



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"SÍNTESIS DE COMPÓSITOS MESOPOROSOS DE
Au/SiO₂ Y Au/TiO₂ UTILIZANDO SOLVENTE
EUTÉCTICO PARA APLICACIONES EN CATÁLISIS"**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

**PRESENTA
M.C ANDRÉS GUZMÁN CRUZ**

**DIRECTOR DE TESIS
DRA. MOU PAL
CODIRECTOR DE TESIS
DR. SIVA KUMAR KRISHNAN**

No. de CVU: 862151

Septiembre 2023

© 2023 – Andrés Guzmán Cruz
Derechos Reservados

Agradecimientos

Le agradezco principalmente a mi familia a mi padre, a mi madre y a mi hermano por su apoyo incondicional y consejo que me dieron durante todo el doctorado y la maestría, y que estuvieron ahí durante las noches de desvelo. También les agradezco a mis padres que me ayudaron a seguir estudiando y que sin ellos no hubiera llegado hasta aquí.

También les agradezco a mis asesores de tesis por acogerme como su estudiante y brindarme la oportunidad de trabajar con ellos durante estos cuatro años de doctorado. Agradezco a la Dr. Mou Pal por permitirme ser su estudiante y abrirme las puertas de su laboratorio, por su apoyo incondicional en todo momento, muchas gracias.

Le agradezco al Dr. Siva Kumar krishnan por compartir su conocimiento y experiencias para la preparación de las muestras, su ayuda para la realización de las caracterizaciones y por siempre estar al pendiente del avance del trabajo.

A los miembros del jurado, a la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero de la UNAM por sus aportaciones y observaciones en el presente trabajo, además de un agradecimiento especial por fungir como presidente. Al Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez, a la Dra. Ana Lilia González Ronquillo, al Dr. Enrique Sánchez Mora del IFUAP les agradezco por su apoyo durante estos cuatro años para mejorar este trabajo de tesis y en lo personal como estudiante. A los colaboradores, a la Dra. Ma. De Lourdes Ruiz Peralta, al Dr. Umapada Pal, al Dr. Ulises Salazar Kuri, al Dr. Francisco Paraguay Delgado, al Dr. Armando Ramírez Monroy, a la Q. Patricia Ruiz Gutiérrez por su apoyo en las diferentes caracterizaciones que se hicieron, por permitirme utilizar sus equipos, y siempre estar al pendiente de lo que necesitara muchas gracias.

Amigos y compañeros Ana Cecilia Flores Ortega, Jorge Alberto Polito Lucas, Mauro Barrientos Flores, Emmanuel Antonio Amador Tepox, Edgar Fuente López, Sebastián Camargo Martínez, David Mora Herrera, José Andrés Núñez Ávila que siempre estuvieron en los momentos difíciles, en las horas de estudio y de diversión. Muchas Gracias.

A CONACYT por el apoyo económico brindado durante mis estudios de doctorado (CVU # 862151), a la VIEP-BUAP por su apoyo económico para asistir a los congresos. Por ultimo quiero agradecer al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por abrirme sus puertas

para seguir formándome como profesionalista y por el apoyo brindado para hacer posible este trabajo de tesis.

Índice

Página

Resumen	i
Abstract	iii
Introducción	1
Hipótesis	6
Objetivo General	6
Objetivos particulares	6
Capítulo 1 Fundamentos teóricos	8
1.1 NPs de óxidos metálicos (OMs)	8
1.1.1 Propiedades y características del TiO ₂ y SiO ₂	9
1.1.1.1 Dióxido de titanio (TiO ₂)	9
1.1.1.2 Dióxido de silicio (SiO ₂)	12
1.2 Síntesis hidro/solvotermal para obtener OMs	13
1.3 Solventes eutécticos (DES)	16
1.3.1 Propiedades intrínsecas de los DES	18
1.3.2 Efecto de aditivos en propiedades físicas	19
1.3.3 Aplicaciones de los DES	20
1.4 Propiedades ópticas de las NPs de Au y sus aplicaciones	21
1.5 Métodos químicos para la síntesis de NPs metálicas	22
1.6 Compósitos de NPs metálicas soportadas sobre OMs	24
1.7 Aplicaciones de OMs y compósitos en catálisis y fotocatalisis	26
1.7.1 Catálisis	26
1.7.2 Fotocatálisis	28
1.8 Técnicas de caracterización	29
1.8.1 Difracción de rayos X (DRX)	29
1.8.2 Espectroscopía Raman	31
1.8.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	33
1.8.4 Microscopías electrónicas	34
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	34
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	37
1.8.5 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X	38
1.8.6 Espectroscopía de absorbancia en el UV-Vis	40
1.8.7 Análisis textural (método BET)	46
Volumen total y promedio de diámetro de poro	47
Distribución de tamaño de poro	48
1.8.8 Potencial Zeta	52
Capítulo 2 Metodología experimental y técnicas de caracterización	55
2.1 Síntesis de NPs de TiO ₂ y SiO ₂	55
2.1.1 Preparación de DES	56
2.1.2 Síntesis de NPs de TiO ₂ mediante el método solvotermal	56
Efecto del cosolvente	56
2.1.3 Síntesis de SiO ₂ mediante el método solvotermal	58
Efecto de la temperatura	59

Efecto del cambio de la relación molar de los componentes de DES	59
2.1.4 Incorporación de NPs de Au sobre TiO ₂	60
Variación de la relación molar del agente reductor y de la sal de Au (HAuCl ₄)	61
2.1.5 Incorporación de NPs de Au sobre SiO ₂	62
Variación de la concentración de la sal de Au (HAuCl ₄)	64
2.2 Equipos utilizados para la caracterización de las muestras	64
2.2.1 Difracción de rayos X	64
2.2.2 Espectroscopía Raman	64
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido	65
2.2.4 Microscopía Electrónica de transmisión	65
2.2.5 Espectroscopía UV-Vis	65
2.2.6 Espectroscopía FT-IR	65
2.2.7 Dispersión dinámica de luz/ Potencial Zeta	66
2.2.8 Adsorción-desorción de nitrógeno (método BET)	66
2.2.9 Espectroscopía XPS	66
2.2.10 Diseño experimental para la reducción catalítica de 4-nitrofenol	67
2.2.11 Diseño experimental para la degradación fotocatalítica de Rodamina B (RhB)	68
2.2.11.1 Curva de calibración	68
2.2.11.2 Proceso de fotólisis	69
2.2.11.3 Cinética de adsorción-desorción de la RhB en oscuridad	69
2.2.11.4 Proceso de fotocatálisis	70
Capítulo 3 Resultados y discusiones	71
3.1. Caracterización de TiO ₂	71
3.1.1 DRX	71
3.1.2 Espectroscopía Raman	74
3.1.3 Espectroscopía FT-IR	76
3.1.4 TEM	81
3.1.5 Espectroscopía de reflectancia difusa en el UV-Vis	84
Determinación de la energía Urbach	85
3.1.6 Mediciones BET	87
3.1.7 Medición de potencial Zeta	89
3.1.8 Resultados de actividad fotocatalítica de las NPs de TiO ₂ en la degradación del RhB	90
3.1.9 Mecanismo fotocatalítico	95
3.2 Resultados de caracterización de los compósitos de Au/TiO ₂	97
3.2.1 DRX	97
3.2.2 Espectroscopía Raman	98
3.2.3 Espectroscopía FT-IR	99
3.2.4 Caracterización morfológica por medio de TEM y STEM	101
3.2.5 Caracterización óptica por medio de espectroscopía UV-Vis	106
3.2.6 Caracterización textural de las NPs de TiO ₂ y Au/TiO ₂ por medio de las isotermas de adsorción/desorción	107
3.2.7 Composición elemental de superficie por espectroscopía XPS	110
3.2.8 Actividad catalítica de los compósitos de Au/TiO ₂ en la reducción de 4-NF	112

3.3 Resultados de caracterización de las NPs de SiO ₂	118
3.3.1 Difracción de rayos-X	118
3.3.2 Espectroscopía Raman	118
3.3.3 TEM	119
3.3.4. Caracterización textural de muestras de SiO ₂ por medio de los isotermas de adsorción/desorción	126
3.4. Resultados de los compósitos de Au/SiO ₂	129
3.4.1 DRX	129
3.4.2 Espectroscopía Raman	132
3.4.3 Espectroscopía FT-IR	133
3.4.4 STEM	135
3.4.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	139
3.4.6 Actividad catalítica de los compósitos de Au/SiO ₂ para la reducción de 4-NF	141
Conclusiones	147
Referencias	149
Participación en eventos	164

Índice de Figuras

	Página
Figura 1.1 Estructuras cristalinas de polimorfos de TiO ₂ rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y anatasa (tetragonal).	10
Figura 1.2 Transición de interbandas en un semiconductor (a) banda prohibida directa y (b) banda prohibida indirecta.	11
Figura 1.3 Representación esquemática del mecanismo de diferentes pasos involucrados en la síntesis de OMs por el método solvotermal.	15
Figura 1.4 (a) Representación de la composición de urea y cloruro de colina (ChCl), y (b) diagrama de fases del cloruro de colina y urea.	16
Figura 1.5 Algunas estructuras moleculares de los donadores y de aceptores de enlace de hidrógeno.	18
Figura 1.6 Número de publicaciones conteniendo el concepto “DESs y OMs” durante el año 2003 al 2020 en el Web of Science (hasta la fecha de 22.01.2021).	21
Figura 1.7 Resonancia del plasmón de superficie localizado de las NPs de Au.	22
Figura 1.8 Representación esquemática de la formación de NPs de Au por reducción química.	24
Figura 1.9 Tipos de compósitos (La matriz y la fase dispersa están a escala nanométrica).	25
Figura 1.10 Esquema de un proceso catalítico heterogénea.	27
Figura 1.11 Esquema del mecanismo de reducción de 4-NF a 4-AF utilizando compósitos de MN-OMs como catalizador en presencia de NaBH ₄ .	28
Figura 1.12 Esquema de proceso fotocatalítico.	28
Figura 1.13 Esquema del proceso de difracción de rayos X por la ley de Bragg.	30
Figura 1.14 Espectro Raman de la dispersión anti-stokes, Stokes y Rayleigh.	32
Figura 1.15 Modos de vibración del tipo estiramiento y de balanceo.	34
Figura 1.16 Diagrama esquemático de las señales emitidas por la muestra al interaccionar con el haz de electrones primario.	35
Figura 1.17 Esquema del proceso de emisión de los (a) electrones secundarios, (b) rayos X característicos y (c) los electrones Auger.	36
Figura 1.18 Imágenes de TEM de campo (a) claro y (b) oscuro	38
Figura 1.19 Diagrama esquemático del proceso de fotoemisión de electrones por XPS, (a) interacción de haz de rayos X con electrón de la capa K, (b) fotoionización del átomo por la eyección de un electrón de la capa K y (c) proceso de emisión de un electrón Auger o la emisión de un rayo-X fluorescente.	40
Figura 1.20 Esquema del principio de atenuación.	41
Figura 1.21 Fundamentos de la espectroscopia UV-Vis: Pérdidas por reflexión y dispersión en una solución que está en un recipiente típico de vidrio.	42
Figura 1.22. Reflexión (a) especular y (b) difusa por una superficie lisa y rugosa, respectivamente.	43
Figura 1.23. Trayectoria de luz en el modelo Kubelka-Munk en conjunto con la coordenada de profundidad x.	44
Figura 1.24 Transformada lineal de la de ecuación de BET.	47
Figura 1.25 Esquema de la condensación capilar en el poro, donde se muestra el radio de Kelvin y de poro.	49

Figura 1.26 Gráfica de distribución de tamaño de poro.	52
Figura 1.27 Esquema de definición de potencial Zeta.	53
Figura 2.1 Esquema de síntesis solvotermal asistido por DES para obtener NPs de TiO ₂ mesoporosos.	58
Figura 2.2 Proceso de síntesis de SiO ₂ por el método solvotermal utilizando DES como solvente.	59
Figura 2.3 Proceso de modificación de la superficie de TiO ₂ y depósito de las NPs de Au.	61
Figura 2.4 (a) Proceso de modificación de la superficie de SiO ₂ y (b) el depósito de las NPs de Au.	63
Figura 2.5 Curva de calibración estándar de RhB.	69
Figura 3.1 (a) Espectro de DRX de las NPs de TiO ₂ obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol en el <i>reline</i> y (b) acercamiento al pico de difracción principal del plano (101), donde la línea punteada corresponde a la posición del TiO ₂ estándar de la ficha JCPDS#21-1272.	72
Figura 3.2 (a) Red de enlaces de hidrógeno de ChCl y urea (<i>reline</i> puro) y (b) efecto de expansión en la red <i>reline</i> por el 2-propanol.	74
Figura. 3.3 Espectro Raman de NPs de TiO ₂ obtenidas a diferentes % en peso de 2-propanol. El recuadro insertado en la figura es la vista ampliada del modo activo E _g a 143 cm ⁻¹ .	76
Figura 3.4 Espectros FT-IR de (a) urea, (b) ChCl y (c) mezcla de urea-ChCl (relación molar 2:1) para formar el solvente eutectico, <i>reline</i> .	77
Figura 3.5 Espectros FT-IR de DES con diferentes % en peso de 2-propanol (0, 10, 20 y 50%).	79
Figura 3.6 Espectros FT-IR ampliados de los DES con diferentes % en peso de 2-propanol (0, 10, 20 y 50%).	80
Figura 3.7 Espectros de FT-IR del <i>reline</i> y de las NPs de TiO ₂ (sin tratamiento térmico) después de 5 y 10 ciclos de lavado.	81
Figura 3.8 Imágenes de TEM de las NPs de TiO ₂ obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20% y (e) 50%.	82
Figura 3.9 Histogramas de distribución de tamaños de partícula de TiO ₂ obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20% y (e) 50%. Los símbolos ϕ y σ representan tamaño promedio y desvío estándar, respectivamente.	83
Figura 3.10 Ilustración esquemática de la red de enlaces de hidrógeno en el ChCl-urea DES y el efecto del % en peso de 2-propanol en el arreglo la disposición molecular de la estructura <i>reline</i> mediante la compactación ($\leq 20\%$ en peso) o expansión (50% en peso) del clúster.	84
Figura 3.11 (a) Espectros de absorción UV-Vis de las muestras de TiO ₂ con diferentes % en peso de 2-propanol, y (b) gráfica de Kubelka-Munk para estimar su brecha de banda prohibida.	85
Figura 3.12 Esquema de la localización de la cola de Urbach dentro de la brecha de la banda prohibida por los defectos cristalinos.	86
Figura 3.13 Gráficas de $\ln[F(R_{\infty})]$ vs $h\nu$ para la estimación de la U_E . El recíproco de la pendiente del ajuste lineal da el valor de la U_E .	87

Figura 3.14 (a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y (b) distribución de tamaño de poro de las muestras de TiO ₂ obtenidas a diferentes % en peso de 2-propanol de 0, 5, 10, 20 y 50%.	89
Figura 3.15 Espectros de absorción UV-Vis dependiente del tiempo de RhB después de agregar el catalizador de TiO ₂ con diferentes % en peso de 2-propanol: (a) T0, (b) T5, (c) T10, (d) T20 y (e) T50.	91
Figura 3.16 (a) Gráficas de cinética de fotodegradación de la solución acuosa de RhB bajo radiación UV, y (b) gráfica de $\ln (C_0/C)$ vs tiempo de la reacción fotocatalítica de RhB utilizando TiO ₂ como catalizador preparado con diferentes % en peso de 2-propanol. El recuadro en (b) muestra el cambio de color de la solución de RhB catalizada por las NPs de TiO ₂ (muestra T10) después de la radiación UV.	93
Figura 3.17 (a) Gráfica de cinética de fotodegradación de la solución acuosa de RhB en presencia de reactivos trampa usando la muestra T10 como fotocatalizador y (b) gráfica de $\ln (C_0/C)$ vs tiempo de la fotodegradación de la RhB sobre T10 para determinar la constante de rapidez k' .	95
Figura 3.18 Formación de radicales activos por irradiación UV del catalizador de TiO ₂ y posible mecanismo de degradación del colorante RhB.	96
Figura 3.19 Patrón de DRX del TiO ₂ puro y de los compósitos TA2, TA20 y TA40.	97
Figura 3.20 Espectros Raman de las NPs de TiO ₂ y de los compósitos de Au/TiO ₂ . La imagen insertada muestra la amplificación del modo vibracional E _g de las muestras.	99
Figura 3.21 (a) Espectros FT-IR del TiO ₂ puro y de los compósitos TA2, TA20 y TA40. (b) Espectro FTIR del citrato de sodio, (c) ampliación del espectro FTIR de los modos de vibración C-O- de los compósitos, (d) y (e) interacción de las NPs de Au con el TiO ₂ a través del grupo carboxilo.	100
Figura 3.22 Imágenes de TEM de (a-c) NPs de TiO ₂ , y los compósitos de (d) TA2, (e) TA20 y (f) TA40. Imágenes de alta resolución de las muestras (g) TA2, (h) TA20 y (i) TA40.	102
Figura 3.23 Histogramas de distribución del tamaño de partículas de Au en las muestras TA2, TA20 y TA40.	103
Figura 3.24 Imágenes de STEM y sus correspondientes imágenes de mapeo de EDS de los compósitos de Au/TiO ₂ : a, b) TA2, c, d) TA20 y e, f) TA40.	104
Figura 3.25 Espectro representativo EDS del compósito Au/TiO ₂ obtenido con una relación molar de citrato/Au ³⁺ de 40:1 (TA40).	105
Figura 3.26 (a) Espectros de absorción por reflectancia difusa UV-Vis del TiO ₂ puro y de los compósitos de Au/TiO ₂ y (b) gráficas de Kubelka-Munk $[F(R_\infty) \cdot h\nu]^{1/2}$ vs $h\nu$ para determinar los valores de E _g asociados con la transición indirecta.	107
Figura 3.27 (a) Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ y (b) la distribución de tamaño de poro de las NPs de TiO ₂ puro y de los compósitos TA2, TA20 y TA40.	109
Figura 3.28 Espectros XPS de alta resolución para los picos de (a) Ti 2p, (b) O 1s y (c) Au 4f.	111

Figura 3.29 Espectros de absorción UV-Vis de 4-NF que contiene NaBH_4 sin catalizadores a 0 min y después de 24 h.	113
Figura 3.30 (a) Espectros de absorbancia UV-Vis de 4-NF antes y después de agregar NaBH_4 sin catalizador. (b-e) reducción progresiva de 4-NF en presencia de NaBH_4 después de agregar los catalizadores: (b) NPs de TiO_2 , (c) TA2, (d) TA20 y (e) TA40. (f) Gráficas de cinética de reacción para la reducción de 4-NF.	115
Figura 3.31 Espectro de absorbancia de la solución acuosa de 4-NF en presencia del NaBH_4 después de la adición de TiO_2 como catalizador y usando H_2O_2 que funciona como una trampa de electrones.	116
Figura 3.32 Mecanismo propuesto para la reducción catalítica de 4-NF utilizando NaBH_4 en presencia de Au/TiO_2 como catalizador.	117
Figura 3.33 (a) Porcentaje de reducción de 4-NF e (b) imágenes TEM del catalizador TA40 después de cinco ciclos de reutilización.	118
Figura 3.34 (a) Patrón de DRX y (b) espectro Raman de SiO_2 .	119
Figura 3.35 Imágenes de TEM de SiO_2 obtenidas con diferentes relaciones molares de urea:ChCl (a) 2:1 (S33), (b) 1.5:1 (S40), (c) 1:1 (S50), (d) 1:1.1 (S52), (e) 1:1.25 (S55) y (f) 1:1.5 (S60).	120
Figura 3.36 Histogramas de tamaño de partícula del SiO_2 obtenidos con diferentes relaciones molares de urea : ChCl (a) 2:1 (S33), (b) 1.5:1 (S40), (c) 1:1 (S50), (d) (1:1.1) S52, (e) 1:1.25 (S55) y (f) (1:1.5) S60.	121
Figura 3.37 Variación del tamaño de partícula de SiO_2 en función de la relación molar de la urea y ChCl.	121
Figura 3.38 Esquema propuesto de enlaces de hidrógeno formados entre urea y ChCl con una relación molar (a) 2:1 y (b) 1:1.5 (contracción de la red formada entre la urea y el ChCl).	122
Figura 3.39 Imágenes TEM de las NPs de SiO_2 obtenido con diferentes temperaturas solvotermales: (a) 180°C , (b) 150°C , (c) 120°C y (d) 100°C .	123
Figura 3.40 Histogramas de tamaño de partícula de SiO_2 obtenido con diferentes temperaturas solvotermales: (a) 180°C , (b) 150°C , (c) 120°C y (d) 100°C .	124
Figura 3.41 Esquema de la red formada entre la urea y el ChCl en una relación molar (2:1).	125
Figura 3.42 Esquemas de las posibles estructuras formadas entre la urea y el ChCl (a) 100°C y (b) 180°C (expansión de la red).	126
Figura 3.43 (a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y (b) las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de las muestras de SiO_2 obtenidas con diferentes relaciones molares de urea y ChCl. (c) Ampliación de los lazos de histéresis de las isotermas de ads-des de N_2 .	127
Figura 3.44 (a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y (b) las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de las muestras de SiO_2 obtenidas con diferentes temperaturas solvotermales. (c) Ampliación de los lazos de histéresis de la isoterma de ads-des de N_2 .	128
Figura 3.45 Patrón de difracción de rayos X de las NPs de SiO_2 y de los compósitos de Au/SiO_2 obtenidos con diferentes concentraciones de HAuCl_4 .	131
Figura 3.46 Espectro Raman de las NPs de SiO_2 y Au/SiO_2 obtenidas con diferentes concentraciones de HAuCl_4 .	132

Figura 3.47 Espectros de FT-IR de SiO ₂ puro, SiO ₂ con su superficie modificada con los grupos funcionales -NH ₂ , y de los nanocompuestos de Au/SiO ₂ con diferentes concentraciones molares de HAuCl ₄ (0.1 mM a 10mM).	134
Figura 3.48 Ampliación del modo de vibración (a) Si-O-Si en 1226 y 1058 cm ⁻¹ y (b) del enlace Au-O en 667 cm ⁻¹ .	135
Figura 3.49 Imágenes de STEM de los compósitos de Au/SiO ₂ obtenido con diferentes concentraciones molares de HAuCl ₄ (a) 0.1 mM, (b) 0.25 mM, (c) 1 mM, (d) 2.5 mM, (e) 5 Mm y (f) 10 mM.	136
Figura 3.50 Histogramas de distribución del tamaño de partículas de Au en las muestras (a) SA0.1, (b) SA0.25, (c) SA1, (d) SA2.5, (e) SA5 y (f) SA10.	137
Figura 3.51 Imágenes de STEM y sus correspondientes imágenes de mapeo de EDS de los compósitos de Au/TiO ₂ : a, b) SA0.1, c, d) SA0.25, e, f) SA1, g, h) SA2.5, i, j) SA5 y k, l) SA10.	138
Figura 3.52 Espectros representativos de EDS de los compósitos de Au/SiO ₂ obtenidos con diferentes concentraciones de HAuCl ₄ (a) 0.1 mM (SA0.1) y (b) 10 mM (SA10).	139
Figura 3.53 Espectros de absorción por reflectancia difusa UV-Vis de los compósitos de Au/SiO ₂ obtenidos con diferentes concentraciones de HAuCl ₄ . (b) Gráficas de Kubelka-Munk $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^2$ vs $h\nu$ para determinar el valor de E _g asociado con la transición directa del SiO ₂ .	141
Figura 3.54 Espectro de absorción del 4-NF en presencia del NaBH ₄ después de agregar el catalizador (a) SiO ₂ NPs, (b) SA0.1, (c) SA0.25, (d) SA1, (e) SA2.5, (f) SA5 y (g) SA10.	143
Figura 3.55 Gráficas de (a) cinética de reacción and (b) $\ln(C_0/C)$ vs tiempo de reacción de la reducción de 4-NF de los catalizadores de SiO ₂ y Au/SiO ₂ obtenido con diferentes concentraciones de HAuCl ₄ .	145
Figura. 3.56 (a)-(d) Espectro de absorbancia de UV-Vis en funcion del tiempo para la reducción de 4-NF en presencia del NaBH ₄ después de agregar el catalizador SA2.5 reutilizado, y (e) gráfica de eficiencia catalítica del SA2.5 en la reducción de 4-NF.	146

Índice de Tablas

	Página
Tabla 1.1. Datos de las estructuras cristalinas de las fases de TiO ₂ .	10
Tabla 1.2 Formulas generales de las diferentes clasificaciones de los DES.	17
Tabla 1.3 Calculo de los radios promedio de poro y de Kelvin	50
Tabla 2.1 Cantidades en peso de <i>reline</i> y 2-propanol usadas para la síntesis de TiO ₂ .	57
Tabla 2.2 Temperaturas requeridas para mantener la fase líquida de las diferentes relaciones molares de urea y ChCl para preparar el solvente <i>reline</i> .	60
Tabla 3.1 Resumen de los parámetros microestructurales de las muestras de TiO ₂ obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol.	73
Tabla 3.2 Posición de las bandas y sus correspondientes modos de vibración de la urea, ChCl y DES <i>reline</i> determinados por los espectros de FT-IR.	78
Tabla 3.3 Área superficial específica, promedio de diámetro de poro y volumen de poro de muestras de TiO ₂ .	89
Tabla 3.4 Valores de potencial Zeta de las muestras de TiO ₂ obtenida a diferentes % en peso de 2-propanol y su respectivo pH a temperatura ambiente.	90
Tabla 3.5 Valores de las constantes de rapidez de las muestras de TiO ₂ obtenidas a diferentes % en peso de 2-propanol.	92
Tabla 3.6 Posición de bandas características y modos de vibración del TiO ₂ y de los compósitos de Au/TiO ₂ .	98
Tabla 3.7 Cuantificación elemental por análisis EDS.	106
Tabla 3.8 Parámetros de textura de TiO ₂ y de los compósitos de Au/TiO ₂ obtenidos con diferentes relaciones molares de citrato/Au ³⁺ .	110
Tabla 3.9 Cuantificación elemental por análisis de XPS.	112
Tabla 3.10. Parámetro de textura de SiO ₂ obtenido con diferentes relaciones molares y temperaturas solvotermales.	129
Tabla 3.11 Tamaño de cristalito de NPs de Au.	131
Tabla 3.12 Cuantificación elemental por análisis EDS.	139
Tabla 3.13 Valores de las constantes de rapidez de las muestras de SiO ₂ y Au/SiO ₂ obtenidas con diferentes concentraciones de HAuCl ₄ .	144

Resumen

En esta tesis se presenta un método de síntesis novedoso y amigable con el medio ambiente para obtener nanopartículas (NPs) de dióxido de titanio (TiO_2) y de silicio (SiO_2) a través del método solvotermal utilizando un solvente eutéctico (DES) formado por cloruro de colina y urea, que permitió tener un mejor control sobre el tamaño de partícula y área superficial. Las NPs de TiO_2 puro con diferentes tamaños (~ 13 a 20 nm) se sintetizaron utilizando DES con diferentes cantidades de 2-propanol como cosolvente (0, 5, 10, 20 y 50% en peso). Por otro lado, las NPs de SiO_2 con diferentes tamaños de partícula (~ 10 a 17 nm) fueron obtenidas variando la temperatura solvotermal y desviando el punto eutéctico incrementando la cantidad de cloruro de colina (ChCl) del 33% (2:1) al 60% (1:1.5) entre la urea:ChCl, respectivamente.

Los óxidos metálicos (OMs) se utilizaron como soportes para la fabricación de los compósitos de Au/MO_2 ($\text{M}=\text{Ti}$ o Si), la superficie del TiO_2 y SiO_2 fue modificada introduciendo grupos funcionales provenientes del citrato de sodio y 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), respectivamente. La formación de los compósitos de Au/MO_2 se llevó a cabo por la reducción de los iones de oro (Au) sobre los OMs utilizando un agente reductor, donde el tamaño y dispersión de las NPs de Au fueron controlados variando la relación molar entre el reductor y la sal de Au .

Las propiedades estructurales, ópticas, texturales y morfológicas de las NPs del TiO_2 , SiO_2 y los nanocompuestos de Au/TiO_2 y Au/SiO_2 se caracterizaron detalladamente mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, espectroscopía de transmisión de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de absorción en el UV-Vis, potencial Zeta, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. (XPS) y análisis de área de superficie mediante las isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

Los catalizadores de NPs de TiO_2 puros fueron estudiados para la actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B (RhB), donde la muestra obtenida con 10% en peso de 2-propanol mostró la mejor actividad fotocatalítica en la reducción de RhB, lo que se atribuye al efecto combinado de los estados de la cola de Urbach, área de superficie específica, tamaño de partícula y energía de banda prohibida de las NP de TiO_2 . Mediante el experimento de captura de radicales libres, se confirmó que los hidroxilos son las principales especies para la fotodegradación de la RhB. Finalmente, los compósitos de Au/TiO_2 y Au/SiO_2 , fueron utilizados como catalizadores soportados en la reducción del 4-nitrofenol (4-NF). El catalizador de Au/TiO_2 con un tamaño de NPs de Au más pequeño (9 nm) y buena dispersión mostro una mejor actividad catalítica con una constante de rapidez $k' = 6.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, una excelente estabilidad y reciclabilidad después de cinco ciclos sucesivos del proceso catalítico. En el caso de los catalizadores de Au/SiO_2 , se observó mejor rendimiento catalítico en la degradación de 4-NF con $k' = 7.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y buena reciclaje en la muestra que tiene un tamaño de partícula de Au de 9.4 nm. Este método de síntesis solvothermal asistida por DES permitirá futuros desarrollos en la síntesis a baja temperatura de OMs nanoestructurados, nanocompuestos de OMs soportados por NPs metálicas, facilitando su fabricación a gran escala utilizando solventes ecológicos, económicos y no tóxicos.

Abstract

This thesis presents a novel and eco-friendly synthesis method to obtain titanium dioxide (TiO_2) and silicon (SiO_2) nanoparticles (NPs) through solvothermal method using a eutectic solvent (DES) formed by choline chloride and urea, which allowed a better control over the particle size and surface area. Pristine TiO_2 NPs of different sizes (~ 13 to 20 nm) were obtained using DES containing varied amounts of 2-propanol as cosolvent (0, 5, 10, 20 and 50 wt%). On the other hand, SiO_2 NPs with different particle sizes (~ 10 to 17 nm) were obtained by changing the solvothermal temperature and shifting the eutectic point by increasing the amount of choline chloride (ChCl) from 33%. (2:1) to 60% (1:1.5) between urea:ChCl, respectively.

Metal oxides (MOs) were used as supports for the preparation of Au/MO_2 ($\text{M}=\text{Ti}$ or Si) composites. The surface of TiO_2 and SiO_2 was functionalized by introducing carboxyl and amine groups using trisodium citrate and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), respectively. The formation of the Au/MO_2 composites was carried out by the chemical reduction of gold ions (Au) onto OMs using a reducing agent, where the size and dispersion of Au NPs were controlled by changing the molar ratio of the reductant and the gold salt.

The structural, optical, textural and morphological properties of TiO_2 , SiO_2 , Au/TiO_2 and Au/SiO_2 composites were characterized in detail using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), UV-Vis Absorbance Spectroscopy, Zeta Potential, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and N_2 adsorption-desorption isotherms analysis.

Pure TiO_2 catalysts were studied for the photocatalytic activity in the degradation of rhodamine B (RhB), where the sample obtained with 10 %wt. of 2-propanol showed the best photocatalytic activity. This was attributed to the combined effect of Urbach tail states, specific surface area, particle size, and bandgap energy of TiO_2 NPs. Radical trapping

experiments with scavengers revealed that hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot$) are primarily responsible for RhB decomposition. Finally, Au/TiO_2 and Au/SiO_2 composites were used as supported catalysts in the reduction of 4-nitrophenol (4-NF). The Au/TiO_2 catalyst with smaller Au NPs size (9 nm) and good dispersion exhibited a highest catalytic activity with rate constant, $k' = 6.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, excellent stability and recyclability after five successive cycles of the catalytic process. In the case of Au/SiO_2 catalysts, the best catalytic performance was observed for the sample that has an Au particle size of 9.4 nm $k' = 7.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and excellent recyclability. This DES-assisted solvothermal synthesis will allow future developments in the low-temperature synthesis of nanostructured MOs, composites of metal/MOs, facilitating their large-scale fabrication using ecological, inexpensive, and non-toxic solvents.

Introducción

En los últimos años, se ha incrementado considerablemente el estudio de la eliminación o degradación de compuestos orgánicos como colorantes y compuestos fenólicos que provienen de la industria textil, del papel, cosmética, farmacéutica, etc.¹ y que son vertidos indiscriminadamente en agua, presentando un riesgo a la salud y al medio ambiente. Los métodos convencionales de tratamientos de aguas residuales como la adsorción, la coagulación y la separación por membrana, tienen altos costos operativos e incluso generan subproductos tóxicos, además de no ser muy efectivos en eliminar por completo los compuestos orgánicos.² Por lo tanto se han explorado métodos alternativos como son las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO), que se caracterizan por la posibilidad de mineralizar las sustancias contaminantes sin generar subproductos tóxicos.³ Dentro de esta categoría, la fotocatálisis heterogénea es una tecnología prometedora para la degradación de aguas contaminadas, que se basa en la generación de radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$), los cuales se forman a partir de los pares electrón – hueco que son creados por la absorción de luz por el catalizador. Donde los $\text{OH}\cdot$ son especies que poseen un potencial de oxidación de 2.80 V (25°C) altamente reactivas capaces de destruir contaminantes mediante reacciones de oxidación.⁴ También se han explorado tecnologías químicas como la catálisis heterogénea, la cual consiste en romper los enlaces químicos de una sustancia a través de un catalizador y formar nuevos enlaces durante el proceso catalítico, para obtener una sustancia no tóxica sin que el catalizador presente un cambio químico permanente.⁵ Para ser usados como catalizadores, los OM's y metales nobles son los más adecuados debido a su estabilidad térmica y química, y resistente a la fotooxidación.

En este contexto, la síntesis de NPs de metales nobles (MN) ha presentado mucha atención debido a sus propiedades físicas y químicas inusuales en comparación con los metales en bulto y sus importantes aplicaciones en catálisis.⁶ A partir de que, Hatura y colaboradores descubrieron que las NPs de Au presentan una actividad catalítica extremadamente alta para la oxidación de CO ,⁷ se ha llevado a una intensa investigación sobre la catálisis de NPs de Au para revelar su alta actividad catalítica para muchas reacciones químicas como la

oxidación de CO a baja temperatura, selectiva de propeno, de glicol en fase líquida⁸ y otras reacciones catalíticas y fotocatalíticas.^{9–12} Por otro lado, también se ha encontrado que las NPs de Au son muy activas para una serie de reacciones de reducción.^{13–15} Entre estas se encuentra la reducción catalítica de 4-NF en presencia de NaBH₄ que se utiliza con frecuencia para comprobar la actividad catalítica de las NPs de Au.¹⁶ Sin embargo, las NPs de Au debido a su alta energía superficial, tienden a agregarse reduciendo su área superficial y su actividad catalítica, además presentan dificultad en recuperación y reutilización en los procesos.^{17–19} Por lo tanto, las NPs de Au usualmente se depositan sobre un soporte formando un compuesto, el cual además de prevenir la agregación de las NPs y la disminución de su actividad catalítica, reduce el costo de síntesis.

Los materiales compósitos formados por el acoplamiento de NPs de MN sobre soportes de OMs (p. ej., SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, Fe₂O₃ y Fe₃O₄, etc.)^{20–24} han mostrado una mejora sinérgica en las propiedades catalíticas y fotocatalíticas en comparación con sus componentes individuales. De manera general, los materiales compósitos son estructuras formadas por uno o más materiales, los cuales presentan diferentes propiedades químicas, físicas y mecánicas que el de sus componentes individuales.²⁵ Por lo tanto, para facilitar la recuperación del catalizador, las NPs de Au generalmente se dispersan en matrices sólidas utilizando varios materiales como matrices de soporte, incluidos nanotubos de carbono, sílice, titania, ceria y alúmina.^{26–28} Muy recientemente, Wu y colaboradores informaron de la síntesis de NPs de Au estables utilizando materiales naturales como el tanino o el colágeno.¹⁶ En todos estos casos, el punto más intrigante es el efecto del tamaño de partícula de Au sobre la actividad catalítica. Debido a su estabilidad térmica y química, no toxicidad y costo relativamente bajo, el TiO₂ sigue siendo uno de los candidatos favorables como soporte para NPs metálicas.

En la mayoría de los casos, los nanocristales metálicos se anclaron en las superficies del óxido metálico como "islas" para producir heterointerfaces donde la actividad catalítica depende del tamaño y densidad de los nanocristales metálicos.^{29–32} Las partículas de metal deben dispersarse uniformemente sobre los soportes para evitar la agregación entre partículas muy próximas y para mantener las áreas de contacto entre el metal y el soporte. Se han desarrollado numerosos procesos para la dispersión efectiva de NPs metálicas sobre soporte

de OMs.^{33,34} En este sentido, los materiales, como el TiO₂ y SiO₂ con mesoporos con alta área superficial y tamaño de poros sintonizables suelen volverse imprescindibles. Estos materiales poseen áreas superficiales específicas altas, tamaños de poro regulares y ajustables, grandes volúmenes de poro, así como estructuras estables e interconectadas con superficie activa para una fácil modificación o funcionalización, cumpliendo los requisitos como adsorbentes y/o catalizadores prometedores.³⁵

El TiO₂ es particularmente interesante debido a que no es tóxico, tiene alta estabilidad química, bajo costo de producción y adecuadas propiedades ópticas y electrónicas.^{36,37} La actividad fotocatalítica del TiO₂ puede ser fácilmente optimizada controlando el tamaño, geometría, concentración de sitios de vacantes de oxígeno en la superficie³⁸ y la fase cristalina del material.³⁹ Además, la formación de TiO₂ mesoporoso con tamaño de poro ajustable también pueden proporcionar grandes relaciones de superficie-volumen, abundancia de vacancias de oxígeno o defectos en la superficie, los cuales sirven como sitios activos para mejorar aún más la actividad catalítica.⁴⁰ Sin embargo el TiO₂ está limitado por el alto valor de su banda prohibida, el cual, se localiza en la región ultravioleta (<4% del espectro de la luz solar), además de su alta tasa de recombinación de portadores de carga ($e^- - h^+$) que disminuye su actividad fotocatalítica.^{41,42} Por lo tanto, soportar NPs de MN (Au, Ag, Cu, Pt, Pd, etc.) sobre los OMs ha sido propuesta para que estas actúen como una trampa de electrones que disminuyan la tasa de recombinación de portadores de carga ($e^- - h^+$), y mejorar el rendimiento de la reacción catalítica.^{41,43-47} Por otro lado, el SiO₂ mesoporoso también se aplica ampliamente como material de soporte eficaz, ya que tiene propiedades muy deseables como alta estabilidad, fácil control del diámetro de los poros, bajo costo y capaz de cargar/soportar NPs metálicas dentro de los poros con una buena dispersión.³⁵

Se han desarrollado una gran variedad de metodos de síntesis como la técnica sol-gel,⁴⁸ crecimiento asistido por microondas,⁴⁹ química humeda,⁵⁰ método solvothermal e hidrotermal,⁵¹ para obtener OMs como TiO₂, SiO₂, and CeO₂ etc. El método solvothermal se considera como una técnica más versátil y prometedora para la síntesis de OMs, la cual ofrece un excelente control en el tamaño y morfología. Normalmente, la reacción solvothermal toma

lugar a altas presiones, por encima del punto de ebullición del solvente (por ejemplo, etilenglicol, etilendiamina, 2-propanol o polietilenglicol, etc.).⁵² Este tipo de reacción a alta temperatura genera una alta presión autógena dentro del reactor, lo que permite la disolución de los reactivos y la cristalización de los productos. Recientemente, los solventes eutécticos profundos (DES por sus siglas en inglés) han surgido como solventes amigables con el medio ambiente y estos solventes han sido ampliamente utilizados en varios campos, incluidos la electroquímica, el almacenamiento de energía, la catálisis y la síntesis de materiales.⁵³ Por lo tanto, emplear estos DES en la síntesis solvotermal podría ser un enfoque significativo para la síntesis escalable de nanoestructuras de OMs con un excelente control de tamaño y morfología.

Los DES son una clase única de disolventes de baja temperatura, que suelen estar formados por una mezcla eutéctica que consta de sales de amonio cuaternario como aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA, por sus siglas en inglés) y especies neutras como donantes de enlaces de hidrógeno (HBD, por sus siglas en inglés) con puntos de fusión por debajo de sus constituyentes individuales.⁵⁴ Los DES poseen una alta estabilidad química y térmica, biodegradabilidad, tienen baja presión de vapor, no tóxicos y bajo costo de fabricación.^{55,56} Tales ventajas únicas y la extensa estructura de enlaces de hidrógeno en estado líquido los convierte en un medio fascinante, que cumple una doble función: como solvente eficiente y plantilla para la síntesis de nanomateriales.^{57,58} Recientemente, se ha explorado el método solvotermal asistido por DES para sintetizar una variedad de OMs como SiO₂,⁵⁹ CeO₂,⁶⁰ y TiO₂,^{61,62} V₂O₅.⁶³ etc., donde la morfología de las nanoestructuras se puede adaptar fácilmente variando el contenido de agua (utilizado como cosolvente) o la temperatura de reacción. Como ejemplo, Lee y colaboradores demostraron la síntesis hidrotermal de SiO₂ mesoporoso con un tamaño de poro ajustable usando DES basado en cloruro de colina y urea (relación molar 2:1), lo cual fue utilizado como catalizador para la reacción de deshidrogenación del ácido fórmico.⁵⁹ Además, en trabajos recientes se ha reportado la síntesis de NPs de TiO₂ mediante la utilización de DES con diferentes morfologías y diferentes fases cristalinas bajo condiciones de reacción moderadas que exhiben un rendimiento fotocatalítico superior.^{61,62,64} En este contexto, la eliminación de contaminantes en el cuerpo del agua es un tema de prioridad nacional e internacional ya que no solo se afecta el ecosistema acuático sino limita el abastecimiento del agua para los individuos, agriculturas y desarrollo de diferentes

actividades económicas. El compuesto aromático 4-nitrofenol (4-NF) es un residuo industrial peligroso y no biodegradable, utilizado en la síntesis de plaguicidas, para la fabricación de fármacos analgésicos y antipiréticos. Su liberación en los cuerpos de agua indudablemente afectan directamente al medio acuático, además presenta un riesgo a la salud debido a su toxicidad y por tener propiedad mutagénico para los humanos y otros organismos vivos.⁶⁵ La combinación de su estado no biodegradable y las peligrosas implicaciones para los humanos y el medio ambiente han hecho que el 4-NF esté registrado en la lista de contaminantes de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.⁶⁶ En consecuencia, la conversión de 4-NF a un compuesto benigno como 4-aminofenol (4-AF), se considera un gran remedio para erradicar la contaminación ambiental.

En este trabajo se presenta la síntesis de TiO_2 y SiO_2 por el método solvotermal utilizando el DES formado por cloruro de colina y urea. Se prepararon diferentes muestras de TiO_2 variando la cantidad de 2-propanol como cosolvente (0 a 50 % en peso) en el DES para estudiar el efecto de este sobre las propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y fotocatalíticas del TiO_2 . También se sintetizaron diferentes muestras de SiO_2 explorando dos parámetros de síntesis para controlar la porosidad de las muestras: i) primero se varió la relación molar de la urea:ChCl desviándose del punto eutéctico fijando la temperatura de reacción, y ii) se varió la temperatura de reacción solvotermal en el rango de 100 a 180°C manteniendo fija la relación molar de la urea:ChCl (2:1). Para sintetizar los compósitos de Au/ MO_2 , se siguió el método de reducción química o de Turkevich, utilizando una sal precursora de Au y un reductor. En el caso de TiO_2 se utilizó citrato de sodio para modificar la superficie introduciendo grupos funcionales carboxilos y como agente reductor; además se prepararon diferentes compósitos de Au/ TiO_2 incrementando la cantidad de citrato de sodio para controlar el tamaño y la dispersión de las NPs de Au depositadas sobre el TiO_2 . En el caso del SiO_2 se utilizó APTES para modificar la superficie introduciendo grupos funcionales aminos ($-\text{NH}_2$) y el NaBH_4 como agente reductor. De igual manera se prepararon diferentes compósitos de Au/ SiO_2 variando la cantidad de sal de Au para controlar el tamaño y dispersión de las NPs de Au. Las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, superficiales y de composición de las diferentes muestras fueron estudiadas por diferentes técnicas de caracterización como difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía Raman,

microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM, respectivamente), espectroscopia de absorbancia en el UV-Vis, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (XPS), isothermas de adsorción-desorción y el potencial Zeta. Finalmente, la actividad fotocatalítica de las muestras de TiO_2 fueron evaluadas por una prueba de mineralización fotocatalítica del colorante Rodamina B bajo radiación UV. La actividad catalítica de los compósitos de Au/TiO_2 y Au/SiO_2 fueron evaluados en la reducción catalítica de 4-nitrofenol.

Hipótesis

Mediante la modificación de las propiedades intrínsecas de los DES es posible controlar la morfología, tamaño de partícula y área superficial de los OMs (TiO_2 y SiO_2). Además, es posible depositar NPs de Au sobre los OMs mediante el método de reducción química, controlando el tamaño y dispersión utilizando diferentes relaciones molares entre el precursor de Au y el reductor para potenciar la actividad catalítica de los compósitos de Au/MO_2 ($\text{M}=\text{Ti, Si}$) y fotocatalítica del TiO_2 .

Objetivo General

Sintetizar OMs mesoporosos por el método solvotermal utilizando el DES (*reline*), depositarles NPs de Au para obtener compósitos de Au/TiO_2 y Au/SiO_2 e investigar sus propiedades fisicoquímicas, texturales y ópticas para su aplicación en catálisis y fotocátalisis.

Objetivos particulares

- 1) Optimizar las condiciones de síntesis del método solvotermal para controlar el tamaño de partícula y área superficial del TiO_2 y SiO_2
- 2) Sintetizar los compósitos de Au/TiO_2 y Au/SiO_2 , controlando el tamaño de partícula y dispersión del Au usando diferentes relaciones molares entre la sal de Au y el reductor.
- 3) Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, de composición, ópticas y área superficial de Au/MO_2 y del MO_2 utilizando difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), Microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva

de rayos-X (EDS), Microscopia electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS), medición de porosidad y área superficial (BET), espectroscopia de absorbanza en el UV-Vis.

- 4) Estudiar la formación de vacancias de oxígeno en la superficie del TiO_2 y SiO_2 además de investigar la interacción de estos y las NPs de Au.
- 5) Estudiar propiedades catalíticas de los compósitos de Au/MO_2 para la reducción de 4-NF y fotocatalíticas del TiO_2 para la mineralización de la RhB.
- 6) Estudiar el efecto sobre la eficiencia fotocatalítica de las NPs de TiO_2 al variar el % en peso del cosolvente (2-propanol), y catalítica de los compósitos de Au/MO_2 al variar tamaño, concentración y dispersión de las NPs de Au.

Capítulo 1

Fundamento teórico

1.1 NPs de óxidos metálicos (OMs)

Las NPs son aquellos materiales que tiene al menos una dimensión en escala nanométrica (~1-100 nm), los cuales en función de su tamaño exhiben propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y eléctricas muy diferentes a sus homólogos en bulto que tienen la misma composición química. Estas propiedades se relacionan con la gran área superficial y un mayor número de átomos en la superficie.^{19,67,68} En general, las NPs dependiendo de sus dimensiones de confinamiento se pueden clasificar en tres diferentes tipos: materiales de dos dimensiones (2D), una (1D) y cero (0D), es decir, tienen una, dos y tres de sus dimensiones en escala nanométrica, respectivamente.¹⁹

Los OMs son materiales ampliamente estudiados, debido a que presentan una gran variedad de propiedades físicas y químicas que pueden ser usados en diferentes campos como catálisis y fotocatalisis heterogénea,⁶⁹⁻⁷¹ conversión y almacenamiento de energía,^{72,73} sensores,^{74,75} biomedicina,⁷⁶ etc. En general, una variedad de OMs binarios tales como CeO_2 ,⁷⁷ ZrO_2 , TiO_2 ,⁷⁸ Fe_2O_3 ,⁷⁹ Al_2O_3 ,⁸⁰ SiO_2 ,⁷⁹ ZnO ⁸¹ y MgO ,⁸² se sintetizaron y utilizaron para una amplia gama de aplicaciones. Estos tipos de OMs tienen una gran variedad de propiedades y características, ya que presentan diferentes fases cristalinas, exhiben sitios activos, sintonizable área superficial y porosidad, y un amplio valor de brecha energética (oscila entre 0.9 eV a 4 eV para OMs semiconductores y arriba de 4 eV para OMs aislantes),⁸³ además de tener una estabilidad térmica y química, buena movilidad de portadores de carga y baja o nula toxicidad.

Debido a esta gran variedad de propiedades ópticas, catalíticas, luminiscentes, y magnéticas, los OMs se han convertidos en materiales claves para el desarrollo tecnológico del sector industrial. Como la aplicación de estos materiales está ligado íntimamente al tamaño y a la morfología de las partículas, los investigadores han explorado múltiples métodos de síntesis para la preparación y modificación de las propiedades de los OMs.

Algunos de estos métodos son la ruta solvothermal o hidrotermal,^{60,84} sol-gel,⁸⁵ depósito electroquímico,⁸⁶ depósito físico y químico de vapor,⁸⁷ entre otras. Además, la fabricación de OMs mesoporosos presentan una estructura porosa ajustable que puede rondar entre 2 a 50 nm de acuerdo a la clasificación de la IUPAC,⁸⁸ y una gran área superficial, los cuales exhiben abundantes sitios activos expuestos y una eficiencia de transferencia de masa superior en las reacciones catalíticas.⁶⁹ Para controlar la estructura, la morfología y el tamaño, se ha explorado la implementación de diferentes estrategias de síntesis como emplear diferentes tipos de solventes, surfactantes, y variar condiciones experimentales como tiempo de reacción y temperatura. Por lo tanto, la implementación de estas estrategias con los métodos de síntesis, permiten controlar el crecimiento, así como las propiedades de los OMs tales como área superficial, porosidad y defectos.

1.1.1 Propiedades y características del TiO_2 y SiO_2

1.1.1.1 Dióxido de titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material semiconductor que tiene una amplia variedad de aplicaciones debido a sus propiedades físico-químicas, tales como su alta estabilidad térmica, biocompatibilidad, su alta constante dieléctrica y su nula toxicidad.^{36,78} Por lo tanto, los investigadores han utilizado el TiO_2 en aplicaciones como catálisis, fotocátalisis bajo irradiación ultravioleta (UV) para la mineralización de una gran variedad de sustancias tóxicas,⁸⁹ celdas fotovoltaicas,⁹⁰ almacenamiento de energía,⁹¹ aplicaciones en energía renovable,⁹² biosensores⁹³ y biomedicina.⁹⁴ El TiO_2 existe en al menos 11 formas cristalinas, de las cuales las principales fases son: rutilo, anatasa, brookita y cuyas propiedades estructurales están resumidas en la **Tabla 1.1**.

La estructura de la fase anatasa está formada de esquinas que comparten octaedros, formando planos (001), lo que da como resultado una estructura tetragonal (**Fig. 1.1**). En la estructura cristalina de la fase rutilo, los octaedros comparten aristas en los planos (001), resultando también en una estructura tetragonal. En la brookita, los octaedros comparten vértices y aristas para formar una estructura ortorrómbica.⁹⁵ Se sabe que el rutilo es la fase termodinámicamente más estable; mientras que anatasa y brookita se consideran metaestables. El rutilo se puede obtener a partir de cualquiera de los otros dos a altas temperaturas.⁹⁶

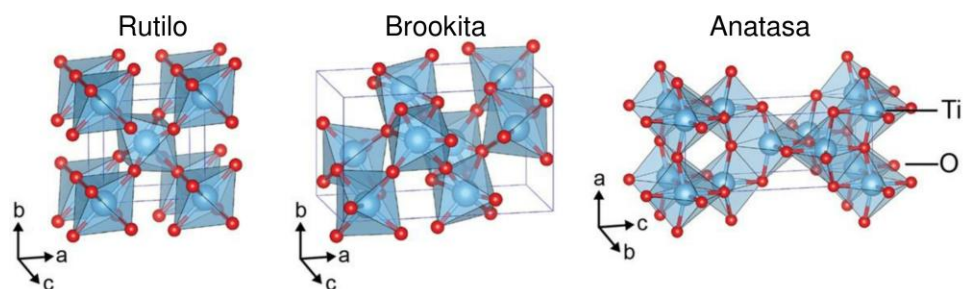


Figura 1.1. Estructuras cristalinas de polimorfos de TiO_2 rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y anatasa (tetragonal).⁹⁷

Tabla 1.1. Datos de las estructuras cristalinas de las fases de TiO_2 .⁹⁸

Fases TiO_2	Estructura cristalina	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ $= \gamma$ (°)	Densidad (g/cm^3)
Rutilo	Tetragonal	$P4_2/\text{mm}$	4.5941	4.5941	2.9589	90	4.248
Anatasa	Tetragonal	I_1/amd	3.7842	3.7842	9.5146	90	3.895
Brookita	Ortorrómbica	Pbca	9.184	5.447	5.145	90	4.123

En general, los OM semiconductores son materiales que se comportan como aislantes a temperatura ambiente, pero a temperaturas más altas se comportan como conductores. La razón de esto es que los semiconductores, a diferencia de los metales, poseen una brecha energética o banda prohibida (E_g) donde no existen niveles de energía disponibles (estados electrónicos) para los electrones, es decir, un rango de energía donde la densidad de estados no se encuentra. Esta banda prohibida se refiere generalmente a la diferencia de energía entre el borde superior de la banda de valencia (BV) y los estados vacíos del borde inferior de la banda de conducción (BC),^{99–101} que a diferencia de los metales no tienen una banda continua, es decir, la BV y de BC están superpuestas. En el caso de los semiconductores, los electrones requieren una energía externa mayor o igual a la energía de su banda prohibida que es específica para cada material, para promover un electrón de la BV a la BC, dejando un hueco en la BV, el cual también se considera un portador de carga. Puede darse dos situaciones en la estructura de bandas en torno al máximo de la BV y al mínimo de la BC: la banda prohibida directa es cuando el momento de los electrones permanece constante durante

el proceso de transferencia de la BV a la BC, así como en el proceso de recombinación de los electrones con los huecos de la BV, donde el momento también permanece constante acompañado de la emisión de energía en forma de luz (**Fig. 1.2(a)**). En la banda prohibida indirecta los electrones requieren un cambio en su momento a través del fonón emitido o absorbido por la red para ser transferidos de la BV a la BC, sin embargo, los electrones no pueden ser recombinados con los huecos de la BV solamente emitiendo un fotón, por lo tanto, los electrones deben pasar por un estado intermedio donde se transfiere momento (fonón) a la red del cristal del semiconductor (**Fig. 1.2(b)**).¹⁰⁰⁻¹⁰²

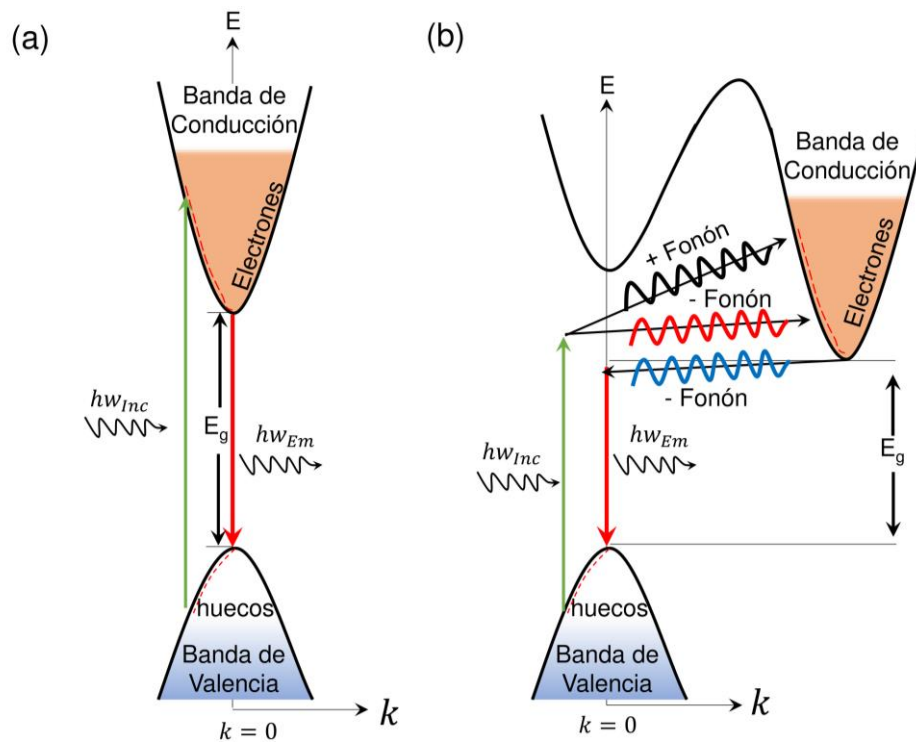


Figura 1.2. Transición de interbandas en un semiconductor (a) banda prohibida directa y (b) banda prohibida indirecta.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Generalmente los semiconductores dependiendo de su composición se dividen en dos tipos: intrínsecos que son aquellos formados por un solo tipo de átomos, y extrínsecos aquellos que están impurificados de forma controlada con otros elementos químicos o impurezas también conocidas como dopaje, con el fin de modular sus propiedades eléctricas, ópticas y estructurales. Los cuales dependiendo del tipo de dopaje se dividen en dos subtipos, los dopados con átomos aceptores de electrones llamados tipo p, porque la mayoría de los

portadores de carga en el cristal son huecos de electrones (portadores de carga positiva). Y los dopados con átomos donadores de electrones llamados tipo n, porque la mayoría de los portadores de carga en el cristal son electrones negativos.⁹⁹

Para las fases principales del TiO_2 que es un semiconductor del tipo n, el ancho de la banda prohibida determinada experimentalmente para la fase anatasa que es una transición indirecta, y el rutilo y la brookita que son una transición del tipo directa son de 3.2 eV,¹⁰³ 3.0 eV y 3.26 eV,⁹⁸ respectivamente.

