> .	70
Figura 62. Micrografía MET de campo oscuro (izquierda) con sus correspondientes mapeos químicos de Au, Ce y Zr (derecha) del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 reducido con NaBH <sub>4</sub> .	71
Figura 63. Micrografía MET de campo oscuro (izquierda) con sus correspondientes mapeos químicos de Au, O, Ce y Zr (derecha) del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 reducido con NaBH <sub>4</sub> .	71
Figura 64. Micrografías de MET de los nanoreactores calcinados a 600 °C durante 2 h (10 °C/min).	72
Figura 65. Micrografía de MET del nanoreactor Au@CeO <sub>2</sub> , después de su calcinación a 600 °C por 2 h, en fondo oscuro con EDX de línea. Los perfiles correspondientes a Au, O y Ce se presentan con los colores rojo, azul y verde, respectivamente.	73
Figura 66. Micrografía MET de campo oscuro (izquierda) con sus correspondientes mapeos químicos de Au, O, y Ce del nanoreactor Au@CeO <sub>2</sub> después de su calcinación a 600 °C durante 2 h.	73
Figura 67. Diagramas de la distribución de tamaño de poro de los nanoreactores sintetizados. En la esquina inferior derecha se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno de cada uno de los nanoreactores.	74
Figura 68. Espectros de XPS del Zr <sub>3d</sub> , de los nanoreactores frescos.	75
Figura 69. Espectros XPS del Ce <sub>3d</sub> , de los nanoreactores frescos.	76
Figura 70. Espectros XPS del oro Au 4f de los nanoreactores frescos.	77
Figura 71. Espectros de UV-Vis de los nanoreactores donde se señala el plasmón de Au.	79
Figura 72. Espectros UV-Vis de los nanoreactores sintetizados después de un tratamiento térmico a 600 °C por 2 h.	80
Figura 73. Espectros de UV-Vis en unidades de Kubelka-Munk de los nanoreactores frescos (izquierda) y calcinados a 600 °C durante 2 h (derecha).	80
Figura 74. Esquema de una sección de la pared de los nanoreactores frescos (izquierda) y calcinados a 600 °C durante 2 h (derecha) que muestra la posible localización de las nanopartículas de oro.	81
Figura 75. Espectros de UV-Vis de muestras secas de los nanoreactores después de ser reducidos con NaBH <sub>4</sub> (3 ml, 100 mM) durante una hora a temperatura ambiente (25 °C).	82
Figura 76. Los espectros UV-Vis de UV-Vis en unidades de Kubelka-Munk de las nanoreactores secos después de ser reducidos en NaBH <sub>4</sub> (100 mM durante una hora a 25 °C).	83
Figura 77. Espectros UV-Vis de los nanoreactores frescos con diferente relación Ce-Zr grabados durante su contacto con NaBH <sub>4</sub> a 25°C, bajo agitación de 1100 rpm.	84
Figura 78. Perfiles del cambio en la intensidad del pico de transferencia de carga Ce-O y la intensidad a 560 nm de los nanoreactores durante su contacto con NaBH <sub>4</sub> a 25 °C y 1100 rpm. La flecha en color rojo muestra el inicio de la reacción de la reducción de 4-nitrofenol.	85
Figura 79. Actividad catalítica expresada en términos de constante aparente (k <sub>ap</sub> ) de los diferentes nanoreactores en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol a 25°C.	87
Figura 80. Gráficas de color (arriba) y perfil de la reacción (abajo) de los nanoreactores presentados en la primera corrida de reacción a 25 °C.	87
Figura 81. Gráfica del tiempo de inducción observado durante la primera corrida de los nanoreactores a 25 °C.	88
Figura 82. Diagramas de la reacción catalítica de la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, a 25 °C, que indican la presencia de los diferentes componentes durante la reacción.	89
Figura 83. Perfiles de consumo de 4-nitrofenol y de 4-azobisfenol en la reacción de reducción de 4-nitrofenol catalizado por el nanoreactor Au@CeO <sub>2</sub> .	90

Figura 84. Esquemas de la formación de 4-azobisfenol sobre las partículas de Au (izquierda), y bloqueo del 4-azobisfenol formado sobre las partículas de Au (derecha).	90
Figura 85. Los valores de la constante aparente, $k_{ap}$ , a diferentes temperaturas en la reducción de 4-NF para el nanoreactor Au@CeZrO 1-2.	91
Figura 86. Valores de la constante aparente, $k_{ap}$ , para los diferentes nanoreactores evaluados a diferentes temperaturas.	92
Figura 87. Gráfica de $\ln(k_{ap})$ vs $1/T$ , para el cálculo de la energía de activación de los nanoreactores(izquierda), Gráfica de la energía de activación de los nanoreactores (derecha).	92
Figura 88. Diagramas de la trayectoria de reacción para el nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7, que son característicos para los NRs a diferentes temperaturas de reacción.	93
Figura 89. Tiempos de inducción presentados durante la primera corrida del catalizador Au@CeZrO 1-0.7 en la reducción de 4-nitrofenol.	94
Figura 90. Nivel de la actividad catalítica para el nanoreactor Au@CeZrO 1-2 durante 4 corridas consecutivas a 25 °C (Izquierda). Nivel de la actividad catalítica para los diferentes nanoreactores en las dos primeras corridas de reacción (derecha). Los números indican el porcentaje de caída comparado con la primera corrida.	95
Figura 91. Diagramas de la trayectoria de reacción del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 evaluado durante 5 corridas consecutivas a 36°C, sin lavado del catalizador ni extracción de producto entre las corridas.	95

## Lista de tablas

Tabla 1. Diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea.	2
Tabla 2. Productos utilizados en ámbitos de la vida diaria que son elaborados con catalizadores.	5
Tabla 3. Características de atomizadores más utilizados en SP.	16
Tabla 4. Tamaño de diámetro y espesor de pared de las cápsulas sintetizadas con alta y baja concentración de precursores.	48
Tabla 5. Valores de banda prohibida, dominio cristalino, fase cristalina, diámetro promedio y área superficial BET de las nanocápsulas.	62
Tabla 6. Análisis XPS de las cápsulas huecas.	64
Tabla 7. Contenido elemental estimado por la técnica EDX para la muestra Au@CeZrO 3-0.7 en los puntos ilustrados en la Figura 58c.	68
Tabla 8. Contenido elemental por rayos X en los puntos ilustrados en la Figura 59b.	69
Tabla 9. Posición y estado de oxidación de los elementos (O, Zr, Ce y Au) y su relación atómica para los nanoreactores Au@CeZrO con diferente contenido de Ce y Zr.	78
Tabla 10. Valores de banda prohibida estimados para los nanoreactores frescos, calcinados o reducidos en NaBH <sub>4</sub> .	83
Tabla 11. TOF para diferentes nanoreactores en la reducción 4-nitrofenol a temperatura ambiente.	96
Tabla 12. Energía de activación en la reducción 4-nitrofenol para diferentes nanoreactores.	98

# 1 INTRODUCCIÓN

La Química es la disciplina científica encargada de estudiar la composición, propiedades y transformaciones de la materia. La catálisis es parte de la Química y está relacionada con las reacciones químicas que la materia experimenta.

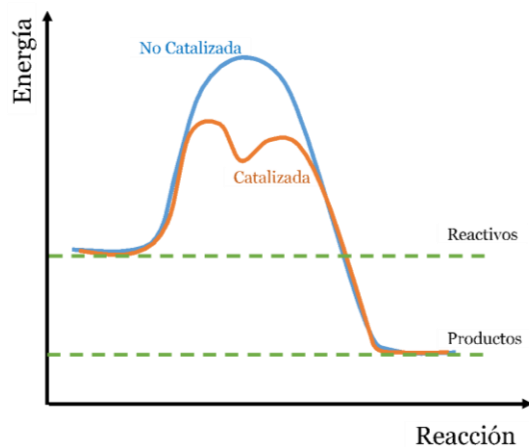


Figura 1. Representación del requerimiento energético de una reacción “no catalizada” y cuando es “catalizada”.

## 1.1 Catálisis

La catálisis es el proceso mediante el cual las reacciones químicas son modificadas por la presencia de algunas sustancias durante la reacción y sin formar parte de los productos [1]. Un catalizador es una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin modificar el equilibrio termodinámico de los reactivos y productos de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada dice que “un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de una reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; el proceso se denomina catálisis, y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalítica” [2]. Generalmente, la definición de catálisis es acompañada por un diagrama, que se observa en la Figura 1, donde se representa la diferencia de energía de una reacción no catalizada y de una catalizada. La reacción ocurre más eficientemente cuando es catalizada debido a que el catalizador forma enlaces temporales con los reactivos que favorecen su conversión a productos por rutas alternativas.

### 1.1.2 Clasificación de la catálisis

Es posible clasificar a la catálisis en biocatálisis, catálisis homogénea y catálisis heterogénea tomando en cuenta la naturaleza del catalizador que participa en la reacción [3]. En la biocatálisis, los catalizadores participantes son enzimas y en la catálisis homogénea tanto los reactivos como el catalizador se encuentran en la misma fase (líquida o gas). En el caso de la catálisis heterogénea en general los catalizadores son materiales sólidos que catalizan reacciones gaseosas o líquidas, por ejemplo, la oxidación catalítica del CO en superficies de Pt, Pd o Rh ilustrado en la Figura 2 [3]. Generalmente la catálisis heterogénea se considera más ventajosa que la catálisis homogénea, en la Tabla 1 es fácil identificar sus diferencias [4, 5]. Para este trabajo se desarrollaron catalizadores sólidos para su aplicación en la catálisis heterogénea.

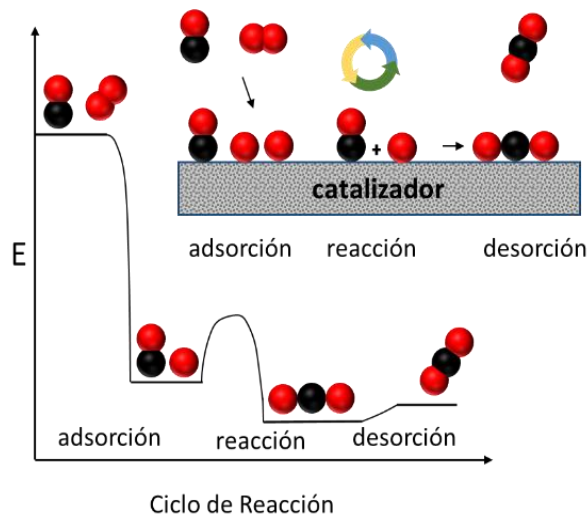


Figura 2. Esquema del proceso de oxidación del CO

Tabla 1. Diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea.

Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Bajo número de centros activos	Alto número de centros activos
Alta selectividad	Baja selectividad
Baja actividad	Alta actividad
Opera a temperaturas medias	No tiene límites en las temperaturas de operación
La separación de los componentes finales catalizador-producto son muy complejos	Procesos de separación catalizador-producto simples

## 1.2 Impacto de la catálisis

La catálisis forma parte importante de nuestra vida cotidiana de una u otra manera. Su impacto puede verse reflejado en los productos que consumimos diariamente, en nuestra área de trabajo, los medios transporte, los avances médicos, y en el cuidado del medio ambiente [6]. De tal forma que, la producción industrial de catalizadores contribuye a la economía moderna y estilo de vida de la sociedad actual, y su comercialización tiene impacto en la economía mundial.

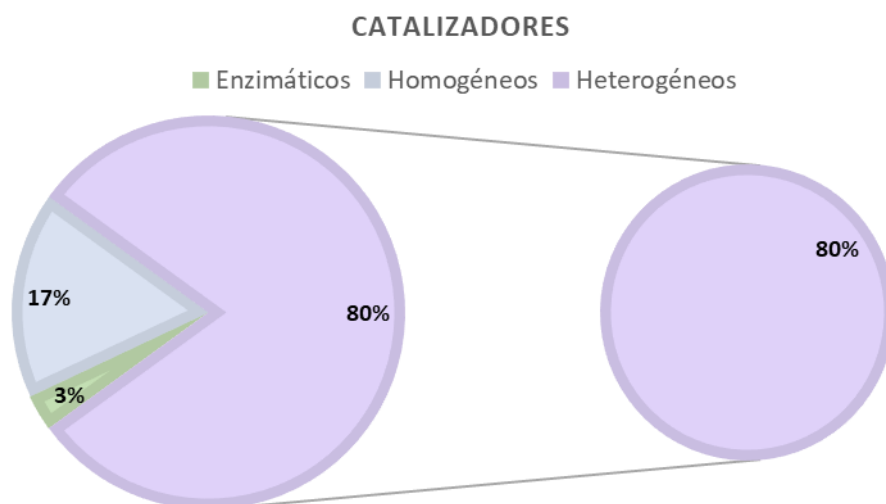


Figura 3. Tipos de catalizadores y su presencia en el mercado global [3].

### 1.2.1 La catálisis en la industria

En la industria más del 85% de los productos químicos manufacturados requieren del uso de catalizadores [7], se utilizan catalizadores homogéneos y heterogéneos. Actualmente la catálisis se encuentra presente en cerca del 80% de todos los procesos industriales [8] y tiene una gran presencia en el mercado a nivel global tal como se observa en la Figura 3.

Los catalizadores son ampliamente utilizados en la industria [9], principalmente los heterogéneos [10] para más eficientes los procesos químicos y reducir costos de operación. Los catalizadores heterogéneos han sido protagonistas de los procesos industriales más importantes, tales como: la oxidación del dióxido de azufre para obtener ácido sulfúrico catalizada con Pt (1875); la oxidación del metanol para producir acetaldehído catalizada con Ag en 1890; la hidrogenación de olefinas y grasas en los 1900s catalizada con partículas soportadas de Pt y Ni; el proceso de Ostwald para producir ácido nítrico a partir de amonio (1906), catalizado con aleaciones de Pt-Rh, y el proceso

Haber en 1913 para producir amonio a partir de  $N_2$  y  $H_2$  con catalizadores a base de hierro [11]. La lista ha seguido creciendo con el paso del tiempo, incluyendo procesos que actualmente son de gran interés: Fischer-Tropsch, oxidación de etileno, reformado para producir hidrógeno y combustibles, la síntesis del acetato de vinilo, y los convertidores catalíticos de tres vías.

### **1.2.2 La catálisis en la economía**

En la economía, la contribución de la catálisis es un gran fenómeno por sí solo, genera grandes valores de flujo de efectivo por su producción y comercialización. En los países industrializados un 15-20 % de la actividad económica depende directamente de la catálisis [12]. En el año 2005, el valor de los bienes producidos con el uso de catalizadores fue de 900 billones de dólares [7]. En 2008, se estimó que el valor comercial que los catalizadores producían anualmente era de 14 billones de dólares anuales [7, 12]. Los cuatro sectores principales de la economía mundial, 1) el petróleo, 2) la producción de energía, 3) producción de sustancias química, y 4) la industria alimentaria, son altamente dependientes de la catálisis, y entre todas ellas acumulan más de 10 trillones de dólares del Producto Interno Bruto (PIB) del Mundo, lo cual representa el 35% del PIB global [13]. Con esto, se entiende que la catálisis mueve una gran parte del sector económico, lo cual podría suponer que los avances en el de diseño de nuevos catalizadores influenciará directamente al mismo.

### **1.2.3 La catálisis en el medio ambiente**

En el mundo, en cuestión de calidad del aire México está en la posición 33 de entre los más contaminados [14]. También en México existen sitios altamente contaminados por el desarrollo industrial: minería, actividades del sector de hidrocarburos, actividades agrícolas e industriales, manejo inadecuado de materiales y residuos, y estaciones de servicio [15,16]. Para tratar la contaminación, se hace uso de catalizadores para disminuir la toxicidad de los contaminantes, prueba de esto es que 30% de las aplicaciones de los catalizadores tienen un enfoque ambiental [7]. Los catalizadores tienen diferentes funciones: en operaciones mineras, permiten la limpieza y neutralización de sustancias tóxicas; en el tratamiento de aguas eliminan compuestos amoniacaes, cianuros, hidrocarburos halogenados, surfactantes y fenoles; y en cuanto a la calidad del aire, disminuyen el contenido de  $CO$ ,  $NO_x$ , componentes de la lluvia ácida, e hidrocarburos sin quemar [15, 17].

### **1.2.4 La catálisis en la vida diaria**

Actualmente, la sociedad humana moderna necesita de la catálisis para mantener su estatus de vida. Incluso, para mejorar situaciones problemáticas en los diferentes ámbitos de la vida diaria.



En diferentes áreas de nuestra vida utilizamos una amplia gama de productos y consumibles provenientes de procesos catalíticos, algunos ejemplos se presentan en la Tabla 2. Todos estos productos facilitan infinidad de actividades diarias, incluso algunos llegan a ser indispensables para el bienestar social, como son los medicamentos.

**Tabla 2.** Productos utilizados en ámbitos de la vida diaria que son elaborados con catalizadores.

Ámbitos de la vida diaria	Productos elaborados con uso de catalizadores
Transporte	Combustible, llantas, materiales de construcción y partes de los medios de transporte (plásticos), y sistemas para control de contaminantes.
Alimentos	Empaque de alimentos, fertilizantes e insecticidas, alimentos procesados.
Vestido	Fibras textiles: Nylon, poliéster, rayón, dacrón, entre otras.
Detergentes y cosméticos	Surfactantes biodegradables, maquillajes cosméticos, desodorantes, productos de higiene personal.
Muebles y artículos del hogar	Materiales de construcción, aislantes, plásticos.
Construcción	Alfombras, materiales aislantes térmicos, impermeabilizantes, plásticos de alta resistencia
Medicamentos	Antibióticos, antipiréticos, analgésicos.
Juguetes	La mayoría de los juguetes contienen plástico.

### 1.3 Necesidades de nuevos catalizadores

Generalmente, en un catalizador se pueden identificar las siguientes partes: 1) centros activos (sitios específicos donde se lleva a cabo la reacción), 2) soporte (sustancia que contiene a los centros activos) y 3) promotor (sustancia química que al ser adicionada al catalizador mejora sus propiedades catalíticas). Las propiedades de un catalizador se pueden clasificar en, químicas, físicas y catalíticas; en base a éstas se diseñan los catalizadores (Figura 4). Las propiedades catalíticas de un catalizador permiten evaluar su desempeño.

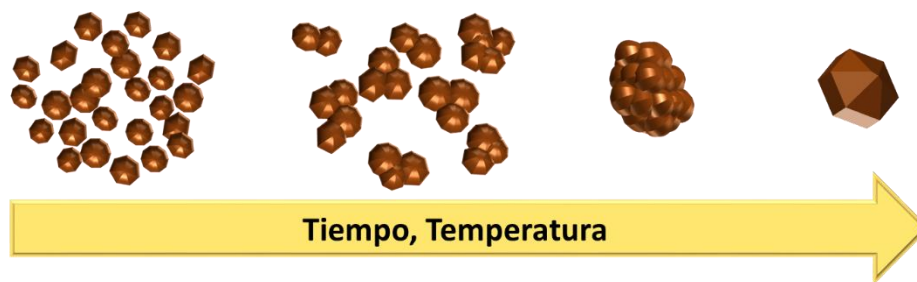
- **Actividad.** Es la propiedad referida al incremento en la velocidad de una reacción con respecto a la manifestada sin catalizador.
- **Selectividad.** Es la propiedad medible para favorecer una reacción específica dentro de un conjunto a fin de obtener un producto deseado.
- **Estabilidad.** Es la capacidad del catalizador para mantener sus propiedades de selectividad y actividad durante un periodo de tiempo de uso continuo. Es una medida del tiempo de vida útil del catalizador.

Año tras año la industria demanda catalizadores más eficientes para mejorar sus procesos y ganancias económicas [18]. De igual manera, se incrementa la necesidad de tecnologías amigables con el medio ambiente. La gran mayoría de los catalizadores utilizados en la industria son sólidos y sus características de la fase activa tiene un efecto sustancial en la velocidad de reacción, la actividad catalítica y la selectividad [3, 19, 20]. Los catalizadores pueden ser másicos (la fase activa constituye al catalizador en su totalidad) y soportados (la fase activa se encuentra dispersa en un segundo material considerado neutral en la reacción por si solo). Actualmente, se obtiene mayor eficiencia catalítica de los catalizadores con fases activas en forma de nanopartículas (NPs) [7], que por su tamaño presentan propiedades únicas. El oro, por ejemplo, conocido por ser químicamente inerte, se comporta como un eficiente catalizador en un gran número de reacciones cuando se encuentra en forma de nanopartículas [8, 21, 22].



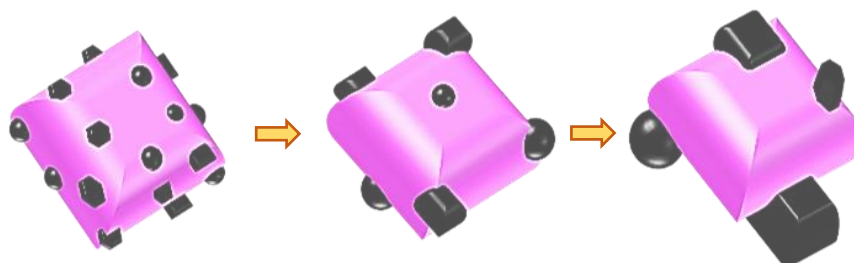
**Figura 4.** Triángulo de diseño de las propiedades de un catalizador heterogéneo ideal.

La desventaja de las NPs es que tienden a perder su actividad durante su periodo de operación. Aunque un catalizador no interviene en la reacción y básicamente debería mantenerse inalterado, el proceso de síntesis y las condiciones de reacción provocan modificaciones que afectan a los sitios activos del catalizador y con el paso del tiempo el catalizador es ineficaz y debe ser reemplazado. Por un lado, las NPs que componen los sitios activos se aglomeran bajo las condiciones de reacción, formando clústeres de mayor tamaño, proceso conocido como sinterización, tal como se ejemplifica en la Figura 5 [ 21, 23].



**Figura 5.** Representación del proceso de sinterización de catalizadores másicos compuestos por NPs.

Por otro lado, las NPs activas soportadas en un material poroso son más estables, debido a que al estar ancladas parcialmente disminuyen su tendencia a la sinterización y además el soporte puede mejorar las propiedades de los centros activos por las interacciones químicas. Sin embargo, bajo condiciones normales de operación, los catalizadores soportados también pierden actividad y estabilidad, por escape de la fase activa, por aglomeración y por efectos de sinterización (Figura 6) sin posibilidad de regeneración.



**Figura 6.** Representación de izquierda a derecha del proceso de sinterización de las NPs soportadas en ambiente de reacción.

Como solución a esta problemática han surgido catalizadores con arreglos especiales que mantienen a la fase activa encerrada por cápsulas o corazas, también conocidos como nanoreactores (NRs). Donde las NPs metálicas (los centros activos) se encuentran confinadas en cápsulas porosas de óxidos metálicos que facilitan el transporte de los reactivos y productos, y evitan el escape o sinterización del núcleo [25]. Suelen utilizar en la nomenclatura el símbolo @ para indicar que un material (núcleo) está cubierto por otro (cápsula), de tal forma que se nombran núcleo@cápsula.

## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Nanorreactores

Un reactor es un dispositivo diseñado para que se lleven a cabo reacciones químicas en su interior [24]. Los nanorreactores (NRs) son nanoestructuras (de entre 1 y 1000 nm) con propiedades catalíticas, donde ocurren los procesos de transferencia de reactivos y productos a través de sus paredes porosas, en cuyo interior tendrán lugar reacciones químicas. Se trata de catalizadores de gran interés para la comunidad científica que año con año incrementa sus publicaciones en este tema, (Figura 8). Algunos de sus beneficios son: elevada relación superficie/volumen, confinamiento electrónico, elevado número de sitios de baja coordinación, y homogeneidad del sistema [25, 26].

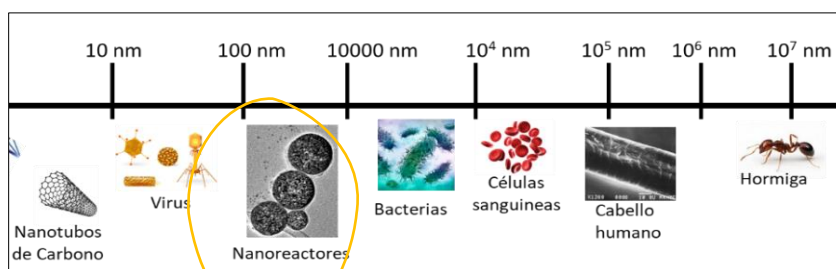


Figura 7. Representación de la posición de un nanoreactor en la escala de tamaños.

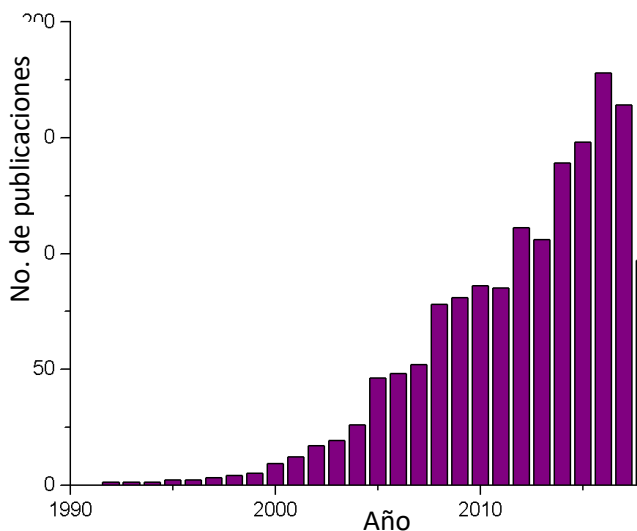
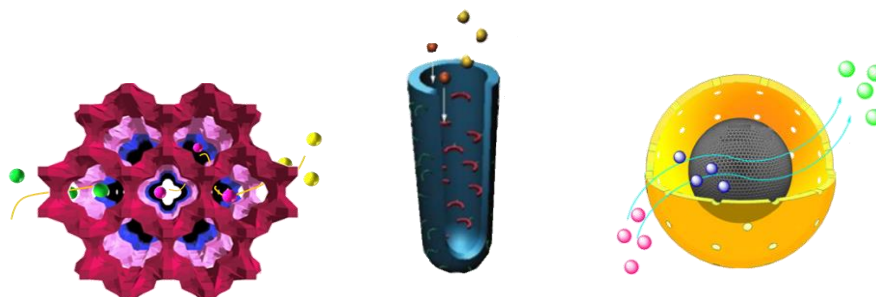


Figura 8. Tendencia de las publicaciones que incluyen la palabra "nanoreactor". Fuente: Scopus, julio de 2018.

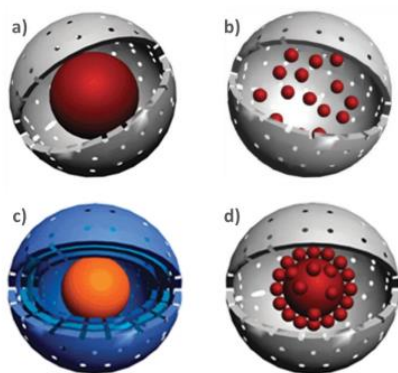
El diseño de NRs con propiedades catalíticas debe considerar 1) el transporte apropiado de los reactivos a través de sus paredes hacia sus centros activos, y la eficiente liberación de los productos

en la dirección contraria, y 2) proteger los centros activos de su aglomeración [ 25, 27]. Algunos NRs presentan un espacio vacío entre el núcleo y la cápsula, y son denominados tipo cascabel. Este tipo de NRs ofrece mayor espacio disponible entre la cápsula y el núcleo, para llevar a cabo los procesos de transformación de reactivos a productos. Existen NRs en diferentes formas, tal como se ilustra en la Figura 9.



**Figura 9.** Nanoreactores en catálisis con diferente morfología, de izquierda a derecha: nano zeolita, nanotubo hueco, y nanocápsulas. Todos cuentan con espacio vacío en su interior.

En relación con los nanoreactores esféricos se pueden encontrar diferentes estructuras, con diferentes cápsulas, con un núcleo, o con más de un núcleo tal como se aprecia en la Figura 10, donde se tienen NRs clasificados según su estructura por su número de núcleos y cápsulas en: mononúcleos, multinúcleos, de cápsula simple y multicápsula.



**Figura 10.** Clasificación de nanoreactores esféricos en base a su estructura: a) mononúcleo (núcleo@cápsula), b) multinúcleos (núcleos@cápsula), c) multicápsulas (núcleo@cápsula@cápsula@cápsula) y d) tipo frambuesa (núcleos/núcleo@cápsula) [25].

El motivo principal por el cual los NRs han tenido gran aceptación en los estudios de actividad catalítica es que explota las cualidades de las NPs metálicas y de las NPs metálicas soportadas,

eliminando su tendencia a la aglomeración y sinterización. Cuando las NPs catalíticas son encapsuladas dentro de cápsulas porosas de materiales térmicamente estables se logra disminuir los problemas de crecimiento y sinterización, efecto que se presenta generalmente bajo condiciones normales de reacción. Por ejemplo, el estudio de Joo y colaboradores al encapsular NPs de Pt en cápsulas de SiO<sub>2</sub>, pues a temperaturas superiores a 750 °C las partículas no se sinterizaron ni crecieron, sino que como resultado positivo observaron que éstas conservaban su capacidad de difusión de CO a través de la cápsula hacia el núcleo de Pt [28]. Otras investigaciones recientes también concuerdan con que el encapsulamiento de NPs metálicas, conserva sus propiedades catalíticas, con la gran ventaja de sumar altos valores de estabilidad bajo ambientes de reacción [25, 29, 30].

### **2.1.1 Síntesis de nanoreactores**

Los diferentes tipos de nanoreactores han sido sintetizados mediante diversas metodologías que pueden ser clasificadas tomando en cuenta el número de pasos realizados en su síntesis.

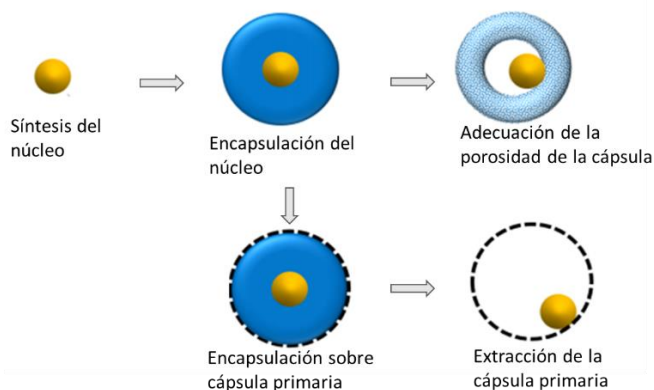
#### **2.1.1.1 Métodos de múltiples pasos**

La estructura de los NRs es compleja comparada con la de otros catalizadores, por lo que comúnmente su síntesis resulta de seguir extensas metodologías para la síntesis el núcleo, y la síntesis de la cápsula [31]. El orden de la síntesis puede ser de adentro hacia fuera o de afuera hacia adentro (conocidas como “bottom up” y “top-down” por sus nombres en inglés, respectivamente) [32]. La metodología adentro hacia afuera consiste en construir el nanorreactor desde el núcleo para ir agregando las capas adicionales. La estrategia general consiste en primero sintetizar nanopartículas de un material, y después usar estas NPs como semillas de nucleación para depositar otros materiales, repitiendo el proceso para colocar capas subsecuentes [33] (Figura 11). El método incluye en ocasiones el uso de “moldes” entre las capas, que son posteriormente retirados, y tratamientos para formación de poros.

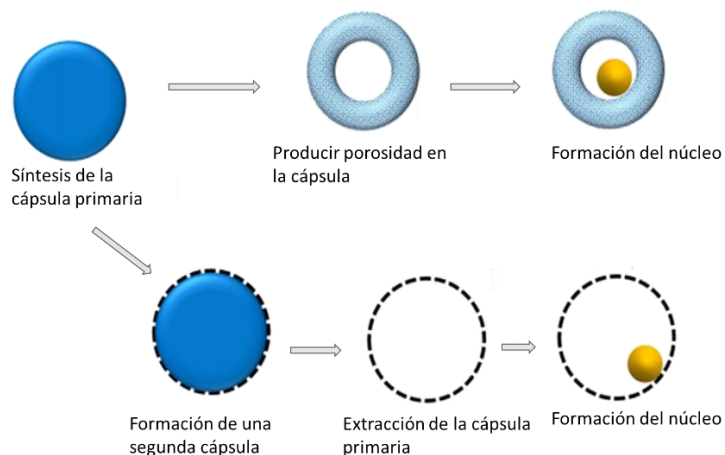
El método de afuera hacia adentro consiste en primero formar las cápsulas huecas y porosas, por medio del uso de plantillas que posteriormente son retiradas, o haciendo cambios en la porosidad de la partícula de precursor de la cápsula. Luego, se llenan con solución precursora del núcleo, y con el uso de reductores metálicos se logra la formación del núcleo tal como se muestra en el esquema de la Figura 12.

La síntesis por cualquiera de los métodos antes señalados implica muchos pasos, por ejemplo, el método “de adentro hacia afuera”, requiere de la síntesis de nanopartículas que formarán el núcleo

seguida de un laborioso proceso para la deposición de la cápsula sobre las NPs, en el que intervienen largos ciclos de filtrado, lavado y depósito. Esto trae como resultado pérdida de material y bajos porcentajes de rendimiento en la producción de NRs. Una solución a estas problemáticas pueden ser métodos de síntesis con una menor cantidad de pasos que nos permitan obtener las estructuras deseadas evitando desperdicio de reactivos.



**Figura 11.** Esquema de las estrategias de síntesis de nanoreactores por la ruta de abajo hacia arriba [25].



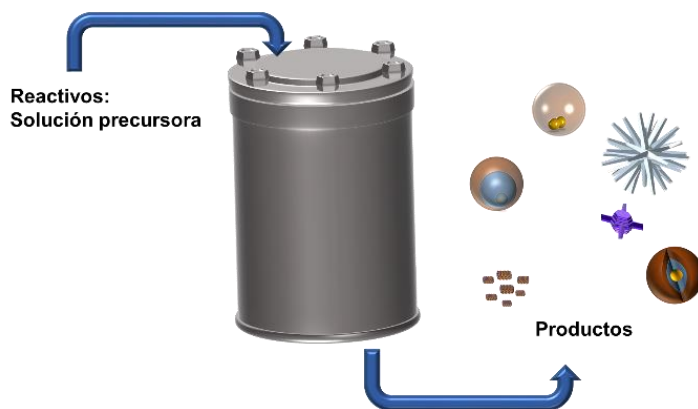
**Figura 12.** Pasos en la síntesis de nanoreactores por la ruta de afuera hacia dentro [25].

Los métodos de síntesis de múltiples pasos pueden llegar a ser tediosos para sólo lograr una diminuta cantidad de NRs, por lo que resulta altamente atractivo reemplazarlos por métodos más sencillos que permitan incrementar el nivel de producción de muestra, evitando la excesiva producción de desechos tóxicos provenientes de la síntesis [34].

### 2.1.1.2 Métodos en un solo paso

La síntesis mediante procedimientos en un solo paso ha permitido la obtención de mayores cantidades de producto en menor tiempo, y con procedimientos relativamente cortos y sencillos. Entre estos figuran la síntesis por “rocío pirolítico” y la “síntesis hidrotermal”, los cuales tienen el potencial para producir mayores cantidades del producto de síntesis, a partir de una solución precursora a la cual se somete a condiciones hidrotermales o de descomposición térmica bajo las cuales se forman los NRs, un procedimiento relativamente corto, con el potencial para reducir costos de producción y llevarlo a etapas de escalamiento [35].

Por un lado, la síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100°C y 1 bar. De forma típica, un líquido en un recipiente cerrado es calentado por encima de su punto de ebullición, generando una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual es el agua, aunque también son usados disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc.



**Figura 13.** Representación de la técnica de Síntesis Hidrotermal para producir nanoestructuras en un solo paso.

Mediante la técnica de síntesis hidrotermal (Figura 16), es posible obtener diferentes tipos de nanoestructuras, desde partículas densas [36], hasta partículas huecas [37], pero esta técnica tiene desventajas como bajo potencial de escalamiento, requiere de altas presiones y de autoclaves capaces de soportar esas presiones, y funciona como una caja negra donde no se pueden modular los procesos que pasan al interior.

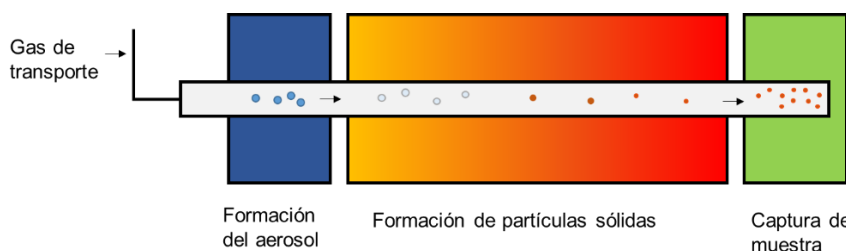
Por otro lado, la síntesis mediante la técnica de rocío pirolítico es ampliamente utilizada en la industria para la producción de polvos finos de menos de 0.5µm de diámetro debido a su economía y que opera efectivamente a presión atmosférica. Esta técnica consiste en la atomización de una solución precursora (producción de gotas diminutas y su dispersión en un gas) [38], para la



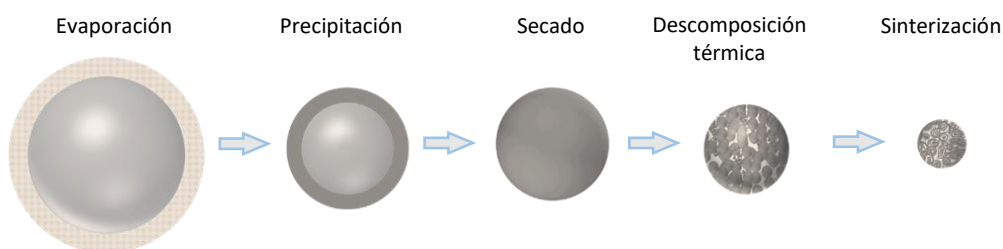
formación de un aerosol que es transportado por un gas a través de un reactor donde las gotas se transforman en partículas sólidas por acción de la temperatura [39]. Esta técnica además de permitir la síntesis de nanopartículas finas, estas poseen tamaño homogéneo sin aglomeración y facilita el control de ciertos parámetros de síntesis que modifican la estructura, tamaño y composición química de los materiales [40, 41, 42]. Y tomando en consideración el aspecto ambiental, con esta técnica hay un reducido nivel de residuos a base de agua.

### 2.1.2 Síntesis de nanoreactores por metodología de rocío pirolítico

En la literatura se reportan diferentes arreglos de equipos de rocío pirolítico que varían en dimensiones y equipamiento. Sin embargo, todos ellos cuentan con tres secciones como se muestra en la Figura 14, en las que respectivamente se realizan: 1) la formación de las microgotas de precursor con el uso de bombas peristálticas, atomizadores, atomizadores ultrasónicos, nebulizadores, entre otros; 2) el proceso de pirólisis de las partículas mediante hornos tubulares de longitud variable que operan a diversas temperaturas para la formación de las partículas sólidas; y 3) recolección de muestra utilizando filtros, membranas, trampas frías, entre otros.



**Figura 14.** Esquema de las secciones de la síntesis mediante la técnica de rocío pirolítico.



**Figura 15.** Proceso de formación de partículas a partir de micro-gotas por efecto de la temperatura.

En la formación de las partículas sólidas, las gotas de solución precursora experimentan diferentes procesos tales como, evaporación, precipitación de sales, secado, descomposición térmica, y sinterización dentro de la sección de pirólisis, ilustrado en la Figura 15, y al modificar la velocidad de

flujo y el perfil de temperatura en el horno es posible controlar la morfología de las partículas sintetizadas [40, 43].

Se han reportado diferentes morfologías obtenidas mediante rocío pirolítico, entre las que se encuentran partículas densas, cápsulas porosas similares al aspecto de una esponja, cascarones huecos, y cápsulas multicapas. El siguiente diagrama, reportado por Che y colaboradores [44], ilustra los diferentes tipos de partículas que se producen con esta técnica de acuerdo con ciertas condiciones durante la síntesis.

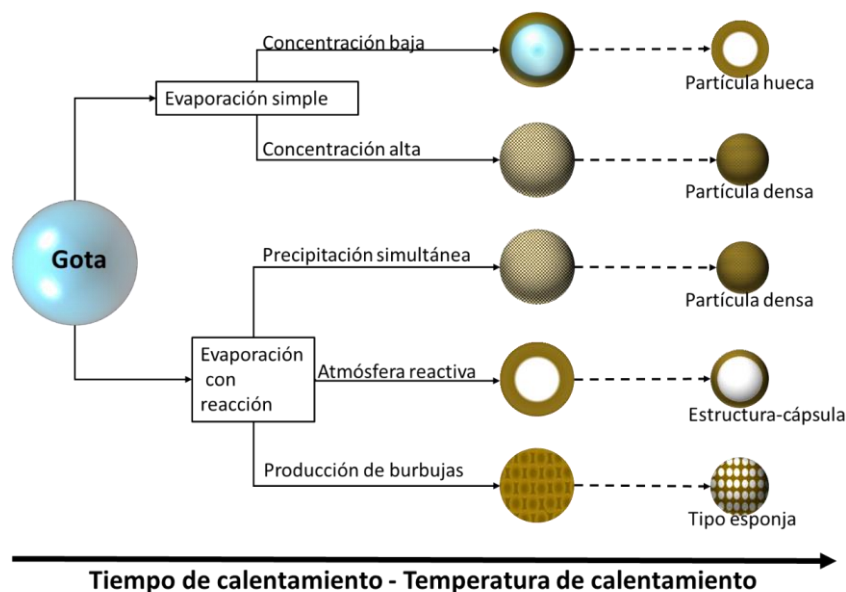


Figura 16. Formación de las diferentes estructuras de NPs obtenidas en la etapa de pirólisis.

Choi y Kang prepararon  $ZnCo_2O_4$  con estructura tipo núcleo@vacío@cápsula, por medio de la técnica de rocío pirolítico y reportaron que las estructuras formaron múltiples cápsulas con tiempos de residencia de 4s de las gotas precursoras dentro del reactor [45].

Se cree que la principal razón para la formación de partículas huecas es la evaporación controlada sobre la superficie de las gotas atomizadas [45, 46]. Debido a los cambios de temperatura sucede una saturación de la solución precursora, dando como resultado la precipitación de sus componentes. Si la precipitación sobre la superficie es más rápida que la precipitación en el centro de la gota, se formarán partículas huecas, si ocurre que la precipitación en el volumen de la microgota es más rápida, se obtendrán partículas densas.

Algunos autores sugieren que una amplia distribución de tamaño en las muestras es producto de la distribución de tamaño del aerosol de solución que entra al horno [47]. Y de igual manera, que

velocidades de flujo altas favorecen la formación de cápsulas con espacios vacíos a altas temperaturas [48, 49].

En este sentido, las condiciones de síntesis afectan los procesos de formación de las partículas al grado de determinar su morfología. Para resumir estas condiciones, se presenta la Figura 17, en la cual se relacionan las condiciones de síntesis, el proceso experimentado por las gotas y el tipo de morfología final esperada.

Factores presentes en la formación de diferentes estructuras				
	Atomización	Secado	Descomposición térmica	Sinterización
Partícula hueca	Gotas grandes	Velocidad de evaporación rápida, reacciones en la superficie y precipitación en la superficie.	Permeabilidad baja en superficie, liberación y difusión de gases.	Temperatura baja, tiempo de residencia corto y densificación deficiente.
Partícula densa	Gotas pequeñas	Velocidad de evaporación lenta, supersaturación alta, gelación/polimerización e hidrolización.	Permeabilidad alta en superficie y temperatura alta de descomposición.	Temperatura alta, tiempo de residencia largo, densificación y contracción uniforme.
Partícula monocristalina	Gotas pequeñas	Velocidad de evaporación lenta, supersaturación alta, gelación/polimerización e hidrolización.	Permeabilidad alta en superficie y temperatura alta de descomposición.	Temperatura alta, tiempo de residencia largo, densificación y crecimiento de grano completo.
Partícula en multicapas	Gotas pequeñas	Gran diferencia de solubilidades.	Sin reacción entre las fases.	Transferencia de masa y separación de fases.

Figura 17. Factores necesarios en las etapas de formación de la partícula para la obtención de diferentes estructuras.

## 2.2 Parámetros de operación de la técnica de rocío pirolítico

Los principales parámetros de operación para controlar las características de los materiales sintetizados con la técnica de rocío pirolítico son: tamaño de gota del aerosol, composición y concentración de la solución precursora, tipo de gas de arrastre, velocidad de flujo, y temperatura del reactor.

### 2.2.1 Tamaño de gota del aerosol

En la síntesis mediante esta técnica se presenta el mecanismo de producción de una partícula por cada gota que entra al horno [43]. Lo cual predice que el tamaño de gota de solución precursora que ingresa al horno está correlacionado con el tamaño de partícula final (siendo que, a mayor tamaño de la gota, mayor tamaño presentarán las partículas esperadas) [38, 50]. Se debe considerar

que, la concentración del precursor en las gotas del aerosol influye reduciendo aún más el tamaño final de la partícula cuando se utilizan soluciones de precursor de baja concentración [51].

Para generar las gotas generalmente se utilizan tres técnicas de atomización para formar el aerosol de los precursores: neumáticas (nebulizadores y bombas peristálticas), ultrasónicas y electrostáticas, (ver la 3). Los dispositivos que producen gran cantidad de gotas en menor tiempo, por lo general tienen la desventaja de generar una amplia distribución de tamaño de gota, lo cual resulta en una vasta distribución de tamaño de partícula, contrariamente, aquellos que producen gotas de menor tamaño y reducida distribución de tamaño, proporcionan muestra con estrecha distribución de tamaño de partícula [50].

**Tabla 3.** Características de atomizadores más utilizados en SP.

Atomizador	Tamaño de gota ( $\mu\text{m}$ )	Velocidad de atomización ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	Velocidad de gota ( $\text{m/s}$ )
Presurizado	10-100	3- sin límite	5-20
Nebulizador	0.1-2	0.5-5	0.2-0.4
Ultrasónico	1-100	<2	0.2-0.4
Electrostático	0.1-10		

### 2.2.2 Tipo de gas de arrastre y velocidad de flujo

La importancia del tipo de gas de arrastre radica en el hecho de que el aerosol puede reaccionar o no con la atmósfera al interior del reactor.

La velocidad del aerosol que ingresa al horno determina el tiempo de residencia de los precursores, y éste a su vez afecta la morfología de las partículas. Los flujos deben ser laminares para minimizar la coagulación de las gotas previa a su ingreso al horno. En la literatura se ha encontrado que el tiempo de residencia afecta el tipo de partícula final de manera que a tiempos de residencia cortos y a altas temperaturas, se han obtenido estructuras huecas, y conforme se incrementa el tiempo de residencia incrementa la densidad de las partículas finales [52, 53].

En el ámbito experimental la velocidad de producción de NPs finales es directamente proporcional a la velocidad de producción de las gotas del aerosol. Entre más gotas sean producidas, mayor cantidad de nanoestructuras se formarán.