Para las diferentes fases cristalinas del TiO_2 , la fase anatasa exhibe una actividad fotocatalítica más alta en comparación con la fase rutilo o brookita. Aunque la fase anatasa exhibe una brecha de banda (3.2 eV) más amplia que la fase rutilo (3.0 eV), lo que reduce el rango en el espectro electromagnético de la luz que se puede absorber, sin embargo, esto puede elevar el máximo de la banda de valencia a niveles de energía más altos en relación con los potenciales redox de las moléculas adsorbidas, facilitando la transferencia de electrones del TiO_2 a las moléculas adsorbidas. Por otra parte, la fase anatasa tiene una brecha energética del tipo indirecto mientras que la fase rutilo tiene una brecha del tipo directo, y se ha demostrado que los semiconductores con banda prohibida indirecta generalmente exhiben tiempos de vida de portadores de carga más largos en comparación con los materiales de brecha directa. Una vida más larga del par electrón-hueco en la anatasa que en el rutilo haría más probable que los portadores de carga participen en las reacciones superficiales.¹⁰⁴

Una de las desventajas que limita al TiO_2 es su alto valor de la banda prohibida, que restringe su actividad fotocatalítica a la región del ultravioleta (que representa el <4% de la luz solar), además de que tienen una alta tasa de recombinación de portadores de carga fotogenerada que causa una baja eficiencia fotocatalítica.¹⁰⁵

1.1.1.2 Dióxido de silicio (SiO_2)

El dióxido de silicio (SiO_2) es uno de los materiales cerámicos más comunes en la tierra, y es encontrado comúnmente en distintas formas como cuarzo, ágata, jaspe, carnelia, ópalo y padernal. Además, la arena en su mayor parte es SiO_2 y la mayoría de las rocas corrientes a excepción de la piedra caliza o dolomitas, contienen silicio.¹⁰⁶ SiO_2 amorfo ha traído gran interés de los investigadores por sus potenciales aplicaciones como material soporte de catalizadores, adsorbente, agente anticorrosivo, aislante térmico, farmacéutico, como posible

vehículo para liberación controlada de fármacos y pigmentos¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ ya que es un material biocompatible, además, de ser usado en la industria electrónica, cerámica y de polímeros. Debido a que SiO₂ exhibe importantes propiedades como alta porosidad, elevada área superficial, estabilidad química y térmica, y nula toxicidad, además de que por lo general es transparente a la luz en el rango de ultravioleta a infrarrojo, haciéndolo adecuado como soporte, lo cual, extiende su campo de aplicación en el área de biomedicina tales como bioimagen, biodetección, administración dirigida de fármacos en órganos o tejidos lesionados, terapia para cáncer y catálisis.¹¹⁰ Por lo que, diversos métodos de síntesis se han explorado para la fabricación del SiO₂ como proceso de micro emulsiones, de combustión, depósito de vapor química, método solvotermal, por plasma, proceso de sol-gel (método Stöber), etc.^{107,111}

Por otro lado, los SiO₂ polimorfos exhiben una brecha energética muy amplia y son considerados aislantes, el SiO₂ amorfo se ha reportado que tiene una brecha de banda entre 3.8 a 4eV y 8.0 a 11.0 eV,^{112,113} el cuarzo α y β exhiben una brecha energética casi similar de 8.80 eV y 8.82 eV, respectivamente; la tridimita β tiene una brecha de banda de 11.15 eV; y en el caso de la cristobalita α y β se ha determinado una brecha de energética de 9.44 eV y 8.51 eV,¹¹⁴ respectivamente.

SiO₂ no puede ser utilizado como fotocatalizador debido a ser un material aislante térmico y eléctrico,¹¹³ sin embargo, estos frecuentemente se utilizan como soportes para incorporar componentes activos para (foto)catálisis tales como los metales nobles u otros OM.¹¹⁵⁻¹¹⁹

1.2 Síntesis hidro/solvotermal para obtener OMs

Existen múltiples métodos químicos para sintetizar nanoestructuras metálicas y de OMs con tamaños, formas y composición deseados como: sol-gel, electroquímica, precipitación química, coprecipitación, depósito de vapor química, microemulsiones, roció pirolítico, hidrotermal/solvotermal, sonoquímica entre otras.¹²⁰ En años recientes, el método hidro/solvotermal ha cobrado gran relevancia para obtener diferentes nanomateriales como metales, cerámicos, polímeros y semiconductores. En particular este ha sido empleado en la obtención de una gran variedad de OM como TiO₂,⁶⁴ SiO₂,⁵⁹ V₂O₅,⁶³ CeO₂,⁶⁰ etc., debido a que es una técnica sencilla, además de que muestra alto rendimiento, es económica y es

relativamente fácil controlar la forma y tamaño del nanopartículas mediante el control de condiciones experimentales como pH, tipo de solvente, uso de agente acomplejante, tiempo y temperatura de reacción.

Uno de los métodos implementados para preparar OM nanoestructurados como TiO_2 y SiO_2 es por síntesis hidrotérmica si el disolvente es agua o síntesis solvotérmica si el disolvente es otro solvente excepto agua.⁶⁰ La síntesis solvotérmica es un tipo de reacción química, donde un disolvente (solvente orgánico) junto con las sales precursoras contenidas en un recipiente sellado (Autoclave), son calentados a temperaturas mucho más elevadas que su punto de ebullición, para disolver y hacer reaccionar las especies precursoras muy poco solubles en condiciones normales y crecer las nanoestructuras.^{121–123} La presión autogenerada dentro del reactor producida por el calentamiento del sistema, conduce al rompimiento de los enlaces químicos de los reactivos, formando nuevos que dan lugar a la obtención de los productos deseados. Estas condiciones de elevada presión y temperatura llevan al disolvente a su punto crítico y, por tanto, empiezan a comportarse como un fluido supercrítico. Uno de los puntos importantes en el método solvotérmico es que las interfaces entre un sólido y un fluido supercrítico carecen de tensión superficial, lo cual reduce la energía de las NPs que se están formando en el seno del fluido, permitiendo tamaños pequeños de partículas. Una ventaja del método solvotérmico es que, en gran mayoría de los casos, los productos obtenidos son cristalinos, por lo que no se requiere tratamientos térmicos posteriores para obtener la fase deseada. En cuanto a parámetros comunes del control, como la temperatura, la naturaleza del solvente y de los precursores, hay que tener en cuenta la presión alcanzada durante el proceso, lo cual suele controlarse mediante el grado de llenado del reactor.

El método solvotérmico tiene cuatro fases o etapas fundamentales en el proceso de síntesis: la solubilización del soluto, la nucleación, la precipitación y el crecimiento de los cristales. La etapa 1 consiste en solubilizar el soluto (precursores iniciales) en la región de mayor temperatura del reactor y ser transportados a una zona de menor temperatura. En la 2 se forman los núcleos, esto ocurre cuando la solubilidad del soluto excede el límite de la solución (cuando esta sobresaturada). En la 3 el soluto precipita en grupos de clústeres (unidades de crecimiento) debido a la coalescencia de los núcleos. Finalmente, en la 4 crecen los cristales de manera secuencial a través de una serie de procesos por la incorporación de unidades de crecimiento (**Fig. 1.3**).^{123,124}

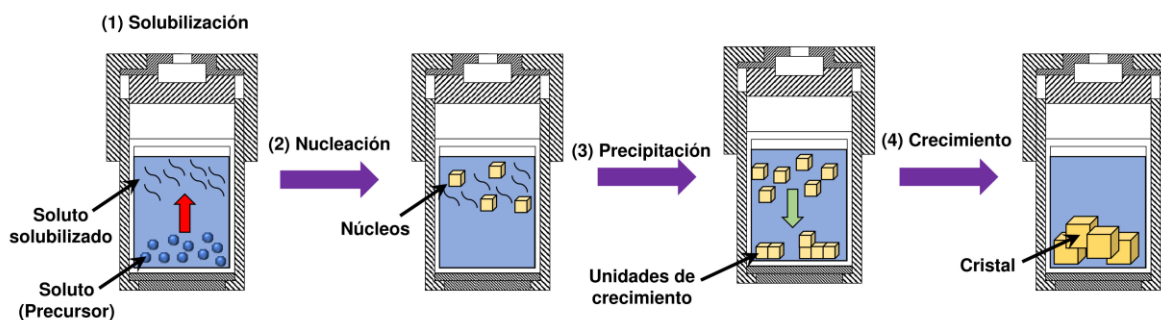


Figura 1.3 Representación esquemática del mecanismo de diferentes pasos involucrados en la síntesis de OMs por el método solvotermal.¹²⁴

En la síntesis solvotermal existen una variedad de parámetros que influyen en la reacción y que permiten controlar el crecimiento, tamaño, morfología, fase cristalina, etc. de los productos finales. Por ejemplo, la temperatura de reacción y la presión controlan la solubilidad de los precursores, la cinética de crecimiento y el equilibrio termodinámico, que además de influir en las estructuras y el estado de oxidación de los productos, ajusta el tamaño y la cristalinidad. Por otro lado, el pH es un parámetro que influye directamente en el producto final, ya que puede modificar el tamaño, morfología, estructura y la composición. Por último, el tipo de solvente utilizado en la reacción solvotermal influye en la cinética de crecimiento de los nanocristales, en la morfología y el tamaño de partícula de los productos, ya que cada solvente tiene diferentes propiedades físicas, como polaridad, constante dieléctrica, densidad, viscosidad, temperatura de ebullición, etc.^{121,123,124}

Debido a que la naturaleza del solvente tiene una gran relevancia en el proceso solvotermal, en los últimos años, ha habido un gran interés en utilizar solventes eutécticos profundos como medio para la síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos utilizando métodos solvotérmicos.^{125–127} La razón principal es que los DES tienen puntos de fusión mucho más bajos que los componentes individuales de los que están hechos y, por lo tanto, tienen baja presión de vapor incluso a altas temperaturas, no son tóxicos, biodegradables y de bajo costo. Diferentes investigadores han reportado la síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos utilizando DES como disolvente en el método solvotermal.^{60,63,127,128}

1.3 Solventes eutécticos (DES)

En años recientes, la implementación de la síntesis verde para la fabricación de nanoestructuras usando una nueva clase de solventes verdes han llamado la atención de los investigadores, debido a que se evita el uso de disolventes volátiles y tóxicos.

Los solventes eutécticos son una nueva clase de líquidos iónicos (ILs) y tienen propiedades similares a los ILs. Sin embargo, los DES presentan mejores características como bajo punto de fusión, alta biodegradabilidad, estabilidad térmica y bajo costo de fabricación en comparación de los ILs.⁵⁶

Los DES están conformados por la mezcla de dos o más componentes, que son generalmente formados por una mezcla de sal metálica o donador de enlaces de hidrógeno (HBD, por sus siglas en inglés “*hydrogen bond donor*”) con una sal cuaternaria de haluro de amonio o aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA, por sus siglas en inglés “*hydrogen bond acceptor*”) en una relación molar en su punto eutéctico, los cuales tienen un punto de fusión más bajo que el de sus componentes individuales,⁵⁴ por ejemplo, el cloruro de colina (ChCl) y la urea tienen puntos de fusión de 302 °C (575.15 K) y 133 °C (285.15 K) respectivamente (**Fig. 1.4(a)**), a diferencia del DES que se obtiene de estos dos compuestos en una relación molar 1:2 y cuyo punto de fusión es 12°C (**Fig. 1.4(b)**).¹²⁹

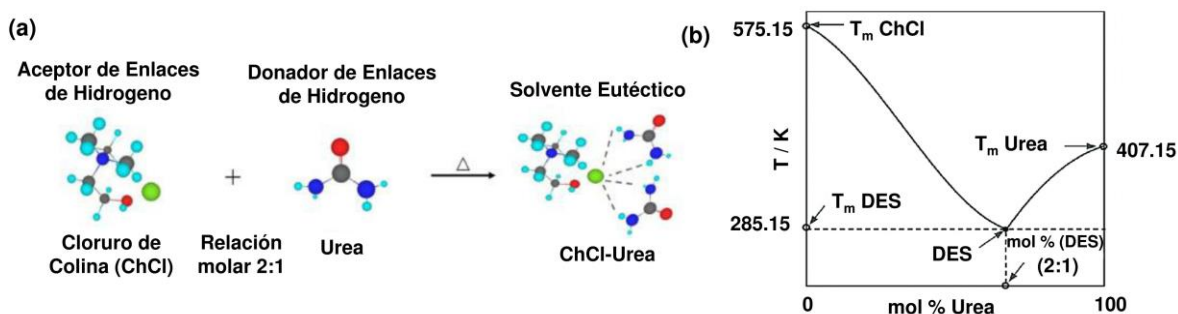


Figura 1.4 (a) Representación de la composición de urea y cloruro de colina (ChCl), y **(b)** diagrama de fases del ChCl y urea.⁵⁴

Los DES pueden ser clasificados en cuatro tipos de solventes basado en la naturaleza de los componentes que los constituyen (**Tabla 1.2**). Los DES de tipo I son aquellos que están compuestos de la mezcla de un cloruro de metales (MCl_x) con una sal cuaternaria de amonio ($[Cat^+X^-]$), algunos ejemplos de cloruro de metales pueden ser AgCl, CuCl, LiCl, CdCl₂,

SnCl₂, ZnCl₂, LaCl₃, YCl₃ y SbCl₃. Estos tienen un punto de congelación de 100°C, el cual varía dependiendo de las especies metálicas utilizadas para su preparación. En el caso del tipo II son una mezcla de cloruro metálico hidratado ($n(MCl_x) \cdot (yH_2O)$) con una sal cuaternaria de amonio, este tipo de solvente tiene un bajo punto de fusión porque la energía de la red disminuye debido a la hidratación de la sal. Los tipo III están compuestos de una sal metálica (HBD, nRZ ; típicamente un componente molecular orgánico como una amida, ácido carboxílico y alcoholes) y una sal cuaternaria de amonio (HBA), estos solventes comúnmente tienen un punto de fusión menor a la temperatura ambiente. Finalmente, los tipos IV son obtenidos por la mezcla de cloruro metálico con una sal metálica, y tienen un punto de fusión de 10°C.^{54,56} En la **Fig. 1.5** se muestran algunos ejemplos de estructuras (HBD y HBA) que componen a los DES de tipo III.

Tabla 1.2 Formulas generales de las diferentes clasificaciones de los DES.^{54,56}

<i>Tipos</i>	<i>Formula</i>	<i>Compuestos</i>
I	$Cat^+X^- + n(MCl_x)$ (sal cuaternaria de amonio + cloruro de metales)	M: Zn, In, Sb, Al, Ga y Fe
II	$Cat^+X^- + n(MCl_x) \cdot (yH_2O)$ (sal cuaternaria de amonio + cloruro de metales hidratado)	M: Cr, Co, Cu, Ni y Fe
III	$Cat^+X^- + nRZ$ (sal cuaternaria de amonio + sal metálica)	Z: OH, COOH, CONH ₂
IV	$MCl_x + nRZ$ (cloruro de metales + sal metálica)	M: Al, Zn y Z: CONH ₂ , OH

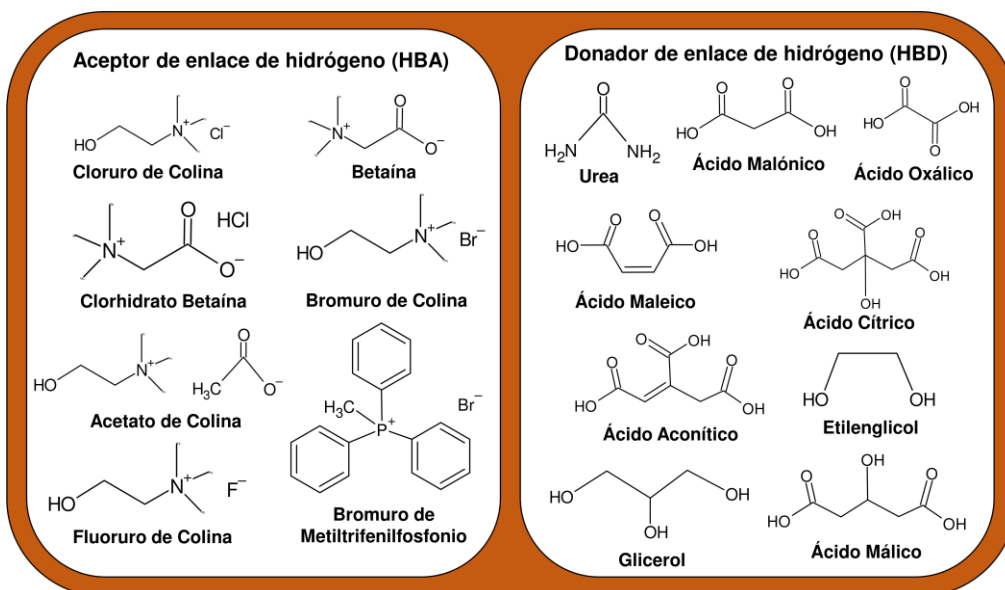


Figura 1.5 Algunas estructuras moleculares de los donadores y aceptores de enlace de hidrógeno.^{54,56,130}

1.3.1 Propiedades intrínsecas de los DES

La mayoría de los DES exhiben una alta viscosidad ($> 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) a temperatura ambiente, y el principal factor de esta alta viscosidad es por las interacciones intermoleculares formadas entre sus HBD y HBA, tales como los enlaces de hidrógeno, interacciones Coulombianas, electrostáticas y fuerza de Van Der Waals.^{131,132} Las interacciones de enlaces de hidrógeno en la red de HBD-HBA son el factor principal en la alta viscosidad y el bajo punto de fusión en los DES, estudios muestran que la cantidad de los enlaces de hidrógeno presentes en la red de HBD-HBA está relacionada con la viscosidad y el punto de fusión de las mezclas, ya que los DES con una alta cantidad de enlaces de hidrógeno exhiben una alta viscosidad y bajo punto de fusión en comparación a las mezclas que tienen una menor densidad de enlaces de hidrógeno.¹³³ Generalmente, la mayoría de los DES tienen una densidad mayor a la del agua, esto se debe principalmente a las interacciones intermoleculares y a la expansión de las cadenas formadas por HBD y HBA de los diferentes DES que se pueden obtener.¹³⁴ La conductividad eléctrica en los DES al igual que su viscosidad están directamente relacionadas con la temperatura. Debido a que exhiben altas viscosidades, la mayor parte de los DES tienen una baja conductividad a temperatura ambiente (menores a 2 mS cm^{-1}). La conductividad de los DES aumenta remarcablemente con el incremento en la temperatura

debido a un decremento en la viscosidad, ya que aumenta la frecuencia de colisiones entre las moléculas por el aumento en su energía cinética.^{54,56,135–137}

1.3.2 Efecto de aditivos en propiedades físicas

Como se ha mostrado, un cambio en la relación molar entre los HBD y los HBA que constituyen a los DES, presentan un cambio en la interacción intermolecular y en la densidad de enlaces de hidrógeno formados, teniendo como consecuencia un cambio en su viscosidad, densidad y conductividad eléctrica.¹³⁸ De igual manera, un incremento en la temperatura de los DES refleja un decremento en la viscosidad y en la densidad, además de un incremento en la conductividad eléctrica, debido a que las interacciones de los enlaces de hidrógeno entre los HBD y los HBA se debilitan y se manifiestan como una expansión térmica de espacio disponible entre los componentes del DES.^{132,139}

Por otro lado, la adición de un aditivo o solvente en los DES tiene un efecto en las propiedades intrínsecas como su viscosidad, densidad y conductividad eléctrica. Kuddushi y colaboradores reportaron que un pequeño aumento en la fracción de agua (H₂O) menor al 5% en peso en los DES, no tienen efecto alguno en sus propiedades termo-físicas, por lo que permanecen intactas. Por otro lado, un incremento en el contenido de H₂O entre 5 a 25% causa una disminución en la viscosidad y densidad, además de un aumento en la conductividad eléctrica, debido al rompimiento parcial de los puentes de hidrógeno entre los componentes del DES.¹³⁹ Sin embargo, para fracciones en peso de H₂O mayores al 50%, las interacciones intermoleculares e intramoleculares en el DES se amortiguan, y por lo tanto hay un cambio drástico en las propiedades físico químicas de los DES,¹⁴⁰ por lo que exhiben una viscosidad y densidad similares a la del agua. Además del agua como cosolvente, se han utilizado otros en las diferentes mezclas de DES como los alcoholes (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol)^{141–143} y dimetilsulfóxido,^{144,145} los cuales exhiben efectos parecidos al agua en las propiedades termo físicas (viscosidad, densidad y conductividad), debido a que la presencia del cosolvente modifica las interacciones intermolecular e intramoleculares de la red de enlaces de hidrógeno formada entre los componentes que conforman a los DES.

1.3.3 Aplicaciones de los DES

Los DES se han utilizado en una gran variedad de aplicaciones como extracción y reciclaje de cátodos de LIBs,¹⁴⁶ biosensores flexibles,¹⁴⁷ También, ciertos DES se han utilizado en los procesos de separación,¹⁴⁸ como separar una mezcla azeotrópica de etanol-heptano, separar el etanol del heptano, recuperar una variedad de especies como ácidos grasos volátiles, los iones de los metales de transición e iones radiactivos (pertecnetato, $^{99m}\text{TcO}_4^-$) de soluciones acuosas diluidas.⁵⁶ Además, se han implementado en la síntesis de diferentes tipos de materiales como NPs metálicas,^{149,150} óxidos metálicos,^{151–153} polímeros que posteriormente son utilizados en una gran variedad de aplicaciones como catálisis,¹⁵⁴ fotocatálisis,¹⁵² ánodos en baterías de iones de litio (LIBs, por sus siglas en inglés li-ion battery),⁶³ electrolitos en LIBs¹⁵⁵ y en celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSCs),^{156,157}

En la última década, la síntesis de una gran variedad de OM nanoestructurados basados en DES han sido reportados y tenido un incremento exponencial entre el 2006 al 2020 como se puede observar en la gráfica de barras en la **Fig. 1.6**, debido a la variedad de OM obtenidos con una morfología bien definida, forma y tamaño usando DESs como el disolvente.¹⁵⁸ Por ejemplo, Tang y colaboradores reportaron la síntesis de TiO_2 nanoestructurado por el método solvothermal utilizando DES conformado por ChCl y ácido oxálico. Donde obtuvieron diferentes morfologías al variar la relación molar del solvente eutéctico, las cuales fueron microesferas, cuasi-microesferas, microbastones, cuasi-cressula perforada y cressula perforada las dos últimas identificadas así por su parecido con la forma de la planta con este mismo nombre. Por lo tanto, los solventes eutécticos son versátiles y pueden efectivamente modular el tamaño de partícula, la morfología, ajustar la porosidad, la formación de defectos en las nanoestructuras de OM.

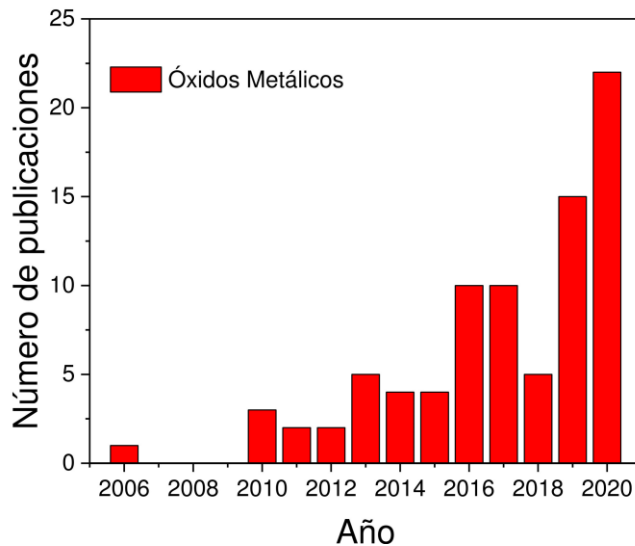


Figura 1.6 Número de publicaciones conteniendo el concepto “DESs y OMs” durante el año 2003 al 2020 en el Web of Science (hasta la fecha de 22.01.2021).

1.4 Propiedades ópticas de las NPs de Au y sus aplicaciones

Las NPs de metales nobles, en particular, el oro (Au) han ganado una creciente popularidad por sus potenciales aplicaciones como el diagnóstico de cáncer, la terapia fototérmica, la detección de patógenos y biomoléculas.¹⁵⁹ La interacción de las NPs de oro con la luz está fuertemente determinada por su entorno (medio de dispersión), tamaño y dimensiones físicas. Los campos eléctricos oscilantes de un rayo de luz que se propaga cerca de una nanopartícula coloidal interactúan con los electrones libres provocando una oscilación colectiva de la carga de los electrones que está en resonancia con la frecuencia de la luz visible. Estas oscilaciones resonantes se conocen como la resonancia del plasmón de superficie (RPS) (**Fig. 1.7**). A medida que el tamaño de las partículas continúa aumentando hacia el límite de volumen, las longitudes de onda de RPS se mueven hacia menores energías (región infrarroja del espectro); por ende, la mayor parte de las longitudes de onda de la región visible son reflejados, dando a la dispersión coloidal un color claro translúcido. La RPS se puede ajustar variando el tamaño o la forma de las NPs, lo que da lugar a partículas con propiedades ópticas para diferentes aplicaciones.

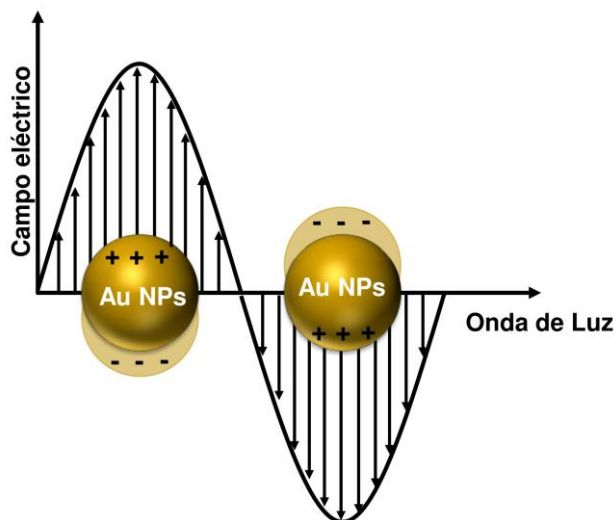


Figura 1.7 Resonancia del plasmón de superficie localizado de las NPs de Au.¹⁰¹

Las NPs de Au son muy versátiles ya que debido a sus propiedades optoelectrónicas y principalmente al RPS tiene un amplio rango de aplicaciones en una variedad de campos, como las biomédicas a través de la microscopia de resonancia de dispersión de campo oscuro para la detección de células microbianas y sus metabolitos, de receptores en la superficie en la bioimagen de células tumorales, además de endocitosis.¹⁶² También son usadas como agentes de contraste en la microscopia Raman de superficie mejorada (*Surface-enhanced Raman Spectroscopy*, SERS por sus siglas en inglés), la cual se utiliza para incrementar la señal Raman de 10^6 a 10^{15} y es utilizada ampliamente en la detección e imagen para el diagnóstico de cáncer.¹⁶¹ Por otro lado, las NPs de Au debido a su gran actividad química, son aplicadas como catalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos como 4-nitrofenol, azul, naranja y rojo de metileno, rodamina B, etc.^{163–165} Sin embargo, una de las principales desventajas del oro a escala nanométrica es que tiene una alta energía superficial, resultando en la agregación de las NPs de Au y por consiguiente su actividad catalítica disminuye. Por otra parte, debido a su tamaño es difícil recuperarlas de los sistemas coloidales de reacción para su posterior reutilización, además del alto costo de los reactivos para su síntesis.^{17–19}

1.5 Métodos químicos para la síntesis de NPs metálicas

En las últimas décadas se han desarrollado una amplia gama de métodos de síntesis de NPs, el más utilizado es el enfoque “*bottom up*”, que consiste en el crecimiento del material a

partir de la interacción de los iones metálicos hasta construir una estructura más compleja. Este tipo de enfoques permite un mayor control en el tamaño, forma y dispersión de las NPs, control de la composición de la superficie, además de la cantidad de NPs.¹⁶⁶ Para la síntesis de NPs metálicas existen tres diferentes tipos de métodos con enfoque *bottom up*: (1) métodos físicos como abrasión laser, irradiación de microondas, de ultravioleta y ultrasónica, litografía óptica y depósito por pulverización catódica. (2) reducción química de los iones metálicos por agentes reductores y agentes estabilizantes, como borohidruro de sodio (NaBH_4), citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), CTAB, hidruro de litio y aluminio, entre otro. (3) métodos biológicos, usando extractos de células procariotas o eucariotas y síntesis verde utilizando extractos de plantas.^{160,167–169}

La síntesis por reducción química o método de Turkevich es el método más comúnmente utilizado para la fabricación de las NPs metálicas. Este consiste en la reducción química de sales metálicas a través de un agente reductor, donde además se utiliza un agente estabilizante para prevenir la aglomeración de las NPs. Esta ruta de síntesis tiene dos etapas principales de formación de las NPs de Au: la nucleación y el crecimiento.¹⁶⁰

La nucleación se puede dividir en dos etapas: (i) consiste en la rápida formación de clústeres por el incremento del número de partículas debido a la alta tasa de reducción del precursor metálico causada por un reductor químico, (ii) la reducción continua, pero a un ritmo mucho más bajo, acompañada por la coalescencia de los clústeres (la coalescencia es el proceso donde una partícula se fusiona con otra para formar una sola) formando partículas más grandes. Posteriormente en la etapa de crecimiento, que se divide de igual manera en dos etapas: (i) los núcleos de los metales recién formados experimentan un crecimiento de difusión lenta de las partículas debido a la reducción en curso de los precursores de oro, así como una coalescencia adicional, (ii) Por último, las partículas crecen rápidamente a su tamaño final acompañadas por el consumo total de las especies precursoras, cabe mencionar que el tamaño final de las NPs de Au está relacionada con la cantidad de especies precursoras presentes en la síntesis (**Fig. 1.8**).¹⁷⁰

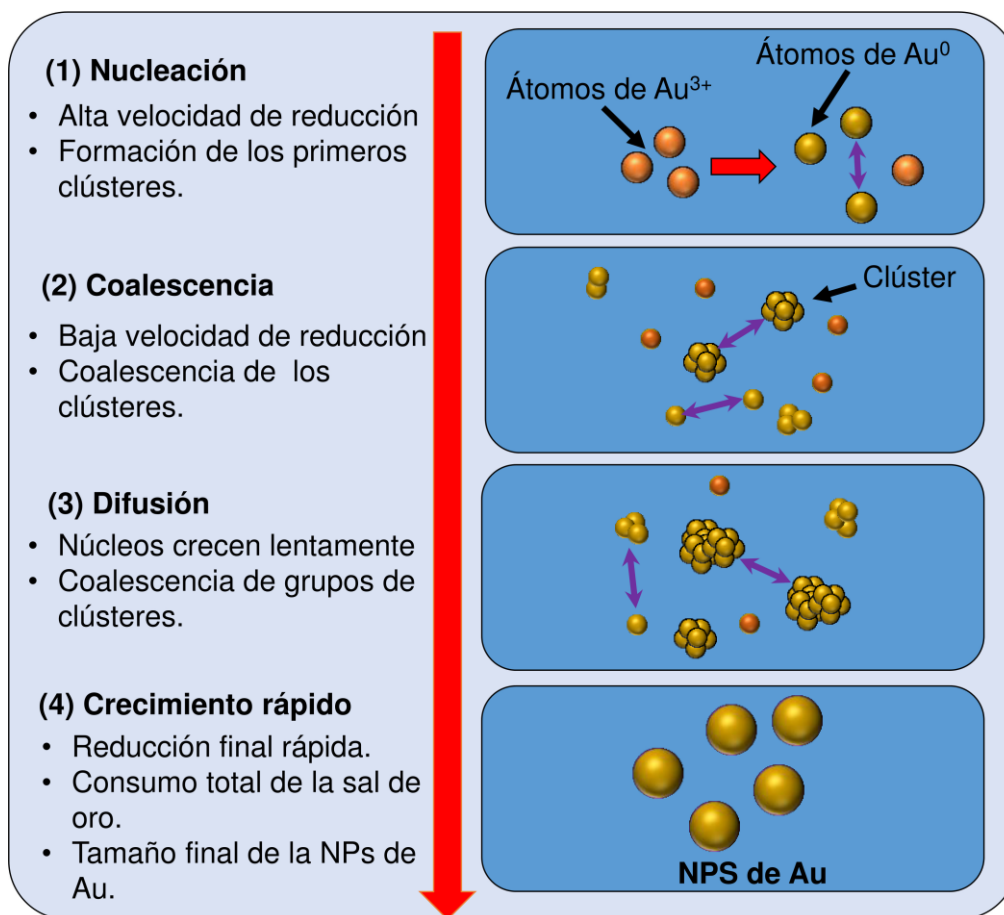


Figura 1.8 Representación esquemática de la formación de NPs de Au por reducción química.^{170,171}

El proceso de síntesis de las NPs de Au por reducción química tiene una variedad de factores que influyen en la formación, tamaño, forma y distribución de las NPs, tales como la temperatura de reacción, velocidad de agitación, relación molar entre el precursor de oro y el agente reductor, el tipo de reductor, la utilización de semillas Au, y el pH de la solución.¹⁶⁸ De igual manera se utilizan surfactantes para el control del crecimiento de las NPs y obtener diferentes morfologías.¹⁷⁰

1.6 Compósitos de NPs metálicas soportadas sobre OMs

Los materiales compósitos son aquellos que están conformados por uno o más componentes de diferentes especies que tienen propiedades químicas y físicas diferentes, y que son fácilmente identificables. Los materiales compósitos se utilizan debido a que exhiben

propiedades químicas, físicas y mecánicas superiores que el de sus componentes individuales.²⁵ Los compósitos de nanopartículas, son aquellos donde ambos componentes se encuentran a escala nanométrica, algunos ejemplos se muestran en la **Fig. 1.9**.¹⁷²

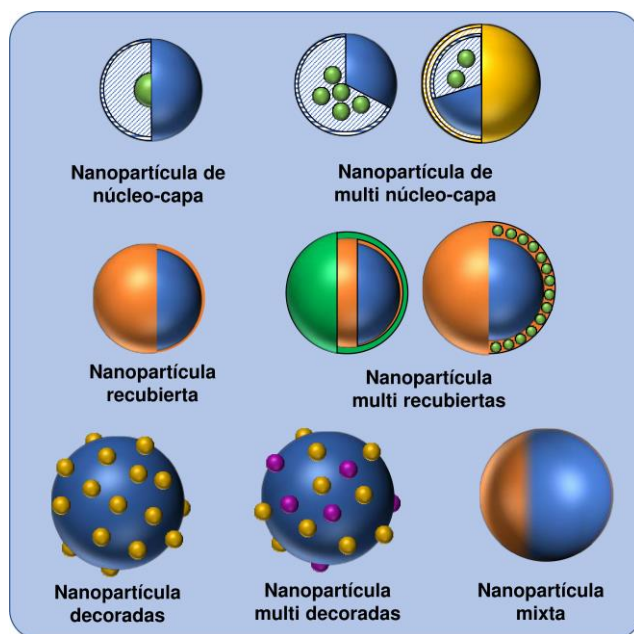


Figura 1.9 Tipos de compósitos (La matriz y la fase dispersa están a escala nanométrica).¹⁷²

En general, la aplicación exitosa de tales compósitos está determinada por su estructura, composición, tamaño de partícula y otros parámetros.¹⁷³ Uno de los grandes retos en este ámbito es la unión de dos materiales con estructuras diferentes para producir sistemas híbridos únicos con diversas funcionalidades. Entre los diferentes tipos de nanomateriales, compósitos de metal noble-óxido de metal (MN-OM) con las estructuras sintonizables se han convertido en un área de investigación importante debido a sus propiedades fotocatalíticas, electrónicas, magnéticas y fotovoltaicas.^{174–178} Cuando los OMs se acoplan con los MN, el rango de absorción de luz de los OMs con amplia banda prohibida puede extenderse. Además, la formación de las barreras de Schottky reducen significativamente la recombinación de huecos de electrones fotoexcitados.¹⁷⁹ En consecuencia, los MN-OMs se han convertido en candidatos ideales para aplicarse en el área de la energía solar y fotocatalisis. Entre la variedad de compósitos formados por diferentes componentes, la unión de metales nobles (por ejemplo, Au, Ag, Pt y Pd) y OMs (p. ej., TiO_2 , CeO_2 y ZrO_2) en una sola entidad se ha convertido recientemente en uno de los temas de investigación más

atractivos, porque no sólo combinan la función de nanopartículas individuales, sino también unen propiedades catalíticas colectivas y sinérgicas únicas comparadas con materiales de un solo componente. Tradicionalmente, estos compuestos se preparan por varios métodos, tales como impregnación, coprecipitación, depósito–precipitación, entre otras.

1.7 Aplicación de OMs y compósitos en catálisis y fotocatalisis

1.7.1 Catálisis

La catálisis es un término que describe un proceso en el cual se aumenta la rapidez de reacción de un proceso química. Este proceso se lleva a cabo en la presencia de un agente intermediario llamado catalizador, el cual acelera la reacción sin ser consumida en el proceso. En general el catalizador disminuye la barrera de energía de activación al proporcionar una o más reacciones intermedias con una menor energía de activación entre las moléculas y el catalizador.¹⁸⁰

Existen dos tipos de reacciones catalíticas: La catálisis homogénea donde los reactivos están en la misma fase que el catalizador, y la heterogénea donde el catalizador y los reactivos se encuentra en un estado diferente. Por lo general el catalizador se encuentra en fase sólida y los reactivos en líquida o gaseosa. La catálisis heterogénea es un área importante de la investigación que tiene una extensa aplicación en la industria, incluyendo la síntesis química de nanomateriales y de bulto, refinería petrolera y productos farmacéuticos. Estas reacciones por lo general son altamente selectivas y fáciles de trabajar, ya que el catalizador se puede recuperar y reciclar.¹⁸¹ El mecanismo de la catálisis heterogénea se muestra esquemáticamente en la **Fig. 1.10**. El proceso completo de la reacción se puede describir en tres pasos principales. (1) Adsorción: los reactivos (moléculas A y B) se adsorben en la superficie del catalizador y se fijan a los sitios activos de este, (2) reacción en superficie: posteriormente la molécula B reacciona con la molécula A, debido a un reordenamiento de los electrones, generando los productos finales (molécula AB); (3) Desorción: finalmente, los productos son liberados de la superficie del catalizador.^{180,182}

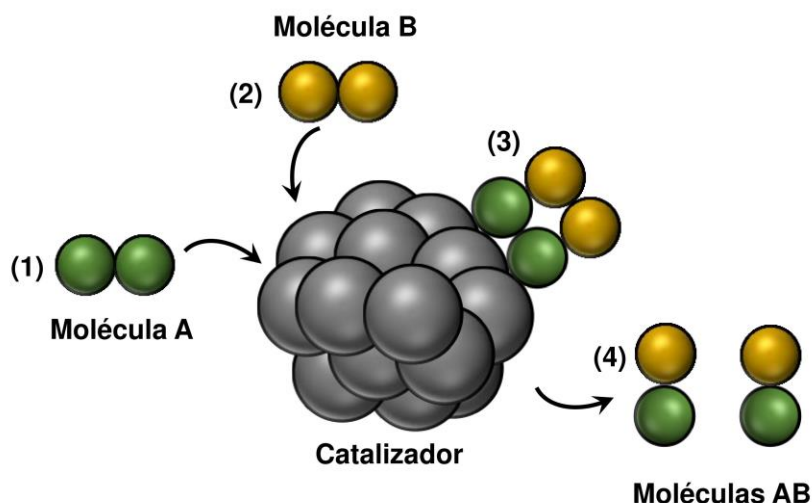


Figura 1.10 Esquema de un proceso catalítico heterogéneo.

La reducción catalítica de 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF) por borohidruro (BH_4^-) ha surgido como una reacción modelo importante para evaluar la actividad catalítica de nanoestructuras metálicas o compósitos de MN-OMs en medio acuoso. Los nitrofenoles se usan comúnmente en la síntesis de colorantes, pinturas, inhibidores de corrosión, pesticidas, herbicidas, analgésicos y antipiréticos, y conservantes de la madera, su liberación en las aguas también es un problema ambiental de creciente preocupación. Por lo tanto, la reducción de grupo nitro a grupo amino proporciona una vía importante para obtener un producto con menor toxicidad y por lo tanto requiere el desarrollo de catalizadores económicos. La cinética de esta reacción 4-NF se puede entender en términos del modelo de Langmuir-Hinshelwood en el que los iones de 4-nitrofenolato y una especie de hidrógeno derivada del ion BH_4^- son adsorbidos sobre la superficie del catalizador donde reaccionan posteriormente.¹⁸³ Una reacción de pseudo primer orden en la que se produce 4-AF, seguido de su rápida desorción de la superficie del catalizador. El mecanismo de reducción de 4-NF a 4-AF utilizando compósitos de MN-OMs como catalizador en presencia de NaBH_4 se muestran en **Fig. 1.11**.

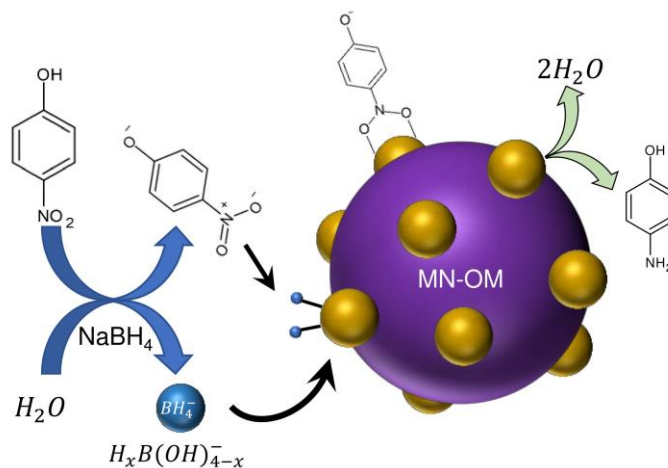


Figura 1.11 Esquema del mecanismo de reducción de 4-NF a 4-AF utilizando compósitos de MN-OMs como catalizador en presencia de NaBH_4 .¹⁸⁴

1.7.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis es el proceso donde se cambia la rapidez de una reacción química en presencia de un fotocatalizador al ser irradiado con luz solar. El proceso de fotocatálisis consiste en que el fotocatalizador (por lo general algún material semiconductor) absorba luz para transferir un electrón desde su banda de valencia a la banda de conducción, generando un par electrón-hueco ($e^- - h^+$) que interactúan con las moléculas de agua y oxígeno formando radicales libres (especies activas) como $\text{OH}^\bullet$ y superóxidos $\text{O}_2^{\bullet-}$. La importancia de la fotocatálisis es que el fotocatalizador proporciona un entorno de oxidación y de reducción. Donde se comporta como un reactivo oxidante, capturando electrones de un sustrato y los coloca en los huecos positivos o como un reactivo reductor, transfiriendo electrones al sustrato (**Fig. 1.12**).¹⁸⁰

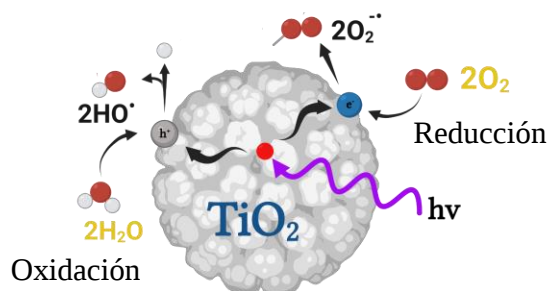


Figura 1.12 Esquema de proceso fotocatalítico.¹⁸⁰

Los OMs semiconductores han atraído una enorme atención debido a que exhiben un amplio rango de propiedades eléctricas y ópticas que pueden ofrecer aplicaciones en fotocátalisis, ya que exhiben sitios activos y una alta actividad fotocatalítica. Se han examinado OMs semiconductores (TiO_2 ,⁶² ZnO ,¹⁸⁵ CeO_2 ,⁶⁰ Al_2O_3 ¹⁸⁶ etc.) como catalizadores para diferentes reacciones catalíticas, fotocatalíticas y de oxidación/reducción. En particular, el TiO_2 ha sido de gran interés debido a que tiene adecuadas propiedades ópticas y electrónicas, y un fuerte potencial de oxidación.¹⁸⁷ Por ejemplo, Wang y colaboradores reportaron la síntesis de microesferas de TiO_2 con una mezcla de fases (rutilo/brookita) a través de la ruta solvothermal utilizando un solvente eutéctico formado por CHCl_3 , betaína y ácido oxálico, los cuales fueron implementados la descomposición del agua (*water splitting*) exhibiendo una mejora en la actividad catalítica 20 veces mayor en comparación con el TiO_2 comercial (P25).⁶¹ Por otra parte, se ha reportado que bajo las mismas condiciones de reacción, los compósitos de Au/TiO_2 ,²³ Au/SiO_2 ,²¹ Au/CeO_2 ²⁴ y $\text{Au/Fe}_2\text{O}_4$ ¹⁸⁸ muestran mejor desempeño catalítico en comparación con los catalizadores de oro puro, lo cual ha sido extensamente estudiado en la literatura. La mejora del rendimiento catalítico y fotocatalítico se rige principalmente por fuertes interacciones electrónicas entre las NPs metálicas y OMs semiconductores, la formación de vacancias de oxígeno, y efectos de tensión/expansión de las redes cristalinas de los OMs.¹⁸⁹

1.8 Técnicas de caracterización

En este apartado se describen los fundamentos teóricos, las técnicas de caracterización y el proceso de preparación de las muestras para determinar sus propiedades estructurales, ópticas y morfológicas.

1.8.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de DRX es utilizada para estudiar la estructura cristalina de los materiales, donde los rayos X son fotones con una longitud de onda del orden de 0.1 nm (1 Å) en comparación con los cientos de nanómetros de las ondas de luz. Estos rayos X pueden ser difractados por objetos muchos más grande que ellos como los átomos o las moléculas que satisfacen la ley de Bragg, ya que los átomos que conforman a los materiales cristalinos pueden difractar los fotones de los rayos X debido a que están arreglados en filas de átomos, los cuales tienen una

separación de 0.3 nm.^{190–192} Entonces, cuando un haz de rayos X incide sobre un material, este penetra muchos micrómetros en el material donde el haz de rayos X será difractado en la dirección determinada por la periodicidad de los planos cristalinos.¹⁹²

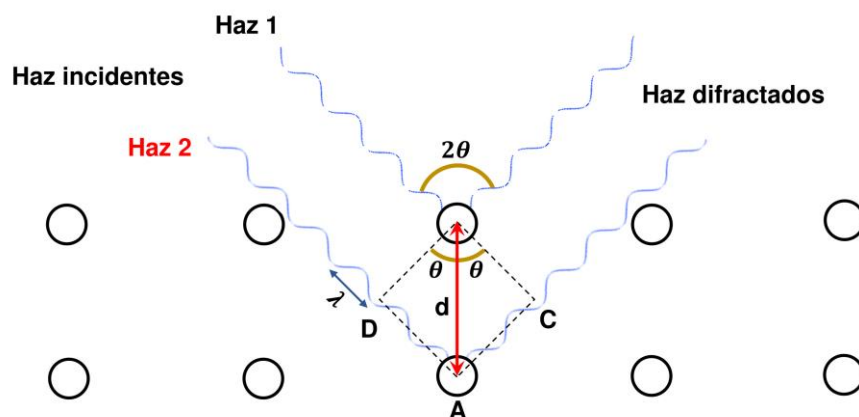


Figura 1.13 Esquema del proceso de difracción de rayos X por la ley de Bragg.^{191,192}

El proceso de DRX se basa en el fenómeno de interferencia óptica, que se produce cuando dos rayos de luz con la misma longitud de onda se cancelan o se refuerzan (interferencia destructiva y constructiva), dependiendo de la fase. La interferencia destructiva ocurre cuando las ondas tienen una diferencia de fase de $n\lambda/2$, y la interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia de fase es de $n\lambda$, donde n es un número entero. Considerando que un haz de rayos X característico con una longitud de onda λ que incide en la superficie de un cristal, será difractado con el mismo ángulo (θ) del haz incidente. Entonces, cuando dos rayos X (haz 1 y 2) inciden en un arreglo cristalino se puede determinar que: el haz 2 que incide en la segunda fila de átomos recorre una distancia ($DA + AC$) mayor que el haz 1 que incide en la primera fila de átomos (**Fig. 1.13**). Donde, las dos filas de átomos están separadas por una distancia “ d ”. Para que se produzca un máximo de difracción, la diferencia de camino debe ser un número entero de longitudes de onda. Por lo tanto, ambos segmentos DA y AC son iguales a “ $d \cdot \sin \theta$ ”, donde la condición de difracción máxima es:¹⁹²

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

Esta es la ecuación de Bragg (**Ec. 1.1**) para la difracción. Donde conociendo el ángulo, y la longitud de onda incidente, se puede determinar el espaciamiento del cristal.

1.8.2 Espectroscopía Raman

El efecto Raman es un fenómeno óptico que ocurre cuando a una muestra se le hace incidir un haz de luz monocromático con una cierta energía ($E_{ex} = h\nu_{ex}$). La interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas que componen la muestra induce una transición de un estado base a un estado excitado virtual (un estado rotacional o vibracional), y cuando la molécula se relaja o libera energía en forma de un fotón, este regresa a su estado base. Dicho proceso lo puede hacer de tres formas diferentes:^{191,193}

Caso 1. Cuando la frecuencia de luz incidente (ν_{ex}) es igual a la frecuencia de la luz dispersada ocurre una dispersión elástica o dispersión Rayleigh (**Fig. 1.14**).

Caso 2 y 3. Si la luz dispersada tiene una frecuencia diferente a la frecuencia de excitación ocurre una dispersión inelástica; cuando la frecuencia de la luz dispersada es menor a la de frecuencia de la luz incidente es conocida como dispersión Raman Stokes, ($\nu_{ex} - \nu_v$) mientras que la dispersión Raman anti-Stokes ocurre cuando la frecuencia de la luz dispersada es mayor a la frecuencia de la luz incidente ($\nu_{ex} + \nu_v$) (**Fig. 1.14**).¹⁹³

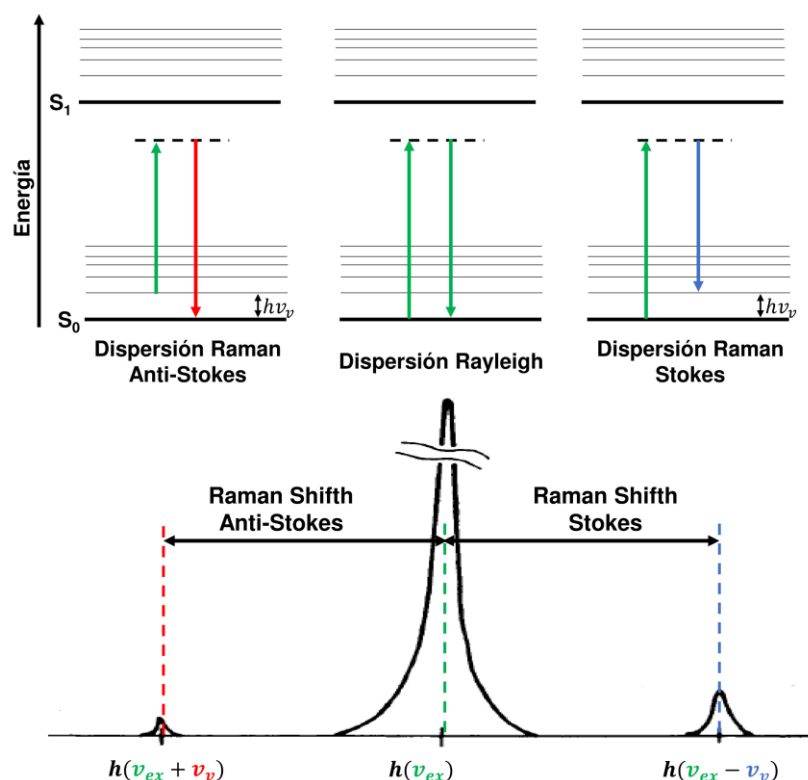


Figura 1.14 Espectro Raman de la dispersión anti-stokes, Stokes y Rayleigh.¹⁹³

En el espectro de la **Fig. 1.14** se puede observar tres picos, el más intenso es el correspondiente a la frecuencia de excitación del láser que reaparece como la línea de Rayleigh y los dos picos de menor intensidad aparecen como resultado de la dispersión inelásticas (Stokes y anti-Stokes). La diferencia de intensidad entre los picos del Stokes y el anti-Stokes es debido a que la mayoría de las transiciones vibracionales moleculares se encuentran en el estado fundamental, es decir, pasan de un estado base a uno estado excitado y, por lo tanto, es menos probable que ocurran transiciones anti-Stokes que las transiciones Stokes, por lo que hace que la dispersión Raman Stokes sea más intensa.¹⁹³

Tal espectro se puede obtener a partir de la espectroscopía Raman, la cual es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de los materiales o compuestos orgánicos e inorgánicos, además de los modos vibracionales característicos de las moléculas.

1.8.3 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

La espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica implementada para determinar la estructura química o molecular, los grupos funcionales de compuestos orgánicos e inorgánicos en fases líquidas, sólidas o gaseosas, utilizando un haz de radiación infrarroja (IR). En el espectro de radiación electromagnética la región IR se encuentra entre el extremo visible y el de microondas. La región se divide en tres intervalos denominados: cercano, mediano y lejano IR que comprenden de 14000 – 4000, 4000 – 400 y 400 – 40 cm^{-1} , respectivamente.^{194,195}

La espectroscopia de absorción FT-IR, consiste en irradiar una muestra con radiación IR la cual es suficientemente energética para interactuar con las moléculas y los átomos de la muestra, causando que los enlaces de la molécula vibren. Durante el proceso de absorción, la molécula absorbe aquellas frecuencias de radiación IR que coincide con la frecuencia natural de vibración de los enlaces de la muestra, incrementando la amplitud de los modos de vibración de las moléculas. Para la determinación de grupos funcionales en una molécula, esta debe ser activa en la región infrarroja del espectro. Estas moléculas activas en IR son aquellas que tienen un momento dipolar (materiales que contienen enlaces covalentes polares). Cuando la radiación IR interactúa con los enlaces covalentes de los materiales que tienen un dipolo eléctrico, la molécula absorbe energía y el enlace comienza a oscilar de un lado a otro. Estas oscilaciones de los enlaces de las moléculas se les conoce como modos de vibración, los cuales se clasifican en dos tipos: de balanceo (bending) y de estiramiento (stretching), las vibraciones de tipo de balanceo comprenden los modos de vibración de meneo (wagging), meciendo (rocking), torsión (twisting), y tijereteo (scissoring) (**Fig. 1.15(a)**), y las vibraciones del tipo estiramiento comprenden los modos de vibración simétrico y antisimétrico (**Fig. 1.15(b)**).¹⁹⁵

Sin embargo, no todos los enlaces en una molécula pueden absorber radiación IR independientemente de la frecuencia correspondiente de las radiaciones IR. Por ejemplo, las moléculas de H_2 , N_2 , O_2 o Cl_2 que son moléculas simétricas no pueden absorber radiación IR, debido a que tienen un momento dipolar cero. Ya que las moléculas al tener dos átomos iguales se cancela el efecto entre ellos.¹⁹⁵

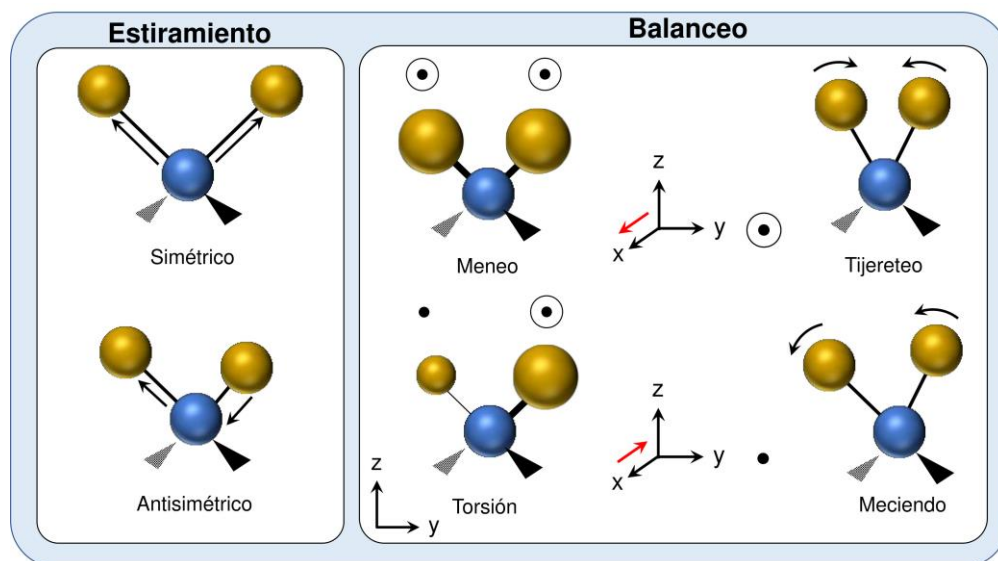


Figura 1.15 Modos de vibración del tipo estiramiento y de balanceo.¹⁹⁵

1.8.4 Microscopías electrónicas

- **Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica utilizada para examinar la morfología de la superficie de una muestra, adquiriendo imágenes de alta resolución, además de obtener información estructural y de composición a través de un fino haz de electrones.^{196,197} Este haz de electrones se genera a partir de una fuente de electrones que generalmente es de un filamento de tungsteno o de Hexaboruro de lantano.^{197,198} Donde los electrones son acelerados con una energía de 1 a 30 KeV. El fino haz de electrones (electrones primarios) de 2 – 10 nm de diámetro con una determinada energía se hace incidir sobre la superficie del espécimen, al interaccionar los electrones primarios con la muestra se generan diferentes señales de la superficie que son captados por el detector. Entre estas señales se encuentran los electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados (BSE, backscattered electrons por sus siglas en ingles), electrones Auger (AE) y rayos-X característicos.^{196–198}

Por otro lado, los electrones primarios que interaccionan con la muestra son dispersados dentro de ella por choques elásticos e inelásticos, perdiendo su energía gradualmente hasta ser absorbidos. El rango de dispersión de los electrones (llamado volumen de interacción) dentro de la muestra es diferente dependiendo de la energía del haz de electrones y del

espécimen.¹⁹⁷ Por lo tanto, si la energía de los haces de electrones es grande, el volumen de interacción es grande, pero si la densidad y el número atómico del espécimen es grande, el volumen de interacción es pequeña (**Fig. 1.16**).

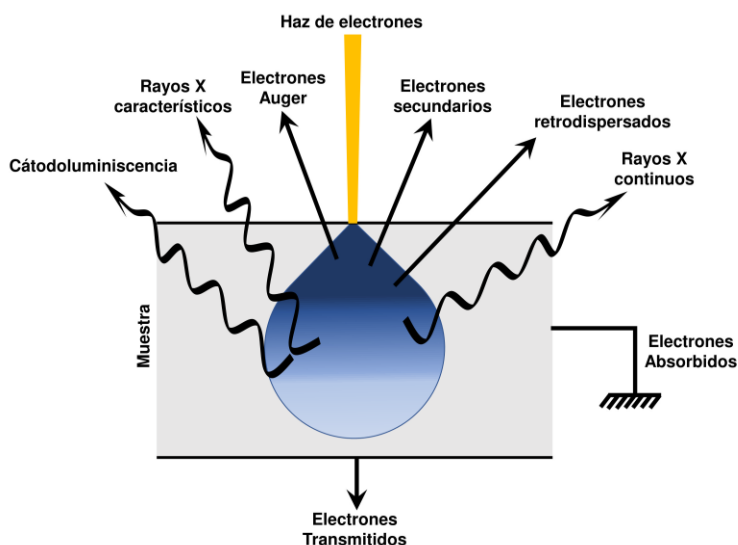


Figura 1.16 Diagrama esquemático de las señales emitidas por la muestra al interactuar con el haz de electrones primario.¹⁸¹

La **Fig. 1.16** muestra esquemáticamente el diagrama de interacción de las diferentes señales emitidas por la muestra cuando interacciona con el haz de electrones primarios. El SEM utiliza las diferentes señales emitidas para observar y analizar la superficie de la muestra (morfología), desarrollar un análisis estructural y de composición. Por lo que a continuación se describen las diferentes señales obtenidas por un SEM:

Los ES se obtienen de la superficie (~ 10 nm) de la muestra cuando el haz de electrones primarios interacciona inelásticamente con los electrones de la capa k que están débilmente ligados al átomo, los cuales son expulsados con una cierta energía cinética (< 50 eV) dejando una vacancia o hueco **Fig. 1.17(a)**. Por otro lado, los electrones secundarios generados en las regiones más profundas de la muestra son rápidamente absorbidos, debido a que tienen una menor energía cinética que los electrones secundarios de la superficie. Los electrones que son emitidos son utilizados para observar la morfología de la muestra.¹⁹⁷ Los BSE son algunos de los electrones primarios dispersados por las colisiones elásticas con los núcleos

de los átomos de la muestra (**Fig. 1.17(b)**). Estos poseen una alta energía (>50 eV) en comparación con los electrones secundarios, por lo que contienen información de una región relativamente profunda de la muestra. El poder de repulsión del núcleo atómico es proporcional a su carga positiva, determinada por el número de protones (número atómico (Z) del elemento). Los BSE son mayormente dispersado por los elementos con mayor Z comparados con los de menor Z . La señal de BSE será proporcional al número Z promedio en la parte analizada del volumen de interacción. Por lo tanto, en una imagen BSE, puede variar por el contraste topográfico y químico. Estos electrones pueden ser usados para imágenes, difracción y análisis de SEM.^{197,199}

En la **Fig. 1.17(c)** se muestra el esquema del proceso de emisión de los rayos-X característicos y los electrones Auger. Después de la emisión de los SE de una de las capas más internas del átomo, el electrón que es emitido deja un hueco (1). Este sitio puede ser ocupado por un electrón de un nivel de energía mayor, pero debido al exceso de energía, este debe de liberarla en forma de un fotón conocido como rayo-X característico (2), sin embargo, hay una probabilidad de que este interactúe con otro electrón, el cual será emitido del átomo, conocido como electrón Auger (3). Los rayos-X característicos contienen información sobre la composición química de la muestra, por lo que se puede cuantificar el porcentaje atómico de cada uno de los elementos que conforman a la muestra.¹⁹⁶⁻¹⁹⁸

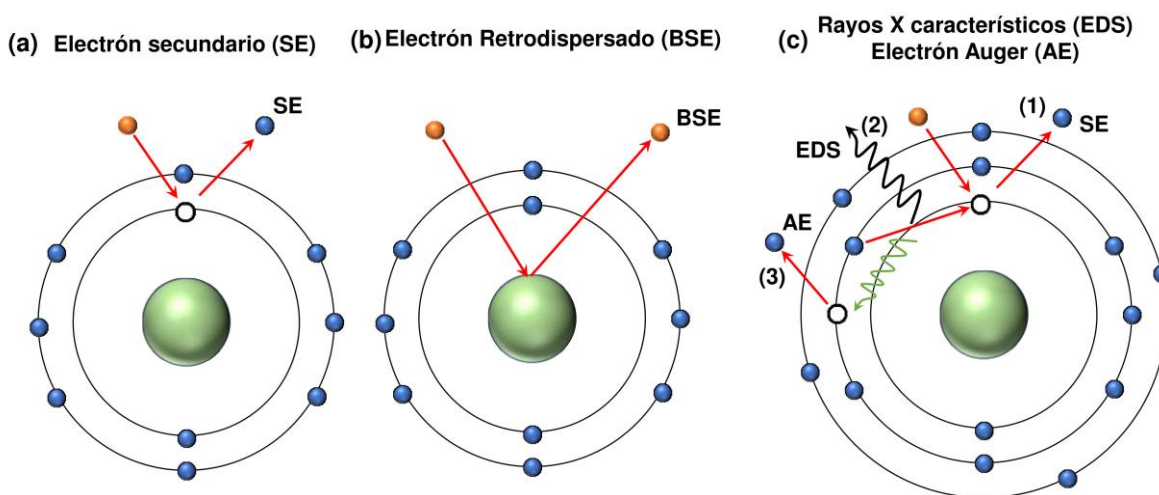


Figura 1.17 Esquema del proceso de emisión de los (a) electrones secundarios, (b) rayos X característicos y (c) los electrones Auger.¹⁹⁷

- ***Microscopía electrónica de transmisión (TEM)***

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) es una técnica utilizada para analizar la microestructura interna de las muestras como la orientación y estructura, así como la morfología de la superficie del espécimen a través de imágenes de alta resolución, que se obtienen a partir de los electrones transmitidos que la atraviesan. Estos electrones son generados a partir de una fuente de electrones donde son acelerados con una energía entre 80 a 300 keV, para formar un haz de electrones el cual interactúa con la muestra con un diámetro máximo de 3 mm y 200 μm de espesor en la dirección del haz de electrones. Los electrones transmitidos a través de la muestra son enfocados por los lentes posteriores a la muestra y son detectados por sistemas digitales como los dispositivos de carga acoplada (CCD, *charged-coupled devices* por sus siglas en ingles), que convierten los electrones transmitidos en pulsos electrónicos por pixel para formar una imagen. Por otro lado, hay electrones que se dispersan a medida que pasan a través de la muestra por choques elásticos e inelásticos, y que se mueven en un ángulo con respecto al haz de electrones, los cuales se usan para formar otro tipo de imagen que aporta información adicional.¹⁹⁶

Entre los diferentes tipos de imágenes que se pueden obtener a partir de la técnica TEM son las de campo claro y oscuro (BF y DF, por sus siglas en ingles *bright-field* and *dark-field*, respectivamente), y TEM de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en ingles *High-resolution TEM*). Las imágenes de campo claro se obtienen a partir de los electrones no dispersados, entonces en éstas, las áreas de la muestra que dispersan activamente tienen menos electrones no dispersados, por lo tanto, estas regiones son más oscuras (**Fig. 1.18(a)**). Las imágenes de campo oscuro utilizan los electrones dispersados, por lo tanto, las regiones de la muestra aparecen brillantes sobre un fondo oscuro (**Fig. 1.18(b)**). Las imágenes de alta resolución TEM proporciona información estructural de la muestra, y se obtienen a partir de los patrones de interferencia formados por la interacción entre las ondas de electrones con la red cristalina. Este fenómeno de interferencia permite la visualización de las planos atómicos de un cristal correspondiente a la posición de los átomos.¹⁹⁶

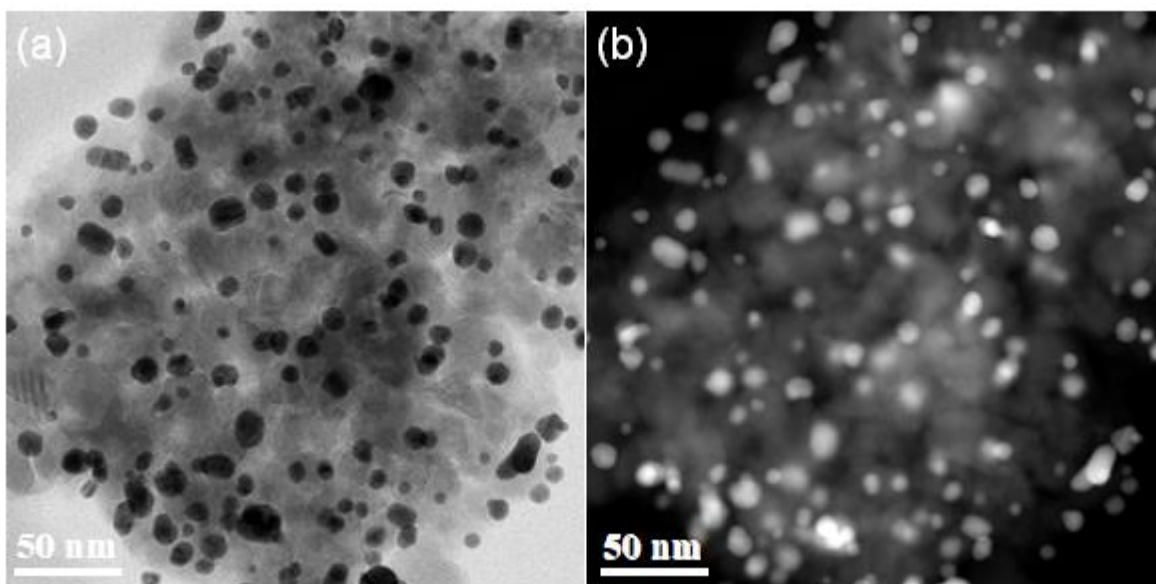


Figura 1.18 Imágenes de TEM de campo (a) claro y (b) oscuro¹⁹⁶.

El modo de microscopía electrónica de barrido de transmisión (STEM por sus siglas en inglés *scanning-transmission electron microscopy*) es la combinación de las técnicas TEM y SEM, el cual consiste en incidir un haz de electrones convergentes enfocado en un área pequeña de la muestra. El haz de electrones se enfoca en un punto fino (con un tamaño típico de 0.05 a 0.2 nm) que luego se escanea sobre la muestra punto por punto, la imagen de la muestra es registrada por el conteo de los electrones transmitidos y que son registrados por los detectores STEM. Las imágenes que pueden ser obtenidas por la técnica STEM son de campo claro (BF) y de alto ángulo en campo oscuro (HAADF, de sus siglas en inglés *High Angle Annular Dark Field*).²⁰⁰

1.8.5 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS por sus siglas en inglés), es una técnica cuantitativa empleada para obtener información estequiométrica, el estado químico y la estructura electrónica de la superficie de un material en un rango de 1 a 10 nm de profundidad.²⁰¹

El proceso de emisión de fotoelectrones por rayos X, se basa fundamentalmente en el efecto fotoeléctrico, donde a una muestra se le hace incidir un fotón de rayos X de energía $h\nu$, el cual interactúa con los niveles de valencia de la molécula o del sólido, lo que lleva a su

ionización por la emisión de unos de sus electrones con una energía cinética (E_K) equivalente a la energía del fotón de rayos X. La E_K de los electrones fotoemitidos está determinada por la energía del fotón de rayos X ($h\nu$) y la energía de enlace del electrón (E_B) (que representa la fuerza de interacción entre el electrón (n, l, m, s) y la carga nuclear).^{192,202,203} La E_K de los electrones emitidos está dada por la ecuación (**Ec. 1.2**):

$$E_K = h\nu - E_B \quad (1.2)$$

La energía de enlace del átomo (E_B) es determinada a partir de la diferencia entre la E_K , $h\nu$ y la función trabajo del elemento, resultando en la siguiente ecuación (**Ec. 1.3**):^{202,203}

$$E_B = h\nu - E_K - W, \quad (1.3)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_K es la energía cinética del electrón emitido, E_B es la energía de enlace y W es la función trabajo del elemento.

El proceso de fotoemisión del electrón se esquematiza en la **Fig. 1.19**, donde un electrón de la capa K (orbital 1s) es eyectado del átomo con una cierta energía cinética (**Fig. 1.19(a)-(b)**). Posteriormente ocurrida la fotoemisión, la energía total del sistema se incrementa debido a que el proceso de fotoemisión crea un estado desapareado por la ionización del átomo. Por lo que un electrón de la capa L_1 que tiene una mayor energía de enlace, ocupa el estado desapareado y disminuye la energía total del sistema emitiendo un fotón de rayos X (fluorescentes) con una energía $h\nu_L$, la cual puede interactuar con los electrones de la capa $L_{2,3}$ del átomo emitiendo un electrón Auger o simplemente la emisión del fotón de rayo X los cuales contienen información de la muestra (**Fig. 1.19(c)**).²⁰³

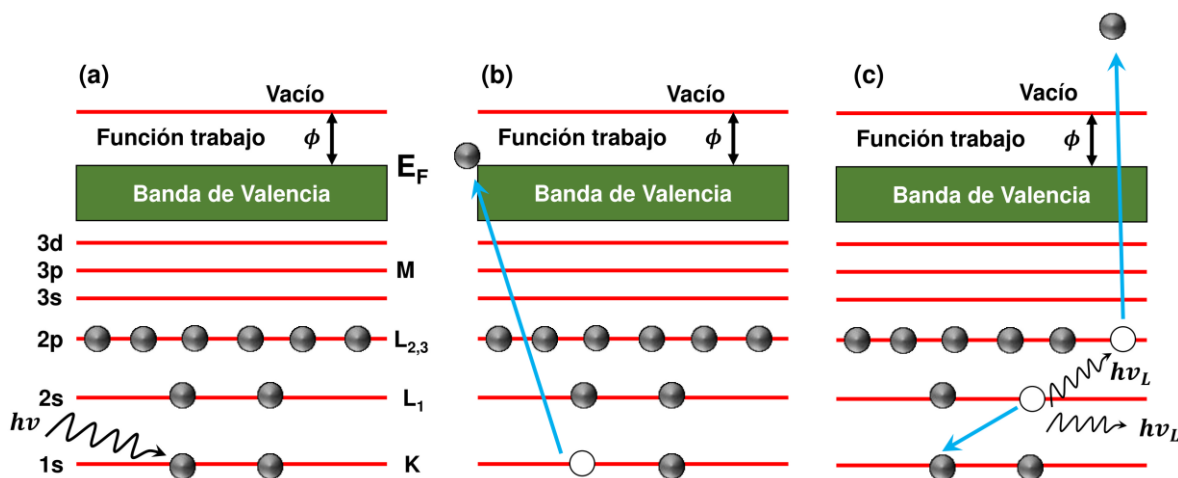


Figura 1.19 Diagrama esquemático del proceso de fotoemisión de electrones por XPS, **(a)** interacción de haz de rayos X con electrón de la capa K, **(b)** fotoionización del átomo por la eyección de un electrón de la capa K y **(c)** proceso de emisión de un electrón Auger o la emisión de un rayo-X fluorescente.^{202,203}

Para asignar los picos de fotoelectrones se suele usar la notación de acoplamiento espín-orbita, ya que es frecuente en esta técnica poder observar los dobletes de este acoplamiento ($2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$, $4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$). La división en los picos de energía de enlace para cada orbital varía entre los elementos; sin embargo, para un elemento dado es constante. Por último, un aspecto importante de XPS es determinar la composición de la muestra. Esto se puede hacer a partir de los picos de energía de enlace. El área bajo la curva de energía de enlace es proporcional al número de átomos que emiten los electrones a esa energía de enlace. Por lo tanto, si tomamos la razón del área bajo la curva de energía de enlace para cada elemento podemos determinar la composición de la superficie de las muestras.²⁰³

1.8.6 Espectroscopía de absorbancia en el UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis es una técnica de caracterización no destructiva, utilizada para la determinación cuantitativa de las propiedades ópticas de los analitos como absorbancia, reflectancia y transmitancia al someterlos a fuentes de radiación electromagnética con energías que van desde el ultravioleta hasta el visible.¹⁹¹

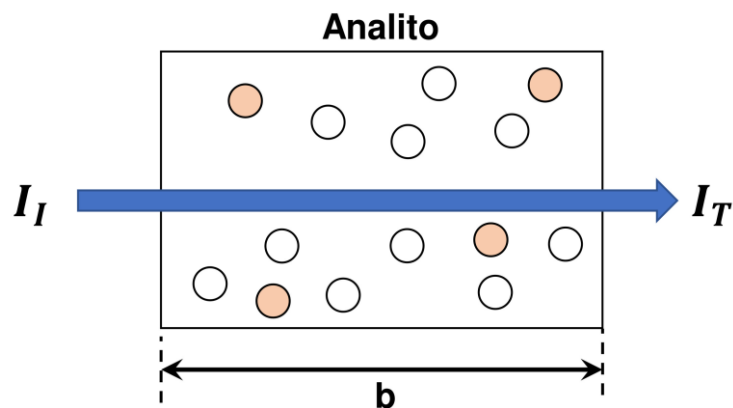


Figura 1.20 Esquema del principio de atenuación.²⁰⁴

El concepto fundamental de esta técnica espectroscópica se basa en el principio de atenuación de luz, donde se hace incidir un haz de radiación electromagnética a un analito y se mide la luz que es transmitida (**Fig. 1.20**). A partir de la relación de la intensidad incidente y transmitida se puede determinar la transmitancia (T) y la absorbancia (A) de la muestra. La transmitancia se define como (**Ec. 1.4**):^{191,204–206}

$$T = \frac{I_T}{I_I}, \quad (1.4)$$

donde I_T es la intensidad de luz transmitida después de pasar a través de la muestra y I_I es la intensidad de luz inicial. Además, de acuerdo con la ley de Beer – Lambert la concentración de la especie absorbente (analito) esta linealmente relacionada con la absorbancia (**Ec. 1.5**).²⁰⁶

$$A = \epsilon bc \quad (1.5)$$

Y se deduce teóricamente la relación entre la transmitancia y la absorbancia por la ecuación (**Ec. 1.6**):^{205,206}

$$A = -\ln T = \ln \left(\frac{I_I}{I_T} \right) = \epsilon bc, \quad (1.6)$$

donde ϵ es coeficiente de extinción molar, b es la longitud del paso óptico y c es la concentración de la sustancia que absorbe la luz.

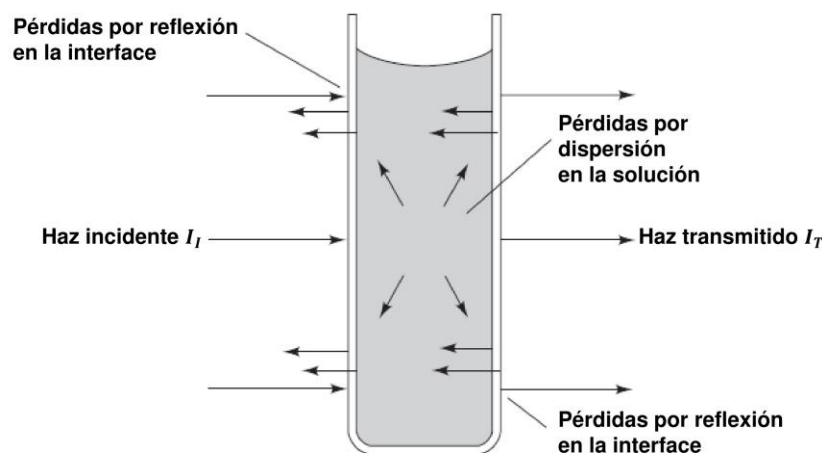


Figura 1.21 Fundamentos de la espectroscopia UV-Vis: Pérdidas por reflexión y dispersión en una solución que está en un recipiente típico de vidrio.²⁰⁶

Generalmente, en las muestras de polvos o coloidales no se pueden determinar su T y A , debido a que los analitos deben estar en una solución en un recipiente o cubeta transparente de cuarzo. Como se observa en la **Fig. 1.21** la atenuación de la luz se ve afectada por las reflexiones que se generan en las dos interfaces: aire/pared y solución pared, por lo que el haz resultante es atenuado alrededor de un 8.5% debido a las reflexiones sufridas por su paso a través de un recipiente de cuarzo con solución. Además, la atenuación del haz resultante puede ocurrir por otros factores como la dispersión de moléculas grandes o porque son absorbidas por las paredes del recipiente que las contiene. Para minimizar el efecto de las reflexiones, se compara la intensidad transmitida por el analito en una celda (blanco) con la intensidad transmitida por una celda solo con solvente (estándar). Por lo tanto, los valores de la T y A se obtienen con las siguientes ecuaciones (**Ec. 1.6** y **Ec. 1.7**) que se aproximan estrechamente a la T y A experimentales:²⁰⁶

$$T = \frac{I_{disolución}}{I_{disolvente}} \approx \frac{I_E}{I_B} \quad (1.6)$$

$$A = \log \left(\frac{I_{disolución}}{I_{disolvente}} \right) = \log \left(\frac{I_E}{I_B} \right), \quad (1.7)$$

donde los términos I_E y I_B se refieren a la intensidad de la radiación después de pasar a través de las celdas que contienen al solvente y al analito.

Por otro lado, cuando el tamaño de las partículas de un material es demasiado grande, es difícil determinar sus propiedades ópticas como la reflectancia y transmitancia por medio de la espectrofotometría UV-Vis. Debido a estos inconvenientes la utilización de otras técnicas como las espectroscopías reflectantes son implementadas para evitar estas complicaciones. Para esto hay que exponer de forma general las propiedades de la luz reflejada, la cual se divide en dos categorías: especular y difusa (**Fig. 1.22**). La primera corresponde a la luz que es reflejada por una superficie lisa, generalmente por un cambio en el índice de refracción producido por la superficie plana del material. El segundo tipo de reflexión de luz es aquella que se dispersa en todas las direcciones por la rugosidad de las interfaces (un sólido y un gas, o un sólido y las interfaces cristalinas).²⁰⁵

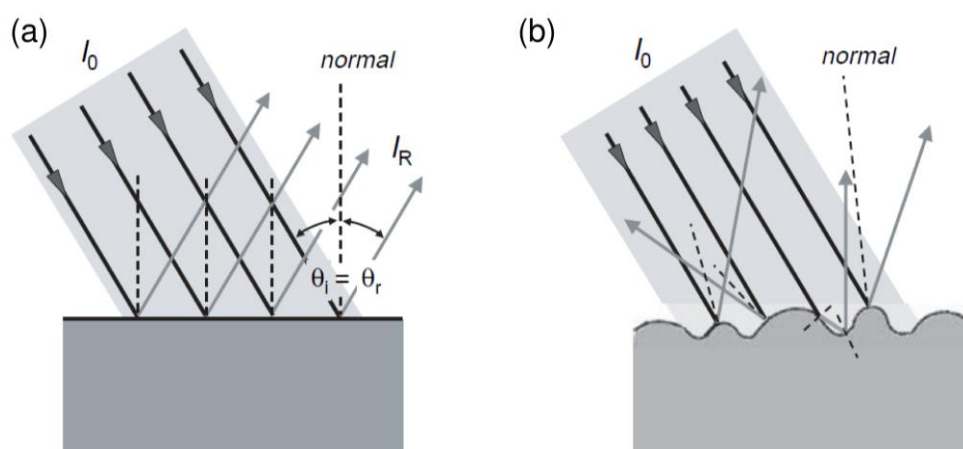


Figura 1.22 Reflexión (a) especular y (b) difusa por una superficie lisa y rugosa, respectivamente.²⁰⁴

Donde I_0 , I_R son las intensidades y θ_i , θ_r son los ángulos incidentes y reflejados, respectivamente.²⁰⁴

La espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) es utilizada para determinar las propiedades ópticas de los materiales que presentan rugosidad como los materiales en polvo. Kubelka y

Munk con su teoría hacen posible la utilización de DRS, ellos propusieron un modelo que describe como es el comportamiento de la luz viajando dentro de un material altamente dispersivo (**Fig. 1.23**).²⁰¹

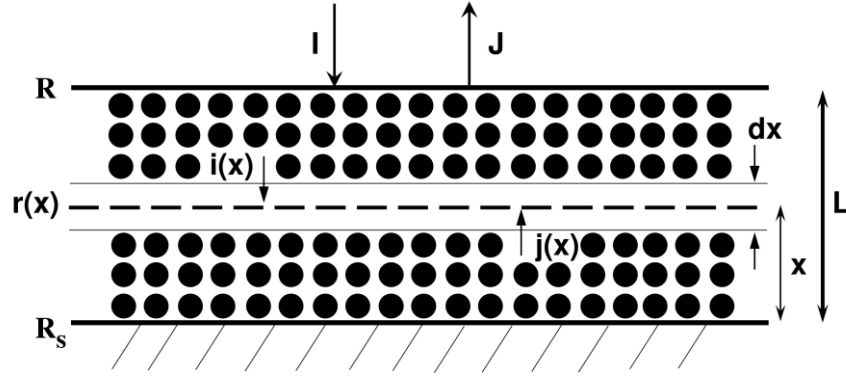


Figura 1.23 Trayectoria de luz en el modelo Kubelka-Munk en conjunto con la coordenada de profundidad x .²⁰¹

La muestra está soportada en un contacto óptico con un sustrato opaco, donde la reflectancia del medio se denotado como R y del sustrato como R_s . La muestra está dividida en una serie de capas de igual espesor, donde dx es el segmento diferencia a lo largo del camino de luz. Estas capas reciben una intensidad de luz i que viaja hacia abajo de la muestra y una intensidad de luz j que viaja hacia arriba de la muestra (**Fig. 1.23**), donde la reflectancia viene siendo j/i , y S y K son llamados coeficientes de dispersión y absorción respectivamente, los cuales no tienen un significado físico en específico. Con base en esto se pueden inferir las siguientes ecuaciones diferenciales (**Ec. 1.8** y **Ec. 1.9**):²⁰⁷

$$-di = -(S + K)i dx + Sj dx \quad (1.8)$$

$$dj = -(S + K)j dx + Si dx \quad (1.9)$$

Las ecuaciones diferenciales (**Ec. 1.8** y **Ec. 1.9**), contienen dos términos de flujo distinto, i y j , si se considera que $i=j$, y que la R es la relación entre la intensidad reflejada (j) y el incidente (i) (**Ec. 1.10**).

$$R = \frac{j}{i} \quad (1.10)$$

La **Ec. 1.8 y 1.9** se simplifican, obteniendo la **Ec. 1.11**, donde $a = \frac{S+K}{K}$:

$$\frac{1}{S} \frac{dR}{dx} = R^2 - 2(2a - 1)R + 1 \quad (1.11)$$

Para el caso de un material con un espesor (L) infinito que absorbe y dispersa la luz donde S y K > 0. El sistema es lo suficientemente grueso para reflejar la misma cantidad de luz que incide sobre ella. Esto corresponde físicamente a una capa tan gruesa que es efectivamente opaca y por lo tanto oculta completamente el sustrato. En este caso, la ecuación de Kubelka-Munk a cualquier longitud de onda queda de la siguiente manera (**Ec. 1.12**):²⁰⁷

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty), \quad (1.12)$$

donde $F(R_\infty)$ es la función de Kubelka-Munk, donde R_∞ es $R_{\text{muestra}}/R_{\text{estandar}}$.

En un semiconductor con la brecha energética del tipo directa o indirecta, y con bandas parabólicas, la banda prohibida y el coeficiente de absorción (α) se relacionan por la siguiente ecuación (**Ec. 1.13**):²⁰⁸

$$(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{n}} = B(hv - E_g), \quad (1.13)$$

donde, h es la constante de Plank, v es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de la banda prohibida, y B una constante. El factor n depende la naturaleza de la transición del electrón y es igual a $\frac{1}{2}$ o 2 para la transición electrónica asociado a la banda directa o indirecta, respectivamente. Entonces sustituyendo $F(R_\infty)$ por α , la ecuación anterior queda de la siguiente forma (**Ec. 1.14**):

$$(F(R_\infty) \cdot hv)^{\frac{1}{n}} = B(hv - E_g) \quad (1.14)$$

Por lo tanto, obteniendo la función de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$, y graficando $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}}$ vs $h\nu$, se puede determinar fácilmente la energía de la banda prohibida (E_g) directa o indirecta de una muestra en polvo.²⁰⁸

1.8.7 Análisis textural (método BET)

El método BET es una técnica textural que es empleada para la determinación de la porosidad y el área superficial, a partir de la adsorción de moléculas de gas en la superficie sólida de un material. El modelo fue desarrollado por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller, donde ellos extienden la teoría de la monocapa de Langmuir a una de adsorción de multicapas.^{209,210}

El método BET, se basa en la adsorción de un gas que no reacciona químicamente con la superficie del material, generalmente es N_2 el cual es adsorbido en la superficie a una temperatura de 77 K y a una presión de vapor relativa (P/P_0).²⁰⁹ La cantidad de gas adsorbida depende de su P/P_0 y es proporcional a la superficie del material. La relación entre la P/P_0 y la cantidad de gas absorbido por la superficie del material a una temperatura constante es llamada isoterma de adsorción.²¹⁰

El método BET nos permite determinar el área de superficie específica (S) de los materiales a través de la ecuación (Ec. 1.15):

$$S = \frac{X_m}{M} N A_m, \quad (1.15)$$

donde X_m es la masa del adsorbato que forma una monocapa por unidad de masa del adsorbente, M es el peso molecular del adsorbato, N es el número de Avogadro y A_m es el área ocupada por una molécula del adsorbato en la monocapa. Por lo tanto, hay que estimar X_m con la ayuda de la ecuación BET (Ec. 1.16):

$$\frac{P}{(P_0 - P)X} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (1.16)$$

donde X es la masa adsorbida del gas a una presión relativa de vapor P/P_0 (P es la presión actual de vapor y P_0 es la presión de vapor en la saturación), y C es la constante BET. Es evidente que a partir de la Ec. 1.16 se puede graficar $\frac{P}{(P_0 - P)X}$ contra $\frac{P}{P_0}$ (Fig. 1.24), la cual da como resultado una relación conocida como transformada lineal de la ecuación BET. Donde se produce una línea recta generalmente en el rango $0.05 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0.35$ para determinar los valor de la pendiente (s) y el interceptó (i) y calcular la cantidad de gas adsorbido en la monocapa (X_m) y la constante BET (C) (Ec. 1.17 y Ec. 1.18, respectivamente).^{209,210}

$$X_m = \frac{1}{s + i} \quad (1.17)$$

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (1.18)$$

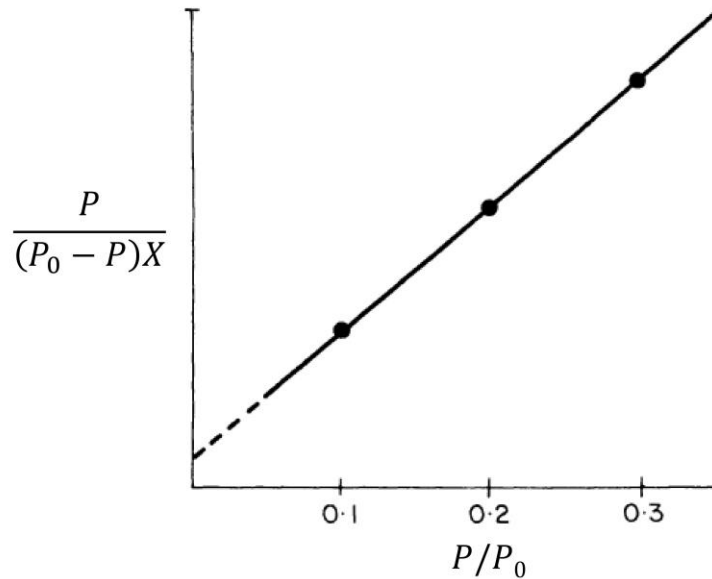


Figura 1.24 Transformada lineal de la ecuación de BET.²⁰⁹

- **Volumen total y promedio de diámetro de poro**

Por otro lado, el volumen total de poro (V_p), se define como el volumen de líquido adsorbido de N_2 a una presión de saturación de vapor (P/P_0). Se calcula tomando el total de gas

adsorbido (V_g) a $P/P_0=0.99$, el cual es convertida a volumen líquido asumiendo que los poros son llenados completamente (Ec. 1.19):²⁰⁹

$$V_p = V_{liq} = \frac{V_g}{22400 \text{ mL/mol}} \cdot 34.6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (1.19)$$

donde $34.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y 22400 mL son el volumen molar del nitrógeno líquido y ocupado por un mol de N_2 adsorbido, respectivamente. Por otro lado, el promedio de diámetro de poro (d_p) se estima asumiendo que los poros tienen una forma cilíndrica de radio r_p , donde la única superficie son las paredes del cilindro donde su área y volumen son (Ec. 1.20 y 1.21):

$$V_p = \pi \cdot r_p^2 \cdot L \quad (1.20)$$

$$S = 2\pi \cdot r_p \cdot L, \quad (1.21)$$

donde S es el área superficial, r_p y L son el radio y la longitud del poro, respectivamente. La Ec. 1.20 y 1.21 se simplifican, obteniendo la Ec. 1.22:

$$r_p = \frac{2V_p}{S} \quad (1.22)$$

Por lo tanto, el promedio de diámetro de poro es $2r_p$.²⁰⁹

• Distribución de tamaño de poro

La distribución de tamaño de poro (DTP) se expresa como el cambio porcentual del volumen del poro $\left(\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}\right)$ con respecto al radio promedio de poro ($\bar{r}_p$), el cual es determinado usualmente por el método BJH propuesto por Barrett, Joyner y Halenda.²⁰⁹

Este método asume que la condensación capilar ocurre en los poros cuando se alcanza una presión crítica relativa, también supone que, en la evaporación o condensación del gas, existe una capa adsorbida en la pared del poro que tienen la misma profundidad/espesor que en una superficie no porosa. Además, la evaporación del volumen real del poro está compuesto del

evaporado de la parte central y de la capa de las paredes del poro. En el área donde ocurre la condensación capilar, el radio del poro r_p con forma de cilindro es la suma del espesor de la capa de adsorción a una presión arbitraria (t) y el radio de Kelvin o crítico (r_k) donde ocurre la condensación (**Fig. 1.25**).²⁰⁹

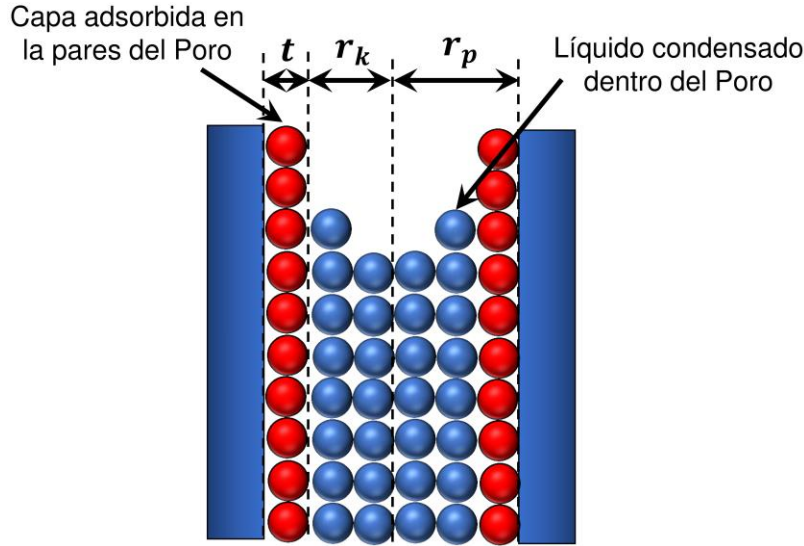


Figura 1.25 Esquema de la condensación capilar en el poro, donde se muestra el radio de Kelvin y de poro.

Para determinar el radio de poro primero se calcula el r_k y t a partir de la ecuación de Kelvin y Halsey (**Ec. 1.23 y 1.24**), respectivamente, que para el nitrógeno como adsorbato quedan de la siguiente forma:

$$r_k = -\frac{2\gamma\bar{V}}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{4.15}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)} (\text{\AA}) \quad (1.23)$$

$$t = 3.54 \left(\frac{5}{2.303 \log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} (\text{\AA}), \quad (1.24)$$

donde γ (8.85 erg cm⁻²) es la tensión superficial, $\bar{V}$ (34.6 cm³) es el volumen molar del líquido, T (77K) es la temperatura absoluta, R (8.314X10⁷ erg K⁻¹ mol⁻¹) constante de los gases y $\left(\frac{P_0}{P}\right)$ es la presión de saturación de vapor.

Para este método se suele emplear la isoterma de desorción excepto en aquellos casos en los que la curva de adsorción corresponde a la condición termodinámicamente más estable, como en el caso de los poros de "cuello de botella". En cualquier caso, los datos se evalúan de las presiones relativas altas a bajas. Por lo tanto, la distribución de tamaño de poro se determina siguiendo estos pasos:²⁰⁹

- Se calcula la presión de saturación $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ y el total de gas adsorbido (V_g), las cuales se obtienen de los datos de la isoterma.
- Se calcula el radio de Kelvin (r_k) y del espesor (t) evaluando en cada $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ utilizando la **Ec. 1.23** y **1.24**, respectivamente.
- Se determina el valor del radio del poro en cada $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ sumando r_k y t .
- Se determinan los valores promedio ($\bar{r}_k$) y ($\bar{r}_p$) en cada decremento de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$. Por ejemplo:

Tabla 1.3 Cálculo de los radios promedio de poro y de Kelvin²⁰⁹

	$\left(\frac{P}{P_0}\right)$	r_k (Å)	t (Å)	r_p (Å)	$\bar{r}_k$ (Å)	$\bar{r}_p$ (Å)
1	0.99	950	28	978	$\left(\frac{r_{k1}+r_{k2}}{2}\right) = 711$	$\left(\frac{r_{p1}+r_{p2}}{2}\right) = 737$
2	0.98	473	22.2	495		$\left(\frac{r_{p2}+r_{p3}}{2}\right) = 414$
					$\left(\frac{r_{k2}+r_{k3}}{2}\right) = 394$	
3	0.97	314	19.4	333		

- El cambio en el espesor (Δt) es calculado tomando la diferencia entre el valor sucesivo de t .
- Se determina el cambio en el volumen adsorbido (ΔV_g) entre los valores sucesivos de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$.

- El cambio en el volumen del líquido ($\Delta V_{liq} = \Delta V_p$) antes de la evaporación, es decir, se compone del volumen evaporado en el centro más el adsorbido en las paredes del poro. El cual se calcula utilizando la **Ec. 1.19** y el valor de ΔV_g .
- El área superficial de las paredes del poro antes de la evaporación se calcula a partir de la **Ec. 1.25** y usando $\Delta V_{liq} = \Delta V_p$:

$$S = \frac{2\Delta V_p}{\bar{r}_p} \quad (1.25)$$

El valor de S es sumado (ΣS) para cada uno de los valores sucesivos de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$.

- Entonces el cambio en el volumen de la capa adsorbida ($\Delta t \Delta \Sigma$) que queda en las paredes de los poros del cual el núcleo se ha evaporado previamente, se calcula multiplicando el cambio del espesor por el área de la capa.
- Por último se calcula el volumen de poro evaporado (V_p'), el cual se compone de volumen del núcleo evaporado más el volumen desorbido de la capa que queda en la paredes del poro. Entonces:

$$\Delta V_{liq} = \pi \bar{r}_k^2 l + \Delta t \Delta \Sigma, \quad (1.26)$$

y el volumen de poro es,

$$V_p' = \pi \bar{r}_k^2 l, \quad (1.27)$$

donde l es la longitud del poro. Combinando la **Ec. 1.26** y **1.27**:

$$V_p' = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k}\right)^2 [\Delta V_{liq} - (\Delta t \Delta \Sigma)] \quad (1.28)$$

Por lo tanto, para preparar la curva de distribución de tamaño de poro (**Fig. 1. 26**) se utilizan los valores V_p' y r_p para determinar el cambio porcentual del volumen del poro $\left(\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}\right)$ y $\bar{r}_p$ para el diámetro de poro.

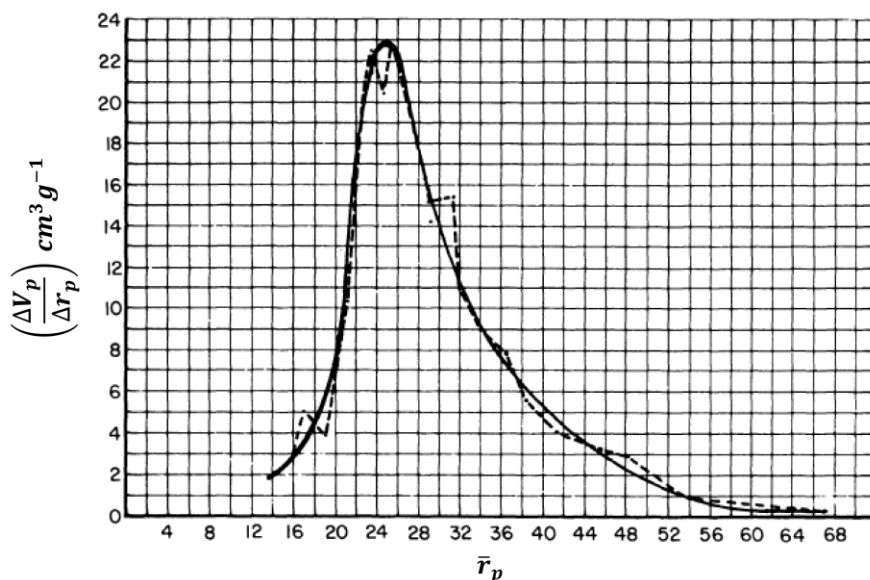


Figura 1.26 Gráfica de distribución de tamaño de poro.²⁰⁹

1.8.8 Potencial Zeta

Es una técnica que se utiliza principalmente para estudiar las propiedades de las partículas en dispersiones/emulsiones y en las interfaces o biointerfaces, y estimar la carga potencial en la superficie de las partículas coloidales, la movilidad electroforética y el punto isoeléctrico del sistema cargado.²¹¹

En un sistema coloidal, la capa líquida que rodea una partícula existe como dos partes, la región inerte llamada capa de Stern (donde los iones están fuertemente atados entre sí) y una capa difusa, (donde los iones están débilmente unidos). Dentro de la capa difusa hay un límite teórico dentro del cual, los iones y las partículas forman una entidad estable. Cuando una partícula se mueve, los iones dentro del límite se mueven con ella, pero los iones más allá del límite no viajan con la partícula. Este límite se denomina superficie de corte hidrodinámico o plano de deslizamiento. El potencial que existe en este límite se conoce como potencial Zeta (**Fig. 1.27**).²¹²

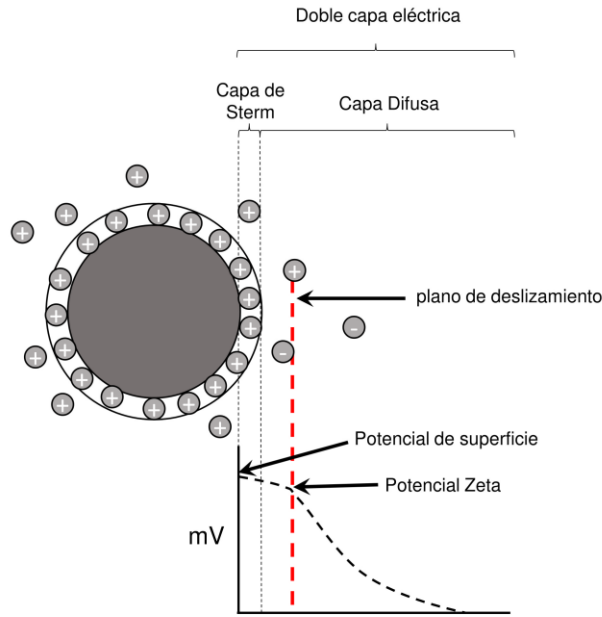


Figura 1.27 Esquema de definición de potencial Zeta.²¹²

Para determinar el potencial Zeta de una muestra suspendida en una solución, se le aplica un campo eléctrico donde sus partículas cargadas suspendidas en la solución son atraídas hacia un electrodo de carga opuesta; pero existe una fuerza debido a la viscosidad de la solución que actúa sobre las partículas oponiéndose a su movimiento. Cuando el equilibrio entre estas dos fuerzas opuestas es alcanzado, las partículas se mueven a una velocidad constante. Entonces en un campo eléctrico a la velocidad de la partícula se le conoce comúnmente como movilidad electroforética.²¹¹

Determinando la velocidad de la partícula y aplicándola en la ecuación de Henry (**Ec. 1.19**) se puede determinar el valor del potencial Zeta.

$$\mu = \frac{2\epsilon z f(k\alpha)}{3\eta}, \quad (1.19)$$

donde z es el potencial Zeta, μ es la movilidad electroforética, ϵ es la constante dieléctrica, η es la viscosidad y $f(k\alpha)$ es la función de Henry. Dos valores son generalmente utilizados como aproximaciones para la función de Henry, 1.5 (aproximación de Smoluchowski) y 1.0 (aproximación de Huckel).

La técnica utilizada para medir la velocidad (movilidad electroforética) de la partícula es a través de la técnica de velocimetría por láser Doppler. La velocidad de la partícula se determina midiendo la luz dispersada por la partícula que se mueve en un líquido bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Cuando la luz incide sobre una partícula en movimiento, la luz dispersada sufrirá un desplazamiento Doppler en frecuencia. La cantidad de desplazamiento Doppler depende de la velocidad de la partícula, la longitud de onda de la luz en el medio y el ángulo de dispersión θ .²¹¹

Capítulo 2

Metodología experimental y técnicas de caracterización

En este capítulo se describe la ruta de síntesis del TiO_2 y SiO_2 detallando las condiciones utilizadas para controlar el tamaño y área superficial de las muestras. También, se expone el proceso de depósito de las NPs de Au sobre los OM's por el método de reducción química, para la fabricación de los compósitos. Así como la optimización del proceso para ajustar el tamaño y dispersión de las partículas de Au. Además, se mencionan el modelo y marca de los equipos de caracterización para evaluar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las muestras. Por ultimo, se detallan los diseños experimentales para evaluar la actividad catalítica de los compósitos y fotocatalítica de los TiO_2 bajo irradiación UV.

2.1 Síntesis de NPs de TiO_2 y SiO_2

Los reactivos utilizados para la fabricación del DES, la síntesis de NPs de OM's y la incorporación de NPs de oro se muestran a continuación:

- Para la fabricación del DES se utilizó urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) al $\geq 98\%$ y cloruro de colina ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$) al $\geq 98\%$ Sigma Aldrich.
- Para la síntesis de TiO_2 se utilizó butóxido de titanio (IV) al 97% Sigma Aldrich, DES previamente preparado, 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) al $\geq 99.5\%$ J.T. Baker.
- Para la síntesis de SiO_2 se utilizó tetraetil ortosilicato (TEOS) al 98% Sigma Aldrich, DES *reline*, agua desionizada, ácido nítrico (HNO_3) al 66.3% J.T. Baker.
- Para la incorporación de las nanopartículas de Au se utilizó cloruro de oro (III) trihidrato ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) al $\geq 99.9\%$, 3-aminopropil trimetoxisilano (APTES) al

$\geq 98\%$, borohidruro de sodio (NaBH_4) al $\geq 98\%$ y citrato de sodio dihidrato tribásico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al $\geq 99\%$ sigma Aldrich.

- Para las evaluaciones catalíticas, fotocatalítica y la captura de los radicales libres y/o portadores de carga fotogenerados en los OM's y los compósitos se utilizó rodamina B (RhB) al $\geq 98\%$, 4-nitrofenol ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) al $\geq 99\%$, nitrato de plata (AgNO_3) al 99% sigma Aldrich, y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% J.T. Baker.
- En todas las síntesis, se utilizó agua desionizada con una resistividad de 18 $\Omega\text{-cm}$. Para el lavado de las nanopartículas mediante centrifugación se utilizó etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) al 70% J.T. Baker.

2.1.1 Preparación de DES

Para la preparación del DES se tomó como referencia el proceso de fabricación descrito detalladamente en la literatura⁵⁴. La preparación consiste, primero en calentar a 95°C en un horno de convección 12.04 g de cloruro de colina (ChCl ; 0.086 mol) en un frasco de vidrio durante 1h para remover la humedad absorbida por el reactivo. Después, se mezcló 10.46 g de urea (0.174 mol) con el ChCl ya secado en una relación de molar de 2:1 en un matraz de vidrio cerrado, y se calentó a 95°C bajo agitación constante hasta que se formó un líquido transparente y homogéneo. El DES obtenido de la mezcla de 2 moles de urea con 1 mol de ChCl es comúnmente llamado en la literatura como *reline*. Una vez que se enfrió a temperatura ambiente, fue usado en la síntesis solvotermal de las NPs de TiO_2 y SiO_2 .

2.1.2 Síntesis de NPs de TiO_2 mediante el método solvotermal

- **Efecto del cosolvente**

Las NPs de TiO_2 fueron preparadas por el método solvotermal utilizando *reline* y 2-propanol como solvente y cosolvente, respectivamente. Para estudiar el efecto del cosolvente en las propiedades físicas del TiO_2 , se fabricaron diferentes muestras variando el % en peso de 2-propanol en la mezcla de *reline*, los cuales fueron de 0% (*reline* puro), 5%, 10%, 20% y 50%. La cantidad de 2-propanol y *reline* en gramos se determinaron a partir de un peso total de 22.5g, donde se calcularon los diferentes porcentajes en peso del cosolvente y los valores

obtenidos son resumidos en la **Tabla 2.1**. Cabe mencionar que el 2-propanol es líquido, por lo tanto, su volumen (mL) fue calculado transformando los gramos utilizando su densidad que es de 0.786 g/mL.

Tabla 2.1 Cantidades en peso de *reline* y 2-propanol usadas para la síntesis de TiO₂.

<i>Muestra</i>	<i>Cantidad de relina (g)</i>	<i>Cantidad de 2-propanol (g)</i>
T0	22.5	0 (<i>reline</i> puro)
T5	21.375	1.125
T10	20.25	2.25
T20	18	4.5
T50	11.25	11.25

Primero, se mezcló en un vial 2.5 mL de butóxido de titanio (BT) con 2-propanol (**Tabla 2.1**) con un ambiente de nitrógeno a 10°C y con agitación magnética por 1h. En seguida a la solución resultante se agregó diferentes cantidades de *reline*, la cual se mantuvo en agitación constante durante 20 min. Finalmente, la mezcla se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestida de Teflón con una capacidad de 30 mL. La autoclave fue calentada a 180°C (con una rampa de 3°C/min) por 15h en un horno (*Thermo scientific* modelo Lindberg Blue M). Una vez terminada la reacción, la autoclave fue enfriada a temperatura ambiente, el precipitado fue recuperado por centrifugación y lavado varias veces con agua desionizada y etanol para eliminar el exceso de solvente, y secado a 65°C por 3h obteniendo un polvo blanco. Por último, este fue tratado térmicamente a 450°C por 3h en aire en una mufla Arsa modelo AR-340 para obtener la fase deseada (**Fig. 2.1**). Las muestras obtenidas fueron nombradas como T0, T5, T10, T20 y T50 de acuerdo con el porcentaje en peso de 2-propanol utilizado para su fabricación.

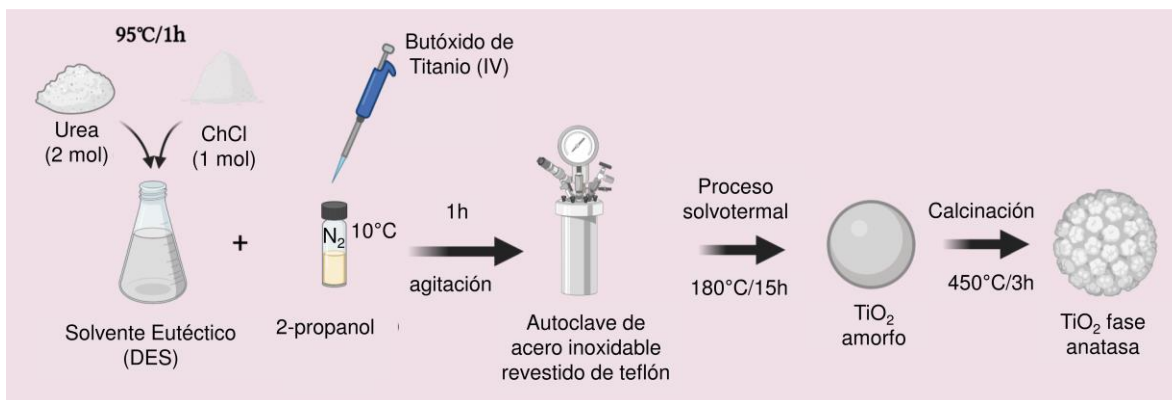


Figura 2.1 Esquema de síntesis solvotermal asistida por DES para obtener NPs de TiO_2 mesoporosos.

2.1.3 Síntesis de SiO_2 mediante el método solvotermal

El SiO_2 se preparó por el método solvotermal asistido por el *reline* utilizado como solvente. En una síntesis típica, primero una solución acuosa ácida fue preparada mezclando 0.119 mL de ácido nítrico en 4.69 mL de agua desionizada, la cual se agitó por 5 min. Después, 10.149 mL de TEOS (solución precursora de silicio) fue agregada a la mezcla y agitada 20 min a temperatura ambiente. Posteriormente 10 mL de solvente eutéctico fueron agregados a la mezcla y agitada por 30 min, hasta obtener una solución viscosa de color blanco. Entonces, la mezcla resultante fue transferida a la autoclave a 180°C por 24 h dentro de un horno, posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. La pasta obtenida fue dispersada en agua por ultrasonido, y el precipitado fue recuperado por centrifugación y lavado varias veces con agua y etanol (en total fueron 10 ciclos de lavado; los primeros siete con agua desionizada y los últimos con etanol) para remover el solvente eutéctico que estuviera presente en la muestra. Finalmente, un polvo fino de color blanco fue obtenido después de secar el precipitado a 60°C por 6h (**Fig. 2.2**).

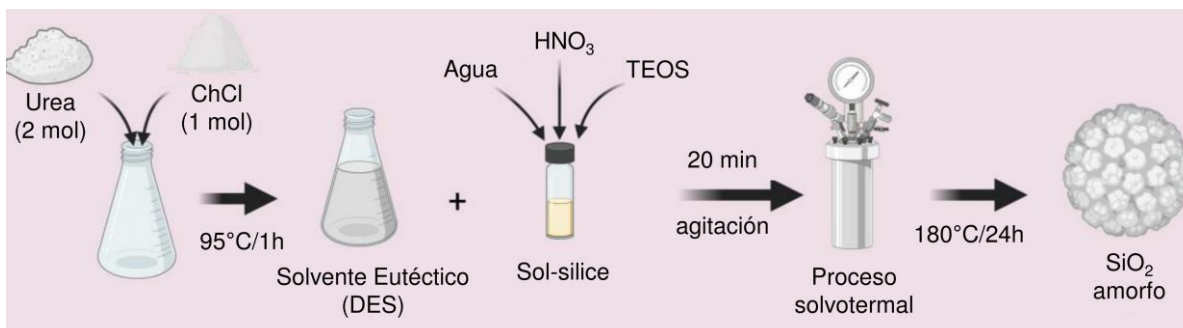


Figura 2.2 Proceso de síntesis de SiO_2 por el método solvotermal utilizando DES como solvente.

- ***Efecto de la temperatura***

Para estudiar el efecto de la temperatura del método solvotermal en el tamaño de partícula y área superficial del SiO_2 , se sintetizaron diferentes muestras a 100, 120, 150 y 180°C manteniendo fija la relación molar de la urea:ChCl en 2:1. Las muestras obtenidas fueron nombradas S100, S120, S150 y S180 de acuerdo a la temperatura utilizada para sus síntesis.

- ***Efecto del cambio de la relación molar de los componentes del DES***

También se sintetizaron diferentes SiO_2 cambiando la relación molar entre la urea:ChCl para estudiar el efecto en el tamaño y propiedades texturales del SiO_2 , las cuales fueron de 2:1 (33% de ChCl), 1.5:1 (40% de ChCl), 1:1 (50% de ChCl), 1:1.1 (52% de ChCl), 1:1.25 (55% de ChCl) y 1:1.5 (60% de ChCl), respectivamente y manteniendo fija la temperatura solvotermal en 180°C. Cabe mencionar que el cambio en la relación molar modifica el punto de fusión del *reline*, por lo que fue necesario ajustar la temperatura incrementando 5°C cada 15 min hasta que la fase de la mezcla fuera un líquido, la cual fue monitoreada con un termopar (**Tabla 2.2**). Las muestras fueron identificadas con el nombre de S33, S40, S50, S52, S55 y S60 de acuerdo al porcentaje de ChCl utilizado para la síntesis. Donde la muestra S33 y S180 son la misma.

Tabla 2.2 Temperaturas requeridas para mantener la fase líquida de las diferentes relaciones molares de urea y ChCl para preparar el solvente *reline*.