### 2.2.3 Composición y concentración de la solución precursora

Las sales inorgánicas tales como nitratos, carbonatos, sulfatos y cloruros son las más utilizadas como precursores en la síntesis por rocío pirolítico. La mayor parte de las partículas de óxidos mono-

metálicos y multi-metálicos son producidas con sales inorgánicas. Una gran diferencia de solubilidad entre dos sales precursoras puede producir que la precipitación ocurra a diferente concentración de saturación dando como resultado la formación de capas. Algunas sales se funden antes de llegar a la descomposición térmica, complicando el control de la morfología de las partículas. Las sales inorgánicas son solubles en agua y económicas, pero en el caso de los cloruros y sulfatos es posible tener impurezas, las cuales pueden generar problemas serios en las propiedades de la partícula en cuanto a su composición final. Los compuestos metal-orgánicos y organometálicos son especialmente buenos precursores en la formación de películas delgadas a baja temperatura o para altas velocidades de producción de nanopartículas. Sin embargo, estos precursores suelen ser inestables, tóxicos y relativamente caros. Las partículas coloidales son usadas para controlar la porosidad en la formación de partículas más densas [54]. Comúnmente se prefieren las soluciones acuosas por su fácil manejo, seguridad, bajo costo y a la disponibilidad de una amplia gama de sales metálicas solubles en agua [40, 43]. En cuanto al efecto de la concentración de los precursores se sabe que al disminuir la concentración de la solución precursora se afectará el tamaño de la partícula. Song y colaboradores reportaron que una reducción en la concentración de los precursores del 5% en peso a 0.2% para producir partículas esféricas de óxido de circonio, ocasionó que el tamaño de las partículas se redujera de 0.17-1.42 $\mu\text{m}$  a 0.13-0.45 $\mu\text{m}$ , lo cual refleja una drástica disminución en el tamaño de partícula, y una reducción de más del 60% en el rango de la distribución de tamaño [5151]. Algunas de las sales más recomendadas son los nitratos, por su fácil descomposición térmica solubilidad en agua y baja toxicidad. Las sales que han sido ya utilizadas en este tipo de síntesis incluyen nitratos de níquel, cobalto, magnesio, aluminio, zinc, hierro, cromo, cobre, plata y plomo [55].

#### **2.2.4 Aditivos**

Los aditivos son agregados a la solución precursora con múltiples propósitos. Uno de ellos es modificar las propiedades físicas de la solución tales como viscosidad o tensión superficial, las cuales influyen el tamaño de gota o velocidad de generación del aerosol. También, para prevenir la aglomeración de las gotas del aerosol. Así como para alterar las propiedades de las partículas finales [43, 54]. El mecanismo de evaporación puede manipularse al agregar reductores en la solución precursora, que modifiquen la velocidad de evaporación, permitiendo manipular la morfología de las partículas finales.

### **2.2.5 Temperatura del reactor**

El perfil de temperatura del reactor influye en gran medida en las características de la muestra obtenida mediante rocío pirolítico, pues las gotas al experimentar cambios de temperatura se transforman los precursores y dan lugar a la partícula final. Por ejemplo, el precalentamiento prolongado del aerosol antes de la descomposición térmica produce partículas esféricas más densas [56]; incrementos en la temperatura incrementan la cristalinidad y densidad pero disminuyen la porosidad [43, 51, 57, 58, 59].

### **2.2.6 Cápsulas sintetizadas por medio de la técnica rocío pirolítico**

Varias investigaciones han reportado la obtención de materiales nanoestructurados (entre ellos tipo núcleo-cápsula y núcleo-hueco-cápsula) por medio de la técnica de rocío pirolítico. En estas publicaciones los materiales están orientados a aplicaciones donde no se incluye la catálisis. Principalmente están enfocados a la producción de materiales nanoestructurados para su aplicación en baterías de ion litio, y de ion sodio, en la producción de electrodos, sensores ultrasensibles, entre otras [60, 61, 62, 63]. Según la revisión bibliográfica o del estado del arte realizada se puede considerar que hasta la fecha no hay evidencias publicadas acerca de la investigación de materiales nanoestructurados producidos mediante la técnica de rocío pirolítico con aplicaciones en catálisis.

## **2.3 Circonia**

El dióxido de circonio también conocido como circonia tiene propiedades de gran interés para la manufactura de componentes para la industria [64], la elaboración de catalizadores [65], y para elaboración de prótesis médicas y dentales [66]. Es un polvo blanco muy fino, por lo que este material facilita la elaboración de materiales con superficies muy suaves y bordes afilados, posee alta resistencia mecánica y a la corrosión, además de una baja conductividad térmica y eléctrica, coeficiente de expansión térmica similar al hierro y módulo de elasticidad similar al acero, por lo que se ha ganado ser llamado acero cerámico [67, 68]. Generalmente se puede encontrar en tres diferentes fases cristalinas, las cuales son monoclinica, tetragonal y cúbica; experimenta transformaciones estructurales reversibles entre fases cristalinas, cuya estabilidad depende de la temperatura; la estructura monoclinica es estable hasta los 1170 °C, punto en que aparece la estructura tetragonal, que se mantiene hasta los 2370 °C, cuando la estructura cúbica se forma. De manera reversible los cambios se dan con el enfriamiento y se observan de 3-5% cambios en el volumen [69, 70, 71]. En el sentido de estabilizar o modificar estas estructuras se incluyen otros

materiales tales como ceria, magnesia, calcia, itria entre otros [72, 73, 74, 75]. Los dopantes pueden afectar los espectros Raman tanto en el número de bandas como en la intensidad [76].

El óxido de circonio ha sido ampliamente utilizado como material soporte para otros materiales activos (Ni, Pd, Ag, Au, entre otros) en la elaboración de catalizadores, esto debido a que se considera un material químicamente inerte superando a la alúmina o sílica que son los soportes convencionales [67]. Además, se ha observado que en algunas reacciones presenta interacciones únicas con la fase activa que derivan en cambios en los patrones de actividad catalítica y selectividad del sistema en que interviene [67, 77]. Algunas reacciones donde se ha utilizado la circonia demostrando buenas propiedades catalíticas son: oxidación de propano y producción de hidrocarburos por la hidrogenación de CO superando a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  [78], hidrogenación de levoglucosenona [79], electrólisis de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas de manera selectiva [80], síntesis de ácido adiposo a partir de biomasa [81], reformado de metano con  $\text{CO}_2$  [82], producción de hidrógeno a partir de biomasa [83], entre otros. También, ha sido utilizada para sintetizar cápsulas huecas mediante técnicas de múltiples pasos, utilizando como material activo metales nobles, tales como Cu [84], y Au [25], con buenos resultados en torno a la selectividad y actividad catalítica.

Ha sido sintetizada como circonia y en forma de composito (siendo mezclada con otros materiales), mediante diferentes metodologías de síntesis, entre las que se encuentran: sol-gel, rocío pirolítico, hidrotermal, y *electrospinning* (sometido a un campo eléctrico de alta intensidad). El dopaje de Zr en Ce crea vacancias de oxígeno en el cristal de Ce, lo que facilita la transferencia de O desde el bulto a la superficie incluso a bajas temperaturas [65].

## 2.4 Ceria

El cerio es una de las tierras raras de mayor interés en el ámbito de la investigación por las propiedades que presenta al estar combinado con el oxígeno (óxido de cerio o ceria), con estructura cúbica tipo fluorita centrada en las caras y celda unidad dentro del espacio de grupo Fm-3m ( $a=0.541134$  nm ICDD 34-394). Tiene una amplia gama de aplicaciones en las áreas de química, física, biología y materiales. Además, es de elevada disponibilidad, relativo bajo costo, baja toxicidad, y elevada estabilidad térmica y química. Su configuración estructural le confiere las propiedades que todos quieren aplicar en tan diversas áreas, como celdas de combustible, celdas solares, películas con propiedades ópticas, sensores de gases, polvos para pulido, convertidores catalíticos de automóviles, eliminación de gases mediante la reacción de tres vías, la reacción de desplazamiento de vapor, entre otros [85, 86, 87, 88, 89]. Aunque su mayor empleo se encuentra

formando parte de catalizadores altamente activos con alto potencial e impacto en la catálisis de reacciones de óxido/reducción, principalmente por sus propiedades fisicoquímicas únicas tales como vacancias de oxígeno, almacenamiento de oxígeno, alta conductividad de iones de oxígeno y fácil intercambio en la valencia de  $3^+$  a  $4^+$  [90]. La formación de vacancias se da generalmente por la reducción del Ce(IV) a Ce(III), con la consecuente formación de vacancias dentro de la estructura cristalina, fenómeno observable mediante STM (por sus siglas en inglés). La estructura de ceria tolera bastante bien la reducción sin un cambio de fase incluso a altas temperaturas, el límite es el punto de fusión de la ceria (2750 K), este fenómeno sucede porque los defectos como  $Ce^{3+}$  y las vacancias de oxígeno mantienen la simetría de esta estructura hasta con altos niveles de dopaje [91].

Adicionalmente, el óxido de cerio tiene la capacidad de modificar la reactividad de partículas metálicas que soporta y particularmente la de aquellos átomos localizados en el perímetro de la interfase, además de ofrecer protección a las partículas metálicas contra la sinterización a altas temperaturas incluso a estabilizar metales nobles en la configuración de un átomo único. El mecanismo de transferencia de oxígeno desde la ceria al metal es el responsable del incremento de actividad en muchos materiales de metales nobles soportados en ceria. Y esto depende de la morfología y tamaño de las partículas de ceria, así como de la naturaleza de la interface metal-ceria [92]. Razones por las cuales, la ceria se conoce como un soporte activo en diversas reacciones catalíticas.

En la catálisis se utiliza generalmente en combinación con otros óxidos o en conjunto con metales activos (principalmente metales nobles), su función es como promotor o co-catalizador según al tipo de reacción donde se aplica. [93]

La introducción de cationes en la ceria para producir soluciones sólidas ha permitido incrementar los defectos del tipo vacancia-oxígeno, que afecta en cierta medida otras de sus propiedades químicas y electrónicas [94, 95, 96, 97, 98]. También, se han incrementado los defectos de superficie al sintetizar materiales con una morfología específica, reduciendo el tamaño de partícula, debido a que sobre la superficie de las nanopartículas se localiza el mayor número de vacancias y facilita la conversión  $Ce^{4+}$ - $Ce^{3+}$  que afecta la distancia de enlace Ce-O. Por la baja estabilidad de las nanopartículas que se pueden disolver y sinterizar, se ha optado por sintetizar nanopartículas como parte de una estructura más compleja, con centros huecos, tales como cápsulas huecas, nanopartículas huecas, cápsulas de múltiple cápsula con huecos entre cápsulas, nanotubos, nanocajas, entre otros para incrementar su estabilidad. Para su síntesis se han utilizado diferentes



estrategias, usando plantillas, mediante reemplazamiento galvánico, o con la aplicación del efecto Kirkendall.

## 2.6 Mezcla de óxidos de Ce-Zr-O

Los óxidos de la mezcla ceria-circonia son bien conocidos por sus interesantes propiedades y su aplicación en reacciones como la de las tres vías, como reductores de contaminantes en motores a gasolina, oxidación catalítica de contaminantes en el agua, oxidación de CO, la reacción de desplazamiento de vapor para producción de hidrógeno a bajas temperaturas, entre otras reacciones. En comparación con ceria pura la mezcla ceria-circonia muestra diferentes propiedades texturales y una mayor actividad redox lo cual incrementa el interés en su estudio y aplicaciones. La mezcla de óxidos de ceria y circonia, puede formar soluciones sólidas con cuatro diferentes estructuras: estructura monoclinica polimorfa, una cúbica polimorfa, y dos estructuras tetragonales polimorfas. Debajo de los 1000 °C y con 5 % mol sólo es termodinámicamente estable la fase monoclinica polimorfa como una solución sólida. Para contenidos de CeO<sub>2</sub> sobre los 80 %mol, se espera la mezcla de las fases monoclinica y cúbica, para contenidos aún mayores se espera solo la fase cúbica. Para temperaturas superiores a 1000 °C y contenido de CeO<sub>2</sub> de 5-20 % mol la solución sólida tiene estructura tetragonal que a mayores temperaturas puede formar la estructura cúbica. Con el enfriamiento controlado de la estructura cúbica persisten las dos estructuras tetragonales. Dependiendo de la composición y las condiciones de tratamientos térmicos, los cristales de estas fases pueden existir a temperatura ambiente con estructura tipo monoclinica, cúbica y tetragonal. De forma típica, el sistema binario ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> suele presentar la estructura tipo fluorita, pero a altos contenidos de Ce el sistema adopta la estructura cúbica con transformaciones estructurales, según incrementa el contenido de Zr, de tetragonal a monoclinica[87, 89, 90].

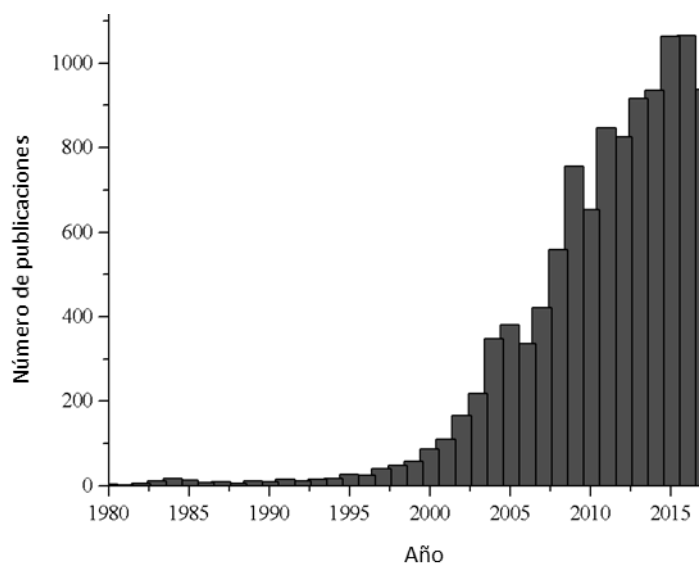
La síntesis de mezcla de óxidos ha sido de interés en la comunidad científica, tanto académica como industrial, debido a las propiedades potenciales que la mezcla de óxidos posee, principalmente, por las propiedades ácido-base y redox. De tal manera que las propiedades de un óxido mono metálico pueden ser superadas por el óxido de este con un metal adicional [99]. Los materiales que tienen como base óxidos de Ce-Zr, son utilizados como sensores, protector de rayos solar UV, oxidación de CO, producción de hidrógeno vía reformados de alcohol y vapor de agua, celdas sólidas de combustible, ánodos de baterías de Li, aplicaciones foto catalíticas en sistemas de energía solar, sensores de oxígeno [100, 101], sensores de gases etanol y NO<sub>2</sub>, membranas para oxígeno,

aplicaciones biomédicas contra daño de radiación, estrés causado por oxidación, inflamación, incluso como biomaterial [102, 103, 104, 105, 106].

En la actualidad, las nanopartículas de ceria-zirconia ha sido utilizada como una alternativa a los antibióticos en contra de situaciones de sepsis que causaban inflamación excesiva, debido de a sus propiedades redox [107]. Además, la mezcla de estos óxidos son ampliamente como soporte en catalizadores utilizados en reacciones de oxidación, las cuales son: adsorción y desorción de  $\text{NO}_x$ , oxidación de CO, desechos de combustión, remoción de  $\text{SO}_x$ , tratamiento de gases de escape y aguas residuales, producción de metano a partir de  $\text{CO}_2$  [93, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114].

## 2.7 Nanopartículas de oro como catalizador

El oro (Au) es un material inicialmente conocido por su valor y belleza, debido alta resistencia a la corrosión, sin ninguna promesa en su participación como catalizador. Este hecho cambió cuando Haruta publicó en 1987 que nanopartículas de Au mostraban altos valores de actividad en la reacción de oxidación de CO a temperaturas debajo de los  $0^\circ\text{C}$  [118]. Con esto se volcó la atención al estudio de propiedades catalíticas de los materiales en relación con el tamaño de partícula.



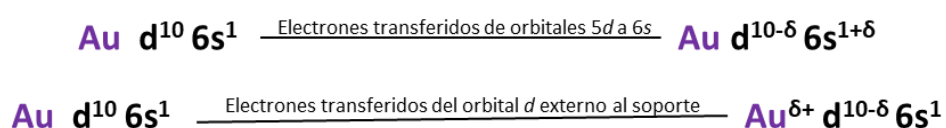
**Figura 18.** Publicaciones anuales relacionadas a la frase "Gold catalysis". Fuente: Scopus julio 2018.

Lo cierto es, que la materia se comporta de manera diferente a lo normalmente conocido cuando reduce su tamaño a la escala nanométrica, siendo estos fenómenos más notables al acercarse a la escala atómica. Esto pasa debido a que un menor tamaño expone mayor área superficial por unidad de volumen, la cual posee mayor energía superficial por la exposición de átomos de superficie más

activos que los que se encuentran siendo parte del bulto, ya que están menos enlazados y más propensos a formar enlaces con moléculas del ambiente en el cual se encuentran.

Desde el descubrimiento de la extraordinaria actividad catalítica del Au cuando se presenta en forma de nanopartículas se incrementó el número de publicaciones dedicada al estudio de sus propiedades y aplicaciones, tendencia que ha ido en ascenso y continua hasta nuestros días.

Las NPs de Au soportadas en óxidos metálicos presentan altos valores de actividad catalítica a bajas temperaturas, en reacciones como la oxidación de CO [118] y es ampliamente conocido que el tamaño de las NPs de oro afecta directamente la velocidad de las reacciones en las que participan.

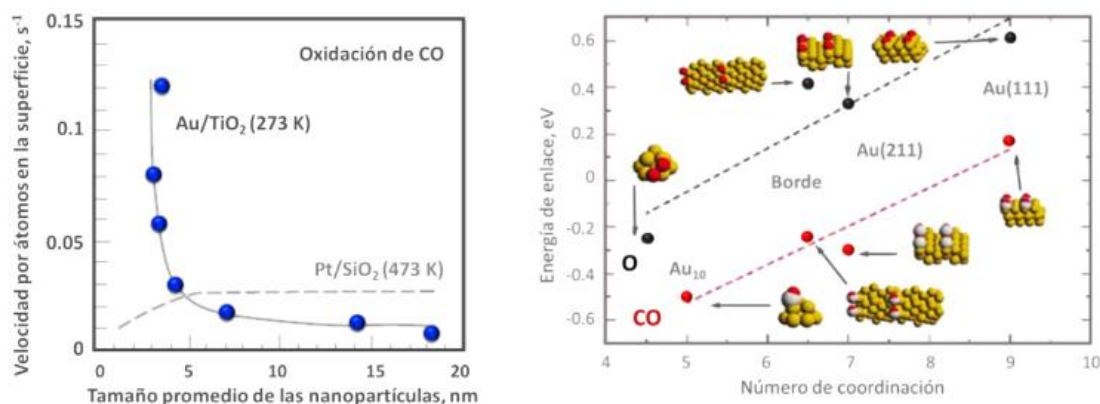


**Figura 19.** Cambios en la configuración electrónica de nanopartículas de Au promovidos por la reducción de su tamaño (arriba) y por el contacto que tienen con el soporte (abajo) [25, 115].

La reducción de tamaño en las NPs de Au, afecta de tal manera que se presentan cambios en su configuración electrónica, puesto que se presentan en un estado excitado. Esto es debido a que los electrones del orbital *d* de los átomos de Au son transferidos al orbital *s*, de tal forma que su orbital externo inicialmente completamente ocupado ya no se encuentra saturado al transferir electrones al nivel *s*, fenómeno que ocurre cuando el Au tiene tamaño nanométrico (Figura 19). De manera similar, los átomos de Au son capaces de desocupar su orbital *d* al transferir electrones al soporte cuando estos son químicamente activos [115].

Otros factores que pueden influir en la actividad catalítica del oro son: el área de la interfase entre el oro- soporte, la cual puede actuar como sitio activo; las nanopartículas de oro con un tamaño menor a 5 nm presentan cambios notables en su actividad catalítica; y en el caso de los soportes, cuando su naturaleza interactúa activamente con las NPs metálicas, puede alterar las propiedades catalíticas del catalizador. De acuerdo con esto, se tiene que el tamaño de las nanopartículas de oro y las características de la estructura en la interfase Au-óxido determinan la actividad catalítica [116]. El cambio de la morfología de las NPs de Au está vinculado también a su actividad catalítica, teniendo esto relación con el número de sitios activos expuestos en su superficie. Las NPs de Au soportadas en CeO<sub>2</sub> pueden mostrar desplazamiento dinámico durante reacciones de oxidación a temperatura ambiente [117] por lo cual se afirma que el Au tiende a formar enlaces débiles con el

oxígeno perteneciente al  $\text{CeO}_2$ , que le permite migrar con libertad sobre la superficie alrededor de sus sitios de anclaje.



**Figura 20.** Izquierda: actividad catalítica del catalizador Au/TiO<sub>2</sub> en la oxidación de CO como función del diámetro de partícula de Au. Derecha: resultados de los cálculos de DFT para determinar las energías de adsorción de O<sub>2</sub> y CO en nanopartículas de Au con diferente número de coordinación [25]Error! Marcador no definido.].

Haruta y colaboradores reportaron haber sintetizado catalizadores a base de oro (oro combinado con un óxido de los metales 3d de transición: Fe, Co, y Ni) para la reacción de oxidación de CO, con capacidad catalítica a -70 °C [118] y con apreciable estabilidad. Los autores resaltan en su trabajo la importancia de contar con catalizadores que sean duraderos y activos a temperatura ambiente por periodos de tiempo prolongados. La carga óptima de oro que utilizaron fue de 5% atómico con respecto al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y de 10 % con el NiO. Los cuales superaron en gran medida la actividad catalítica del catalizador comercial más activo de su tiempo, probados en temperaturas de -70, 0, y 30 °C.

### 2.7.1 Aplicación de las nanopartículas de Au

Una vez conocida la capacidad catalítica de las nanopartículas de oro se inició su utilización en diversas reacciones químicas, dentro de las cuales la más representativa es la oxidación de CO. Otras reacciones se pueden agrupar por la función primordial que se cumple y así sea la reacción de: hidrogenación selectiva, oxidación selectiva, o de acoplamiento (Figura 21).

- Oxidación de CO.
- Oxidación selectiva de: alcoholes, alcanos, aminas, aldehídos, biomasa.
- Reacciones de acoplamiento: producción de fenoles C-C, enlaces C-N, hidroclorinación de alquenos, y acoplamiento de 3 componentes

- Hidrogenación selectiva de: grupos nitro, anillos aromáticos, anhídridos y aldehídos insaturados.

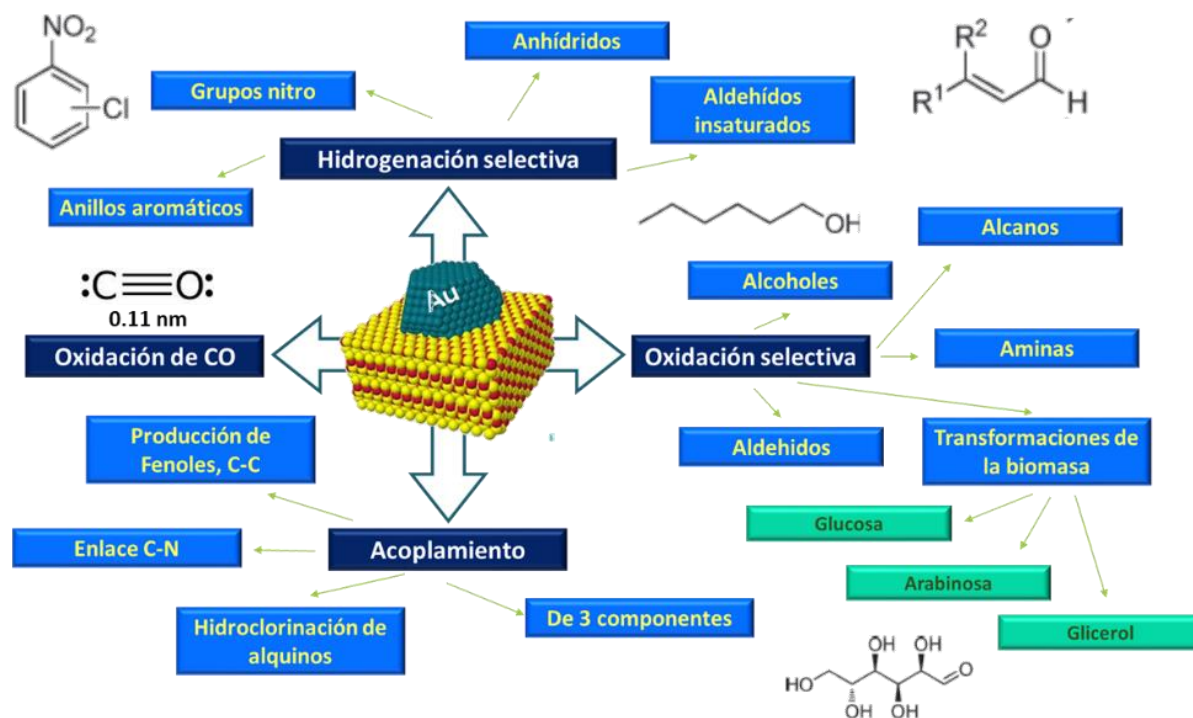


Figura 21. Aplicación de las nanopartículas de oro en diferentes reacciones químicas [25, 119].

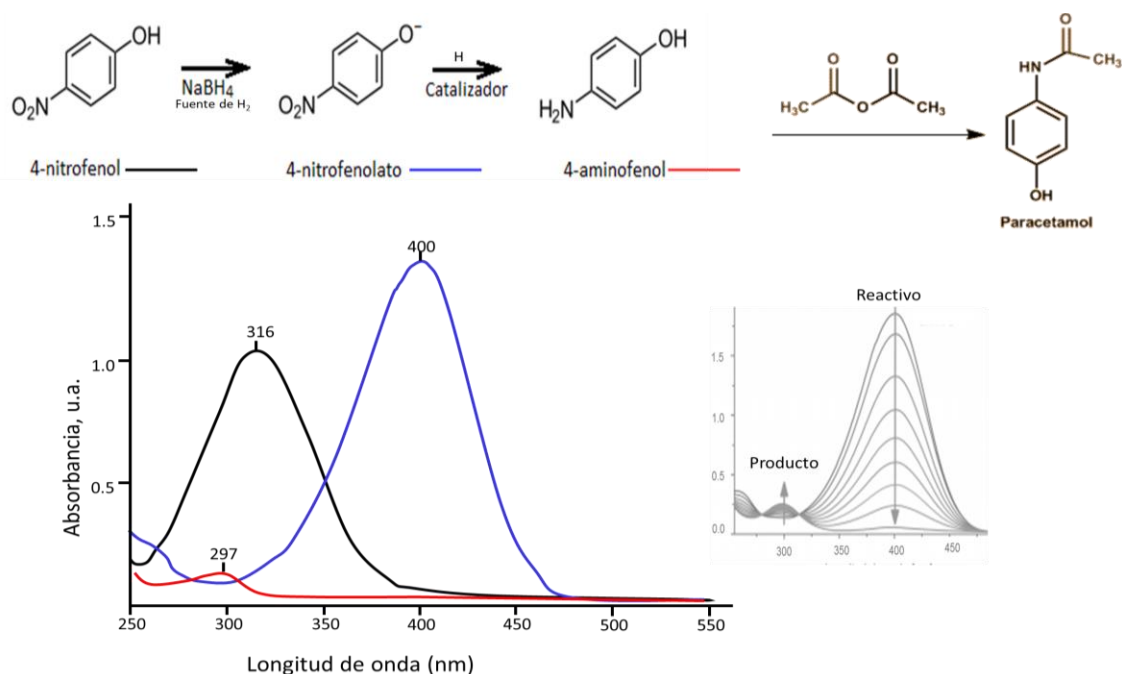
## 2.8 Compuestos nitro aromáticos

Los nitrofenoles, son sustancias químicas sintéticas, que pueden causar efectos nocivos en la salud [120], producidas principalmente en la industria de producción de medicamentos, fungicidas y tintes, y no hay evidencia de que se formen a partir de fuentes naturales. En cambio, las aminas correspondientes son compuestos orgánicos que se degradan más rápidamente, pero además funcionan como reactivos en la industria. Actualmente es de interés general reducir las emisiones contaminantes de la industria, por lo que el desarrollo de catalizadores efectivos para la degradación de compuestos como los nitrofenoles tiene gran importancia.

### 2.8.1 Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol

El 4-nitrofenol (4-NF) es un subproducto que comúnmente se encuentra en los desechos de la industria de farmacéutica, pesticidas, herbicidas, y colorantes sintéticos [121]. Es altamente tóxico y no se degrada naturalmente en el medio ambiente [122], se considera que tiene efectos carcinogénicos, aunque sin estudios científicos que lo confirmen [120, 123]. En contraparte, el 4-

aminofenol, producto de la reducción catalítica del 4-nitrofenol, es utilizado en la producción industrial de paracetamol [124].



**Figura 22.** Reacción de formación del paracetamol desde 4-nitrofenol y bandas características de los reactivos y productos en la región UV-Vis en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

La reacción de reducción de 4-nitrofenol para producir 4-aminofenol en presencia de hidrógeno, comúnmente se toma como reacción modelo para evaluar la eficiencia catalítica de catalizadores en la reducción de nitrocompuestos mediante espectroscopía de UV-Vis [125]. Mediante esta técnica la reacción puede evaluarse en condiciones ambientales de presión y temperatura, facilitando su monitoreo y ejecución. Además, los reactivos y productos pueden identificarse en el espectro del UV-Vis fácilmente, debido a que presentan bandas de absorción en el UV-Vis aparecen en su longitud de onda característica, las cuales no interfieren entre si en la identificación de otros componentes de la reacción (Figura 22). El 4-NF en solución acuosa tiene su pico característico en 316 nm, y en presencia de borohidruro de sodio cambia a 400 nm, por la formación del ion 4-nitrofenolato [142], el cual al interactuar con el catalizador en presencia de H se produce 4-aminofenol [143], cuya señal se localiza en 297 nm [142], de tal manera que mientras la señal del reactivo (4-nitrofenolato) disminuye, la del producto (4-aminofenol) aparece y se incrementa. Estas propiedades son ideales para estudiar la reacción *in-situ* mediante espectroscopía de UV-Vis.

Se conoce un mecanismo de reacción para la reducción catalítica de nitro compuestos aromáticos que propone dos rutas para la formación de los productos (Figura 23) [126]. 1) La ruta directa, que presenta la reducción consecutiva y rápida del grupo nitrato, que inicia con la reducción del grupo nitro a nitroso, sigue para formar hidroxilamina y por último lentamente se reduce al derivado de anilina; 2) La ruta indirecta, muestra que la formación de los intermediarios nitroso e hidroxilamina produce el compuesto azoxi- que secuencialmente se reduce al compuesto azo, siguiendo a hidrazo y finalmente al derivado de anilina.

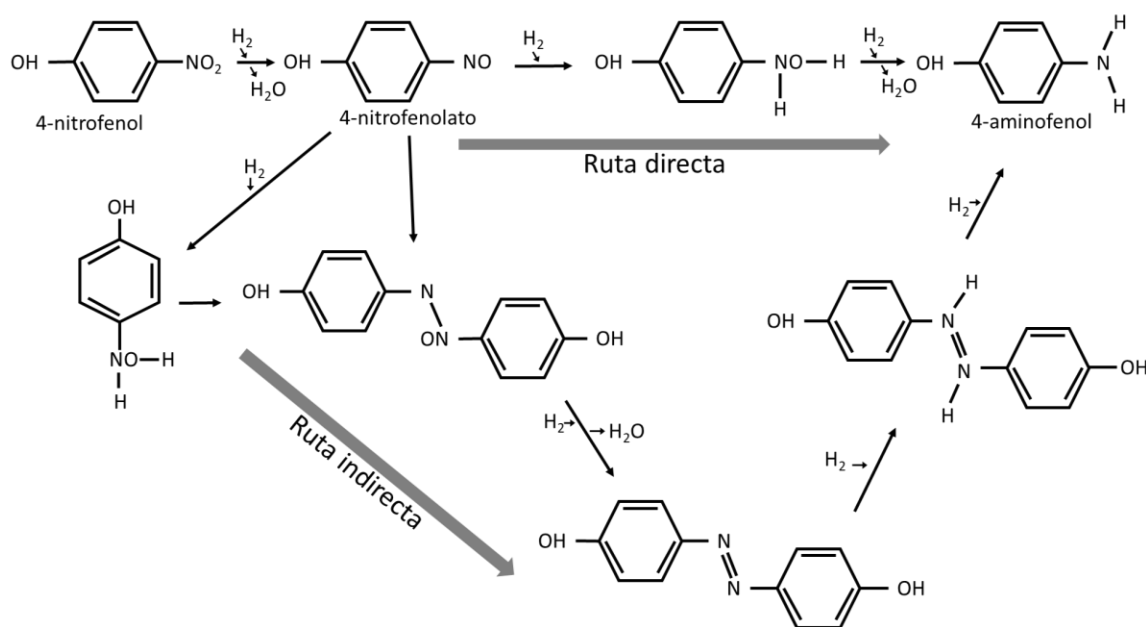


Figura 23. Posibles rutas de reacción para la hidrogenación de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

## 2.9 Cápsulas huecas de $\text{CeO}_2$ y $\text{ZrO}_2$

Las nanocápsulas huecas de óxidos basados en  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  se han convertido en materiales nanoestructurados atractivos en la ciencia y la industria debido a su elevada estabilidad, la amplitud de su hueco, tamaño controlado y su buena compatibilidad, los cuales pueden ser aplicados como dosificadores de medicamentos [127, 128, 129, 130, 131], ánodos para baterías de ion Li [132, 133, 134], absorbentes de materiales tóxicos [135, 136, 137, 138, 139, 140], y en catálisis como nanoreactores [141, 142, 143, 144, 145, 146] debido a que en su interior pueden ocurrir reacciones químicas delimitadas por las paredes que por su porosidad permiten el acceso de reactivos y salida de productos de reacción.

## 2.10 Sistema Au@ZrO<sub>2</sub>

En la literatura se han reportado nanoreactores con núcleos de oro y cápsula de óxido de circonio, los cuales han sido sintetizados por la técnica coloidal de multipasos y mostraron alta actividad en las reacciones de oxidación de CO y reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol [142, 143].

## 2.11 Sistema Au@CeO<sub>2</sub>

Las cápsulas de CeO<sub>2</sub> han demostrado funcionar como catalizadores de la reducción de 4-NF a 4-AF, [147].

La interfase entre el metal noble y CeO<sub>2</sub> ha sido considerada como un excelente sitio para múltiples reacciones catalíticas, en las cuales figuran la oxidación de CO, la reacción de desplazamiento de vapor de agua, reformado de metanol, oxidación de carbón, combustión de metano, oxidación y reducción selectiva de en fase orgánica líquida, y algunas reacciones electroquímicas. Se considera que se forma una nanoestructura híbrida en la zona de interfase que afecta notablemente el desempeño catalítico. Comparado con los catalizadores tradicionales, que consisten en soportar metales nobles en CeO<sub>2</sub>, las versiones de los mismos metales nobles encapsulados en CeO<sub>2</sub> exhiben diferentes propiedades catalíticas, donde las más notables son incremento de la estabilidad y la selectividad. Las causas por las cuales mejoran estas propiedades ocurre lo anterior se pueden atribuir a: 1) se puede controlar la interacción entre diferentes componentes, modulándose con la porosidad de las cápsulas, 2) se maximiza el área de la interfase metal-óxido, los centros activos están en contacto estrecho con el CeO<sub>2</sub> que beneficia los procesos sinérgicos metal-óxido reflejados en mayor velocidad de reacción, 3) los metales nobles están atrapados por el CeO<sub>2</sub>, donde las NPs de los metales están confinadas, lo cual restringe la movilidad y crecimiento de las mismas durante las condiciones de reacción y condiciones de tratamiento térmico [148]. Reducir el proceso de sinterización es altamente deseable en catalizadores que se utilizan en condiciones agresivas, como la reacción de tres vías que usualmente opera por arriba de los 400 °C y la combustión de metano que requiere para una combustión completa superar los 600 °C [149], las cuales fácilmente pueden desactivar los sitios de reacción y en consecuencia disminuir sus propiedades catalíticas.

## 2.12 Sistemas Au@Ce-Zr-O

En la literatura no se encuentran reportados sistemas de catalizadores Au@Ce-Zr-O, lo cual motiva nuestra investigación, para sintetizar estos catalizadores y evaluar sus propiedades fisicoquímicas y



catalíticas. El interés por incorporar el Zr en las estructuras se debe a que la presencia de Zr en el óxido de cerio puede mejorar la movilidad de O en su red cristalina, lo cual podría propiciar cambios en sus propiedades catalíticas.

Además, no se ha reportado la síntesis de nanoreactores a base de óxidos de Ce, Zr y su mezcla en un solo paso mediante la técnica de “rocío pirolítico”, otro aspecto que pronostica la novedad en el estudio planteado.

### **3 HIPÓTESIS**

La síntesis por medio de la técnica de rocío pirolítico permite optimizar la obtención de nanorreactores en un solo paso con núcleo de Au y cápsula formada con óxidos de ceria, circonia y su mezcla, de manera sustentable.

### **4 OBJETIVOS**

#### **4.1 Objetivo general**

Sintetizar nanorreactores con núcleos de Au y cápsulas de óxidos de Ce, Zr y su mezcla, a través de la técnica de rocío pirolítico, con alta actividad en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

#### **4.2 Objetivos particulares**

1. Optimizar las condiciones experimentales de síntesis (temperatura, tamaño de gota, concentración de los precursores, velocidad de gas de arrastre) para la producción sustentable de NRs con núcleos de Au y cápsulas de óxidos de Ce, Zr y su mezcla.
2. Síntesis y caracterización fisicoquímica de cápsulas y nanorreactores.
3. Evaluación catalítica de los nanorreactores obtenidos en la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

## **5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

La metodología propuesta para desarrollar el proyecto de investigación está dirigida a: i) la optimización de los parámetros para la síntesis exitosa de nanocápsulas y nanorreactores, ii) síntesis de los materiales, iii) caracterización fisicoquímica de los materiales, y iv) evaluación catalítica de los nanorreactores. Se planteó obtener primero nanocápsulas huecas a base de óxidos de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , para luego obtener los nanorreactores a base de los mismos óxidos con Au.

### **5.1 Optimización de los parámetros de síntesis**

La síntesis en un solo paso, mediante rocío pirolítico, se realizó en un reactor hecho a mano que se constituye de tres secciones importantes, 1) formación de las gotas precursoras de NRs, 2) formación de los NRs en el horno tubular de 9 zonas de calentamiento, 3) recolección de los NRs sintetizados. Cada una de estas secciones cuenta con parámetros que pueden ser modulados para la producción exitosa los de NRs esperados. Se propuso encontrar las condiciones de síntesis necesarias modificando: la producción de gota, la concentración y naturaleza de los precursores, y la temperatura de las zonas de calentamiento del horno, así como también mejorar la eficiencia de recolección.

#### **5.1.1 Producción de gota**

Es de especial importancia tener cantidad y calidad en las gotas producidas. Se sabe que algunos sistemas de producción de gotas tienen mayor eficiencia la cantidad de gotas producidas por unidad de tiempo y otros una mejor calidad en la distribución de tamaño del aerosol. En este sentido se propuso evaluar 3 diferentes sistemas de producción de gotas y seleccionar el más adecuado a nuestros objetivos.

#### **5.1.2 Concentración y naturaleza de los precursores**

Se considera importante determinar la concentración y naturaleza de los precursores, porque afecta el tamaño y estructura final de la muestra. A partir de lo encontrado en la literatura se propuso obtener nanocápsulas y nanorreactores con diámetro y espesor de pared alrededor de 100 nm y 5nm, respectivamente. Para lo cual se seleccionaron como sales precursoras, sales inorgánicas con relativamente baja temperatura de descomposición, a base de nitratos por su facilidad de manejo y disponibilidad. También, se propuso modificar la concentración de los precursores para evaluar su

efecto en la estructura de los materiales finales, utilizando glicina [150] como componente que facilita la formación de cápsulas huecas.

#### **5.1.2.1 Soluciones precursoras**

Las sales precursoras seleccionadas son: nitrato de cerio (III) hexahidratado (P.M. = 434.22 g/mol),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; glicina (GN),  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (P.M. = 75.07 g/mol); oxinitrato de circonio hidratado (Zirconil, P.M.=231.22 g/mol),  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  compradas en Sigma-Aldrich, y como precursor de oro ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). ) de Alfa-Aesar. Todos fueron de grado reactivo.

Se propone obtener materiales a base de ceria, circonia, y tres mezclas de ceria-circonia variando su relación molar Ce:Zr. Para los NRs se considera obtener una concentración de oro igual a 1 % en peso respecto al óxido de la cápsula.

#### **5.1.3 Temperatura y tiempo de residencia**

Para obtener el perfil de temperatura adecuado se consideró la temperatura de descomposición de los precursores, así como la velocidad de flujo del gas de arrastre. Se propuso incluir una sección de alta temperatura de por lo menos 500 °C. Para la obtención de estructuras huecas deben utilizarse tiempos de residencia cortos, lo que significa una elevada velocidad del flujo. Sin embargo, en la búsqueda de obtener materiales con una estrecha distribución de tamaño y experimentos previos se consideró adecuada una velocidad de flujo de gas de arrastre (aire) de 6 L/min.

#### **5.1.4 Recolección del producto**

La recolección de NRs producidos en el equipo de síntesis mediante rocío pirolítico se realiza con una trampa de agua acoplada, que captura a los nanorreactores que salen del horno y tienen contacto con el agua de la trampa. De acuerdo con nuestras necesidades, se buscó incrementar la eficiencia de la recuperación de los NRs durante la síntesis. Para lo cual, se buscará el equilibrio entre una alta área de contacto de gas corriente, que transporta a los NRs, y el agua presente en las trampas, evitando que la resistencia hidráulica afecte significativamente las condiciones de síntesis.

### **5.2 Síntesis de nanocápsulas y nanorreactores**

Los materiales sintetizados a base de ceria y/o circonia se agrupan en nanocápsulas (estructuras a base de los óxidos) y nanorreactores (estructuras a base de los óxidos que incluyen oro). Se

sintetizaron 5 nanocápsulas (@ZrO<sub>2</sub>, @Ce-Zr-O 1-2, @CeZr-O 1-0.7, @CeZr-O 3-0.7 y @CeO<sub>2</sub>) y 5 nanoreactores que se denominaron: Au@ZrO<sub>2</sub>, Au@Ce-Zr-O 1-2, Au@CeZr-O 1-0.7, Au@CeZr-O 3-0.7 y Au@CeO<sub>2</sub>.

Para la presentación de las muestras se hace uso del símbolo “@”, para indicar “cápsula de” seguida de la composición de la muestra en cuestión (para muestras sin oro). En el caso de las muestras con oro, se denominan nanoreactores, y se antepone Au al símbolo @ seguido de la composición de la cápsula para indicar que el oro se encuentra encapsulado en una cápsula determinada. Como ejemplo, el nombre Au@CeO<sub>2</sub>

### **5.2.1 Descripción de la síntesis**

En procedimiento típico de síntesis, a 400 ml de agua desionizada se agregan las sales precursoras de ceria y/o circonia (peso adecuado para obtener una concentración final de 0.4mM, considerando la relación molar Ce:Zr deseada), así como la correspondiente cantidad de glicina y se agita a 800 rpm por 15 min. En el caso particular de los nanoreactores, se adiciona una alícuota de solución acuosa de oro (concentración necesaria para obtener 1 % en peso en las muestras), después de los primeros 5 minutos y se continua con la agitación por 10 min más.

La solución se coloca en los recipientes de la sección de atomización uniformemente distribuida y se tapan los recipientes adecuadamente. Enseguida se asegura el flujo adecuado de gas de arrastre dentro del reactor (con los hornos previamente encendidos), revisando el correcto funcionamiento del sistema. Finalmente se inicia la atomización, cuya duración se extiende hasta alcanzar la atomización del volumen deseado. Para recuperar la muestra, se lava todo el sistema con agua desionizada, se separa la muestra en una centrifuga a 4000 rpm y finalmente se seca a 80 °C por 12 h.

La síntesis de todos los materiales se realizó en un reactor de rocío pirolítico hecho a mano. El cual se compone de 3 secciones: i) atomización de solución precursora, usando 4 atomizadores ultrasónicos (domésticos) de 2.4 MHz, ii) reactor, con 9 zonas de calentamiento independientes, iii) recolección de muestra, en una trampa de agua. Dentro del reactor se mantuvo un flujo de aire, 6 L/min, con un tiempo de residencia dentro del equipo de aproximadamente 20 s y un perfil de temperatura de 100-100-120-200-300-400-500-600-500 °C.

### **5.3 Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales**

Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas con diferentes técnicas físicas y químicas para identificar y evaluar su estructura, tamaño, propiedades ópticas y composición química.

### 5.3.1 Estudio de las muestras mediante espectroscopía FT-IR

La espectroscopía IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material de estudio. Existen modos de vibración que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace que corresponde al tipo de átomo y al entorno químico, mientras que la concentración de enlaces facilita la identificación de propiedades de la red cristalina, presencia de moléculas adsorbidas en la superficie, tales como grupos OH, C-C, y C-O, entre otras [151, 152].

Las cápsulas y los nanoreactores se estudiaron mediante esta técnica con la finalidad de identificar moléculas de naturaleza orgánica adsorbidas en el material, que pueden provenir del entorno de síntesis, y evaluar la necesidad de hacer tratamientos térmicos para limpiar de impurezas a los materiales. Un análisis genérico de las muestras requiere que una pequeña porción de muestra en polvo se coloque en el porta-muestras propio del equipo, se ajuste su posición, se realice el análisis y se recupere la muestra al finalizar, ya que esta técnica no es invasiva, ni destructiva, lo cual significa que la muestra no sufre de alteraciones ni cambios químicos.

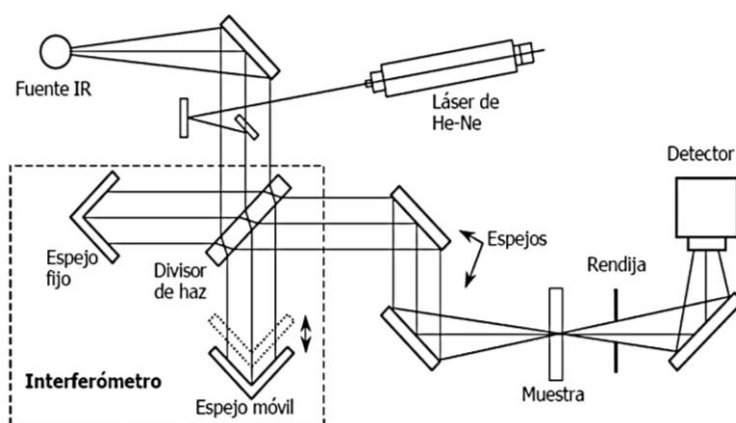


Figura 24. Esquema de las partes de un espectrómetro de infrarrojo FT-IR.

### 5.3.2 Estudio de las muestras mediante espectroscopía RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica efectiva para obtener información acerca de las vibraciones moleculares de los materiales, tanto sólidos como líquidos [153], y desde su aparición ha sido una herramienta valiosa en la caracterización e investigación de nuevos nanomateriales [154]. En los

sólidos nos puede permitir identificar la magnitud de defectos superficiales [135]. De tal manera que sea posible evaluar la magnitud de defectos en la superficie de los materiales de este trabajo. En un experimento usualmente se coloca la muestra en polvo en una porta muestras cuidando proveer de una superficie plana de la muestra, donde el haz de análisis incidirá. Se trata de una técnica no invasiva que permite la recuperación de la muestra.

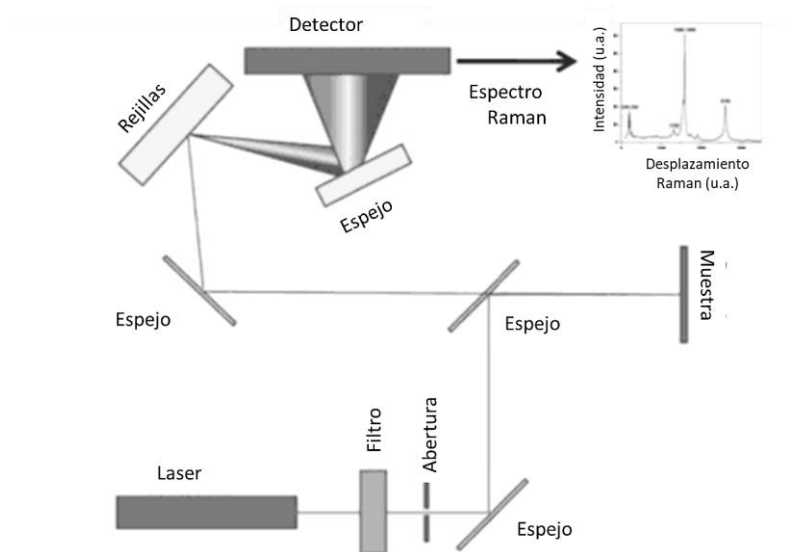


Figura 25. Esquema del camino óptico en un espectrómetro Raman.