<i>Urea</i>	<i>Cloruro de Colina</i>	<i>Temperatura para la fase líquida (punto de fusión)</i>
2	1	12°C
1.5	1	30°C
1	1	50°C
1	1.1	60°C
1	1.25	70°C
1	1.5	100°C

2.1.4 Incorporación de NPs de Au sobre TiO₂

Los compósitos de Au/TiO₂ fueron sintetizados utilizando la muestra T50 como soporte, debido a que presenta mayor área superficial en comparación con los otros TiO₂. Los compósitos se obtuvieron por la reducción de los iones de Au (III) sobre la superficie del TiO₂ (T50) utilizando citrato de sodio como el reductor. Primero 100 mg de TiO₂ fueron dispersadas en un matraz con 140 mL de agua desionizada bajo agitación magnética durante 1h. Posteriormente 5 mL de citrato de sodio (1 mM) fueron agregados a la solución a temperatura ambiente manteniendo la agitación; donde la superficie del TiO₂ fue modificada por la introducción del grupo funcional carboxilo de los iones del citrato. Pasado el tiempo de modificación de la superficie, la solución fue transferida a un baño térmico precalentado a 95°C, donde se agregaron 5 mL de solución de HAuCl₄ (0.5 mM) y se mantuvo la agitación constante. La reacción se dejó continuar durante 25 min e inmediatamente se transfirió el matraz a un baño de agua con hielo para detener la reacción. Un precipitado de color violeta fue recuperado por centrifugación a 15,000 rpm por 15 min y lavado varias veces con agua y etanol. Finalmente, el precipitado obtenido fue secado a 65°C por 3 h obteniendo el compósito de Au/TiO₂ (**Fig. 2.3**). La reacción de formación de las NPs de Au (reacción tipo redox) para la síntesis de los compósitos de Au/TiO₂ por el método de reducción química se describe en tres pasos, el primero es la oxidación del ion citrato formando como productos secundarios el anión acetato dicarboxilato y electrones (e^-) (**Ec. 2.1**), por otro lado el $AuCl_3$ es reducido por los electrones donde se disocia principalmente en $AuCl$ y Cl^- (**Ec. 2.2**).

Finalmente, ocurre una reacción de desproporción el cual consiste en que tres moléculas de $AuCl$ forman de oro metálico (Au^0) y $AuCl_3$ (Ec. 2.3).

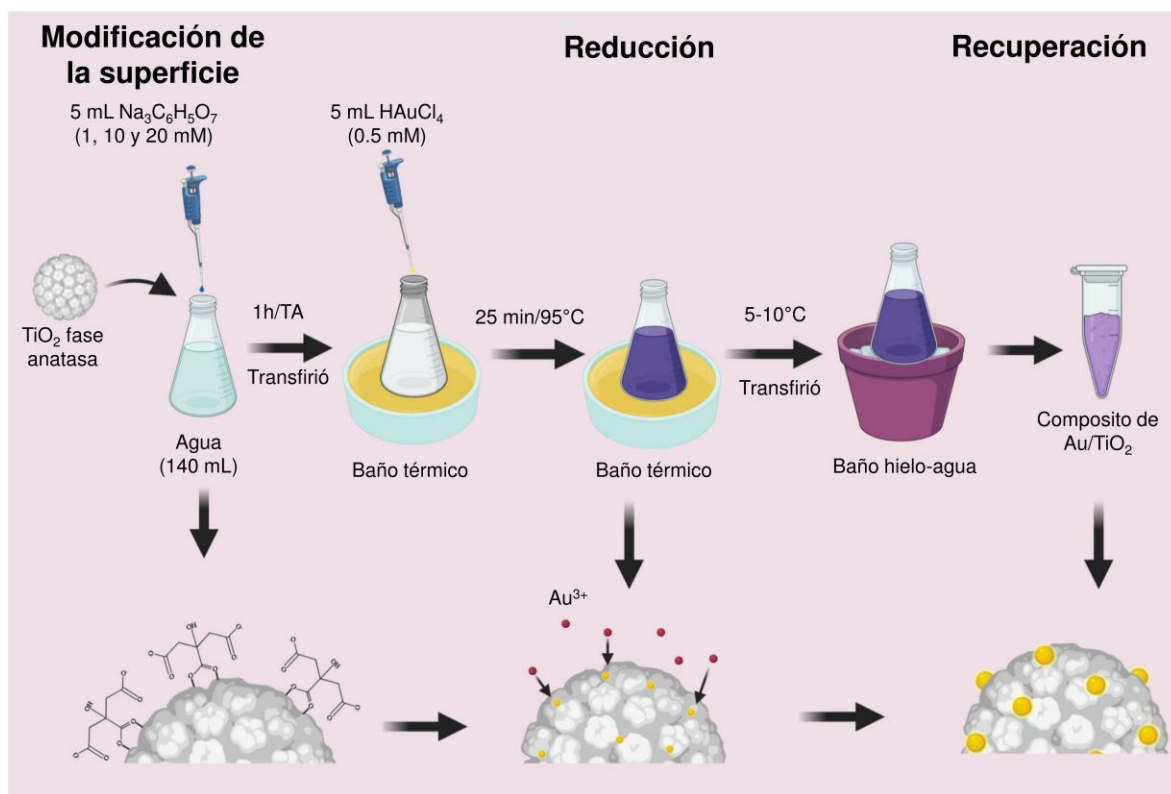
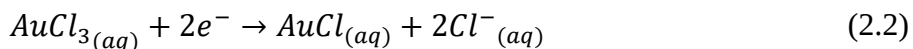
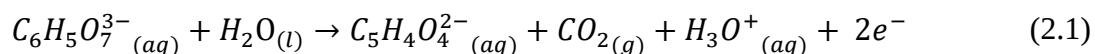


Figura 2.3 Proceso de modificación de la superficie del TiO_2 y depósito de las NPs de Au.

- **Variación de la relación molar del agente reductor y de la sal de Au ($HAuCl_4$)**

Se sintetizaron diferentes compósitos de Au/TiO_2 variando la relación molar del citrato y la sal de oro (2:1, 20:1 y 40:1, respectivamente) para estudiar el efecto en el tamaño y distribución de las partículas de Au depositadas sobre el TiO_2 . Las muestras obtenidas fueron

nombradas como TA2, TA20 y TA40 en base a la relación molar de citrato de sodio utilizado para su síntesis.

2.1.5 Incorporación de NPs de Au sobre SiO₂

Los compósitos de Au/SiO₂ fueron obtenidos a partir de la reducción química de los iones de Au (III) en la superficie de las NPs SiO₂, utilizando APTES y al reductor borohidruro de sodio. Cabe mencionar que la muestra S100 fue seleccionada como soporte debido a que tiene una alta área superficial en comparación con las otras muestras de SiO₂. Primero 300 mg de NPs de SiO₂ (S100) fueron dispersadas en un matraz con 100 mL de etanol bajo agitación magnética durante 1 h. Posteriormente 0.5 mL de APTES concentrado fue agregado a la solución a 60°C manteniendo la agitación durante 24 h; la superficie de las NPs de SiO₂ fueron modificada por la introducción del grupo funcional amino (-NH₂) del APTES. Transcurrido el tiempo, el SiO₂-NH₂ fue recuperado por centrifugación, lavado con etanol varias veces y secado a 60°C por 3h. Posteriormente, 100 mg de SiO₂-NH₂ fueron dispersados en 100 mL de etanol por agitación durante 1 h a temperatura ambiente obteniendo una solución opaca, después se agregaron 5 mL de solución de HAuCl₄ a diferentes concentraciones (de 0.1 a 10 mM) y se mantuvo en agitación constante durante 1 h, y la solución cambio a color amarillo. Después de transcurrido el tiempo de dispersión, inmediatamente se agregaron 5 mL de solución de NaBH₄ (2 mM), al instante se observó un cambio de color de amarillo a rojizo, y la reacción continua durante 30 min a temperatura ambiente. El precipitado rojizo fue recuperado por centrifugación a 15,000 rpm por 10 min y lavado varias veces con etanol. Finalmente, fue secado a 65°C por 3h obteniendo el compósito de Au/SiO₂ (**Fig. 2.4**).

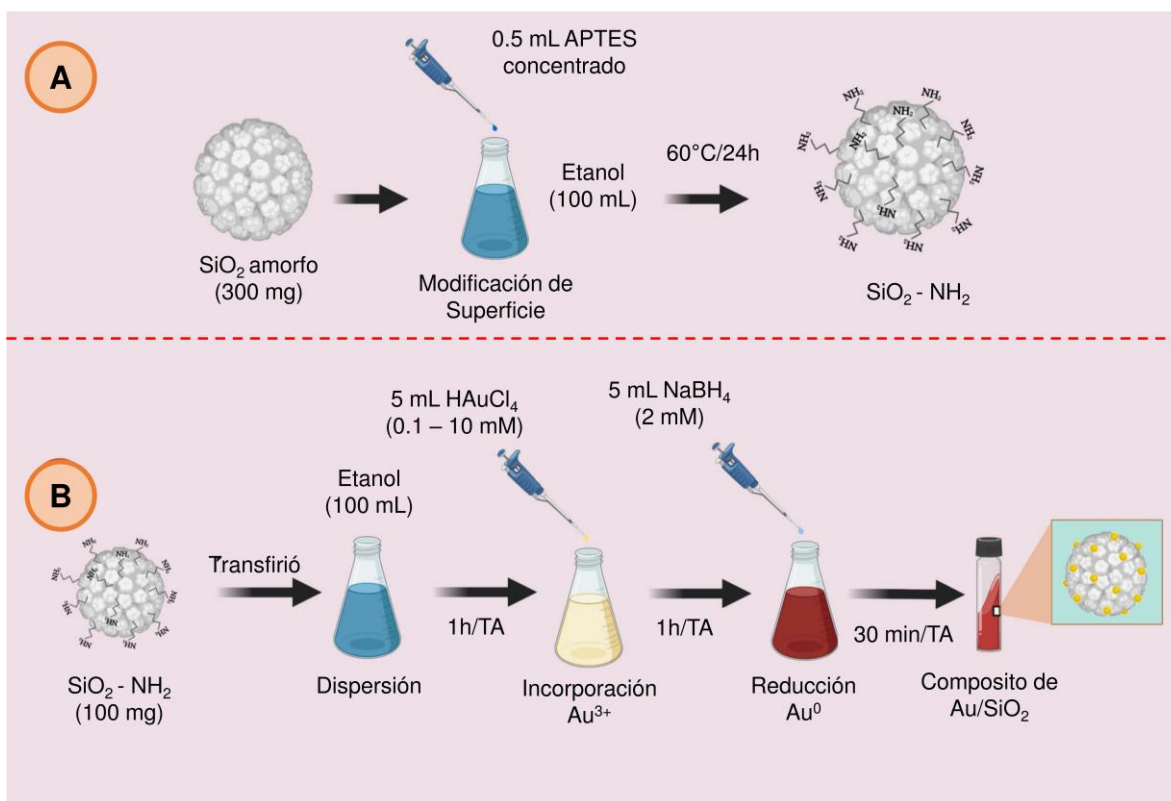
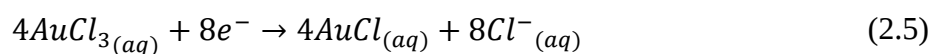
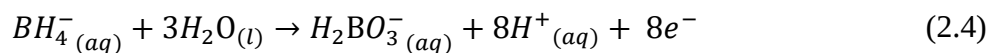


Figura 2.4 (a) Proceso de modificación de la superficie del SiO₂ y **(b)** el depósito de las NPs de Au.

La reacción de formación de las NPs de Au para la síntesis de los compósitos de Au/SiO₂ por el método de reducción química se describe en tres pasos de igual manera que el Au/TiO₂, el primero es la oxidación del BH_4^- formando como productos secundarios el ácido metabórico, H^+ y electrones (e^-) (Ec. 2.4), por otro lado el $AuCl_3$ es reducido por los electrones donde se disocia principalmente en $AuCl$ y Cl^- (Ec. 2.5). Finalmente, ocurre una reacción de desproporción el cual consiste en que tres moléculas de $AuCl$ forman de oro metálico (Au^0) y $AuCl_3$ (Ec. 2.6).



- ***Variación de la concentración de la sal de Au (HAuCl₄)***

Con la finalidad de controlar el tamaño y la dispersión de las NPs de Au depositadas en el SiO₂, se decidió variar la relación molar entre el NaBH₄ y la sal de oro. Se sintetizaron Au/SiO₂ utilizando diferentes concentraciones de HAuCl₄ (0.1 mM, 0.25 mM, 1 mM, 2.5 mM, 5 mM y 10 mM) manteniendo fija la del NaBH₄ (2 mM). Las muestras obtenidas fueron nombradas como SA0.1, SA0.25, SA1, SA2.5, SA5 y SA10 en base a la concentración de sal de oro utilizada.

2.2 Equipos utilizados para la caracterización de las muestras

2.2.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de todas las muestras en polvo fueron obtenidos usando un difractómetro Malvern Panalytical (modelo Empyrean) a temperatura ambiente utilizando una radiación monocromática de alta intensidad de Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). La medición se realizó en un intervalo de 2θ de 10° a 90° con un tamaño de paso de 0.017° y una velocidad de barrido de 0.02°/s. Los espectros de difracción obtenidos fueron comparados con las fichas PDF#21-1272 del TiO₂ en fase anatasa y PDF#04-0784 del Au FCC.

2.2.2 Espectroscopía Raman

El análisis estructural fue complementado empleando un espectrómetro micro Raman Horiba Jobin Yvon HR800 equipado con un microscopio Olympus BX41. El láser utilizado como fuente de excitación fue de He-Ne ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$) con una potencia de 7.94 mW/cm², una resolución máxima espacial y espectral de 6 μm y 0.5 cm⁻¹. El equipo se calibrado tomando la lineal principal del silicio monocristalino en 520.7 cm⁻¹. Las muestras fueron preparadas colocando una pequeña cantidad de material sobre un sustrato de vidrio, el cual fue compactado con otro sustrato para distribuir la muestra. Se utilizó un filtro óptico D2 de densidad neutral para atenuar la intensidad del láser y evitar cualquier cambio estructural de las muestras. Se empleó un lente objetivo de 50X, y cada espectro obtenido es el promedio de 10 con un tiempo de adquisición de 5 segundos cada uno en el rango de 80 – 1000 cm⁻¹.

2.2.3 Microscopia electrónica de barrido

Para estudiar el tamaño, dispersión y forma de las NPs en los compósitos, se utilizó el equipo de SEM de emisión de campo (FE-SEM) (FE) Hitachi SU8230 que operaba con un voltaje de aceleración bajo (5 eV) con amplificaciones de 12000x. La composición química y mapeo elemental de las muestras fueron determinados utilizando un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva Oxford X-Max acoplado al microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (JOEL JSM-7800F). Las muestras fueron dispersadas en etanol por 10 min en un baño ultrasónico, posteriormente 40 μ L de solución se depositaron sobre una portamuestra de aluminio previamente pulido para evitar la acumulación de carga, y secadas en una parrilla a 50 °C.

2.2.4 Microscopía Electrónica de transmisión

Para la caracterización morfológica de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de baja y alta resolución (TEM y HRTEM por sus siglas en inglés) Joel JEM 2200 FS con un voltaje de aceleración de 80 - 200 kV. Las muestras fueron dispersadas en etanol durante 10 min en un baño ultrasónico, posteriormente 20 μ L de solución fueron depositados sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón (Lacey) y secados en una parrilla a 50°C. Las imágenes de las muestras se obtuvieron a un voltaje de aceleración de 100 kV.

2.2.5 Espectroscopia UV-Vis

Las propiedades ópticas de las muestras fueron evaluadas por reflectancia difusa con un espectrofotómetro Agilent-Varian Cary 5000 equipado con una esfera integradora (DRA-CA-30I). Con la finalidad de estudiar las propiedades ópticas de los OM's y de compósitos, se obtuvieron espectros en un rango de longitud de onda de 200 – 800 nm con un tamaño de paso de 1 nm y un tiempo de integración de 0.1 seg. Para la caracterización se utilizó una portamuestra con una placa de teflón, de la cual se tomó una línea base con la finalidad de eliminar la señal que pueda interferir con la de las muestras.

2.2.6 Espectroscopia FT-IR

Para estudiar la modificación de las superficies del TiO₂ y SiO₂ por la introducción de los grupos funcionales, además de observar las interacciones moleculares entre componentes

urea y ChCl , se empleó la técnica de espectroscopia de Infrarrojo por transformada Fourier en modo %T utilizando un espectrómetro Perkin Elmer (Spectrum Two FT-IR Spectrometer) para registrar los espectros de las muestras en el rango de 400 y 4000 cm^{-1} . También, se estudió el efecto del 2-propanol en la estructura del solvente eutéctico *reline* y los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro de Reflectancia Total Atenuada (ATR), modelo ALPHA II Platinum, marca Bruker. Los espectros fueron medidos (24 scans/muestra) en el rango de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.2.7 Dispersión dinámica de luz/ Potencial Zeta

Para determinar la carga superficial neta del TiO_2 y SiO_2 antes y después de la introducción de los grupos funcionales se midió el potencial Z por la dispersión de luz dinámica usando un Malvern, Zetasizer Nano Series ZS90. Las muestras fueron dispersadas en agua desionizada durante 20 min en el baño ultrasónico, después la solución es transferida a una celda con un capilar delgado y dos electrodos a los lados, donde se le aplica un potencial a temperatura ambiente.

2.2.8 Adsorción-desorción de nitrógeno (método BET)

La determinación del área superficial de las muestras fue mediante el método BET, utilizando un sistema de adsorción de gas Belsorp Mini-II (Belsorp, Japan), en el que se realizaron análisis de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Antes de realizar las mediciones, un volumen ($\sim 90\text{ mg}$) de muestra se coloca en una celda de vidrio para ser desgasificada a 110°C en vacío durante 15 h, asegurando la eliminación de los vapores y gases no deseados.

2.2.9 Espectroscopía XPS

La composición química y estado de oxidación de los elementos en los compósitos fueron determinados por la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) usando un espectrómetro Phoibos 150 con un detector unidimensional SPECS (Berlin, Alemania) con una fuente de rayos X (XR50M) de Al ($K\alpha$, 1486.7 eV). En un porta muestras de SEM de aluminio se colocó una cinta de carbón, el cual se colocó sobre la muestra en polvo y ejerciendo presión para adherir el material en la cinta.

2.2.10 Diseño experimental para la reducción catalítica de 4-nitrofenol

La actividad catalítica de los compósitos fue evaluada en la reducción de 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF) en presencia de NaBH_4 . Primero, en un vial de vidrio se agregaron 8 mL de solución de compuesto orgánico 4-NF (0.2mM) y 16 mL de agua desionizada. La solución de 4-NF presenta un color amarillo claro y una intensa banda de absorción en 317 nm. Inmediatamente, 15 mg de NaBH_4 fueron agregados a la solución y agitada por 1 min. Después de la adición de NaBH_4 , la banda de absorción en 317 nm desaparece y una nueva aparece en 400 nm debido a la formación de los iones 4-nitrofenolato. Además, el color de la solución cambia de amarillo claro a intenso. La reducción catalítica empezó inmediatamente después de agregar 2 mg de catalizador a la solución. La reducción progresiva de 4-NF a 4-AF fue determinada por la disminución de la intensidad de la banda de absorción en 400 nm de los iones 4-nitrofenolato, además del incremento en la intensidad de la banda de absorción en 300 nm asociado a la formación del 4-AF. Visualmente el color de la solución fue cambiando gradualmente de un amarillo fuerte a un amarillo claro hasta que finalmente fue transparente. La catálisis fue monitoreada durante 10 min tomando un total de 7 alícuotas de 3 mL, donde el catalizador fue separado de la solución de 4-NF mediante filtración utilizando una jeringa reutilizable (z268410) equipada con una membrana de nitrocelulosa con un tamaño de poro de 0.22 μm .

Para determinar las especies activas que participan en la reducción de 4-NF, se realizó un experimento de detección de electrones. Este fue realizado solo con el catalizador TA40 y se utilizó H_2O_2 como trampa de electrones bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. En una solución de 4-NF, 15 mg de NaBH_4 fueron agregados y mezclados por agitación magnética. Posteriormente, 200 μL de H_2O_2 al 30% fueron adicionados a la mezcla e inmediatamente 2 mg de catalizador fueron agregados, la reacción se mantuvo en agitación magnética. La solución de color amarillo intenso indica la formación de iones de 4-nitrofenolato. El progreso de la reacción fue monitoreado siguiendo el cambio en la intensidad del pico en 400 nm en función del tiempo mediante absorción en UV-Vis.

2.2.11 Diseño experimental para la degradación fotocatalítica de Rodamina B (RhB)

La actividad fotocatalítica de las NPs de TiO₂ fue evaluada en la fotodegradación de la Rodamina B (RhB) utilizando una lámpara Hg (UVP -XX-15S) de 8 W de la marca UVP con una longitud de onda de 254 nm como máximo de emisión. En las siguientes subsecciones se describen los procesos para determinar la curva de calibración, el proceso de fotólisis, la adsorción de los catalizadores en oscuro y de la fotocatalisis.

2.2.11.1 Curva de calibración

Para determinar la cantidad de RhB mineralizada por diferentes catalizadores de TiO₂ durante el proceso de fotocatalisis, fue necesario establecer la curva de calibración. Para esto una solución madre de 10 ppm de RhB fue preparada, de la cual, se obtuvieron soluciones con diferentes concentraciones desde 1, 3, 5, 7 y 9 ppm. Posteriormente se determinó el espectro de absorción de cada una de las soluciones de RhB por espectroscopia UV-Vis, donde se identificó el valor de la banda más intensa que se encuentra en 554 nm. Los valores obtenidos de la absorbancia se graficaron en función de la concentración, obteniendo una línea recta a la cual se le hizo un ajuste para determinar la función que relaciona a la concentración con la absorción (**Fig. 2.5**). La función obtenida nos permite determinar los cambios en la concentración de la RhB durante los experimentos de fotocatalisis (**Ec. 2.1**):

$$C = \frac{Abs - 0.00679}{0.20753}, \quad 2.1$$

donde C es la concentración de la RhB en ppm y Abs es el valor de la absorbancia en la banda principal en 554 nm.

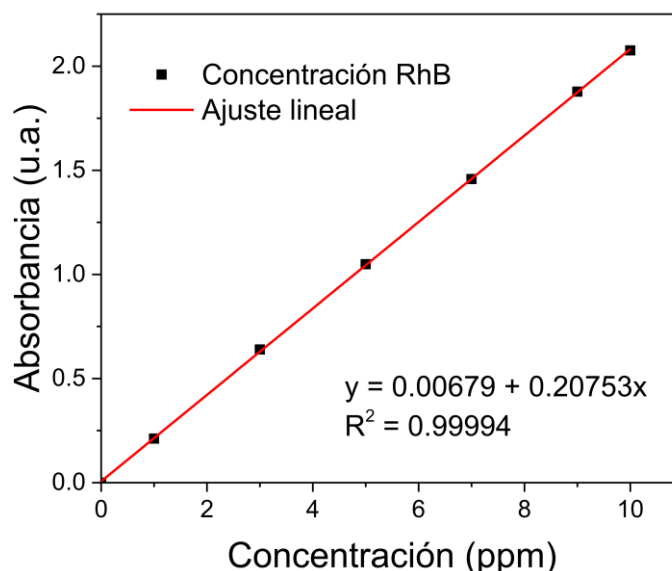


Figura 2.5 Curva de calibración estándar de RhB.

2.2.11.2 Proceso de fotólisis

Para determinar el posible efecto de la irradiación UV en la degradación de la RhB durante el proceso de fotocátalisis, una prueba de fotólisis fue empleada para cuantificar la degradación por parte de la lámpara sin catalizador. Para ello, se preparó en un fotoreactor 50 mL de solución de RhB a 5ppm con agitación magnética a 450 rpm, flujo de aire constante, y a temperatura de 25°C con ayuda de un recirculador de agua. La fotólisis fue monitoreada durante 180 min, tomando 9 alícuotas de 3 mL de solución de RhB. Las cuales fueron analizadas por espectroscopía de absorción óptica para determinar la concentración final de la RhB.

2.2.11.3 Cinética de adsorción-desorción de la RhB en oscuridad

Con la finalidad de conocer la cinética de adsorción/desorción y cuantificar la cantidad de RhB que es adsorbida en la superficie del catalizador en oscuro se realizó la siguiente prueba: se preparó 50 mL de solución de RhB a 5 ppm en un reactor con flujo de aire constante, agitación magnética vigorosa, a 25 °C con ayuda de un recirculador de agua, donde se dispersaron 50 mg de catalizador. La absorción fue monitoreada durante 180 min, tomando alrededor de 11 alícuotas de 3 mL de solución de RhB. Las cuales fueron centrifugadas a 17,000 rpm a 17°C durante 5 min para separar el catalizador de la solución de RhB, y

posteriormente ser analizadas por espectroscopía de absorción óptica para determinar la concentración de la RhB. Cabe mencionar que en esta ocasión no fue posible separar el catalizados con un filtro de membrana de nitrocelulosa con un tamaño de poro de 0.22µm ya que las moléculas de RhB quedaban atrapados en los poros del filtro lo cual conduciría a un resultado no idóneo.

2.2.11.4 Proceso de fotocátalisis

La actividad fotocatalítica de las muestras de TiO₂ y Au/TiO₂ fueron evaluadas en la mineralización de la RhB bajo irradiación ultravioleta.

En un reactor de vidrio se preparó una solución de 50 mL de RhB a 5 ppm donde se dispersaron 50 mg de catalizador, con flujo de aire, agitación magnética constante y manteniendo una temperatura de 25 °C con ayuda de un recirculador de agua. El experimento de fotocátalisis se realizó en dos pasos, el primero fue en oscuro, el cual fue monitoreado durante 90 min, y la segunda con irradiación de luz, la cual fue monitoreada durante 150 min tomando alícuotas de 3 mL de RhB. La solución de RhB fue separada del catalizador por centrifugación (17000 rpm por 5 min a 17 °C) y analizada por espectroscopía UV-Vis para determinar la concentración de la RhB.

Para determinar los radicales que se forman durante la reacción fotocatalítica y sus funciones en la mineralización de la RhB, se adicionaron reactivos específicos que capturan electrones, huecos y radicales hidroxilos del medio de reacción que contiene la solución de RhB y TiO₂. Los reactivos EDTA, AgNO₃ y alcohol isopropílico fueron utilizados para la captura de los huecos (h⁺), electrones (e⁻) y los radicales hidroxilos (OH•), respectivamente. Los experimentos para atrapar los diferentes radicales se realizaron bajo condiciones experimentales similares al proceso fotocatalítico mencionado anteriormente. 1 mL de solución de EDTA (10 mM), alcohol isopropílico y de AgNO₃ (100 mM) fueron adicionados al medio de reacción antes de la iluminación UV. El papel de las diferentes especies activas en la degradación de RhB se determinó por la variación en las gráficas de cinética de fotodegradación después de la adición de los reactivos con la capacidad de atrapar radicales y portadores de carga.

Capítulo 3

Resultados y discusiones

3.1. Caracterización de TiO₂

3.1.1 DRX

La **Fig. 3.1(a)** presenta los patrones de DRX de las muestras de TiO₂ puro sintetizadas en solvente eutéctico con diferentes cantidades de 2-propanol como cosolvente. Todas las muestras independientemente de la cantidad de 2-propanol utilizado para su síntesis exhiben un intenso pico alrededor de 25.5°, además de otros picos en 37.9°, 48.17°, 53.97°, 55.25°, 62.83°, 68.9°, 70.42°, 75.4° y 82.8°, indicando la formación de TiO₂ de alta pureza en fase anatasa (**JCPDS# 21-1272**). Por otro lado, al realizar un acercamiento en el pico principal de difracción correspondiente al plano (101) como se presenta en la **Fig. 3.1(b)**, se puede notar un ensanchamiento y un corrimiento gradual a mayores ángulos de Bragg conforme incrementa el contenido de 2-propanol en el *reline* de 0 a 20% en peso. Sin embargo, al incrementar la cantidad del 2-propanol hasta 50% en peso, el pico de difracción principal se desplaza hacia menores ángulos de Bragg, además de volverse más estrecho. Tal comportamiento puede ser asociado ya sea con el tamaño de la partícula o el estrés interno de la red cristalina ya que ambos factores contribuyen al ensanchamiento del pico de DRX.^{213,214} Para verificar estas observaciones, se calcularon los parámetros de red de las diferentes muestras de TiO₂ usando la ecuación de Bragg (**Ec. 1.1**) y la distancia interplanar ($d_{(h,k,l)}^2$) para un sistema tetragonal (**Ec. 3.1**) utilizando los planos (101) y (200).

$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

donde h , k y l son los índices de Miller, a y c son los parámetros de red, los cuales son utilizados para calcular el volumen de la celda unitaria ($V_{celda} = a^2 \times c$). En la **Tabla 3.1** se

resumen los parámetros de red y el volumen de la celda de las NPs de TiO₂ obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol, los cuales fueron comparados con los valores estándar de la ficha **JCPDS#21-1272**. Los valores del parámetro de red calculados, en particular el valor de *c* y el volumen de la celda disminuyen sistemáticamente con el incremento del 2-propanol en el *reline*. El efecto es máximo para un 20% en peso de 2-propanol y para mayores % del cosolvente el tamaño de cristalito y del volumen de la celda comienzan a incrementar acompañada por una disminución en la tensión de la red.

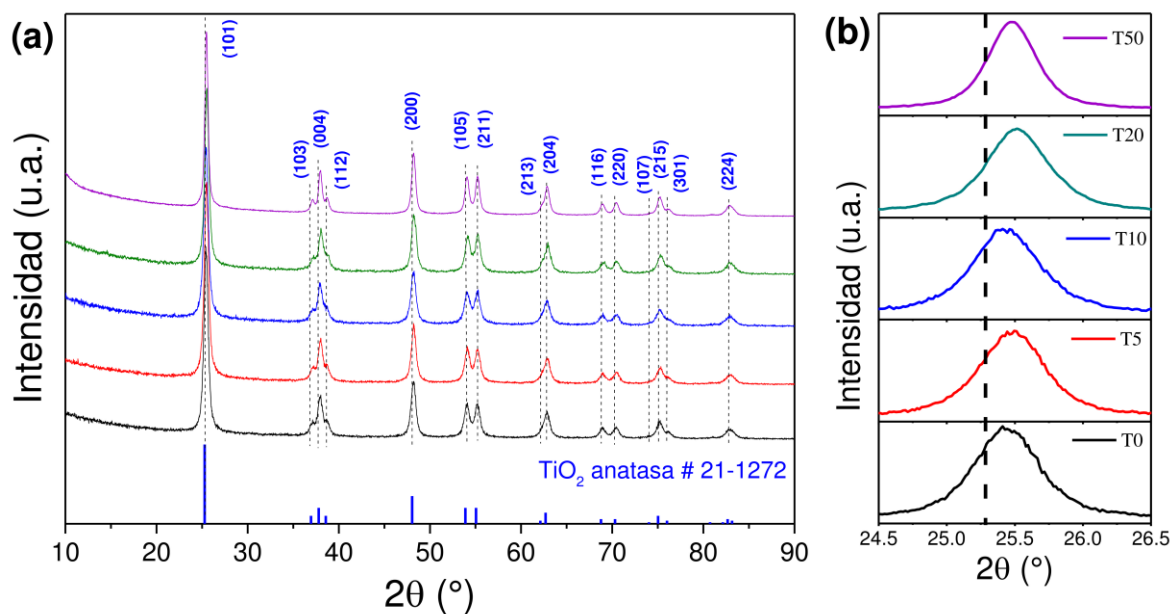


Figura 3.1 (a) Espectro de DRX de las NPs de TiO₂ obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol en el *reline* y **(b)** acercamiento al pico de difracción del plano (101), donde la línea punteada corresponde a la posición del TiO₂ estándar de la ficha **JCPDS#21-1272**.

El promedio de tamaño de grano (*D*) y microestrés (ϵ) en las NPs de TiO₂ fueron determinados por la mitad de la altura de la anchura media (β) (FWHM, por sus siglas en ingles Full Width at Half Maximum) de la línea de difracción (101) usando la ecuación de Scherrer **Ec. 3.2** y **Ec. 3.3**, respectivamente.

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}, \quad (3.3)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación de los rayos X (Cu K α = 0.15418 nm), β es la mitad de la altura de la anchura media (FWHM) en radianes y θ es el ángulo de Bragg.

La **Tabla 3.1** presenta las propiedades microestructurales de las NPs de TiO₂ en función de la cantidad de 2-propanol. Los tamaños de cristalito de las muestras de TiO₂ no presentan una variación significativa al incrementar el 2-propanol de 0 a 20% en peso, estas oscilan entre 12.56 nm a 14.23 nm. Sin embargo, para un 50% en peso de 2-propanol el tamaño de cristalito incrementa significativamente a 18 nm aproximadamente. Por otra parte, el microestrés es mayor para las muestras de TiO₂ obtenidas con 0 a 20% en peso en comparación con las obtenidas con 50% en peso de 2-propanol. Para la muestra T0, sin utilizar cosolvente, el microestrés fue de 8.38×10^{-3} , el cual decrece a 6.52×10^{-3} para la muestra T50 que fue obtenida con un alto contenido de cosolvente. Varios grupos de investigación también han observado la disminución del microestrés acompañada con un aumento en el tamaño de partícula,^{215,216} el cual es atribuido a la disminución de la energía superficial en las partículas de mayor tamaño a escala nanométrica.

Tabla 3.1. Resumen de los parámetros microestructurales de las muestras de TiO₂ obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol.

<i>Muestra</i>	<i>Parámetros de red (Å)</i>		<i>Tamaño de grano (nm)</i> <i>(D)</i>	<i>Microesfuerzo</i> <i>(ε) x10⁻³</i>	<i>Volumen celda</i> <i>unidad (Å³)</i>
	<i>a</i>	<i>c</i>			
TiO₂ Anatasa (JCPDS#21-1272)	3.7852	9.5139	-	-	136.31
T0	3.7616	9.2568	14.23	8.38	130.98
T5	3.7722	9.3224	14.25	8.39	132.65
T10	3.7728	9.3838	13.56	8.77	133.57
T20	3.7711	9.1566	12.56	8.26	130.22
T50	3.7721	9.2822	18.11	6.52	132.22

Los cambios observados en el tamaño de cristalito y en las propiedades microestructurales pueden estar asociados con el proceso de nucleación y el crecimiento de las NPs de TiO_2 afectadas por diferentes fracciones del cosolvente. Se ha reportado que el *reline* puro tiene una alta viscosidad de 750cP a 298K (temperatura ambiente).⁵⁶ Por lo tanto, en un medio viscoso la difusión de los iones está restringida para permitir el crecimiento de los núcleos de TiO_2 , lo que conlleva un tamaño de cristalito menor. Al incrementar el contenido de 2-propanol de 0 a 20% en peso, se encontró que el tamaño de cristalito decrece ligeramente, indicando que los puentes de hidrógeno de la red formada entre el ChCl, urea y 2-propanol han sido comprimido hasta cierto punto. Sin embargo, para un alto contenido de 2-propanol (50% en peso) se reduce la viscosidad de la mezcla de *reline*/2-propanol, así como su efecto de compresibilidad, permitiendo el crecimiento de cristalitos de mayor tamaño (**Fig. 3.2**).

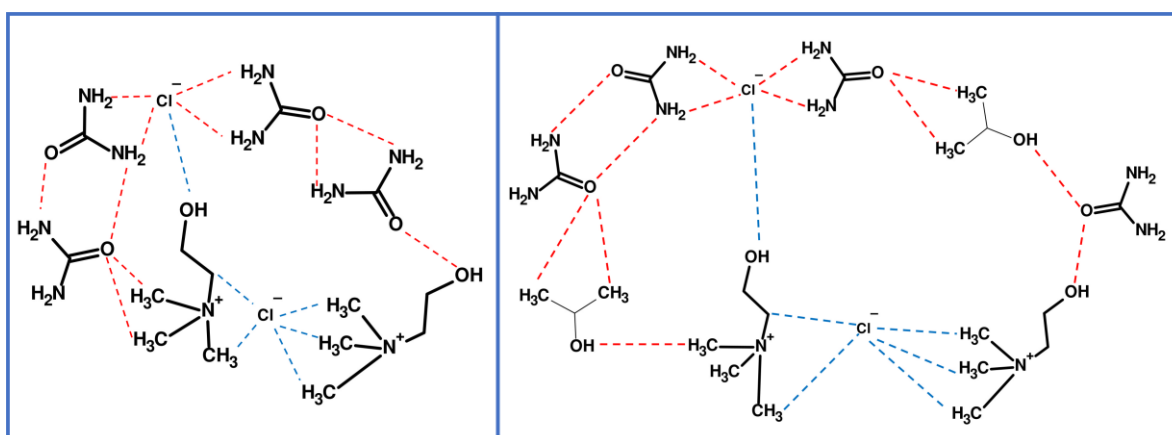


Figura 3.2 (a) Red de enlaces de hidrógeno de ChCl y urea (*reline* puro) y **(b)** efecto de expansión en la red *reline* por el 2-propanol.²¹⁷

3.1.2 Espectroscopía Raman

En la **Fig. 3.3** se comparan los espectros Raman de las muestras de TiO_2 obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol, donde se observan picos característicos en 143, 196, 396, 515, 522 y 639 cm^{-1} , los cuales concuerdan perfectamente con los modos activos E_g , E_g , B_{1g} , $A_{1g}+B_{2g}$ y E_g del TiO_2 en fase anatasa, respectivamente.²¹⁸ En la imagen insertada en la **Fig. 3.3** se muestra un acercamiento al modo activo E_g en 143 cm^{-1} para apreciar el ensanchamiento y desplazamiento del pico Raman. Es evidente que al incrementar la cantidad de 2-propanol de 0 a 20% en peso, la banda Raman en 143 cm^{-1} se ensancha y se

desplaza a altos números de onda. Sin embargo, para la muestra T50, esta banda Raman se estrecha y se desplaza ligeramente a números de onda menores en comparación con la muestra T20. Los cambios observados en el desplazamiento y el ensanchamiento en la banda Raman son principalmente atribuidos al tamaño de grano y a los defectos estructurales en las nanoestructuras de TiO_2 .²¹⁹⁻²²¹ La disminución en el tamaño de partícula en escala nanométrica conlleva a una contracción del volumen, lo cual genera un decremento en la longitud de enlace o en la distancia interatómica, y por lo tanto un incremento en la constante de fuerza (k). Ya que la frecuencia de vibración de los enlaces moleculares es directamente proporcional a la constante de fuerza, un incremento en la k desplaza la banda Raman hacia números de onda mayores en el caso de materiales de grano finito o pequeños.²²⁰ De los análisis realizados en DRX y TEM, se encontró que el tamaño de cristalito y de partícula de todas las muestras se encuentran por debajo de 20 nm, por lo tanto, es evidente que exista un efecto de confinamiento del fonón. Como se muestra en la **Tabla 3.1**, el tamaño de cristalito disminuye con el incremento en el contenido de 2-propanol hasta un 20% en peso, posteriormente este incrementa para un contenido del 50%. Por consiguiente, el desplazamiento máximo en la banda Raman a altas frecuencias es observado en la muestra T20 donde el tamaño de partícula y de cristalito es mínimo. Por otro lado, el ensanchamiento de la banda Raman también es atribuido al efecto de confinamiento del fonón cuando la partícula está en escala nanométrica.^{220,221} En este caso, el ensanchamiento de la banda Raman de la muestra T20 es atribuido al tamaño de partícula o de cristalito, así como la formación de defectos estructurales como se determinaron por la energía de Urbach (**Sección 3.1.5**).

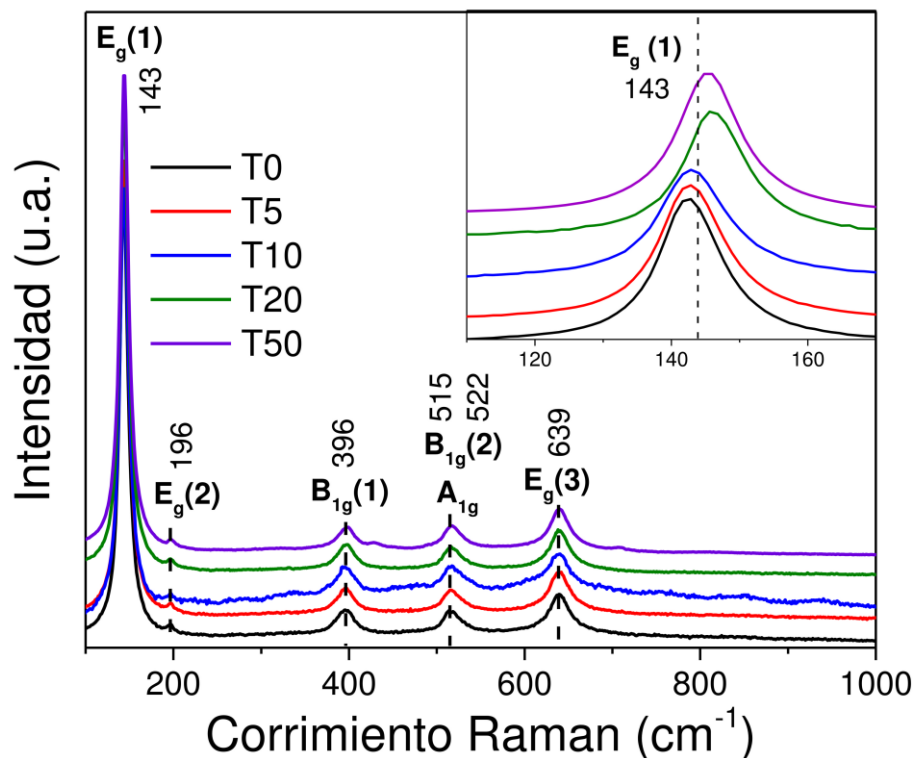


Figura 3.3 Espectro Raman de NPs de TiO_2 obtenidas a diferentes % en peso de 2-propanol. El recuadro insertado en la figura es la vista ampliada del modo activo E_g a 143 cm^{-1} .

3.1.3 Espectroscopía FT-IR

La espectroscopía FT-IR fue utilizada para estudiar las interacciones moleculares de la urea y el ChCl cuando son mezcladas para formar el solvente eutéctico, además, se estudió el efecto del 2-propanol en la estructura molecular del DES a diferentes % en peso (0, 10, 20 y 50%). El espectro FT-IR de la urea, el ChCl y el DES *reline* se muestran en la **Fig. 3.4**, las bandas y sus modos de vibración se resumen en la **Tabla 3.2**.

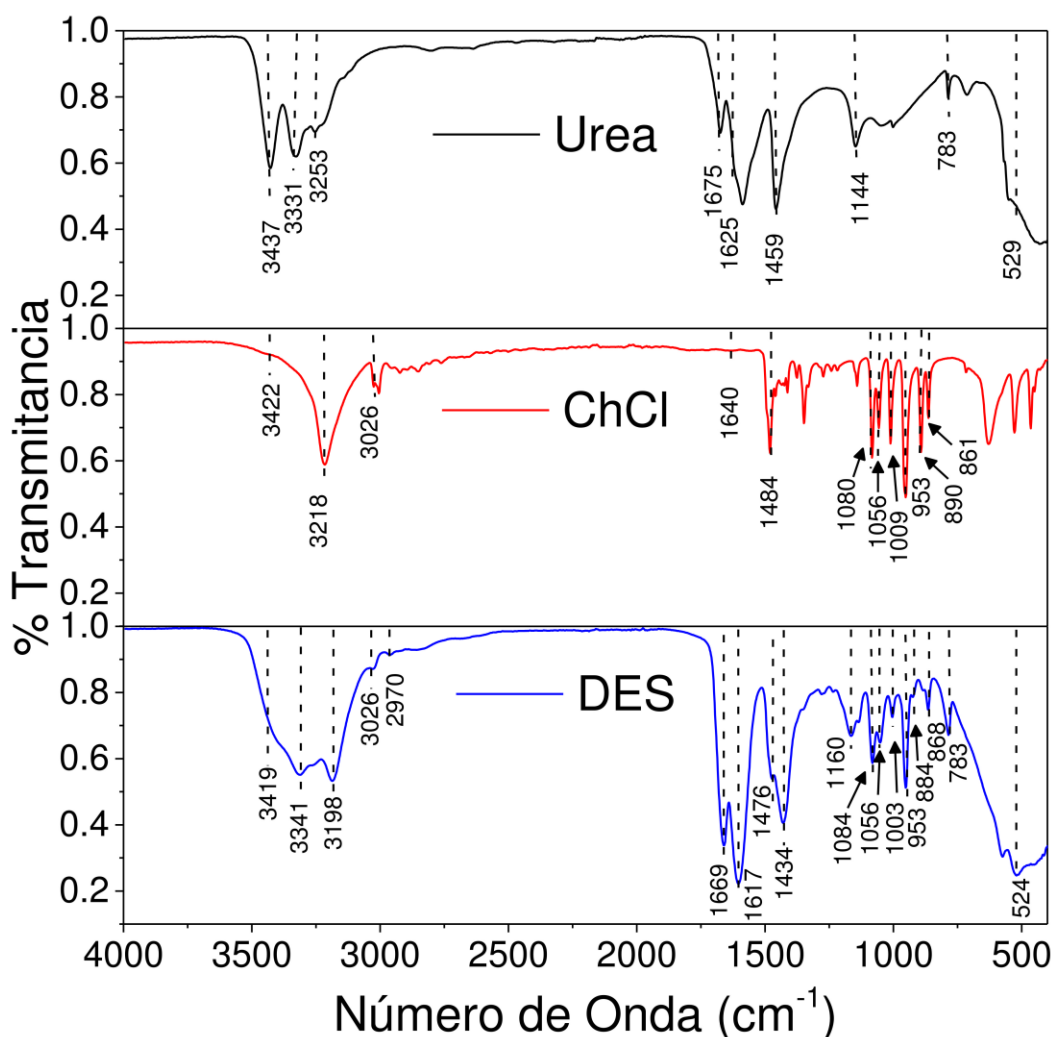


Figura 3.4 Espectros FT-IR de (a) urea, (b) ChCl y (c) mezcla de Urea-ChCl (relación molar 2:1) para formar el solvente eutéctico, *reline*.

En la **Fig. 3.4(c)** se muestra el espectro FT-IR de la mezcla de la urea y el ChCl en una relación molar 2:1 para formar el solvente eutéctico. Se observa que los modos de vibración ν_s N-CH₃, ν_{as} CCO, ν C-O, ρ CH₂ y ρ CH₃ relacionados con el ChCl se encuentran de igual manera en el espectro del DES *reline*. Sin embargo, se observó un cambio en la posición y un ensanchamiento en las bandas en 3253, 3331 y 3437 cm^{-1} de la urea y en 3026, 3218 y 3422 cm^{-1} del ChCl, causado posiblemente por la formación de los enlaces de hidrógeno entre la urea y el ChCl, donde las interacciones de enlaces de hidrógeno ocurren como O-H...N-H, O-H...O y O-H...OH.²²²

Tabla 3.2 Posición de las bandas y sus correspondientes modos de vibración de la urea, ChCl y DES *reline* determinados por los espectros de FT-IR.^{222–224}

<i>Urea</i>	<i>ChCl</i>	<i>DES (2Urea-ChCl)</i>	<i>Modos de vibración</i>
529		524	δ N-C-N
783		783	ω C=O
	861	868	ν_s N-CH ₃
	890	884	ν_s C-C-O
	953	953	ν_{as} CCO
	1009	1003	ν C-O
	1056	1056	ν C-O
	1080	1084	ρ CH ₂
1151		1160	ν_{as} CN
1459		1434	ρ_s NH ₂
	1484	1476	ρ CH ₃
1625		1617	δ_{as} NH ₂
	1640		δ_{as} OH
1675		1669	δ_s NH ₂
	3026	3026	δ_{as} OH
	3218	3189	ν_{as} OH
3253			ν_{as} NH ₂
3331		3341	ν_s NH ₂
	3422		ν_{as} OH
3437		3419	ν_{as} NH ₂

Por otra parte, la **Fig. 3.5** presenta los espectros de FTIR de los DES con diferentes % en peso de 2-propanol (0, 10, 20 y 50%). A simple vista no se observa algún cambio significativo en los modos de vibración de los DES al incremento en el % en peso de 2-propanol, sin embargo, al hacer una inspección más detallada, se observan bandas adicionales en los espectros en comparación con el *reline* puro. Para determinar el cambio en la posición de las bandas y la aparición de las nuevas se realizaron ampliaciones en tres regiones del espectro FT-IR de la **Fig. 3.5** y se muestran en la **Fig. 3.6**.

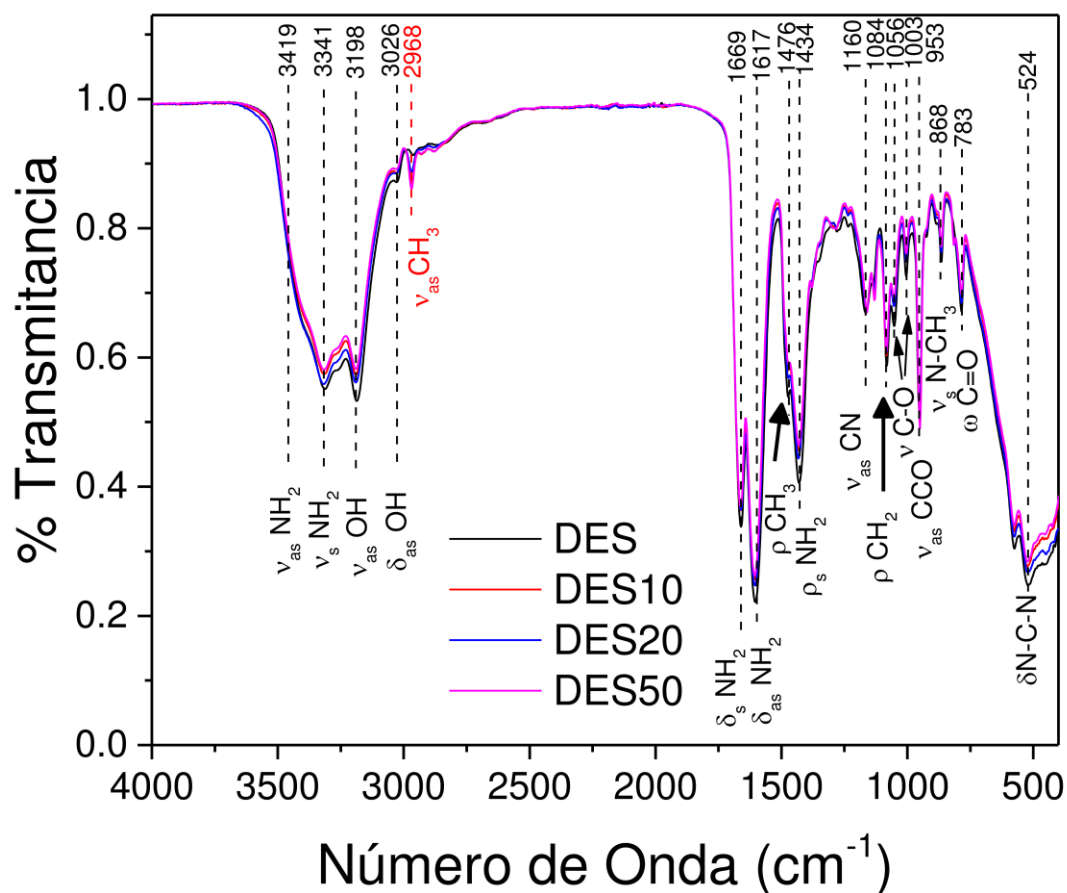


Figura 3.5 Espectros FT-IR de DES con diferentes % en peso de 2-propanol (0, 10, 20 y 50%).

En la **Fig. 3.6** se muestran las ampliaciones realizadas al espectro de la **Fig. 3.5**, donde se observa claramente que las intensidades de las bandas características de los modos vibracionales del DES puro decrecen progresivamente con el incremento del 2-propanol, además de un ligero desplazamiento a números de onda más grandes. Este cambio en la intensidad puede estar asociado con la disminución de la cantidad de DES en la mezcla DES-2-propanol y el desplazamiento sugiere la disminución en la interacción de los enlaces de hidrógeno entre el ChCl y la urea por la presencia de las moléculas de 2-propanol, el cual se debe a que el ChCl es remplazado por las moléculas del propanol de igual manera como lo hacen las moléculas de agua.²²⁴ Además de las bandas características del DES, se observan bandas adicionales en 2968, 2926 y 2880 cm^{-1} de los modos de vibración $\nu_{as}\text{CH}_3$, $\nu_a\text{CH}_3$ y νCH (**Fig. 3.6(a)**), respectivamente. Las bandas en 1379, 1305, 1132 y 950 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración $\delta_s\text{CH}_3$, $\delta\text{O-H}$, $\nu_{as}\text{C-O}$ y $\nu_s\text{C-C}$ (**Fig. 3.6(b)**),

respectivamente. La banda en 815 cm^{-1} perteneciente al modo de vibración $\nu\text{C-O}$ (**Fig. 3.6(c)**), y las que están resaltados en color rojo corresponden al cosolvente 2-propanol.^{225,226} Estas bandas incrementan en intensidad progresivamente con el aumento en el % en peso de 2-propanol.

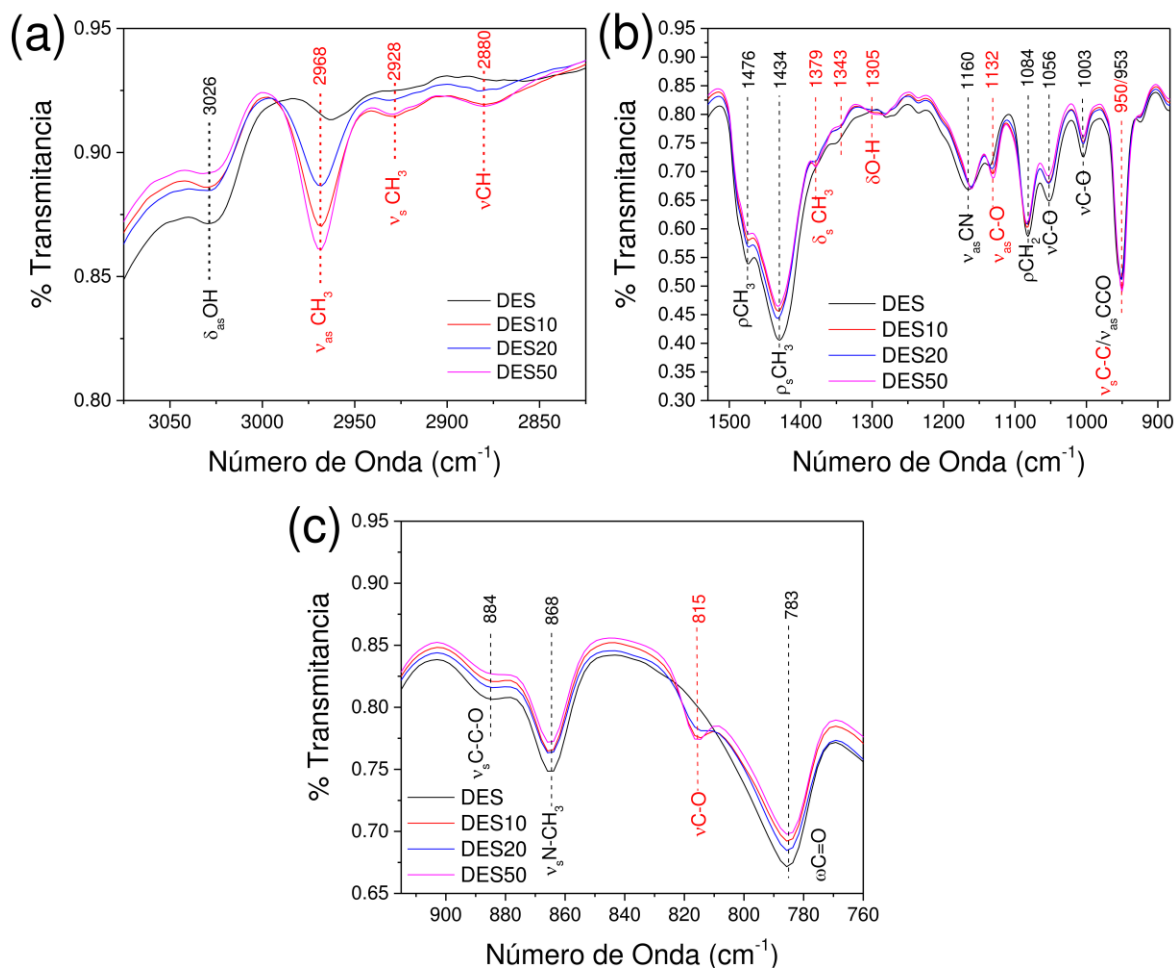


Figura 3.6 Espectros FT-IR ampliados de los DES con diferentes % en peso de 2-propanol (0, 10, 20 y 50%).

Con el fin de verificar la eficacia del proceso de lavado para las muestras sintetizadas en DES, se realizó el análisis FT-IR sobre las NPs de TiO_2 (T50) después de varios ciclos de lavado y se compararon con una muestra de solvente eutéctico *reline* como se muestra en la **Fig. 3.7**, donde se observa que la mayoría de los picos característicos del solvente eutéctico *reline* desaparecen después de 5 lavados de la muestra de TiO_2 . Después de 10 lavados, la

muestra de TiO₂ presenta dos picos característicos con baja intensidad en 1434 y 1617 cm⁻¹ correspondiente a los modos de vibración ρ_s NH₂ y δ_{as} NH₂ del solvente eutéctico, demostrando la efectividad de nuestro proceso de lavado para obtener material casi sin DES en la superficie. El solvente eutéctico residual presente en el TiO₂ después de 10 lavados se puede eliminar completamente con un paso extra de calcinación.

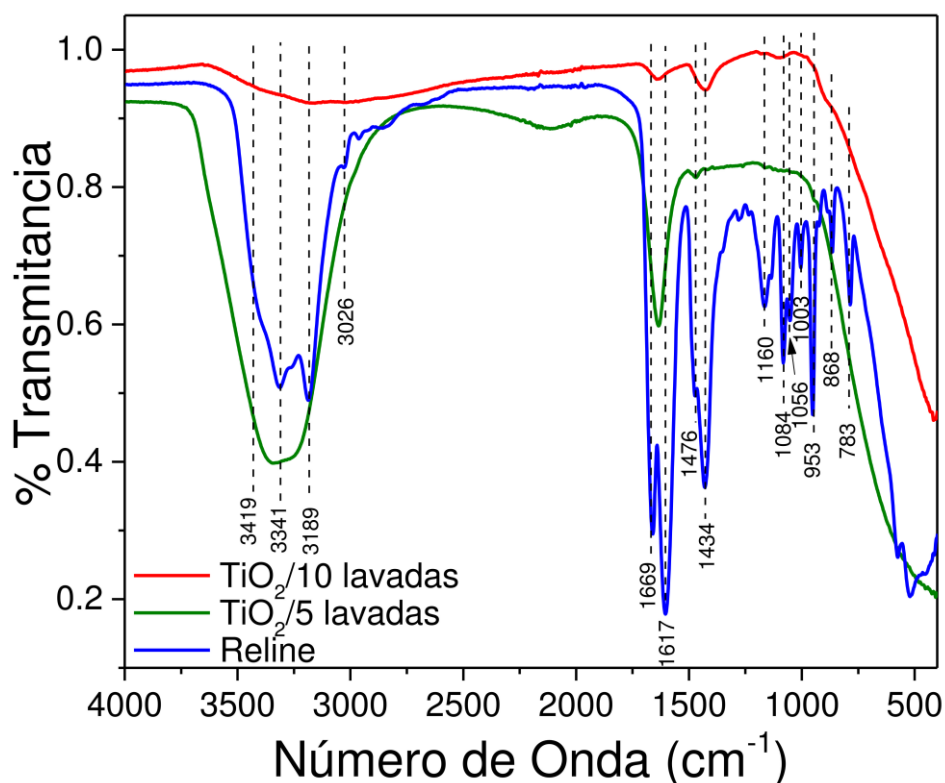


Figura 3.7 Espectros de FT-IR del *reline* y de las NPs del TiO₂ (sin tratamiento térmico) después de 5 y 10 ciclos de lavado.

3.1.4. TEM

La **Fig. 3.8** muestra las imágenes de TEM de campo claro de las muestras de TiO₂ obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol. Todas las muestras presentan la formación de partículas con forma irregular, las cuales conforman un aglomerado de partículas formando una red de clústeres, que presentan un espaciamiento aproximado entre 25 y 2 nm, entre partícula-partícula, las cuales se señalan con un círculo rojo en la **Fig. 3.8**.

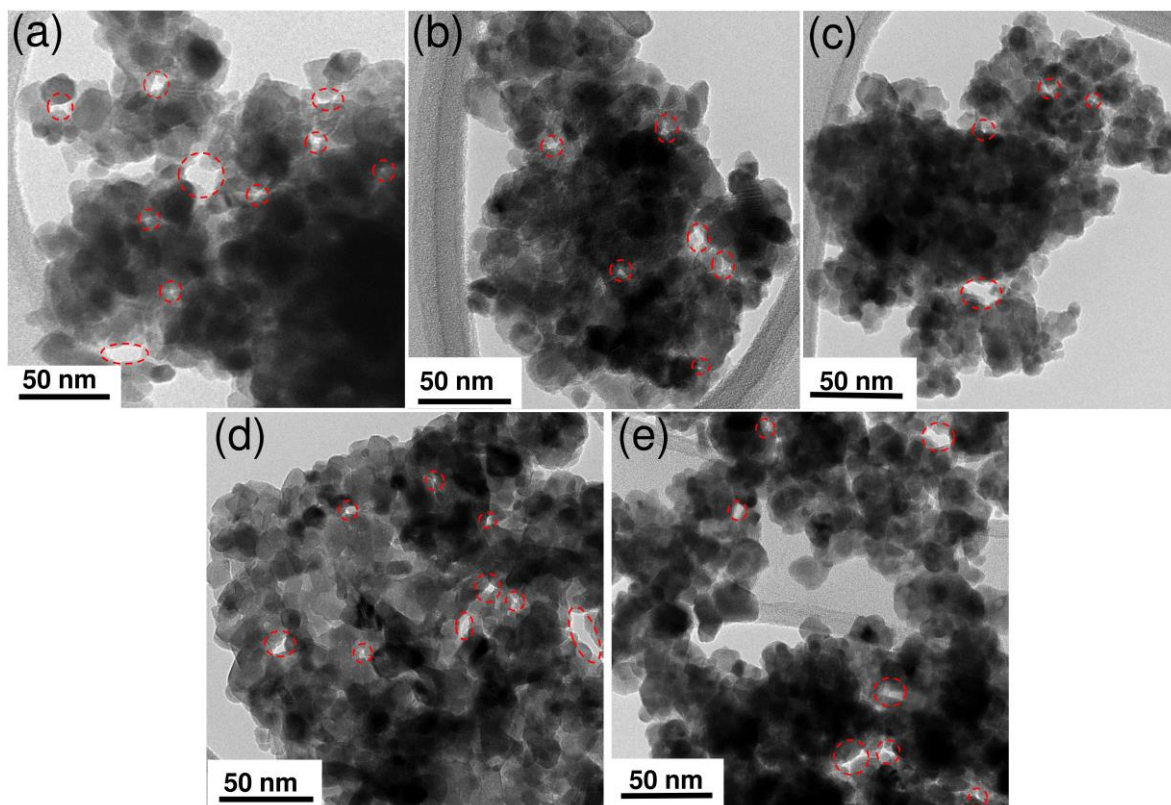


Figura 3.8 Imágenes de TEM de las NPs de TiO_2 obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol: **(a)** 0%, **(b)** 5%, **(c)** 10%, **(d)** 20% y **(e)** 50%.

La **Fig. 3.9** muestra los histogramas de distribución de tamaño de partícula de cada una de las muestras de TiO_2 , las cuales fueron determinadas a partir de la medición de alrededor de 80 partículas aproximadamente con el software libre imageJ. El tamaño promedio de las partículas de las muestras T0, T5, T10, T20 y T50 fueron de 16.28 ± 2.8 , 14.81 ± 2.9 , 14.5 ± 2.7 , 13.04 ± 2.5 y 20.13 ± 3.5 nm, respectivamente (**Fig. 3.9**). El tamaño promedio de partícula disminuyó sistemáticamente de 16.28 nm a 13 nm con el incremento del cosolvente de 0 a 20% en peso de 2-propanol (**Fig. 3.9(a)-(d)**), y posteriormente el tamaño incrementa a ~ 20 nm cuando el contenido de 2-propanol fue del 50% en peso (**Fig. 3.9(e)**). La variación en el tamaño de partícula a diferentes % en peso de 2-propanol pueden ser derivadas de la alteración intermolecular de los puentes del H entre ChCl y la urea por la presencia del 2-propanol.

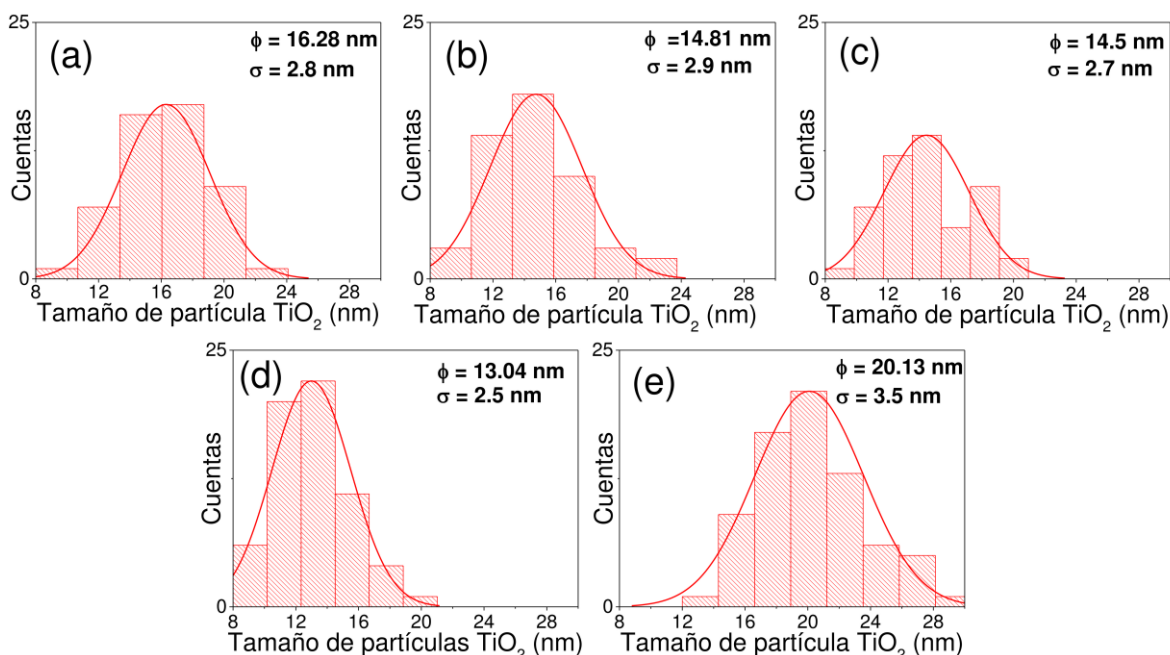


Figura 3.9 Histogramas de distribución de tamaños de partícula de TiO_2 obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol: **(a)** 0%, **(b)** 5%, **(c)** 10%, **(d)** 20% y **(e)** 50%. Los símbolos, ϕ y σ representan tamaño promedio y desvían estándar, respectivamente.

La **Fig. 3.10** esquematiza la posible formación de complejos de Urea- ChCl DES a través de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares presente en el *reline* y sus componentes individuales.²²⁷ Una vez que se adiciona el cosolvente (2-propanol), el ChCl y el 2-propanol compiten entre ellos para formar enlaces de hidrógeno con el grupo carbonilo de la urea (aceptor de enlace de hidrógeno) a través del puente $\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Al mismo tiempo, la urea actúa como donador de hidrógeno con ChCl o 2-propanol a través del puente $\text{N-H}\cdots\text{O-H}$. Basándose en los resultados de TEM y del FT-IR se puede especular que para un bajo contenido de 2-propanol (≤ 20 % en peso), la red de enlaces de hidrógeno se vuelve más compacta debido al incremento en el número de enlaces de hidrógeno formados entre el *reline* y las moléculas de 2-propanol, como resultado, el crecimiento de los núcleos de TiO_2 está restringido.²²⁸ Al incrementar el 2-propanol a un contenido del 50% en peso, hay una ruptura en las interacciones $\text{ChCl}\cdots\text{U}$, mientras tanto, las moléculas de urea y ChCl se solvatan más y más por el 2-propanol. A este punto, el *reline* actúa parecido a una solución alcohólica de urea y ChCl más que un solvente eutéctico con características particulares. El contenido de 2-propanol en la red de *reline* tiene un efecto de compresión y expansión la

cual fue descrita esquemáticamente en la **Fig. 3.10** Claramente, la solvatación trae un cambio en la viscosidad, la tensión superficial, la polaridad y otras propiedades fisicoquímicas del DES, la cual afecta el tamaño de partícula y aglomeración como se nota en las imágenes de TEM. Esta misma observación fue hecha por Kumari y sus colaboradores, donde encontraron que para un contenido de agua por encima del 40% en peso en el *reline*, la red extendida de enlaces de hidrógeno fue completamente interrumpida, y transformada en una solución ordinaria de *reline*.²²⁸

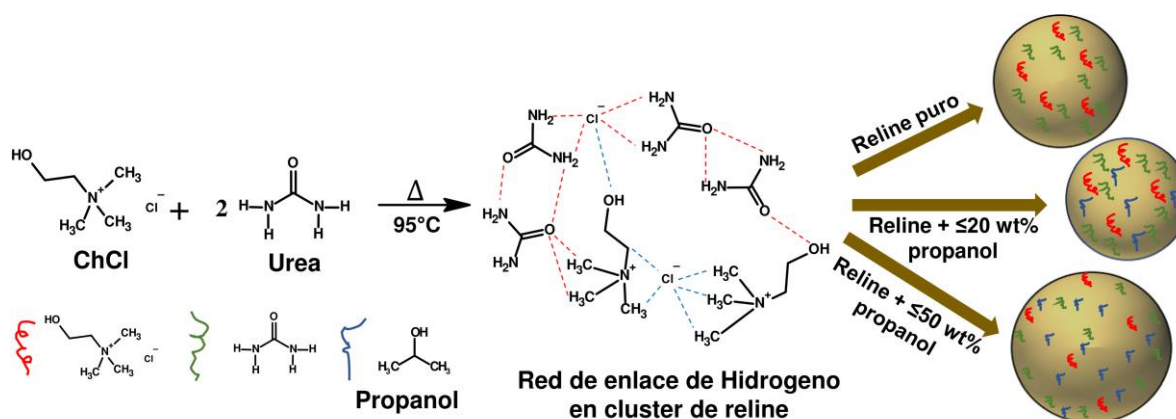


Figura 3.10 Ilustración esquemática de la red de enlaces de hidrógeno en el Urea-ChCl DES y el efecto del % en peso de 2-propanol en el arreglo la disposición molecular de la estructura *reline* mediante la compactación (≤20% en peso) o expansión (50% en peso) del clúster.²¹⁷

3.1.5 Espectroscopía de reflectancia difusa en el UV-Vis

La energía de la banda prohibida de un semiconductor describe el mínimo de energía requerido para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Es necesario determinar la energía de la banda prohibida para predecir las propiedades fotocatalíticas del semiconductor. Para los polvos, la energía de la banda prohibida puede ser determinada con precisión a través del espectro de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés). **Fig. 3.11(a)** muestra los espectros del DRS de los TiO₂ preparados con diferentes cantidades de 2-propanol. Los bordes de absorción de las muestras de TiO₂ se desplazan ligeramente hacia longitudes de onda menores de 382 nm a 377 nm con el incremento en el contenido de 2-propanol de 0 (*reline* puro) a 20% en peso, y se desplaza a una longitud de onda alrededor de 385 nm para 50% en peso de 2-propanol. El espectro de reflectancia puede

ser transformado a un espectro de absorción equivalente aplicando la función de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$ (Ec. 1.13).

Graficando $[F(R_\infty) \cdot h\nu]^{1/2}$ vs $h\nu$ se puede determinar la energía de la banda prohibida de transición indirecta, la cual se muestra en la **Fig. 3.11(b)**. Se observó que la banda prohibida de las NPs de TiO_2 presentan un ligero desplazamiento hacia altas energías de 3.10 a 3.15 eV para las muestras T0 a T20. Sin embargo, para T50 la banda prohibida se desplaza a una menor energía en 3.02 eV. Este cambio en términos del tamaño de NPs posiblemente está asociado con los defectos estructurales que forman estados localizados (estados trampa) entre la banda de valencia y de conducción.

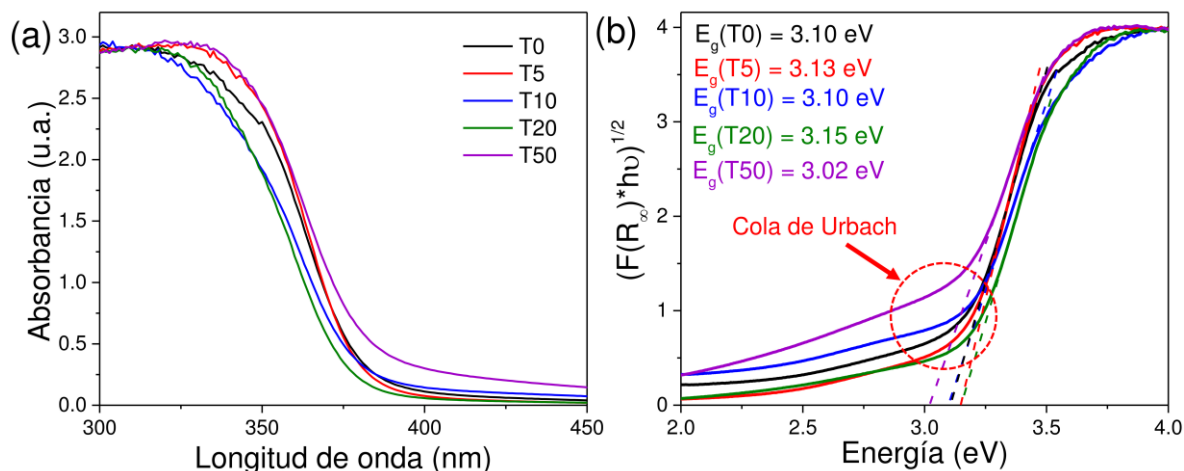


Figura 3.11 (a) Espectros de absorción UV-Vis de las muestras de TiO_2 con diferentes % en peso de 2-propanol, y **(b)** gráfica de Kubelka-Munk para estimar la brecha de banda prohibida.

• *Determinación de la energía Urbach*

La parte exponencial debajo de la banda de energía prohibida en la gráfica de Kubelka-Munk se le conoce como estados de las colas de Urbach, el cual surge debido a los defectos estructurales presentes en el sistema. Estas colas de bandas se extienden desde el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia hacia adentro de la banda prohibida como se muestra en la **Fig. 3.12**.^{220,229}

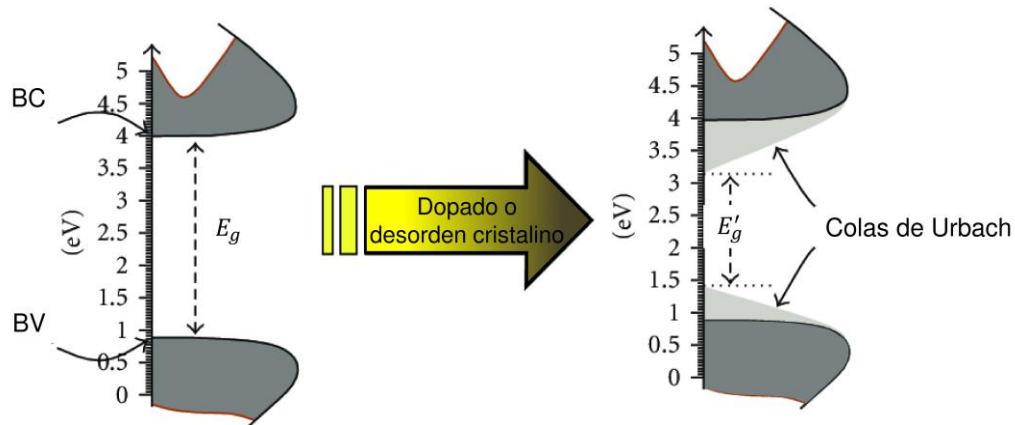


Figura 3.12 Esquema de la localización de la cola de Urbach dentro de la brecha de la banda prohibida por los defectos cristalinos.¹¹²

La energía asociada con esta cola de defectos se conoce como energía de Urbach (U_E). La cual se puede expresar mediante la siguiente ecuación (Ec. 3.3):

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{U_E}\right)}, \quad (3.3)$$

donde α es el coeficiente de absorción, α_0 es una constante y $h\nu$ es la energía del fotón. Esta ecuación puede ser expresada de la siguiente forma (Ec. 3.4):²²⁹

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{U_E} \quad (3.4)$$

La energía de Urbach puede obtenerse al graficar el $\ln(\alpha)$ vs. $h\nu$. El recíproco de la pendiente de la parte lineal por debajo del intervalo de la banda prohibida proporciona el valor de la U_E . El α es proporcional a $F(R_\infty)$; por lo tanto, puede escribirse de la siguiente forma $\ln[F(R_\infty)]$ vs. $h\nu$. La Fig. 3.13 muestra las gráficas de $\ln[F(R_\infty)]$ vs. $h\nu$ para las NPs de TiO_2 preparadas con diferentes % en peso de 2-propanol. Los valores estimados de la U_E son 353, 326, 463, 248 y 475 meV para las muestras T0, T5, T10, T20 y T50, respectivamente. La Fig. 3.13 muestra un incremento de la banda prohibida, cuando la U_E o la densidad de estados de los defectos decrece. La alta U_E para la muestra T50 implica que la magnitud de los estados de defectos es máxima en esta muestra, lo cual desplaza el borde de la banda al

máximo hacia la mitad de la banda prohibida de energía, lo que reduce la banda prohibida efectiva de la muestra T50.²²⁹

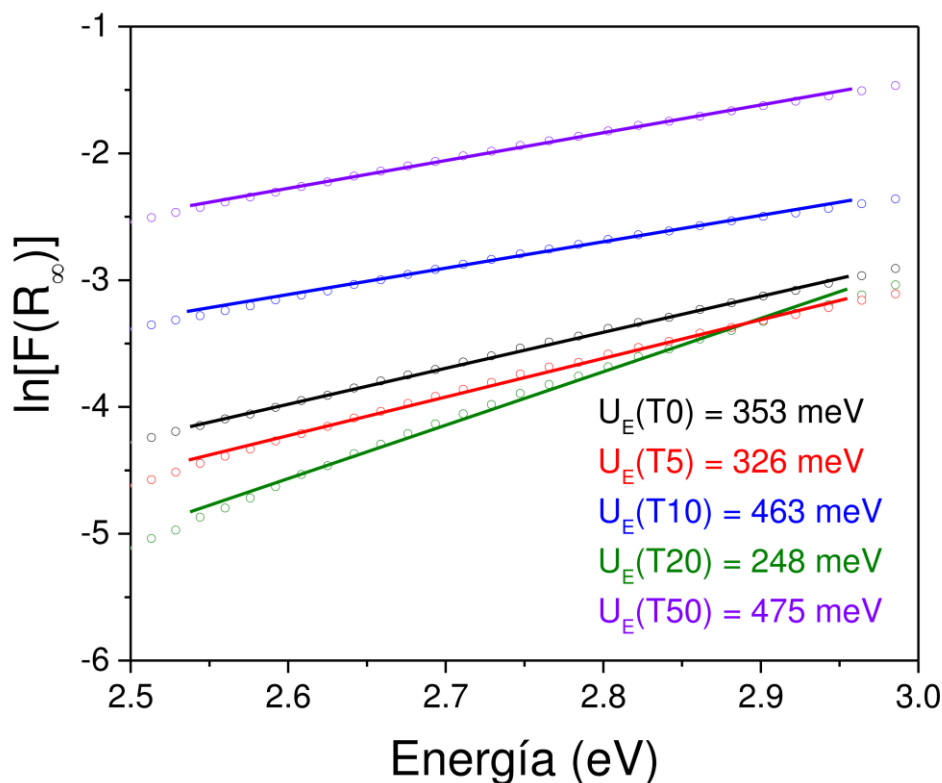


Figura 3.13 Gráficas de $\ln[F(R_\infty)]$ vs $h\nu$ para la estimación de la U_E . El recíproco de la pendiente del ajuste lineal da el valor de la U_E .

3.1.6. Mediciones BET

El área superficial específica, el diámetro de poro y el volumen de poro de las NPs de TiO_2 fue estimado por el análisis de las isothermas de adsorción-desorción obtenido a partir del modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) y son mostrados en la **Fig. 3.14**. Para las muestras T0 y T5 presentan una isoterma con forma de escalera mientras que T10, T20 y T50 tiene forma de S invertida (**Fig. 3.14(a)**). Todas las isothermas pueden ser clasificadas como tipo IV con una histéresis por encima del valor de $P/P_0 \sim 0.4$ la cual es debido a la presencia de mesoporos. Un incremento en la adsorción de N_2 en la región de baja presión ($P/P_0 < 0.05$) indica la existencia de microporos (diámetro de poro $< 2 \text{ nm}$). Se observa un lento crecimiento lineal en el volumen adsorbido en el rango intermedio de la presión hasta 0.4. Esto ocurre

debido a la transición de la monocapa a la multicapa sobre la superficie del material. Con el incremento del % en peso de 2-propanol, se produce una mejora en la cantidad adsorbida a una presión relativa más alta ($P/P_0 > 0.4$), la cual puede atribuirse a un cambio en las características porosas de las diferentes muestras de TiO_2 . En las muestras de T0 y T5, la forma de la curva de histéresis es del tipo H1 asociada con materiales porosos que exhiben una distribución estrecha de poros cilíndricos uniformes.²³⁰ Para el resto de las muestras (T0, T20 y T50), la curva de histéresis obedece al tipo H3 (acorde a la clasificación de la IUPAC) correspondiente a los agregados de partículas en forma de placa o poros en forma de hendidura. El área superficial BET, el promedio de tamaño de poro y el volumen total de poro han sido estimados utilizando las Ec. 1.15, 1.19 y 1.22 para las diferentes muestras y son resumidas en la **Tabla 3.3**.

El área superficial decrece de ~ 53.04 a $49.48 \text{ m}^2/\text{g}$ al incrementar el % en peso de 2-propanol de 0 a 20, y después incrementa a un valor de $53.67 \text{ m}^2/\text{g}$ para un 50% en peso de 2-propanol. La distribución del tamaño de poro de las muestras de TiO_2 fueron determinadas por el modelo BJH (**sección 1.8.7**) y son ilustradas en la **Fig. 3.14(b)**. En las curvas se observa un cambio monomodal a bimodal en la muestra T50 en comparación con los demás TiO_2 . Para T0, T5, T10 y T20 la distribución de tamaño de poro se encuentra en el rango de 2 a 8 nm, asociado con los poros del material ya sean cavidades o canales. Sin embargo, para T50, la principal distribución se encuentra en el rango de 15 a 35 nm debido a la porosidad entre partículas (espacios o huecos), mientras que la segunda es observada entre 2-10 nm, correspondiente a los poros del material.

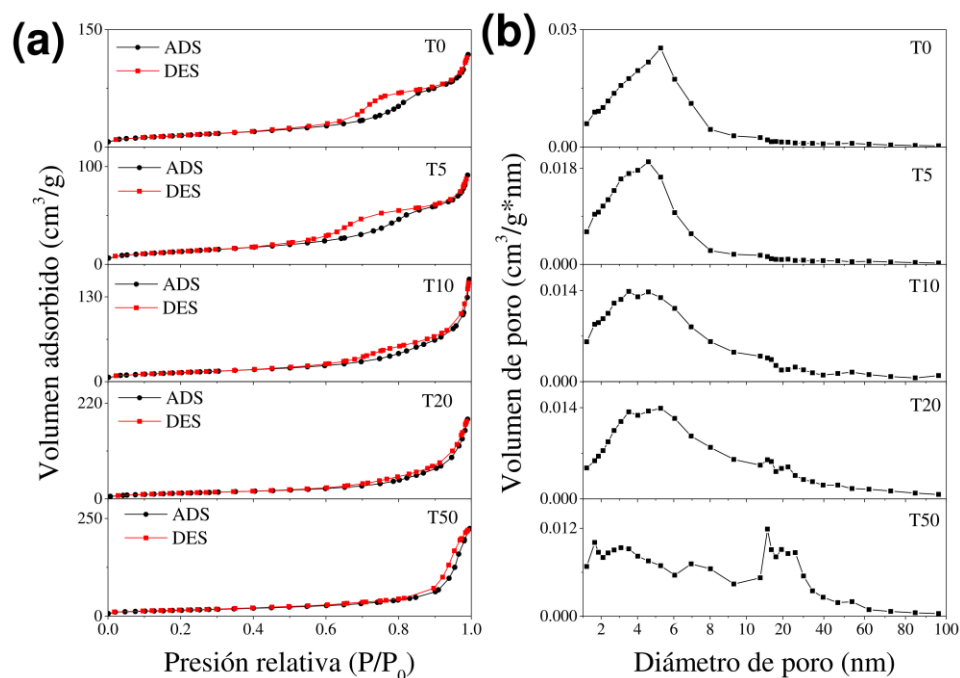


Figura 3.14 (a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y **(b)** distribución de tamaño de poro de las muestras de TiO_2 obtenidas a diferentes % en peso de 2-propanol de 0, 5, 10, 20 y 50.

Tabla 3.3. Área superficial específica, promedio de diámetro de poro y volumen total de poro de muestras de TiO_2 .

<i>Muestras (TiO_2)</i>	<i>Área superficial específica (m^2/g)</i>	<i>Promedio de diámetro de Poro (nm)</i>	<i>Volumen total de Poro (cm^3/g)</i>
T0	53.04	13.55	0.179
T5	46.82	11.98	0.140
T10	49.48	16.67	0.206
T20	52.34	23.40	0.282
T50	53.67	24.54	0.329

3.1.7 Medición de potencial Zeta

Se realizó la caracterización de potencial Zeta para observar la variación de la carga superficial de las muestras de TiO_2 obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol en el *reline* (**Tabla 3.4**), con la finalidad de determinar el tipo de colorante (aniónico o catiónico)

que se utilizara durante la evaluación fotocatalítica de los catalizadores. Para la muestra T0 (*reline* puro) se encontró que tienen una carga superficial de -25.97 mV, el cual incrementó sistemáticamente a valores positivos con el incremento de % en peso de 2-propanol. El cambio de carga superficial de negativo a positivo se debe principalmente a la acidez de la suspensión de las muestras, debido a que los TiO₂ presentan un pH ácido, el cual disminuye gradualmente de 5.7 a 5.17 para T0 y T50, respectivamente. Lo que sugiere que hay más grupos funcionales ácidos en la superficie del material y estos incrementan gradualmente con el aumento del % en peso del 2-propanol. Por otro lado, el colorante que se utilizará durante la evolución fotocatalítica de los catalizadores será uno catiónico debido a que la mayoría de las muestras tienen un potencial positivo.

Tabla 3.4 Valores de potencial Zeta de las muestras de TiO₂ obtenidas a diferentes % en peso de 2-propanol y su respectivo pH a temperatura ambiente.

<i>Muestra</i>	<i>Valores de potencial Zeta (mV)</i>	<i>pH</i>
T0	-25.97	5.71
T5	-21.3	5.66
T10	-15.05	5.38
T20	0.61	5.30
T50	5.236	5.15

3.1.8 Resultados de actividad fotocatalítica de las NPs de TiO₂ en la degradación del RhB

Para comparar la actividad fotocatalítica de las NPs de TiO₂ (T0, T5, T10, T20 y T50) obtenidas con diferentes % en peso de 2-propanol, las muestras fueron evaluadas en la fotodegradación de la solución de RhB bajo luz UV. Para esto se utilizó una solución de RhB con una concentración inicial (C_0) de 5ppm, 2 mg de catalizador y una fuente de luz ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm y una potencia por unidad de área de 340 μ W/cm². La **Fig. 3.15** muestra el espectro UV-Vis del colorante en un medio acuoso después de ser irradiado en presencia de un fotocatalizador de TiO₂. La banda de absorción observada en 554 nm es atribuida a la forma zwittereónica (es un ión neutro que posee una carga positiva y negativa en diferentes átomos) (RhB[±]) de la RhB como se aprecia en su

color rosado.²³¹ Es evidente que al agregar el catalizador T0 en la solución acuosa de la RhB, la absorbancia en 554 nm decrece progresivamente con el tiempo y desaparece completamente después de 105 min de irradiación. Similares resultados fueron obtenidos para los otros catalizadores (T5, T10, T20 y T50), sugiriendo una rápida degradación de la RhB en los primeros minutos, sin embargo, no se comprobó por alguna otra técnica de caracterización la mineralización de la RhB. En particular, se logró la completa degradación de la solución de RhB en un menor tiempo utilizando los catalizadores de TiO₂ obtenidos con un bajo contenido de alcohol (< 20%) comparadas con las muestras obtenidas con un alto % en peso de 2-propanol.

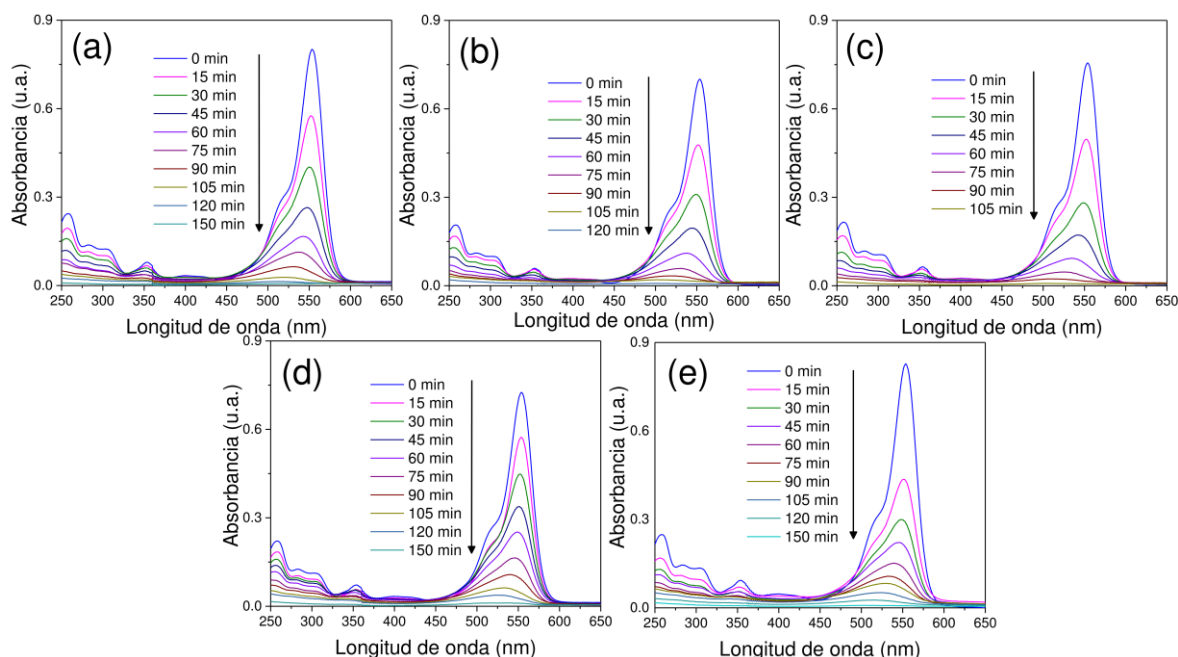


Figura 3.15 Espectros de absorción UV-Vis dependiente del tiempo de RhB después de agregar el catalizador de TiO₂ con diferentes % en peso de 2-propanol: **(a)** T0, **(b)** T5, **(c)** T10, **(d)** T20 y **(e)** T50.

La **Fig. 3.16(a)** muestra las curvas de concentración relativas (C/C_0) de la RhB en función del tiempo, donde C_0 y C son las concentración inicial y final, respectivamente. Los resultados obtenidos muestran que la rapidez de degradación del colorante atribuido a fotólisis es casi insignificante (aproximadamente un 8% después de 150 min de exposición UV), mientras que el porcentaje de fotodegradación exhibido por las muestras T0, T5, T10,

T20 y T50 es de 99.02%, 99.24%, 100%, 96.40% y 97.35%, respectivamente. Todas las muestras exhiben buen comportamiento fotocatalítico. La **Fig. 3.16(b)** muestra la relación lineal entre el $\ln(C_0/C)$ y el tiempo de irradiación, el cual coincide bien con la cinética de reacción de primer orden. La constante de rapidez k' , fue determinada acorde a la **Ec. 3.5** del modelo cinético de reacción de primer orden:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = k' t, \quad (3.5)$$

donde t es el tiempo de irradiación en minutos, C y C_0 son la concentración inicial y final, y k' es la constante de rapidez de la reacción fotocatalítica, la cual fue determinada de la pendiente del $\ln(C_0/C)$ vs el tiempo de irradiación (t).²³² Los valores de k' estimados para los catalizadores de TiO_2 son resumidos en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Valores de las constantes de rapidez de las muestras de TiO_2 obtenidas a diferentes % en peso de 2-propanol.

Muestra	Constante de rapidez (k') (min^{-1})
T0	3.306×10^{-2}
T5	3.793×10^{-2}
T10	4.286×10^{-2}
T20	2.573×10^{-2}
T50	3.159×10^{-2}

Los resultados sugieren que la muestra T10 presentó la mayor velocidad de reacción, siendo 1.7 veces más rápida que T20, el cual tiene la menor eficiencia catalítica entre todas los TiO_2 . La variación en la eficiencia fotocatalítica de las diferentes muestras de TiO_2 puede ser atribuida a una variedad de factores. Tras la iluminación con una fuente de luz adecuada, los electrones (e^-) de la banda de valencia son transferidos a la banda de conducción, recombinándose rápidamente con los huecos (h^+) y así, dejar de estar disponibles para el proceso fotocatalítico. Pero la presencia de estados de sub-bandas dentro de la banda prohibida actúa como un centro de trampa para el electrón fotodegenerado en la banda de

conducción y, por lo tanto, reduce la recombinación de los pares e^-h^+ y mejora el tiempo de vida de los portadores. Como se reveló en el cálculo de la energía Urbach, diferentes cantidades de 2-propanol crearon diferentes magnitudes de estados de defectos en la energía de banda, siendo la U_E más grande para la muestra T50 y el mínimo para T20. Por lo tanto, se esperaba que la muestra T50 exhiba una buena actividad catalítica y una alto valor de k' en la reducción de 4 NF. Sin embargo, esto no fue así probablemente debido la variación en el área superficial y la energía de la banda prohibida que juegan un importante papel en el proceso de fotocatalisis. Una reducción en la energía de banda prohibida de la muestra T50 en comparación a las otros TiO_2 es debido a un menor potencial de reducción de los pares e^-h^+ , lo cual disminuye la eficiencia fotocatalítica de T50.²³³ Por lo tanto, un efecto combinado de estados de trampa localizados, la energía de la banda prohibida y área de superficie se refleja en la variación del rendimiento fotocatalítico de los catalizadores de TiO_2 preparados con diferentes cantidades de cosolvente.

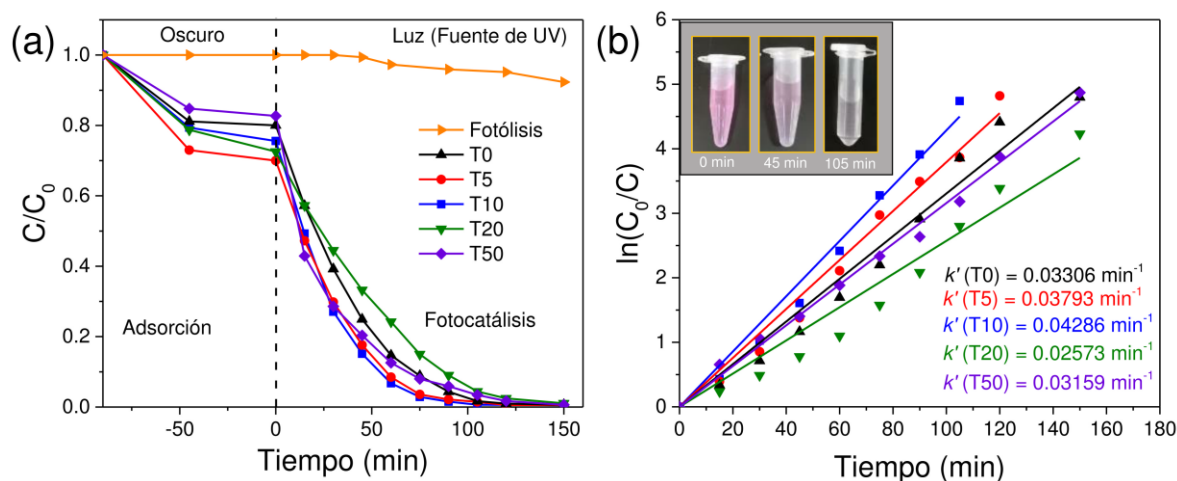


Figura 3.16 (a) Gráficas de cinética de fotodegradación de la solución acuosa de RhB bajo radiación UV, y (b) gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs tiempo de la reacción fotocatalítica de RhB utilizando TiO_2 como catalizador preparado con diferentes % en peso de 2-propanol. El recuadro en (b) muestra el cambio de color de la solución de RhB catalizada por las NPs de TiO_2 (muestra T10) después de la radiación UV.

Para determinar la formación de radicales durante la reacción fotocatalítica, se llevaron a cabo las reacciones de fotodegradación del RhB utilizando el catalizador T10 en la presencia

de diferentes reactivos para capturar radicales (EDTA, alcohol isopropílico y AgNO_3), donde se evaluó la cinética de fotodegradación del colorante (**Fig. 3.17(a)**). Se observa que al agregar EDTA y alcohol isopropílico, hay una disminución drástica en la fotodegradación de la RhB debido a la captura de las especies h^+ y $\text{OH}^\bullet$ del sistema fotocatalítico, respectivamente. Lo que sugiere es que el radical $\text{OH}^\bullet$, que se forman por la interacción entre los huecos fotogenerados (h^+) y el agua, juegan un papel central en la degradación de RhB. Por otro lado, al utilizar AgNO_3 se observa un significativo aumento en la actividad fotocatalítica al capturar los e^- del sistema de reacción. Una vez que se capturan los e^- del sistema, la formación de $\text{O}_2^{\bullet-}$ prácticamente se detiene, ya que se forma a través de la interacción entre el e^- fotoexcitado y las moléculas de O_2 en la solución. Sin embargo, el aumento drástico en el rendimiento fotocatalítico implica que los radicales superóxidos no son las principales especies activas en la mineralización de RhB. Es evidente que al eliminar los e^- de la reacción fotocatalítica se reduce la recombinación de los portadores fotogenerados y mejora la vida útil de los huecos, h^+ . En consecuencia, hay más huecos disponibles para reaccionar con el agua y producir más radicales $\text{OH}^\bullet$, lo que da como resultado una mayor degradación de RhB. La constante de rapidez (k') de la muestra T10 en presencia de diferentes reactivos trampa se determinó a partir de la gráfica de cinética de fotodegradación (**Fig. 3.17(b)**). Los valores de k' para la muestra T10 usando EDTA y alcohol isopropílico, fueron de 1.29×10^{-2} y $8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, los cuales presentaron una menor velocidad de reacción en comparación al experimento sin reactivos trampa donde el valor de k' fue de $4.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Mientras que la k' alcanzó su valor máximo de $17.378 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ en presencia de AgNO_3 . Trenczek-Zajac hizo una observación similar para la degradación fotocatalítica de RhB por TiO_2 .²³⁴

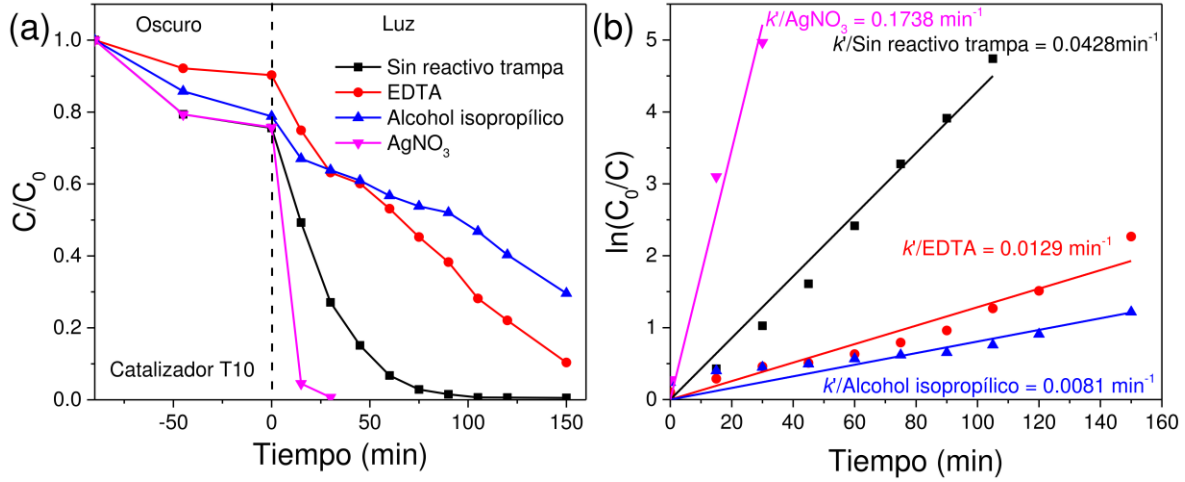


Figura 3.17 (a) Gráfica de cinética de fotodegradación de la solución acuosa de RhB en presencia de reactivos trampa usando la muestra T10 como fotocatalizador y **(b)** gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs tiempo de la fotodegradación de la RhB sobre T10 para determinar la constante de rapidez k' .

3.1.9 Mecanismo fotocatalítico

Con el fin de determinar los procesos involucrados en la fotodescomposición de la RhB, se estudió el mecanismo fotocatalítico de los TiO_2 . Cuatro pasos ocurren en el mecanismo de oxidación fotocatalítico; i) fotoexcitación: cuando un semiconductor es irradiado con una energía igual o mayor que su banda prohibida, para generar un par de electrón- hueco (e^-h^+) (Ec. 3.6), ii) ionización del agua: los huecos en la banda de valencia (BV) reaccionan con el agua para formar radicales $OH^\bullet$ (Ec. 3.7), iii) formación del ion superóxido: los electrones de la banda de conducción (BC) reaccionan con el oxígeno presente en el medio de reacción (Ec. 3.8) y, por último, iv) los iones superóxido reaccionan con el hidrógeno para producir radicales hidroperóxidos, los cuales se disocian en radicales hidroxilos reactivos ($OH^\bullet$) (Ec. 3.9 – 3.11).^{235–237}





Las especies activas reaccionan con las moléculas del contaminante para formar subproductos por reacciones de oxidación o reducción. La posible ruta de degradación fotocatalítica de RhB bajo iluminación implica la pérdida de dos grupos etilos (-C₂H₅) que están enlazados con los átomos de nitrógeno (N-deetilación) y la escisión de las estructuras cromóforas del colorante en el paso inicial.²³⁸ Los intermediarios resultantes reaccionan en seguida con las especies activas (OH• o O₂•-) y se descomponen mediante la escisión del grupo xanteno, como resultado, se obtienen compuestos de bajo peso molecular.²³² La reacción de oxidación ocurre cuando los anillos de benceno son atacados y mineralizados para obtener CO₂ y H₂O.²³⁹ Acorde a los previos reportes, la ruta tentativa para la mineralización fotocatalítica de la RhB inducida por luz UV sobre el catalizador de TiO₂ es ilustrado en la **Fig. 3.18**.^{240,241}

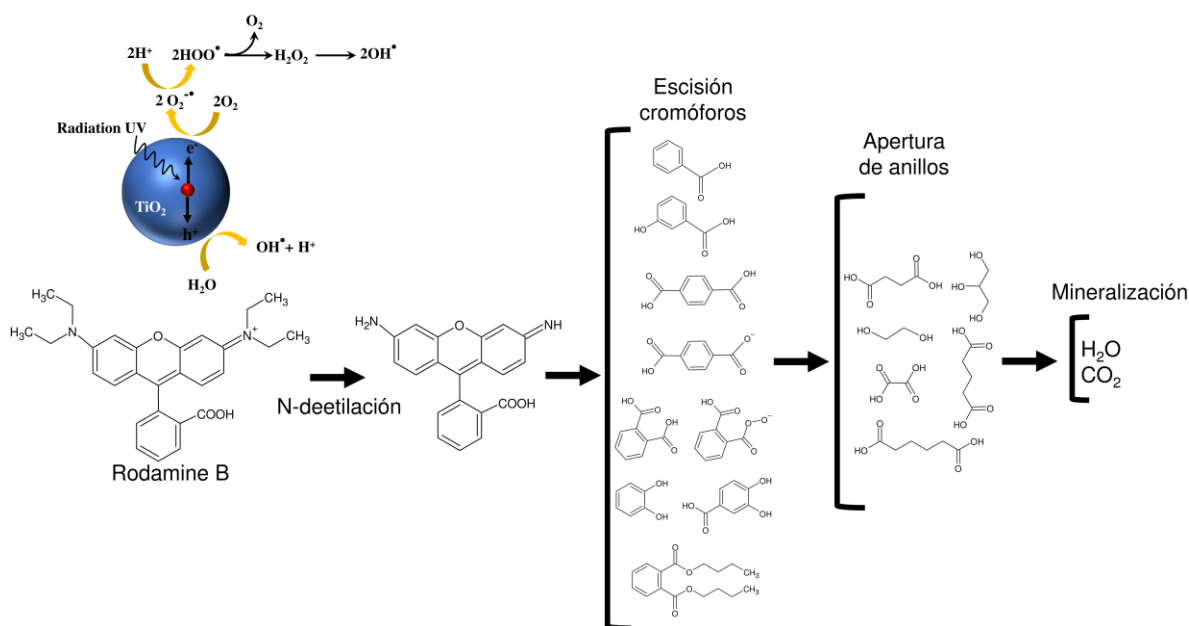


Figura 3.18 Formación de radicales activos por irradiación UV del catalizador de TiO₂ y posible mecanismo de degradación del colorante RhB.

3.2 Resultados de caracterización de los compósitos de Au/TiO₂

3.2.1 DRX

La estructura cristalina del TiO₂ y de los compósitos de Au/TiO₂ fue confirmada por análisis de DRX. La **Fig. 3.19** muestra el patrón de DRX de los compósitos preparados con diferentes relaciones molares del citrato/HAuCl₄. Como se muestra en la **Fig. 3.19**, todas las muestras exhiben picos de difracción intensos y bien definidos. Para las NPs de TiO₂, los picos fueron indexados como la fase anatasa de TiO₂ (JCPDS# 21-1272).²⁴² Para los compósitos de Au/TiO₂, la intensidad de los picos de difracción correspondientes a las NPs de Au metálico son muy débiles, lo cual podría ser debido al pequeño tamaño de las NPs de Au sobre el TiO₂ poroso. Además, la proximidad entre los picos de difracción más intensos de Au en $2\theta = 38.38$ (JCPDS# 04-0784; el plano (111) de la fase Au FCC) y el plano (112) del TiO₂ hace difícil distinguirlo según los resultados de DRX. Se calculó el tamaño de cristalito (D) con la Ec. 3.2 utilizando el pico de difracción (101) y los valores de D fueron 19, 18.7, 18.6 y 18.7 nm para TiO₂, TA2, TA20 y TA40, respectivamente. Los tamaños de cristalito del soporte son similares y no hay un evidente corrimiento en la posición de sus picos de difracción. Por lo tanto, no hay una incorporación de Au en la estructura cristalina del TiO₂.

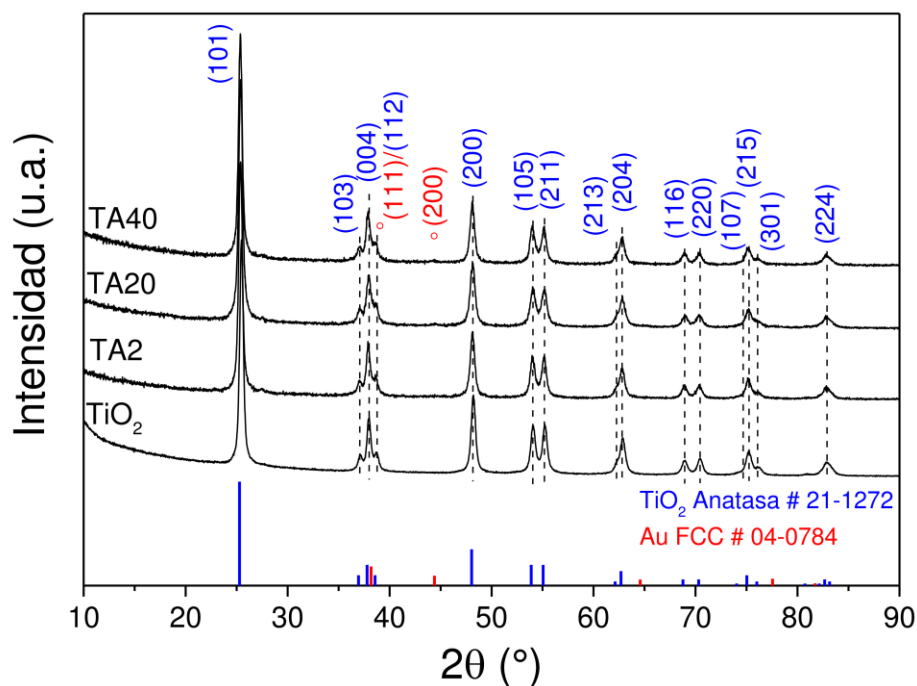


Figura 3.19 Patrón de DRX del TiO₂ puro y de los compósitos TA2, TA20 y TA40.

3.2.2. Espectroscopía Raman

Se realizó espectroscopía Raman para detectar los modos de vibración de la fase cristalina asignados a picos característicos de cada material, permitiendo obtener información sobre las estructuras cristalinas del material y defectos estructurales como vacancias, intersticios, etc. La **Fig. 3.20** muestra los espectros Raman de las NPs de TiO₂ y compósitos del Au/TiO₂, donde se pueden observar las bandas características, las cuales fueron comparadas con los valores reportados en la literatura y se resumen en la **Tabla 3.6**.

Tabla 3.6. Posición de bandas características y modos de vibración del TiO₂ y de los compósitos de Au/TiO₂.

Posición de banda característica (cm ⁻¹)		Modo activo
Este trabajo	Literatura ²¹⁸	
137.9	147	E _{g1}
193.3	198	E _{g1}
392.7	398	B _{1g}
513.2	515	A _{1g} +B _{2g}
635.7	640	E _{3g}

Los tres modos activos E_g en 137.9, 193.3 y 635.7 cm⁻¹ se asignan a las vibraciones de estiramiento simétricas O-Ti-O; A_{1g} a 513.2 cm⁻¹ es asociado con vibraciones de flexión antisimétricas O-Ti-O y B_{1g} en 392.7 cm⁻¹ es el resultado de vibraciones de flexión simétricas del enlace O-Ti-O.²⁴³ Se observa claramente el decremento gradual en la intensidad de todos los picos de las muestras TA2 a la TA20, lo que sugiere la pérdida de la simetría octaédrica para los enlaces O-Ti-O.²⁴⁴ Además, el pico del modo de vibración E_{1g} del TiO₂ en 137.9 cm⁻¹ se desplazó a un número de onda mayor, esto probablemente sea a la disminución en el tamaño del cristalito (*D*) del TiO₂, sin embargo el valor de *D* es ~19 nm para los soportes de las cuatro muestras, por lo tanto esta posibilidad se descarta. Por otro lado, puede ser por la interacción entre el Au con los enlaces de Ti-O-Ti del TiO₂, los cuales requiera una mayor energía para ser excitado o por la generación de vacancias de oxígeno (defectos cristalinos) cerca del Au.²⁴⁵

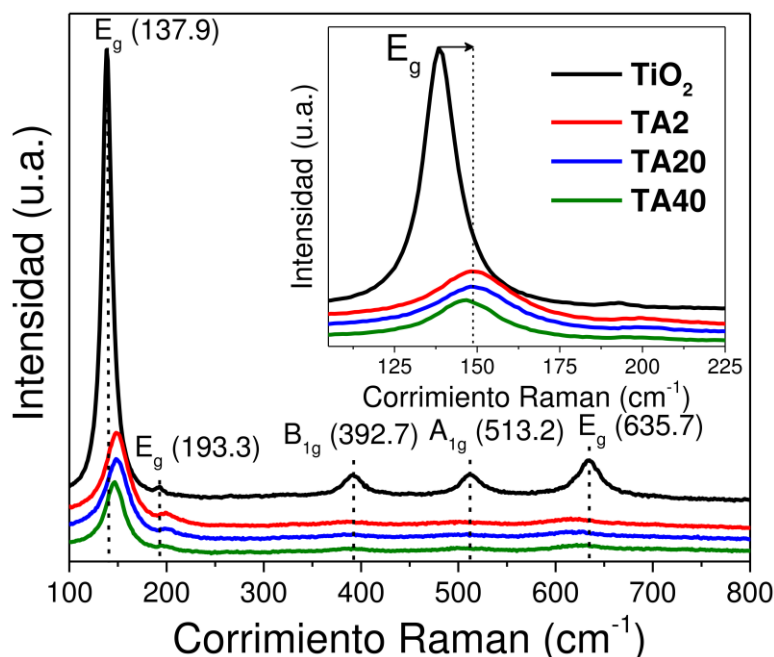


Figura 3.20 Espectros Raman de las NPs de TiO_2 y de los compósitos de Au/TiO_2 . La imagen insertada muestra la amplificación del modo vibracional E_g de las muestras.

3.2.3. Espectroscopía FT-IR

La modificación de la superficie del TiO_2 por el citrato y la interacción de las NPs de Au con el grupo funcional carboxilo de la superficie fue estudiado por espectroscopía FT-IR. Los cuatro espectros (**Fig. 3.21(a)**) exhiben algunas características en común: los dobletes en 747 y 654 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento de Ti-O-Ti, las bandas en 3358 y 1628 cm^{-1} corresponden al agua absorbida por la superficie del material y al grupo hidroxilo, respectivamente.²⁴⁶ Mientras que la banda en 2345 cm^{-1} está relacionada con el CO_2 ambiental.²⁴⁷ Sin embargo, solamente la muestra de TiO_2 puro exhibe una banda en 1004 cm^{-1} que está asociada con el modo de vibración de estiramiento C-O del DES *reline* (**Tabla 3.2**), lo que sugiere la posibilidad de que queden trazas de solvente en la muestra. Después de la modificación de la superficie del TiO_2 con citrato sodio, la aparición de bandas adicionales correspondientes a los modos de vibración de estiramiento del C-C (956 cm^{-1}), C-O⁻ (1153 y 1235 cm^{-1}), C=O (1071 y 1560 cm^{-1}), C-O-H (1381 cm^{-1}) y del CH_2 (2977 y 2880 cm^{-1}) pertenecientes al citrato de sodio (**Fig. 3.21(b) y (c)**).^{248,249} Los resultados confirman la exitosa modificación de la superficie con citrato de sodio. En particular, los compósitos de Au/TiO_2 exhiben una disminución en la intensidad y un ligero desplazamiento

a mayor número de onda en los modos de vibración Ti-O-Ti (654 y 747 cm^{-1}) y C-O⁻ (1153 y 1235 cm^{-1}). La disminución progresiva en la intensidad del modo de vibración Ti-O-Ti se debe a una mayor cantidad de enlaces de Ti-COO⁻ formados en la superficie del TiO₂ por el aumento en la concentración del citrato de sodio, mientras que el desplazamiento a mayor número de onda es por la formación de los enlaces de Ti-O-Au a través del grupo carboxilo, el cual se forma por la coordinación del Au³⁺ con el modo de vibración C-O⁻ del ion citrato debido a la fuerza de atracción electrostática entre los dos (**Fig.3.21(e)**), donde posteriormente serán reducidas a Au⁰.