### 5.3.3 Estudio de las muestras mediante espectroscopía XPS

La espectroscopía de rayos X foto-emitidos (XPS, por sus siglas en inglés) es sensible al estado electrónico de los átomos, es una técnica de estudio de superficies y puede detectar a cada uno de los elementos excepto al hidrógeno y el helio. Se pueden analizar gases, líquidos y sólidos, aunque la mayoría de sus aplicaciones se realizan con muestras sólidas [155], de las cuales se puede obtener información de los átomos que las conforman, y de manera más específica permite elucidar el estado químico de los átomos y/o del entorno de los mismos [156]. La profundidad de la superficie analizada puede ser desde la superficie 2 capas atómicas hasta 15-20 capas, el área de análisis varía desde 1x1 cm hasta 70x70  $\mu\text{m}$ , es una técnica de caracterización aplicable a materiales biológicos, orgánicos y poliméricos, incluyendo metales, cerámicos y semiconductores. Son requeridas muestras planas de superficie lisa, aunque se pueden analizar polvos. La sensibilidad absoluta de los análisis es estimada entre 0.01-0.3 % atómico, y depende del elemento que se analiza.

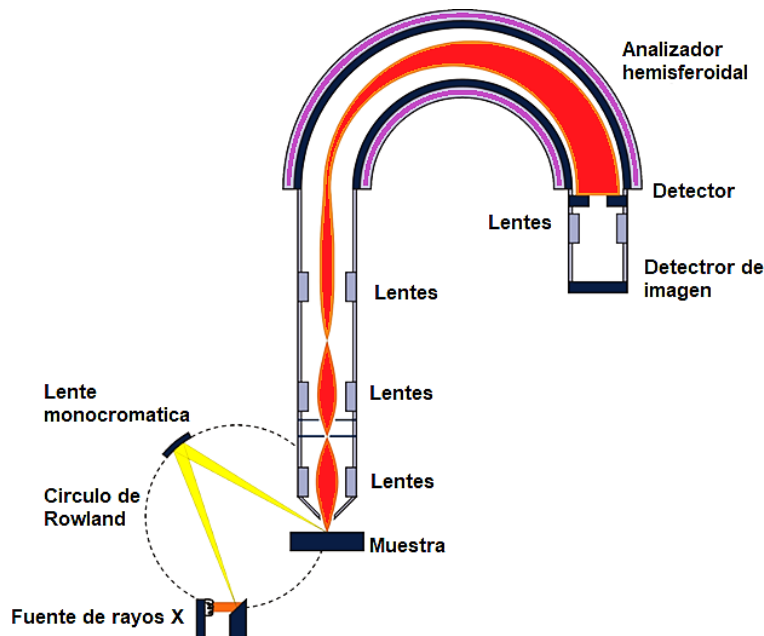


Figura 26. Esquema de un espectrómetro de fotones emitidos de rayos X.

Un fotón de alta energía puede ionizar a un átomo y producir la eyección de un electrón libre. La energía cinética  $KE$  del electrón eyectado depende de la energía del fotón  $h\nu$  de acuerdo a la ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$KE = h\nu - BE \quad (5.3.3.1)$$

donde  $BE$  = energía de enlace del electrón al átomo correspondiente

En primera vista la  $BE$  de un electrón se determina por la cantidad de energía requerida para removerlo de su átomo, la cual es específica para el átomo analizado, lo cual conociéndolo inicialmente por determinación experimental facilita la identificación del mismo [157].

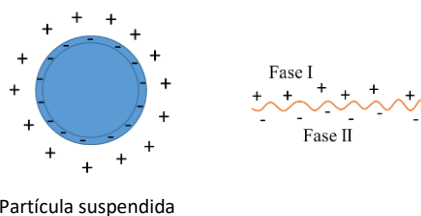
### 5.3.4 Estudio del tamaño y forma de las cápsulas y nanoreactores

Se considera de gran importancia el tamaño y forma de los nanoreactores, por lo cual es adecuado realizar un estudio cuidadoso que permita identificar estas cualidades en las muestras. Con este objetivo los materiales se caracterizaron mediante espectroscopía electrónica de barrido, MEB, espectroscopía electrónica de transmisión MET y espectroscopía de dispersión dinámica de luz, (Dynamic light scattering, DLS, por su nombre en inglés).

El análisis de las muestras mediante DLS, permite identificar la distribución de tamaño promedio de las partículas que conforman una muestra. Para el análisis es necesario que la muestra se mezcle bien en un dispersante, generalmente se usa agua. Se utiliza una celda especial, con un volumen de



alrededor de 1.25 ml. Para determinar el tamaño de las partículas la dispersión de luz dinámica toma en cuenta la variación de la intensidad de dispersión en el tiempo. Se utiliza luz de láser que se dispersa al alcanzar las partículas suspendidas en todas las direcciones posibles. Si se separa en una dirección, los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí y se obtiene una intensidad de luz dispersada determinada, las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí como consecuencia del movimiento browniano, lo cual provoca cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión. Si las partículas se mueven rápidamente (partículas pequeñas), también se acelera la variación de la intensidad de dispersión, por el contrario, las partículas lentas (grandes) llevan a variaciones más lentas. Por norma general, en la técnica DLS la suspensión de la muestra permanece en reposo. El término "dinámica" no se refiere al movimiento de la muestra como un conjunto, sino a la "vibración" de las partículas que la componen [158]. Con esta técnica se pretende analizar distribución de tamaño de las nanocápsulas huecas de los óxidos sintetizados, así como de los nanoreactores. Para corroborar el diámetro promedio de las cápsulas se utilizó una suspensión acuosa diluida de las mismas, en un equipo Zetasizer Nano S90 el cual también permite determinar la estabilidad de las cápsulas en la suspensión, por medio de la determinación de su potencial Z.

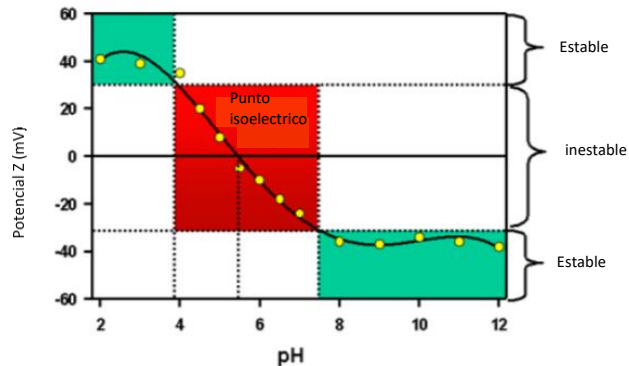


**Figura 27.** Representación de las fases identificadas durante un análisis de potencial Z de partículas sólidas.

El potencial Z, es la carga que existe en la interfase entre la superficie sólida de partículas en suspensión, y el medio que las contiene. Regularmente este potencial es medido en milivoltios. Y se ve afectado por procesos de disociación de iones en la superficie del sólido, así como la adsorción de iones de solución en la superficie. El fenómeno que ocurre viene dado por la formación de una carga neta alrededor de las partículas suspendidas en un medio líquido. La carga alrededor de su superficie interactúa con los iones de su entorno, y por fenómenos de atracción-repulsión se afecta la distribución de cargas a su alrededor. Cerca de la superficie de las partículas se forma una densa distribución de cargas, de signo contrario a las de la superficie, asemejando una doble capa de cargas en la interfase partícula-líquido conforme aumenta la distancia desde la interfase hacia el medio

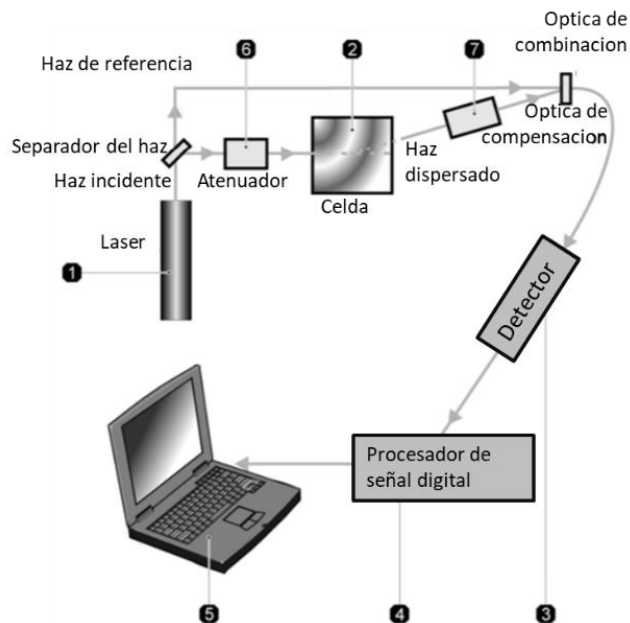
líquido, la densidad de cargas disminuye y se agregan cargas de signo contrario atraídas por la misma densidad acumulada.

Se denomina doble capa a la formación de las cargas de la partícula y el medio líquido. Y consiste en dos regiones, la primera constituida por los iones que están estrechamente agregados a la superficie de la partícula, y otra región más externa con un mejor balance de cargas. Las cuales pueden conferir estabilidad coloidal a la partícula (ver Figura 27). Los valores de potencial Z, son particulares de cada muestra, usualmente la comunidad científica se refiere a buenos valores de potencial Z a aquellos de alrededor de -30 mV, lo cual significaría que se trata de muestras altamente estables. Sin embargo, esto no es una regla, pues en la literatura se encuentran muestras estables coloidalmente con potencial Z muy lejano a este valor, así como casos contrarios donde no son estables en esos valores.



**Figura 28.** Representación típica de la relación del potencial Z con el pH.

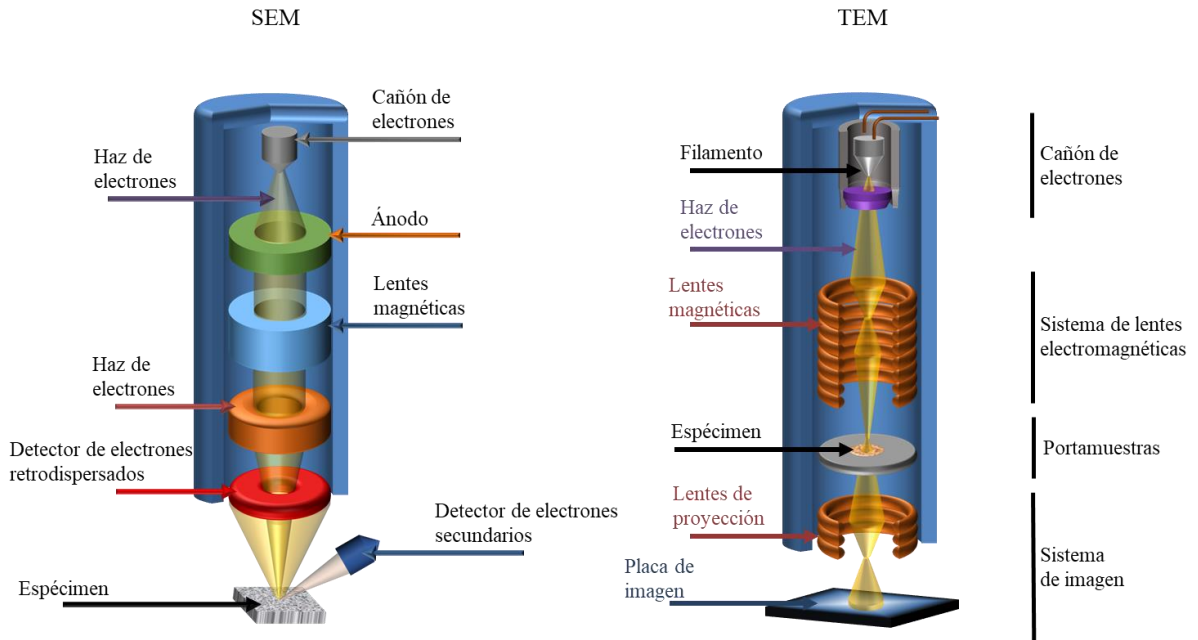
La configuración del instrumento de medición de potencial Z y DLS, utilizado en los análisis se ilustra en la Figura 29 y se compone de un láser, que funciona como fuente de luz para iluminar las partículas contenidas en la muestra, que es separado para tener dos haces uno de referencia y otro incidente. El haz incidente atraviesa el centro de la celda que contiene la muestra y la luz difractada es detectada. Todas las partículas moviéndose en la muestra a causa de un campo eléctrico aplicado, provocan fluctuaciones en la intensidad de la luz detectada, cuya frecuencia es proporcional a la velocidad de la partícula, con ayuda de un procesador de señal esta información se transforma en datos que posteriormente son procesados para la adecuada interpretación de la medición.



**Figura 29.** Configuración de un equipo Zetasizer Nano para el análisis de distribución de tamaño y potencial Z.

Para identificar la morfología de manera rápida de los nanoreactores se consideró hacer uso de un microscopio electrónico de barrido del tipo JEOL JIB-4500, cuyo funcionamiento se ejemplifica en la Figura 36, el cual permite caracterizar la superficie de los materiales y entender la topografía que presentan, por medio de imágenes de alta resolución de las superficies de los materiales obtenidas al hacer incidir un haz de electrones que cuando interactúa con la muestra produce una señal compuesta de entre otros fenómenos electrones difractados y emitidos, que son detectados por el equipo, convertidos y procesados hasta la obtención de una imagen. Para este procedimiento se utiliza una minúscula cantidad de muestra, en seco, que cuidadosamente se coloca sobre una cinta de carbón montada en la porta muestras del microscopio para su estudio.

Para determinar el tipo de estructura y morfología de las cápsulas y nanoreactores, así como el tamaño de las nanocápsulas, se realizó la caracterización de las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión, con la cual por medio de un microscopio MET, ilustrado en la Figura 30 (derecha), es posible obtener imágenes de materiales nanométricos con gran calidad de enfoque, de tal manera que resulte sencillo identificar la forma, tamaño y espesor de las nanocápsulas y nanoreactores.



**Figura 30.** Esquema de las partes de un Microscopio electrónico de transmisión (MET) (derecha) y de un microscopio electrónico de barrido (MEB) (izquierda).

Como se ve en el esquema, el cañón de electrones emite el haz. A continuación, se encuentran una serie de lentes convergentes: En primer lugar, el sistema de lentes condensadoras, que modifican el haz inicial de manera que se puede controlar su ángulo de incidencia y su diámetro. A continuación, se sitúa la lente-objetivo que es la lente que forma la imagen del espécimen, seguida de ésta se encuentra la lente intermedia. Finalmente, se encuentran las lentes proyectoras, que amplían la imagen real o difractada. La imagen final es recogida en la pantalla fluorescente y procesada como un archivo de lectura digital.

Otro modo de trabajo del microscopio MET es el modo SMET, con el cual se puede hacer una exploración a través de la muestra, y de esta manera identificar los componentes de la misma. La estructura, tamaño y espesor de las nano cápsulas y nanoreactores se determinaron haciendo uso de los microscopios JEOL JEM-2100, y JEM-2100F, la preparación de la muestra requirió de una suspensión de las muestras en isopropanol, de la cual una alícuota fue colocada en una rejilla de Cu de 3 mm de diámetro (400 mesh) con película de carbón. Una vez evaporado el solvente de la rejilla, está lista para introducirla al microscopio para su caracterización. En la evaluación de tamaño se midió el diámetro de más de 200 especímenes por muestra utilizando el programa DigitalMicrograph, mediante el cambio de contraste en las imágenes se identificó el espesor de

pared de cápsulas y nanoreactores (Anexo B). El diámetro promedio y el espesor promedio de las cápsulas y nanoreactores se estimó utilizando la siguiente fórmula:

$$d_p = \sum_i \frac{x_i d_i}{x_i}, \quad (5.3.4.1)$$

donde  $x_i$  es el número de cápsulas con diámetro  $d_i$ .

Para la identificación de la presencia de Au en los nanoreactores sintetizados se hizo uso de un análisis elemental de manera localizada por espectroscópica de dispersión de energía de rayos X, que se encuentra acoplado al microscopio MET. La base de su funcionamiento en la identificación de las especies presentes radica en que los electrones provenientes del haz de electrones interactúan con la muestra al incidir en ella, causando transiciones electrónicas en los átomos incididos en sus niveles K, L y M, que a su vez resultan en la producción de picos de difracción llamados  $k_{k\alpha 1}$ ,  $k_{k\alpha 2}$ , y  $k_{k\beta}$  característicos para cada elemento.

De manera conjunta, los análisis de difracción de rayos X, permiten identificar la estructura y tamaño de cristal de los materiales. La identificación de la composición de la cápsula y la presencia del tipo de fase que presentan tanto los óxidos mono-metálicos, como las mezclas, es un punto clave dentro de nuestra investigación, por ello se evaluó la estructura cristalina por medio de los patrones de difracción de las muestras obtenidos en un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance, en un intervalo de 2 theta de 20 a 90 grados. Se determinó el dominio de cristal con la ley de Bragg [159]:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (5.3.4.2)$$

donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  el ángulo theta,  $n$  es número de planos y  $\lambda$  la longitud de onda del haz (Figura 31). Los difractogramas obtenidos son comparados con la base de datos disponible (Powder Diffraction Files) para identificar la fase cristalina que se presenta en base a la mayor similitud encontrada.

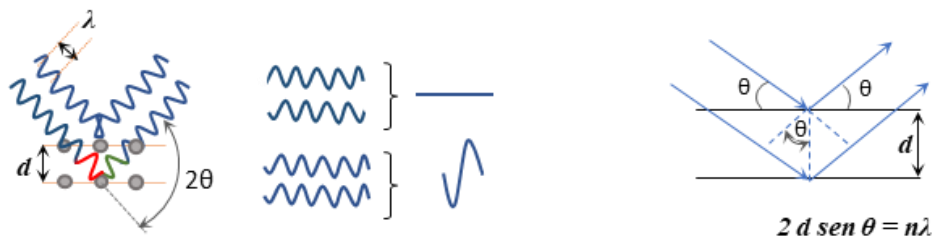


Figura 31. Izquierda: modelo de Bragg; derecha: difracción de Bragg [159].

Según la ley de Bragg, los planos del cristal se comportan como espejos semitransparentes de manera que en cada plano se reflejan partes del mismo frente de ondas. Como no recorren el mismo camino óptico antes de superponerse de nuevo en el exterior del cristal, se producirá interferencia positiva si la diferencia de caminos ópticos es múltiple entero de la longitud de onda ( $n\lambda$ ).

### **5.3.5 Estudio de propiedades texturales por medio de Adsorción de N<sub>2</sub>**

Las propiedades texturales en los nanorreactores son de gran interés debido a que revelan información acerca de la facilidad de transporte de reactivos y productos a través de la cápsula, así como determinar si el núcleo puede escapar (ocurre si el tamaño de poro supera al del núcleo) o mantenerse confinado durante las condiciones de reacción.

Las propiedades texturales investigadas fueron el diámetro de poro, volumen de poro y área superficial utilizando el equipo de adsorción de N<sub>2</sub> Micromeritics, modelo GEMINI 2360. En un estudio típico, primero se pesan los materiales y colocan en una celda especial, se les aplica un tratamiento térmico en vacío para secar adecuadamente la muestra, y sólo después de superar las pruebas de secado, el estudio de adsorción de N<sub>2</sub> tiene lugar. Luego, se obtuvieron las isotermas de adsorción, cuya forma brinda información acerca de la estructura de los poros. Con estos datos obtenidos y con la aplicación del método BJH (Barret-Joyner-Halenda) se determinó el valor de la superficie específica, el diámetro de poro y el área superficial correspondiente.

### **5.3.6 Estudio de las propiedades ópticas por medio de espectroscopía de UV-Vis**

La técnica de espectroscopía UV-Vis se basa en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible de los materiales (radiación con longitud de onda comprendida entre los 215 y 950 nm). La absorción de esta radiación provoca transiciones electrónicas en los electrones de enlace de las moléculas, los cuales se excitan al absorber radiación de esta frecuencia, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto que se utiliza para la identificación de especies orgánicas e inorgánicas presentes en las muestras [152]. Los metales poseen propiedades ópticas, es decir, interaccionan bajo ciertas condiciones la luz, que puede reflejarse en la manifestación de un plasmón característico que dependiendo de las propiedades del material su plasmón puede absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas que se asocian a un determinado color [160].

Las NPs de los metales nobles como el oro, la plata y cobre presentan sus plasmones característicos en la región UV-Vis del espectro electromagnético [160, 161], su frecuencia de resonancia y anchura de banda de absorción dependen de las características fisicoquímicas de las NPs, tales como tamaño

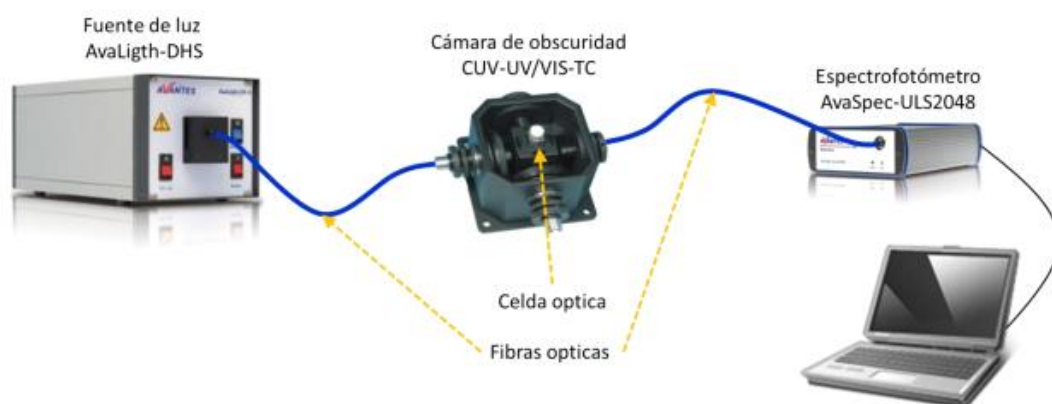
y forma. Algunos aspectos que pueden afectar la intensidad y anchura de banda del plasmón de las NPs de estos metales están relacionados con la concentración de las nanopartículas, de su distribución espacial y de las propiedades del medio en el cual se encuentran [162].

A medida que las nano partículas de oro aumentan su tamaño, la longitud de onda del RPS, relacionada con la luz absorbida, se desplaza hacia la zona visible del espectro electromagnético de longitudes de onda mayores (de menor energía), típicamente el plasmón de las partículas de Au se identifica a una longitud de onda de 520 nm.

Los estudios de las propiedades ópticas de los nanorreactores serán útiles en el estudio de los núcleos de los nanorreactores, por ejemplo, estimar su tamaño, forma, incluso la cercanía con otros núcleos, lo cual revelaría la información acerca de su entorno (dentro de la cápsula) y su interacción con él.

#### 5.4 Estudio de la Actividad Catalítica

Los nanorreactores sintetizados fueron probados en la reacción modelo de la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, a temperaturas (25-45 °C) en presencia de NaBH<sub>4</sub> en exceso como fuente de hidrógeno. El estudio se realizó *in situ* en el Micro-reactor batch AVANTES Starline AvaSpec-2048 mediante el arreglo mostrado en la Figura 32, en cuya celda óptica (de cuarzo, 1 cm de espesor y volumen de 4 ml) tiene lugar la reacción bajo agitación constante y temperatura controlada. El equipo se conforma por una fuente de luz UV-Vis, una cámara de oscuridad que alberga la celda óptica, controladores de temperatura y agitación, un espectrofotómetro y una unidad de cómputo.

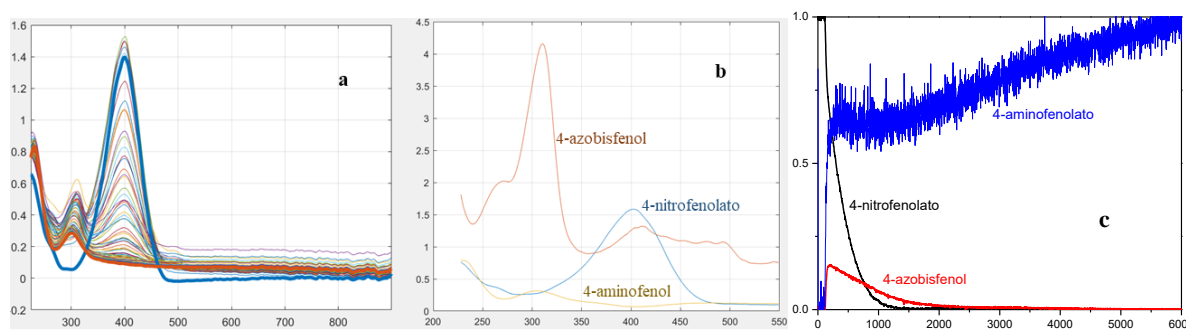


**Figura 32.** Configuración del equipo experimental disponible para el estudio de la reacción de reducción de 4NP *in situ*.

El procedimiento consiste en dos pasos principales: 1) colocar en la celda la mezcla de reacción compuesta por 0.01 ml de 4-NF (30 mM), 3.7 ml de NaBH<sub>4</sub> (1 mM), y 0.26 ml de H<sub>2</sub>O desionizada,

bajo agitación de 1200 rpm y a la temperatura de reacción determinada durante 15 min, tomando espectros de la mezcla cada 15 s para garantizar el estado de no reacción antes de colocar los nanoreactores; 2) una vez transcurridos los 15 minutos, se procede al inicio de la reacción adicionando 30  $\mu$ l de suspensión de catalizador (1.4 mg cat/1 ml H<sub>2</sub>O), bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura y tomando espectros de la reacción cada 2 segundos. Esto permite la obtención de un alto número de espectros que componen una sábana de espectros como la que se presenta en la Figura 33a.

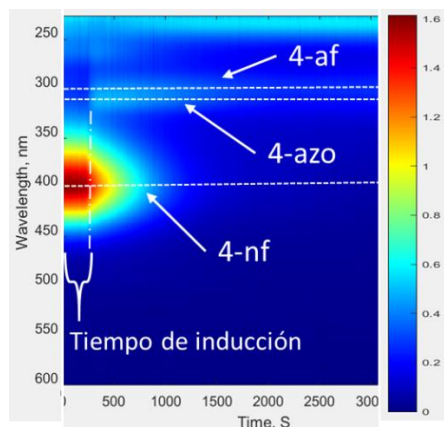
Mediante la técnica P.C.A. (Principal Component Analysis) se realiza un análisis de los datos obtenidos, con el cual es posible separar cada uno de los componentes de la reacción, información que se presenta como en la Figura 33b, de la cual podemos confirmar que cada componente presenta su pico característico que no interfiere en la de los demás. Adicionalmente, el tratamiento de los datos mediante esta técnica permite el seguimiento de cada uno de los componentes durante toda la reacción, proporcionando una gráfica como la de la Figura 33c, con la cual se encuentra información acerca de la aparición y desaparición de los componentes de la reacción.



**Figura 33.** Reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol *in-situ*, a) Sábana de espectros de la reacción completa, b) espectros característicos de los componentes principales de la reacción, c) componentes principales de reacción durante la misma.

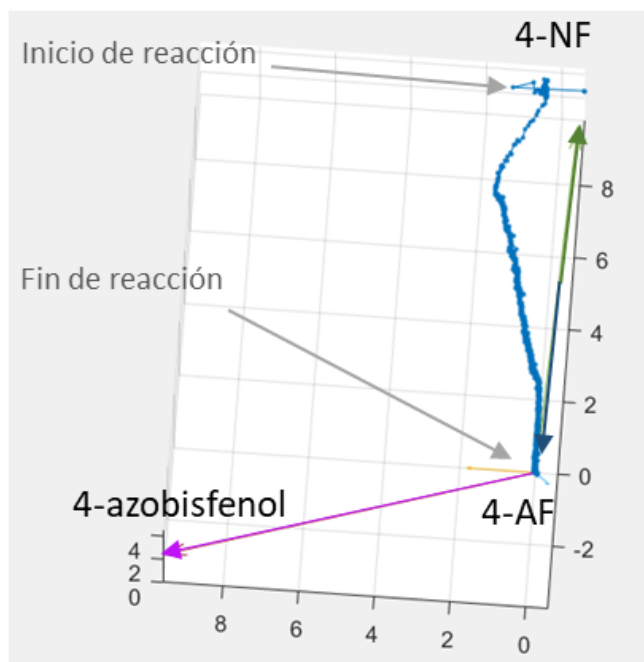
El procesamiento de datos también provee de gráficos de color (Figura 34) con los cuales se ilustra el transcurso de la reacción en forma de un relieve visto desde arriba, donde colores rojos indican mayor altura (concentración) y los azules menor altura. Con la información procesada de esta manera es posible visualizar los tiempos de inducción que en ocasiones presentan algunos catalizadores, el cual se refiere al tiempo que tarda la reacción en iniciar después de haber sido inyectado el catalizador.





**Figura 34.** Gráfico de Color característico para los componentes de la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Se utilizaron diagramas de vectores como una manera de reflejar la trayectoria de la reacción proporcionado igualmente por el procedimiento de procesamiento de datos mediante P.C.A., en la cual se tiene una dirección para cada componente, y de acuerdo al avance de la reacción se forma línea, recto en caso de la presencia exclusiva de la ruta directa (desde el 4-nitrofenol a 4-aminofenol), y curvo por la presencia de 4-azobisfenol durante la formación de 4-aminofenol que es la ruta de condensación o ruta indirecta. Este tipo de diagrama se ilustra a continuación.



**Figura 35.** Diagrama característico de la trayectoria de reacción de reducción de 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF) de los componentes principales.

Para evaluar la estabilidad de los nanorreactores el protocolo del estudio considera condiciones normales de operación en plantas industriales, al no realizar limpieza del catalizador después de cada corrida, por el contrario, se conservó el producto obtenido y la mezcla inicial, y sólo se reinyectó reactivo 4-NF (misma cantidad a la misma concentración) una vez que la corrida previa había finalizado. Repitiendo el procedimiento en las corridas sucesivas.

En estos cálculos se tomó en consideración que el cambio de volumen no es significativo, tomando como base de cálculo 4 ml de volumen de reacción en cada caso, esto debido a que 0.01ml de la solución de 4-NF, representan el 0.25% del volumen total de reacción (4 ml).

La actividad catalítica se presenta en términos del valor de la constante aparente de velocidad  $k_{ap}$ , acompañadas de las curvas de perfil de los componentes. Los valores de  $k_{ap}$  se calcularon tomando en cuenta las curvas de desaparición del reactivo, asociadas a su vez a los espectros de UV-Vis, mediante la ley de Beer que relaciona absorbancia con concentración (ver anexo M).

## 6 RESULTADOS

En esta sección se encuentran sintetizados los resultados obtenidos de los experimentos realizados. Los temas se encuentran agrupados en dos partes, la primera se trata de los materiales obtenidos previamente a los NRs, con el fin de asegurar la formación de las estructuras esféricas, huecas de pared delgada, escogiendo los parámetros de síntesis adecuados. En la segunda parte está toda la información de los nanoreactores, su caracterización y su evaluación como catalizadores de la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

### 6.1 Optimización de parámetros de síntesis

La optimización de los parámetros de síntesis incluyó el estudio de la concentración de la solución precursora, el contenido de glicina, mejorar la producción de gotas del aerosol, ajustar y optimizar la captura de muestra, y adecuar el perfil de temperatura, con el objetivo de sintetizar nanocápsulas huecas y nanoreactores esféricos huecos, de la composición química deseada, de pared delgada, y con la mayor eficiencia de síntesis.

#### 6.1.1 Concentración de la solución precursora

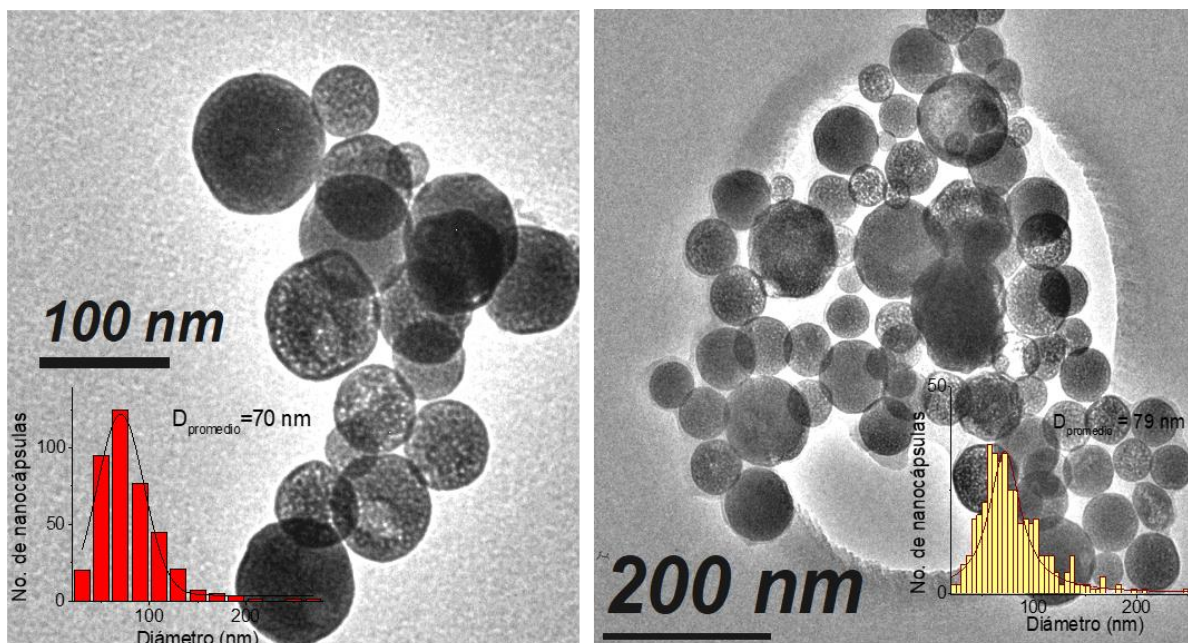
Se sintetizaron dos diferentes muestras de nanocápsulas huecas a partir de 2 diferentes concentraciones de solución precursora (Ce-Zr-O) 0.2 y 0.4 mM, las demás condiciones de síntesis fueron las mismas. La velocidad de flujo correspondiente a 6 L/min, contenido de glicina (GN) de 1.5 moles de GN por mol de sal precursora, el perfil de temperatura (70-550 °C).

La primera muestra sintetizada con la concentración de solución precursora igual a 0.4 mM fue denominada @CeZrO-1:0.7-0.4, y la segunda sintetizada con la mitad de la concentración 0.2 mM, fue denominada @CeZrO-1:0.7-0.2.

Mediante micrografías obtenidas por MET, se confirmó que ambas muestras presentaron morfología esférica, y que eran huecas. Para ambas muestras se aprecia la adecuada formación de cristales que forman la cápsula, y la clara visualización de su espesor. Se midió diámetro y espesor de las cápsulas para evaluar el diámetro y espesor de las cápsulas (Tabla 4). Se tuvo aproximadamente, el mismo diámetro de cápsula, con diferente espesor. La muestra @CeZrO-1:0.7-0.4, presenta mayor espesor  $\approx 5$  nm, y la muestra @CeZrO-1:0.7-0.2 tuvo un espesor de  $\approx 3$  nm.

Es importante notar que el cambio de la concentración de la solución precursora no afectó significativamente la morfología de las muestras.

Por otro lado, se tuvo un efecto directo en la eficiencia de producción (en peso), es decir menor peso de muestra para la concentración menor con el mismo tiempo de síntesis.



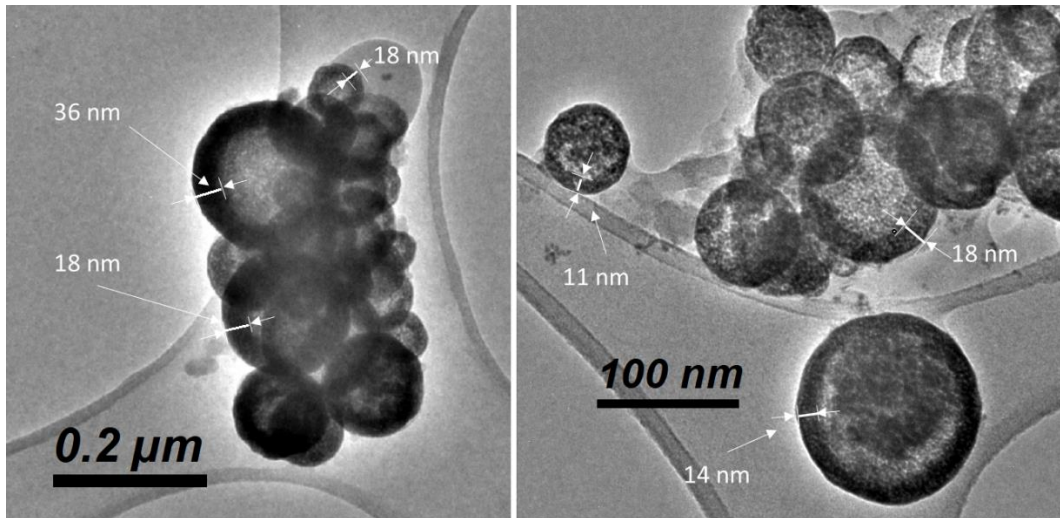
**Figura 36.** Micrografías de MET, de nanocápsulas de @CeZrO 1-1 preparadas con diferente concentración de solución precursora, con alta concentración 0.4 mM (izquierda) y baja concentración 0.2 mM (derecha).

**Tabla 4.** Tamaño de diámetro y espesor de pared de las cápsulas sintetizadas con alta y baja concentración de precursores.

Composición	Diámetro (nm)	Espesor (nm)
@CeZrO 1-0.7-0.4	70	≈ 5
@CeZrO 1-0.7-0.2	79	≈ 3

### 6.1.2 Concentración de Glicina como plantilla

La glicina ( $C_2H_5NO_2$ , 99.0 %) fue usada para controlar el espesor de las cápsulas. Para estudiar el efecto de la glicina, se sintetizaron dos muestras con diferente contenido de glicina (1.5 y 4 moles de glicina por un mol de Ce) en la solución precursora. De acuerdo con lo observado en las micrografías de MET, el aumento de la concentración de glicina provocó la disminución del espesor de las cápsulas (Figura 34).



**Figura 37.** Micrografías de MET de cápsulas de CeO<sub>2</sub> sintetizadas con diferente contenido de glicina: 1.5 moles de GN por mol de Ce (izquierda) y 4 moles de GN por mol de Ce (derecha).

### 6.1.3 Optimización de la producción de gotas

Para optimizar la eficiencia de la producción del aerosol se probaron tres arreglos de su producción. El primero ilustrado en la Figura 38, consta de un atomizador ultrasónico de 2.4 MHz, de la empresa “Sonaer”. Con este equipo fue posible atomizar aproximadamente 60 ml durante 8 h. De acuerdo con pruebas preliminares, se encontró que la velocidad óptima de flujo del gas de arrastre es igual a 6 L/min.

El atomizador de Sonaer se caracteriza por proporcionar: i) uso de discos de atomización muy costosos por su recubrimiento de oro, que deben ser reemplazados después de 100 h de trabajo; ii) periodo corto de operación continua (30 min), lo cual afecta el tiempo efectivo de síntesis y la uniformidad de las muestras.

El segundo sistema incluyó un atomizador ultrasónico de tipo punta con una frecuencia de atomización de 150 KHz. Éste permitió atomizar mayor volumen de solución, aproximadamente 100 ml durante 8 h; sin embargo, el aerosol formado se caracteriza con un mayor tamaño de gota primaria que disminuye la eficiencia de la producción de nanoreactores con el tamaño requerido.

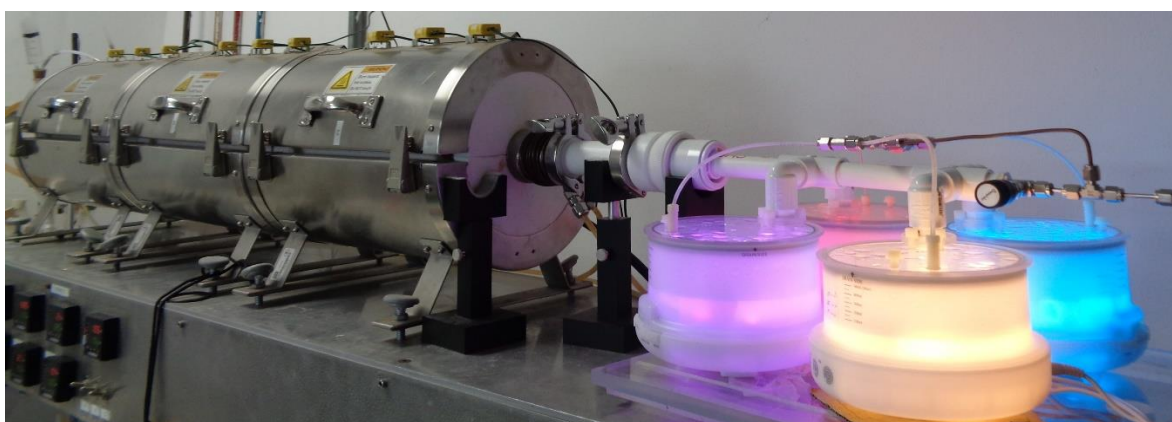
El tercer sistema (Figura 39) consiste en el acoplamiento de 4 atomizadores ultrasónicos de 2.4 MHz, de marca económica, que comúnmente se utilizan como humidificadores, los cuales se caracterizan con un periodo de operación más prolongado. Se logró la atomización de un mayor volumen de solución, aproximadamente 240 ml durante 8 h. El aerosol formado se caracteriza con alta presencia de gotas primarias de 3 μm, adecuadas para maximizar la producción de nanocápsulas huecas con

el diámetro deseado, aproximadamente 100 nm. En general este sistema es el más prometedor y económico.



**Figura 38.** Equipo de síntesis de nanocápsulas y nanoreactores equipado con un atomizador Sonaer de 2.4 MHz y un reactor con 9 diferentes zonas de calentamiento.

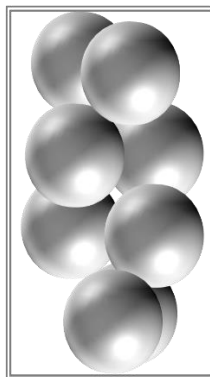
Atinadamente, la cantidad de muestra sintetizada se incrementó al menos cuatro veces, comparando con el atomizador de Sonaer. Además, la formación de un aerosol con mayor densidad de gotas no afectó de manera notable la calidad de gotas deseada, pues se obtuvieron nanoestructuras huecas uniformes de alrededor de 100 nm, con espesor de pared reducido. Por estas razones, el equipo de síntesis consta de una fuente de aerosol conformado por el tercer sistema de atomización.



**Figura 39.** Equipo de síntesis de nanocápsulas y nanoreactores, equipado con 4 atomizadores de 2.4 MHz y un reactor con 9 zonas de calentamiento independientes.

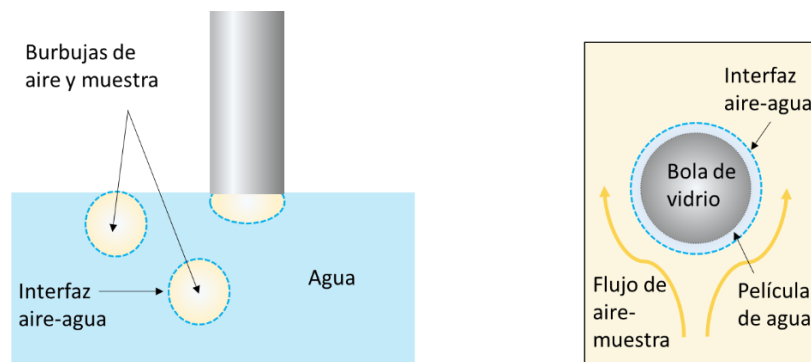
### 6.1.4 Captura de muestra

Se realizó la optimización del sistema para mejorar la eficiencia en la captura de muestra sintetizada. Se utilizaron columnas de captura llenas con esferas de vidrio de 4 mm de diámetro mojadas continuamente con agua (Figura 40).



**Figura 40.** Representación del diseño del empaquetamiento en las columnas de captura de muestra.

Este sistema, por un lado, permite disminuir la resistencia al flujo del gas de arrastre, por otro lado, maximizar el área de contacto gas-líquido. La película de agua en la superficie de las esferas de vidrio entra en contacto con la mezcla aire-vapor-muestra atrapando las nanoestructuras.



**Figura 41.** Esquemas de la captura de muestra por contacto con agua. Izquierda: burbujeo de aire-muestra en agua, derecha: paso libre de aire-muestra entre bolas de vidrio cubiertas con una película de agua.

La forma más utilizada para capturar muestra contenida en un gas implica el burbujeo del gas en un cuerpo de un líquido (Figura 41, izquierda). En general, la eficiencia de captura de muestra es directamente proporcional al área de contacto gas-líquido. El burbujeo se caracterizó por una relativamente alta resistencia al flujo del gas que afecta el proceso de síntesis por rocío pirolítico aumentando la presión en el tubo del reactor. Para incrementar el área de contacto gas-líquido y mantener baja resistencia al flujo se propuso el uso de otro sistema donde el gas está en contacto con el agua en forma de una película soportada sobre esferas con tamaño uniforme adecuadamente

empaquetadas dentro de una columna. La resistencia al flujo de este sistema puede controlarse con el tamaño de esferas y la altura de la cama (Figura 41, derecha). El presente trabajo, utilizó esferas de vidrio con diámetro de 4 mm empacadas en columnas de captura con diámetro de 2 cm y altura de 20 cm.

### 6.1.5 Perfil de temperatura

El perfil de temperatura debe ser capaz de promover todas las etapas de la formación de muestra con las características deseadas: evaporación de agua, precipitación de las especies sólidas en la superficie de la gota, descomposición y sinterización de las especies precipitadas.

Las sales  $Ce(NO_3)_3$  y  $ZrO(NO_3)_2$  utilizadas como precursores de ceria y circonia presentan una temperatura de descomposición alrededor de 350 °C [163]. La transformación de sus hidróxidos a óxidos se lleva a cabo a temperaturas superiores a 400 °C.

Uno de los objetivos planteados en el presente trabajo fue obtener nanoreactores con cápsula de la mezcla de ceria-circonia, mezcla que es posible obtener efectivamente a temperaturas alrededor de 500 °C [164].

Tomando en cuenta todo lo anterior se estableció el perfil de temperatura utilizado para la síntesis. El perfil de temperatura (Figura 42) está estructurado para llevar a cabo 3 etapas de formación de las nanocápsulas: i) evaporación de agua, 100-100-125 °C; ii) precipitación y formación de estructura, 200-290-390 °C; iii) calcinación y formación de fase final, 580-650-550 °C. Es importante notar que los valores anteriormente escritos corresponden a la temperatura en el interior del reactor. La diferencia de temperatura de la pared y el interior del reactor difiere hasta en 50 °C aproximadamente en algunas zonas de calentamiento.

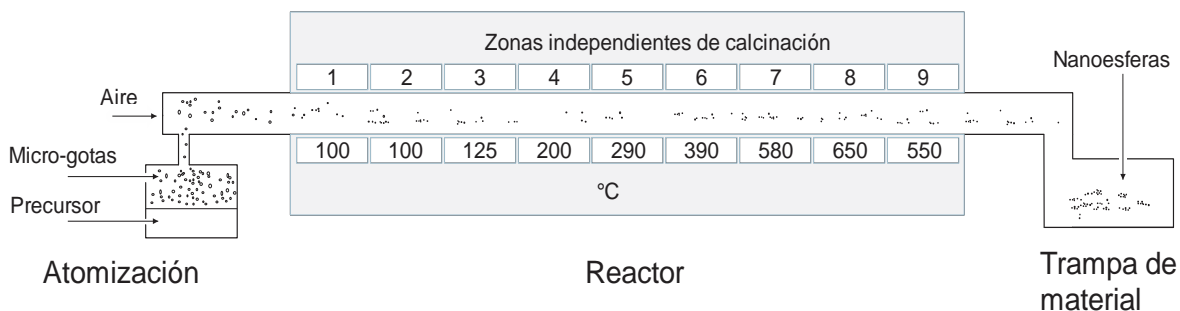


Figura 42. Esquema del sistema de síntesis de nanoreactores mediante la técnica de rocío pirolítico.