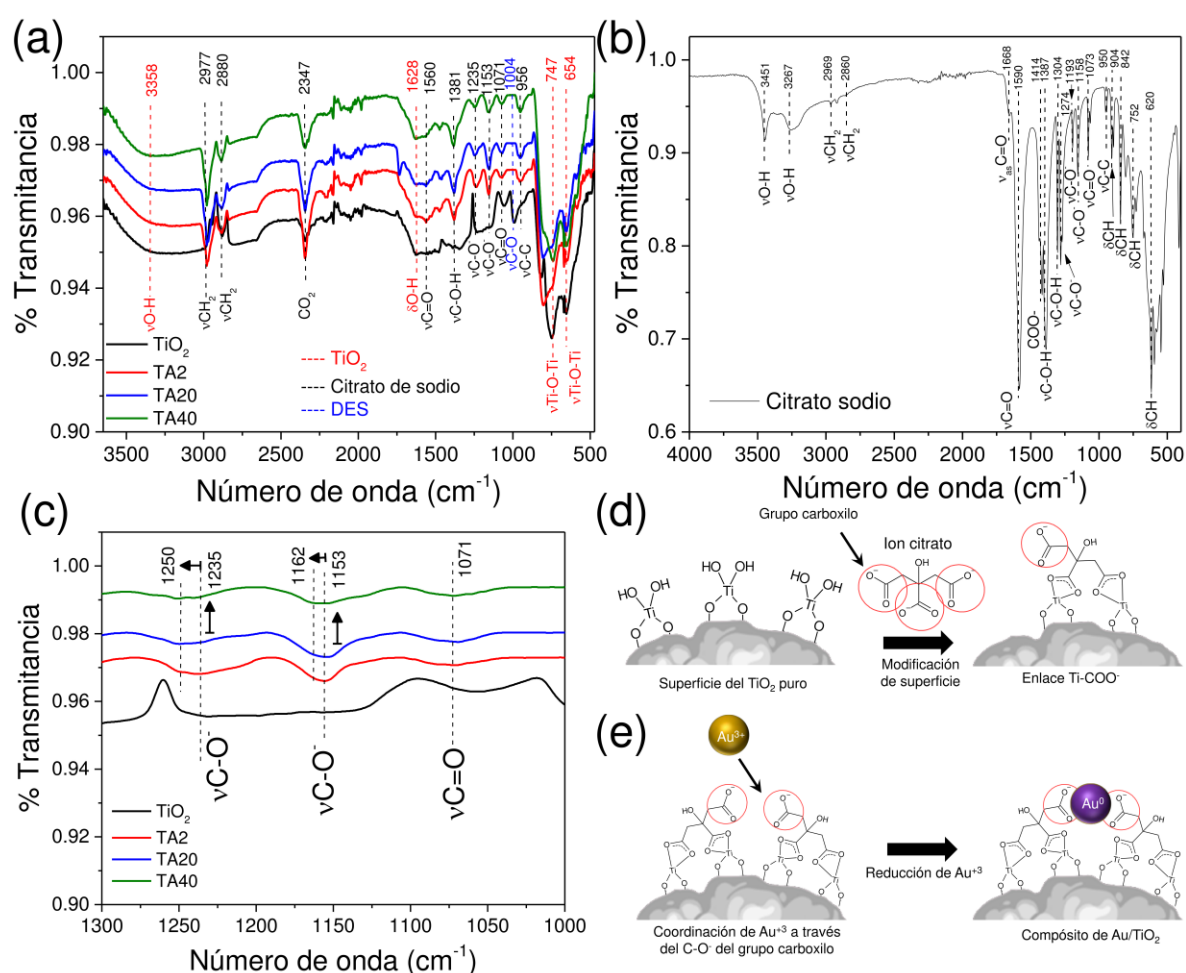


Figura 3.21 (a) Espectros FT-IR del TiO₂ puro y de los compósitos TA2, TA20 y TA40. (b) Espectro FTIR del citrato de sodio, (c) ampliación del espectro FTIR de los modos de vibración C-O- de los compósitos, (d) y (e) interacción de las NPs de Au con el TiO₂ a través del grupo carboxilo.

3.2.4. Caracterización morfológica por medio de TEM y STEM

El tamaño y distribución de las NPs de Au soportadas sobre la superficie del TiO₂ poroso fue examinado por análisis TEM de baja y alta resolución. Como se muestra en la **Fig. 3.22(a)-(b)**, el TiO₂ puro exhibe partículas con una forma irregular, las cuales conforman un aglomerado que contienen poros formados por el espacio entre partícula-partícula, las cuales se señalan con un círculo rojo. Las imágenes TEM de alta resolución revelan una distancia interplanar de 0.36 nm correspondiente al plano cristalográfico (101) del TiO₂ en fase anatasa (**Fig. 3.22(c)**). Para los compósitos Au/TiO₂, las imágenes de campo claro son mostradas en la **Fig. 3.22(d)-(f)**. Las partículas esféricas de color oscuro pertenecen a las NPs de Au y se encuentran distribuidas sobre la superficie del TiO₂. Se puede notar que el tamaño y distribución de las NPs de Au dependen fuertemente de la relación molar del citrato/Au (III) durante la síntesis. Para la muestra TA2, fueron observadas NPs de Au con tamaño relativamente mayor y con una baja distribución sobre la superficie del TiO₂ en comparación con TA40, la cual tiene mayor cantidad de partículas de Au de menor tamaño y con una buena distribución sobre el soporte (No hay agregados o aglomerados de NPs de Au). Al incrementar la relación molar de citrato/Au (III) de 20:1 y 40:1, la cantidad de partículas de Au aumenta, mientras que el tamaño de NPs disminuye pequeño (**Fig. 3.22(d)-(f)**).

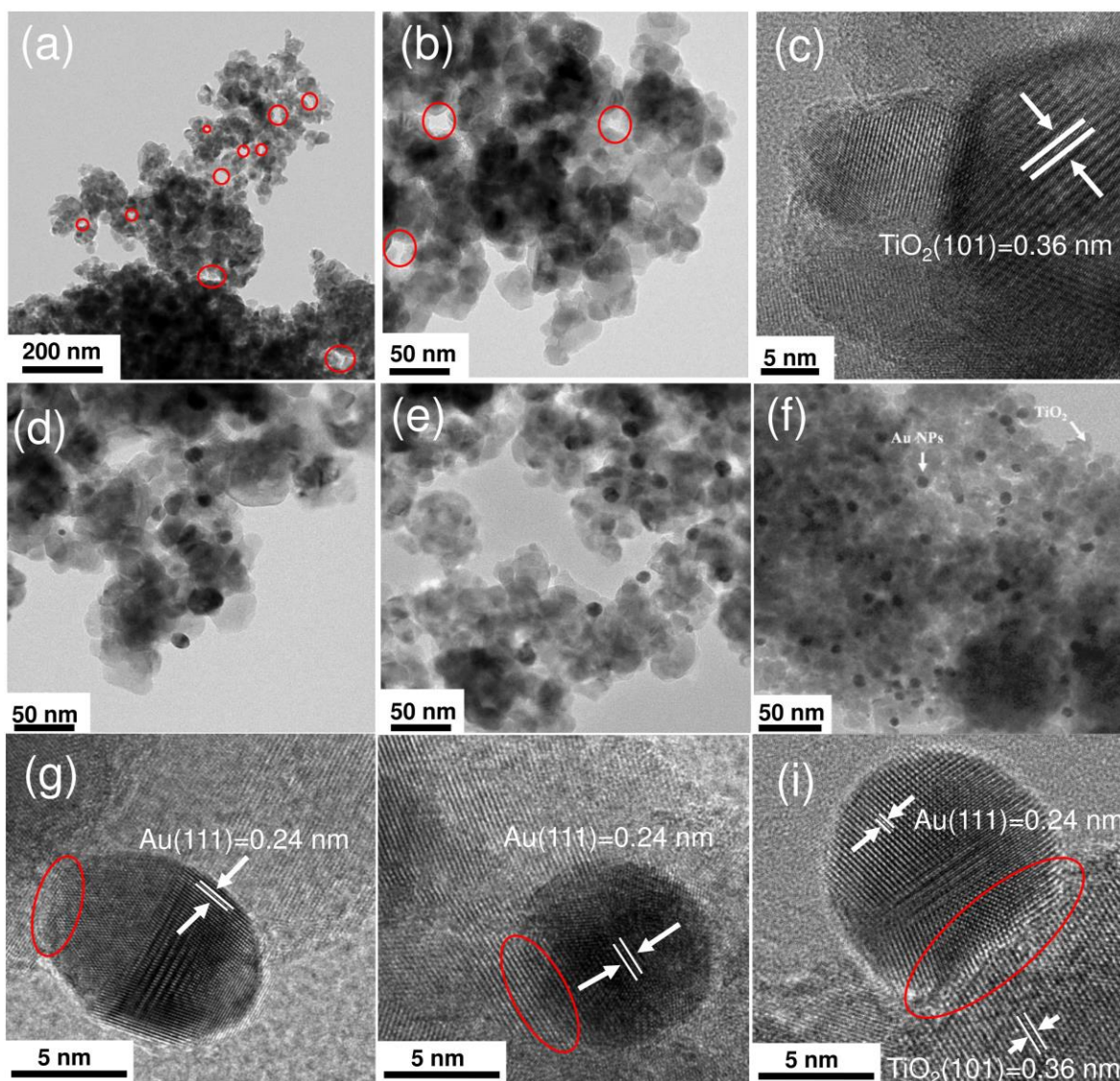


Figura 3.22 Imágenes de TEM de (a-c) NPs de TiO_2 , y los compósitos de (d) TA2, (e) TA20 y (f) TA40. Imágenes de alta resolución de las muestras (g) TA2, (h) TA20 y (i) TA40.

Para observar los detalles estructurales de las NPs de Au y la interface entre Au y TiO_2 , las muestras fueron analizadas usando TEM de alta resolución, cabe mencionar que las imágenes presentadas son representativas de la morfología de las partículas de Au de los compósitos (**Fig. 3.22 (g)-(i)**). Como se puede ver, las NPs de Au para la muestra TA2, TA20 y TA40 tienen una forma cuasi esférica las cuales están depositadas sobre la superficie del TiO_2 . Sin embargo, el compósito TA40 muestra una fuerte interacción entre las NPs de Au y el soporte, debido a que se observa claramente la interface de unión entre el OM y el metal en comparación con las otras muestras. Este resultado confirma que la relación molar entre el

citrato/ HAuCl_4 juega un papel importante no solamente en el tamaño y distribución de las NPs metálicas, también en la interacción con el soporte. Por otro lado, se determinó la distancia interplanar del TiO_2 y de las NPs de Au de los compósitos con las imágenes de TEM de alta resolución (**Fig. 3.22 (g)-(i)**), las cuales fueron de 0.36 y 0.24 nm correspondientes a los planos cristalográficos (101) del TiO_2 en fase anatasa y (111) del Au cubico, respectivamente.²⁵⁰

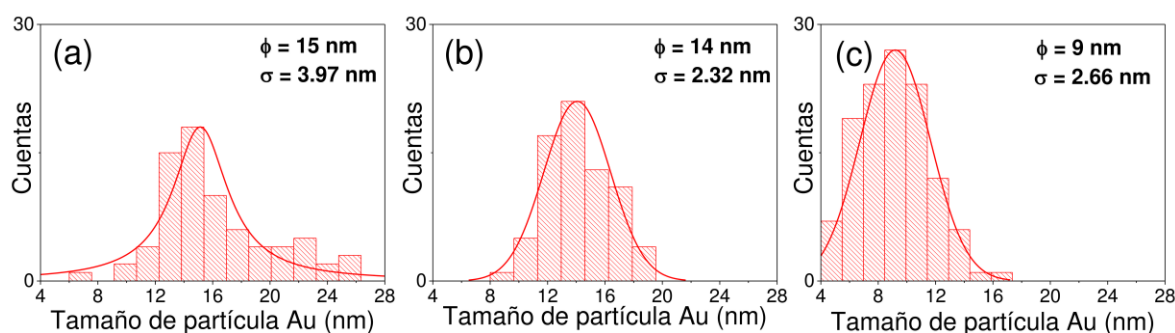


Figura 3.23 Histogramas de distribución del tamaño de partículas de Au en las muestras TA2, TA20 y TA40.

El tamaño promedio de las NPs de Au para los compósitos de TA2, TA20 y TA40 fueron determinados mediante la distribución del tamaño a partir de las micrografías de TEM, midiendo una población de al menos 80 partículas por muestra. Los tamaños de partícula de Au se estimaron en 15 ± 3.97 , 14 ± 2.32 y 9.2 ± 2.66 nm, para las muestras TA2, TA20 y TA40, respectivamente como se muestra en los histogramas de distribución de tamaño (**Fig. 3.23**). El incremento en la concentración del citrato de sodio crea más sitios activos por la inserción de una mayor cantidad de grupos funcionales carboxilos en la superficie del TiO_2 , resultando en una mayor distribución de las NPs de Au. Sin embargo, el tamaño de las partículas de Au se reduce con el aumento de la concentración de citrato debido a que hay más sitios de nucleación disponibles pero la concentración de HAuCl_4 permanece igual. Claramente, la muestra TA40 exhibe la máxima carga de NPs de Au sobre el soporte del TiO_2 poroso sin ninguna aglomeración significativa.

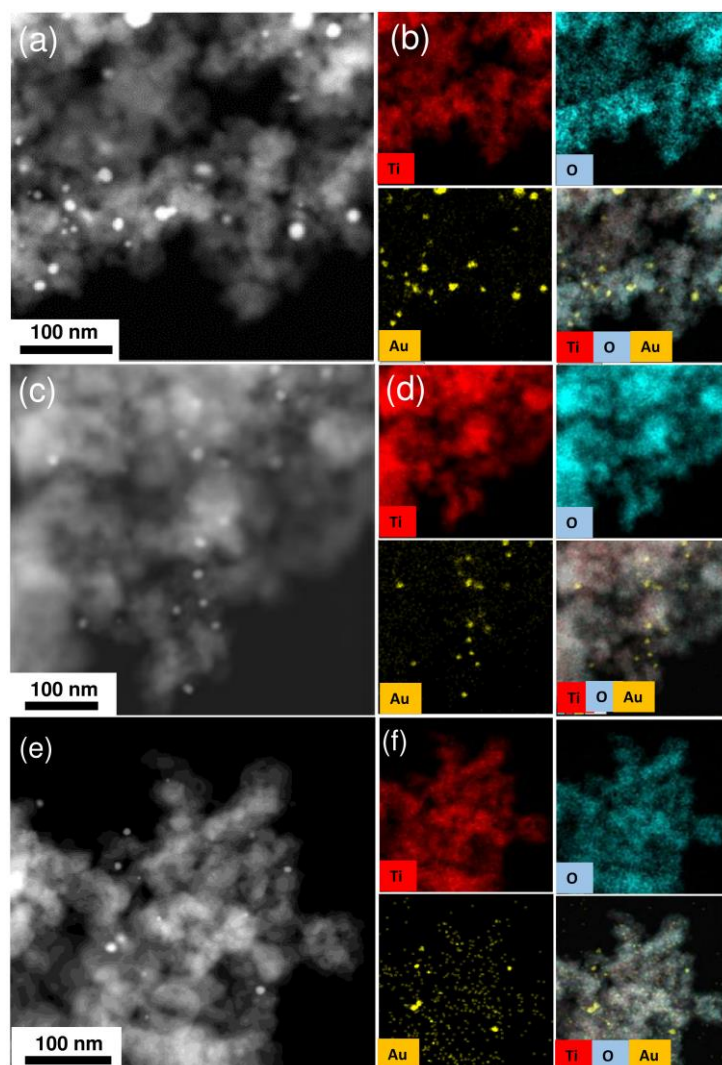


Figura 3.24 Imágenes de STEM y sus correspondientes imágenes de mapeo de EDS de los compósitos de Au/TiO₂: **a, b)** TA2, **c, d)** TA20 y **e, f)** TA40.

Con el fin de identificar la composición química elemental de los composites, las diferentes muestras fueron analizadas por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS por sus siglas en inglés *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Los resultados del mapeo elemental EDS de la muestra TA40 (**Fig. 3.24(f)**) confirman la distribución homogénea de las NPs de Au (amarillo). Para TA2 y TA20 exhiben una menor distribución de NPs de Au sobre la superficie del TiO₂ (**Fig. 3.24(b), (d)**). Por otro parte, el espectro EDS representativo de los compósitos de Au/TiO₂ (**Fig. 3.25**) revelan los picos de emisión de los elementos de Ti, O y Au; además se observan picos adicionales pertenecientes al Cu y C que probablemente sean de la rejilla empleada para depositar la muestra.

Los resultados de la composición química elemental de las muestras se resumen en la **Tabla 3.7**. Para la muestra de TiO_2 puro se observa que el % atómico del titanio (Ti) y oxígeno (O) fueron de 20.77% y 78.76%, respectivamente, indicando una baja relación estequiometría 0.64:2.36 en comparación con la ideal 1:2 (Ti:O). En un trabajo de investigación realizado por Secundino-Sánchez y colaboradores sobre TiO_2 , se han observado resultados similares donde obtuvieron el TiO_2 con exceso de oxígeno después de aplicarle una temperatura de calcinación por debajo de 500°C . Ellos relacionaron esta desviación en la estequiometría a los defectos estructurales donde el oxígeno se puede encontrar en intersticios y en antisitios de la celda unidad.²⁵¹ Por lo tanto, el exceso de oxígeno en la muestra de TiO_2 se puede deber a la baja temperatura de calcinación que formó defectos estructurales. Por otro lado, los porcentajes atómicos del Au depositado sobre el TiO_2 fueron 0.21, 0.37 y 0.55 % atómico para las muestras TA2, TA20 y TA40, respectivamente. Los cuales incrementan por el aumento en la concentración del citrato de sodio, debido a que se generan más sitios activos y por lo tanto aumentando la cantidad de NPs de Au depositadas. Además de una disminución en el porcentaje atómico del O debido a que un alto contenido de Au promueve el incremento de las vacancias en la superficie del TiO_2 , lo cual se confirma también por espectroscopía de energía dispersiva rayos X.

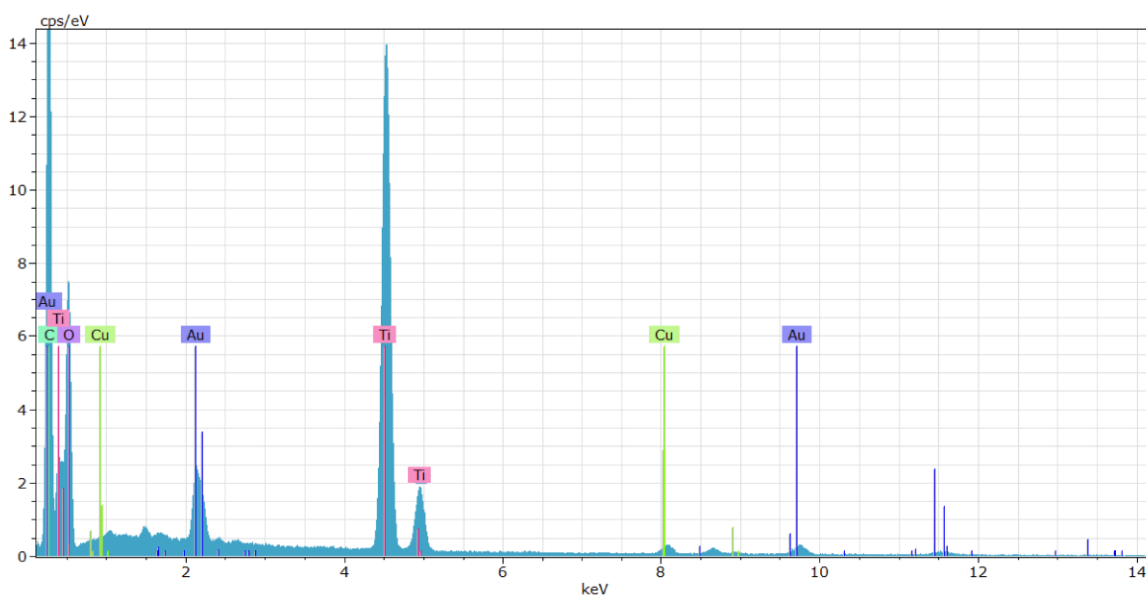


Figura 3.25 Espectro representativo EDS del compuesto Au/ TiO_2 obtenido con una relación molar de citrato/ Au^{3+} de 40:1 (TA40).

Tabla 3.7 Cuantificación elemental por análisis EDS.

<i>Muestra</i>	% atómico por EDS		
	Ti	O	Au
<i>TiO₂ calcinado</i>	20.77	79.23	-
<i>TA2</i>	18.57	81.21	0.21
<i>TA20</i>	22.9	76.72	0.37
<i>TA40</i>	23.59	75.87	0.55

3.2.5 Caracterización óptica por medio de espectroscopía UV-Vis

Las NPs de Au depositadas sobre la superficie del TiO₂ en los compósitos fue estudiada mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis. La **Fig. 3.26(a)** muestra los espectros de absorción de las NPs de TiO₂ y Au/TiO₂ analizados en el rango de 190 a 800 nm. Se puede observar que la muestra del TiO₂ exhibe un borde de absorción alrededor de 377 nm, el cual se debe a la transferencia del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.²⁵²

Por otro lado, los compósitos de Au/TiO₂ presentaron el borde de absorción del semiconductor correspondiente a la transición banda-banda y el pico característico de la resonancia del plasmón de superficie (RPS) del oro (**Fig. 3.26(a)**). Se observa claramente una banda de absorción alrededor de 540 nm, que corresponde al RPS de las NPs de Au.²⁵³ Es evidente que hay un ligero corrimiento hacia menor longitud de onda en la posición de la banda del RPS a 534 nm en TA40 lo cual se atribuye a la disminución en el tamaño de partícula, mientras que el incremento en la intensidad del pico es debido a la alta cantidad de NPs de Au, como se observó en las imágenes de TEM.

Los valores estimados de E_g fueron de 3.13, 3.04, 2.88 y 2.7 eV para las muestras de TiO₂ puro, TA2, TA20 y TA40, respectivamente (**Fig. 3.26(b)**). Se observa que las muestras de TiO₂ soportadas con NPs de Au tienen una E_g ligeramente menor que el TiO₂ puro, el cual disminuye sistemáticamente de 3.04 a 2.7 eV para TA2 a TA40, respectivamente. Esto sucede debido al equilibrio del nivel de Fermi en la interface entre el metal y el semiconductor excitado a través de la redistribución de los portadores de carga, que depende en gran medida del tamaño de las NP de Au.²⁵⁴ La interacción entre metal y semiconductor forma una interface llamada barrera Schottky, donde los niveles de Fermi de ambos están acoplados. Los electrones del TiO₂ con una función de trabajo más baja migran a las NPs metálicas de

Au con una función de trabajo más alta hasta que los dos sistemas alcanzan el equilibrio del nivel de Fermi. El exceso densidad de electrones en las partículas de Au hace que el potencial del nivel neto de Fermi del compósito se vuelva más negativo, dando como resultado su desplazamiento más cerca del mínimo de la banda de conducción del semiconductor. Esto, a su vez, da como resultado una banda prohibida más baja en el compuesto del Au/TiO₂ que en el TiO₂ puro.²⁵⁵

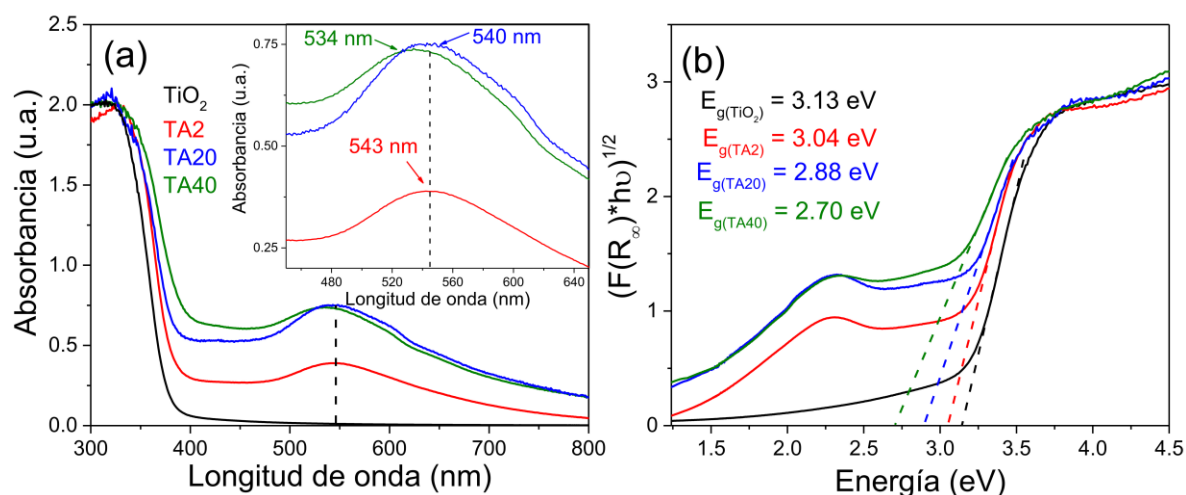


Figura 3.26 (a) Espectros de absorción por reflectancia difusa UV-Vis del TiO₂ puro y de los compósitos de Au/TiO₂ y (b) gráficas de Kubelka-Munk [$F(R_{\infty}) \cdot h\nu$]^{1/2} vs $h\nu$ para determinar los valores de E_g asociados con la transición indirecta.

3.2.6 Caracterización textural de las NPs de TiO₂ y Au/TiO₂ por medio de las isothermas de adsorción/desorción

El área superficial específica y tamaño de poro de las muestras de los compósitos de Au/TiO₂ fueron investigados por las mediciones de adsorción/desorción de N₂ (**Fig. 3.27**). Como se muestra en la **Fig. 3.27(a)**, la isoterma de adsorción/desorción de N₂ del TiO₂ puro y los compósitos de Au/TiO₂ exhiben una isoterma en forma de S invertida, que son isothermas características de los materiales mesoporosos tipo IV según la clasificación de la IUPAC (por sus siglas en inglés International Unit of Pure and Applied Chemistry).²⁵⁶ El área superficial, el volumen total del poro y el promedio del diámetro de poro se calcularon utilizando las **Ec. 1.15, 1.19 y 1.22**, respectivamente, y fueron resumidas en la **Tabla 3.8**. El área superficial BET de la muestra pura de TiO₂ es de 53.7 m²/g, es ligeramente mayor que el de los

compósitos de Au/TiO₂, oscilando entre 41 y 49 m²/g. La disminución del área superficial de los compósitos de Au/TiO₂ podría deberse al posible bloqueo de los poros del TiO₂ por las NPs de Au como lo observado por Khalil y sus colaboradores.²⁵⁷ Sin embargo, el mayor área superficial de TA40 en comparación con el TA2 y TA20 puede ser debido al tamaño mínimo de las NPs de Au depositadas sobre la superficie del TiO₂. La distribución del tamaño de poro de las muestras se estimó utilizando el modelo BJH (**Sección 1.8.7**). **Fig. 3.27(b)** revela claramente tres máximos relacionados a diferentes tamaños de poro a 3.13 nm que son atribuidos al material, y a 7 y 19.36 nm que son relacionados con los espacios formados entre partícula – partícula de TiO₂, debido a que una sola tiene un tamaño de ~20 nm, por lo tanto, es imposible tener una partícula con ese tamaño de poro. Entonces, hay una mezcla de poros en las muestras que podrían atribuirse al uso del 2-propanol en el DES, lo cual modifica la interacción en la red de los enlaces de hidrógeno formados entre el ChCl y la urea, lo que conduce a una porosidad de las partículas y de los agregados (entre partícula-partícula).²⁵⁸ El promedio de tamaño de poro calculado fue de 24.5, 35.0, 32.6 y 31 nm para el TiO₂, TA2, TA20 y TA40, respectivamente, indicando que las muestras son mesoporosas ya que se encuentran en el rango de 2 a 50 nm de acuerdo a la IUPAC. El incremento en el tamaño de poro en las muestras de Au/TiO₂ puede ser debido a la estabilización de las NPs de Au por los defectos estructurales en la superficie del TiO₂.²⁵⁹

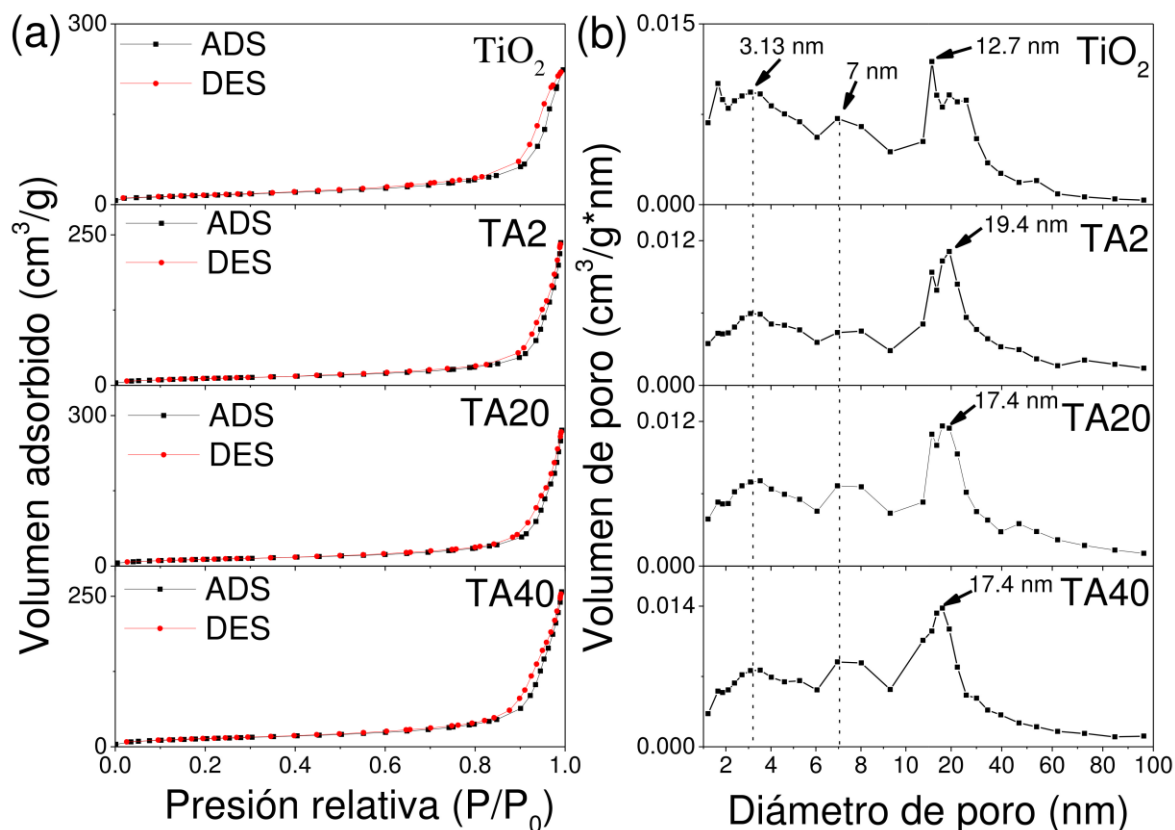


Figura 3.27 (a) Isotermas de adsorción/desorción de N₂ y **(b)** la distribución de tamaño de poro de las NPs de TiO₂ puro y de los compósitos TA2, TA20 y TA40.

Tabla 3.8. Parámetros de textura de TiO₂ y de los compósitos de Au/TiO₂ obtenidos con diferentes relaciones molares de citrato/Au³⁺.

Muestras de TiO ₂	Área superficial específica (m ² /g)	Promedio de diámetro de poro (nm)	Volumen total de poro (cm ³ /g)
TiO ₂ (T50)	53.67	24.54	0.3292
TA2	41.01	35.00	0.3588
TA20	47.386	32.63	0.3865
TA40	49.072	30.94	0.3795

3.2.7 Composición elemental de superficie por espectroscopía XPS

La composición superficial y estados de oxidación de los elementos que constituyen a los compósitos de Au/TiO₂ fueron estudiados por espectroscopía XPS. La **Fig. 3.28(a)-(c)** muestra los espectros de alta resolución de XPS de los picos de Ti 2p, O 1s y Au 4f. Se observa que los niveles de Ti 2p_{1/2} y 2p_{3/2} tienen energía de enlace de 458.9 y 464.8 eV, respectivamente y corresponden al Ti⁴⁺ en fase anatasa¹⁶. Es evidente que la posición de los diferentes picos cambia hacia valores de menor energía de enlace, particularmente para la muestra TA40, debido a la efectiva funcionalización de la superficie del TiO₂ a una alta relación molar del citrato/Au(III), lo cual permite una fuerte interacción entre el Au $\leftrightarrow$ Ti⁴⁺ y la subsecuente transferencia de electrones del Ti⁴⁺ a las NPs de Au. Una comparación en los espectros del O 1s de las muestras TA2, TA20 y TA40 (**Fig. 3.28(b)**) revela dos componentes en valores de energía de enlace en 530.16 y 531.93 eV, los cuales son asignados al oxígeno de la red Ti-O-Ti y a los grupos hidroxilo Ti-O absorbidos en la superficie (no oxígeno de la red), respectivamente.²⁶⁰ En el caso del TA2, un pico adicional a una energía de enlace de 529 eV fue observado para el orbital O 1s, atribuido al oxígeno de la red.²⁶¹ Evidentemente, la posición del pico Ti-OH alrededor de 531.9 eV en la muestra TA2 fue desplazado considerablemente hacia una menor energía de enlace para la muestra TA40 junto con un significativo incremento en la intensidad del pico, sugiriendo que la concentración de las vacancias de oxígeno en la muestra TA40 es mayor en comparación con las muestras TA2 y TA20. El análisis de cuantificación por XPS del pico O 1s confirma que la concentración del oxígeno reticular de la superficie disminuye linealmente de la muestra TA2 a TA40. Esto indica que el alto contenido de oro promueve el incremento de vacancias en la superficie de las NPs de TiO₂ (**Tabla 3.9**).^{243,244} Para el espectro de Au 4f (**Fig. 3.28(c)**), dos picos en 83.62 y 87.2 eV corresponde a los niveles de 4f_{7/2} y al Au 4f_{5/2} del Au metálico, respectivamente. Estos han sido desplazados hacia valores de energía de enlace menores para la muestra TA40, posiblemente debido al pequeño tamaño de las NPs de Au, a la alta densidad de NPs de Au y su fuerte interacción con el soporte de TiO₂ comparado con las muestras TA2 y TA20.²⁶² Cabe mencionar, que no hay picos asociados con las especies iónicas del Au, indicando la presencia solamente de NPs de Au metálico (Au⁰) en todas las muestras de Au/TiO₂.

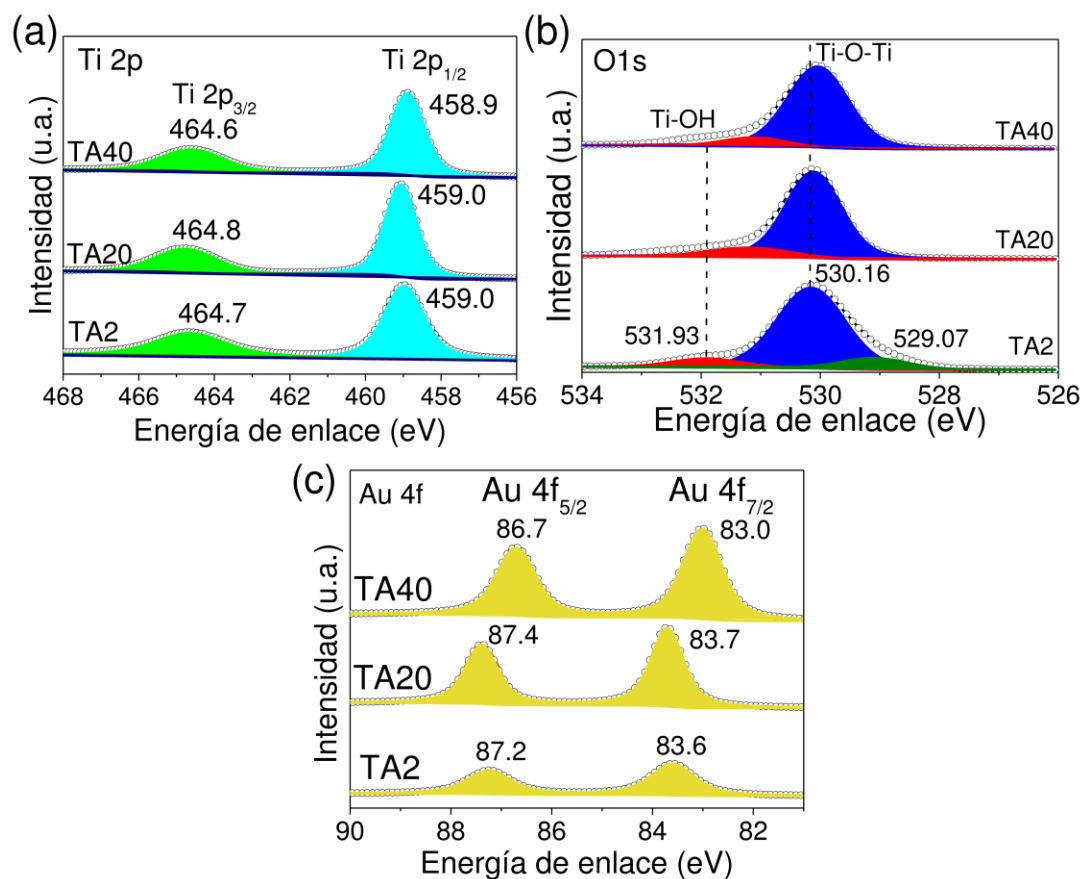


Figura 3.28 Espectros XPS de alta resolución para los picos de **(a)** Ti 2p, **(b)** O 1s y **(c)** Au 4f.

Tabla 3.9 Cuantificación elemental por análisis de XPS.

<i>Muestra</i>	% atómico por XPS		
	Ti	O	Au
TA2	33.33	66.35	0.31
TA20	33.48	65.91	0.61
TA40	33.08	66.11	0.8

3.2.8 Actividad catalítica de los compósitos de Au/TiO₂ en la reducción de 4-NF

La actividad catalítica de las NPs de TiO₂ y de Au/TiO₂ fueron evaluados a través de la reducción del 4-NF en presencia de NaBH₄. Para todos los experimentos la concentración inicial del 4-NF fue de 0.1 mM, la cantidad de borohidruro de sodio y de catalizador fue de 15 y 2 mg, respectivamente. Para el análisis de la reducción de 4-NF se tomaron 3 mL de alícuota cada 2 min, y para separar el catalizador de la solución se utilizó una jeringa equipada con un filtro membrana de nitrocelulosa con un tamaño de poro de 0.22 µm.

La conversión de 4-NF a 4-AF sin catalizador en presencia de NaBH₄ fue llevado a cabo como experimento de control, para demostrar que el NaBH₄ no es capaz de reducir el 4-NF completamente después de 24h a pesar de ser un fuerte reductor. En la **Fig. 3.29** se muestra el espectro UV-Vis de la solución 4-NF con NaBH₄ después de 24h, no se detectó una disminución significativa ningún en el pico de absorción en 400 nm, por lo que no hubo reducción del ion nitrofenolato. Aunque la reducción del 4-NF por el NaBH₄ es termodinámicamente posible con una energía libre de Gibbs negativa, el BH₄⁻ y el ion nitrofenolato se repelen fuertemente debido a que tienen carga similar, evitando que ocurra la reacción. Por lo tanto, se necesita un agente intermediario como las NPs de metales nobles para transferir los electrones del BH₄⁻ al ion nitrofenolato.

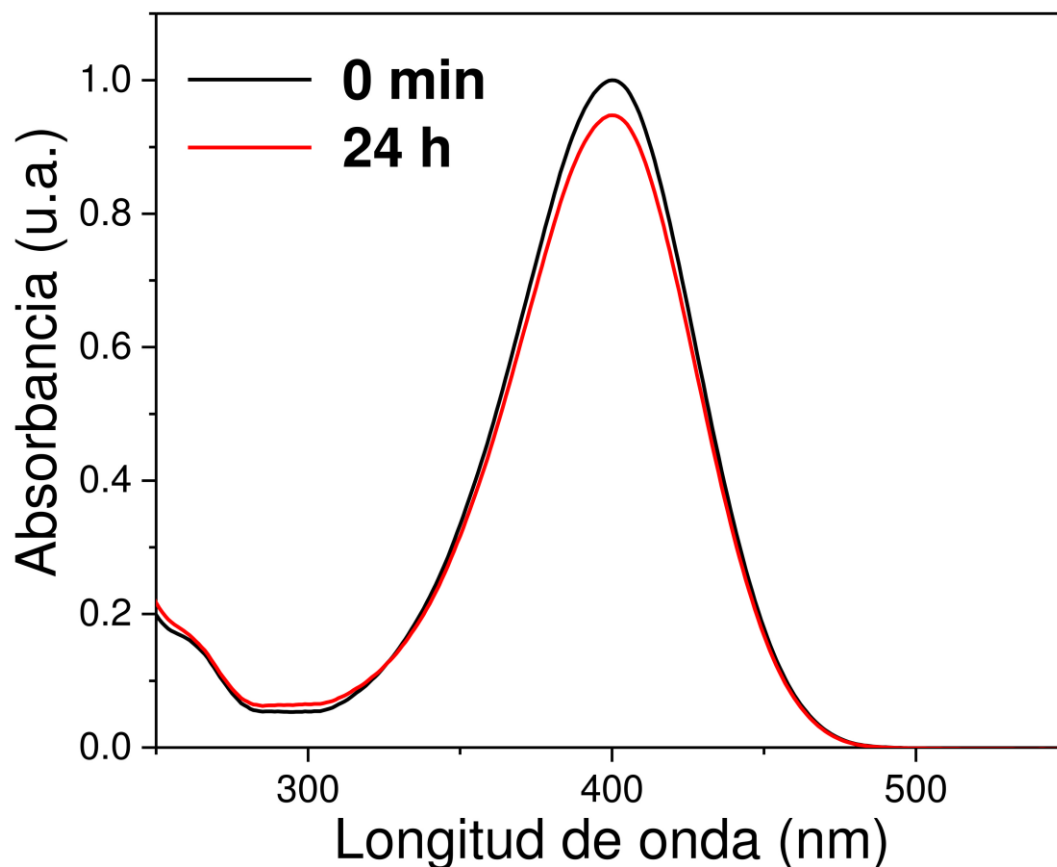


Figura 3.29 Espectros de absorción UV-Vis de 4-NF que contiene NaBH_4 sin catalizadores a 0 min y después de 24 h.

La **Fig. 3.30** muestra el espectro de absorción UV-Vis del 4-NF antes y después de la adición del NaBH_4 . Se puede observar que el espectro de 4-NF muestra una banda a 317 nm que corresponde a su máxima absorbancia. Al agregar el NaBH_4 , la banda de 317 nm desaparece y una nueva aparece en 400 nm que corresponde al ion 4-nitrofenolato. La **Fig. 3.30(b)-(e)** muestra los resultados de reducción catalítica de 4-NF en función del tiempo usando los catalizadores TiO_2 , TA2, TA20 y TA40, respectivamente. Cuando se utilizó el TiO_2 , la intensidad de la banda del ion nitrofenolato en 400 nm no mostró casi ningún cambio incluso después de 52 min, indicando que el TiO_2 no tiene actividad catalítica apreciable para la reducción del 4-NF, debido a que necesita ser activado con luz UV, sin embargo, la catálisis es realizada sin fuente de luz. En cambio, con los compósitos de Au/TiO_2 (**Fig. 3.30(c)-(e)**), podemos observar como la banda de absorción del ion 4-nitrofenolato decrece progresivamente en los primeros 8 minutos de reacción acompañado por una segunda banda

alrededor de 300 nm debido a la formación de 4-aminofenol. Para los compósitos TA2 y TA20, no se observa una disminución completa de la banda de absorción del 4-NF después de 16 y 20 min de reacción, respectivamente. Mientras que para la muestra TA40, la conversión total del 4-NF a 4-AF fue alcanzada en 10 min, indicando la mejor eficiencia catalítica comparado con los otros compósitos. Los resultados anteriores confirman que el depósito de Au sobre el TiO₂ mesoporoso es necesaria para la hidrogenación del 4-NF y la eficiencia de la reducción catalítica depende del tamaño y la dispersión de las NPs de Au sobre la superficie del TiO₂.

La velocidad de reducción catalítica fue evaluada cuantitativamente por la estimación de la constante de rapidez k' para las muestras siguiendo reportes previos.^{263,264} Puesto que la concentración del NaBH₄ fue mucho mayor que la del 4-NF, la velocidad de reacción se supone que es independiente de la concentración del borohidruro. Consecuentemente, se puede considerar una reacción cinética de pseudo-primer orden para determinar la constante de velocidad aparente (k') de acuerdo a la Ec. 3.5.²⁶⁴

Los valores k' para las reacciones catalizadas por el TiO₂ puro y los compósitos Au/TiO₂ fueron calculados de la pendiente de la gráfica de cinética de reacción, como se muestra en la **Fig. 3.30(f)**. Los valores estimados de k' para los catalizadores TiO₂, TA2, TA20 y TA40 fueron de 7.33×10^{-5} , 7.61×10^{-4} , 1.46×10^{-3} y $6.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Como se puede notar, la constante de velocidad para la muestra TA40 fue mucho mayor que las muestras TA2 y TA20. La mejora en la actividad catalítica de la muestra TA40 puede ser principalmente atribuida al pequeño tamaño y la alta dispersión de las NPs de Au, las cuales pueden ser asociadas con la mayor cantidad de NPs de Au interactuando con el soporte poroso del TiO₂ como se confirma en las mediciones de TEM y análisis EDS.

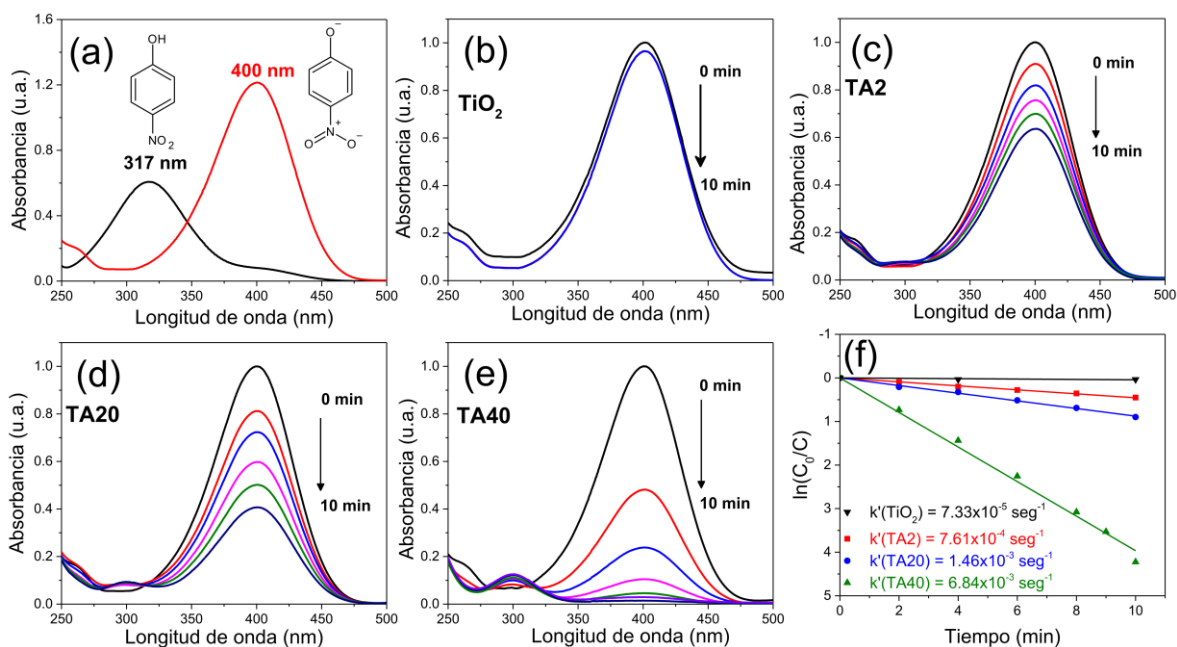


Figure 3.30 (a) Espectros de absorción de 4-NF antes y después de agregar NaBH_4 sin catalizador. (b-e) reducción progresiva de 4-NF en presencia de NaBH_4 después de agregar los catalizadores. (f) Gráficas de la cinética de reacción para la reducción de 4-NF.

La especie activa en la reducción catalítica de 4-NF utilizando el catalizador fue confirmada por medio de un experimento de captura de radicales libres, evaluando el cambio en la intensidad en la banda de absorción en 400 nm correspondiente al ion 4-nitrofenolato (**Fig. 3.31**). El experimento catalítico en presencia de H_2O_2 no mostró ningún decrecimiento en la intensidad de la banda de absorción en 400 nm ni la aparición en 300 nm correspondiente al 4-AF después de 18 min de reacción (**Fig. 3.31**). Al utilizar el H_2O_2 en la reacción catalítica los electrones provenientes del ion borohidruro fueron capturados del sistema, por lo tanto, el 4-NF no fue reducido, aunque las partículas de Au y los átomos de H activos estaban disponibles en el sistema.

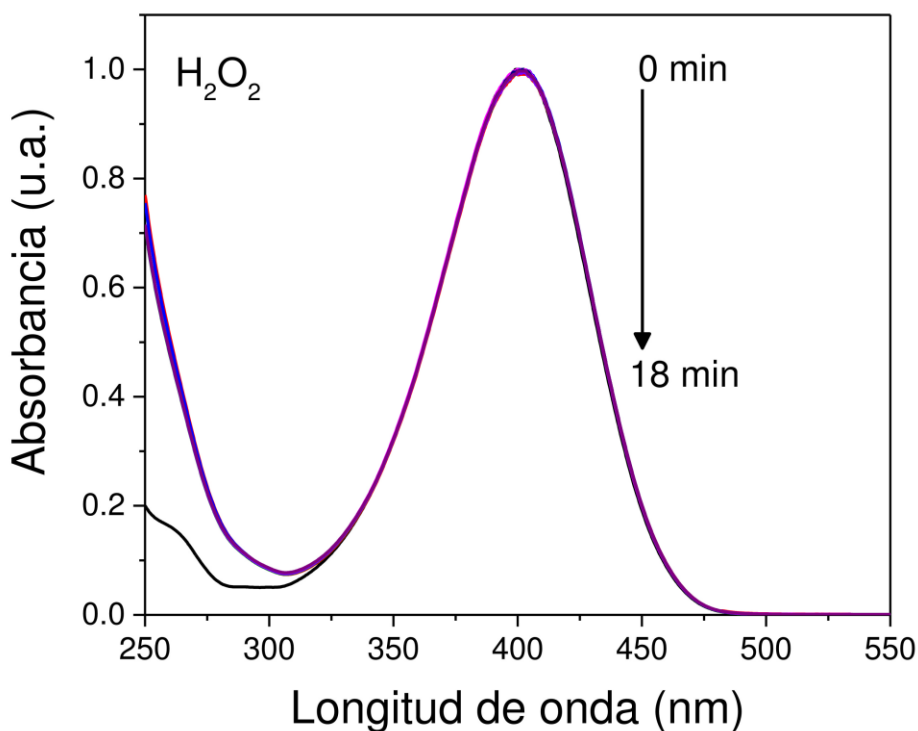


Figura 3.31 Espectro de absorbancia de la solución acuosa de 4-NF en presencia del NaBH_4 después de la adición de TiO_2 como catalizador y usando H_2O_2 que funciona como una trampa electrones.

En estudios previos, han demostrado que las NPs metálicas podrían iniciar la reducción del 4-NF en presencia del NaBH_4 y la reducción catalítica sigue generalmente el mecanismo de Langmuir Hinshelwood (**Sección 1.7.1**).²⁶⁴ La **Fig. 3.32** muestra la ilustración esquemática del posible mecanismo de reducción del 4-NF en la presencia del NaBH_4 usando como catalizador Au/TiO_2 . Toda la reacción procede en tres pasos: i) Tras la adición del catalizador metálico soportado, las moléculas de 4-NF se adsorben primero en la superficie de las NPs de Au, ii) en la solución acuosa, los iones del BH_4^- (liberado de NaBH_4 a través de la ionización) entregan electrones a las NPs metálicas unidas a la superficie de TiO_2 ; en consecuencia, los átomos de H activos que se forman a partir del borohidruro se adsorben en la superficie del Au formando una especie transitoria del hidruro metálico. Posteriormente, los átomos de H atacan al centro positivo del nitrógeno en el grupo $-\text{NO}_2$ del 4-NF, junto con la transferencia de electrones de Au a 4-NF, reduciéndolo a 4-AF. Finalmente, iii) se produce

la desorción de 4-AFs de la superficie del catalizador. En esta reducción catalítica, el segundo paso es el paso limitante de la velocidad.^{265,266}

De los resultados anteriores, podemos inferir que las NPs de Au de menor tamaño con una mayor densidad de partículas distribuidas en la superficie del material de soporte pueden proporcionar más sitios activos y exhibir una fuerte interacción entre el Au-TiO₂ en comparación con las NPs de Au de mayor tamaño, lo cual aumenta considerablemente la transferencia de electrones del NaBH₄ al 4-NF para su rápida reducción (**Fig. 3.32**).²⁶⁷

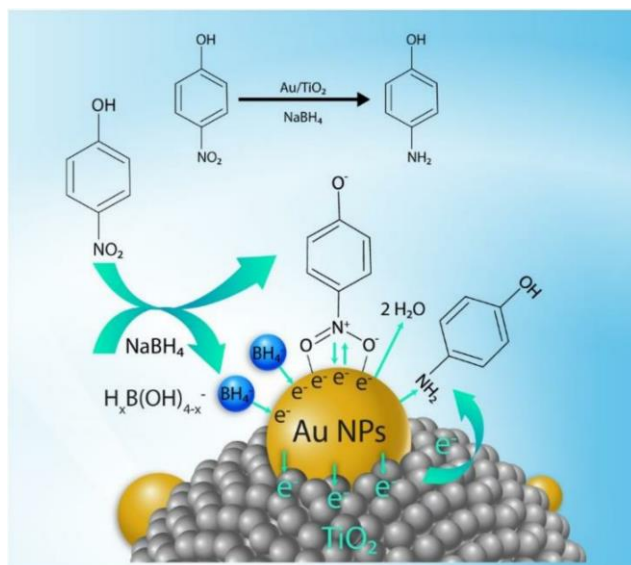


Figura 3.32 Mecanismo propuesto para la reducción catalítica de 4-NF utilizando NaBH₄ en presencia de Au/TiO₂ de un catalizador.

Se realizó una prueba de reusabilidad del compuesto TA40 para determinar su estabilidad después de cinco ciclos en la reducción de 4-NF. El catalizador se recuperó del medio de reacción después de cada ciclo, lavando con agua desionizada a 45°C, secando a temperatura ambiente, y utilizado para los siguientes cuatro ciclos. La **Fig. 3.33(a)** muestra que hay una ligera disminución en la reducción del 4-NF (<5%) después de cinco ciclos consecutivos, sugiriendo que el catalizador TA40 tiene una buena estabilidad en un medio acuoso. La **Fig. 3.33(b)** muestra la imagen de TEM del compuesto TA40 después de 5 ciclos catalíticos, en esta se observa que la muestra sigue presentando una buena distribución de las NPs de Au sobre el TiO₂, y no se observa una aglomeración de éstas, lo que indica una buena interacción entre el soporte y el metal.

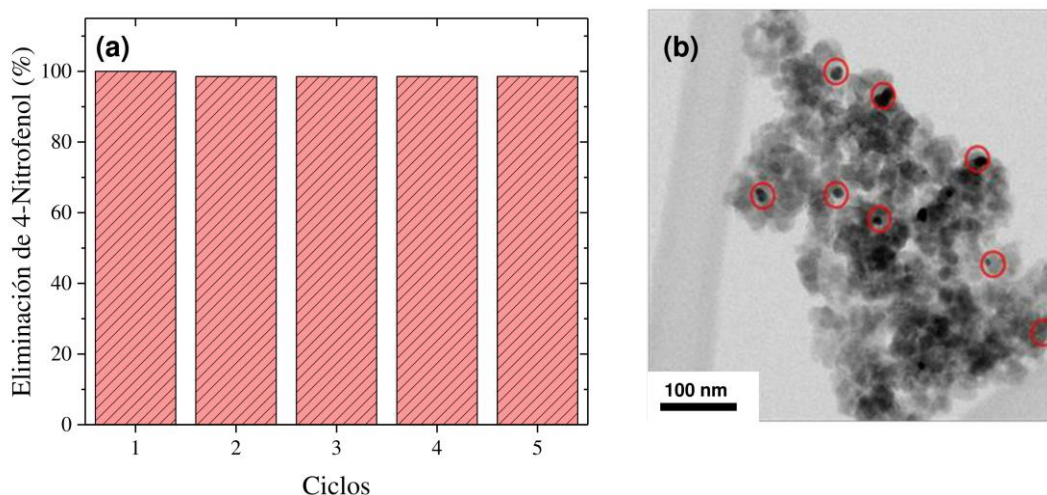


Figura 3.33 (a) Porcentaje de reducción de 4-NF e **(b)** imágenes TEM del catalizador TA40 después de cinco ciclos de reutilización.

3.3 Resultados de caracterización de las NPs de SiO₂

3.3.1 Difracción de rayos-X

La formación del SiO₂ amorfo sintetizado a diferentes temperaturas solvotermales (100 a 180°C) y relaciones molares entre la urea y el ChCl (2:1 a 1:1.5), se corroboraron con un análisis de DRX. La **Fig. 3.34(a)** muestra el patrón de difracción representativo de la muestra de SiO₂ (S180 o S33), donde se observa un pico de difracción amplio entre 15° a 35°, indicando que el SiO₂ tiene una estructura amorfa debido a que no posee un arreglo cristalino de largo alcance.²⁶⁸ Cabe mencionar que las demás muestras de SiO₂ presentaron el mismo comportamiento, por lo tanto también tienen una estructura amorfa.