## 6.2 Propiedades de las cápsulas

Se sintetizaron cinco muestras a base de óxidos de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , así como su mezcla con diferente relación molar. Se denominaron como: @ $\text{CeO}_2$ , @ $\text{ZrO}_2$ , @ $\text{CeZrO}$  1-2, @ $\text{CeZrO}$  1-0.7, y @ $\text{CeZrO}$  3-0.7, donde el número indica la relación molar de Ce-Zr.

### 6.2.1 Estudio de las nanocápsulas por medio de espectroscopía FT-IR

Los resultados de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier proporcionaron los espectros de las cinco cápsulas recién preparadas. Los espectros de espectroscopía infrarroja (Figura 43) de las muestras se caracterizan por la presencia de bandas de absorción localizadas entre los intervalos  $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  y  $1750\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de  $\nu(\text{OH})$  y  $\nu(\text{CO})$ , respectivamente, típicas para óxidos inorgánicos. Las vibraciones elásticas  $\nu(\text{CH})$  en todas las muestras (alrededor de  $2965$ ,  $2928$  y  $2858\text{ cm}^{-1}$ ) indican la presencia de productos residuales provenientes de la descomposición térmica de la glicina. La banda en  $2343\text{ cm}^{-1}$  puede estar relacionada con  $\text{CO}_2$  atrapado dentro de la muestra, mientras que las bandas a  $2270$ ,  $2202$  y  $2044\text{ cm}^{-1}$ , fueron asignados a trazas de glicina por su similitud con las bandas encontradas para glicina libre (Figura 44). Es importante notar que la intensidad relativa de las bandas de la glicina es proporcional al contenido de circonia en las muestras.

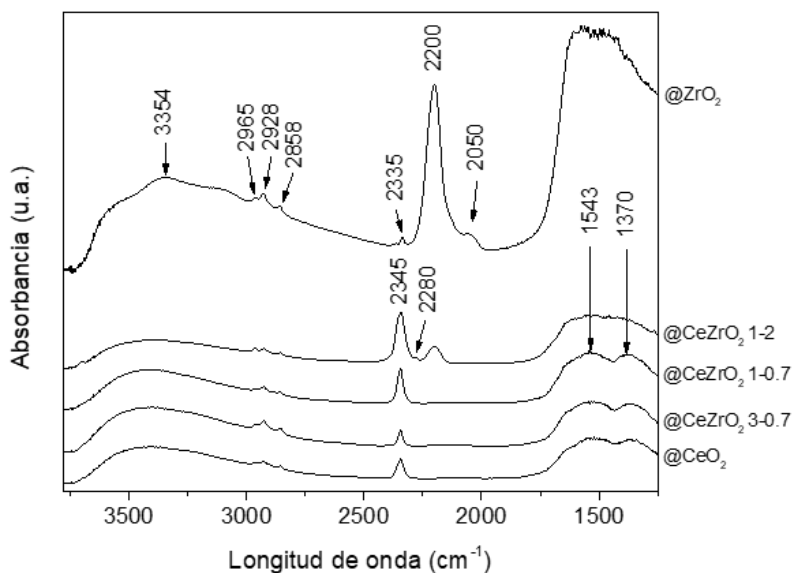


Figura 43. Espectros de IR de las cápsulas frescas.

La presencia de las trazas residuales de glicina puede ser atribuida a los tiempos cortos de tratamiento térmico de las cápsulas dentro del reactor, el tiempo de residencia en la zona más caliente fue igual a 2 s.

Con el objetivo de eliminar las impurezas, se optó por someter a las muestras a una calcinación con flujo de aire, con una rampa de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto hasta alcanzar  $600^{\circ}\text{C}$ , donde se mantuvo por 2 h. Este tratamiento permitió eliminar las impurezas relacionadas a la glicina (ver Figura 45), donde los espectros de muestras calcinadas (color gris) ya no presentan las bandas correspondientes a la glicina y  $\text{CO}_2$ . También se observó un cambio de coloración, donde las muestras calcinadas presentaron colores más claros en comparación con las muestras frescas.

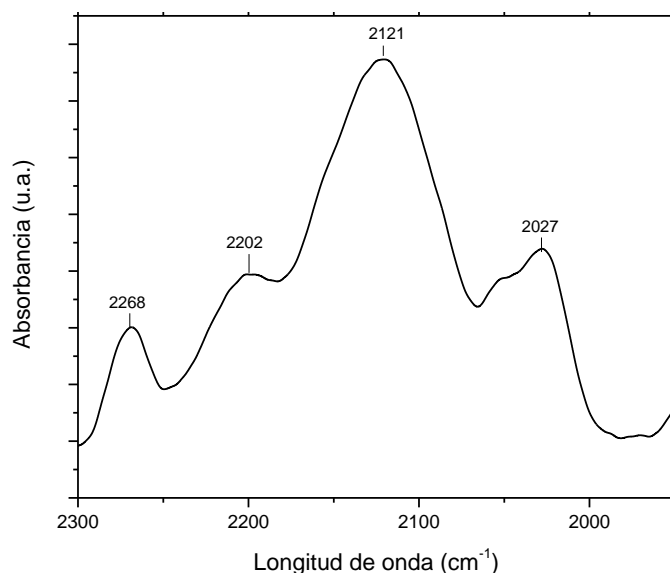


Figura 44. Espectro de IR de la mezcla mecánica de glicina y KBr.

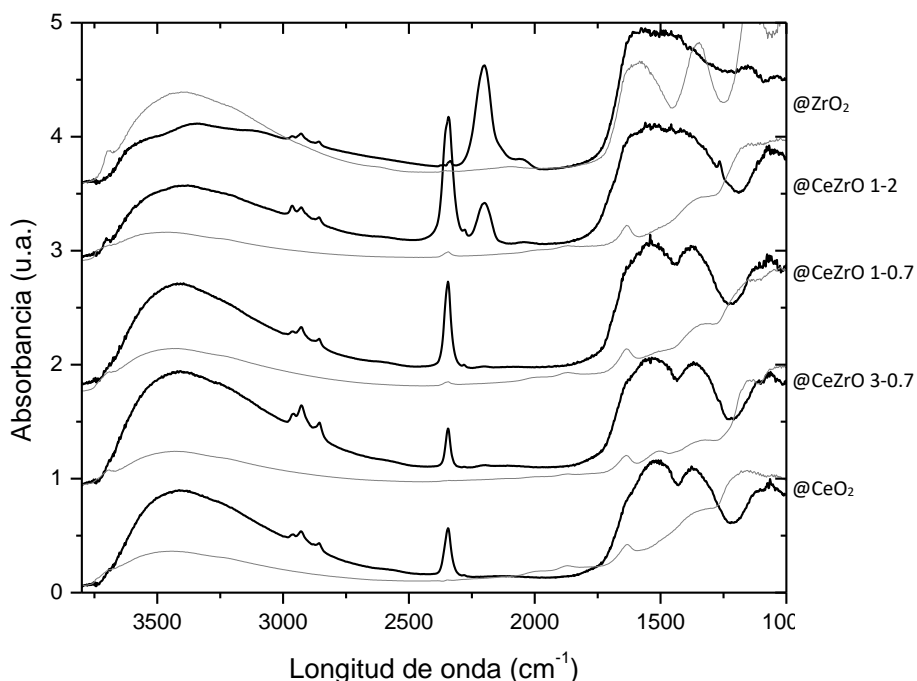
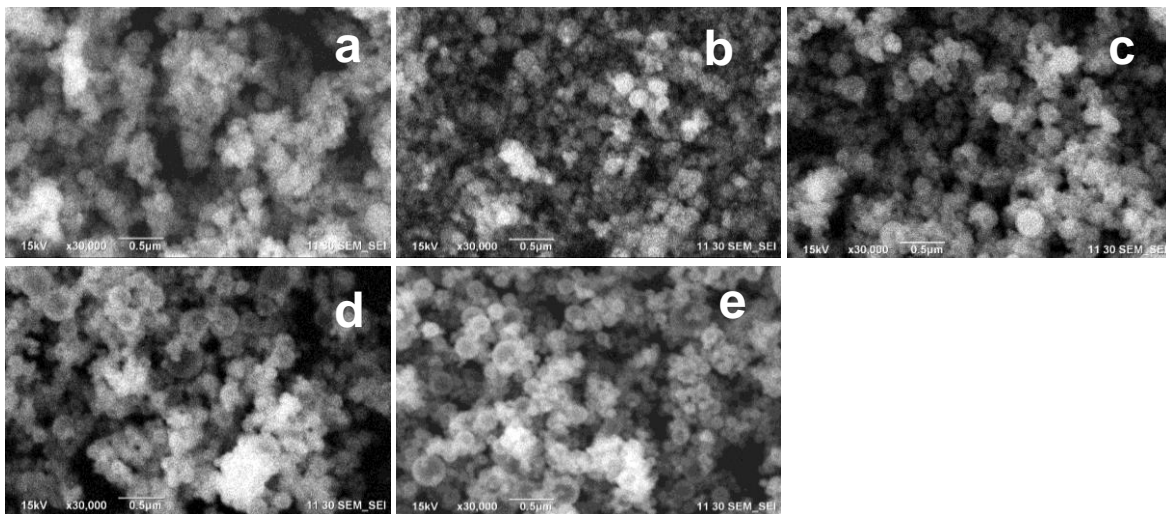


Figura 45. Espectros de IR de las cápsulas antes (línea negra) y después (línea gris) de su calcinación a  $600^{\circ}\text{C}$  por 2 h.

### 6.2.2 Tamaño y forma

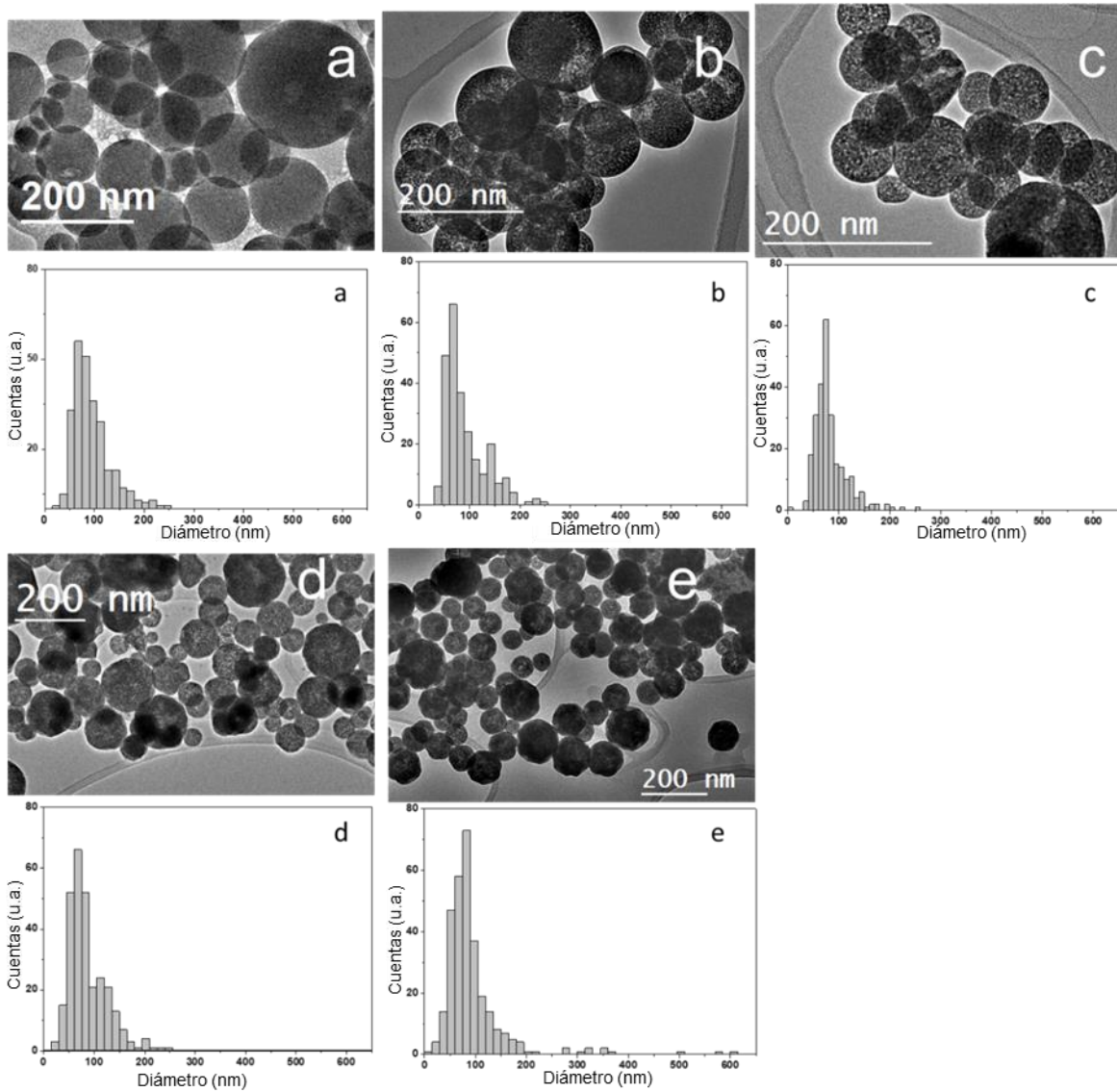
El tamaño y forma de las cápsulas fueron evaluados mediante el análisis de las micrografías obtenidas por la microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión (MEB y MET).

Las micrografías típicas de MEB de las cápsulas se presentan en la Figura 46. Las muestras se caracterizaron por su alta uniformidad y su estructura hueca y esférica. Las micrografías de alta resolución de MET, ilustran nanocápsulas formadas por cristales fácilmente detectables (puntos negros en la Figura 47).



**Figura 46.** Micrografías de MEB de las muestras: (a) @ZrO<sub>2</sub>, (b) @CeZrO 1-2, (c) @CeZrO 1-0.7, (d) @CeZrO 3-0.7, y (e) @CeO<sub>2</sub>.

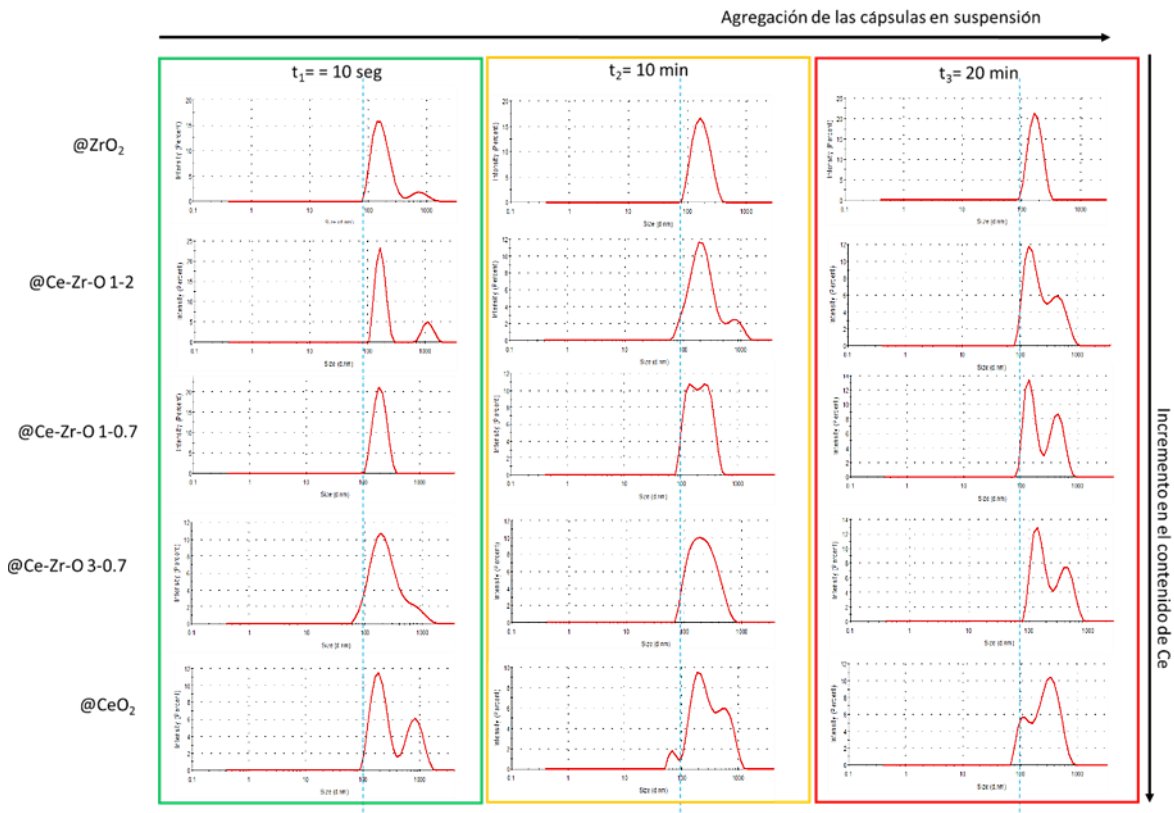
Se comprobó que cada una de ellas presenta morfología esférica. Y además, presentan un espesor de cápsula reducido, de entre 2 y 6 nm. El espesor de pared de las nanocápsulas de ceria-circonia se estimó igual a 5 nm aproximadamente, mientras que para la muestra @CeO<sub>2</sub> el espesor de su pared fue igual a 10 nm. Un ejemplo típico de la estimación del espesor de la pared se presenta en el Anexo B. En la Figura 47, también se muestran los histogramas de distribución del diámetro de las nanocápsulas estimadas desde micrografías de MET. Se observó una estrecha distribución de los diámetros que confirma la alta uniformidad de las nanocápsulas. Los valores estimados del diámetro promedio se presentan en la Tabla 5. La variación de la composición química de las cápsulas no afectó drásticamente su tamaño. El diámetro promedio de las cápsulas es cercano a 100 nm.



**Figura 47.** Micrografías de MET de las nanocápsulas sintetizadas: (a) @ZrO<sub>2</sub>, (b) @CeZrO 1-2, (c) @CeZrO 1-0.7, (d) @CeZrO 3-0.7, y (e) @CeO<sub>2</sub>.

En las micrografías de MET de @ZrO<sub>2</sub>, no fue posible identificar cristales individuales que forman la cápsula, mientras que la introducción de Ce resulta en la aparición de cristales claramente definidos. El tamaño de las cápsulas también fue evaluado por la técnica de LSD. Los diagramas de distribución de diámetro para cada muestra se presentan en la Figura 48. La primera medición de las muestras presentó un pico dominante alrededor de 100 nm, acompañado con otro pico alrededor de 1000 nm. El primer pico coincide con los resultados obtenidos por la técnica de MET. El segundo pico puede ser atribuido a la presencia de cápsulas de mayor tamaño, así como de cápsulas agregadas.

Las mediciones consecutivas, permiten concluir que el segundo pico corresponde a cápsulas agregadas, porque la contribución del segundo pico se incrementa con el tiempo de la medición. El efecto de aglomeración de las cápsulas es más notable para las muestras con mayor contenido de ceria.



**Figura 48.** Diagramas de distribución de diámetro de las nanocápsulas mediante la técnica LSD en 3 mediciones consecutivas.

Durante los experimentos, debido al efecto de aglomeración observado, se recurrió a la preparación de suspensiones más diluidas a las cuales se les aplicó mayor tiempo de sonicación antes de su estudio, con el objetivo de obtener curvas de distribución de tamaño correspondientes a las esferas completamente separadas. Con ello, y tras la toma de resultados en diferentes tiempos, se pudo apreciar que las cápsulas presentan alta afinidad entre ellas que produce una alta tendencia a la aglomeración, la cual se intensifica cuando la concentración de cápsulas en la dispersión aumenta. También se estimaron los valores de potencial Z de las nanocápsulas (Figura 49). La variación de contenido químico no afectó drásticamente el potencial Z de las nanocápsulas. De acuerdo con la literatura (Figura 28), los valores alrededor de -40 mV indican que las muestras presentan cierta

estabilidad en el medio acuoso. Es decir, que las nanocápsulas permanecen en estado de suspensión por periodos relativamente largos. Esto puede ser útil, para mantener mezclas de reacción homogéneas durante los periodos de acción de catalizadores.

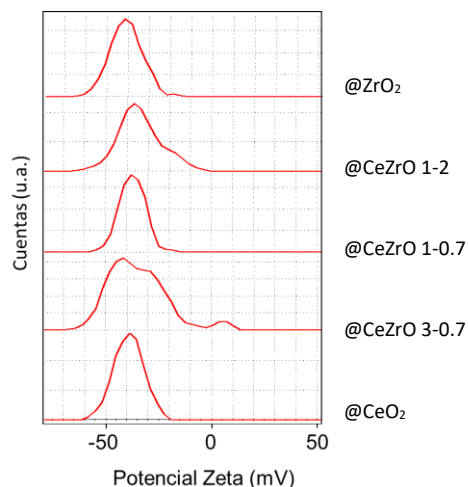


Figura 49. Perfil de potencial Z de las nanocápsulas.

### 6.2.3 Estructura cristalina

Mediante el estudio de los materiales por difracción de rayos X, se obtuvieron los difractogramas de las cinco diferentes cápsulas (Figura 50). La muestra @ZrO<sub>2</sub>, presenta un patrón de difracción correspondiente a un material amorfo, porque su patrón correspondiente no mostró picos estrechos. Por el contrario, las cápsulas de CeO<sub>2</sub> presentaron el patrón de difracción correspondiente al reportado en el PDF-03-065-2975 para el CeO<sub>2</sub>, de igual manera las muestras de las diferentes mezclas de Ce:Zr, 1:2, 1:0.7, y 3:0.7, presentaron patrones de difracción similares al del óxido de cerio, con corrimientos de los picos de difracción hacia valores de  $2\theta$  superiores, los cuales corresponden a los patrones para las fases ceria-circonia presentadas en la Tabla 5.

La estequiometría de las fases cristalinas de las nanocápsulas de óxidos mezclados no difieren de manera significativa con la relación molar Ce:Zr en la solución precursora utilizada en la síntesis, particularmente para las muestras con alto contenido de circonia. Esto puede ser causado por interacciones incompletas entre los óxidos individuales debido al corto tiempo de residencia de las nanocápsulas en zonas de alta temperatura dentro del reactor (aproximadamente 2 s).

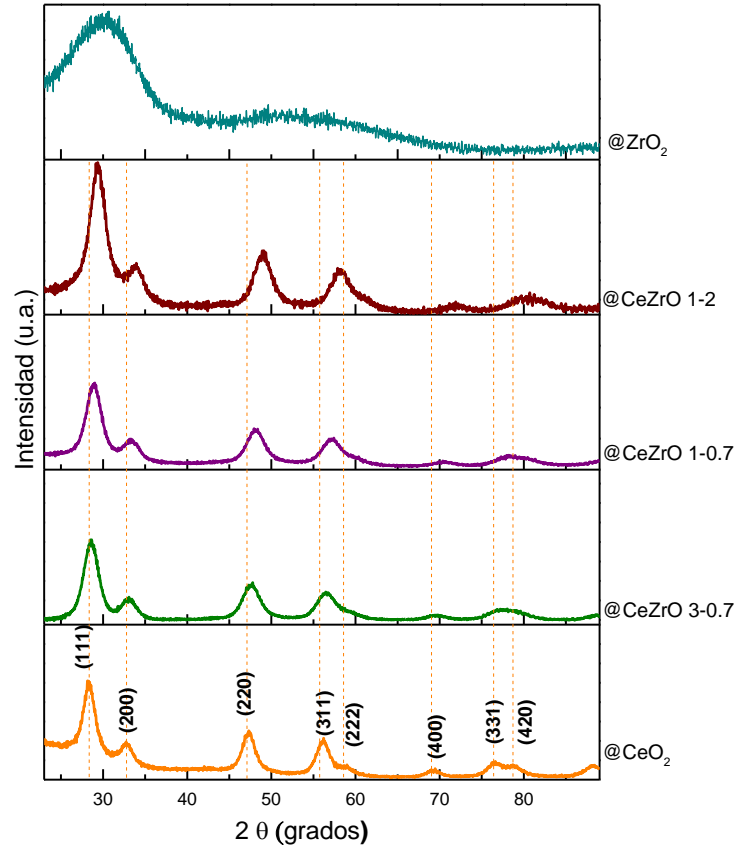


Figura 50. Espectros de rayos X de las nanocápsulas sintetizadas.

Además, es importante resaltar que los difractogramas de las mezclas de óxidos indican que los átomos de Ce y de Zr forman un tipo de estructura típica de estos materiales cuando forman una mezcla. Es interesante notar que el incremento en el contenido de Ce resultó en un incremento gradual del dominio (Tabla 5): desde 2.9 nm para @CeZrO 1-2, hasta 3.75 nm para @CeO<sub>2</sub>.

#### 6.2.4 Estudio mediante espectroscopía Raman

Los espectros de Raman de las nanocápsulas se presentan en la Figura 51. En el espectro para @CeO<sub>2</sub> el pico intenso a 448 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo de simetría F<sub>2g</sub> del CeO<sub>2</sub> [165]. Es bien conocido que la intensidad de los picos en los espectros de Raman depende de varios factores: entre ellos el tamaño de grano y la morfología [166]. La disminución de contenido de Ceria e incorporación de la circonia a la red cristalina de la ceria fue acompañado de la disminución gradual de la intensidad del pico característico y su desplazamiento a 457 cm<sup>-1</sup> que coincide con los datos publicados para óxidos mezclados de Ce-Zr-O en [165]. Para la muestra @ZrO<sub>2</sub>, contrariamente con la información de difracción de rayos X que no revela una estructura cristalina de forma clara, en el

espectro Raman para esta muestra se presentaron picos característicos para la circonia en fase cúbica [167, 168]. La comparación de los espectros Raman nos permite concluir la ausencia de óxidos individuales en las nanocápsulas de los óxidos mezclados.

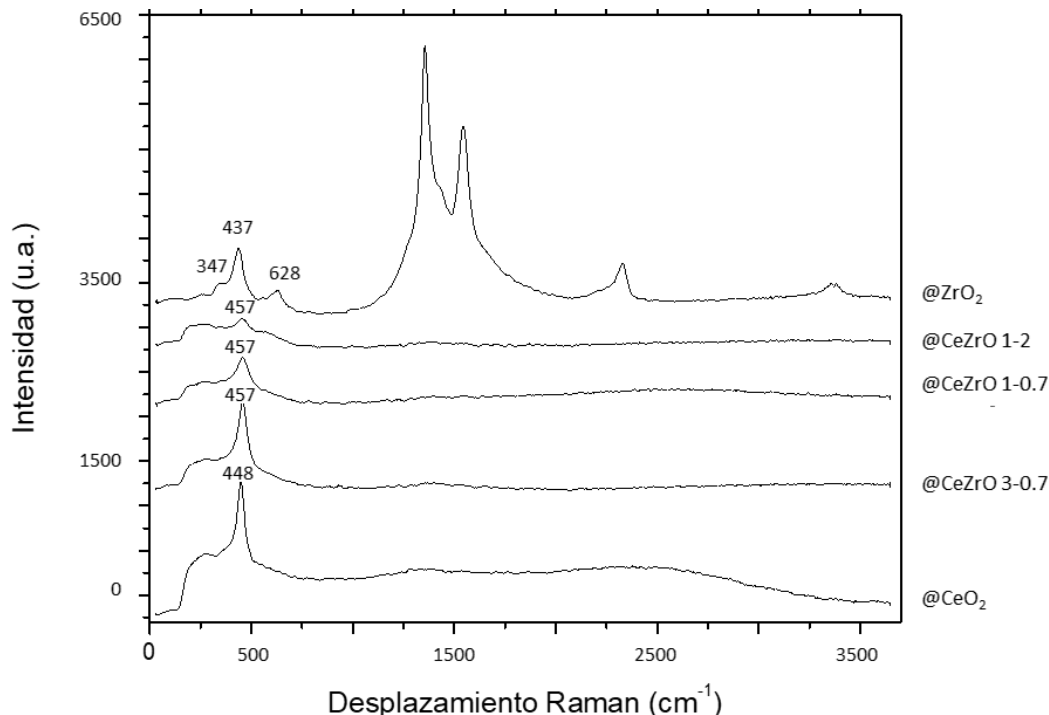


Figura 51. Espectros Raman de las nanocápsulas.

### 6.2.5 Estudio de la porosidad y área superficial

El área superficial BET y la porosidad de las nanocápsulas fue evaluada mediante la absorción de nitrógeno a baja temperatura. Las isothermas de adsorción-desorción se presentan en la Figura 52 y corresponden a isothermas típicas para materiales mesoporosos del tipo IV. La distribución del tamaño de poro para las nanocápsulas preparadas con diferente relación Ce:Zr se presenta en la Figura 53. Las muestras obtenidas se caracterizan por poseer similar área superficial (ver Tabla 5) y un tamaño de poros medio de aproximadamente 1.9 nm. El valor del diámetro de poro es comparable con el espesor de la pared de las nanocápsulas, por lo que se propone que las nanocápsulas se caracterizan por poros permeables.



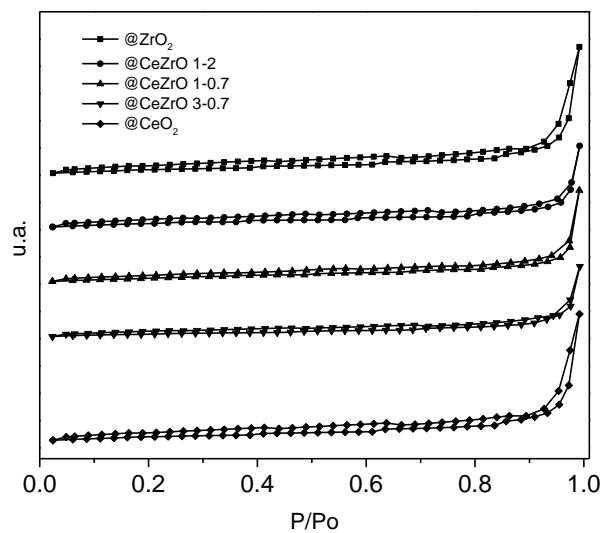


Figura 52. Isothermas de adsorción de las nanocápsulas sintetizadas.

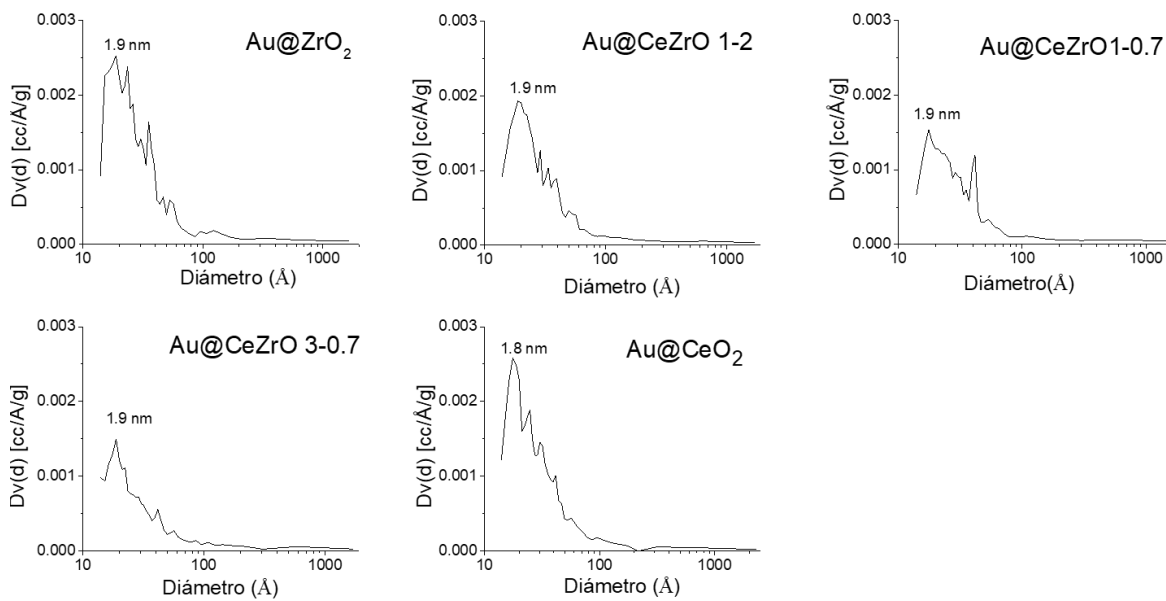


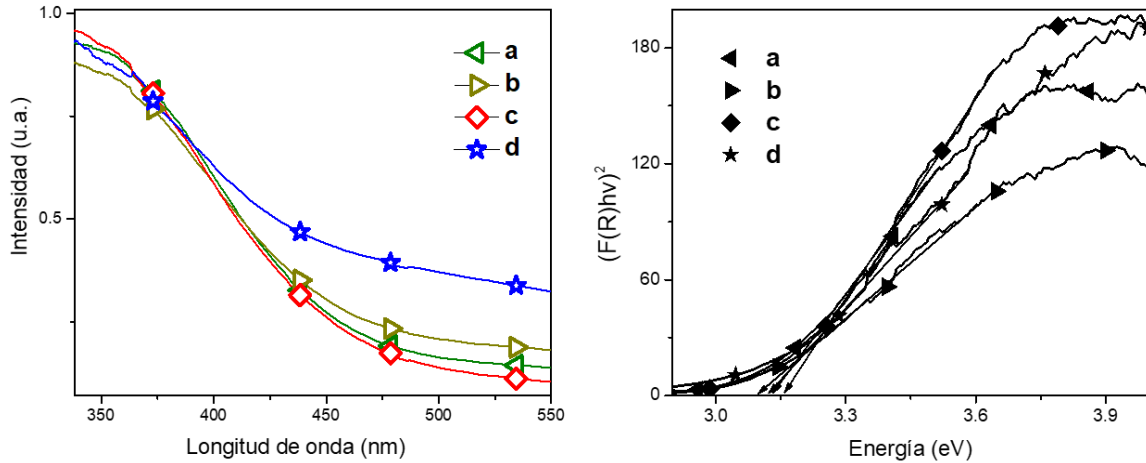
Figura 53. Diagramas de distribución de tamaño de poro de las nanocápsulas.

**Tabla 5.** Valores de banda prohibida, dominio cristalino, fase cristalina, diámetro promedio y área superficial BET de las nanocápsulas.

Muestra	Banda prohibida, eV	Dominio, nm	Fase (Powder X-ray Diffraction File)	Diámetro medio, nm	Área superficial BET, m <sup>2</sup> /g
@ZrO <sub>2</sub>			amorfa	93±38	23
@CeZrO 1-2	3.12	2.95	Ce <sub>0.16</sub> Zr <sub>0.84</sub> O <sub>2</sub> (00-038-1437)	90±40	26
@CeZrO 1-0.7	3.15	3.17	Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub> (00-038-1439)	83±32	23
@CeZrO 3-0.7	3.09	3.34	Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> (00-028-0271)	87±37	17
@CeO <sub>2</sub>	3.13	3.73	cúbica CeO <sub>2</sub> (03-065-2975)	96±69	25

### 6.2.6 Composición química y propiedades ópticas

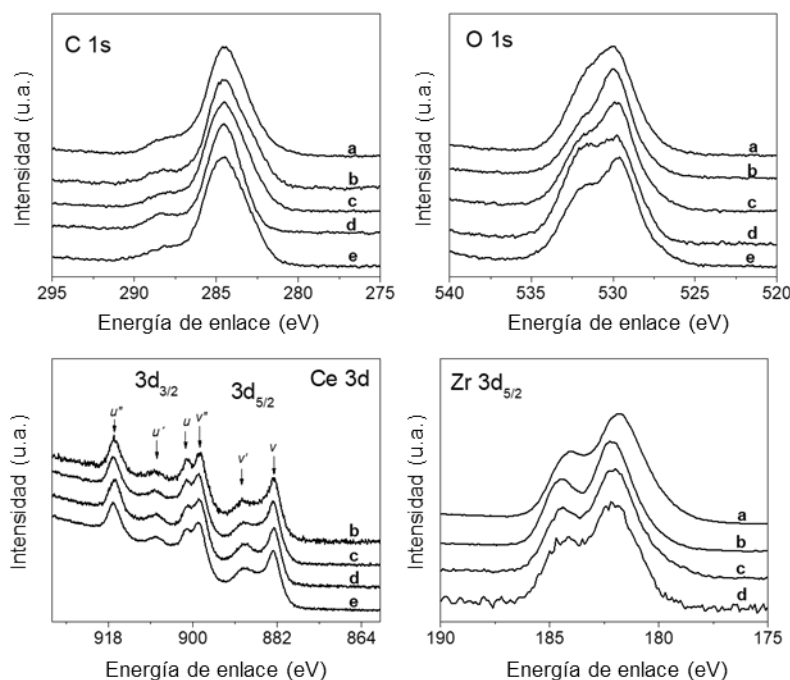
Las propiedades ópticas de las nanocápsulas sintetizadas se evaluaron mediante espectroscopía UV-Vis. Se pueden esperar que los cambios en el dominio cristalino afecten las propiedades electrónicas y ópticas de las nanocápsulas. Sin embargo, los espectros UV-Vis para las nanocápsulas, presentados en la Figura 54 (izquierda), son muy similares entre sí. Los espectros UV-Vis de todas las muestras mostraron un perfil de absorción que es típico para la ceria cuando la absorción inicia alrededor de los 700 nm. Solamente el espectro para @CeZrO 1-2, con el mayor contenido de Zr, se caracterizó por una absorción gradual desde los 900 nm. Se observaron ligeras desviaciones en los espectros presentados en unidades de Kubelka-Munk, las cuales fueron dependientes de la relación molar Ce:Zr. Los valores de banda prohibida se presentan en la Tabla 5, los cuales se estimaron con el valor obtenido de la intersección entre la línea recta de la pendiente de las curvas (Figura 54, derecha) ajustada al eje X correspondiente a la energía de banda prohibida. Es bien sabido que el valor de la energía de la banda prohibida para la ceria depende de la preparación de la muestra y del tamaño de los cristales de ceria [169]. Para las nanocápsulas sintetizadas se encontró que las variaciones en la relación molar Ce:Zr y el cambio en el dominio cristalino no afectaron el valor de la energía de la banda prohibida de manera significativa. Solamente la muestra @CeZrO 1-2 manifestó un valor notablemente diferente, probablemente debido a la marcada distorsión de la estructura de CeO<sub>2</sub> en presencia del alto contenido de ZrO<sub>2</sub> y el alto contenido de defectos estructurales (vacancias de oxígeno) [110].



**Figura 54.** Los espectros UV-Vis en unidades normales (izquierda) y en unidades de Kubelka-Munk (derecha) de las nanocápsulas sintetizadas a) @CeO<sub>2</sub>, b) @CeZrO 3-0.7, c) @CeZrO 1-0.7 y d) @CeZrO 1-2.

Las nanocápsulas sintetizadas también fueron estudiadas mediante espectroscopía XPS para evaluar el estado electrónico de los elementos. Los espectros de XPS obtenidos se presentan en la Figura 55. Se identificaron los espectros de Carbón 1s, con el cual se ajustaron todos los materiales a los 284.5 eV del C 1s.

Los valores de energía de enlace (EE) y asignación de las zonas espectrales O 1s, Ce 3d, y Zr 3d se presentan en la Tabla 6. Para todas las muestras, la región espectral del O 1s muestra dos picos. El primer pico se localizó en el rango de 530.0 a 529.3 eV, el cual está asociado con el oxígeno de los óxidos metálicos como O<sup>2-</sup> de acuerdo con [170]. El segundo pico localizado entre 532.0 y 531.6 eV puede ser asignado al oxígeno adsorbido [171]. La región Zr 3d para todas las nanocápsulas con contenido de Zr exhibe el pico Zr 3d<sub>5/2</sub> localizado en el rango de 181.6 a 181.9 eV, el cual está en concordancia con el valor de la EE para Zr<sup>4+</sup> reportado en [172]. La región correspondiente a Ce 3d para todas las nanocápsulas con contenido de Ce muestra los picos característicos  $\nu$ ,  $\nu'$  y  $\nu''$  del Ce 3d<sub>5/2</sub>, en conjunción con  $u$ ,  $u'$  y  $u''$  del Ce 3d<sub>3/2</sub>. Los picos en la región espectral del Ce 3d corresponden al Ce<sup>4+</sup> [170]. Es importante enfatizar que la relación atómica Ce:Zr estimada mediante los espectros XPS coincide adecuadamente con la relación Ce:Zr esperada de acuerdo con el protocolo de síntesis. Por lo tanto, bajo las condiciones de síntesis seleccionadas, los precursores se transforman completamente en sus óxidos correspondientes.



**Figura 55.** Espectros XPS de los elementos presentes en las cápsulas sintetizadas, a)  $ZrO_2$ , b) @CeZrO 1-3, c) @CeZrO 1-1, d) @CeZrO 3-1 y e) @CeO<sub>2</sub>.

**Tabla 6.** Análisis XPS de las cápsulas huecas.

Muestra		Región O 1s	Región Zr 3d <sub>5/2</sub>	Región Ce 3d <sub>5/2</sub>
@ZrO <sub>2</sub>	Posición (Ev)	531.6	181.7	
	Estado de oxidación	O <sup>2-</sup>	Zr <sup>4+</sup>	
@CeZrO 1-2	Posición (Ev)	531.7	181.8	882.6
	Estado de oxidación	O <sup>2-</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Ce <sup>4+</sup>
@CeZrO 1-0.7	Posición (Ev)	532.0	181.9	882.4
	Estado de oxidación	O <sup>2-</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Ce <sup>4+</sup>
@CeZrO 3-0.7	Posición (Ev)	532.0	181.9	882.5
	Estado de oxidación	O <sup>2-</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Ce <sup>4+</sup>
@CeO <sub>2</sub>	Posición (Ev)	532.0		882.6
	Estado de oxidación	O <sup>2-</sup>		Ce <sup>4+</sup>

### 6.2.9 Resumen de esta sección

Se sintetizaron nanocápsulas huecas de óxidos de CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, así como de su mezcla mediante la técnica de rocío pirolítico de manera satisfactoria. Se realizó la caracterización de las cápsulas mediante MEB, MET, DRX, BET, FTIR, Raman y XPS. De acuerdo con nuestro conocimiento es la primera vez que se reporta la síntesis de nanocápsulas huecas bien definidas diseñadas en un

reactor continuo de rocío pirolítico. Las condiciones de síntesis son adecuadas para la transformación completa de los precursores Ce-Zr en sus óxidos correspondientes.

Las nanocápsulas se caracterizan por alta uniformidad y relativamente bajo espesor de pared (aprox. 5 nm) con un diámetro externo de alrededor de 100 nm. Incluso un tiempo de síntesis corto (19 s) resultó con la interacción casi completa entre ceria y circonia con la formación de sus correspondientes fases mezcladas. La cristalinidad de las muestras incrementó de manera gradual con el incremento en el contenido de Ce.

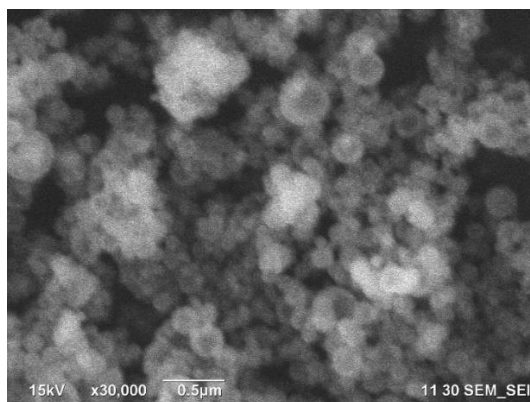
## 6.3 Nanoreactores

En esta sección se encuentran los resultados de la caracterización fisicoquímica de los nanoreactores con núcleos de Au, denominados Au@ZrO<sub>2</sub>, Au@CeZrO 1-2, Au@CeZrO 1-0.7 Au@CeZrO 3-0.7 y Au@CeO<sub>2</sub>, donde el número final indica la relación molar Ce-Zr en las muestras. También se encuentran los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los NRs, finalizada por las conclusiones parciales de esta sección.

### 6.3.1 Tamaño y forma

Para estudiar el tamaño y forma de los nanoreactores se usó la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión, así como de la dispersión dinámica de luz.

La caracterización de los nanoreactores mediante MEB mostró que los nanoreactores tienen estructura y forma muy similares entre sí. La micrografía típica se presenta en la Figura 56. Se observó que los nanoreactores se caracterizan con alta uniformidad, forma esférica, y estructura aparentemente hueca.

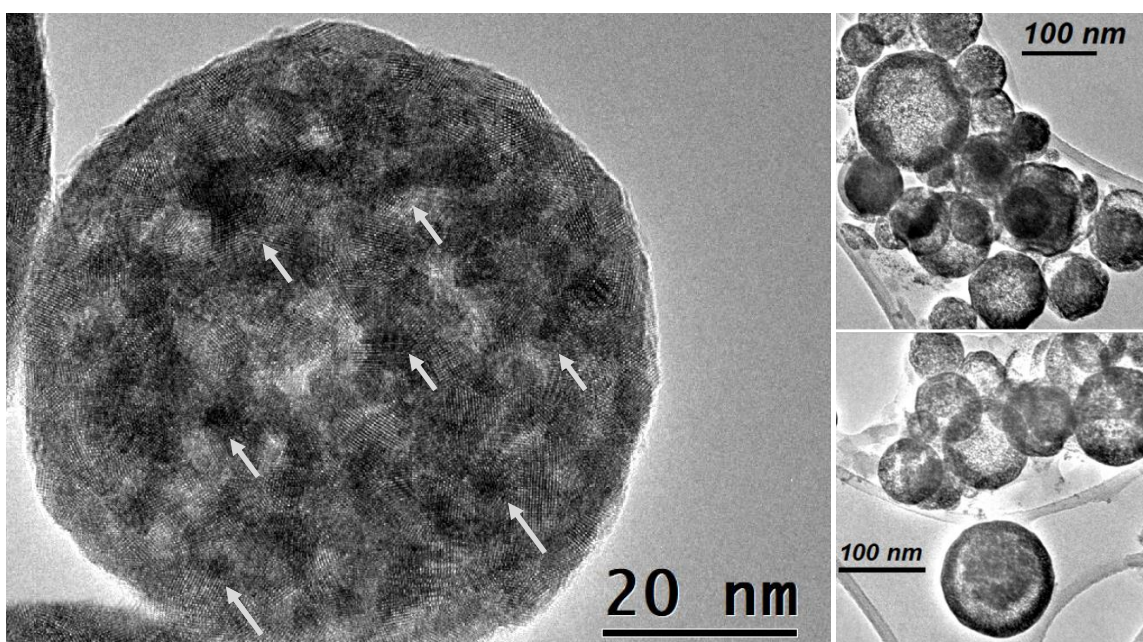


**Figura 56.** Imagen obtenida por MEB del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7.

Las micrografías MET típicas para los nanoreactores frescos se presentan en la Figura 57. Se observaron las estructuras esféricas con cristales bien formados para todos los nanoreactores que incluyen Ce. En las micrografías de MEB y MET, los nanoreactores (nanocápsulas con Au) lucen muy similares a las nanocápsulas presentadas en el capítulo anterior (sección 6.2.2). También, presentan un diámetro de alrededor de 100 nm, con un espesor de pared de alrededor de 5 nm para los nanoreactores: Au@CeZrO 3-0.7, Au@CeZrO 1-0.7, Au@CeZrO 1-2 y Au@ZrO<sub>2</sub>. Para el nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub>, el espesor fue alrededor de 10 nm. Los resultados obtenidos permiten concluir que no hay diferencia notable en la forma y estructura entre nanoreactores y nanocápsulas. La posible

razón por la cual se presenta esta alta similitud es debido a que nanoreactores y nanocápsulas se sintetizaron bajo el mismo procedimiento, así como que la baja concentración del precursor de oro (ver secciones 5.1.6 y 5.2). Por lo tanto, la adición del precursor de Au no modificó significativamente el tamaño, ni espesor de las nanoreactores.

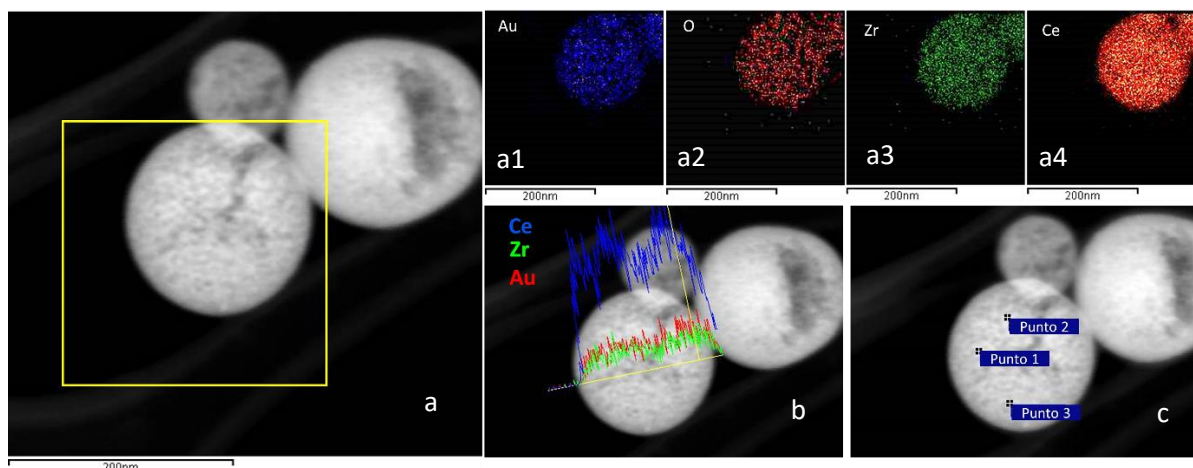
Desafortunadamente, no fue posible identificar partículas de Au por contraste, por lo que se sugiere que se tienen especies de oro con tamaño subnanométrico. Usualmente las NPs de Au presentan mayor contraste en las micrografías de MET debido a su alta densidad electrónica respecto al material en que son soportadas [175]. De acuerdo con lo anterior, se sugiere que los puntos negros (ver la micrografía de alta resolución en la Figura 57) marcados con flechas blancas pueden corresponder a las especies de oro metálico.



**Figura 57.** Micrografías MET del nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub> fresco.

Para confirmar el estado del oro presente en los nanoreactores se realizó un estudio de alta resolución MET con mapeo químico (EDX). Los datos para los nanoreactores frescos y reducidos con NaBH<sub>4</sub> se presentan en las Figuras 57-64. Para la reducción, los nanoreactores fueron puestos en contacto con una solución acuosa de borohidruro de sodio (100 mM) durante 1 h a temperatura ambiente (25 °C), para estudiar los cambios que los nanoreactores pueden experimentar en las condiciones de la reacción catalítica.

En las micrografías correspondientes a las muestras frescas (Figuras 58 y 59) se observó que el mapeo de oro (Figuras 58a1 y 59a1) coinciden perfectamente con los mapeos de los otros elementos (O, Zr y Ce) en las Figuras 58a2, 58a3, 58a4, 59a2, 59a3, y 59a4, así como con la imagen MET del nanoreactor en las Figuras 58a y 59a. Por lo tanto, se concluyó que las especies de oro subnanométricas se encuentran distribuidas de manera uniforme en las paredes de los nanoreactores.



**Figura 58.** (a) Imagen de MET del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 fresco en fondo oscuro con su respectivo mapeo químico de (a1) Au (azul), (a2) O (rojo), (a3) Zr (verde) y (a4) Ce (naranja) obtenido por EDX. (b) Los perfiles obtenidos por EDX correspondientes a Au, Ce y Zr se presentan con los colores rojo, azul y verde, respectivamente. (c) Localización del Escaneo puntual en 3 diferentes puntos.

Se encontró la misma tendencia en base al análisis de los perfiles de Au, Zr y Ce.

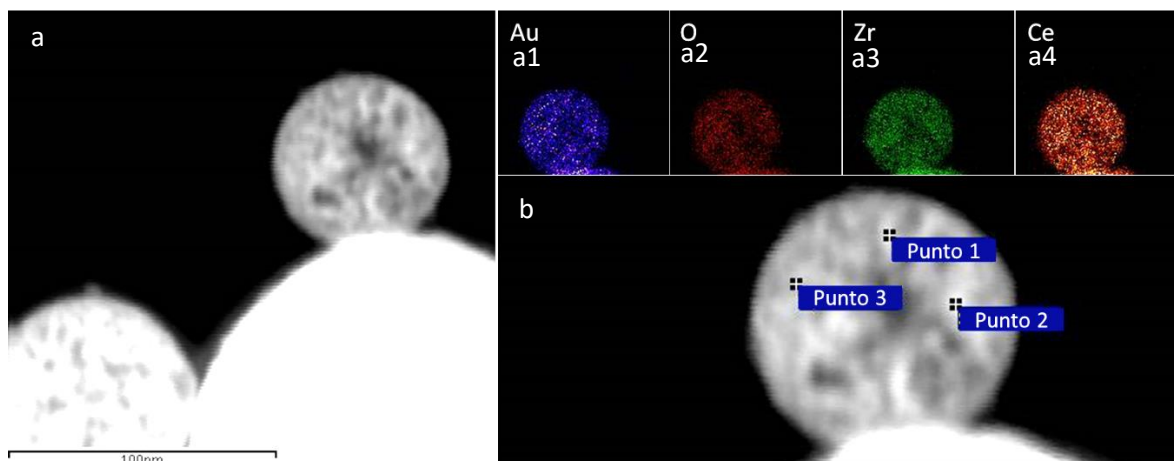
También se realizó el análisis químico en tres diferentes puntos del NR (Figura 58c) con la intención de comparar la composición relativa entre los elementos para el nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7. El análisis se realizó en 3 puntos con alto nivel de brillo observados en la micrografía de MET. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 7, los valores de contenido elemental para los tres diferentes puntos son aproximados entre sí, sin embargo, no coincidieron con los esperados.

**Tabla 7.** Contenido elemental estimado por la técnica EDX para la muestra Au@CeZrO 3-0.7 en los puntos ilustrados en la Figura 58c.

Au@CeZrO 3-0.7 Elemento	Contenido en porcentaje en peso			Contenido en porcentajes atómicos		
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 1	Punto 2	Punto 3
Au	13.65	12.88	14.52	8.79	8.36	9.51
Ce	79.33	78.7	77.82	71.83	71.81	71.69
Zr	5.55	7.2	6.47	7.71	10.10	9.16
O	1.47	1.22	1.19	11.67	9.73	9.64
Total	100	100	100	100	100	100



El mismo análisis fue realizado para el nanoreactor Au@CeZrO 1-2, los datos se presentan en la Figura 59 y Tabla 8. Se observó la misma tendencia en los mapeos químicos de los elementos (Ce, Zr y Au). Por lo que el oro se encuentra bien distribuido en las paredes de este nanoreactor. El análisis químico de los elementos (en 3 diferentes puntos del NR) proporcionó los valores presentados en la Tabla 8. Se encontró, que los valores del contenido relativo de los elementos corresponden a los esperados.

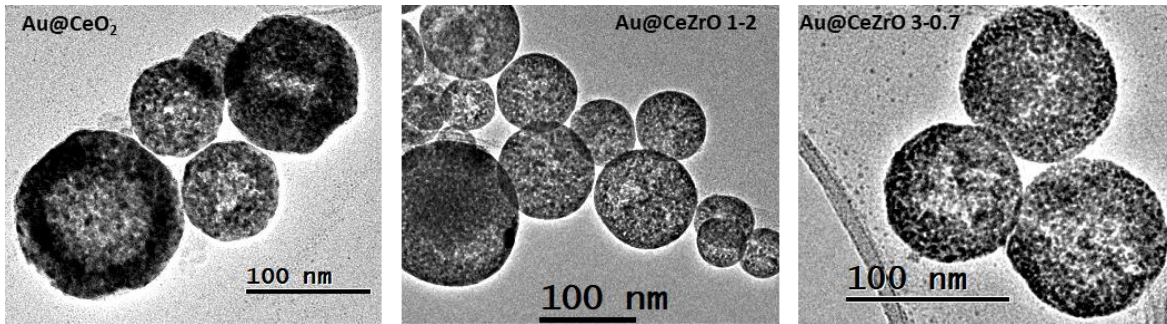


**Figura 59.** (a) Imagen típica del nanoreactor Au@CeZrO 1-2 fresco en fondo oscuro con su respectivo mapeo químico (a1) Au, (a2) O, (a3) Zr y (a4) Ce. (c) Localización del Escaneo puntual en 3 diferentes puntos.

Tabla 8. Contenido elemental por rayos X en los puntos ilustrados en la Figura 59b.

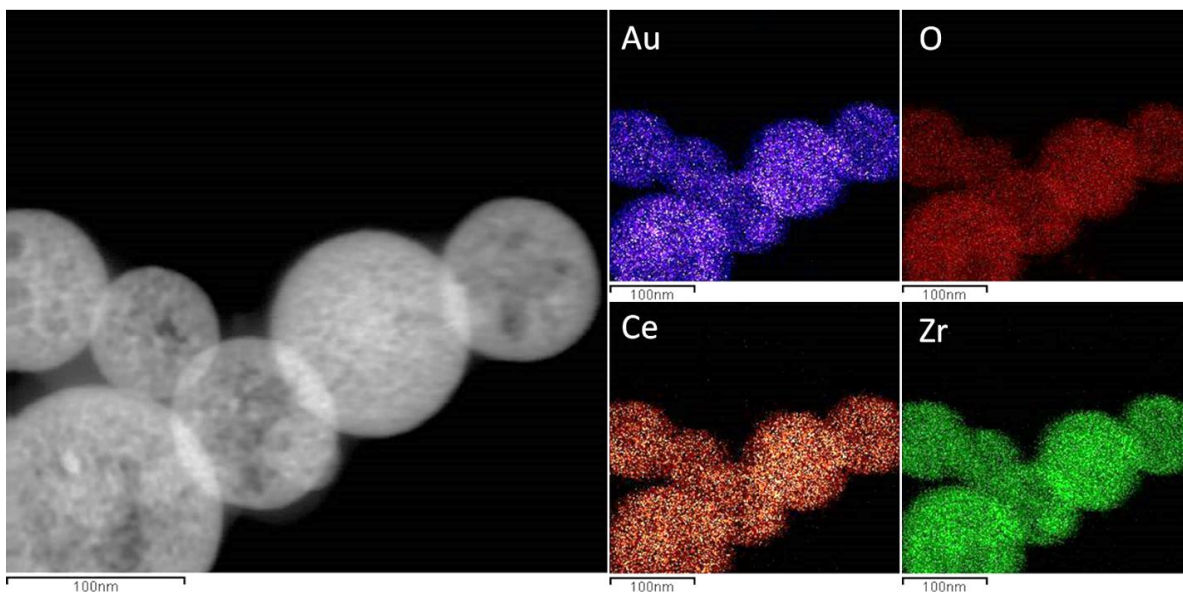
Au@CeZrO 1-2	Contenido en porcentaje en peso			Contenido en porcentaje atómico		
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 1	Punto 2	Punto 3
Elemento						
Au	3.51	15.24	3.91	1.47	7.09	1.59
Ce	47.74	40.47	41.81	25.11	26.47	23.85
Zr	47.89	39.64	47.73	43.24	39.82	41.87
O	5.86	4.65	6.55	30.18	26.62	32.74
Total	100	100	100	100	100	100

Las micrografías MET representativas de los nanoreactores Au@CeO<sub>2</sub>, Au@CeZrO 1-2 y Au@CeZrO 3-0.7, reducidos con NaBH<sub>4</sub>, se presentan en la Figura 60. Se observa que los NRs reducidos lucen completos y se aprecia la ausencia de NRs rotos. De tal manera que los nanoreactores mantuvieron su forma y estructura después de su reducción. Se concluye que la forma y estructura de los NRs no es afectada, no se fracturan o destruyen, en las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción catalítica.

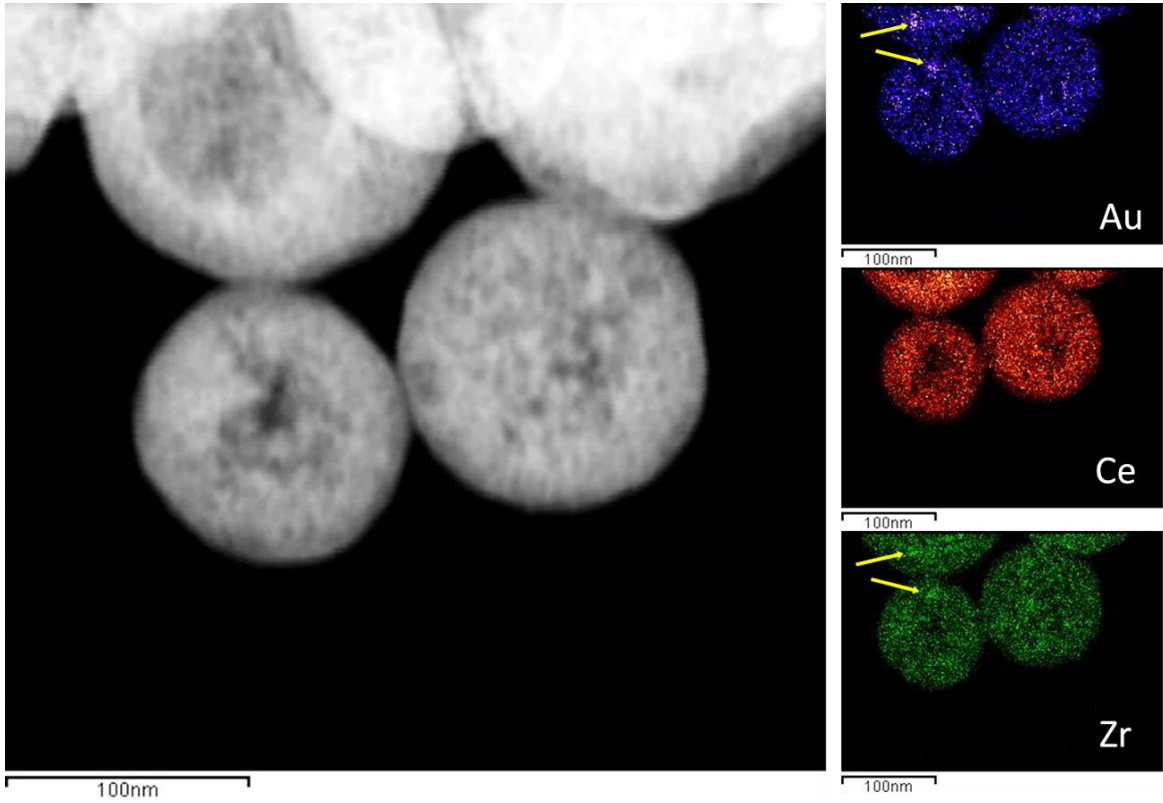


**Figura 60.** Micrografías de MET de nanoreactores reducidos en  $\text{NaBH}_4$  100 mM durante 1 h a 25 °C.

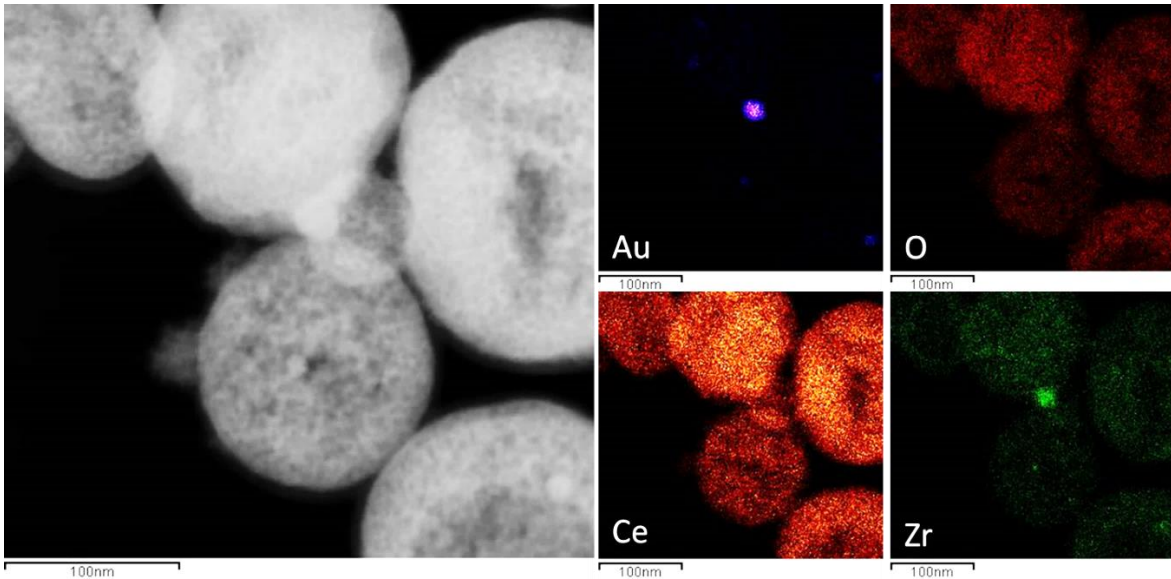
Las Figuras 61-63 presentan los mapeos químicos de los elementos Ce, Zr y Au para los nanoreactores seleccionados reducidos en una solución acuosa de  $\text{NaBH}_4$ . En cada Figura se presenta a la izquierda la micrografía de MET en campo oscuro, acompañada a la derecha de la colección de los mapeos químicos correspondientes. No se observaron cambios en la distribución de los elementos después del tratamiento con  $\text{NaBH}_4$ . Se identificó la presencia de puntos más brillantes de Au que corresponden a puntos más brillantes de Zr, fenómeno que no se observó para el Ce (ver flechas en la Figura 62). Esto permite proponer que existe mayor afinidad del Au con la  $\text{ZrO}_2$ .



**Figura 61.** Micrografía de MET de campo oscuro (izquierda) con sus correspondientes mapeos químicos de Au, O, Ce y Zr (derecha) del nanoreactor  $\text{Au@CeZrO 1-2}$  reducido con  $\text{NaBH}_4$ .

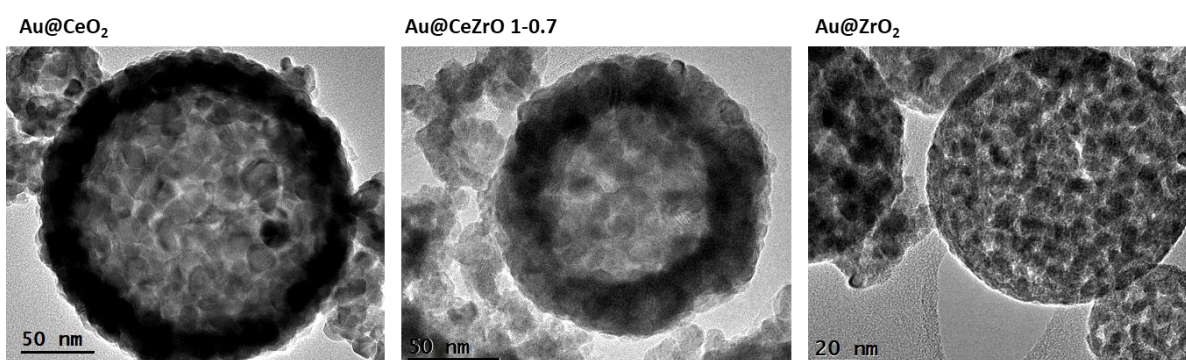


**Figura 62.** Micrografía MET de campo oscuro (izquierda) con sus correspondientes mapeos químicos de Au, Ce y Zr (derecha) del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 reducido con NaBH<sub>4</sub>.



**Figura 63.** Micrografía MET de campo oscuro (izquierda) con sus correspondientes mapeos químicos de Au, O, Ce y Zr (derecha) del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 reducido con NaBH<sub>4</sub>.

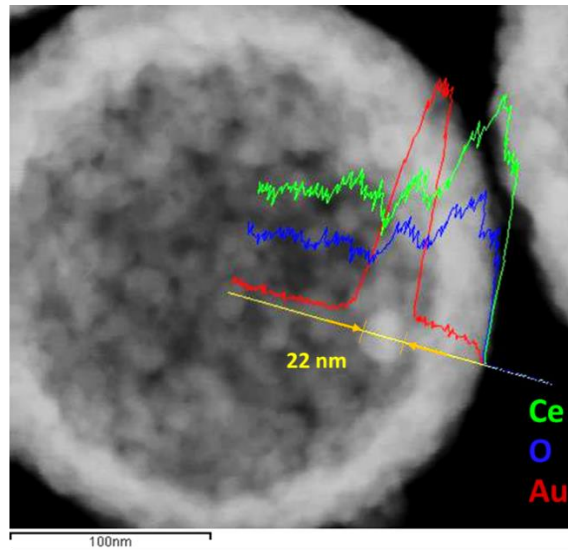
Para estudiar la estabilidad térmica de los nanoreactores, las muestras frescas fueron calcinadas a 600 °C (en aire), por dos horas utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Las micrografías de MET, así como los mapeos químicos por EDX de los nanoreactores calcinados se presentan en las Figuras 64-66. Los nanoreactores calcinados se caracterizan con la aparición de granos claramente definidos correspondientes a los óxidos (aprox. 10 nm) en comparación con la de los nanoreactores frescos (Figura 64). El efecto fue más notable para la muestra Au@ZrO<sub>2</sub>. El incremento del tamaño de los granos resultó en una mayor definición de las paredes, distinguiéndose paredes más gruesas. Afortunadamente, el tratamiento térmico de los nanoreactores no provocó la sinterización entre las nanoesferas.



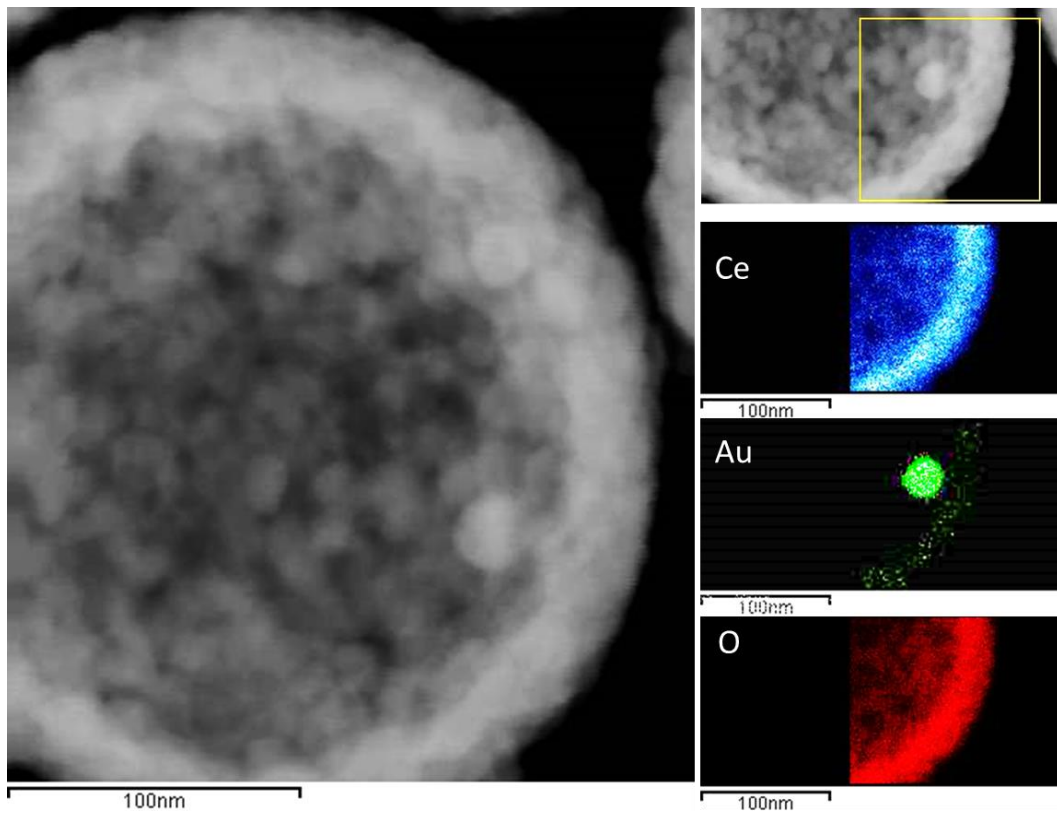
**Figura 64.** Micrografías de MET de los nanoreactores calcinados a 600 °C durante 2 h (10 °C/min).

La calcinación de los nanoreactores también afectó el estado del oro. En la Figura 65 se observa la micrografía de MET del nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub> calcinado a 600 °C durante 2 h, es fácil ver la presencia de una nanopartícula de oro bien definida por el análisis de los perfiles de Au, Ce y O. Se aprecia el tamaño de la nanopartícula de aproximadamente 22 nm. La partícula de Au es bastante grande, para las consideraciones de este trabajo, pero ya que la esfera que la contiene también es más grande (aprox. 300 nm) comparada con el promedio de las nanoesferas (aprox. 100 nm), se propone que la formación de este nanoreactor (ilustrado en esta imagen) se llevó a cabo a partir de una gota formada por la aglomeración de varias gotas primarias.

En la Figura 66, se presenta el mapeo químico de la muestra Au@CeO<sub>2</sub>. El análisis de los datos para los diferentes elementos permite concluir que el Au se encuentra en forma de partículas, así como de especies subnanométricas dispersadas en la pared del nanoreactor. Por lo cual, la calcinación promovió la formación de las nanopartículas de oro de mayor tamaño, a partir de la aglomeración de las especies de Au presentes en el interior del nanoreactor.



**Figura 65.** Micrografía de MET del nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub>, después de su calcinación a 600 °C por 2 h, en fondo oscuro con EDX de línea. Los perfiles correspondientes a Au, O y Ce se presentan con los colores rojo, azul y verde, respectivamente.

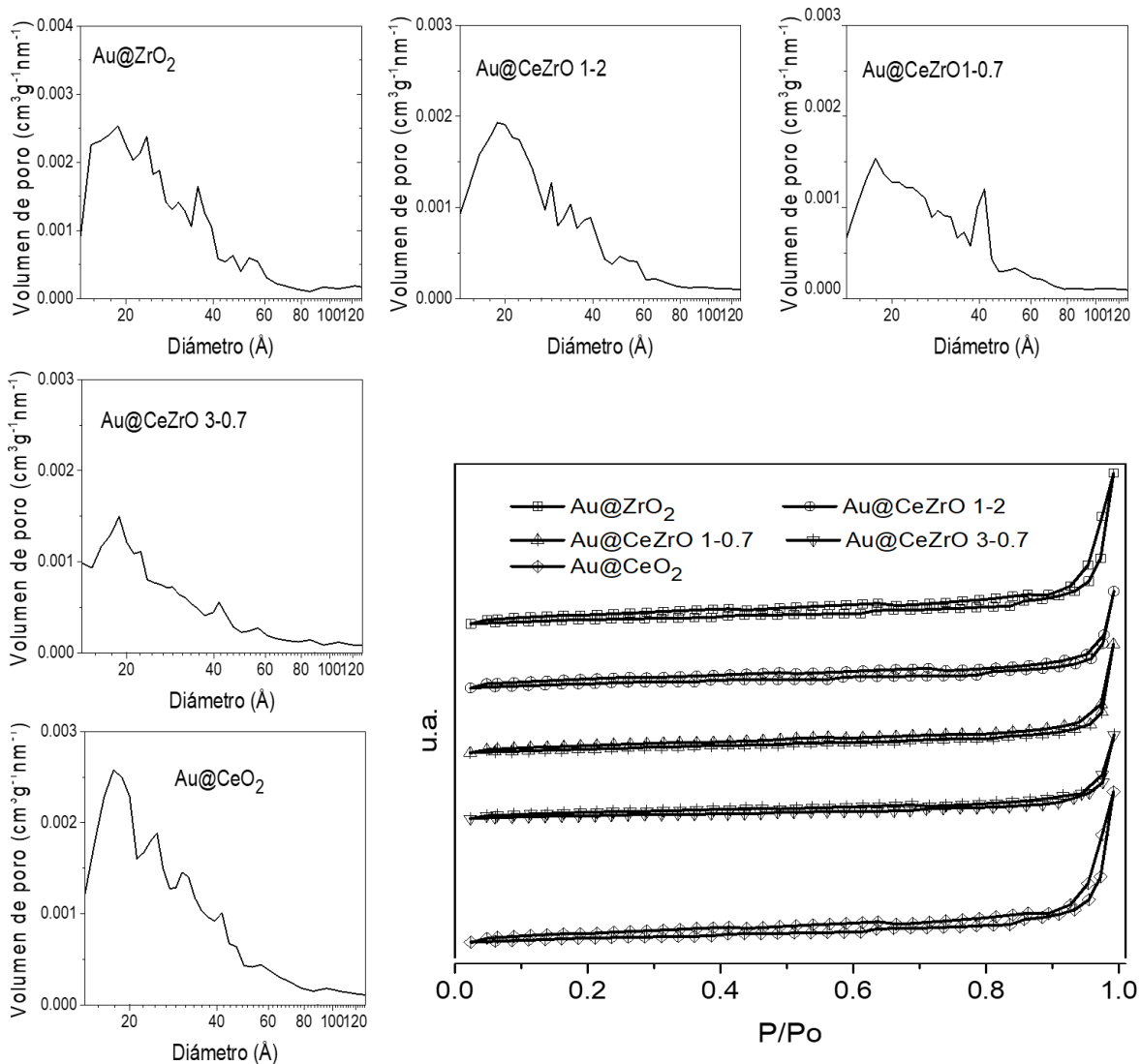


**Figura 66.** Micrografía MET de campo oscuro (izquierda) con sus correspondientes mapeos químicos de Au, O, y Ce del nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub> después de su calcinación a 600 °C durante 2 h.

### 6.3.2 Estudio de la porosidad y área superficial

Para evaluar la porosidad y área superficial de los nanoreactores se realizó adsorción de nitrógeno. Los resultados se presentan en la Figura 67 (los diagramas de distribución de poro e isothermas de adsorción). Los diagramas de la distribución de tamaño de poro de los nanoreactores son muy similares entre sí. La mayor cantidad de poros se caracterizan con el diámetro alrededor de los 2 nm y la región se extiende desde 1.5 hasta 6 nm. Las isothermas de adsorción corresponden a isothermas típicas para materiales mesoporosos del tipo IV y son prácticamente iguales a las que presentaron las nanocápsulas.

La adición de oro no afectó la porosidad y área superficial de los nanoreactores respecto a las nanocápsulas.



**Figura 67.** Diagramas de la distribución de tamaño de poro de los nanoreactores sintetizados. En la esquina inferior derecha se muestran las isothermas de adsorción de nitrógeno de cada uno de los nanoreactores.

### 6.3.3 Composición química

Por medio de la espectroscopía de XPS, se estudió la composición química y el contenido de Au, Ce, y Zr de los nanoreactores recién preparados. Se identificaron como componentes principales C, O, Ce, Zr y Au, que se monitorearon a través de las señales de C 1s, O 1s, Zr 3d, Ce 3d y Au 4f en los espectros de XPS de los nanoreactores. Los valores de energía de enlace y asignación de las zonas espectrales de Au 4f, Ce 3d, y Zr 3d se presentan en la Tabla 9 y los espectros XPS de los nanoreactores frescos se presentan en las Figuras 68-70. De la misma manera que lo encontrado para las nanocápsulas, la región correspondiente a la de Zr 3d  $_{5/2}$  se localizó en 181.6-181.9 eV y la región del Ce 3d presentó los picos característicos  $v$ ,  $v'$  y  $v''$  del Ce 3d $_{5/2}$ , en conjunción con  $u$ ,  $u'$  y  $u''$  del Ce 3d $_{3/2}$ . Para todos los nanoreactores frescos la adición de Au no modificó el estado químico de la ceria y/o circonia de la cápsula. Por el bajo contenido de oro (1 % en peso) se observaron cambios en la intensidad y calidad de sus espectros XPS (Figura 70).

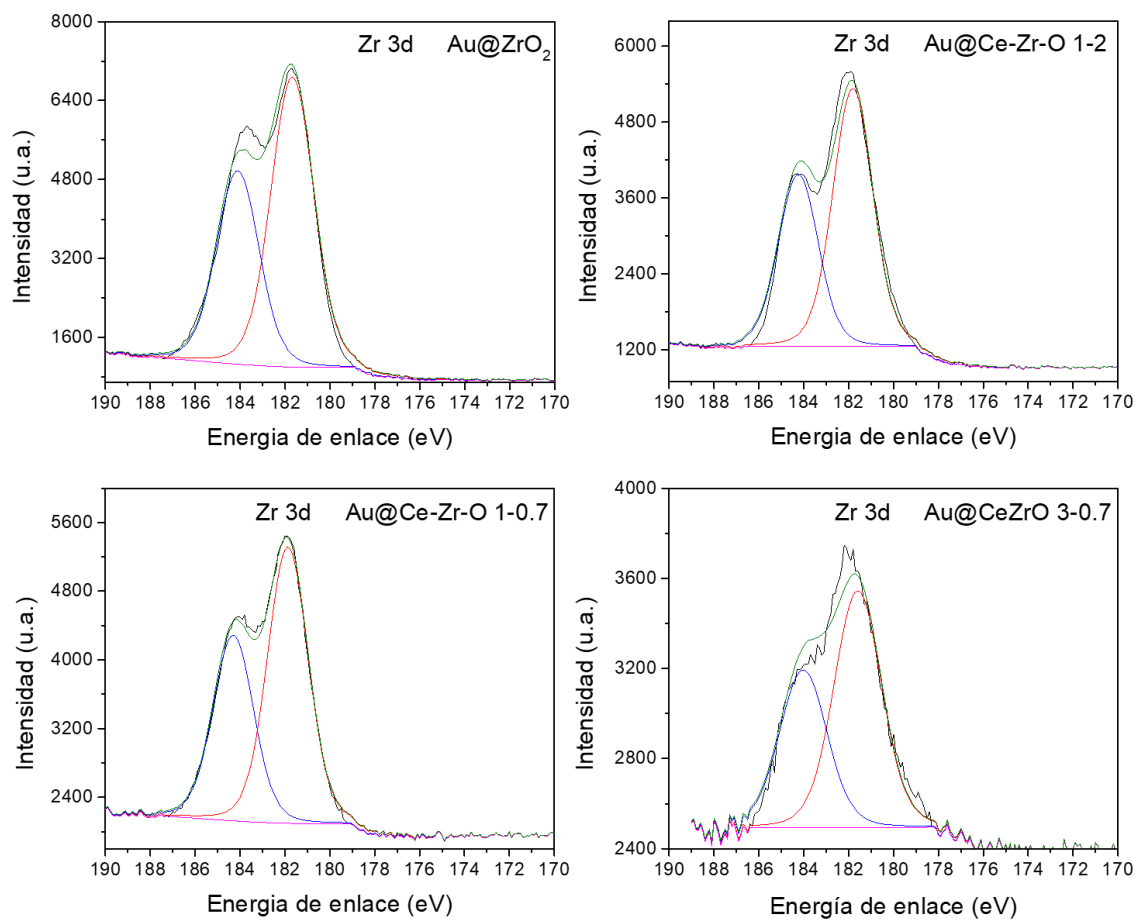
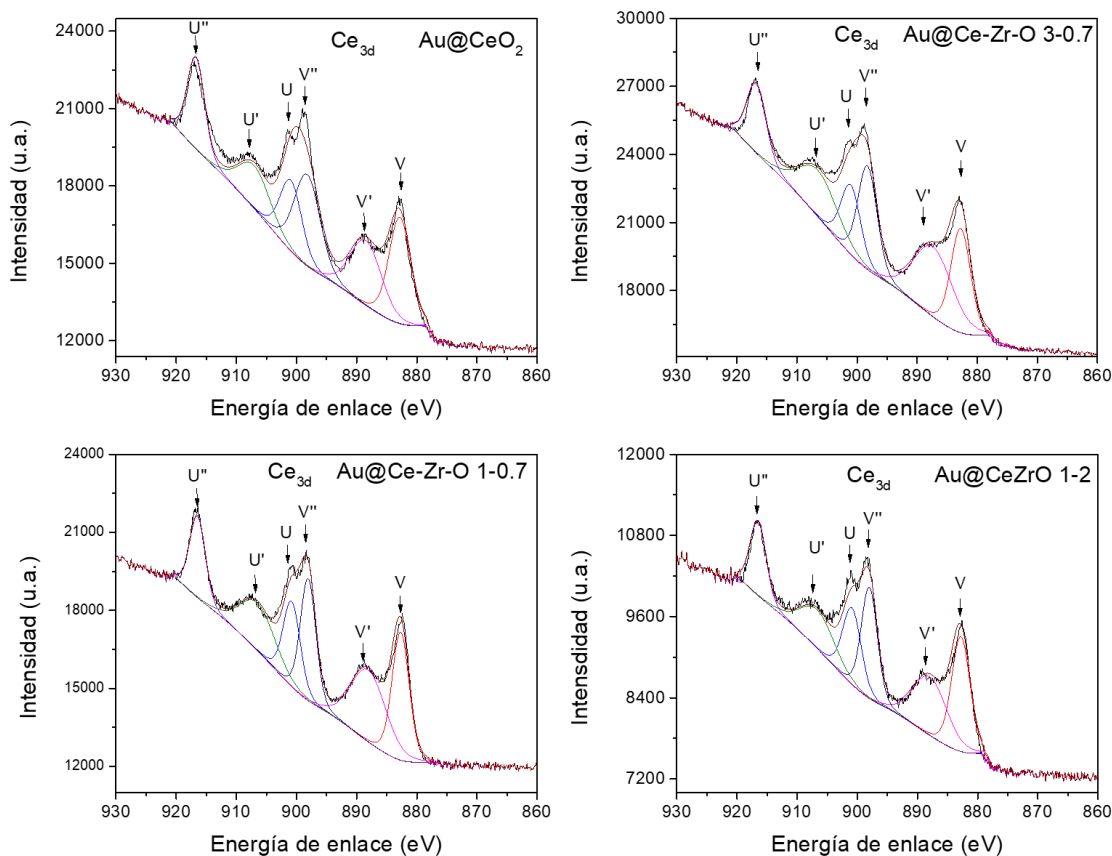


Figura 68. Espectros de XPS del Zr<sub>3d</sub>, de los nanoreactores frescos.



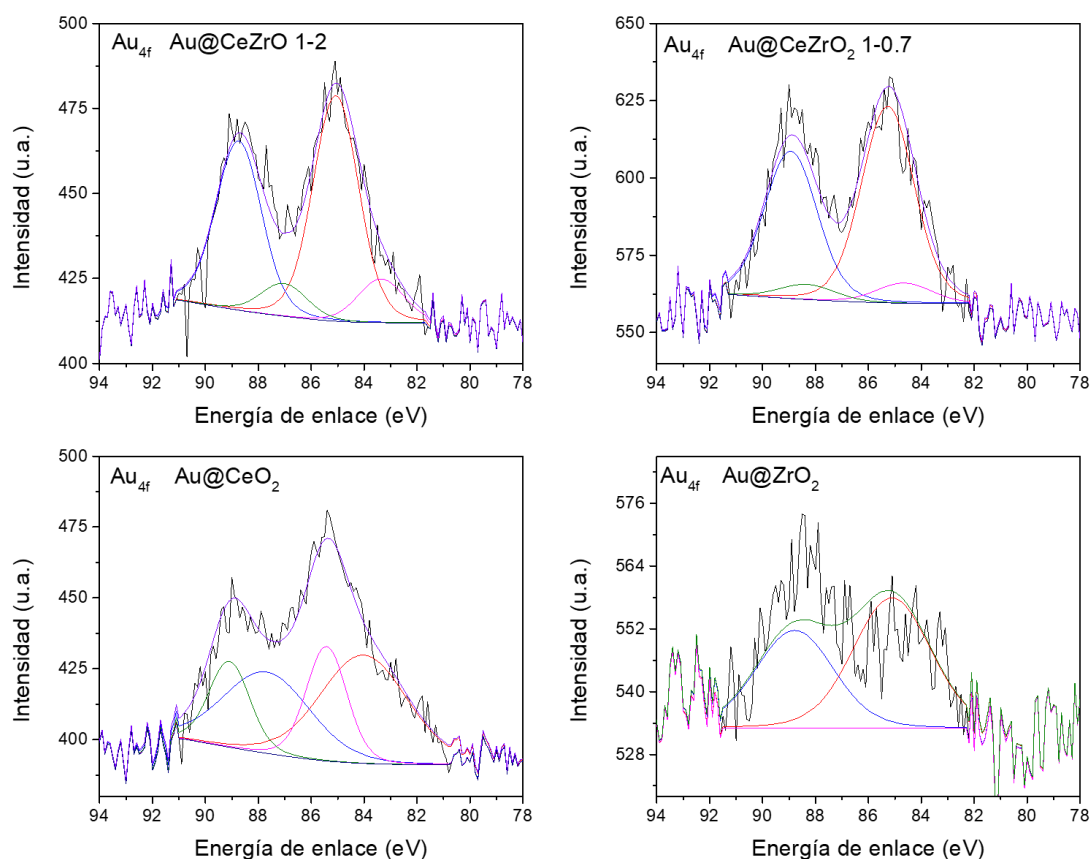
**Figura 69.** Espectros XPS del Ce<sub>3d</sub>, de los nanoreactores frescos.

A pesar de que todos los nanoreactores contienen la misma cantidad de oro se observó diferente intensidad en la señal en sus espectros XPS (el ruido afecta en gran medida la calidad de los espectros del Au). Se encontró que el aumento en el contenido de circonia disminuyó la intensidad del oro. Por otro lado, el cambio del contenido de circonia afecta la cristalinidad de las muestras (sección 6.2.3). Mediante MET se observó que las paredes de los NRs Au@ZrO<sub>2</sub> presentan cristales de circonia de tamaño muy reducido (sección 6.2.2), y se considera la posibilidad que también se encuentren presentes en los demás nanoreactores. Se propone que los cristales finos de circonia, por su reducido tamaño, confinan las especies de oro bloqueando parcialmente los electrones fotoemitidos del oro. Por lo tanto, solo para 3 muestras es posible llevar a cabo la deconvolución adecuada de los espectros XPS de Au.

La región correspondiente a Au 4f (Figura 69), con la deconvolución del espectro mostró los picos característicos de dos dobletes correspondientes a Au 4f<sub>7/2</sub> y Au 4f<sub>5/2</sub>, en el intervalo 83.5-88.7 eV que pertenece a las especies metálicas (Au<sup>0</sup>) y catiónicas (Au<sup>+</sup>) del oro, más o menos notable para



tres nanoreactores (Au@CeZrO 1-2, Au@CeZrO 1-0.7 y Au@CeO<sub>2</sub>). Mientras que la baja calidad del espectro del oro para el nanoreactor Au@ZrO<sub>2</sub> no permite hacer una deconvolución adecuada. Se puede identificar que el aumento del contenido de Ce incrementa la contribución relativa de las especies catiónicas del oro, lo cual es congruente con los datos publicados en [173].



**Figura 70.** Espectros XPS del oro Au 4f de los nanoreactores frescos.

El estado de oxidación de los elementos de los nanoreactores de acuerdo a XPS se presenta en la Tabla 9, así como el valor estimado de la relación atómica Ce/Zr. El estado de oxidación del Ce y Zr fue de 4<sup>+</sup>, que corresponde a lo encontrado para las nanocápsulas. Mientras que la relación atómica Ce/Zr encontrada experimentalmente para los nanoreactores difirió notablemente del valor esperado. Por ello, se propone que la distribución de los elementos Ce y Zr no es uniforme en la superficie de los nanoreactores, así como las nanocápsulas.

De acuerdo a la información obtenida del análisis de los espectros XPS Au 4f, mediante su deconvolución, se puede apreciar que el contenido relativo de las especies de Au catiónicas, así como metálicas depende de la naturaleza química de la cápsula. El nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub> fresco se

caracteriza por la relación  $Au^0/Au^+$  alrededor de 2, mientras que en el caso de los nanoreactores frescos con cápsula de óxidos mezclados predomina la presencia de especies catiónicas  $Au^+$ . Con base en esto, se propone que el estado del oro se ve afectado por las especies de oxígeno reactivo y la estabilización de especies catiónicas de Au por su confinamiento completo. Es ampliamente conocido que los óxidos mezclados de ceria-circonia poseen especies de oxígeno más reactivo que las presentes en la ceria [90]. Por otro lado, se observó mediante rayos X que la circonia presentó cristales de óxido muy reducidos en tamaño (sección 6.2.3), y mediante la técnica de MET se identificaron aglomerados de circonia-oro (Figura 62 y 63). Por lo tanto, es posible esperar también un confinamiento compacto del Au catiónico en la circonia para los nanoreactores frescos.

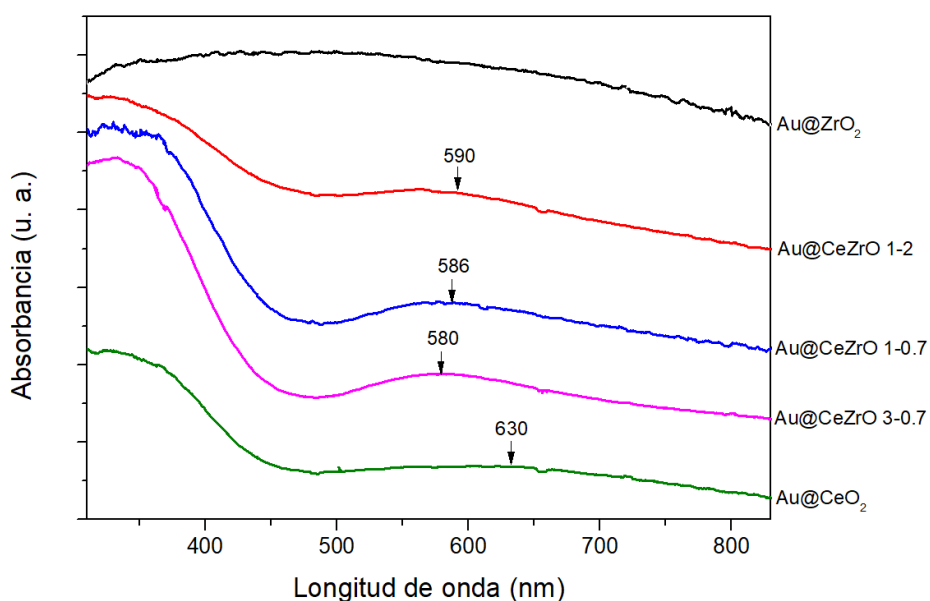
**Tabla 9.** Posición y estado de oxidación de los elementos (O, Zr, Ce y Au) y su relación atómica para los nanoreactores Au@CeZrO con diferente contenido de Ce y Zr.