3.3.2 Espectroscopía Raman

Por otro lado, el espectro Raman (**Fig. 3.34(b)**) de la muestra de SiO₂ permitió conocer la presencia de enlaces de siloxano (Si-O-Si) y silanol (Si-OH) que están presentes en la estructura y superficie del material. En todas las muestras se presentaron los modos vibracionales característicos del SiO₂ amorfo en 429, 490, 603 y 707 cm⁻¹.^{269,270} Las bandas más intensas en 429 y 707 cm⁻¹ corresponden a los modos de vibración ν_s Si-O-Si y ν Si-O.^{270,271} Adicionalmente dos bandas de menor intensidad fueron observadas a 490 y 606 cm⁻¹, las cuales corresponden a los modos de vibración del tipo ν_{as} de las estructuras de anillo

de 3 y 4 miembros del enlace Si-O, llamadas líneas de defectos D₁ y D₂ que han sido asignadas a vibraciones asimétricas de estiramiento del Si-O para estructuras con anillo de tres y cuatro miembros.^{271–274} Cabe mencionar que todas las muestras sintetizadas de SiO₂ mostraron el mismo comportamiento en el espectro Raman, por lo tanto, solo se mostró una muestra representativa para estas caracterizaciones.

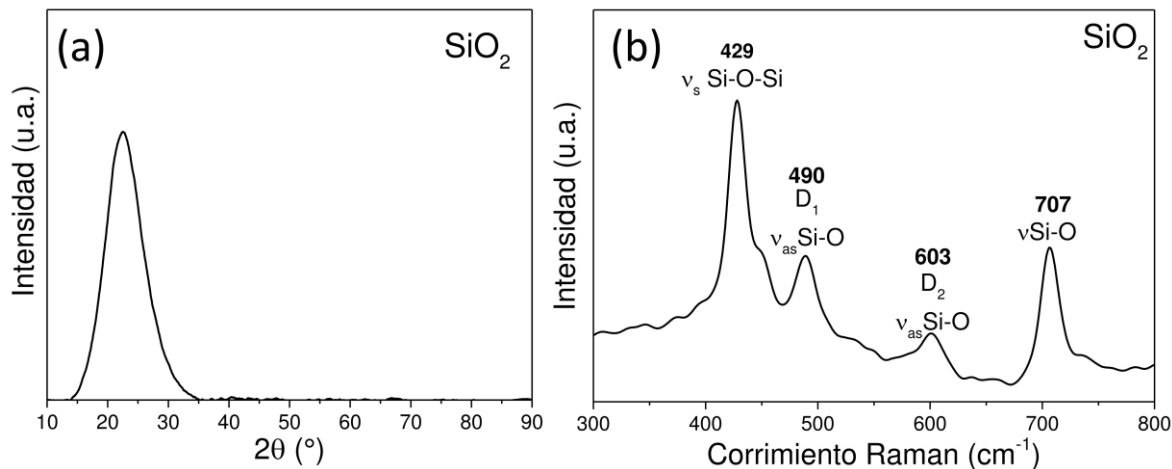


Figura 3.34 (a) Patrón de DRX y **(b)** espectro Raman de SiO₂ representativo.

3.3.3 TEM

La **Fig. 3.35** muestra las imágenes de TEM de las muestras de SiO₂ obtenidas con diferentes relaciones molares del urea:ChCl y a temperatura de 180°C. Las imágenes revelan partículas con una forma irregular las cuales están interconectadas entre ellas generando aglomerados, las cuales tienen poros formados por el espacio entre partícula-partícula, los cuales van desde 5 a 20 nm aproximadamente. Se observa que la separación o distancia entre las partículas de sílice disminuyen con el incremento del porcentaje de ChCl en el DES (S40, S50, S52, S55 y S60) en comparación con las muestras preparadas con una relación eutéctica de urea:ChCl de 2:1 (S33). Cabe mencionar que las muestras se dispersaron en etanol en el baño ultrasónico durante 5 min para evitar agregados y determinar la forma de las partículas, sin embargo, todas las micrografías obtenidas de cada una de los SiO₂ exhibieron aglomerados.

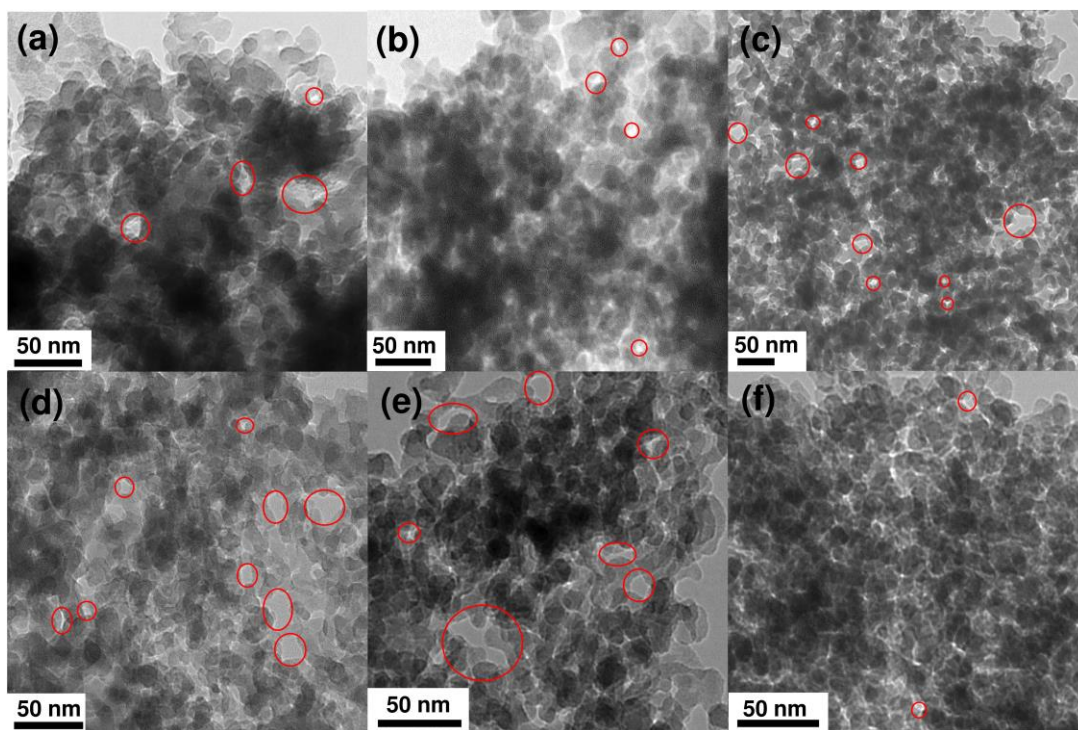


Figura 3.35 Imágenes de TEM de SiO_2 obtenidas con diferentes relaciones molares de urea:ChCl **(a)** 2:1 (S33), **(b)** 1.5:1 (S40), **(c)** 1:1 (S50), **(d)** 1:1.1 (S52), **(e)** 1:1.25 (S55) y **(f)** 1:1.5 (S60).

La **Fig. 3.36** muestra los histogramas de distribución de tamaño de partícula de las muestras de SiO_2 preparadas con diferentes relaciones molares de urea:ChCl, que fueron determinadas a partir de la medición de alrededor de 90 partículas por software imageJ. En los histogramas de distribución de tamaño de partícula se observa que el tamaño promedio fue de 16.8 ± 4.13 , 15 ± 3.67 , 13 ± 2.57 , 12.7 ± 2.45 , 12.5 ± 2.42 y 11.8 ± 1.94 nm para las muestras S33, S40, S50, S52, S55 y S60, respectivamente. El tamaño promedio de las partículas disminuye linealmente de 16.5 nm a 11.7 nm al incrementar el %p del ChCl de 33% al 60%. La **Fig. 3.37** muestra la tendencia en la disminución de tamaño de partícula del SiO_2 al variar la relación molar entre la urea y ChCl. Como se puede notar en las imágenes de TEM, las partículas de SiO_2 de las muestras S33 a S50 (urea:ChCl, 2:1 – 1:1; **Fig. 3.35(a)-(c)**) exhiben mayor aglomeración en comparación a las partículas de las muestras S52 a S60 (Urea:ChCl, 1:1.1 – 1:1.5; **Fig. 3.35(d)-(f)**). Este efecto de aglomeración disminuye conforme la concentración del ChCl incrementa y la concentración de la urea disminuye.

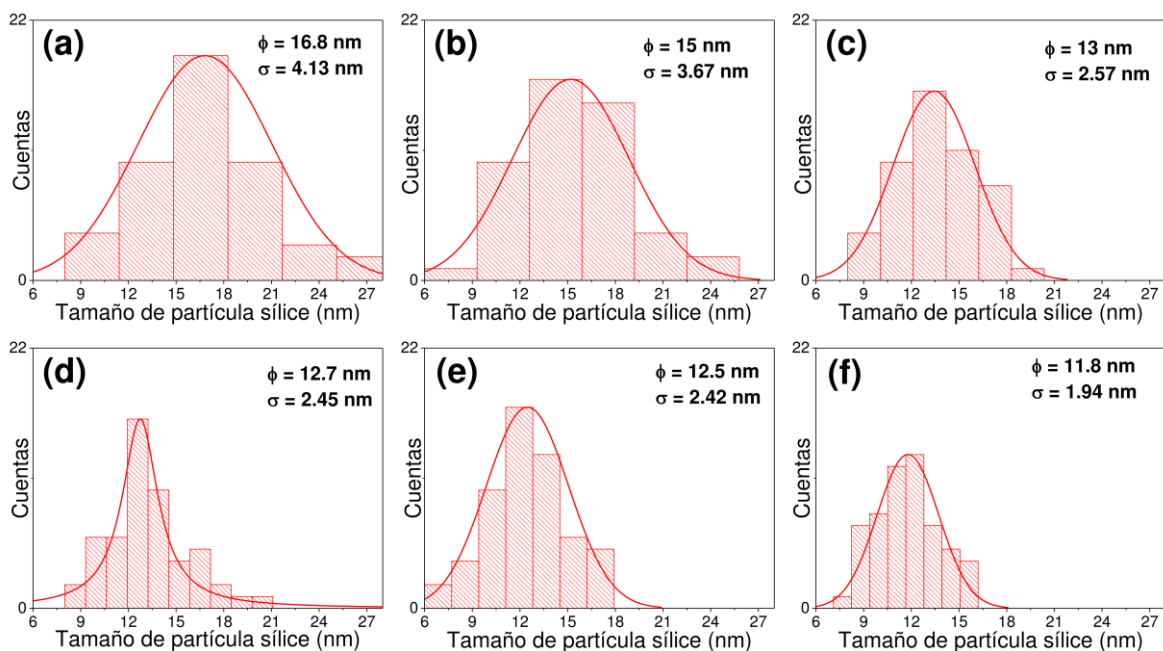


Figura 3.36 Histogramas de tamaño de partícula del SiO_2 obtenidos con diferentes relaciones molares de urea:ChCl **(a)** 2:1 (S33), **(b)** 1.5:1 (S40), **(c)** 1:1 (S50), **(d)** (1:1.1) S52, **(e)** 1:1.25 (S55) y **(f)** (1:1.5) S60.

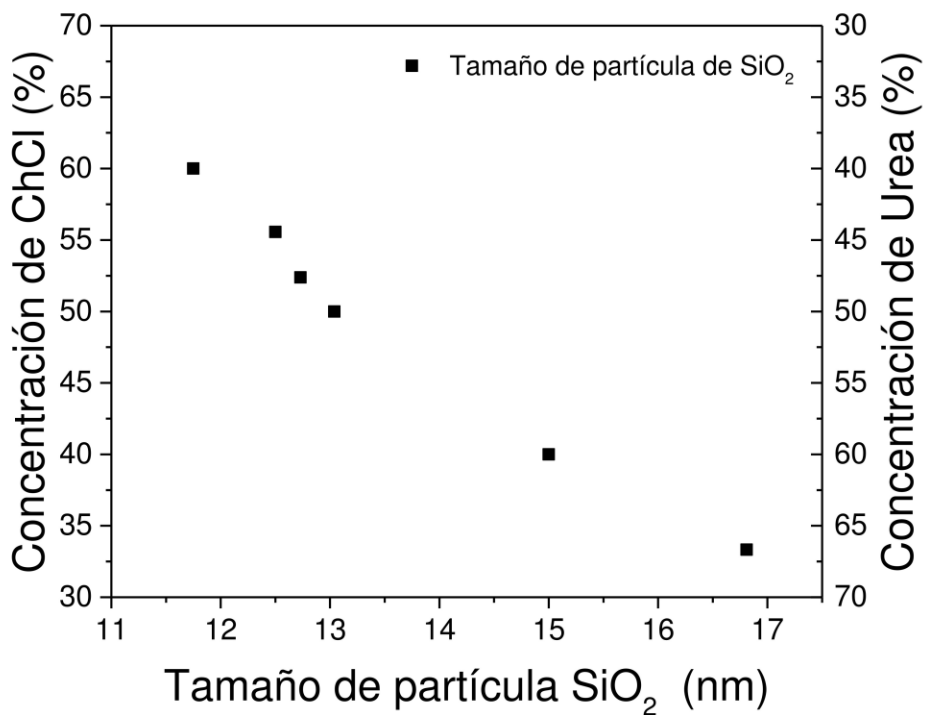


Figura 3.37 Variación del tamaño de partícula de SiO_2 en función de la relación molar de la urea y ChCl.

La posible explicación para la disminución del tamaño de partícula y el efecto de aglomeramiento al aumentar ChCl probablemente es debido al incremento de la viscosidad del DES a bajos porcentajes de urea, lo que lleva a una contracción en la red de enlaces de hidrógeno formada entre la urea y el ChCl, lo cual se esquematiza en la **Fig. 3.38**.²⁷⁵ Esto concuerda con lo previamente publicado en la literatura donde los autores observan que la viscosidad de la mezcla decrece conforme el porcentaje de los HBD incrementa en el DES.¹³¹ En la presente síntesis, la urea es el HBD, el decremento gradual en el porcentaje de la urea en *reline* incrementa la viscosidad debido a la disminución de la formación de los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el ChCl y la urea. Por lo tanto, al disminuir el porcentaje de urea en la mezcla, la fase líquida con mayor viscosidad crea un efecto de confinamiento, restringiendo el crecimiento de las NPs, así como su aglomeración.

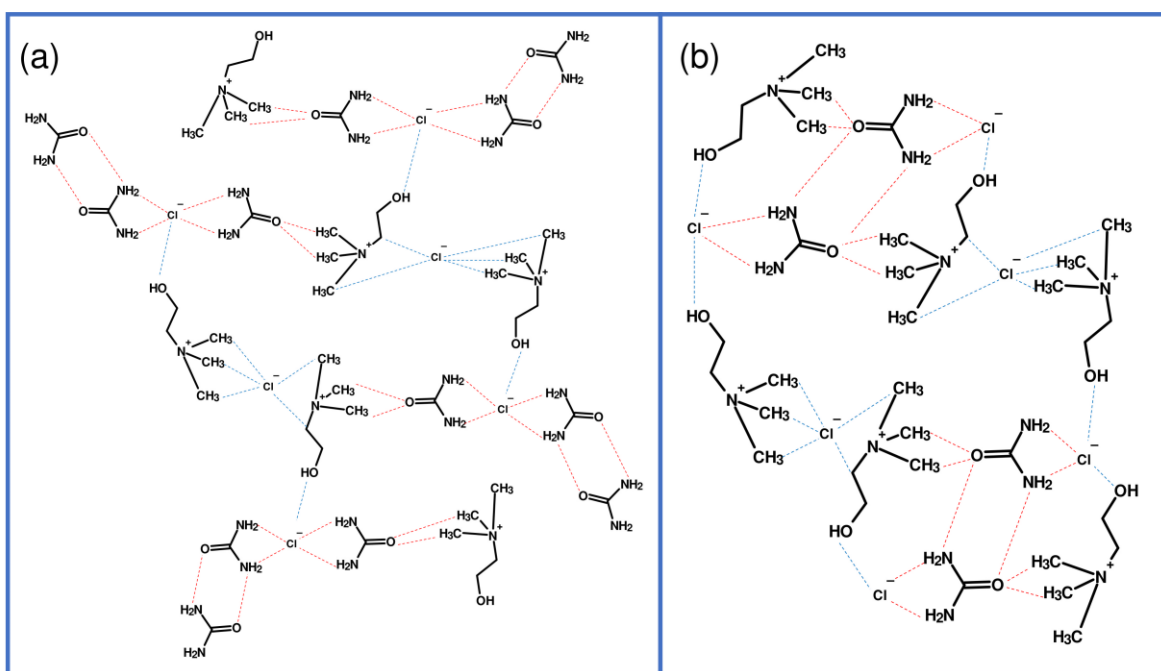


Figura 3.38 Esquema propuesto de enlaces de hidrógeno formados entre la urea y ChCl con una relación molar **(a)** 2:1 y **(b)** 1:1.5 (contracción de la red formada entre la urea y el ChCl).

La **Fig. 3.39** muestra las imágenes de TEM de las muestras de SiO₂ obtenidas a diferentes temperaturas solvotermales (100, 120, 150 y 180 °C), mientras se mantiene fija la relación molar eutéctica urea:ChCl (2:1). En estas imágenes se observa la estructura porosa de las NPs, además de que presentan una forma irregular las cuales están aglomeradas entre sí,

similar a las muestras de SiO₂ obtenidas con diferentes relaciones molares, a pesar de que las muestras fueron muy bien dispersadas en etanol, estas siguen presentando un aglomerado de partículas. Además, se observa poros formados por el espacio entre partícula-partícula para las muestras S180 y S150 las cuales son señaladas con un círculo de color rojo. Asimismo, se puede notar claramente que las partículas de SiO₂ para la muestra S180 exhiben una mayor aglomeración en comparación a las muestras S150 – S100, este efecto de conglomeración disminuye conforme decrece la temperatura solvotermal.

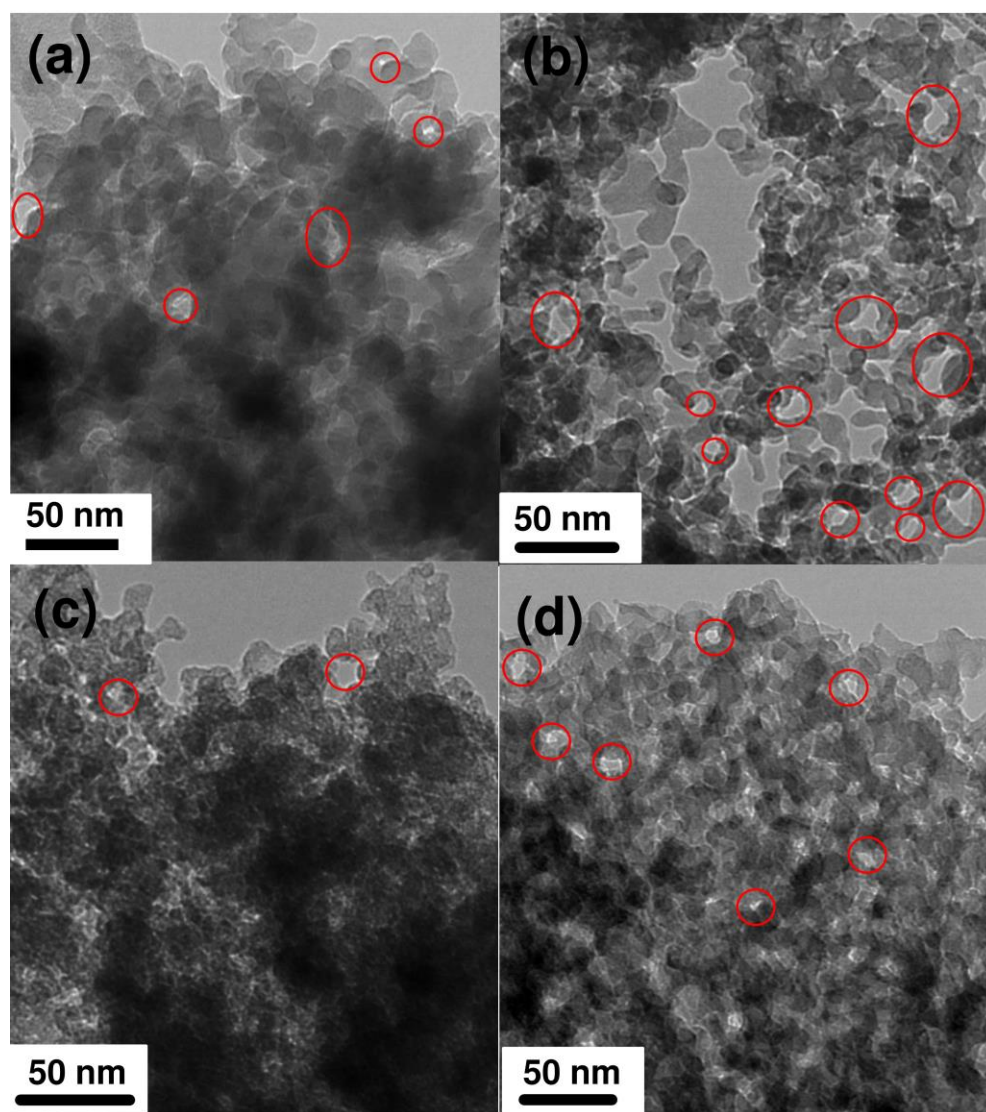


Figura 3.39 Imágenes TEM de las NPs de SiO₂ obtenido con diferentes temperaturas solvotermales: (a) 180°C, (b) 150°C, (c) 120°C y (d) 100°C.

La **Fig. 3.40** muestra los histogramas de distribución de tamaño de partículas de las NPs de SiO₂ preparadas a diferentes temperaturas (100, 120, 150 y 180 °C), las cuales fueron determinadas a partir de la medición de alrededor de 70 a 80 partículas aproximadamente en el software imageJ. En los histogramas se observa que el tamaño promedio de partícula fue de 16.8 ± 4.13 , 12 ± 2.66 , 11.8 ± 2.66 y 9.8 ± 2 nm para las muestras S180, S150, S120 y S100, respectivamente. A medida que disminuye la temperatura solvotermal de 180 a 100 °C, se observa que el tamaño promedio de partícula se redujó casi en un 45%.

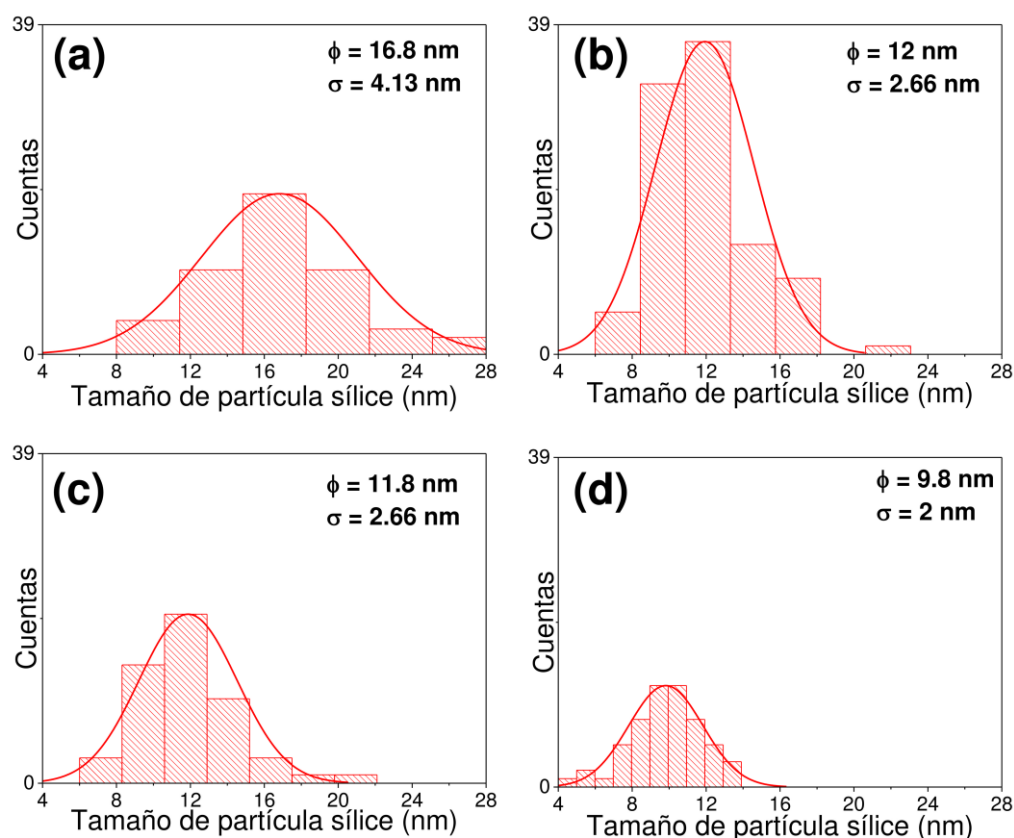


Figura 3.40 Histogramas de tamaño de partícula de SiO₂ obtenido con diferentes temperaturas solvotermales: **(a)** 180°C, **(b)** 150°C, **(c)** 120°C y **(d)** 100°C.

El cambio en la densidad y viscosidad del DES tienen un efecto en el tamaño y la aglomeración de las partículas de SiO₂, que se pueden dar por un cambio en la temperatura o en la concentración de los componentes que constituyen al DES. Los cuales debilitan las interacciones de los puentes de hidrógeno formado por los componentes del DES. Por ejemplo, un incremento en la temperatura debilita los puentes de hidrógeno expandiendo la

red del solvente, mientras que disminuyéndola esta se contrae. Por lo tanto, para entender el efecto del DES en la morfología, tamaño de partícula y el grado de aglomeración en las muestras de SiO₂, dos posibles mecanismos han sido propuestos basados en el cambio de temperatura y en la relación molar de los componentes del DES. En la **Fig. 3.41** se muestra la interacción entre la urea y el cloruro de colina con una relación molar de 2:1. Sin embargo, al disminuir la cantidad de urea en la mezcla del solvente eutéctico, disminuyes las interacciones moleculares entre la urea y el ChCl resultando en una contracción de la red por la interacción entre el ChCl-ChCl (**Fig. 3.42(a)**).

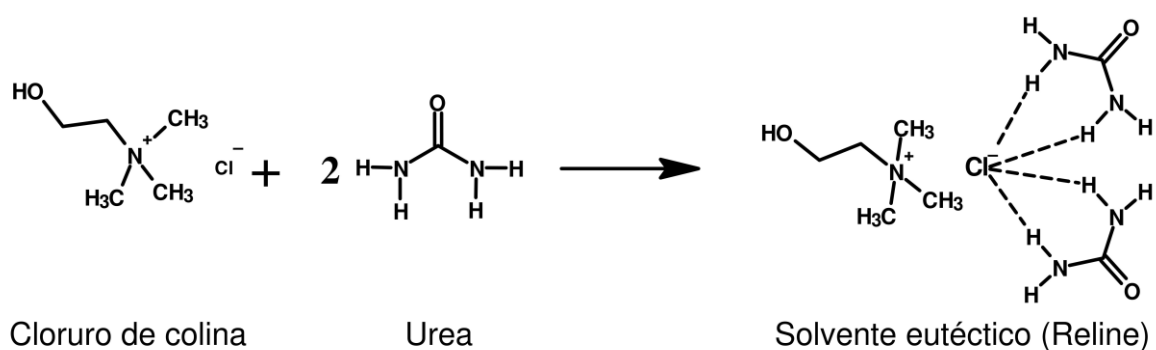


Figura 3.41 Esquema de la red formada entre la urea y el ChCl en una relación molar (2:1).²²⁷

En el caso cuando la temperatura solvothermal se incrementa, lo que da como resultado la interacción de los puentes de H formados entre la urea y ChCl se debilita o se llega a romper, lo que da como resultado una expansión de la red del DES debido al incremento de la distancia entre la urea y el ChCl (**Fig. 3.42(b)**). El aumento en la distancia del enlace de hidrógeno influye en la densidad la cual afecta indirectamente a la viscosidad.

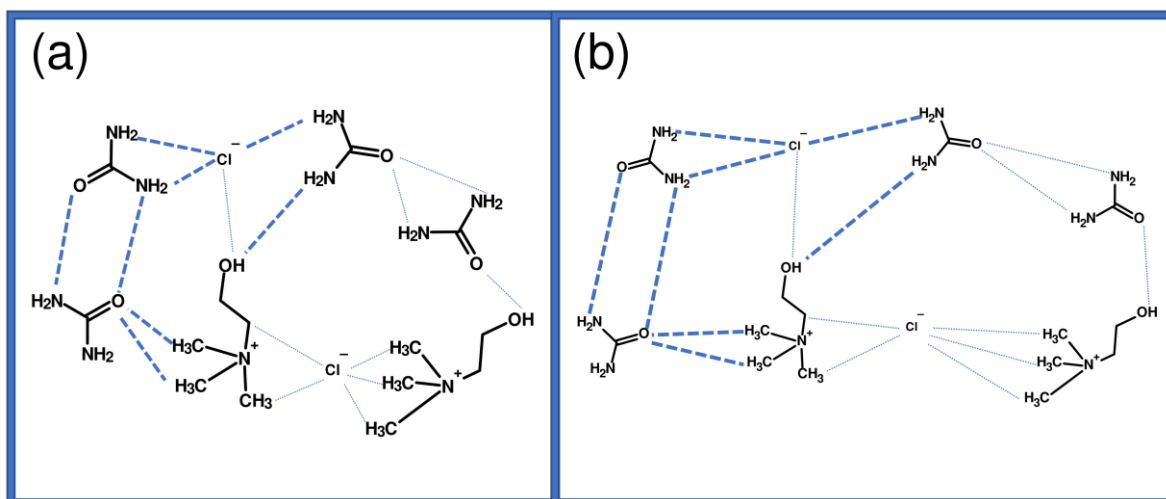


Figura 3.42 Esquemas de las posibles estructuras formadas entre la urea y el ChCl **(a)** 100°C y **(b)** 180°C (expansión de la red).

3.3.4. Caracterización textural de muestras de SiO₂ por medio de los isothermas de adsorción/desorción

Los parámetros texturales como el área superficial, la distribución de tamaño de poro y el volumen de poro de las muestras de SiO₂ fueron estimadas por el análisis de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno (N₂). La **Fig. 3.43** presenta las isothermas de adsorción/desorción y su correspondiente distribución de tamaño de poro de las muestras de SiO₂ obtenidas con diferentes relaciones molares de urea:ChCl (2:1) manteniendo fija la temperatura solvotermal en 180°C. Como se observa en la **Fig. 3.43(a)**, las muestras S33 a S55 exhiben una isoterma del tipo II mientras que S60 es IV, las cuales corresponden a un material con una estructura macroporosa y mesoporosa, respectivamente. Además, todas las isothermas (**Fig. 3.43(c)**) exhiben un lazo de histéresis del tipo H3 que corresponde a agregados de partículas en forma de placa o poros en forma de hendidura.²³⁰ Con la disminución de la cantidad de urea y el aumento del ChCl en la mezcla del DES, se observa una mejora en el volumen adsorbido que puede ser atribuido a la sintonización del poro y al aumento del área superficial. La **Fig. 3.43(b)** presenta la distribución de tamaño de poro de las muestras de SiO₂ obtenidas con diferentes relaciones molares de urea:ChCl, como se puede ver la muestra S33 exhibe una amplia distribución de tamaños de poro repartido entre 1 a 100 nm, que indica la presencia de poros con diferentes tamaños en la muestra. Notablemente, al incrementar la cantidad de ChCl en el solvente eutéctico, la distribución de

tamaño de poro se ve reducida sistemáticamente en las muestras S40 (urea:ChCl, 1.5:1) a S60 (urea:ChCl, 1:1.5), definiendo un pico alrededor de 23 nm que podría atribuirse al espacio formado entre las partículas. La reducción en la distribución de tamaño de poro se debe principalmente al incremento de la viscosidad de la mezcla DES por el incremento en la cantidad de ChCl, creando un efecto de confinamiento el cual restringe el crecimiento de la partícula y el poro como se observó en la caracterización de TEM (**Sección 3.3.3**).

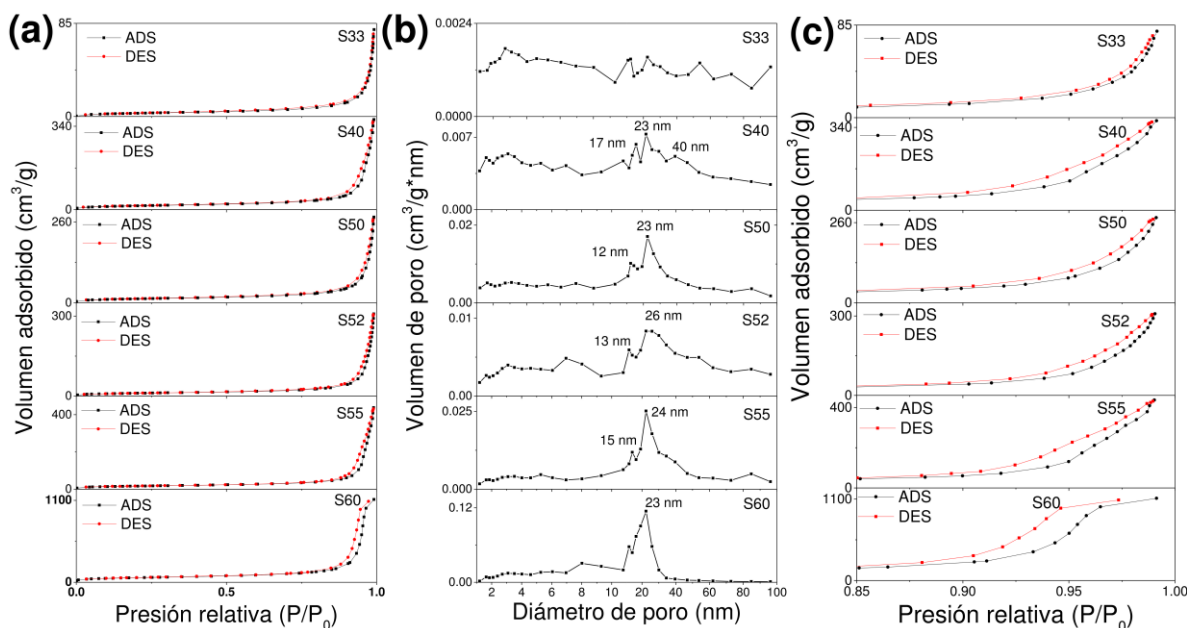


Figura 3.43 (a) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y (b) las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de las muestras de SiO₂ obtenidas con diferentes relaciones molares de urea y ChCl. (c) Ampliación de los lazos de histéresis de las isotermas de ads-des de N₂.

Para las muestras de SiO₂ obtenidas en diferentes temperaturas solvotermales y fijando la relación molar entre la urea:ChCl en 2:1, sus isotermas de adsorción-desorción y correspondiente distribución de tamaño de poro se muestran en la **Fig. 3.44**. Como se puede ver (**Fig. 3.44(a)**), la muestra S100 exhibe una isoterma con forma de escalera que puede ser clasificada como isoterma tipo IV, mientras que las muestras S120 a la S180 exhiben una isoterma con forma de S invertida correspondiente a una isoterma del tipo II; la primera corresponde a materiales mesoporos y la segunda a materiales macroporosos. Por otro lado, la muestra S100 exhibe una curva de histéresis bien definida correspondiente al tipo H1 que

es asociada a materiales con poros en forma cilíndrica, mientras que las muestras S120, S150 y S180 presentan una curva de histéresis del tipo H3 asociada a poros en forma de hendidura.²³⁰ La distribución del tamaño de poro de las muestras S100 a S180 se muestran en la **Fig. 3.44(b)**, para las muestras S120 a la S180 revelan diferentes picos de tamaño de poro distribuidos entre 1 a 100 nm, las cuales son relacionados principalmente a los espacios formados entre las partículas ($d \geq 10\text{nm}$) y los poros del material ($d \leq 10\text{ nm}$), esto se puede verificar a través de las imágenes de TEM donde se observa que las muestras forman poros por el espacio entre partícula-partícula. Mientras que la muestra S100 exhibe un solo pico muy bien definido alrededor de 6 nm indicando la presencia de poros en el material; la disminución en el tamaño de los poros en la muestra S100 se podría atribuir a la contracción de la red formada por la urea y el ChCl debido a la disminución de la temperatura solvotermal, restringiendo el crecimiento de los poros y las partículas de SiO_2 como se observó en la sección de TEM.

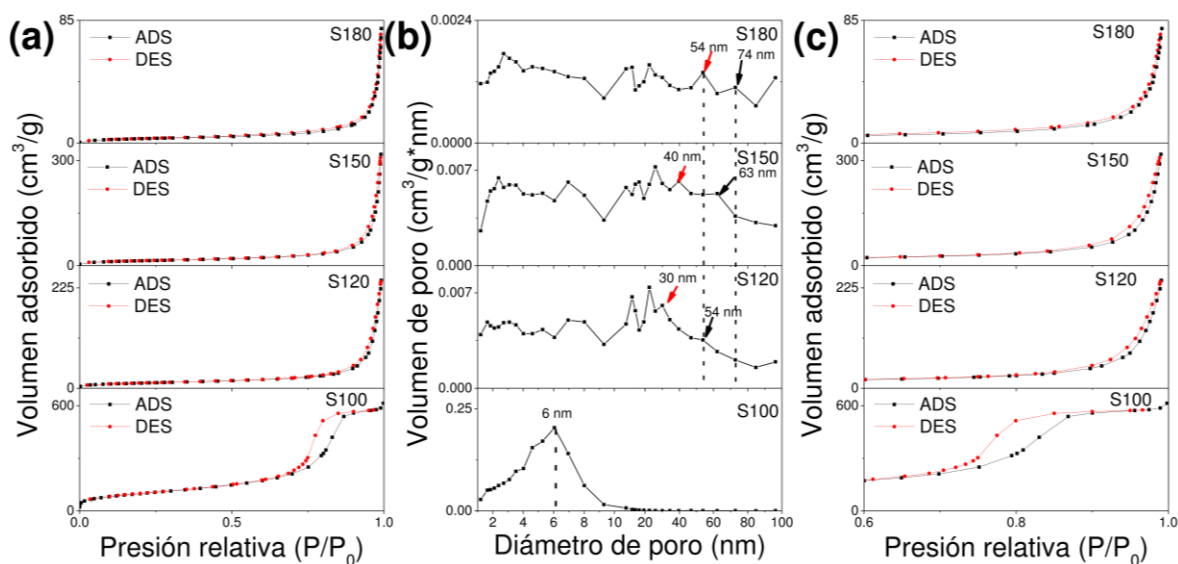


Figura 3.44 (a) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y (b) las curvas correspondientes de distribución de tamaño de poro de las muestras de SiO_2 obtenidas con diferentes temperaturas solvotermales. (c) Ampliación de los lazos de histéresis de la isoterma de ads-des de N_2 .

El área superficial BET, el tamaño promedio y el volumen de poro para las diferentes muestras de SiO_2 han sido estimadas usando la Ec. 1.15, 1.19 y 1.22 y resumidas en la **Tabla 3.10**. Para las muestras de SiO_2 obtenidas con diferentes relaciones molares de ChCl y urea,

el área superficial incrementa exponencialmente de ~ 10.72 a $215.08 \text{ m}^2/\text{g}$ al cambiar la relación molar entre la urea:ChCl de 2:1 a 1:1.5 en la mezcla del DES. Para las muestras de SiO_2 obtenidas con diferentes temperaturas solvotermales se observa un comportamiento similar, el área superficial incrementa drásticamente de 10.72 a $347.63 \text{ m}^2/\text{g}$ al disminuir la temperatura solvotermal de 180 a 100°C . El incremento en el área superficial para ambos casos puede atribuirse principalmente a la disminución del tamaño de partícula y a la homogenización de un solo tamaño de poro de 23 y 10 nm para las muestras S60 (urea:ChCl, 1:1.5) y S100, respectivamente.

Tabla 3.10. Parámetro de textura de SiO_2 obtenido con diferentes relaciones molares y temperaturas solvotermales.

<i>Muestras de SiO_2</i>	<i>Área superficial (m^2/g)</i>	<i>Promedio de diámetro de poro (nm)</i>	<i>Volumen total de poro (cm^3/g)</i>
<i>Cambio de relación molar urea:ChCl</i>			
<i>S33 (180)</i>	10.72	42.04	0.113
<i>S40</i>	43.75	36.74	0.4021
<i>S50</i>	52.79	41.63	0.549
<i>S52</i>	38.99	47.731	0.456
<i>S55</i>	57.15	46.86	0.670
<i>S60</i>	215.08	31.77	1.708
<i>Cambio de temperatura</i>			
<i>S180 (S33)</i>	10.72	42.04	0.113
<i>S150</i>	36.97	45.60	0.421
<i>S120</i>	40.09	35.81	0.359
<i>S100</i>	347.63	10.48	0.910

3.4. Resultados de los compósitos de Au/ SiO_2

3.4.1 DRX

La **Fig. 3.45** muestra el patrón de difracción del SiO_2 puro y de los compósitos de Au/ SiO_2 sintetizados con diferentes concentraciones del precursor del Au. Para todas las muestras, se

observó un pico de difracción centrado en 22.49° que corresponde a la fase amorfa del SiO_2 . Para los compósitos de Au/SiO_2 , además de la fase amorfa del SiO_2 , aparecieron cuatro picos bien definidos en 36.26° , 44.38° , 64.62° y 81.85° , los cuales encajan perfectamente con la fase cubica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés *face-centered cubic*) del oro (JCPDS#04-0784). Además, la intensidad de los picos de difracción del Au incrementa con el aumento en la concentración del HAuCl_4 de 0.1 a 5 mM, lo que surge la formación de NPs de Au de mayor tamaño o cantidad. Sin embargo, la muestra SA10 tiene una menor intensidad en sus picos de difracción en comparación con SA5, esto se debe probablemente a que no se redujo por completo el HAuCl_4 (10mM) por el borohidruro de sodio, cual se mantuvo constante en todas las síntesis. El tamaño de cristalito de las NPs de Au soportados en SiO_2 fue calculado con la Ec. 3.1 y resumido en la **Tabla 3.11**, la cual indica en general un incremento en el tamaño de cristalito de 5.36 nm a 20.56 nm al incrementar la concentración del HAuCl_4 . Sin embargo, para las muestras SA0.1 y SA0.25 es difícil calcular los tamaños de cristalito debido a la baja intensidad de los picos de difracción del Au FCC, probablemente por el tamaño o la cantidad de las Nps de Au. Los resultados obtenidos indican que las NPs de Au fueron incorporados exitosamente en la superficie del SiO_2 .

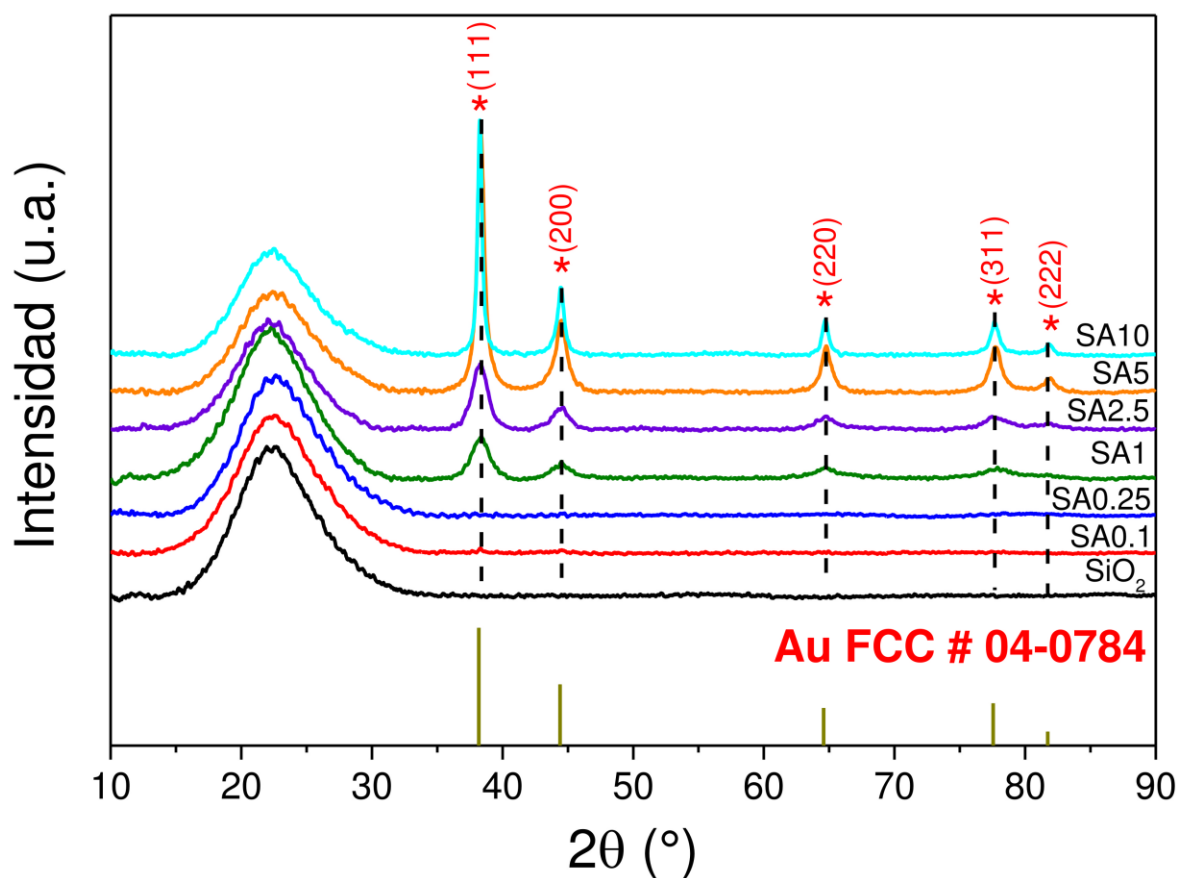


Figura 3.45 Patrón de difracción de rayos X de las NPs de SiO₂ y de los compósitos de Au/SiO₂ obtenidos con diferentes concentraciones de HAuCl₄.

Tabla 3.11 Tamaño de cristalito de NPs de Au.

<i>Muestras</i>	<i>Tamaño de cristalito de NPs de Au (nm)</i>
SA0.1	-
SA0.25	-
SA1	5.36
SA2.5	5.86
SA5	11.91
SA10	20.56

3.4.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman fue llevada a cabo para observar el efecto de las diferentes concentraciones del Au sobre la intensidad y la forma de los modos de vibración del SiO₂. La **Fig. 3.46** muestra los espectros Raman de las muestras de SiO₂ y de los compósitos de Au/SiO₂, todas exhiben bandas características en 432, 491, 606 y 714 cm⁻¹, que corresponden a los modos vibracionales ν_s Si-O-Si, D₁, D₂ y ν Si-O.²⁷⁰⁻²⁷⁴ Notablemente, la intensidad de todos los modos vibracionales decrece linealmente para las muestras de SA0.1 a la SA10 en comparación con la muestra de SiO₂ puro, lo que sugiere el rompimiento de los enlaces de Si-O-Si del modo vibracional ν_s y del Si-O de los modos vibracionales ν y ν_{as} , por el desorden en el sistema generado al incorporar el Au como se observó en el compuesto de Au/TiO₂.²⁷⁶

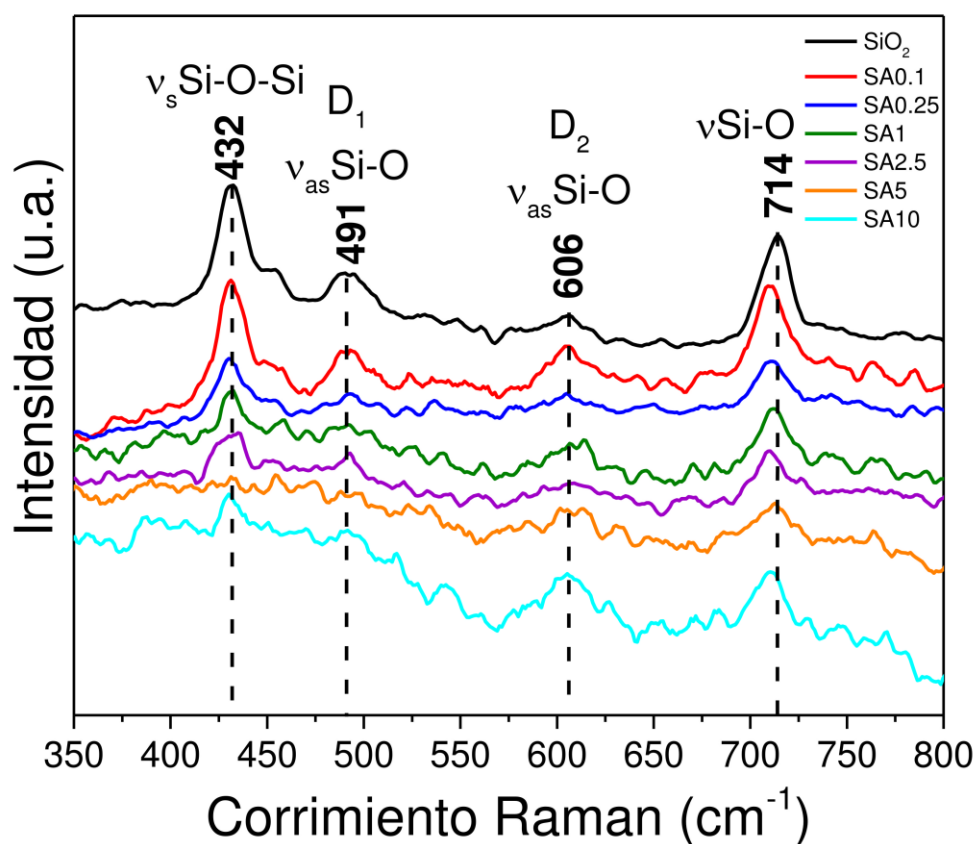


Figura 3.46 Espectro Raman de las NPs de SiO₂ y Au/SiO₂ obtenidas con diferentes concentraciones de HAuCl₄.

3.4.3 Espectroscopía FT-IR

La espectroscopía FT-IR fue utilizada para estudiar la modificación de la superficie del SiO₂ por el APTES y la interacción entre las NPs de Au con el grupo funcional amino de la superficie del SiO₂ (**Fig. 3.47**). El espectro FT-IR del SiO₂ puro sin modificar su superficie exhibe bandas en 800, 1058 y 1226 cm⁻¹ correspondientes a los modos de ν_s (symmetric stretching), ν_{as} (asymmetric stretching) (TO) y (LO) del enlace Si-O-Si, respectivamente.^{109,277,278} La banda en 949 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de ρ_{as} (asymmetric bending) y ν (stretching) de los enlaces Si-OH (**Fig. 3.48(a)**).^{279,280} Mientras que la banda en 1613 cm⁻¹ corresponde a la vibración ρ (bending) del enlace H-O-H de la molécula del agua.^{281,282} La banda ensanchada centrada en 3,313 cm⁻¹ pertenece a los grupos -OH del SiO₂.^{277,278} Después del proceso de modificación de la superficie del SiO₂ con APTES, la aparición de bandas adicionales en 1564, 2845 y 2946 cm⁻¹ fueron atribuidas a las vibraciones de ν (stretching) N-H de los grupos aminos, y a las vibraciones ν_s (symmetric stretching) y ν_{as} (asymmetric stretching) de los grupos -CH₂.^{283,284} Los resultados de previos confirman la exitosa la modificación de la superficie del SiO₂ por el APTES. Por otra parte, en las muestras de Au/SiO₂ se observa un incremento en la intensidad de las bandas entre 950 – 970 y 667 cm⁻¹ asociadas a la vibración ν (stretching) del enlace Si-O-Au y a la vibración del enlace Au-O (**Fig. 3.48(b)**),²⁸⁵ respectivamente. Las cuales están acompañadas de una disminución en la intensidad del pico en 1058 cm⁻¹ de la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si, confirmando que las NPs de Au están soportados sobre el SiO₂ y que interaccionan entre ellas a través del grupo amina (-NH₂).

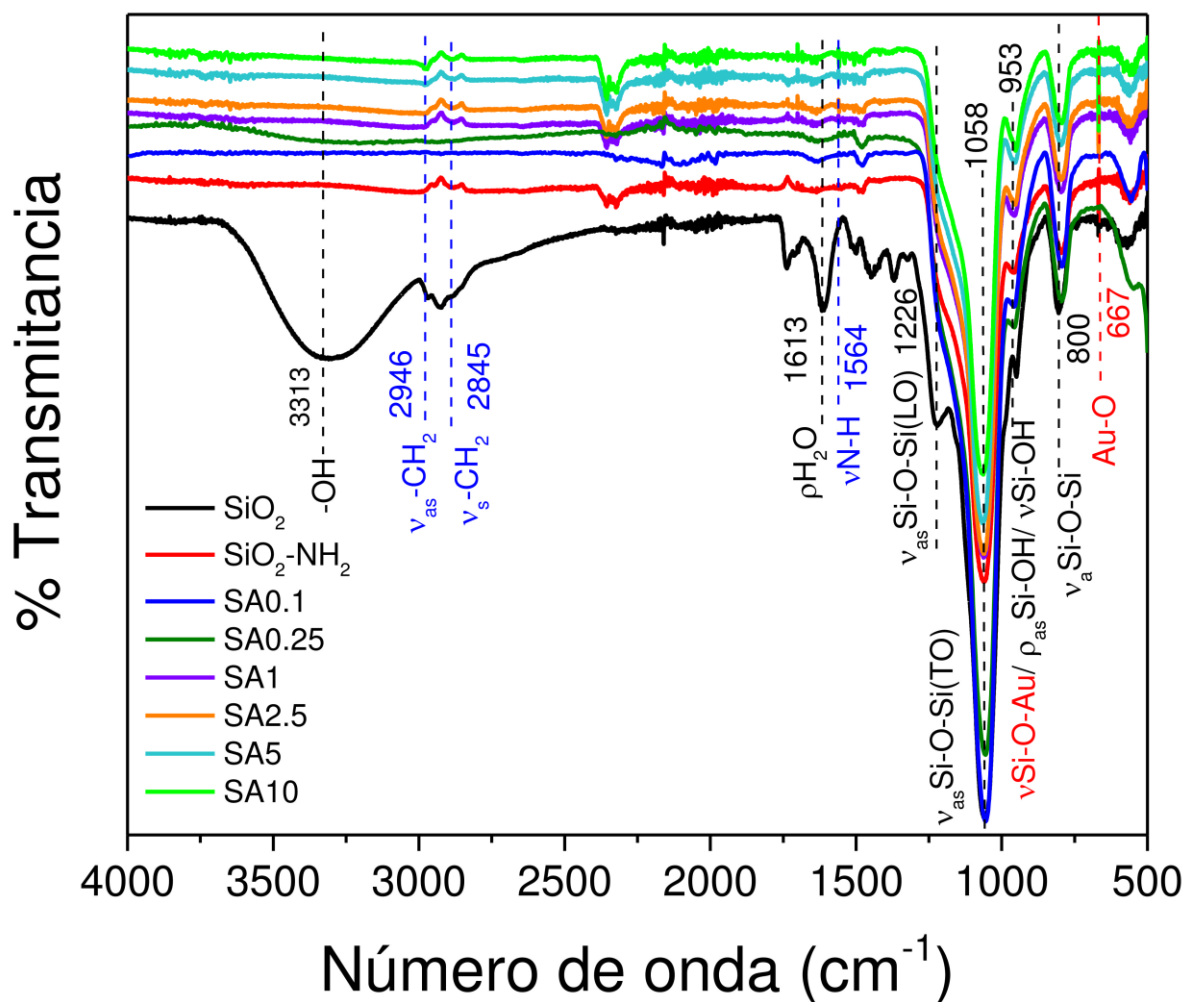


Figura 3.47 Espectros de FT-IR de SiO_2 puro, SiO_2 con su superficie modificada con los grupos funcionales -NH_2 , y de los compósitos de Au/SiO_2 con diferentes concentraciones molares de HAuCl_4 (0.1 mM a 10 mM).

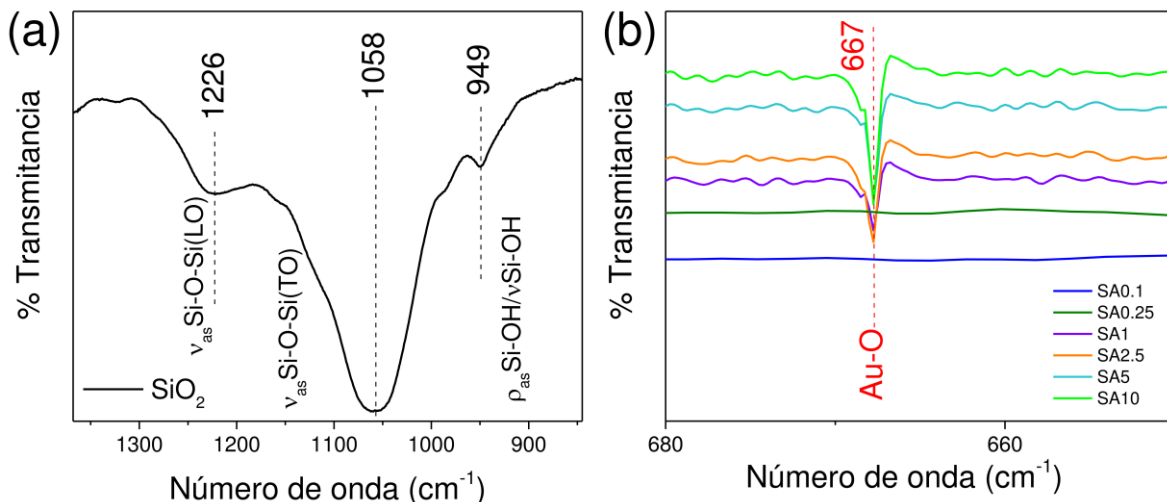


Figura 3.48 Ampliación del modo de vibración (a) Si-O-Si en 1226 y 1058 cm^{-1} y (b) del enlace Au-O en 667 cm^{-1} .