Muestra		Región				Relación atómica Ce/Zr
		O 1s	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Ce 3d <sub>5/2</sub>	Au 3f <sub>7/2</sub>	
Au@ZrO <sub>2</sub>	Posición (eV)	531.9	181.7	---	85.1	---
	Estado de oxidación	O <sup>2-</sup>	Zr <sup>4+</sup>		Au <sup>+</sup>	
Au@CeZrO 1-2	Posición (eV)	531.9	181.8	882.4	85.0	0.69
	Estado de oxidación	O <sup>2-</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	Au <sup>+</sup>	
					83.3 Au <sup>δ</sup>	
Au@CeZrO 1-0.7	Posición (eV)	532.0	181.8	882.7	85.2	2.33
	Estado de oxidación	O <sup>2-</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	Au <sup>+</sup>	
					84.6 Au <sup>0</sup>	
Au@CeZrO 3-0.7	Posición (eV)	531.7	181.6	882.8	---	6.50
	Estado de oxidación	O <sup>2-</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Ce <sup>4+</sup>		
Au@CeO <sub>2</sub>	Posición (eV)	531.9	---	882.8	85.4	---
	Estado de oxidación	O <sup>2-</sup>		Ce <sup>4+</sup>	Au <sup>+</sup>	
					84.0 Au <sup>0</sup>	

### 6.3.4 Estudio de las propiedades ópticas

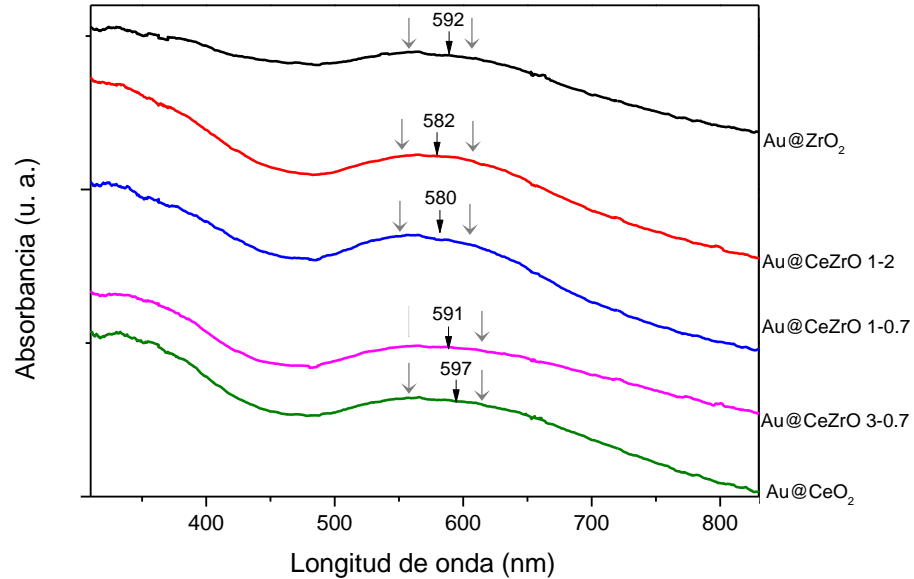
Las propiedades ópticas de los nanoreactores se estudiaron mediante espectroscopía de UV-Visible. Los espectros UV-Vis de los nanoreactores frescos se presentan en la Figura 71, en todos los nanoreactores frescos que incluyen Ce se observó la forma típica del espectro UV-Vis de la ceria (la absorción gradual a partir de 450 nm por la transferencia de electrón entre banda de valencia y banda de conducción [135]), de la misma manera que se observó con las nanocápsulas. Adicionalmente, se identificó un pico muy ancho con cresta alrededor de los 590 nm que fue

atribuido al plasmón de las nanopartículas metálicas de Au de acuerdo con Evangelista y colaboradores [142]. Para los nanoreactores de óxidos mezclados, el pico del plasmón es más definido comparado con la señal obtenida para el nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub>. En el caso del nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub>, el plasmón del oro está desplazado hasta 630 nm, lo que reflejó una fuerte interacción entre las especies metálicas de oro y ceria como resultado del confinamiento del oro por la ceria. Por otra parte, para el nanoreactor Au@ZrO<sub>2</sub>, no fue posible identificar el plasmón de Au, lo que coincide con los datos de XPS escritos arriba, donde las especies metálicas de oro no fueron identificadas.



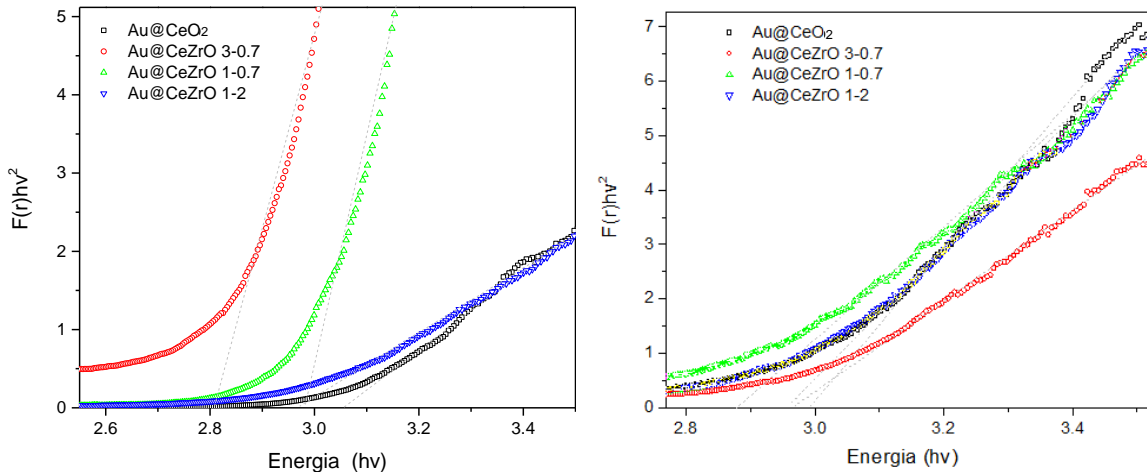
**Figura 71.** Espectros de UV-Vis de los nanoreactores donde se señala el plasmón de Au.

Desde los estudios realizados por MET, se encontraron cambios en el estado de las especies de Au de los NRs frescos después de que se sometieron a una calcinación a 600 °C por 2 h, en flujo de aire. Por ello, surgió un gran interés en estudiar las propiedades ópticas del Au presente en los NRs calcinados. Los espectros UV-Vis de los nanoreactores calcinados se presentan en la Figura 72.



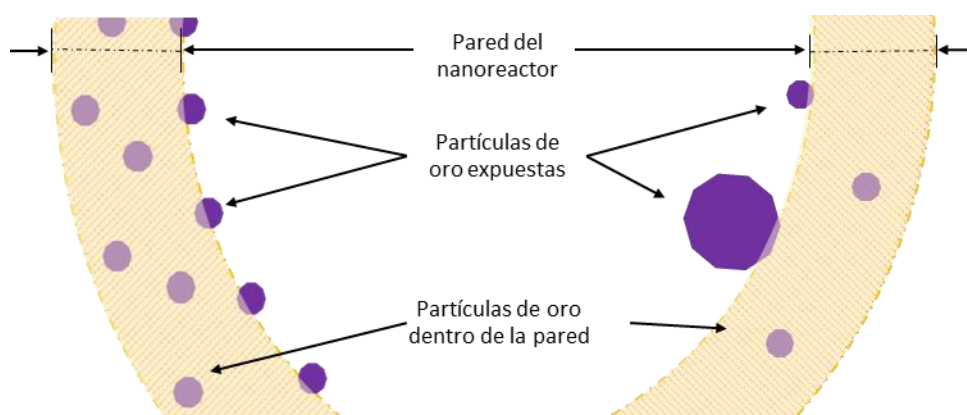
**Figura 72.** Espectros UV-Vis de los nanoreactores sintetizados después de un tratamiento térmico a 600° C por 2 h.

Después del tratamiento térmico, todas las muestras mostraron cambios significativos en sus espectros UV-Vis con respecto a los correspondientes a los NRs frescos. Se observó que para todos los nanoreactores la absorción asignada a la ceria se homogeneizó notablemente, es posible que esto se deba a la recristalización de los óxidos de la cápsula observada en las micrografías de MET.



**Figura 73.** Espectros de UV-Vis en unidades de Kubelka-Munk de los nanoreactores frescos (izquierda) y calcinados a 600 °C durante 2 h (derecha).

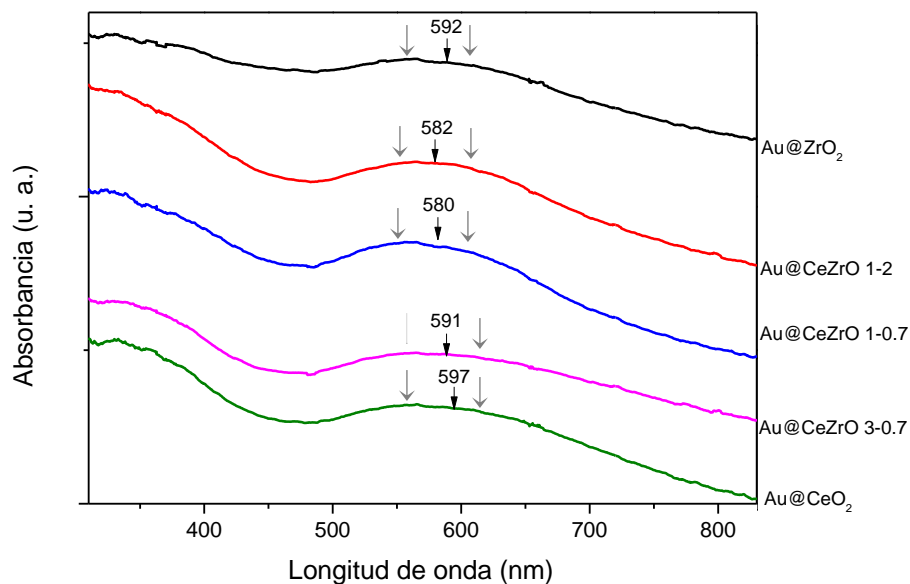
La comparación de los valores de banda prohibida, para las muestras frescas y calcinadas, mostró que la calcinación promovió la disminución de su valor. De acuerdo con las imágenes de MET, los NRs calcinados presentaron un empaquetamiento más compacto de los cristales que forman la pared del nanoreactor, en comparación al de los NRs frescos. Por esto, se propone que la sinterización de los cristales provocó la disminución del valor de la banda prohibida debido a la formación de defectos estructurales entre los cristales individuales. Además, es posible esperar que el tiempo adicional del tratamiento térmico, favoreció una mayor interacción entre ceria y circonia, promoviendo la formación de soluciones sólidas que se caracterizan con menor energía de banda prohibida en comparación con ceria [90].



**Figura 74.** Esquema de una sección de la pared de los nanoreactores frescos (izquierda) y calcinados a 600 °C durante 2 h (derecha) que muestra la posible localización de las nanopartículas de oro.

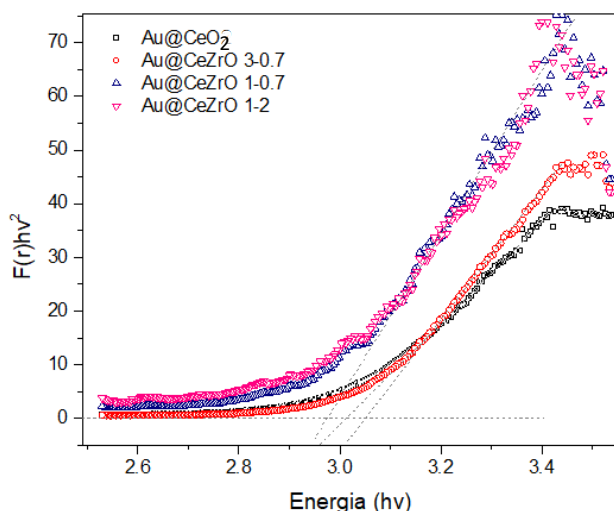
Adicionalmente, para todas las muestras la calcinación afectó el plasmón de oro, se notó un incremento en la intensidad y una reducción de su amplitud en comparación con los nanoreactores frescos. Además, para el nanoreactor Au@ZrO<sub>2</sub> calcinado fue posible identificar fácilmente al plasmón de Au, con características similares al resto de los NRs. Para todos y cada uno de los espectros de los NRs calcinados se apreció que la cresta del plasmón del oro se caracteriza por ser ancha, esto podría deberse a la presencia de dos plasmones centrados en las posiciones marcadas con las flechas grises de la Figura 72; donde uno de ellos (centrado a posición con una mayor longitud de onda) pertenece a las nanopartículas de oro embebidas (confinadas) en la pared del nanoreactor y el otro plasmón (centrado a la posición con una menor longitud de onda) correspondiente a las partículas de oro expuestas en la superficie interna de la pared, tal como se ilustra en el esquema de la Figura 74.

Los nanoreactores fueron expuestos a un tratamiento con  $\text{NaBH}_4$  en solución acuosa, para evaluar el efecto del ambiente de la reacción catalítica. Los espectros de UV-Vis de los nanoreactores después de este tratamiento se presentan en la Figura 75.



**Figura 75.** Espectros de UV-Vis de muestras secas de los nanoreactores después de ser reducidos con  $\text{NaBH}_4$  (3 ml, 100 mM) durante una hora a temperatura ambiente (25 °C).

Se observa que todos los espectros UV-Vis obtenidos lucen muy parecidos entre sí. Sin embargo, son diferentes a los espectros de los nanoreactores frescos y calcinados. Por un lado, la absorción por debajo de los 450 nm asignada a la ceria difiere de las muestras frescas o calcinadas. El tratamiento en borohidruro de sodio de las muestras frescas resultó en un incremento del valor de la banda prohibida. Esto indica un cambio de estado electrónico de los óxidos que forman la pared del nanoreactor.



**Figura 76.** Los espectros UV-Vis de UV-Vis en unidades de Kubelka-Munk de los nanoreactores secos después de ser reducidos en NaBH<sub>4</sub> (100 mM durante una hora a 25 °C).

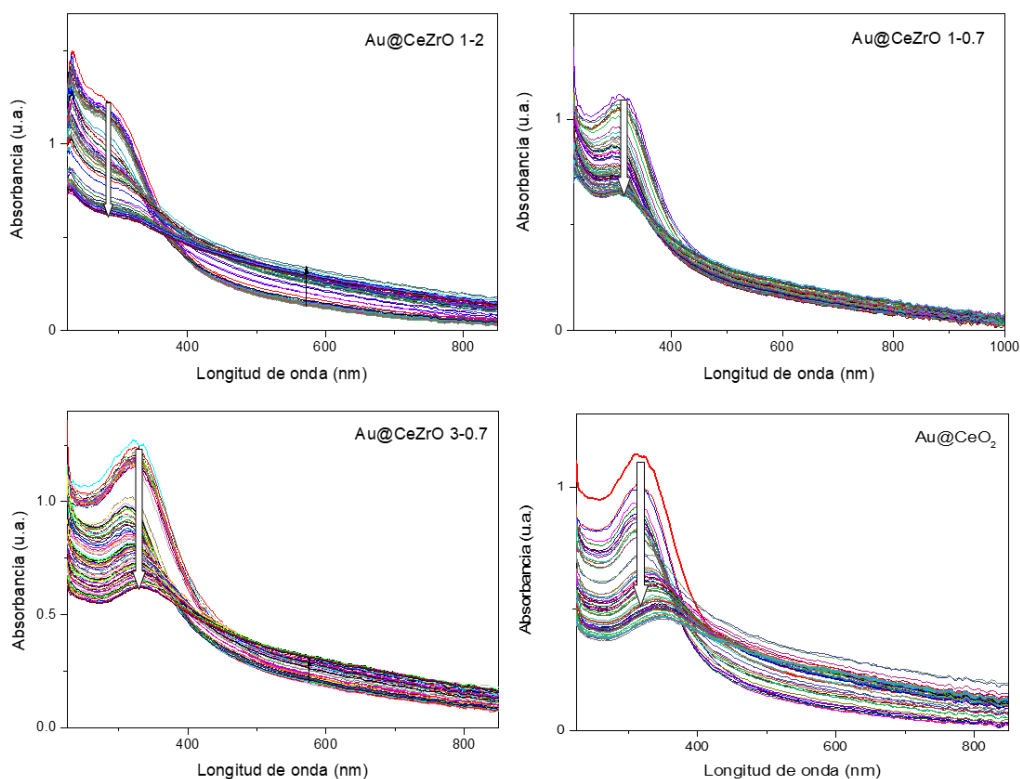
**Tabla 10.** Valores de banda prohibida estimados para los nanoreactores frescos, calcinados o reducidos en NaBH<sub>4</sub>.

Muestra	Energía de Banda prohibida (eV)		
	fresca	calcinada	reducida
<b>Au@CeO<sub>2</sub></b>	3.06	3.0	3.01
<b>Au@CeZrO 3-0.7</b>	2.80	2.96	3.05
<b>Au@CeZrO 1-0.7</b>	2.98	2.87	2.97
<b>Au@CeZrO 1-2</b>	2.96	2.95	2.97

Por otro lado, el plasmón de Au incrementó notablemente su intensidad. El pico del plasmón del oro fue más definido y centrado a menor longitud de onda (537-555 nm, característica de las nanopartículas metálicas de oro cuasi libres) comparado con las muestras frescas. La ausencia de un segundo plasmón de las nanopartículas de Au confinadas en las muestras reducidas con el NaBH<sub>4</sub> refleja la reducción de la ceria alrededor de ellos.

Para evaluar, los cambios que la cápsula de los NRs, así como de las especies de oro, se realizó un monitoreo de la reducción de NRs *in-situ*. Los resultados de estos experimentos se presentan en las Figuras 77 y 78. En un experimento típico, se toma una alícuota de 60 μL de la suspensión acuosa de nanoreactores recién preparados (1.4 mg/1 ml), la cual se inyectó a la celda óptica con 2 ml de solución acuosa de NaBH<sub>4</sub> (100 mM), bajo agitación de 1100 rpm a 25 °C. La evaluación del proceso de reducción de los nanoreactores durante su contacto con NaBH<sub>4</sub> se realizó mediante la técnica de

UV-Vis *in-situ*, registrando los espectros cada 2 s. Los espectros obtenidos para los diferentes nanoreactores se presentan en la Figura 77.



**Figura 77.** Espectros UV-Vis de los nanoreactores frescos con diferente relación Ce-Zr grabados durante su contacto con  $\text{NaBH}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ , bajo agitación de 1100 rpm.

Para todas las muestras se observó un cambio en la intensidad de la cresta del pico correspondiente a la transferencia de carga Ce-O (ubicada a diferentes longitudes de onda: 288-340 nm, dependiente de la relación Ce-Zr) así como su desplazamiento a mayores longitudes de onda [169]. Es interesante notar que el valor del desplazamiento del pico aumentó con el incremento de la concentración relativa de ceria. También se observó un aumento en la intensidad en la región 400-800 nm. Las mismas muestras de nanoreactores dispersados en agua no presentaron ningún cambio en sus espectros de UV-Vis en ausencia de  $\text{NaBH}_4$  (véase ejemplo en Anexo I).

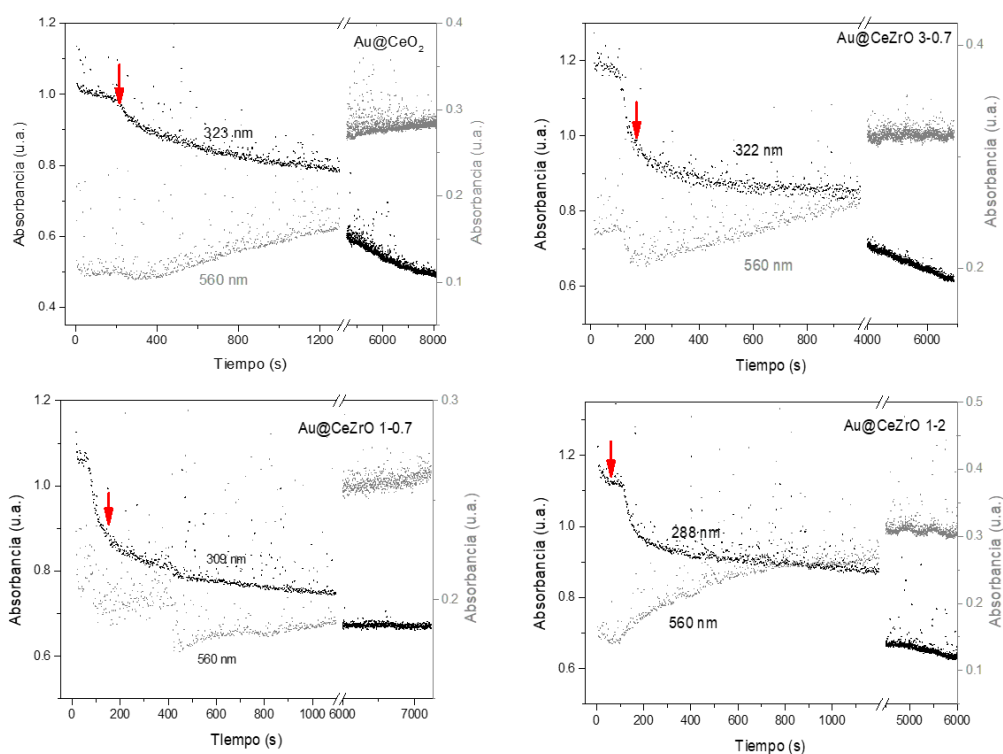
La disminución de la intensidad del pico de transferencia de carga Ce-O, se atribuyó al proceso de reducción de  $\text{CeO}_2$  durante la interacción de los nanoreactores con  $\text{NaBH}_4$ . Mientras que el incremento en la intensidad de la región comprendida entre 400-800 nm, se atribuyó a la aparición de especies del Au metálico. Esta conclusión se confirma con los resultados de espectroscopía de UV-Vis presentados arriba para los nanoreactores después de su tratamiento con  $\text{NaBH}_4$ , donde se



mostró que el plasmón de Au claramente incrementó su intensidad después de la reducción de los nanoreactores.

Considerando que las cápsulas están formadas por una mezcla de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , la cual es bien conocida por poseer especies de oxígeno altamente activo, se presume que este oxígeno puede participar en la reacción activando la reacción de oxidación de 4-aminofenol a 4-nitrofenol, en la misma manera en que fue observado en experimentos con inyección de oxígeno en fase gaseosa [174] en condiciones similares.

Se obtuvieron los perfiles de cambio de intensidad a longitudes específicas para observar la dinámica de cambio para cada nanoreactor. El perfil del cambio en la intensidad del pico de transferencia de carga Ce-O y la intensidad a 560 nm, se presenta en la Figura 78, para los diferentes nanoreactores durante su contacto con  $\text{NaBH}_4$  (condiciones de reacción).



**Figura 78.** Perfiles del cambio en la intensidad del pico de transferencia de carga Ce-O y la intensidad a 560 nm de los nanoreactores durante su contacto con  $\text{NaBH}_4$  a 25 °C y 1100 rpm. La flecha en color rojo muestra el inicio de la reacción de la reducción de 4-nitrofenol.

Para todos los nanoreactores se observó una caída drástica en la intensidad del perfil relacionado a la transferencia de carga Ce-O, durante los primeros tiempos de la interacción (50-200 s), la cual se

mantiene de manera gradual, sin llegar a observarse una meseta de saturación. De manera contraria, el perfil relacionado con las especies de Au presenta un incremento gradual en su intensidad, la cual logra la saturación. La reducción de  $\text{CeO}_2$  sólo puede pasar en presencia de especies metálicas de Au, debido a que el hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ) liberado por  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{H}_2$ ) sólo puede activarse sobre la superficie de las nanopartículas metálicas de Au formando hidrógeno atómico capaz de reducir las especies cercanas de  $\text{CeO}_2$ .

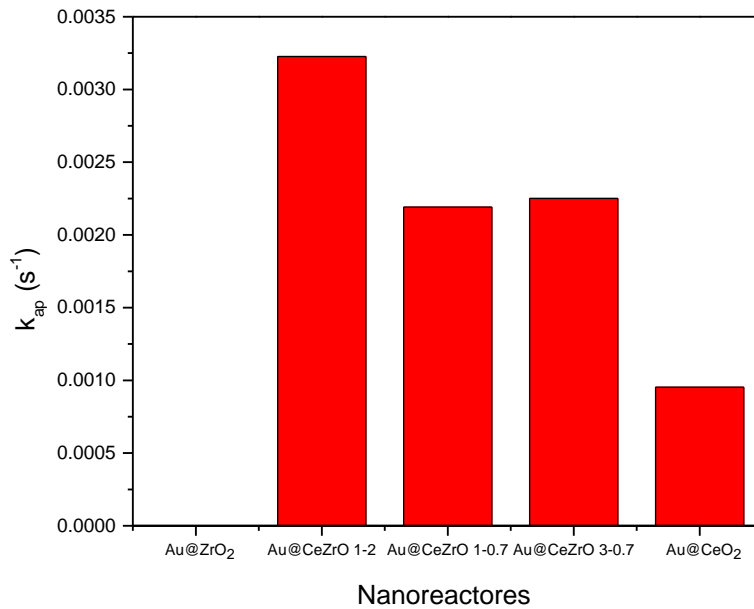
Todos los perfiles de reducción de  $\text{CeO}_2$  se caracterizaron por presentar 2 secciones, correspondientes a una reducción rápida y otra notablemente lenta. Las cuales posiblemente se atribuyen a la presencia de dos tipos del oxígeno (activo y menos activo) que se pueden relacionar con su disponibilidad. Es interesante notar que el periodo de la reducción rápida de especies de ceria fue más corto que el tiempo de llegada a la saturación del perfil de Au. Por otro lado, la reducción de ceria en la sección lenta continúa mientras que la reducción de Au llega a su estado de saturación. Por lo anterior, se puede concluir que los nanoreactores experimentan cambios durante la reacción de reducción de 4-nitrofenol relacionados con la reducción tanto de  $\text{CeO}_2$  como del oro.

### **6.3.5 Evaluación catalítica**

En esta sección se presentan los resultados de la evaluación catalítica de los nanoreactores en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol a diferentes temperaturas.

#### **6.3.5.1 Efecto de la naturaleza de la cápsula en la actividad catalítica**

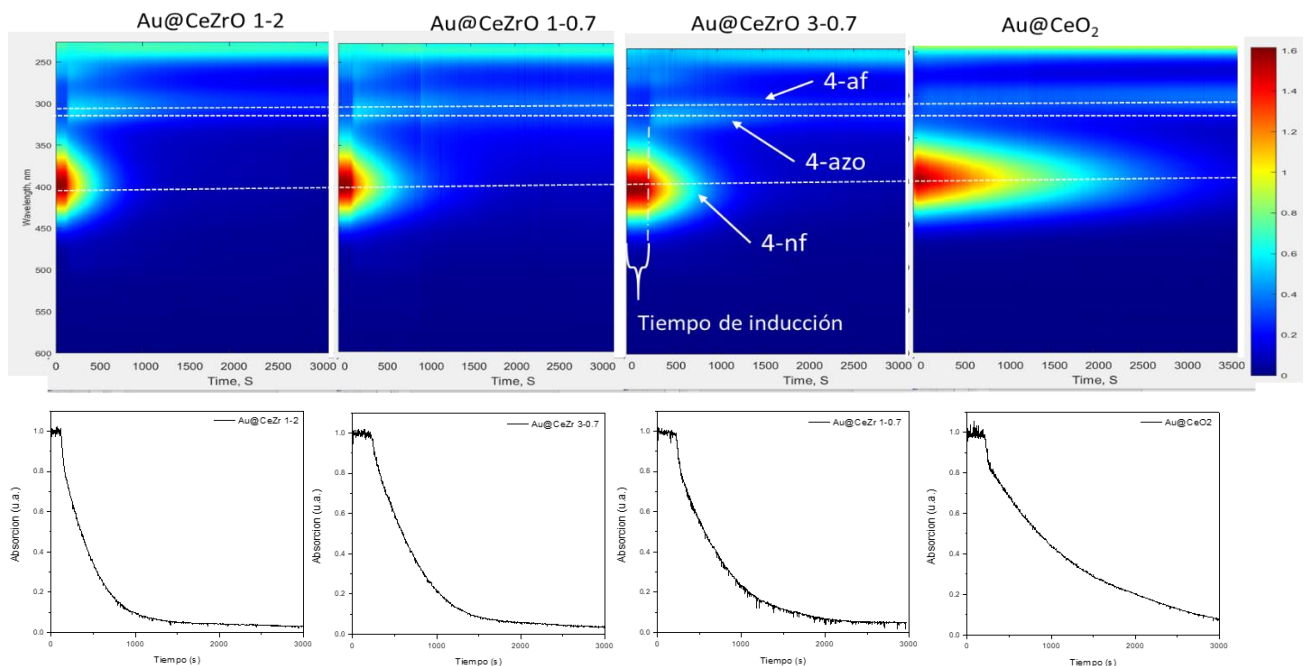
En la Figura 79, se presentan los valores de la constante aparente para los diferentes nanoreactores evaluados a 25 °C. Se observó que el nivel de actividad catalítica depende de la naturaleza de la cápsula. La disminución del contenido de ceria en los NRs incrementó la actividad catalítica; sin embargo, el nanoreactor  $\text{Au@ZrO}_2$  no presentó actividad catalítica detectable. La ausencia de actividad en el caso de  $\text{Au@ZrO}_2$ , se puede atribuir al alto confinamiento del oro con cristales finos de circonia. De acuerdo con los datos de XRD, todos los nanoreactores que incluyen ceria, presentaron cristales detectables, mientras que el nanoreactor  $\text{Au@ZrO}_2$  se caracterizó con cápsula estructura amorfa.



**Figura 79.** Actividad catalítica expresada en términos de constante aparente ( $k_{ap}$ ) de los diferentes nanoreactores en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol a 25°C.

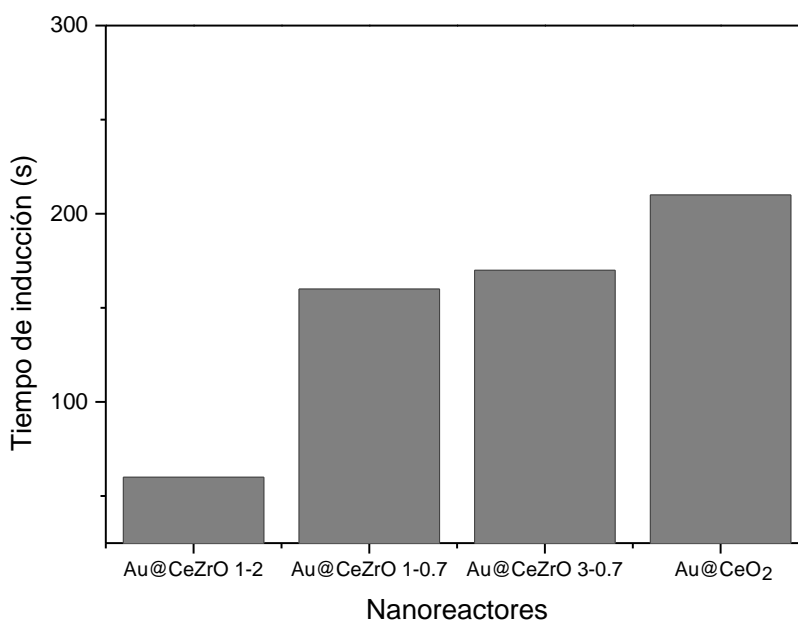
### 6.3.5.2 Efecto de la cápsula al tiempo de inducción de la reacción catalítica

Los espectros de UV-Vis en forma de diagrama de color y el perfil de consumo de 4-nitrofenol, registrados durante la primera corrida de la reacción catalítica para los diferentes nanoreactores a 25 °C, se presentan en la Figura 80.



**Figura 80.** Gráficas de color (arriba) y perfil de la reacción (abajo) de los nanoreactores presentados en la primera corrida de reacción a 25 °C.

De acuerdo con lo observado en la figura 80, cada uno de los nanoreactores se identifica un tiempo de inducción de la reacción catalítica característico para la primera corrida. Es necesario notar que en corridas subsecuentes no se observó este fenómeno. En los perfiles de consumo de 4-nitrofenol para cada nanoreactor se puede ver que el tiempo de inducción se relaciona con el contenido de ceria. La Figura 81, muestra la gráfica de los tiempos de inducción para los nanoreactores, donde se aprecia claramente que el incremento del tiempo de inducción está relacionado con un mayor contenido de ceria en las muestras.



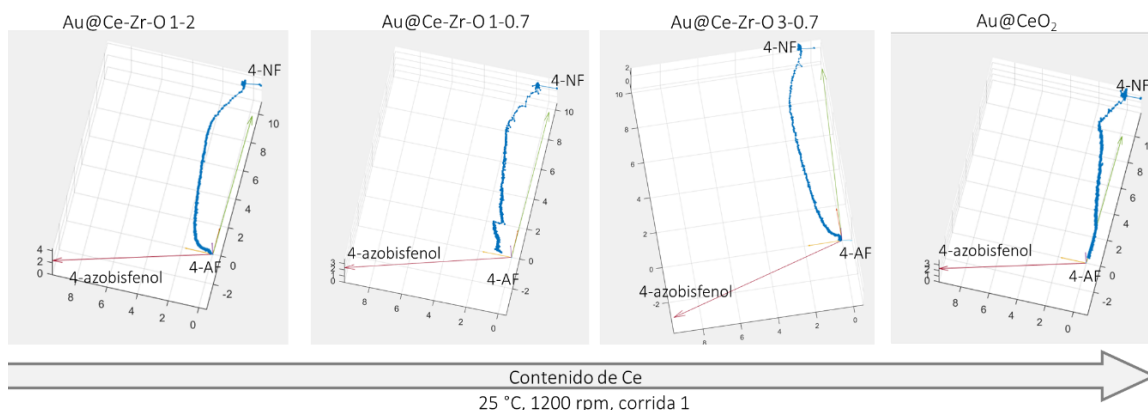
**Figura 81.** Gráfica del tiempo de inducción observado durante la primera corrida de los nanoreactores a 25 °C.

Al comparar las Figuras 80 y 81 con la Figura 78, es fácil ver que para cada nanoreactor, el tiempo de inicio de la reacción catalítica de la reducción de 4-nitrofenol (correspondiente al tiempo de inducción en los perfiles de la reacción en la Figura 80-abajo) coincide exactamente con el fin de la reducción rápida experimentada por la cápsula durante monitoreo de la reducción de NRs *in-situ* de la sección 6.3.4 (la flecha roja en la Figura 78 indica el tiempo de inicio de la reacción catalítica).

El análisis comparativo de los periodos de inducción de la reacción de reducción de 4-nitrofenol contra el perfil de reducción de las cápsulas, permite concluir que el oxígeno más activo de las cápsulas retrasa el inicio de la reducción de 4-nitrofenol, ya que este dirige la re-oxidación de los productos de la reacción.

### 6.3.5.3 Efecto de la naturaleza de la cápsula en el mecanismo de reacción

Para evaluar la presencia de las rutas de la reacción catalítica, los datos de reacción se presentaron en diagramas de trayectoria de reacción de reducción de 4-NF a 4-AF en forma de vectores de los componentes principales (para más detalles ver sección 5.4, Figura 35).

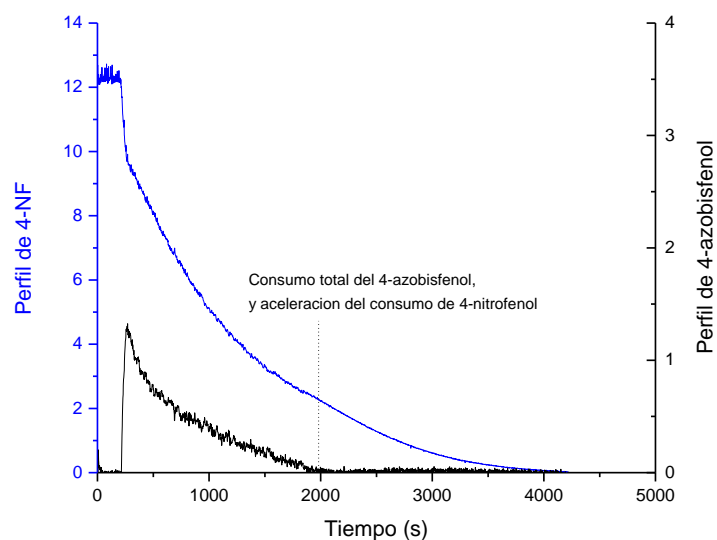


**Figura 82.** Diagramas de la reacción catalítica de la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, a 25 °C, que indican la presencia de los diferentes componentes durante la reacción.

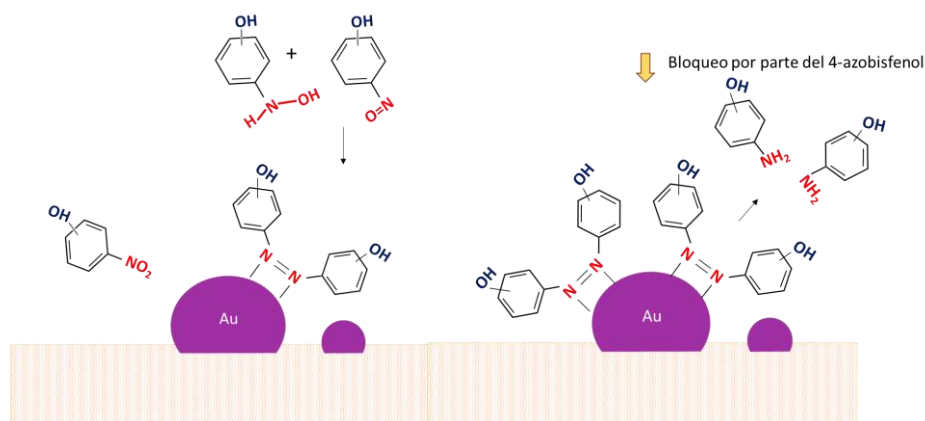
Los diagramas de este tipo para los nanoreactores durante la primera corrida se presentan en la Figura 82. Para todos los nanoreactores se observó que la formación de 4-aminofenol procede mediante dos rutas: 1) reducción directa del 4-nitrofenol a 4-aminofenol; 2) ruta que incluye la condensación de los intermediarios para la formación de 4-azobisfenol, que finalmente se reduce a 4-aminofenol. Es interesante notar que la estabilidad del 4-azobisfenol depende de la naturaleza de la cápsula. El 4-azobisfenol permanece durante la reacción hasta el final para los nanoreactores de cápsulas mezcladas ceria-circonia, mientras que para el nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub> este componente desaparece después de  $\frac{3}{4}$  partes del avance de la reacción.

La desaparición del 4-azobisfenol permite evaluar su efecto en la reacción. El perfil de consumo de 4-nitrofenol y el perfil de 4-azobisfenol durante la reacción, para el nanoreactor Au @CeO<sub>2</sub> se presenta en la Figura 83. Mediante la observación de aparición y desaparición de 4-azobisfenol (línea negra) se encontró que este compuesto aparece rápidamente al inicio de la reacción y se consume de forma gradual (alrededor de 2000 s). En el momento de la desaparición de 4-azobisfenol se apreció un cambio en el perfil de consumo de 4-nitrofenol, que indica el incremento en la velocidad de consumo de 4-nitrofenol. Este fenómeno puede explicarse por la competencia por los sitios de reacción entre el 4-azobisfenol y el 4-nitrofenol (Figura 84). En efecto, al consumirse totalmente el 4-azobisfenol se liberan sitios para la reducción de 4-nitrofenol de manera más

efectiva por la ruta directa. Se Considera importante mencionar que es la primera vez en la literatura que se encuentra que el 4-azobisfenol tiene un efecto positivo, así como negativo en la reacción de reducción de 4-nitrofenol. Por un lado, su formación en el inicio de la reacción provoca un consumo adicional de 4-nitrofenol, mientras que la saturación de la superficie del catalizador con 4-azobisfenol frena la reducción de 4-nitrofenol.



**Figura 83.** Perfiles de consumo de 4-nitrofenol y de 4-azobisfenol en la reacción de reducción de 4-nitrofenol catalizado por el nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub>.



**Figura 84.** Esquemas de la formación de 4-azobisfenol sobre las partículas de Au (izquierda), y bloqueo del 4-azobisfenol formado sobre las partículas de Au (derecha).

Por lo tanto, se observó que la naturaleza de la cápsula afecta a la contribución relativa de las diferentes rutas de la reacción (reducción directa e indirecta), así como a la re-oxidación de los intermediarios de la reacción con la formación del reactivo inicial, 4-nitrofenol. La probabilidad de tener los intermediarios (nitroso e hidroxilamina, ver Figura 84) suficientemente cerca para su

interacción efectiva con la formación de 4-azobisfenol, es un punto clave para promover la ruta indirecta de la reducción, así como la disponibilidad de pares de sitios de adsorción para su estabilización. Los cambios en la estructura de la superficie en la zona de reacción, así como la adsorción de otros componentes de la reacción en la superficie puede provocar la pérdida de los pares de sitios de adsorción que por su parte disminuye la contribución de la ruta indirecta.

Los nanoreactores estudiados se caracterizan con diferente contenido de ceria. De acuerdo con los datos expuestos en el anexo K, los nanoreactores con mayor contenido de ceria pueden presentar mayor bloqueo de los sitios de reacción en la superficie de las nanopartículas de oro por 4-aminofenol adsorbido. Por lo tanto, la diferencia en la contribución de las rutas de reducción para los nanoreactores estudiados puede ser explicada por la capacidad de las cápsulas en la adsorción de 4-aminofenol. Un mayor contenido de circonia implica mayor adsorción de 4-aminofenol en la cápsula y menor adsorción sobre las partículas de oro, y con ello más oportunidad de llevar a cabo la ruta indirecta de la reducción de 4-nitrofenol.

#### 6.3.5.4 Efecto de la temperatura en la actividad catalítica

El efecto de la temperatura en la actividad catalítica, se evaluó comparando los valores estimados de la constante aparente para los diferentes NRs, a diferentes temperaturas. En la Figura 85 se presentan los valores de la constante aparente para el nanoreactor Au@CeZrO 1-2. De acuerdo con lo esperado por la ecuación de Arrhenius, se observó el incremento de su actividad catalítica desde bajas temperaturas (5-45 °C).

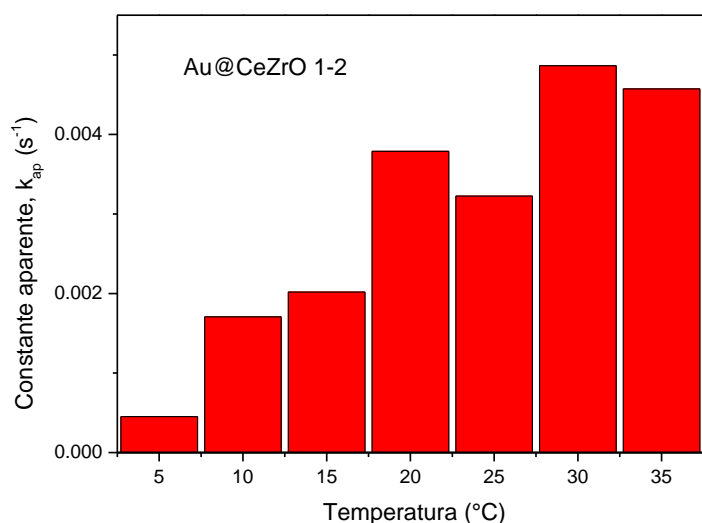


Figura 85. Los valores de la constante aparente,  $k_{ap}$ , a diferentes temperaturas en la reducción de 4-NF para el nanoreactor Au@CeZrO 1-2.

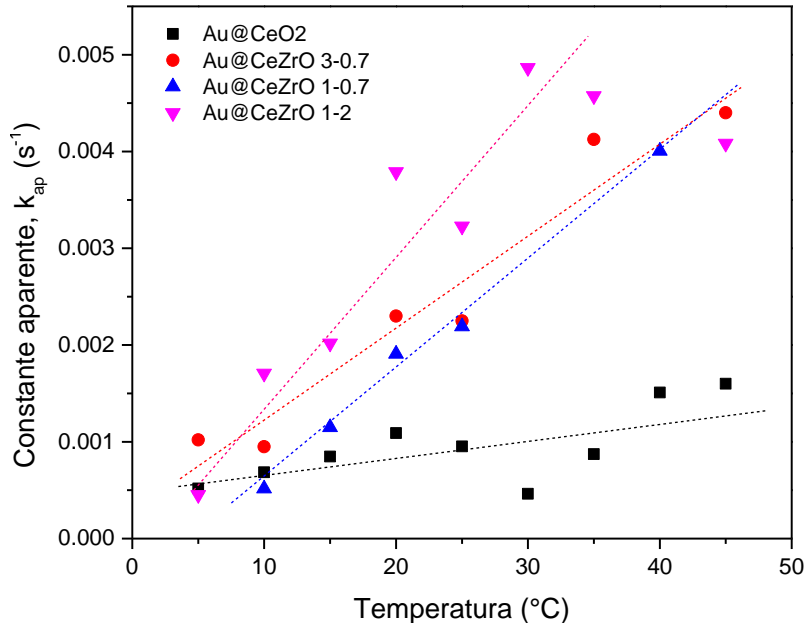


Figura 86. Valores de la constante aparente,  $k_{ap}$ , para los diferentes nanoreactores evaluados a diferentes temperaturas.

En la Figura 86 se presentan los valores de la constante aparente de reacción para los diferentes nanoreactores evaluados a diferentes temperaturas. Es claramente notable que los nanoreactores de cápsula de los óxidos mezclados se caracterizaron por un incremento mayor de la actividad catalítica por aumento de la temperatura de reacción, en comparación con el nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub>.

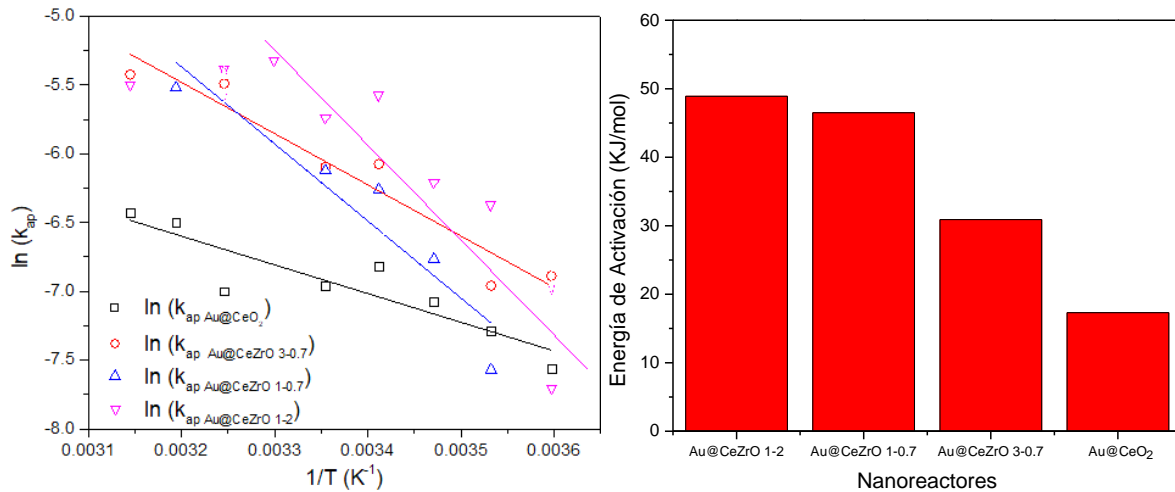


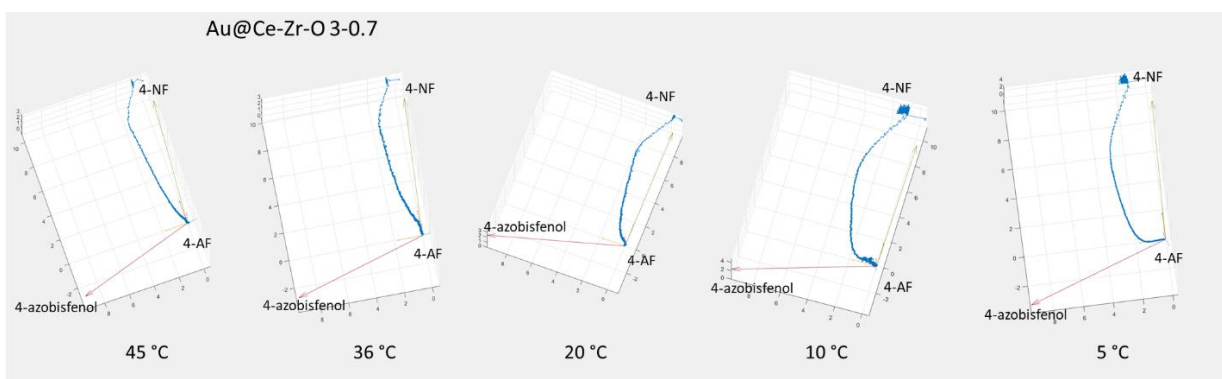
Figura 87. Gráfica de  $\ln(k_{ap})$  vs  $1/T$ , para el cálculo de la energía de activación de los nanoreactores(izquierda), Gráfica de la energía de activación de los nanoreactores (derecha).



Con los valores de constante de velocidad, se estimó la energía de activación para los nanoreactores. La Figura 87 muestra los valores de  $k_{ap}$  utilizados para el cálculo y los de Energía de activación. Se observó que el Au@CeO<sub>2</sub> tiene menor Energía de activación, mientras que los nanoreactores con cápsulas de óxidos mezclados se caracterizaron con mayor Energía de activación, la cual incrementó con el aumento del contenido de circonia.

### 6.3.5.5 Efecto de la temperatura en el mecanismo de reacción

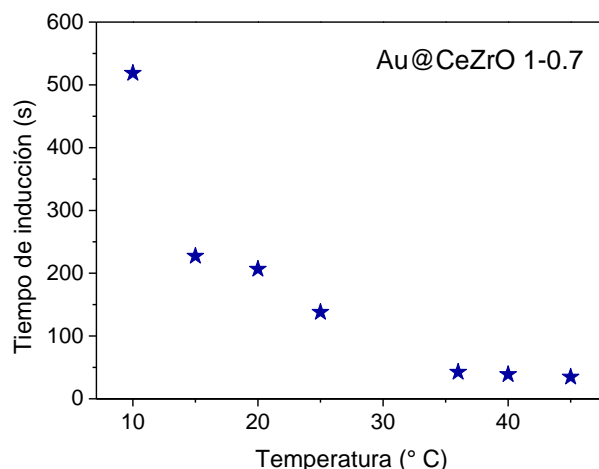
Para analizar el efecto de la temperatura en el mecanismo de reacción, se compararon los diagramas de trayectoria de la reacción de los nanoreactores evaluados a diferentes temperaturas. Todos los nanoreactores presentaron trayectorias de reacción muy similares; la Figura 88 presenta los diagramas de trayectoria de reacción para el nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7.



**Figura 88.** Diagramas de la trayectoria de reacción para el nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7, que son característicos para los NRs a diferentes temperaturas de reacción.

En todos los diagramas se identificó la presencia de las dos rutas de la reducción de 4-nitrofenol. Sin embargo, se aprecia que la contribución de las rutas dependió de la temperatura. A mayor temperatura mayor contribución de la ruta directa. Se observó que el aumento de la temperatura provocó que la concentración y tiempo de vida de los intermediarios en la superficie de oro disminuyera. Por lo tanto, la probabilidad de su interacción-condensación fue menor para altas temperaturas y por ende disminuyó la probabilidad de la ruta indirecta.

Adicionalmente, todos los nanoreactores se caracterizan con cambios en el tiempo de inducción por efecto de la temperatura. En la Figura 89 se presentan los tiempos de inducción para el nanoreactor Au@CeZrO 1-0.7 en la reacción a diferentes temperaturas. Es fácil ver cambios drásticos en los tiempos de inducción en el intervalo de 5-15 °C. El siguiente aumento de temperatura no afecta tan notablemente el tiempo de inducción.



**Figura 89.** Tiempos de inducción presentados durante la primera corrida del catalizador Au@CeZrO 1-0.7 en la reducción de 4-nitrofenol.

En la sección 6.3.5.2 se mostró que el periodo de inducción está relacionado con la presencia de especies de oxígeno activo, los cuales provocan la re-oxidación de los intermediarios a 4-nitrofenol. El aumento de la temperatura resultó en la reducción del tiempo de consumo de estas especies de oxígeno, reduciendo el tiempo de inducción. Por otro lado, fue posible esperar que un aumento de la temperatura resultara en mayor movilidad del oxígeno del bulto a la superficie, aumentando el tiempo de inducción. Sin embargo, los resultados obtenidos indican que el rango de temperatura seleccionado no es suficientemente alto para promover este fenómeno.

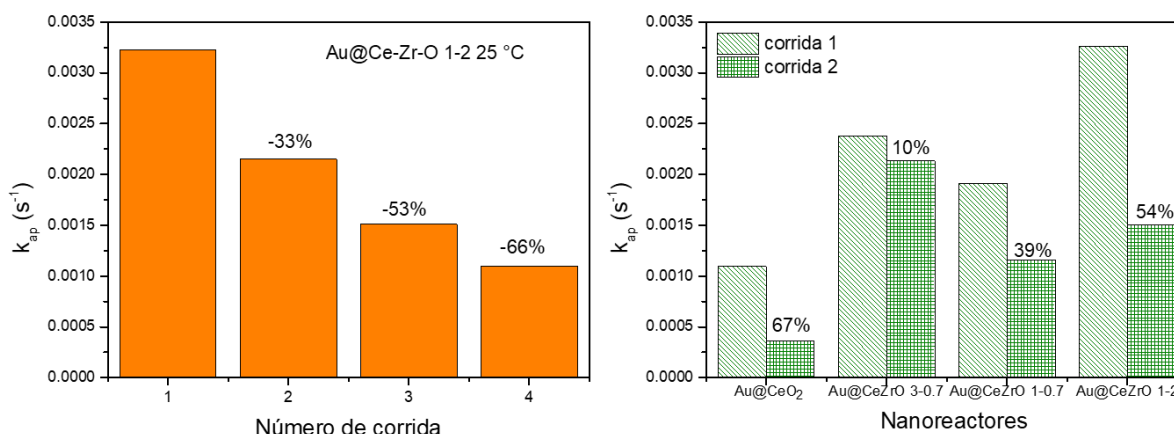
Se puede concluir que el aumento de temperatura afecta el mecanismo de la reacción de reducción de 4-nitrofenol: i) disminuyendo la contribución de la ruta indirecta; ii) reduciendo el tiempo de re-oxidación de los intermediarios a 4-nitrofenol.

### **6.3.5.6 Efecto del número de corridas en la actividad catalítica y en el mecanismo de reacción**

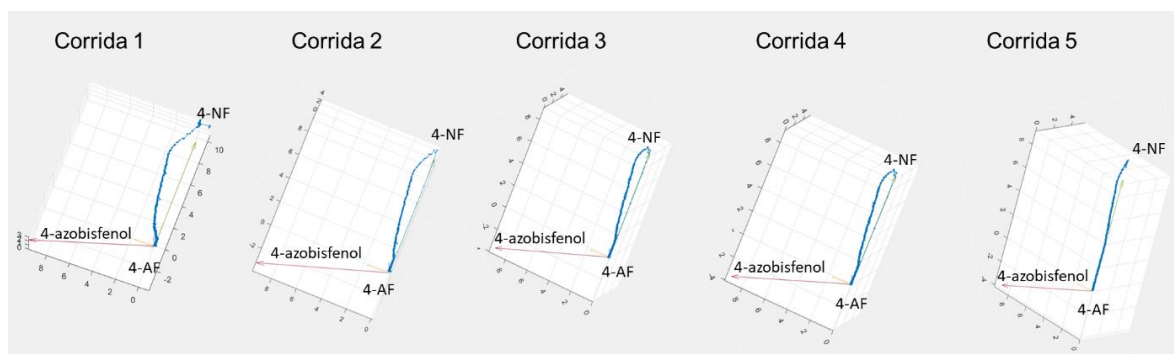
Para la evaluación de la estabilidad catalítica, los nanoreactores fueron examinados en la reacción de reducción de 4-nitrofenol en corridas consecutivas, sin la extracción de productos de reacción ni limpieza de la muestra. Se observó que todas las muestras pierden parcialmente su actividad catalítica. La Figura 90 (izquierda) muestra el porcentaje de caída gradual en el valor de la constante de velocidad para el nanoreactor Au@CeZrO 1-2 durante 4 corridas consecutivas a 25 °C. Después de las cuatro corridas la muestra perdió más de la mitad de su actividad inicial. En la Figura 90 (derecha) se presentó el porcentaje de caída para los diferentes NRs en la segunda corrida de reacción. Fue posible observar que el porcentaje de caída es diferente para los nanoreactores con

diferente cápsula. El nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub> experimentó la mayor disminución después de la segunda corrida.

Para evaluar el efecto del número de corridas en el mecanismo de reacción, se utilizaron los diagramas de la trayectoria de la reacción durante varias corridas consecutivas. Se observó que los diagramas de trayectoria para todas las muestras cambian de manera similar en corridas consecutivas. La Figura 91 muestra los diagramas de trayectoria de reacción para el nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 durante 5 corridas consecutivas a 36 °C. Es fácil ver que la reacción inicialmente procedió con mayor contribución de la ruta indirecta, mientras que en corridas consecutivas la contribución de la ruta indirecta disminuyó gradualmente. Por consecuencia, para la quinta corrida, la reacción procedió principalmente por la ruta directa.



**Figura 90.** Nivel de la actividad catalítica para el nanoreactor Au@CeZrO 1-2 durante 4 corridas consecutivas a 25 °C (Izquierda). Nivel de la actividad catalítica para los diferentes nanoreactores en las dos primeras corridas de reacción (derecha). Los números indican el porcentaje de caída comparado con la primera corrida.



**Figura 91.** Diagramas de la trayectoria de reacción del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 evaluado durante 5 corridas consecutivas a 36°C, sin lavado del catalizador ni extracción de producto entre las corridas.

Hay dos factores que pueden afectar el nivel de actividad catalítica en corridas consecutivas: i) pérdida de sitios activos por la adsorción de 4-aminofenol acumulado (ver sección 6.3.5.3); ii) la modificación de las propiedades de la cápsula por efecto del ambiente reductor (ver sección 6.3.4). Estos factores también pueden afectar el mecanismo de reacción modificando la contribución relativa de las diferentes rutas de reacción.

### 6.3.5.7 Comparación del desempeño catalítico de los nanoreactores sintetizados con los de literatura

Para comparar el desempeño catalítico de los nanoreactores se realizó la revisión bibliográfica del desempeño catalítico de materiales similares evaluados en la misma reacción.

**Tabla 11.** TOF para diferentes nanoreactores en la reducción 4-nitrofenol a temperatura ambiente.

Muestra	Diámetro de Au (nm)	$k_{ap}^*$ ( $s^{-1}/\mu mol Au$ )	TOF	Referencia	Tipo de muestra
Au@CeZrO 1-2	<1	1.51	1.5	Este trabajo	Nanoesferas huecas (ceria y/o circonia) con Au subnanométrico
Au@CeZrO 1-0.7	<1	1.03	1.0	Este trabajo	Nanoesferas huecas (ceria y/o circonia) con Au subnanométrico
Au@CeZrO 3-0.7	<1	1.06	1.1	Este trabajo	Nanoesferas huecas (ceria y/o circonia) con Au subnanométrico
Au@CeO <sub>2</sub>	<1	0.45	0.4	Este trabajo	Nanoesferas huecas (ceria y/o circonia) con Au subnanométrico
CeO <sub>2</sub> /Au@ZrO <sub>2</sub>	15	6.17	80.3	[175]	
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1	80.9	80.9	[176]	
Au coloidal	17	0.49	7.3	[25]	
Au@PVP	17	0.10	1.5	[25]	
Au@ZrO <sub>2</sub>	17	0.26	3.8	[25]	
Au coloidal	16	0.04	0.5	[177]	
@Au/CeO <sub>2</sub>	3-5		0.3	[178]	
Au/CeO <sub>2</sub> -NTs	5		0.1	[179]	
Au/CeO <sub>2</sub> @CeO <sub>2</sub>	4		9.8	[180]	
Au Nps (ionic liquid)	11	4.38x10 <sup>-4</sup>	3.8x10 <sup>-3</sup>	[181]	
Au NRs	40x12	1.0x10 <sup>-3</sup>	1.4	[182]]	
Au NSs	20	0.1x10 <sup>-3</sup>	0.2	[182]	
Au/starch	10	2.88	24	[183]	

\*El tipo de muestra se presenta en la Tabla 12.

La comparación se llevó a cabo en términos de *TOF* (Turn Over Frequency por sus siglas en inglés, ver Anexo E) y Energía de Activación. La Tabla 11 presenta los valores correspondientes a  $k_{op}$  (normalizada al contenido de Au usado en la reacción) y *TOF* para nanopartículas de oro con diferente tamaño estabilizadas en diferentes medios.

Es bien sabido que el tamaño de las partículas de oro es un punto importante para su desempeño catalítico. Sin embargo, la actividad de las nanopartículas de oro con tamaño similar, presentadas en la Tabla 11, es muy diferente [25, 177]. En este caso las nanopartículas fueron sintetizadas por el método Turkevich donde se frena el crecimiento de la nanopartícula utilizando citrato de sodio. De acuerdo con lo reportado, estos trabajos utilizaron cantidades de citrato muy diferentes. Se propone que el alto contenido de citrato [177] resultó en mayor bloqueo de los sitios activos para la reacción de reducción de 4-nitrofenol, disminuyendo su desempeño catalítico.

Por otro lado, el depósito de las nanopartículas o su confinamiento en otro material (soporte) resultó en la aparición de una interfaz oro-soporte. Esta interfaz puede tener efectos positivos o negativos en la reacción. Negativo en caso del bloqueo de las nanopartículas de oro y positivo cuando la interfaz participa en la reacción. Por ejemplo, el oro en contacto con ceria muestra que su actividad depende de la estructura del material (nanotubos de ceria, nanoesferas de ceria, nanopartículas de oro soportadas en ceria y confinadas con otra capa de ceria) [178, 179, 180]. El contacto de cristales de ceria con la nanopartícula de oro en el nanoreactor Au@ZrO<sub>2</sub> aumentó drásticamente el desempeño catalítico del catalizador [175].

Los materiales sintetizados por rocío pirolítico (NRs de este trabajo y de [176]) se caracterizan por la presencia de especies de oro subnanométricas confinadas en nanoesferas de óxidos mezclados ceria-circonia u óxido de hierro, respectivamente. Sin embargo, las cápsulas tienen muy diferente porosidad: el óxido de hierro se compone de poros de más de 5 nm, mientras que los óxidos mezclados presentan poros de menor tamaño. Por lo tanto, la alta disponibilidad de las especies de oro en Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrementó drásticamente su actividad catalítica en comparación con las muestras de este trabajo.

Los valores de energía de activación fueron comparados con los reportados en la literatura (Tabla 12). Desafortunadamente hasta el momento, existen sólo pocos trabajos que reportan la estimación de los valores de energía de activación para esta reacción.

La comparación de los datos presentados en la Tabla 12, permite proponer que la energía de activación en la reacción de la reducción de 4-nitrofenol puede ser afectada por tres factores: i) el

tamaño de la partícula de oro, ii) así como de su forma, iii) la interfaz oro-soporte. Las nanopartículas esféricas o en forma de nanobarras [182] se caracterizan con relativamente alto valor de la energía de activación. El contacto de las nanopartículas de oro con un fluido iónico [181] provocó el aumento de la energía de activación. Por otro lado, la inmovilización de las nanopartículas de oro sobre almidón [183, 182], así como de su encapsulación en óxidos inorgánicos del presente trabajo disminuye la energía de activación. Las muestras sintetizadas en este trabajo se caracterizaron con menor energía de activación. Un mayor contenido de ceria corresponde a menor energía de activación.

**Tabla 12.** Energía de activación en la reducción 4-nitrofenol para diferentes nanoreactores.

Muestra	$E_a$ , Kj/mol	Desviación, Kj/mol	Referencia	Tipo de muestra
Au@CeZrO 1-2	48.9	10.9	Este trabajo	Nanoesferas huecas a base de ceria y/o circonita con Au subnanométrico
Au@CeZrO 1-0.7	46.5	9.5	Este trabajo	Nanoesferas huecas a base de ceria y/o circonita con Au subnanométrico
Au@CeZrO 3-0.7	30.9	4.2	Este trabajo	Nanoesferas huecas a base de ceria y/o circonita con Au subnanométrico
Au@CeO <sub>2</sub>	17.3	3.3	Este trabajo	Nanoesferas huecas a base de ceria y/o circonita con Au subnanométrico
Au NPs (ionic liquid)	99.40		[181]	Nanopartículas coloidales de Au (11 nm) en fluido iónico
Au NRd	70.5		[182]	Nanobarras de Au (40x12 nm) en suspensión acuosa
Au NSp	105		[182]	Nanoesferas densas de Au (20 nm)
Au/starch	47.4		[183]	Nanopartículas de Au (10 nm) soportadas en almidón

## CONCLUSIONES

El trabajo realizado en este proyecto de tesis llevó a múltiples conclusiones las cuales se enlistan a continuación.

- Cápsulas huecas de óxidos mixtos de Ce y Zr con diferente relación Ce:Zr, así como de CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, fueron sintetizadas por primera vez en la literatura mediante la técnica de *rocío pirolítico*.
- Las cápsulas obtenidas se caracterizan por su alta uniformidad, y relativamente delgado espesor de su pared, aproximadamente 5 nm, y diámetro externo de aproximadamente 100 nm.
- La interacción entre CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> durante dos segundos en la zona de alta temperatura dentro del reactor de rocío pirolítico procedió casi completamente con la formación de fases mixtas correspondientes.
- La cristalinidad de las cápsulas obtenidas incrementa con el aumento en el contenido de ceria.
- Se sintetizaron por primera vez en la literatura los nanoreactores con núcleos de oro, y cápsulas de óxidos de CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y su mezcla Ce-Zr-O, con diferente relación ceria-circonia mediante la técnica de rocío pirolítico.
- Los nanoreactores sintetizados se caracterizan por la presencia de especies de oro subnanométricas uniformemente dispersadas dentro de las cápsulas. Su post-tratamiento térmico resulta en la conversión de una parte de estas especies a nanopartículas metálicas de oro.
- Los nanoreactores sintetizados se caracterizan con alto desempeño catalítico en la reacción de reducción de 4-NP a 4-aminofenol, incluso a bajas temperaturas y está en función a la naturaleza de la cápsula. El nanoreactor Au@CeZrO 1:2 mostró superior desempeño catalítico.
- El intermediario 4-azobisfenol formado durante la reacción frena el consumo de 4-nitrofenol. Este efecto es más marcado a temperaturas bajas y para los nanoreactores con menor contenido de Ce.
- Los nanoreactores frescos experimentan reducción de la cápsula, así como del oro durante la reacción catalítica, el nivel o porción de reducción depende de la relación ceria-circonia.

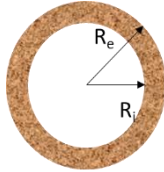
La modificación de los nanoreactores derivada de su reducción afecta el mecanismo de la reacción.



## ANEXOS

### Anexo A. Estimación de la concentración de la solución precursora

Se calcula el volumen que ocupará el óxido deseado en la nanocápsula,  $V_{ox}$ , de la siguiente manera



Nanocápsula

$$V_{ox} = V_{total} - V_{hueco}$$

$$V_{total} = \frac{3}{4}\pi \cdot (R_e)^3 \quad V_{hueco} = \frac{3}{4}\pi \cdot (R_i)^3$$

Teniendo en cuenta la densidad del óxido,  $d_{ox}$ , se obtiene la masa de óxido en la cápsula,  $m_{ox}$ .

$$m_{ox} = d_{ox} \times V_{ox}$$

Se obtiene el peso del elemento que forma el óxido,  $p\text{-elemento}_{Ce\ y/o\ Zr}$ .

$$p\text{-elemento}_{Ce\ y/o\ Zr} = m_{ox} \times (\text{fracción del elemento}_{Ce\ y/o\ Zr} \text{ en el óxido formado})$$

$$p\text{-elemento}_{Ce\ y/o\ Zr} = m_{ox} \times \left( \frac{\text{peso molecular del elemento}_{Ce\ y/o\ Zr}}{\text{peso molecular del elemento}_{Ce\ y/o\ Zr} + \text{peso molecular del } O_2} \right)$$

Ahora se obtiene el peso de la sal precursora, en una cápsula.

$$p\text{-Sal}_{precursora} = p\text{-elemento}_{Ce\ y/o\ Zr} \times (\text{fracción del elemento}_{Ce\ y/o\ Zr} \text{ en la sal precursora})$$

$$p\text{-Sal}_{precursora} = p\text{-elemento}_{Ce\ y/o\ Zr} \times \left( \frac{\text{peso molecular del elemento}_{Ce\ y/o\ Zr}}{\text{peso molecular de la Sal}_{precursora}} \right)$$

Para obtener la concentración, se divide el peso de la sal entre el volumen de la gota.

$$\text{Concentración de la Sal}_{precursora} = \frac{p\text{-Sal}_{precursora}}{V_{gota}}$$

Utilizando la ecuación que relaciona el diámetro de la gota con la frecuencia de atomización, la tensión superficial de la solución y la densidad de la solución [43], se obtuvo el diámetro para determinar el volumen de la gota primaria.

$$D = 0.34 \left( \frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3}$$

## Anexo B. Contenido de oro en nanoreactores

De cálculos previos se tiene el peso de la sal precursora de la cápsula, óxidos de Ce y/o Zr. Considerando este valor se estima el peso de sal de Au para obtener 1% de contenido de Au respecto al óxido.

Se obtiene el peso del elemento que forma el óxido, multiplicando el peso de sal precursora en solución por la fracción en peso de Ce y/o Zr en la sal precursora.

$$\begin{aligned} & \text{peso del metal Ce y/o Zr en sal precursora}_{\text{Ce y/o Zr}} \\ &= \text{peso de sal precursora}_{\text{Ce y/o Zr}} \\ & \times (\text{fracción del metal}_{\text{Ce y/o Zr}} \text{ en sal precursora}) \end{aligned}$$

$$(\text{fracción del metal}_{\text{Ce y/o Zr}} \text{ en sal precursora}) = \frac{\text{peso molecular del metal Ce y/o Zr}}{\text{peso molecular de la sal precursora}}$$

$$\text{peso de sal precursora}_{\text{Ce y/o Zr}} = \text{valor experimental de sal precursora pesada}$$

Se calcula el peso de óxido producido por la solución precursora al multiplicar el peso de metal de Ce y/o Zr en la solución por la fracción en peso de óxido formado por peso de Ce y/o Zr.

$$\begin{aligned} & \text{peso de óxido producido}_{\text{Ce y/o Zr}} \\ &= (\text{peso del metal Ce y/o Zr en sal precursora}_{\text{Ce y/o Zr}}) \\ & \times (\text{fracción de óxido formado por peso de Ce y/o Zr}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{fracción de óxido formado por peso de Ce y/o Zr} \\ &= \left( \frac{\text{peso molecular del óxido formado}}{\text{peso molecular del metal en sal precursora Ce y/o Zr}} \right) \end{aligned}$$

Para obtener el peso de oro, se multiplica el peso de óxido producido por 0.01 para un 1% en peso de Au.

$$\text{peso}_{\text{Au}} = (\text{peso de óxido producido Ce y/o Zr}) \times 0.01$$

Finalmente, se multiplica el peso de oro por la fracción de Au en la sal precursora de Au, para encontrar el peso de sal de Au necesaria.

$$\text{peso}_{\text{sal de Au}} = \text{peso}_{\text{Au}} \times \left( \frac{\text{peso molecular del Au}}{\text{peso molecular de la sal de Au}} \right)$$

## Anexo C. Tamaño máximo de la nanopartícula de oro en nanoreactores

Partiendo de una gota primaria, se considera que todo el oro de una gota de solución precursora forma una sola nanopartícula en el nanoreactor.

$$m_{Au} \text{ en alícuota} = \text{volúmen de Alícuota} \times \frac{\text{peso de sal de oro}}{\text{volumen de agua en solución de Au}}$$

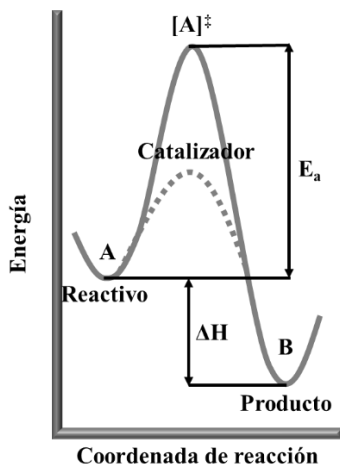
$$m_{Au} \text{ en una gota} = \text{volúmen de la gota} \times \frac{\text{gramos de oro en la alícuota}}{\text{volumen de solución precursora}}$$

$$\text{volúmen de nanopartícula}_{Au} = \frac{m_{Au} \text{ en una gota}}{\delta_{Au}}$$

$$\text{Diámetro de nanopartícula}_{Au} = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3 \text{ volúmen de nanopartícula}_{Au}}{4\pi}}$$

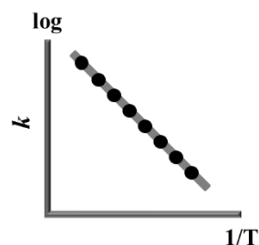
## Anexo D. Energía de activación

La Energía de activación se calculó utilizando la ecuación de Arrhenius, a partir del consumo de los reactivos (4-nitrofenolato en este trabajo) cual se presenta a continuación.



$$k_A(T) = Ae^{-E/RT}$$

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$$



$$\ln k = \ln A - \left( \frac{E_a}{RT} \right)$$

Donde:

$E_a$ , es la energía de activación.

$K$ , es la constante de velocidad de reacción.

$T$ , es la temperatura absoluta, en Kelvin.

$R$ , es la constante de los gases ideales,  $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Considerando la evaluación catalítica de un catalizador a diferentes temperaturas, es posible obtener del experimento los valores en términos de ecuación, de al menos dos constantes de velocidad, lo cual permite la formación de dos ecuaciones que mediante sustracción proporcionan el valor de  $E_a$ .

## Anexo E. Cálculo del TOF

El TOF (Turn Over Frequency) por sus siglas en inglés, se refiere a un valor de la actividad de los metales nobles, y permite comparar la actividad catalítica con respecto al contenido de metal.

Si el metal activo es Au en los nanoreactores y el catalizador se evalúa en la reacción de 4-Nitrofenol (4NP) se deben realizar los siguientes cálculos para encontrar el valor TOF correspondiente.

$$TOF = \frac{\text{reactivo consumido (mol s}^{-1}\text{)}}{\text{Au en la superficie de los núcleos (mol)}}$$

### Reactivo consumido RC (mol s<sup>-1</sup>)

$$RC = \text{contenido de 4NP inyectado(mol)} * \text{fracción de 4NP convertido (partes s}^{-1}\text{)}$$

**Au en la superficie de los núcleos (mol).** Se refiere al oro disponible para participar en la reacción.

$$\begin{aligned} &= \text{Au inyectado(mol)} \cdot \frac{\text{átomos expuestos de Au}}{\text{átomos totales de Au}} (\text{partes}) \text{Au inyectado (mol)} \\ &= \frac{\text{peso de catalizador(g)} \cdot \text{contenido de Au(partes)}}{\text{peso atómico de Au(g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}} \end{aligned}$$

$$\text{átomos expuestos de Au} = \frac{4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2}{\pi(r_{Au})^2} = \frac{4 \left(\frac{d}{2}\right)^2}{(r_{Au})^2}$$

$$\text{átomos totales de Au} = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3}{\frac{4}{3}\pi(r_{Au})^3} = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^3}{(r_{Au})^3}$$

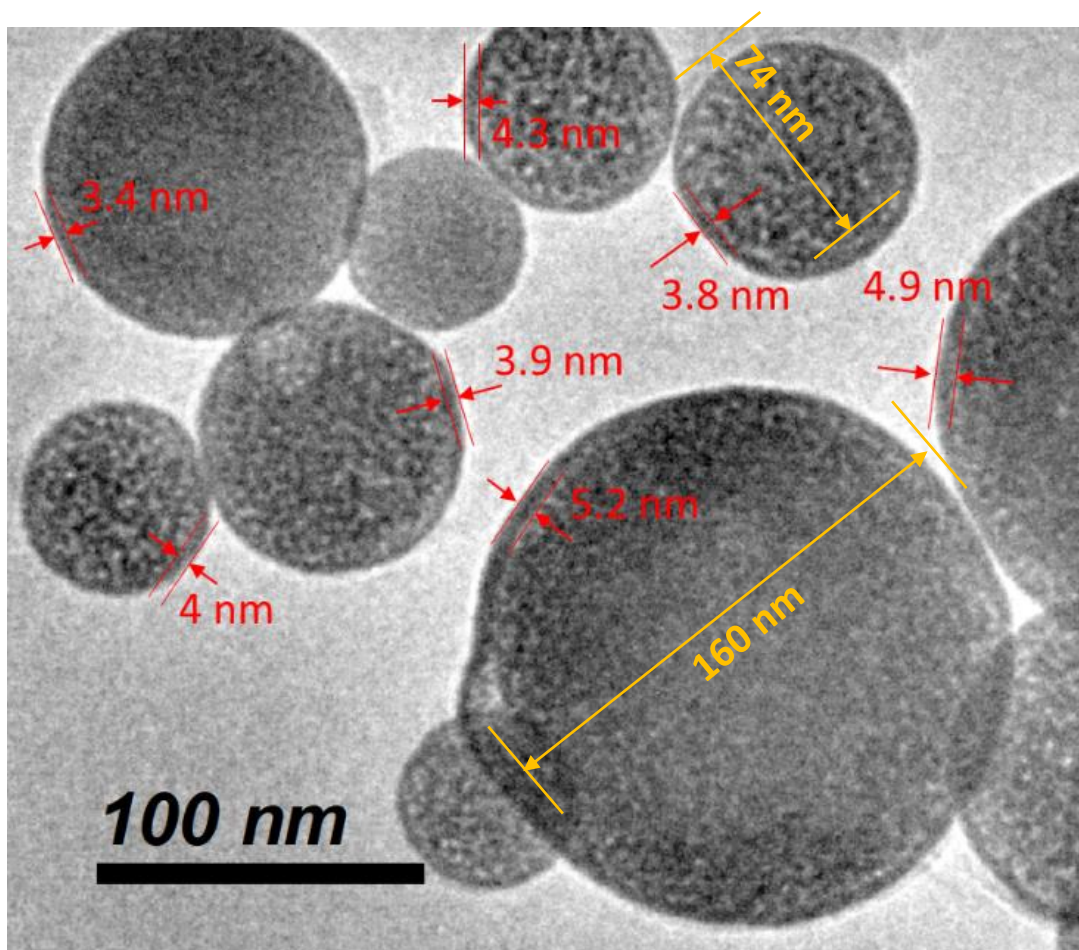
$$\frac{\text{átomos expuestos de Au}}{\text{átomos totales de Au}} = \frac{\frac{4 \left(\frac{d}{2}\right)^2}{(r_{Au})^2}}{\frac{\left(\frac{d}{2}\right)^3}{(r_{Au})^3}} = \frac{8 \cdot r_{Au}(\text{nm})}{d(\text{nm})}$$

$$\text{Au en sup. de núcleos} = \frac{\text{peso de catalizador(g)} \cdot \text{contenido de Au(partes)} \cdot \frac{8 \cdot r_{Au}(\text{nm})}{d(\text{nm})}}{\text{peso atómico de Au(g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}}$$

## Anexo F. Medición de diámetro y espesor de pared de los NRs

Las micrografías de MET, como la mostrada en la Figura F, permiten evaluar de manera directa la longitud de las nanopartículas analizadas. En una medición típica, se utiliza el software “DigitalMicrograph”, con el cual es posible trazar una línea sobre la imagen desde un punto a otro (inicio y fin de lo que se desea medir) y obtener el valor de la longitud de la línea para su registro. Un ejemplo de esto se presenta en la Figura F1, en la cual la medición de los diámetros de las nanocápsulas y NRs, se presenta en amarillo y el espesor de su pared en rojo. La realización de los cálculos estadísticos se llevó a cabo con el registro de al menos cien valores.

En la identificación del espesor de pared se toma en cuenta que, el contorno de los NRs y las nanocápsulas (por ser huecos) está delimitado por una mayor saturación de color respecto al resto, debido a que se existe un mayor contenido de material en la orilla en comparación con el centro de acuerdo a las características de la obtención de la imagen mediante la técnica MET.

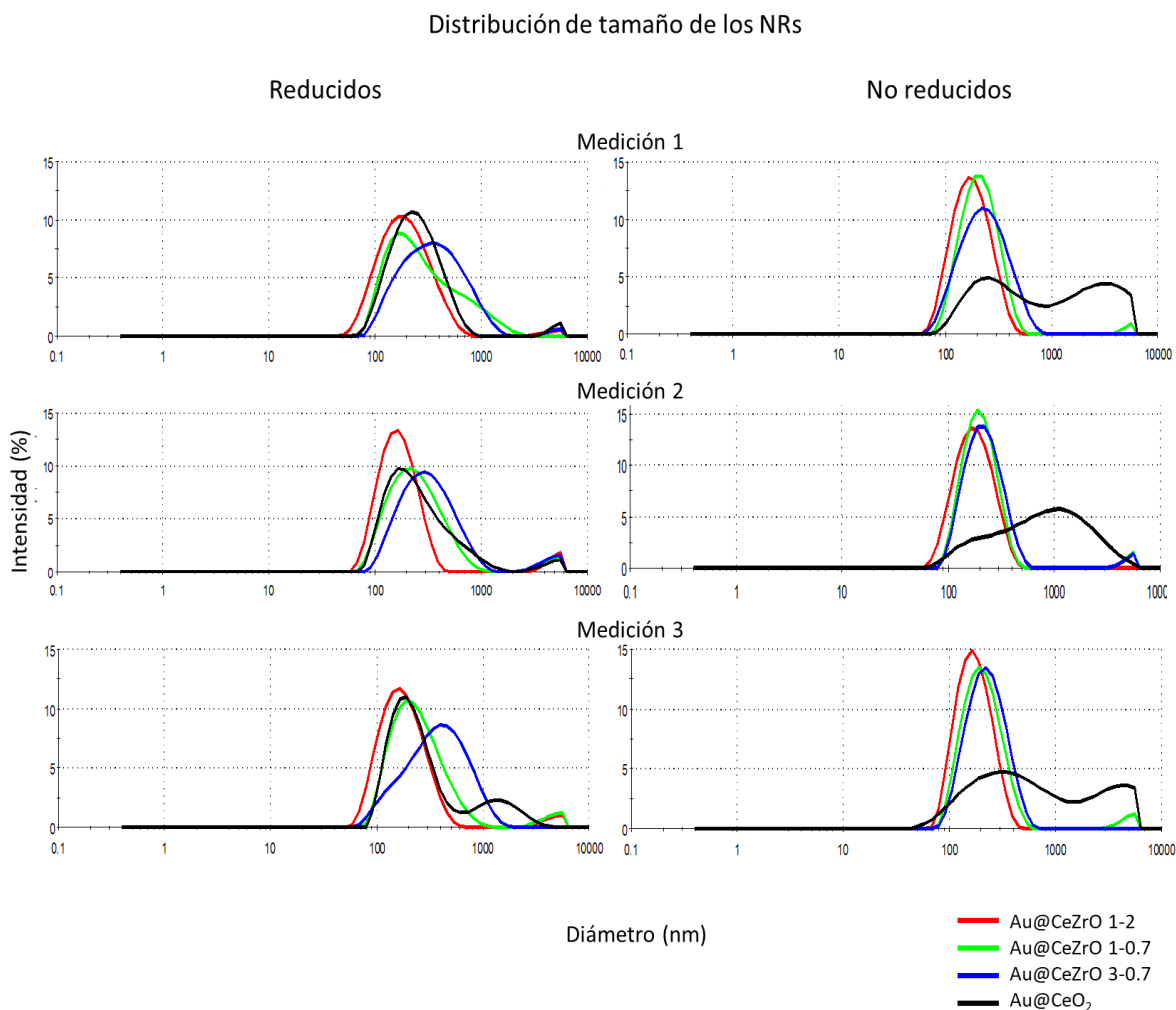


**Figura F1.** Micrografía típica para los NRs y nanocápsulas de este trabajo, que muestra el espesor de pared y el diámetro de las nanocápsulas.

## Anexo G. Distribución de tamaño por DDL de NRs reducidos y no reducidos

Con el objetivo de determinar si los NRs conservaban su estructura durante la reacción, en un ambiente reductor, se realizó la evaluación del tamaño de los NRs frescos sin reducir y frescos reducidos en una solución de  $\text{NaBH}_4$ , en la Figura G1 se concentran los resultados obtenidos. Se observó tamaño similar para NRs reducidos y no reducidos, considerando que la fractura y rompimiento de los nanoreactores produciría partículas de menor tamaño en los NRs reducidos, se puede entender que los NRs poseen estabilidad estructural durante la reacción, su estructura se conserva.

Con este experimento también se observó que  $\text{Au@CeO}_2$  reducido tiene menor distribución de tamaño, ante lo cual se entiende que la tendencia a aglomeración disminuye con la reducción.

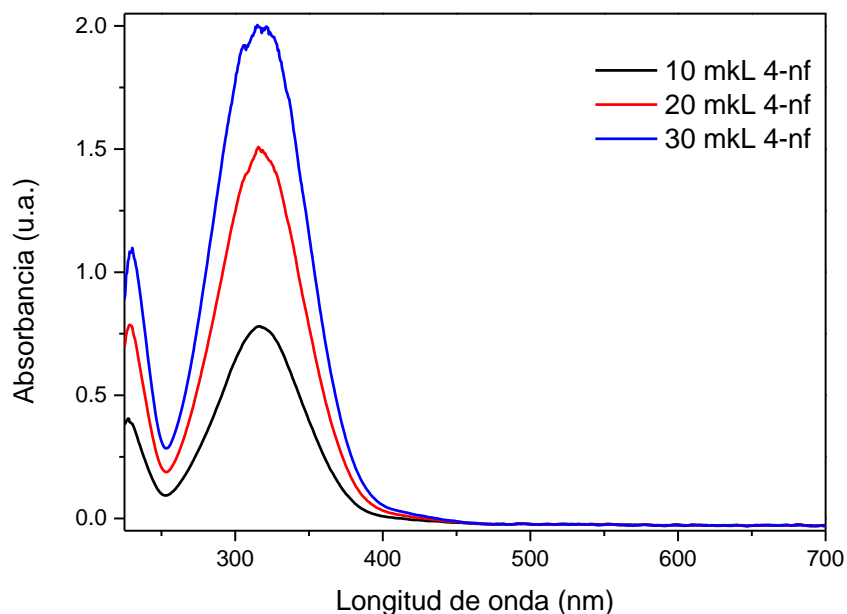


**Figura G1.** Distribución de tamaño obtenida por dispersión dinámica de luz, de los NRs (izquierda) reducidos previamente en una solución de  $\text{NaBH}_4$  y (derecha) no reducidos. Las mediciones de arriba hacia abajo muestran los resultados de 3 mediciones consecutivas, separadas por un periodo de 10 min entre ellas.

## Anexo H. Espectro de absorción de 4-nitrofenol en agua

El 4-nitrofenol presenta un pico de absorción en sus espectros de UV-Vis alrededor de los 316 nm cuando se encuentra en solución acuosa, y su concentración en solución afecta directamente su absorbancia. El incremento en la concentración del 4-nitrofenol es directamente proporcional a la absorbancia, lo cual corresponde a lo que se establece en la ley de Beer, cuya ecuación relaciona absorbancia y concentración (anexo M).

La Figura H1 presenta los espectros de absorbancia del 4-NF en solución acuosa para diferentes concentraciones. En el experimento se agregaron alícuotas de 10, 20, 30  $\mu$ l de 4-NF en solución acuosa 30 mM, en un volúmen de agua de 3.6 ml, se agitó por 15 minutos y enseguida se obtuvo su espectro de absorción. De acuerdo con lo esperado, un cambio en la concentración afecta la intensidad de absorción.

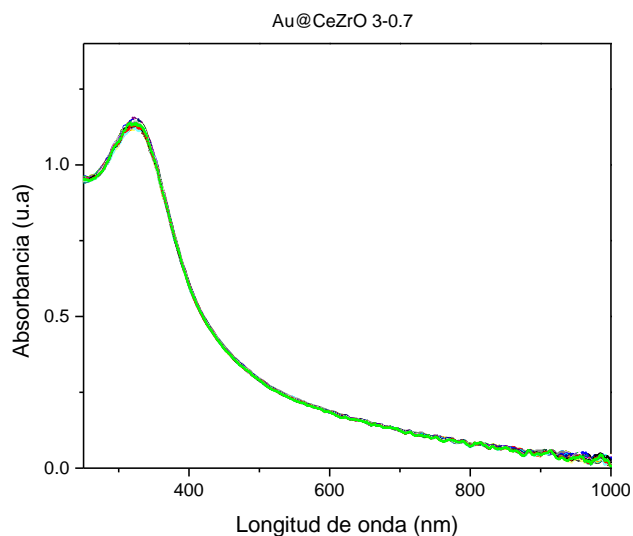


**Figura H1.** Espectros UV-Vis de soluciones acuosas con diferente concentración de 4-nitrofenol (4-nf).

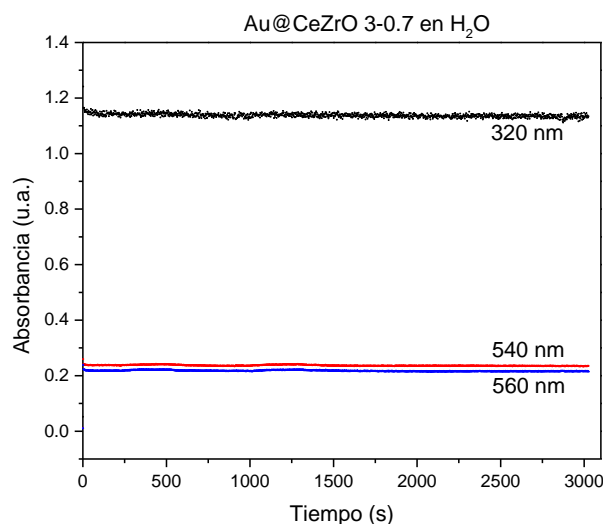


## Anexo I. Nanoreactores durante su contacto con agua

Para identificar si los NRs experimentan cambios estando en solución acuosa se siguieron sus espectros UV-Vis durante una hora a 25 °C y 1100 rpm. En la Figura I1 se observan los espectros colectados para Au@CeZrO 3-07, los cuales son iguales desde el inicio hasta el final del experimento. Para todos los nanoreactores se tuvieron resultados similares. Por lo que se concluye que los NRs no presentan cambios por su presencia en agua. La Figura I2, que muestra los perfiles de intensidad del pico de transferencia de carga Ce-O y la intensidad a 540 y 560 nm, permite confirmar claramente la ausencia de cambios en la intensidad para el espectro UV-Vis del nanoreactor en solución acuosa.



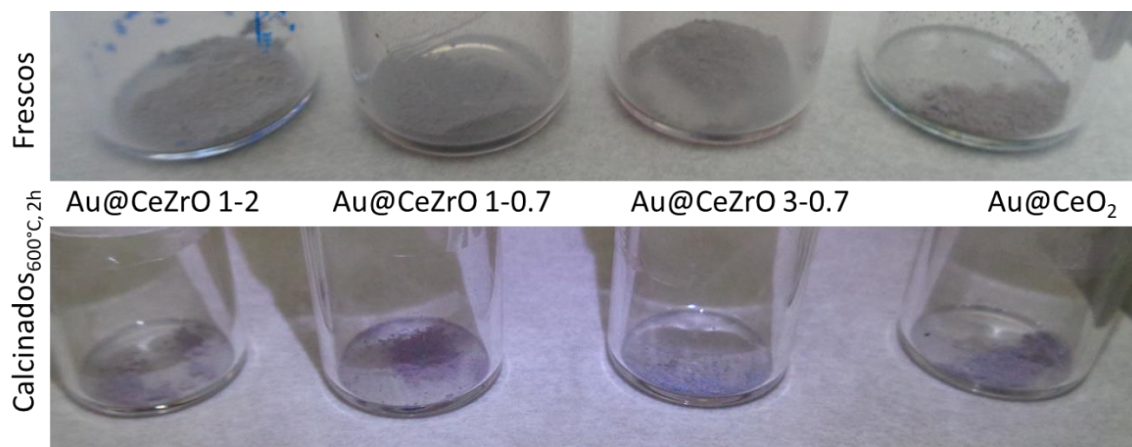
**Figura I1.** Espectros UV-Vis del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 durante su contacto con agua (1 h), 25 °C y 1100 rpm.



**Figura I2.** Perfiles de la intensidad del pico de transferencia de carga Ce-O a 320 nm y la intensidad a 540 y 560 nm del nanoreactor Au@CeZrO 3-0.7 durante su contacto con agua a 25 °C y 1100 rpm.

## Anexo J. Fotografías de nanoreactores frescos y calcinados

En la Figura J1 se presentan las fotografías de NRs frescos (arriba) y calcinados a 600°C por un periodo de 2 h (abajo). La coloración de los NRs frescos difiere de los NRs calcinados, la observación de un color violeta más intenso en los NRs calcinados indicó la posibilidad de cambios en el estado del Au debido al tratamiento térmico.

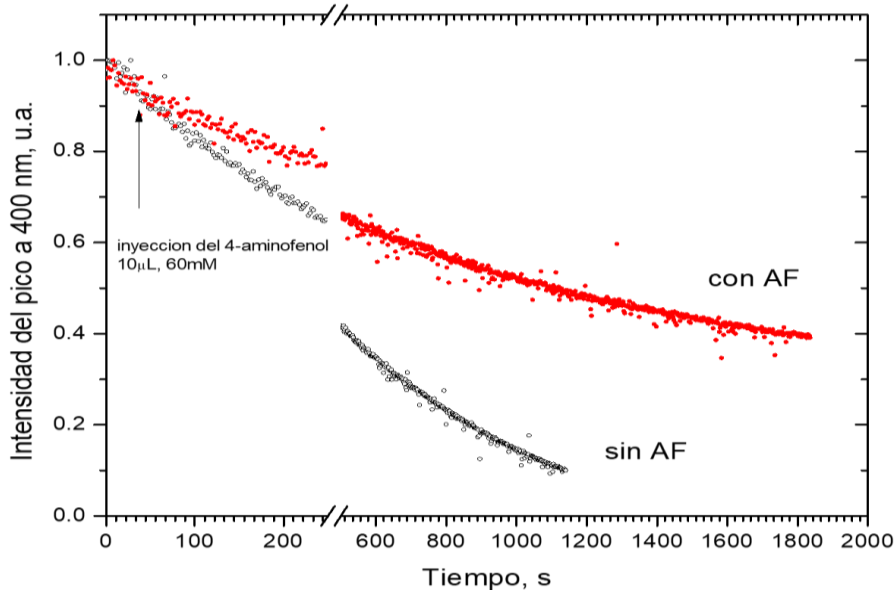


**Figura J1.** Fotografías de los nanoreactores: (arriba) frescos y (abajo) calcinados a 600 °C por 2 h.

## Anexo K. Efecto del 4-aminofenol a la actividad catalítica

El efecto de la acumulación de 4-aminofenol formado durante la reacción de reducción de 4-nitrofenol fue estudiado para el nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub> mediante la inyección de 4-aminofenol (10 μL, 60 mM) después de los primeros segundos de la reacción a 25 °C. Los perfiles de 4-nitrofenol durante su reducción con (puntos rojos) y sin (puntos grises) inyección de 4-aminofenol se presentan en la Figura K1.

Es claro ver que la inyección de 4-aminofenol frena la velocidad de la reacción, en comparación con la reacción sin inyección de 4-aminofenol. Se propone que el 4-aminofenol bloquea parcialmente los sitios de la reacción. Mientras que en corridas consecutivas para otro nanoreactor, Au@ZrO<sub>2</sub> (en condiciones de acumulación de 4-aminofenol), no se observó pérdida de actividad [25, 142].



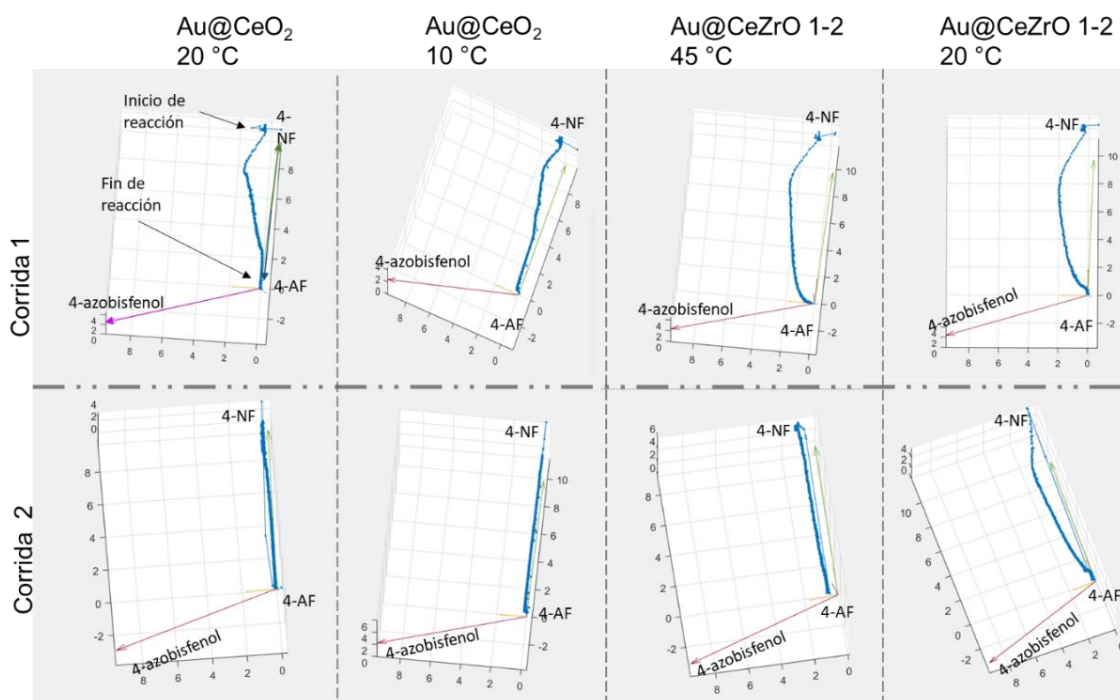
**Figura K1.** Perfiles de cambio del contenido de 4-nitrofenolato durante la reacción con y sin inyección de 4-aminofenol a 25°C para el nanoreactor Au@CeO<sub>2</sub>.

Es ampliamente conocido que los óxidos de ceria y circonia se caracterizan con diferente acidez en su superficie. La ceria presenta sitios básicos mientras que la circonia tiene sitios ácidos y básicos [184]. Por otro lado, el 4-aminofenol se caracteriza con propiedades básicas. Por lo tanto, el 4-aminofenol debe presentar mayor afinidad de absorción en la superficie de circonia en comparación con ceria. En este sentido la circonia puede funcionar como acumulador de este compuesto, reduciendo parcialmente su absorción sobre las partículas de oro. Esto puede explicar el diferente efecto del 4-aminofenol al desempeño catalítico de los nanoreactores de Au@CeO<sub>2</sub> y Au@ZrO<sub>2</sub> en la reducción de 4-nitrofenol. Cabe señalar que este fenómeno es estudiado por primera vez en la literatura.

## Anexo L. Trayectorias de reacción para Au@CeO<sub>2</sub> y Au@CeZrO 1-2 a diferentes condiciones de reacción.

La Figura L1 presenta trayectorias de reacción para los nanoreactores Au@CeO<sub>2</sub> y Au@CeZrO 1-2 a diferentes temperaturas durante la primera y segunda corrida.

Se observa la disminución o desaparición de la formación de 4-azobisfenol durante la segunda corrida de reacción, fenómeno que se presentó para todos los nanoreactores y en mayor medida a más altas temperaturas.



**Figura L1.** Diagramas de la trayectoria de reacción para los nanoreactores Au@CeO<sub>2</sub> y Au@CeZrO 1-2 a diferentes temperaturas durante la primera (arriba) y segunda (abajo) corrida.

## Anexo M. Ley de Beer

El principio de la Espectroscopía Ultravioleta-Visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible (215-950 nm) por una molécula. La ley de Beer relaciona la concentración de esas moléculas en solución con la absorbancia en el UV-Vis.

La ley considera que el haz de luz UV-Vis atraviesa una celda con la muestra y sale con menor intensidad (Figura M1). Su definición dice que un haz de radiación monocromático  $P_0$  choca contra una celda transparente (que contiene la solución a analizar) de forma perpendicular a la superficie, después de pasar a través de una longitud  $b$  de material, que contiene  $n$  átomos, iones o moléculas absorbentes, su potencia disminuye hasta un valor  $P$  como resultado de la absorción [159].

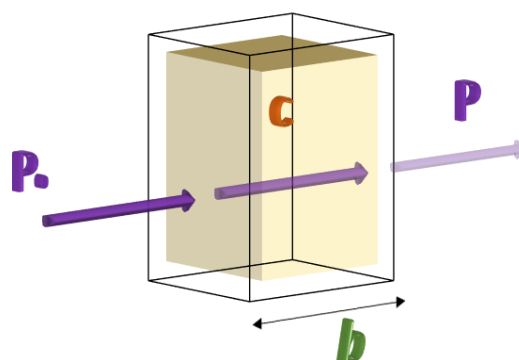


Figura M1. Representación gráfica de la ecuación de Beer

A continuación, la ecuación de Beer está dada por:

$$C = \frac{A}{b\varepsilon}$$

donde  $P$ ,  $P_0$  es la potencia radiante,  $A$  es la absorbancia,  $T$  es la transmitancia,  $b$  el camino óptico de la radiación,  $\varepsilon$  la absorptividad molar y  $C$  la concentración del analito absorbente.

Nota: Para compensar la atenuación del haz por efectos ajenos a la transmitancia, la potencia del haz transmitido por la disolución del analito se compara con la potencia del haz transmitido por una cubeta idéntica que solo contiene disolvente.

## REFERENCIAS

---

- [1] J. B. Robertson, The Early History of Catalysis, *Platinum Metals Rev.*, 19, 2, (1975), 64-69.
- [2] O. Levenspiel, Chemical reaction engineering, 2nd Ed., New York, NY, (1986), John Wiley and Sons, Inc.
- [3] I. Chorkendorff, J. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2007).
- [4] S. M. George, Introduction: Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, 95, 3 (1995) 475-476. DOI: 10.1021/cr00035a001.
- [5] F. Dumeignil, J.F. Paul, S. Paul, Heterogeneous Catalysis with Renewed Attention: Principles, Theories and Concepts, *J. Chem. Educ.*, 94 (2017) 675-689. DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b00611.
- [6] V. Nair, M. J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, R. Luque, J. C. Colmenares. Thermo-Photocatalysis: Environmental and Energy Applications. *Chem. Sus. Chem.*, 2 (2019) 2098-2116. DOI: 10.1002/cssc.201900175.
- [7] J. Heveling, Heterogeneous Catalytic Chemistry by Example of Industrial Applications. *J. Chem. Educ.*, (2012). 1530-1536. DOI:10.1021/ed200816g.
- [8] F. Zaera, New Challenges in Heterogeneous catalysis for the 21st Century. *Cat. Lett.*, 142 (2012) 501-516.
- [9] Leach, B. E. (1983). Applied Industrial Catalysis. Ponca city, Oklahoma: *Academic Press*.
- [10] J. Bravo-Suárez, R. Chudhari, B. Subramaniam, Design of heterogeneous catalysts for fuels and chemicals processing: an overview. *American Chemical Society*. (2013) DOI:10.1021/bk-2013-1132.ch001
- [11] Z. Ma, F. Zaera, Encyclopedia of Inorganic Chemistry. New York, (2005). Wiley and Sons, Inc.
- [12] A. Behr, P. Neubert, (2012). Applied Homogeneous Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH.
- [13] Armor, J. (12 de February de 2008). What is Catalysis? *The North American Catalysis Society*: <http://nacatsoc.org/above/what-is-catalysis/>
- [14] <https://www.airvisual.com/world-most-polluted-countries> octubre de 2019.
- [15] <https://www.contralinea.com.mx/archivo-revista/2015/11/15/635-sitios-altamente-contaminados-en-mexico/> octubre de 2019.
- [16] Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas, mayo 2018. [https://www.gob.mx/semarnat/documentos/programa-nacional-de-remediacion-de-sitios-contaminados?fbclid=IwAR24dvzKFF3VH--hnBrmGXRtqw\\_JTQF2yUqs85RQhsOc-s1RrL\\_hfluaz34](https://www.gob.mx/semarnat/documentos/programa-nacional-de-remediacion-de-sitios-contaminados?fbclid=IwAR24dvzKFF3VH--hnBrmGXRtqw_JTQF2yUqs85RQhsOc-s1RrL_hfluaz34) julio de 2019.
- [17] J. J. Rodríguez Jiménez, T. Cordero Alcántara, J. Rodríguez Mirasol, (2008). Hacia un Uso Sostenible de los Recursos Naturales. Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía.
- [18] S. E. Skrabalak, K. S. Suslick, Porous MoS<sub>2</sub> Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *J. Am. Chem. Society*, 127, 28 (2005) 9990-9991. DOI: 10.1021/ja051654g
- [19] Q. Zhang, I. Lee, J. B. Joo, F. Zaera, Y. Yin, Core-Shell Nanostructured Catalysts. *Accounts of Chemical Research*, 46 (2013) 1816-1824. DOI: 10.1021/ar300230s.

- 
- [20] G. Somorjai, J. Y. Park, Molecular Factors of Catalytic Selectivity. *Angew. Chem.*, 47 (2008) 9212-9228. DOI: 10.1002/anie.200803181.
- [21] G. J. Hutchings, M. Haruta, A Golden Age of Catalysis: A Perspective. *Appl. Catal. A: Gen.*, 297, 1-2 (2005) 2-5. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.05.044.
- [22] G. C. Bond, C. Louis, D. Thompson, Catalysis by gold. Vol 6 of Catalytic science series. London, Imperial College Press. Ed. World Scientific, 2006. ISBN:1860948952, 9781860948954.
- [23] C. H. Bartholomew, Mechanisms of Catalyst Deactivation. *Appl. Catal.*, 212 (2001) 17-60. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
- [24] E. B. Nauman, Chemical Reactor Design, Optimization and Scaleup, (2008), 2nd ed, Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, Inc. ISBN-13:978-0470105252.
- [25] B. J. Acosta Ruelas, *Tesis de Doctorado: Nanorreactores Core-Shell con núcleos bimetalicos Au-Pd*. Ensenada, Baja California, México (2015).
- [26] D. Shi, G.-H. Hu, R. Li, Concept of Nano-reactor for the Control of the Selectivity of the Free Radical Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene in the Melt. *Chem. Engin. Sci.*, 61, 11 (2006) 3780-3784. DOI: 10.1016/j.ces.2005.12.024.
- [27] D. Vriezema, M. Aragones, J. Elemans, J. Cornelissen, A. Rowan, R. Nolte. Self-assembled nanoreactors. *Chem. Rev.*, 105, 4 (2005) 1445-1490. DOI: 10.1021/cr0300688.
- [28] S. H. Joo, J. Park, C.-K. Tsung, Y. Yamada, P. Yang, G. Somorjai, Thermal stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions. *Nature Mater.*, 8 (2009)126-131. DOI: 10.1038/nmat2329.
- [29] J. Park, J. Bang, J. Lee, K. C.H., H. Song, Ni@SiO<sub>2</sub> yolk-shell nanoreactor catalysts: High Temperature Stability and Recyclability. *J. Mater. Chem*, 7 (2010) 1239-1246. DOI: 10.1039/b918446e.
- [30] I. Lee, M. Albitzer, Q. Zhang, J. Ge, Y. Yin, F. Zaera, New nanostructured heterogeneous catalysts with increased selectivity and stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 2449-2456. DOI: 10.1039/C0CP01688H.
- [31] R. G. Chaudhuri, S. Paria, Core/shell nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis, mechanisms, characterization, and applications, *Chem. Rev.* 112, 4 (2012) 2373-2433. DOI: 10.1021/cr100449n.
- [32] X. Lou, L. Archer, Z. Yang, Hollow micro-nanostructures: Synthesis and applications. *Adv. Mater.*, 20, 21 (2008) 3987-4019. DOI:10.1038/inchem.1066
- [33] E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, M. Kovalenko, D. Talapin, R. Smith, S. Aloni, W. Heiss, A. Alivisatos, Gold/Iron Oxide Core/Hollow-Shell Nanoparticles. *Adv. Mater.*, 20, 22 (2008) 4323-4329. DOI:10.1002/adma.200702994
- [34] Z. Li, M. Li, Z. Bian, Y. Kathireser, S. Kawi, Design of highly stable and selective core/yolk-shell nanocatalysts: A review. *Appl. Catal. B: Env.*, 188 (2016) 324-341. DOI: j.apcatb.2016.01.067.
- [35] G. Li, Z. Tang, Noble metal nanoparticle@metal oxide core/yolk-shell nanostructures as catalysts: recent progress and perspective. *Nanoscale*, 8 (2014) 3995-4011. DOI: 10.1039/C3NR06787D.
- [36] H. Hayashi, Y. Hakuta, Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide NPs in Supercritical Water. *Materials*, 3 (2010) 3794-3817. DOI: 10.3390/ma3073794.
- [37] Q. Yu, P. Wang, S. Hu, J. Hui, J. Zhuang, X. Wang, Hydrothermal Synthesis of Hollow Silica Spheres Under Acidic Conditions. *Langmuir*, 27, 11 (2011) 7185-7191. DOI: 10.1021/la200719g.
- [38] K. Okuyama, I. W. Lenggoro, Preparation of nanoparticles via spray route. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 3-6 (2003) 537-547. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00578-X.

- 
- [39] A. Yudin, N. Shatrova, B. Khaydarov, D. Kuznetsov, E. Dzidziguri, J-P Issi, Synthesis of hollow nanostructured nickel oxide microspheres by ultrasonic spray atomization. *J. Aerosol Sci.*, 98 (2016) 30-40. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2016.05.003.
- [40] S.C. Zhang, G. L. Messing, M. Borden, Synthesis of solid, spherical zirconia particles by spray pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1 (1990) 61-67. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05091.x.
- [41] Y. C. Kang, L. W. Lengoro, S. B. Park, K. Okuyama, YAG:Ce phosphor particles prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Mater. Res. Bull.*, 35, 5 (2000) 789-798. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00257-9.
- [42] H. Xu, L. Gao, H. Gu, J. Guo, D. Yan, Synthesis of solid, spherical CeO<sub>2</sub> particles prepared by the spray hydrolysis reaction method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1 (2002) 139-144. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00055.x
- [43] G. Messing, S. Zhang, G. Jayanthi, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 11 (1993) 2707-2726. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x.
- [44] S. Che, O. Sakurai, K. Shinozaki, N. Mizutani, Particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis, *J. Aerosol Sci.*, 29, 3, (1998) 271-278. DOI:10.1016/s0021-8502(97)10012-x.
- [45] S. H. Choi, Y. C. Kang, Yolk-shell, hollow, and single-crystalline ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders: preparation using a simple one-pot process and application in lithium-ion batteries, *Chem. Sus. Chem.*, 6, 11 (2013) 2111-2116. DOI: 10.1002/cssc.201300300.
- [46] H. Xu, L. Gao, H. Gu, J. Guo, D. Yan, Synthesis of solid, Spherical CeO<sub>2</sub> Particles Prepared by the Spray Hydrolysis Reaction Method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 139-144. Doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00055.x
- [47] Y. J. Hong, M. Y. Son, Y. C. Kang, One-pot facile synthesis of double-shelled SnO<sub>2</sub> yolk-shell-structured powders by continuous process as anode materials for Li-ion batteries, *Adv. Mater.*, 25, 16 (2013) 2279-2283. DOI: 10.1002/adma.201204506.
- [48] J. H. Kim, Y. C. Kang, Y. J. Choi, Y. S. Kim, J-H Lee, Electrochemical properties of yolk-shell structured layered-layered composite cathode powders by Spray Pyrolysis. *Electrochim. Acta*, 144 (2014) 288-294. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.015.
- [49] Y. Choi, Y. Kang, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-decorated hollow graphene balls prepared by spray pyrolysis process for ultrafast and long cycle-life lithium ion batteries. *Carbon*, 79 (2014) 58-66. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.07.042
- [50] S. C. Tsai, Y. L. Song, C. S. Tsai, C. C. Yang, W. Y. Chiu, H. M. Lin, Ultrasonic Spray Pyrolysis for nanoparticles synthesis. *J. Mater. Sci.*, 39, 11 (2004) 3647-3657. DOI: 10.1023/B:JMSSC.0000030718.76690.11.
- [51] Y. L. Song, S. C. Tsai, C. Y. Chen, T. K. Tseng, C. S. Tsai, J. W. Chen, Y. D. Yao. Ultrasonic Spray Pyrolysis Synthesis for Spherical Zirconia Particles. *J. Am. Soc.*, (2004) 1864-1871. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb06332.x.
- [52] M. Aizawa, T. Hanazawa, K. Itatani, F. S. Howell, A. Kishioka, Characterization of hydroxyapatite powders prepared by ultrasonic spray-pyrolysis technique. *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 2865-2873. DOI: 10.1023/A:1004635418655.
- [53] S.Y. Yang, S.G. Kim, Characterization of silver and silver/nickel composite particles prepared by spray pyrolysis. *Powder Technol.*, 146, 3 (2004) 185-192. DOI: 10.1016/j.powtec.2004.07.010.
- [54] D. S. Jung, S. B. Park, Y. C. Kang, Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application. *Korean J. Chem. Eng.*, 27 (2010) 1621-1645. DOI: 10.1007/s11814-010-0402-5.
- [55] J. Mu, D. D. Perlmutter, Thermal decomposition of metal nitrates and their hydrates. *Thermochim. Acta*, 56, 3 (1982) 253-260. DOI: 10.1016/0040-6031(82)87033-0.



- 
- [56] F. Kirkbir, D. Katz, R. Lysse, J. D. Mackenzie, Formation of dense and non-agglomerated lead oxide particles by spray pyrolysis, *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 1748-1756. DOI: 10.1007/BF01107199.
- [57] J. Ortega, T. Kodas, Control of particle morphology during multicomponent metal oxide powder generation by spray pyrolysis. *J. Aerosol Sci.*, 23 (1992) s253-s256.
- [58] D. Majumdar, T. Kodas, H. Glicksman, Gold Particle Generation by Spray Pyrolysis. *Adv. Mater.*, 8, 12 (1996) 1020-1022. DOI: 10.1002/adma.19960081219.
- [59] T. Pluym, T. Kodas, L.Wang, H. Glicksman. Silver-Palladium alloy particle production by spray Pyrolysis. *J. Mater. Res.*, 10, 7 (1995) 1661-1673. DOI:10.1517/JMR.1995.1661.
- [60] Y. J. Hong, M. Y. Son, Y. C. Kang. One-Pot facile synthesis of double-shelled SnO<sub>2</sub> Yolk-Shell-Structured powders by continuous process as anode materials for Li-ion Batteries, *Adv. Mater.*, 25, (2013) 2279-2283. DOI: 10.1002/adma.201204506.
- [61] H. S. Ju, Y. J. Hong, J. S Cho, Y.C. Kang, Strategy for yolk-shell structured metal oxide-carbon composite powders and their electrochemical properties for lithium-ion batteries. *Carbon*, 100 (2016) 137-144. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.01.008
- [62] Tae-Hyung Kim, J.-W. Y., Kang, Y. C., Abdel-Had, F., Wazzan, A., & Lee, J.-H. A strategy for ultrasensitive and selective detection of methylamine using p-type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Morphological design of sensing materials, control of charge carrier concentrations, and configurational tuning of Au catalysts. *Sens. Actuators B Chem.*, 240 (2017) 1049-1057. DOI: 10.1016/j.snb.2016.09.098
- [63] J. M. Won, Y. J.Hong, J. H. Kim, Y. J. Choi, , Y. C. Kang, Electrochemical properties of core-shell structured NiO@SiO<sub>2</sub> ultrafine nanopowders below 10 nm for lithium-ion storages. *Electrochim. Acta*, 190 (2016) 835-842. DOI:10.1016/j.electacta.2015.12.197
- [64] J. J. Xiao, R. A. Lastra, B. A. Roth, W. Lee, Material overview for electrical submersible pumps: part I-metallic and ceramic materials. *Society of petroleum engineers*, (2019). DOI: 10.2118/190939-pa.
- [65] A. Masudi, O. Muraza, Zirconia-based nanocatalysts in heavy oil upgrading: a mini review. *Energy fuels*, 32 (2018) 2840-2854. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b03264.
- [66] A. D. Bona, O. E. Pecho, R. Alessandretti, Zirconia as a biomaterial. *Materials*, 8, 8 (2015) 4978-4991. DOI: 10.3390/ma8084978.
- [67] P. F. Manicone, P. R. Iommetti, L. Raffaelli, An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *J. Dent.*, 5, 11 (2007) 819-826. DOI: 10.1016/j.jdent.2007.07.008.
- [68] M. Yoshimura, Phase stability of zirconia, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67, 12 (1988) 1950-1955.
- [69] L. Pawłowski, P. Blanchart, Extraction, Properties and Applications of Zirconia, Cap 4.2 (2018) 165-209. DOI: 10.1002/9781119424079.ch4.
- [70] I. Danilenko, T. Konstantinova, N. Pilipenko, G. Volkova, V. Glasunova, Estimation of agglomeration degree and nanoparticles shape of zirconia nanopowders. *Part. Part. Syst. Charact.*, 28, 1-2 (2012) 13-18. DOI:10.1002/ppsc.200800041.
- [71] D. Xiaming, L. Qingfeng, T. Yuying, Study of phase formation in spray pyrolysis of ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 760-762. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03673.x.
- [72] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, Investigation of the oxygen storage process on ceria- and ceria-zirconia-supported catalysts. *Catal. Today*, 75, 1-4 (2002) 401-405. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00089-5.
- [73] Zirconia-Properties and Applications, AZO Materials, Precision Ceramics, Jul 2014, www.azom.com/article.aspx?ArticleID=11082. Octubre 2019.
- [74] P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown Jr, Stabilization of zirconia with calcia and magnesia, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 5, 35 (1952) 107-113. DOI:10.1111/j.1151-2916.1952tb13081.x

- 
- [75] H.G. Scott, Phase relationships in the zirconia-ytria system, *J. Mater. Sci.*, 10 (1975) 1527-1535. DOI: 10.1007/BF01031853.
- [76] A. P. Naumentko, N. I. Berezovska, M.M. Biliy, O.V. Shevchenko, Vibrational analysis and raman spectra of tetragonal zirconia, *Phys. Chem. Solid State*, 9, 1 (2008), 121-125.
- [77] W. Li, H. Huang, H. Li, W. Zhang, H. Liu, Facile synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behavior of supported molybdena catalysts for methanol-selective oxidation, *Langmuir*, 24, 15 (2008) 8358-8366. DOI: 10.1021/la800370r.
- [78] P. D. L. Mercera, J. G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A. J. Burggraaf, J. R. H. Ross, Zirconia as a support for catalysts: Influence of additives on the thermal stability of the porous texture of monoclinic zirconia. *Appl. Catal.*, 71, 2 (1991) 363-391. DOI: 10.1016/0166-9834(91)85092-A.
- [79] J. Mazario, M. Parreño, P. Concepción, M. Chávez-Sifontes, R. A. Spanevello, M. B. Comba, A.G. Suárez, M.E. Domine, Tuning zirconia-supported metal catalysts for selective one-step hydrogenation for levoglucosenone, *Green Chem.*, 21 (2019) 4769-4785. DOI: 10.1039/c9gc01857c.
- [80] T. L. Skafta, Z. Guan, M.L. Machala, C.B.Gopal, M. Monti, .L. Martinez, E. Stamate, S. Sanna, J. A. Garrido, E. J. Crimlin, M. Garcia-Melchor, M. Bajdich, W.C. Chueh, C. Graves, Selective high-temperature CO<sub>2</sub> electrolysis, enabled by oxidized carbon intermediates, *Nat. Energy*, 4 (2019) 846-855. DOI: 10.1038/s41560-019-0457-4.
- [81] J. Lin, H. Song, X. Shen, B. Wang, S. Xie, W. Deng, D. Wu, Q. Zhang, Y. Wang, Zirconia-supported rhenium oxide as an efficient catalyst for the synthesis of biomass-based adipic acid ester, *Chem. Commun.*, 55 (2019) 11017-11020. DOI: 10.1039/c9cc05413h.
- [82] M. Rezaei, S. M. Alavi, S. Sahebdehfar, Z-F Yan, Nanocrystalline zirconia as support for nickel catalyst in methane reforming with CO<sub>2</sub>, *Energ. Fuel.*, 20, 3 (2006) 923-929. DOI: 10.1021/ef050384k.
- [83] M. Zacharska, A. L. Chuvilin, V. Kriventsov, S. Beloshapkin, M. Estrada, A. Simakov, D. A. Bulushev, Support effect for nanosized Au Catalyst in hydrogen production from formic acid decomposition, *Catal. Sci. Technol.*, 18 (2016) 6853-6860. DOI: 10.1039/C6CY00552G.
- [84] T. Kondratowicz, M. Drozdek, A. Rokicińska, P. Natkański, M. Michalik, P. Kuśtrowskia, Novel CuO-containing catalysts based on ZrO<sub>2</sub> hollow spheres for total oxidation of toluene, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 279 (2019) 446-455. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.01.031.
- [85] L. Vivier, D. Duprez, Ceria-based solid catalysts for organic chemistry, *Chem. Sus. Chem.*, 3 (2010) 654. DOI: 10.1002/cssc.201000054.
- [86] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5987-6041. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00603.
- [87] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, Shape and Crystal-Plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for the water-gas shift reaction, *Angew. Chem.*, 47 (2008) 2884-2887. DOI: 10.1002/anie.200705828.
- [88] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts, *Science*, 301 (2003) 935-938. DOI: 10.1126/science.1085721.
- [89] A. Trovarelli, Catalysis by Ceria and Related Materials, Vol. 2, World Scientific, Singapore 2002.
- [90] A. Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials, *Catal. Rev.*, 38 (2006) 439-520. DOI: 10.1080/01614949608006464.

- 
- [91] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria, *Solid State Ion.*, 129 (2000) 63-94. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00318-5.
- [92] A. Trovarelli, J. Llorca. Ceria catalysts at nanoscale: how do crystal shapes shape catalysis? *ACS Catalysis*, 7, 7 (2017) 4716–4735. DOI: 10.1021/acscatal.7b01246
- [93] Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti. The Utilization of Ceria in Industrial Catalysis, *Catal. Today*, 50, 2 (1999) 353-367. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00515-X.
- [94] M. Mogensen, T. Lindegaard, U. R. Hansen, G. Mogensen, Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO<sub>2</sub>, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 8 (1994) 2122-2128. DOI: 10.1149/1.2055072.
- [95] P. Fornasiero, R. Dimonte, G. R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A.-. Trovarelli, M. Graziani, Rh-Loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties, *J. Catal.*, 151, 1 (1995) 168-177. DOI: 10.1006/jcat.1995.1019.
- [96] Y. Ma, X. Wang, S. Li, M. S. Toprak, B. Zhu, M. Muhammed, Samarium-doped ceria nanowires: novel synthesis and application in low-temperature solid oxide fuel cells, *Adv. Mater.*, 22, 14 (2010) 1640-1644.
- [97] J. S. Elias, M. Risch, L. Giordano, A. N. Mansour, Y. Shao-Horn, Structure, bonding, and catalytic activity of monodisperse, transition-metal-substituted CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 17193-17200. DOI: 10.1021/ja509214d.
- [98] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J. A. Moulijn, Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La<sup>3+</sup>-doped CeO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, 230 (2005) 237-248. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.11.027.
- [99] M. B. Gawande, R. K. Pandey, R. V. Jayaram. Role of mixed metal oxides in catalysis science-versatile applications in organic synthesis. *Catal. Sci, Technol.*, 2 (2012) 1113-1125. DOI: 10.1039/c2cy00490a.
- [100] S. Adollahzadeh Ghom, C. Zamani, S. Nazarpour, T. Andreu, J. R. Morante. Oxygen sensing with mesoporous ceria-zirconia solid solutions, *Sensor. Actuat. B.*, 140 (2009) 216-221. DOI: 10.1016/j.snb.2009.02.078.
- [101] N. Izu, S. Nishizaki, W. Shin, T. Itoh, M. Nishibori, I. Matsubara, Resistive oxygen sensor using ceria-zirconia sensor material and ceria-yttria temperature compensating material for lean-burn engine, *Sensors*, 9 (2009) 8884-8895. DOI: 10.3390/s91108884.
- [102] K. S. Brinkman, H. Takamura, H. L. Tuller, T. Iijima, The oxygen permeation properties of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> thin films, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) B1852-B1857. DOI: 10.1149/1.3503519.
- [103] R.W. Tarnuzzer, J. Colon, S. Patil and S. Seal, Vacancy engineered ceria nanostructures for protection from radiation-induced cellular damage, *Nano Lett.*, 5 (2005) 2573-2577. DOI: 10.1021/nl052024f.
- [104] M. Das, S. Patil, N. Bhargava, J. F. Kang, L. M. Riedel, S. Seal and J.J. Hickman, Autocatalytic ceria nanoparticles offer neuroprotection to adult rat spinal cord neurons. *Biomaterials*, 28 (2007) 1918-1925. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.11.036.
- [105] C. Sun, H. Li, L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 8475-8505. DOI: 10.1039/c2ee22310d.

- 
- [106] R. Benzaid, J. Chevalier, M. Saâdaoui, G. Fantozzi, M. Nawa, L. A. Diaz, R. Torrecillas, Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia/alumina nanocomposite for medical applications, *Biomaterials*, 29 (2008) 3636-3641. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.05.021.
- [107] M. Soh, D.W. Kang, H.G. Jeong, D. Kim, D.Y. Kim, W. Yang, C. Song, S. Baik, I.Y. Choi, S.K. Ki, H. J. Kwon, T. Kim, C. K. Kim, S.H. Lee, T. Hyeon. Ceria-zirconia nanoparticles as an enhanced multi-antioxidant for sepsis treatment, *Angew Chem. Inter. Ed. Engl*, 56 (2017) 11399-11403. DOI: 10.1002/anie.201704904.
- [108] B. Azambre, L. Zenbourny, A. Koch, J. V. Weber, Adsorption and desorption of NO<sub>x</sub> on commercial ceria-zirconia (Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) mixed oxides: a combined TGA, TPD-MS, and DRIFTS study, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 13287-13299. DOI: 10.1021/jp9008674.
- [109] M. Ozawa, Role of cerium-zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: a short review, *J. Alloy. Compd.*, 275-277 (1998) 886-890. DOI: 10.1016/S0925-8388(98)00477-0.
- [110] M. Sugiura, Oxygen Storage Materials for Automotive Catalysts: Ceria-Zirconia Solid Solutions. *Catal. Surv. Asia*, 7:1 (2003) 77-87. DOI: 10.1023/A:1023488709527.
- [111] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, Shape and Crystal-Plane Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of Au-CeO<sub>2</sub> Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 2884-2887. DOI: 10.1002/anie.200705828.
- [112] G. Perez Osorio, S. Fuentes, V. Petranovskii, A. Simakov, PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> catalysts: Effect of the sol-gel support composition. *Catal. Letters*, 110 (2006) 53-60. DOI: 10.1007/s10562-006-0097-8.
- [113] E. Aneggi, D. Wiater, C. Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, Shape-Dependent Activity of Ceria in Soot Combustion. *ACS Catal.*, 4 (2014)172-181. DOI: 10.1021/cs400850r.
- [114] M. Boaro, S. Colussi, A. Trovarelli, Ceria-based materials in hydrogenation and reforming reactions for CO<sub>2</sub> valorization, *Front. Chem*, 7:28 (2019). DOI:10.3389/fchem.2019.00028.
- [115] Z. Hao, L. An, H. Wang, T. Hu, Mechanism of gold activation in supported gold catalysts for CO oxidation. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 70, 1 (2000) 153-160. DOI: 10.1023/A:1010383220836.
- [116] X. Zhou, W. Xu, G. Liu, D. Panda, P. Chen, Size-dependent catalytic activity and dynamics of gold nanoparticles at the single-molecule level, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 1 (2010) 138-146. DOI: 10.1021/ja904307n.
- [117] F. Cosandey, T. E. Madey, Growth, morphology, interfacial effects and catalytic properties of Au on TiO<sub>2</sub>, *Surf. Rev. Lett.*, 8 (2001) 73-93. DOI: 10.1142/S0218625X01000884.
- [118] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chem. Lett.*, 16 (1987) 405-408. DOI: 10.1246/cl.1987.405.
- [119] M. Stratakis, H. Garcia, Catalysis by supported gold nanoparticles: Beyond aerobic oxidative processes, *Chem. Rev.*, 212 (2012) 4469-4506. DOI: 10.1021/cr3000785.
- [120] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (06 de Mayo de 2016). Obtenido de Resúmenes de Salud Pública - Nitrofenoles (Nitrophenols). [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs50.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs50.html)
- [121] Z. D. Pozun, S. E. Rodenbusch, E. Keller, K. Tran, W. Tang, K. J. Stevenson, G. Henkelman, Asystematic investigation of p-nitrophenol reduction by bimetallic dendrimer encapsulated nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 7598-7604. DOI: 10.1021/jp312588u.
- [122] Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine, julio 2019, [www.toxnet.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1157](http://www.toxnet.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1157)

- 
- [123] Agency for Toxic substances and disease registry (ATSDR). Toxicological profile for nitrophenols (Draft). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1990.
- [124] Z. Rappoport, The Chemistry of Anilines Part 1, Ed. 1, Feb. 2007, Wiley and Sons Ltd. ISBN:978-0-470-87171-3.
- [125] R. D. Neal, Y. Inoue, R. A. Hughes, S. Neretina, Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Catalysts: The Influence of Borohydride Concentration on the Induction Time, *J. Phys. Chem. C*, 12320 (2019) 12894-12901. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02396.
- [126] F. Haber, On the gradual reduction of nitrobenzene with limited cathodic potential, *Zeitschrift fur Elektrochemie, Angew. Phys. Chem.*, 22 (1898) 506-514.
- [127] J-F Chen, H-M. Ding, J-X. Wang, L Shao, Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application. *Biomaterials*, 25 (2004) 723-727. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00566-0.
- [128] Y. Zhu, T. Ikoma, N. Hanagata, S. Kaskel, Rattle-type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> hollow mesoporous spheres as carriers for drug delivery. *Small*, 6 (2010) 471-478. DOI: 10.1002/smll.200901403.
- [129] S. Tang, X. Huang, X. Chen, Nanfeng Zheng, Hollow Mesoporous Zirconia Nanocapsules for Drug Delivery. *Adv. Funct. Mater.*, 20 (2010) 2442-2447. DOI: 10.1002/adfm.201000647.
- [130] C. Adhikari, A. Mishra, D. Nayak, A. Chakraborty, Drug delivery system composed of mesoporous silica and hollow mesoporous silica nanospheres for chemotherapeutic drug delivery. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 45 (2018) 303-314. DOI: 10.1016/j.jddst.2018.03.020.
- [131] Q. Jia, F. Su, Z. Li, X. Huang, L. He, M. Wang, Z. Zhang, S. Fang, N. Zhou, Tunable hollow bimetallic MnFe Prussian blue analogue as the targeted ph-responsive delivery system for anticancer drugs, *ACS Appl. Bio Mater.*, 2 (2019) 2143-2154. Doi:10.1021/acsabm.9b00129.
- [132] X. Yin, C. Zhi, W. Sun, L-P. Lv, Y. Wang, J. Multilayer NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene quantum dots hollow spheres for high-performance lithium-ion batteries and supercapacitors, *Mater. Chem. A.*, 7 (2019) 7800-7814. DOI: 10.1039/c8ta11982a.
- [133] X. Wang, X-L. Wu, Y-G. Guo, Y. Zhong, X. Cao, Y. Ma, J. Yao, Synthesis and Lithium Storage Properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanosheet-Assembled Multishelled Hollow Spheres, *Adv. Funct. Mater.*, 20 (2010) 1680-1686. DOI: 10.1002/adfm.200902295.
- [134] L. Li, W. Chen, W. Luo, Z. Xiao, Y. Zhao. K. A. Owusu, Z. Liu, L. Zhou, L. Mai, Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>MoO<sub>4</sub> double- shelled hollow spheres with enhanced electrochemical performance for supercapacitors and lithium- ion batteries, *Energy Technol.*, 7 (2019) 1801160. DOI: 10.1002/ente.201801160.
- [135] M. Guzman, M. Estrada, S. Miridonov, A. Simakov, Synthesis of cerium oxide (IV) hollow nanospheres with tunable structure and their performance in the 4-nitrophenol adsorption. *Micropor. Mesopor. Mat.* 278 (2019) 241-250. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.11.020.
- [136] X. Yuan, X. Jing, J. Yu, H. Zhang, R. Chen, S. Su, Q. Liu, M. Zhang, J. Wang, Iorg. A layered double hydroxide assembled on a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-modified hollow carbon sphere as an adsorbent for the removal of uranium (VI). *Inorg. Chem Front.*, (2019) DOI:10.1039/c9qi00590k.
- [137] P. Hou, G. Xing, L. Tian, G. Zhang, H. Wang, C. Yu, Y. Li, Z. Wu, Hollow carbon spheres/graphene hybrid aerogels as high-performance adsorbents for organic pollution. *Separation and Purification Technology*, 213 (2019) 524-532. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.032.
- [138] R. Rostamian, M. Najafi, A. A. Rafati, Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: kinetics, isotherms. *Chem. Eng. J*, 171 (2011) 1004-1011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.04.051.

- 
- [139] S. Ji, C. Miao, H. Liu, L. Feng, X. Yang, H. Guo, A hydrothermal synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  hybrid nanoparticle and magnetic adsorptive performance to remove heavy metal ions in aqueous solution. *Nanoscale Res. Lett.*, 13, 178, (2018). DOI: 10.1186/s11671-018-2580-8.
- [140] L. Guo, L. Zhang, J. Zhang, J. Zhou, Q. He, S. Zeng, X. Cui, J. Shi, Hollow mesoporous carbon spheres: an excellent bilirubin adsorbent. *Chem Commun.*, 40 (2009) 6071-6073. DOI: 10.1039/B911083F.
- [141] J. Ge, Q. Zhang, T. Zhang, Y. Yin Core-satellite nanocomposite catalysts protected by a porous silica shell: controllable reactivity, high stability, and magnetic recyclability, *Angew. Chem. Int.*, 47 (2008) 8924–8928. DOI: 10.1002/anie.200803968.
- [142] V. Evangelista, B. Acosta, S. Miridonov, E. Smolentseva, S. Fuentes, A. Simakov, Highly active  $\text{Au-CeO}_2@\text{ZrO}_2$  yolk-shell nanoreactors for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Appl. Catal. B Environ.*, 166–167 (2015) 518–528. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.12.006.
- [143] B. Acosta, V. Evangelista, S. Miridonov, S. Fuentes, A. Simakov, The decoration of gold core in  $\text{Au@ZrO}_2$  nanoreactors with trace amounts of Pd for the effective reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Catal. Letters*, 149 (2019) 1621–1632. DOI: 10.1007/s10562-019-02758-y.
- [144] J. Liu, S. Z. Qiao, J. S. Chen, X. W. Lou, X. Xing, G. Q. Lu, Yolk/shell nanoparticles: new platforms for nanoreactors, drug delivery and lithium-ion batteries. *Chem. Commun.*, 47 (2011) 12578-12591. DOI: 10.1039/C1CC13658E.
- [145] M. Priebe, K. M. Fromm, Nanorattles or Yolk-Shell Nanoparticles—What Are They, How Are They Made, and What Are They Good For? *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) 3854-3874. DOI: 10.1002/chem.201405285.
- [146] Z. Teng, W. Li, Y. Tang, A. Elzatahry, G. Lu, D. Zhao, Mesoporous Organosilica Hollow Nanoparticles: Synthesis and Applications. *Adv. Mater.*, (2018) 1707612. DOI: 10.1002/adma.201707612.
- [147] K. Zhao, J. Qi, S. Zhao, H. Tang, H. Yin, L/ Zong, L. Chang, Y. Gao, R. Yu, Z. Tang, Multiple Au cores in  $\text{CeO}_2$  hollow spheres for the superior catalytic reduction of p-nitrophenol, *Chin. J. Catal.*, 36 (2015) 261-267. Doi: 10.1016/S1872-2067(14)60273-4.
- [148] S. Song, X. Wang, H. Zhang,  $\text{CeO}_2$ -encapsulated noble metals nanocatalysts: enhanced activity and stability for catalytic application, *NPG Asia Materials*, 7 (2015) e179. DOI: 10.1038/am.2015.27.
- [149] M. Carnello, N. Wieder, T. Montini, R. Gorte, P. Fornasiero, Synthesis of dispersible  $\text{Pd@CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  core-shell nanostructures by self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 1402-1409. DOI: 10.1021/ja909131k.
- [150] S. J. Shih, W-L Tzeng, W-L Kuo, Fabrication of ceria particles using glycine nitrate spray pyrolysis, *Surface and Coatings Technology*, 259 (2014) 302-309. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.016.
- [151] A. Dutta, Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization Chap. 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy. DOI: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2.
- [152] S. Thomas, R. Thomas, A. Zachariah, R. Kumar, Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization, 2017 Elsevier. 1st Ed. isbn:9780323461405.
- [153] K. Mochizuki, N. I. Smith, K. Fujita, Raman Spectroscopy-Raman Microscopy, Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition) 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14016-8.
- [154] N. John, S. George, Chapter 5-Raman spectroscopy, Spectroscopic methods for nanomaterials characterization, *Micro and Nano Technologies*, (2017) 95-127. DOI: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00005-4.

- 
- [155] Hi. Konno, Chapter 8- X-ray photoelectron spectroscopy, Mat. Sci and Engineering of carbon, Elsevier, Sapporo, Japan, (2016) 153-171. DOI: 10.1016/B978-0-12-805256-3.00008-8.
- [156] M. Aziz, A.F. Ismail, Chapter 5, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Membrane Characterization, Johor, Malaysia, (2017) 81-93. DOI: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00005-X.
- [157] C. R. Brundle, Encyclopedia of materials characterization, surfaces, interfaces, thin films, 1992, 282-299, XPS: X-Ray photoelectron spectroscopy. DOI: 10.1016/B978-0-08-052360-6.50028-X.
- [158] A. Cuadros-Moreno, R. Casañas Pimentel, E. San Martín-Martínez, J. Yañes Fernandez Lat. Am. *J. Phys. Educ.*, Vol. 8, No. 4, Dec. 2014 4314-2 <http://www.lajpe.org>.
- [159] Principios de Análisis Instrumental, Douglas A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5ta Edición, 2001, Mc Graw Hill, Madrid. ISBN:84-8481-2775-7.
- [160] F. J. García, L. M. Moreno, Plasmones de superficie, Investigación y Ciencia, (2008), 66-76.
- [161] J. B. Pendry, L. Martín-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, Mimicking Surface Plasmons with Structured Surfaces, *Science*, 305 (2004) 847-848. DOI: 10.1126/science.1098999.
- [162] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J-Y Laluet, T. W. Ebbesen, Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators, *Nature*, 440 (2006) 509-511. DOI: 10.1038/nature04594.
- [163] W. W. Wendlandt, Thermolysis of the rare earth and other metal nitrates, *Anal. Chim. Acta*, 15 (1956) 435-439. DOI: 10.1016/0003-2670(56)80082-2
- [164] S. B. Aguirre, L. Vargas, J.R. Rodriguez, M. Estrada, F. Castillon, M. Lopez, I. Simakova, A. Simakov, *Micropor. Mesopor. Mat.*, (2020) DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109886.
- [165] B. M. Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loidant, J.-C. Volta, Raman and X-Ray Photoelectron Spectroscopy study of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts, *Langmuir*, 19 (2003) 3027. DOI: 10.1021/la0208528.
- [166] J. E. Spanier, R.D. Robinson, f. Zhang, S.W. Chan, I.P. Herman, Size-dependent properties of CeO<sub>2-y</sub> nanoparticles as studied by Raman Scattering, *Phys. Rev. B*. 64 (2001) 245407. DOI:10.1103/PhysRevB.64.245407.
- [167] S. N. Basahel, T.T. Ali, M. Mokhtar, K. Narasimharao, Influence of crystal structure of nanosized ZrO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methyl orange, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 10:73. DOI: 10.1186/s11671-015-0780-z.
- [168] <http://rruff.info/cubic%20zirconia/display=default/X080012>.
- [169] B. Acosta, E. Smolentseva, S. Beloshapkin, r. Rangel, M.Estrada, S, Fuentes, A. Simakov, Gold supported on ceria nanoparticles and nanotubes, *Appl. Catal. A. Gen.* 449 (2012) 96-104. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.09.045.
- [170] J. F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elment/Corporation physical electronics divisions, Eden Prairie, (1992) 179. DOI: 10.1002/sia.740030412
- [171] S. P. Wang, X.C. Zheng, X. Y. Wang, S.R. Wang, S. M. Zhang, L. H. Yu, W. P. Huang, S.H. Wu, Comparison of CuO/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation, *Catal. Lett.* 105 (2005) 163-168. DOI: 10.1007/s10562-005-8686-5.
- [172] J. A. Anderson, J.L.G. Fierro, Bulk and surface properties of copper-containing oxides of the general formula LaZr<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, *J. Solid State Chem*, 108 (1994) 305-313. DOI: 10.1016/j.ssc.1994.1047.
- [173] M. P. Casaletto, a. longo, A. Martorana, A. Prestianni, A. M Venezia, XPs study of supported gold catalysts: the role of Au<sup>0</sup> y Au<sup>δ+</sup> species as active sites, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 215-218. DOI:10.1002/sia.2180.

- 
- [174] E. Menunerov, R. A. Huges, S. Neretina. Catalytic reduction of 4-nitrophenol: a quantitative assessment of the role of dissolved oxygen in determining the induction time, *Nano Lett.*, 16 (2016) DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b03991.
- [175] V. Evangelista, Tesis de Doctorado: *Nanoreactores para química fina*, Ensenada, Baja California, México (2015).
- [176] M. Lopez, Tesis de Doctorado: *Síntesis de nanorreactores por spray pyrolysis*, Ensenada, Baja California, México (2018).
- [177] S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S. K. Ghosh, T. Pal, Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process, *J. Phys. Chem. C*. 111, 12 (2007) 4596-4605. DOI: 10.1021/jp067554u.
- [178] B. Liu, S. Yu, Q. Wang, W. Hu, P. Jing, Y. Liu, W. Jia, Y. Liu, L. Liu, J. Zhang, Hollow mesoporous ceria nanoreactors with enhanced activity and stability for catalytic application, *Chem. Com.*, 49 (2013) 3757-3759. DOI: 10.1039/c3cc40665b.
- [179] J. Zhang, G. Chen, M. Chaker, F. Rosel, D. Ma, Gold nanoparticle decorated ceria nanotubes with significantly high catalytic activity for the reduction of nitrophenol and mechanism study, *Appl. Catal. B. Envir.* 132-133 (2013) 107-115. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.11.030.
- [180] C. Fan, L. Zhang, S. Wang, D. Wang, L. Lu, A. Xu, 2012, Novel CeO<sub>2</sub> yolk-shell structures loaded with tiny gold nanoparticles for superior catalytic reduction of p-nitrophenol, *Nanoscale*, 4 (2012) 6835-6840. DOI: 10.1039/c2nr31713c.
- [181] S. R. Thawarkar, B. Thombare, B. S. Munde, N. D. Khupse, Kinetic investigation for the catalytic reduction of nitrophenol using ionic liquid stabilized gold nanoparticles, *RSC Adv.*, 8 (2018) 38384. DOI:10.1039/c8ra07404f.
- [182] F. Moura, R. Bezerra, C. M. Santos, M. R. Meneghetti, M. G. Angelo, Aqueous-Phase Catalytic Chemical Reduction of p-Nitrophenol Employing Soluble Gold Nanoparticles with Different Shapes, *Catalysts*, 6 (2016) 215. DOI:10.3390/catal6120215
- [183] S. Chairam, W. Konkamdee, r. Parakhun, Starch-supported gold nanoparticles and their use in 4-nitrophenol reduction, *J. Saudi Chem. Soc.*, 21 (2017) 656-663. DOI: 10.1016/j.jscs.2015.11.001.
- [184] O.A. Simakova, E. Smolenseva, M. Estrada, E. V. Murzina, S. Beloshapkin, S. M. Willfor, A. V. Simakov, D. Yu. Murzin, From woody biomass extractives to health-promoting substances: Selective oxidation of the lignan hydroxymatairesinol to oxomatairesinol over Au, Pd, and Au-Pd heterogeneous catalysts, *Journal of Catalysis*, 291 (2012) 95-103. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.04.012.