3.4.4 STEM

El tamaño, forma y distribución de las NPs de Au depositadas sobre el soporte de SiO_2 fueron analizadas por STEM. La **Fig. 3.49** muestra las imágenes de los compósitos de Au/ SiO_2 obtenidos con diferentes concentraciones de HAuCl_4 de 0.1 a 10 mM. En todas las muestras se observan NPs de Au cuasi esféricas que por diferencia de contraste aparecen como puntos blancos, los cuales están depositadas sobre la superficie del SiO_2 . Las muestras SA0.1 y SA0.25 sintetizadas con una baja concentración de sal de oro, presentan una alta distribución de pequeñas NPs de Au (~ 4 nm) sobre la superficie del SiO_2 (**Figura 3.49(a)-b)**), sin embargo, con el incremento de la concentración del HAuCl_4 de 1 a 10 mM el grado de aglomeración y el tamaño de las NPs de Au aumenta de forma progresiva como se observa en SA1 a SA10 (**Fig. 3.49 (c)-(d)**), las cuales se indican en las figuras con un círculo rojo. Esto se debe principalmente a que hay mayor cantidad de iones Au^{3+} a una alta concentración de HAuCl_4 , los cuales tienen como función en la síntesis de los compósitos de Au/ SiO_2 : (1) formar núcleos en la superficie del soporte, (2) ser consumidos en la reacción para incrementar el tamaño de las partículas de Au. Por lo tanto, una alta cantidad de iones de Au^{+3} aumenta el número de núcleos formados en el soporte reduciendo la distancia entre ellos, además de incrementar en el tamaño de las NPs de Au, teniendo como consecuencia la aglomeración de partículas como en las muestras SA5 y SA10. **Fig. 3.50** muestra los

histogramas de distribución de tamaño de partícula de las muestras de Au/SiO₂, las cuales fueron determinadas al medir alrededor de 85 partículas de Au en el software imageJ, claramente se observa un incremento progresivo en el tamaño de las NPs de Au de $3.1 \text{ nm} \pm 0.56$ a $54.5 \pm 24.6 \text{ nm}$ para las muestras al aumentar la concentración de HAuCl₄ de 0.1 a 10 mM.

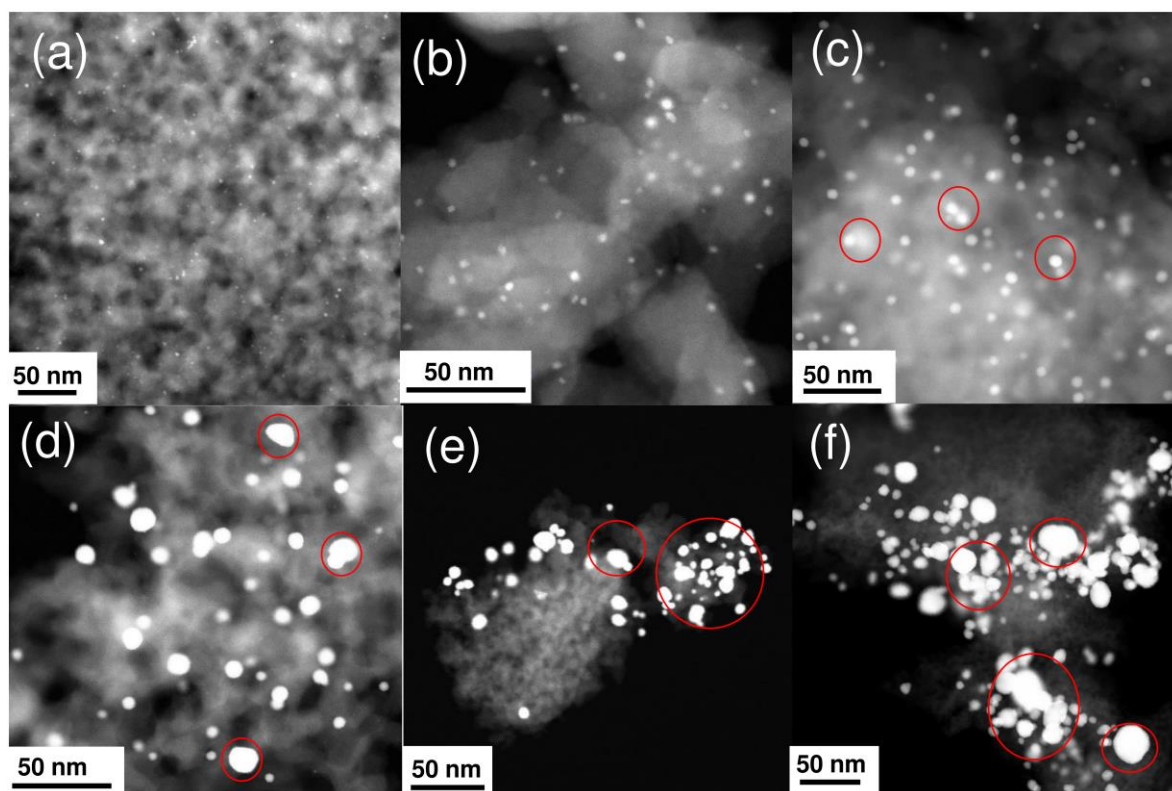


Figura 3.49 Imágenes de STEM de los compósitos de Au/SiO₂ obtenido con diferentes concentraciones molares de HAuCl₄ (a) 0.1 mM, (b) 0.25 mM, (c) 1 mM, (d) 2.5 mM, (e) 5 mM y (f) 10 mM.

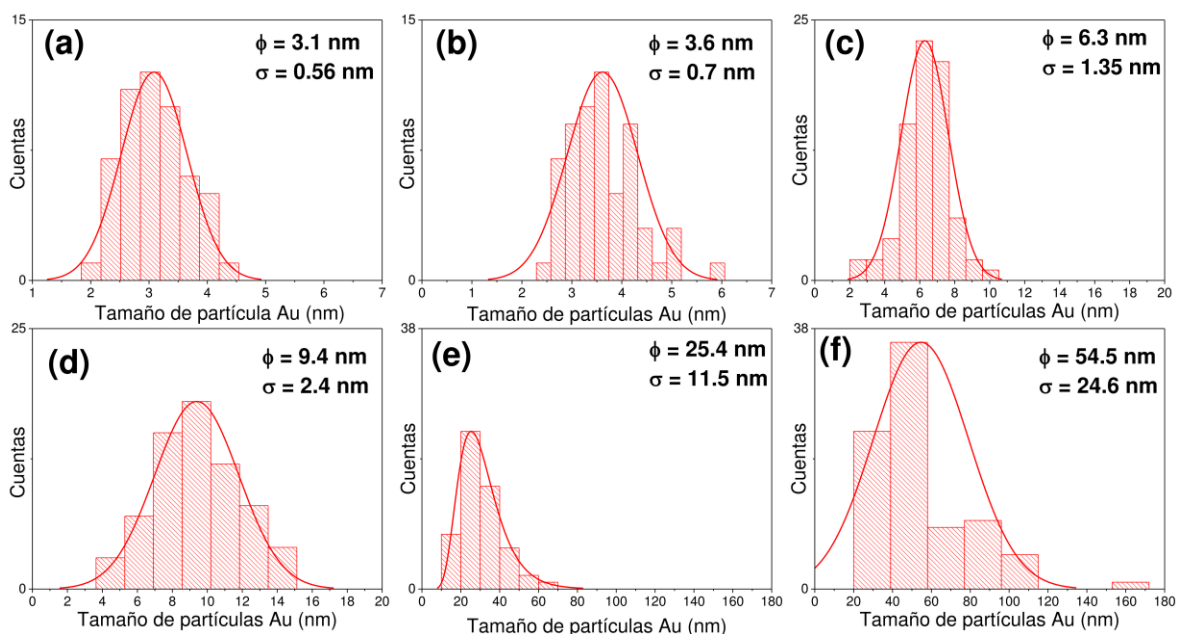


Figura 3.50 Histogramas de distribución del tamaño de partículas de Au en las muestras **(a)** SA0.1, **(b)** SA0.25, **(c)** SA1, **(d)** SA2.5, **(e)** SA5 y **(f)** SA10.

Con la finalidad de determinar la presencia de las NPs de Au en los compósitos y la composición química elemental del soporte SiO₂, las muestras fueron analizadas por espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS). La **Fig. 3.51** muestra las imágenes de STEM de baja magnificación y su correspondiente análisis del mapeo en la muestra, los cuales revelan que las NPs de Au (amarillas) están distribuidos uniformemente en el SiO₂ en las muestras de SA0.1 a SA2.5 (**Fig. 3.51(b), (d), (f), y (h)**). Sin embargo, se observa una aglomeración de las partículas de Au en las muestras SA5 y SA10 (**Fig. 3.51(j), (l)**), que se puede deber principalmente a la alta concentración de HAuCl₄ (5 y 10 mM). Por otra parte, todos los espectros EDS (**Fig. 3.52**) revelan solamente la presencia de los elementos de Si, O y Au, y no se observaron picos adicionales asociados con los componentes del DES como el nitrógeno y cloro, debido a que el SiO₂ no se les dio un tratamiento térmico por lo que trazas del solvente pueden estar aún presentes en la muestra, por lo tanto, la nula presencia de estos sugiere la pureza del soporte y de los compósitos de Au/SiO₂.

Los resultados de la composición química elemental del soporte y de los compósitos se resumen en la **Tabla 3.12**. Para la muestra de SiO₂ amorfa se observa que el porcentaje atómico del silicio (Si) y oxígeno (O) fueron de 30% y 70%, respectivamente, sugiriendo una

ligera desviación estequiometría que es de 0.9:2.1 en comparación con la ideal 1:2 (Si:O), lo que indica un exceso de oxígeno que puede estar presente como intersticios y antisitios en la celda unitaria posiblemente por la baja temperatura de síntesis que aumenta la alta viscosidad del solvente eutéctico reduciendo su difusión durante la síntesis, produciendo una alta concentración de defectos estructurales. Por otro lado, los porcentajes atómicos del Au depositado sobre el SiO₂ fueron de 0, 0.05, 0.20, 0.62, 1.65 y 5.85 % para el SA0.1, SA0.25, SA1, SA2.5, SA5 y SA10, respectivamente. Los cuales incrementan progresivamente con el aumento en la concentración del HAuCl₄, debido a que se tienen más iones de Au que contribuyen al crecimiento de las NPs. Además de una disminución en el porcentaje atómico del O debido a que un alto contenido de Au promueve el incremento de las vacancias en la superficie del SiO₂.

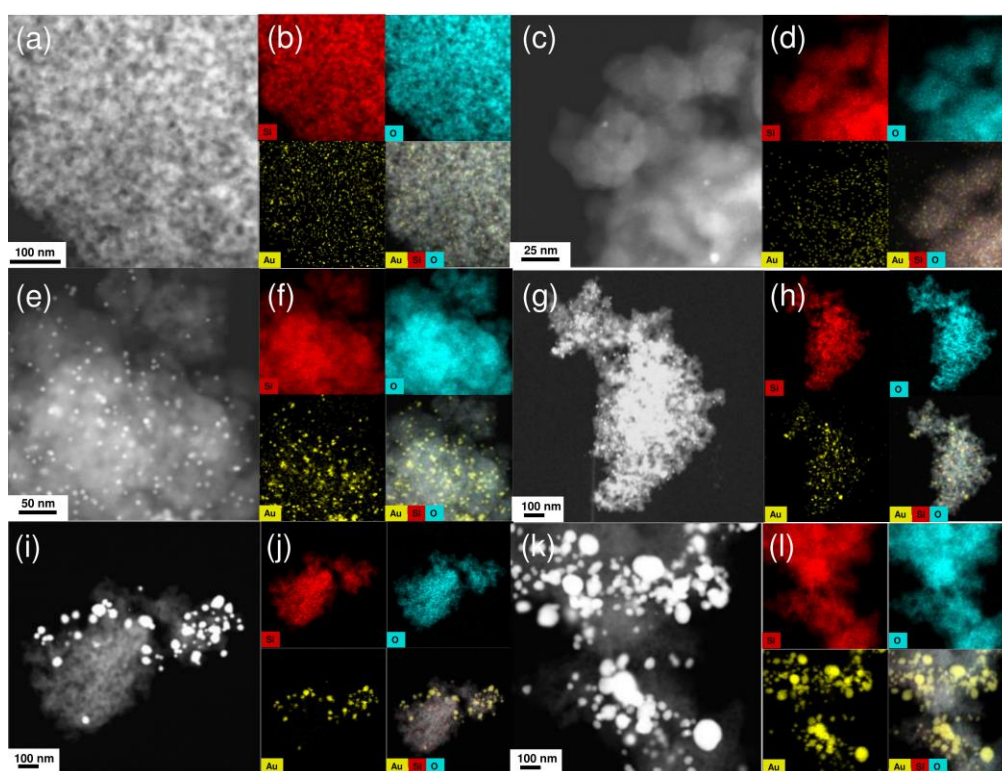


Figura 3.51 Imágenes de STEM y sus correspondientes imágenes de mapeo de EDS de los compósitos de Au/TiO₂: **a, b)** SA0.1, **c, d)** SA0.25, **e, f)** SA1, **g, h)** SA2.5, **i, j)** SA5 y **k, l)** SA10.

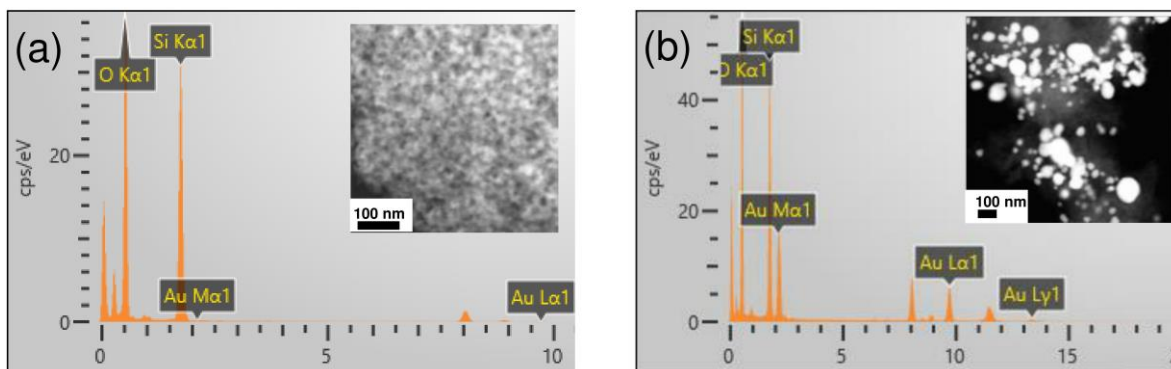


Figura 3.52 Espectros representativos de EDS de los compósitos de Au/SiO₂ obtenidos con concentraciones de HAuCl₄ **(a)** 0.1 mM (SA0.1) y **(b)** 10 mM (SA10).

Tabla 3.12 Cuantificación elemental por análisis EDS.

<i>Muestra</i>	<i>% en peso por EDS</i>		
	Si	O	Au
SiO ₂ (S100)	30	70	-
SA0.1	29.72	70.28	0
SA0.25	32.67	67.28	0.05
SA1	28.79	71.01	0.20
SA2.5	26.11	73.27	0.62
SA5	26.78	71.57	1.65
SA10	30	64.15	5.85

3.4.5 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

La absorción óptica de las muestras SiO₂ puro y de los compósitos de Au/SiO₂ fueron estudiados por medio de la espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis. Las NPs de SiO₂ exhiben un borde de banda muy bien definido en la región UV alrededor de 348 nm. Para las muestras de Au/SiO₂ se observa una banda de entre 500 a 520 nm atribuida a la RPS del Au metálico. Claramente, el pico del RPS de las NPs de Au se recorre al rojo de 506 nm a 522 nm para las muestras SA0.1 a SA5, lo cual es posiblemente debido al incremento del tamaño de las NPs de Au al incrementar la concentración del HAuCl₄ (**Fig. 3.53(a)**). Sin embargo, las muestras SA0.1 y SA0.25 presentan dos picos en 222 y 270 nm, los cuales pueden ser asignados a la modificación de la superficie del SiO₂ por el APTES, una observación similar

fue realizada por Tumurbaatar y colaboradores.²⁸⁶ Con el incremento en la concentración del HAuCl_4 , se observa una disminución en la intensidad de estos picos debido a la mayor cantidad de las NPs de Au depositadas sobre el SiO_2 (SA1, SA2.5, SA5). En el caso de la muestra SA10, el RPS se desplazó hacia menor longitud de onda además de un decremento en su intensidad, probablemente porque solo se observa el plasmón de las partículas de Au de menor tamaño (<20 nm) como consecuencia del grado de aglomeración y al tamaño de la mayoría de las NPs de Au (20 – 180 nm) presentes en la muestra. También se observa dos bandas en 230 y 300 nm indicando la presencia de iones de Au^{3+} como se observa en el espectro de absorción del HAuCl_4 a diferentes concentraciones (**Fig. 3.53(b)**), lo cual sugiere que los iones en la superficie del SiO_2 no fueron reducidos por completo debido a que la concentración de NaBH_4 utilizada no fue suficiente. Por otro lado, el valor estimado de E_g para el SiO_2 fue de 3.8 eV para una transición del tipo directa (**Fig. 3.53(c)**), la cual concuerda con lo reportado por Alibe y colaboradores.¹¹²

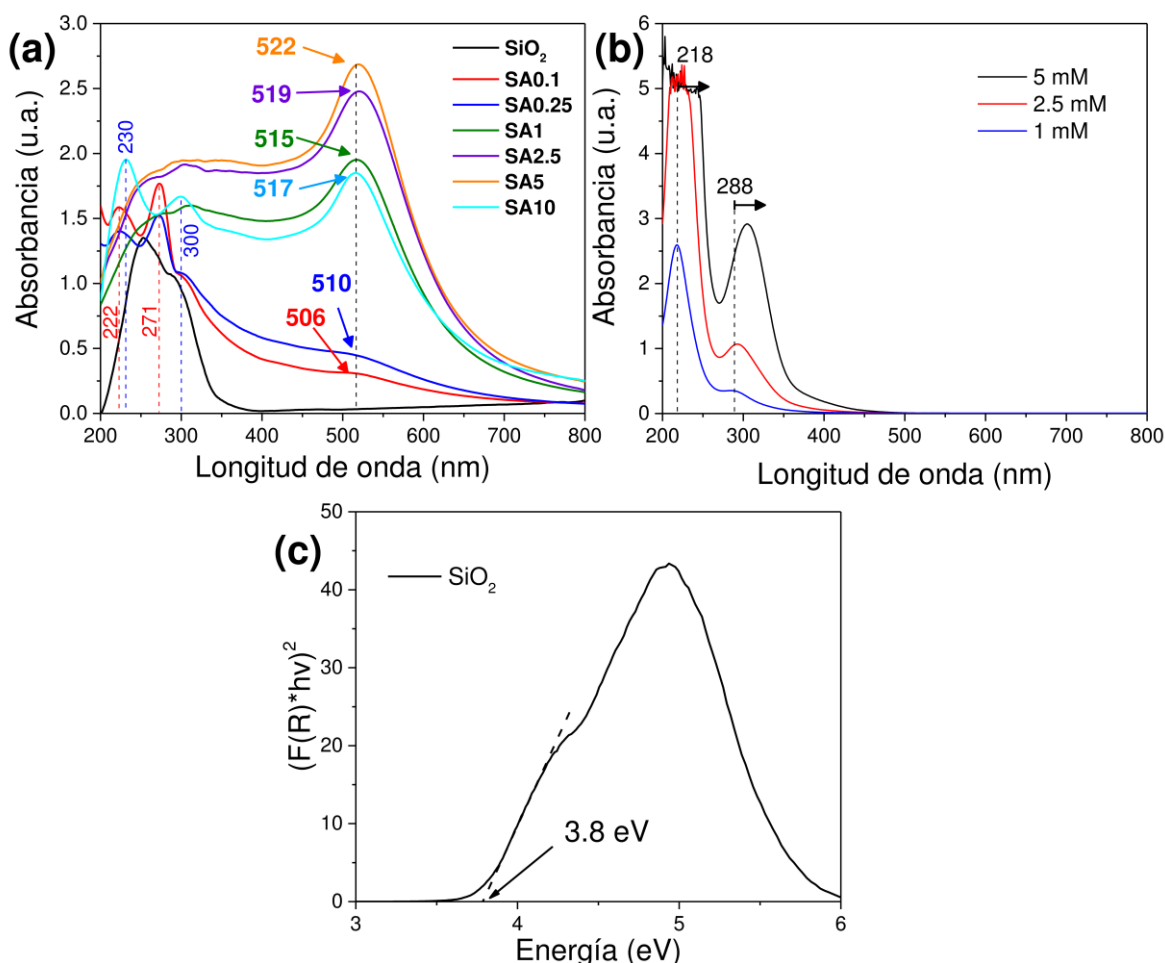


Figura 3.53 Espectros de absorción por reflectancia difusa UV-Vis (a) de los compósitos de Au/SiO₂ obtenidos con diferentes concentraciones de HAuCl₄ y (b) de la solución de HAuCl₄ a 1, 2.5 y 5 mM. (C) Gráficas de Kubelka-Munk $[F(R_{\infty}) \cdot hv]^2$ vs hv para determinar el valor de E_g asociado con la transición directa del SiO₂.

3.4.6 Actividad catalítica de los compósitos de Au/SiO₂ para la reducción de 4-NF

Para determinar la actividad catalítica de las muestras de SiO₂ y de los compósitos de Au/SiO₂ obtenidos con diferentes concentraciones de HAuCl₄, fue seleccionado como modelo de reacción la reducción del 4-NF usando NaBH₄. Para todos los experimentos la concentración inicial del 4-NF fue de 0.1 mM, la cantidad de borohidruro de sodio y de catalizador fue de 15 mg y 2 mg, respectivamente. Para el análisis de la reducción de 4-NF se tomaron 3 mL de alícuota cada 2 min, y para separar el catalizador de la solución se utilizó

una jeringa equipada con un filtro membrana de nitrocelulosa con un tamaño de poro de 0.22 μm . La **Fig. 3.54** muestra los espectros de absorción en función del tiempo para la reducción del 4-NF usando los catalizadores de SiO_2 , SA0.1, SA0.25, SA1, SA2.5, SA5 y SA10. Para SiO_2 puro la intensidad de la banda en 400 nm que corresponde al ion 4-nitrofenolato se mantuvo constante después de 30 min de reacción, indicando que la muestra no funciona para la reducción del 4-NF. Por otra parte, para los compósitos de Au/ SiO_2 (**Fig. 3.54(b)-(g)**), es evidente una disminución progresiva en la intensidad del pico característico del ion 4-nitrofenolato con un incremento simultaneo en la intensidad del pico en 300 nm correspondiente a la formación del compuesto 4-aminofenol, indicando que las NPs de Au depositadas sobre el SiO_2 juegan un importante papel en la reducción catalítica del 4-NF. Para los catalizadores SA0.1, SA0.25, SA1 y SA5, el punto de saturación se alcanza antes de la reducción completa del 4-NF y fueron alcanzados en 35 min, 35 min, 34 min y 24 min, respectivamente. Sin embargo, el mejor rendimiento catalítico se observó para las muestras SA2.5 y SA10 en comparación con los otros catalizadores, exhibiendo la conversión total del 4-NF a 4-AF en 12 y 4 min, respectivamente.

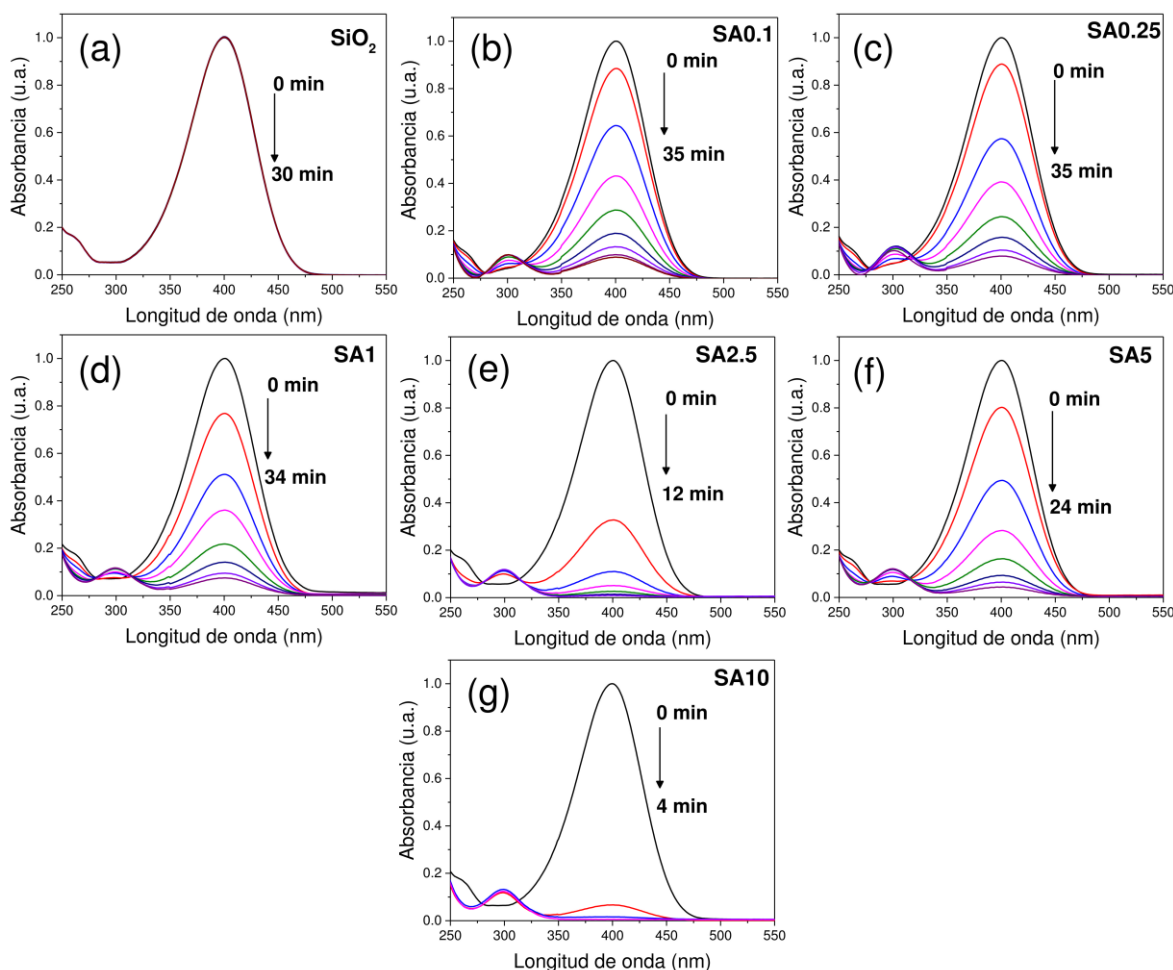


Figura 3.54 Espectros de absorción del 4-NF en presencia del NaBH_4 después de agregar los catalizadores **(a)** SiO_2 , **(b)** SA0.1, **(c)** SA0.25, **(d)** SA1, **(e)** SA2.5, **(f)** SA5 y **(g)** SA10.

El rendimiento catalítico para las NPs de SiO_2 y los compósitos de Au/SiO_2 se evaluó mediante la estimación de la constante de velocidad k' del proceso catalítico. En todos los experimentos, la concentración inicial de la solución del 4-NF, NaBH_4 y la cantidad de catalizador fueron mantenidas constantes. Se puede considerar como cinética de pseudo-primer orden para determinar la constante de velocidad de la reacción (k') de acuerdo a la Ec. 3.5.²⁶⁴

La Fig. 3.55(a) muestra las gráficas de cinética de reducción catalítica del 4-NF en función del tiempo. Los resultados muestran que el porcentaje de reducción exhibido por las muestras de SA0.1, SA0.25, SA1, SA2.5, SA5 y SA10 son del 91.11%, 92.12%, 92.53%, 100%, 95.63% y 100%, respectivamente. Todas las muestras exhiben buen comportamiento

catalítico. Los valores de k' estimados para las reacciones catalizadas por las muestras de SiO₂ puro y los compósitos Au/SiO₂ fueron determinados por la pendiente del grafico de $\ln(C_0/C)$ vs tiempo de reacción, como se muestra en la **Fig. 3.55(b)**. Los valores estimados de k' para los catalizadores están resumidos en la Tabla 3.11.

Tabla 3.13 Valores de las constantes de rapidez de las muestras de SiO₂ y Au/SiO₂ obtenidas con diferentes concentraciones de HAuCl₄.

Muestra	Valores de la constante de rapidez (s ⁻¹)
SiO ₂	0
SA0.1	1.191 x10 ⁻³
SA0.25	1.273 x10 ⁻³
SA1	1.398 x10 ⁻³
SA2.5	7.195 x10 ⁻³
SA5	2.351 x10 ⁻³
SA10	22.11 x10 ⁻³

Como se puede notar, el valor de la constante de rapidez para la muestra SA10 fue mucho mejor en comparación a los demás compósitos de Au/SiO₂, el cual fue 19 veces mayor en comparación al valor de la k' de SA0.1 que presento la menor actividad catalítica. La mejora en la actividad catalítica de la muestra SA10 puede ser debido a diferentes factores como una amplia variedad de tamaños de partículas, mayor cantidad de oro depositado sobre la superficie del SiO₂ de acuerdo con los análisis de EDS. Tambien a la presencia de iones de Au³⁺ como se determino en los espectros de absorción, los cuales se redujeron a Au⁰ por acción del NaBH₄ utilizado en el proceso de catálisis y que terminaron participando en la reacción catalítica. Sin embargo, el objetivo principal del trabajo es obtener catalizadores económicos con una alta dispersión de NPs de Au y una excelente actividad catalitica. Por lo tanto, la muestra que presenta la mayoría de estas características es la muestra SA2.5, la cual tienen una buena distribución de NPs de Au con un tamaño promedio de 9.4 nm en comparación con SA5 y SA10 que tienen un tamaño de partícula Au variado (15 – 180 nm) y se encuentran ligeramente aglomeradas. Además, tiene una buena actividad catalítica en la

reduciendo del 4-NF en un tiempo de 12 min con una constante de rapidez 6 veces mayor que la muestra SA0.1.

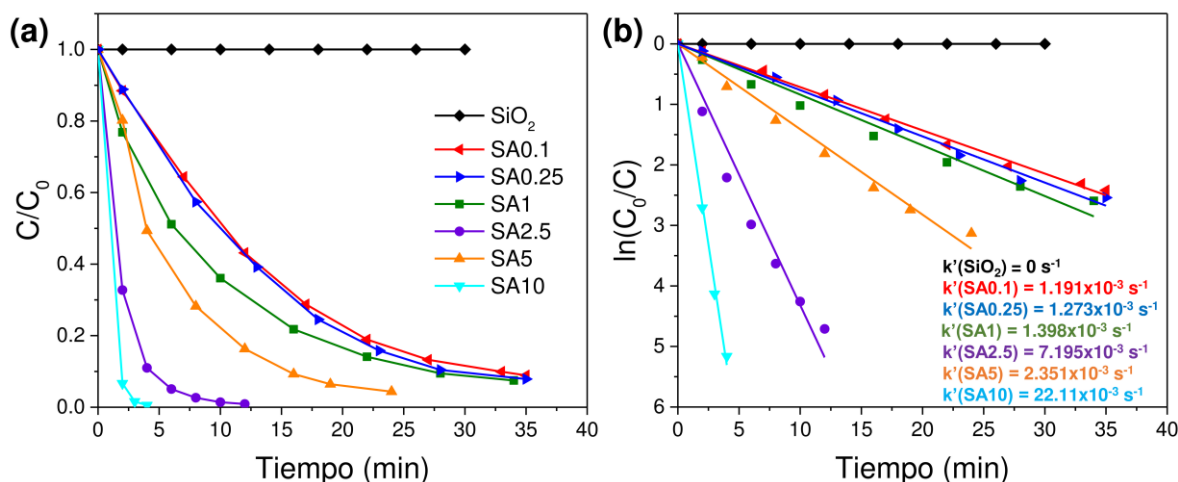


Figura 3.55 Gráficas de (a) de cinética de reacción and (b) $\ln(C_0/C)$ vs tiempo de reacción de la reducción de 4-NF de los catalizadores de SiO₂ y Au/SiO₂ obtenido con diferentes concentraciones de HAuCl₄.

Para determinar la estabilidad de los catalizadores en la reducción de 4-NF, se llevó a cabo una prueba de con el compuesto SA2.5, el cual se recuperó después de cada ciclo de reacción, posteriormente fue lavado con agua desionizada a 45 °C y etanol, secada a temperatura ambiente y utilizado para los siguientes tres ciclos. La Fig. 3.56(a)-(d) muestra los espectros de absorción UV-Vis dependientes del tiempo de 4 ciclos para la reducción del 4-NF, se observó que hay una reducción en la actividad fotocatalítica debido a que a partir del segundo ciclo no se observa una completa disminución del pico característico en 400 nm correspondiente al ion 4-nitrofenolato, alcanzando su punto de saturación a los 14 min, sin embargo, la eficiencia catalítica se mantiene por encima del 60% después de 4 ciclos, sugiriendo que el catalizador SA2.5 tiene baja estabilidad para ser utilizado repetidas veces en la degradación de 4-NF.

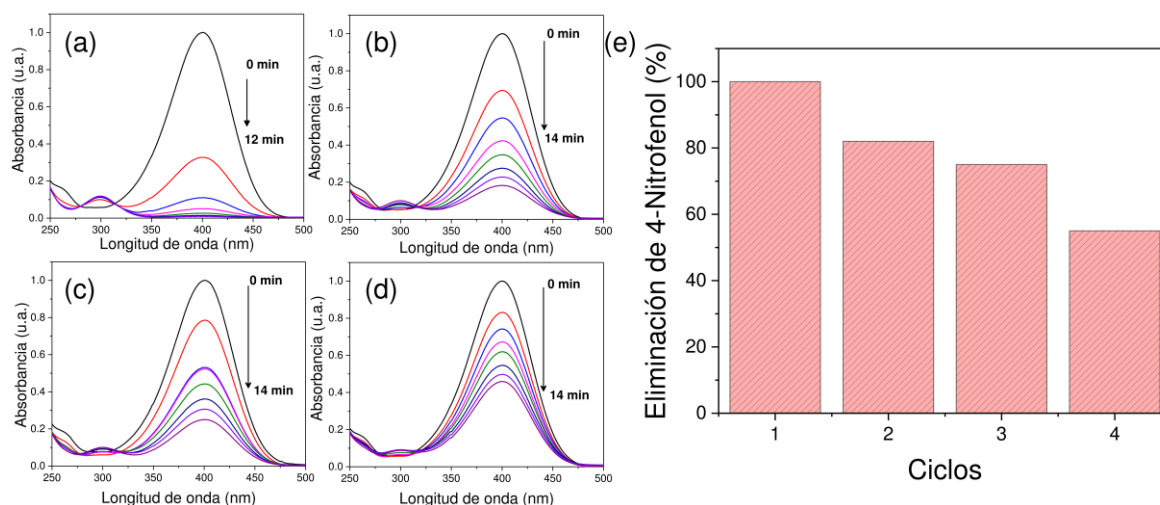


Figura. 3.56 (a)-(d) Espectro absorbancia de UV-Vis en función del tiempo para la reducción de 4-NF en presencia del NaBH_4 después de agregar el catalizador SA2.5 reutilizado, y **(e)** gráfica de eficiencia catalítica del SA2.5 en la reducción de 4-NF.

Después de haber realizado un análisis detallado de los resultados obtenidos de los composites de Au/TiO_2 y Au/SiO_2 , se hizo un estudio comparativo. Los rangos de tamaño de partícula y dispersión de las NPs de Au depositadas sobre los OM's se lograron incrementando la concentración del citrato de sodio y del HAuCl_4 para el TiO_2 y SiO_2 , respectivamente. Sin embargo, la ruta de depósito utilizada para el composite de Au/TiO_2 se tiene mayor control en el tamaño y dispersión de las NPs de Au en comparación del composite de Au/SiO_2 . Por último, la actividad catalítica de los composites en la reducción de 4-NF fue de 7.33×10^{-5} - $6.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y 1.191×10^{-3} - $22.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para los Au/TiO_2 y Au/SiO_2 , respectivamente, donde en ambos casos las muestras TA40 y SA2.5 con un tamaño de partícula de Au de 9 nm presentaron la mejor actividad catalítica reduciendo el 4-NF a 4-AF en un tiempo de 10 y 12 min, respectivamente. Sin embargo, la muestra TA40 mostró mayor estabilidad al ser reutilizado 5 veces para reducir el 4-NF con un rendimiento catalítico del 100% en comparación con el SA2.5 que su rendimiento disminuyó conforme los ciclos de reutilización.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se presentan las siguientes conclusiones:

1. Fue posible obtener NPs de TiO_2 y SiO_2 a través de una síntesis química verde utilizando el DES *reline*. Ambos óxidos metálicos fueron utilizados como material de soporte para desarrollar catalizadores heterogéneos basados en NPs de oro.
2. En el caso de NPs de TiO_2 , el efecto de mezclar *reline* con 2-propanol como cosolvente ($0 \leq x \leq 50$ % en peso) tuvo cambios significativos en las propiedades estructurales, ópticas y potencial Zeta. Esto se debió al cambio en el arreglo molecular entre los componentes del DES al adicionar el cosolvente como se observó en el espectro FTIR.
3. El aumento en la cantidad de 2-propanol como cosolvente de 0 a 20% en peso en la síntesis de TiO_2 tiende a formar defectos estructurales que tienen como efecto la reducción del tamaño de cristalito de 14.23 hasta 12.56 nm, el desplazamiento de la banda prohibida de 3.15 a 3.10 eV por la generación de estados localizados por los defectos formados entre la banda de valencia y la banda de conducción (estados trampa). Además de aumentar la acidez de los TiO_2 cambiando su potencial Zeta de negativo a positivo.
4. La degradación de la RhB se logró con éxito utilizando TiO_2 obtenido con diferentes % en peso de 2-propanol como fotocatalizador bajo irradiación UV. Donde la mejor eficiencia fotocatalítica se obtuvo con T10 logrando una degradación del 100% de RhB después de 105 min por el efecto combinado del área superficial, el valor de banda prohibida y de su energía de Urbach.
5. Experimentos de captura de radicales utilizando antioxidantes selectivos mostraron que los radicales $\text{OH}^\bullet$, que se forman por la interacción de los huecos h^+ y las moléculas de agua, juegan un papel central en la degradación de RhB.
6. Se obtuvieron compósitos de Au/TiO_2 mediante la reducción química de los iones de Au(III) en las NPs de TiO_2 como soporte utilizando citrato de sodio.
7. El incremento del citrato de sodio en la síntesis de los compósitos de Au/TiO_2 presentan una disminución en el tamaño y una alta distribución de partículas de Au,

por la formación de más de sitios activos en la superficie del TiO_2 por la inserción de una mayor cantidad de grupos funcionales carboxilos del citrato de sodio, que incrementa los sitios de nucleación del oro y disminuye los iones del Au^{3+} disponibles para el crecimiento de las partículas de Au.

8. El compuesto con las NPs de Au más pequeñas (9 nm) y la mayor dispersión mostró el mejor rendimiento catalítico en la degradación de 4-NF, además de ser fácilmente recuperado para su reutilización.
9. El experimento de detección de las especies activas en el proceso de catálisis utilizando un reactivo trampa para capturar electrones, permitió corroborar que la especie activa para la reducción del 4-NF son los electrones del ion borohidruro.
10. Se sintetizó SiO_2 amorfo por el método solvotermal utilizando diferentes relaciones molares de urea:ChCl manteniendo la temperatura solvotermal (180°C), además de variar la temperatura solvotermal manteniendo la relación molar de urea:ChCl (2:1).
11. La variación de la relación molar entre la urea y el ChCl y la temperatura solvotermal tienen un efecto en las propiedades intrínsecas del DES, las cuales afectan significativamente el tamaño de las partículas y el área superficial del SiO_2 .
12. Se sintetizaron con éxito los compósitos de Au/ SiO_2 con tamaños de partícula de oro de 3 – 54 nm, modificando la superficie del soporte con los grupos funcionales aminos del APTES, donde se crecieron las NPs de Au por el método de reducción química utilizando NaBH_4 como agente reductor.
13. Se consiguió la reducción catalítica del 4-NF utilizando los compósitos de Au/ SiO_2 . El catalizador que mostró el mejor rendimiento catalítico es la muestra SA2.5, por que tiene menor tamaño de partículas y mayor distribución de Au en el soporte de SiO_2 .

Referencias

- (1) Farhan Hanafi, M.; Sapawe, N. A Review on the Water Problem Associate with Organic Pollutants Derived from Phenol, Methyl Orange, and Remazol Brilliant Blue Dyes. *Mater. Today Proc.* **2020**, *31*, A141–A150. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.258>.
- (2) Wang, C. C.; Li, J. R.; Lv, X. L.; Zhang, Y. Q.; Guo, G. Photocatalytic Organic Pollutants Degradation in Metal-Organic Frameworks. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (9), 2831–2867. <https://doi.org/10.1039/c4ee01299b>.
- (3) Domenech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I. Procesos Avanzados de Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes. In *Eliminación de Contaminantes por fotocatálisis heterogénea*; 2016; pp 3–23.
- (4) Blesa, M. A. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*; 2001.
- (5) Schlögl, R. Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (11), 3465–3520. <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>.
- (6) Larsson, E. M.; Langhammer, C.; Zoric, I.; Kasemo, B. Nanoplasmonic Probes of Catalytic Reactions. *Sci. York* **2009**, *326*, 1091–1094.
- (7) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature Far Below 0 °C. *Chem. Lett.* **1987**, *16* (2), 405–408. <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>.
- (8) Bianchi, C.; Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M. Selective Liquid Phase Oxidation Using Gold Catalysts. *Top. Catal.* **2000**, *13* (3), 231–236. <https://doi.org/10.1023/A:1009065812889>.
- (9) Iida, H.; Kondo, K.; Igarashi, A. Effect of Pt Precursors on Catalytic Activity of Pt/TiO₂ (Rutile) for Water Gas Shift Reaction at Low-Temperature. *Catal. Commun.* **2006**, *7* (4), 240–244. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.11.011>.
- (10) Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T. FTIR Study of the Low-Temperature Water – Gas Shift Reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ Catalysts. *J. Catal.* **1999**, *185*, 176–185.
- (11) Panagiotopoulou, P.; Christodoulakis, A.; Kondarides, D. I.; Boghosian, S. Particle Size Effects on the Reducibility of Titanium Dioxide and Its Relation to the Water-Gas Shift Activity of Pt/TiO₂ Catalysts. *J. Catal.* **2006**, *240* (2), 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.012>.
- (12) Fujii, H.; Ohtaki, M.; Eguchi, K. Synthesis and Photocatalytic Activity of Lamellar Titanium Oxide Formed by Surfactant Bilayer Templating. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (27), 6832–6833. <https://doi.org/10.1021/ja980430d>.
- (13) Rashid, M. H.; Mandal, T. K. Templateless Synthesis of Polygonal Gold Nanoparticles: An Unsupported and Reusable Catalyst with Superior Activity. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (15), 2261–2271. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800085>.
- (14) He, D.; Shi, H.; Wu, Y.; Xu, B. Q. Synthesis of Chloroanilines: Selective Hydrogenation of the Nitro in Chloronitrobenzenes over Zirconia-Supported Gold Catalyst. *Green Chem.* **2007**, *9* (8), 849–885. <https://doi.org/10.1039/b618367k>.
- (15) Zhou, G.; Wang, P.; Jiang, Z.; Ying, P.; Li, C. Selective Hydrogenation of Acetylene over a MoP Catalyst. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2011**, *32* (1), 27–30. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(10\)60155-6](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(10)60155-6).
- (16) Wu, H.; Huang, X.; Gao, M.; Liao, X.; Shi, B. Polyphenol-Grafted Collagen Fiber as Reductant and Stabilizer for One-Step Synthesis of Size-Controlled Gold Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction. *Green Chem.* **2011**, *13* (3), 651–658. <https://doi.org/10.1039/c0gc00843e>.
- (17) Muddapur, U. M.; Alshehri, S.; Ghoneim, M. M.; Mahnashi, M. H.; Alshahrani, M. A.; Khan, A. A.; Shakeel Iqbal, S. M.; Bahafi, A.; More, S. S.; Shaikh, I. A.; Mannasaheb, B. A.; Othman, N.; Maqbul, M. S.; Ahmad, M. Z. Plant-Based Synthesis of Gold Nanoparticles and Theranostic Applications: A Review. *Molecules* **2022**, *27* (4), 1391. <https://doi.org/10.3390/molecules27041391>.
- (18) Fu, Y.; Qin, L.; Huang, D.; Zeng, G.; Lai, C.; Li, B.; He, J.; Yi, H.; Zhang, M.; Cheng, M.; Wen, X. Chitosan Functionalized Activated Coke for Au Nanoparticles Anchoring: Green Synthesis and Catalytic Activities in Hydrogenation of Nitrophenols and Azo Dyes. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *255*, 117740. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.042>.
- (19) Zhu, Q. L.; Xu, Q. Immobilization of Ultrafine Metal Nanoparticles to High-Surface-Area Materials

- and Their Catalytic Applications. *Chem* **2016**, *1* (2), 220–245. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.07.005>.
- (20) Tabakova, T.; Idakiev, V.; Andreeva, D.; Mitov, I. Influence of the Microscopic Properties of the Support on the Catalytic Activity of Au/ZnO, Au/ZrO₂, Au/Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃-ZnO, Au/Fe₂O₃-ZrO₂ Catalysts for the WGS Reaction. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *202* (1), 91–97. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00463-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00463-4).
 - (21) Li, C.; Wang, P.; Tian, Y.; Xu, X.; Hou, H.; Wang, M.; Qi, G.; Jin, Y. Long-Range Plasmon Field and Plasmoelectric Effect on Catalysis Revealed by Shell-Thickness-Tunable Pinhole-Free Au@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles: A Case Study of p-Nitrophenol Reduction. *ACS Catal.* **2017**, *7* (8), 5391–5398. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01053>.
 - (22) Ivanova, A. S.; Slavinskaya, E. M.; Gulyaev, R. V.; Zaikovskii, V. I.; Stonkus, O. A.; Danilova, I. G.; Plyasova, L. M.; Polukhina, I. A.; Boronin, A. I. Metal-Support Interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ Catalysts for CO Oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *97* (1–2), 57–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.024>.
 - (23) Wang, Y.; Widmann, D.; Behm, R. J. Influence of TiO₂ Bulk Defects on CO Adsorption and CO Oxidation on Au/TiO₂: Electronic Metal-Support Interactions (EMSI) in Supported Au Catalysts. *ACS Catalysis*. 2017, pp 2339–2345. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00251>.
 - (24) Ha, H.; Yoon, S.; An, K.; Kim, H. Y. Catalytic CO Oxidation over Au Nanoparticles Supported on CeO₂ Nanocrystals: Effect of the Au-CeO₂ Interface. *ACS Catal.* **2018**, *8* (12), 11491–11501. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03539>.
 - (25) Campbell, F. C. *Structural Composite Materials*, 1st ed.; ASM International, 2010. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.scm.9781627083140>.
 - (26) Boronat, M.; Corma, A.; Illas, F.; Radilla, J.; Ródenas, T.; Sabater, M. J. Mechanism of Selective Alcohol Oxidation to Aldehydes on Gold Catalysts: Influence of Surface Roughness on Reactivity. *J. Catal.* **2011**, *278* (1), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.11.013>.
 - (27) Qian, K.; Lv, S.; Xiao, X.; Sun, H.; Lu, J.; Luo, M.; Huang, W. Influences of CeO₂ Microstructures on the Structure and Activity of Au/CeO₂/SiO₂ Catalysts in CO Oxidation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *306* (1–2), 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.02.014>.
 - (28) Zhang, Z.; Shao, C.; Zou, P.; Zhang, P.; Zhang, M.; Mu, J.; Guo, Z.; Li, X.; Wang, C.; Liu, Y. In Situ Assembly of Well-Dispersed Gold Nanoparticles on Electrospun Silica Nanotubes for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (13), 3906–3908. <https://doi.org/10.1039/c0cc05693f>.
 - (29) Iliev, V.; Tomova, D.; Todorovska, R.; Oliver, D.; Petrov, L.; Todorovsky, D.; Uzunova-Bujnova, M. Photocatalytic Properties of TiO₂ Modified with Gold Nanoparticles in the Degradation of Oxalic Acid in Aqueous Solution. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *313* (2), 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.039>.
 - (30) Lam, S. W.; Chiang, K.; Lim, T. M.; Amal, R.; Low, G. K. C. The Effect of Platinum and Silver Deposits in the Photocatalytic Oxidation of Resorcinol. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *72* (3–4), 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.019>.
 - (31) Lee, M. S.; Hong, S. S.; Mohseni, M. Synthesis of Photocatalytic Nanosized TiO₂-Ag Particles with Sol-Gel Method Using Reduction Agent. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *242* (1–2), 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.038>.
 - (32) Lee, J.; Park, J. C.; Song, H. A Nanoreactor Framework of a Au@SiO₂ Yolk/Shell Structure for Catalytic Reduction of p-Nitrophenol. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (8), 1523–1528. <https://doi.org/10.1002/adma.200702338>.
 - (33) Yang, C. min; Liu, P. hung; Ho, Y. fu; Chiu, C. yang; Chao, K. jung. Highly Dispersed Metal Nanoparticles in Functionalized SBA-15. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (1), 275–280. <https://doi.org/10.1021/cm020822q>.
 - (34) Fukuoka, A.; Higashimoto, N.; Sakamoto, Y.; Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Ichikawa, M. Preparation, XAFS Characterization, and Catalysis of Platinum Nanowires and Nanoparticles in Mesoporous Silica FSM-16. *Top. Catal.* **2002**, *18* (1–2), 73–78. <https://doi.org/10.1023/a:1013886301858>.
 - (35) Wu, Z.; Zhao, D. Ordered Mesoporous Materials as Adsorbents. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (12), 3332–3338. <https://doi.org/10.1039/c0cc04909c>.
 - (36) Ullattil, S. G.; Narendranath, S. B.; Pillai, S. C.; Periyat, P. Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances. *Chem. Eng. J.* **2018**, *343* (January), 708–736. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.069>.

- (37) Saputera, W. H.; Tahini, H. A.; Sabsabi, M.; Tan, T. H.; Bedford, N. M.; Lovell, E.; Cui, Y.; Hart, J. N.; Friedmann, D.; Smith, S. C.; Amal, R.; Scott, J. Light-Induced Synergistic Multidefect Sites on TiO₂/SiO₂ Composites for Catalytic Dehydrogenation. *ACS Catal.* **2019**, *9* (3), 2674–2684. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04891>.
- (38) Yan, J.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L.; Li, Z.; Cao, X. Understanding the Effect of Surface/Bulk Defects on the Photocatalytic Activity of TiO₂: Anatase versus Rutile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (26), 10978–10988. <https://doi.org/10.1039/c3cp50927c>.
- (39) Freyria, F. S.; Blangetti, N.; Esposito, S.; Nasi, R.; Armandi, M.; Annelio, V.; Bonelli, B. Effects of the Brookite Phase on the Properties of Different Nanostructured TiO₂ Phases Photocatalytically Active Towards the Degradation of N-Phenylurea. *ChemistryOpen* **2020**, *9* (9), 903–912. <https://doi.org/10.1002/open.202000127>.
- (40) Kim, A.; Sanchez, C.; Haye, B.; Boissière, C.; Sasse, C.; Debecker, D. P. Mesoporous TiO₂ Support Materials for Ru-Based CO₂ Methanation Catalysts. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (5), 3220–3230. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00518>.
- (41) Wang, H.; You, T.; Shi, W.; Li, J.; Guo, L. Au/TiO₂/Au as a Plasmonic Coupling Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6490–6494.
- (42) Dozzi, M. V.; Selli, E. Doping TiO₂ with P-Block Elements: Effects on Photocatalytic Activity. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2013**, *14* (1), 13–28. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.09.002>.
- (43) Wang, J.; Rao, P.; An, W.; Xu, J.; Men, Y. Boosting Photocatalytic Activity of Pd Decorated TiO₂ Nanocrystal with Exposed (001) Facets for Selective Alcohol Oxidations. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *195*, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.018>.
- (44) Fu, A.; Chen, X.; Tong, L.; Wang, D.; Liu, L.; Ye, J. Remarkable Visible-Light Photocatalytic Activity Enhancement over Au/p-Type TiO₂ Promoted by Efficient Interfacial Charge Transfer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (27), 24154–24163. <https://doi.org/10.1021/acsaami.9b07110>.
- (45) Liu, B.; Wu, H.; Zhang, X.; Parkin, I. P.; Zhao, X. New Insight into the Role of Electron Transfer to O₂ in Photocatalytic Oxidations of Acetone over TiO₂ and the Effect of Au Cocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (51), 30958–30971. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08107>.
- (46) Murphin Kumar, P. S.; Ponnusamy, V. K.; Deepthi, K. R.; Kumar, G.; Pugazhendhi, A.; Abe, H.; Thiripuranthagan, S.; Pal, U.; Krishnan, S. K. Controlled Synthesis of Pt Nanoparticle Supported TiO₂ Nanorods as Efficient and Stable Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (46), 23435–23444. <https://doi.org/10.1039/c8ta07380e>.
- (47) Yang, M. Q.; Pan, X.; Zhang, N.; Xu, Y. J. A Facile One-Step Way to Anchor Noble Metal (Au, Ag, Pd) Nanoparticles on a Reduced Graphene Oxide Mat with Catalytic Activity for Selective Reduction of Nitroaromatic Compounds. *CrystEngComm* **2013**, *15* (34), 6819–6828. <https://doi.org/10.1039/c3ce40694f>.
- (48) Joo, J.; Kwon, S. G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J. Large-Scale Synthesis of TiO₂ Nanorods via Nonhydrolytic Sol – Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of E. Coli. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (32), 15297–15302.
- (49) Yang, M.; Ding, B.; Lee, S.; Lee, J. K. Carrier Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Single Crystalline TiO₂ Nanorods Grown by a Microwave-Assisted Hydrothermal Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (30), 14534–14541. <https://doi.org/10.1021/jp2025126>.
- (50) Dhandole, L. K.; Mahadik, M. A.; Kim, S. G.; Chung, H. S.; Seo, Y. S.; Cho, M.; Ryu, J. H.; Jang, J. S. Boosting Photocatalytic Performance of Inactive Rutile TiO₂ Nanorods under Solar Light Irradiation: Synergistic Effect of Acid Treatment and Metal Oxide Co-Catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (28), 23602–23613. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b02104>.
- (51) Chen, J.; Yang, H. Bin; Miao, J.; Wang, H. Y.; Liu, B. Thermodynamically Driven One-Dimensional Evolution of Anatase TiO₂ Nanorods: One-Step Hydrothermal Synthesis for Emerging Intrinsic Superiority of Dimensionality. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (43), 15310–15318. <https://doi.org/10.1021/ja5080568>.
- (52) Lai, J.; Niu, W.; Luque, R.; Xu, G. Solvothermal Synthesis of Metal Nanocrystals and Their Applications. *Nano Today* **2015**, *10* (2), 240–267. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.03.001>.
- (53) Tomé, L. I. N.; Baião, V.; da Silva, W.; Brett, C. M. A. Deep Eutectic Solvents for the Production and Application of New Materials. *Appl. Mater. Today* **2018**, *10*, 30–50. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.005>.
- (54) Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem.*

- Rev. **2014**, *114* (21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- (55) Wen, Q.; Chen, J. X.; Tang, Y. L.; Wang, J.; Yang, Z. Assessing the Toxicity and Biodegradability of Deep Eutectic Solvents. *Chemosphere* **2015**, *132*, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.061>.
 - (56) Hansen, B. B.; Spittle, S.; Chen, B.; Poe, D.; Zhang, Y.; Klein, J. M.; Horton, A.; Adhikari, L.; Zelovich, T.; Doherty, B. W.; Gurkan, B.; Maginn, E. J.; Ragauskas, A.; Dadmun, M.; Zawodzinski, T. A.; Baker, G. A.; Tuckerman, M. E.; Savinell, R. F.; Sangoro, J. R. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.* **2020**, *121*, 1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>.
 - (57) Wagle, D. V.; Zhao, H.; Baker, G. a. Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2299–2308. <https://doi.org/10.1021/ar5000488>.
 - (58) Ge, X.; Gu, C.; Wang, X.; Tu, J. Deep Eutectic Solvents (DESs)-Derived Advanced Functional Materials for Energy and Environmental Applications: Challenges, Opportunities, and Future Vision. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (18), 8209–8229. <https://doi.org/10.1039/c7ta01659j>.
 - (59) Lee, D.; Jin, M.; Park, J.; Lee, Y.; Choi, Y.; Park, J. C.; Chun, D. H. Alcohol and Water Free Synthesis of Mesoporous Silica Using Deep Eutectic Solvent as a Template and Solvent and Its Application as a Catalyst Support for Formic Acid Dehydrogenation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 12241–12250. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02606>.
 - (60) Hammond, O. S.; Edler, K. J.; Bowron, D. T.; Torrente-Murciano, L. Deep Eutectic-Solvothermal Synthesis of Nanostructured Ceria. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (May 2016), 14150. <https://doi.org/10.1038/ncomms14150>.
 - (61) Wang, Q.; Ren, H.; Zhao, Y.; Xia, X.; Huang, F.; Cui, G.; Dong, B.; Tang, B. Facile and Mild Preparation of Brookite-Rutile Heterophase-Junction TiO₂ with High Photocatalytic Activity Based on a Deep Eutectic Solvent (DES). *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (24), 14613–14619. <https://doi.org/10.1039/c9ta02500f>.
 - (62) Wang, Q.; Fang, X.; Hao, P.; Ren, H.; Zhao, Y.; Huang, F.; Xie, J.; Cui, G.; Tang, B. Controllable Fabrication of TiO₂ Anatase/Rutile Phase Junctions by a Designer Solvent for Promoted Photocatalytic Performance. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (79), 11827–11830. <https://doi.org/10.1039/d0cc04853d>.
 - (63) Datta, S.; Jo, C.; De Volder, M.; Torrente-Murciano, L. Morphological Control of Nanostructured V₂O₅ by Deep Eutectic Solvents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (16), 18803–18812. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17916>.
 - (64) Wang, Q.; Dong, B.; Zhao, Y.; Huang, F.; Xie, J.; Cui, G.; Tang, B. Controllable Green Synthesis of Crassula Peforata-like TiO₂ with High Photocatalytic Activity Based on Deep Eutectic Solvent (DES). *Chem. Eng. J.* **2018**, *348* (April), 811–819. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.020>.
 - (65) Reduction, S. E. Simple Environmentally-Friendly Reduction of 4-Nitrophenol. *Catalysts* **2020**, *10*, 458–470.
 - (66) Chen, Y.; Feng, L.; Sadeghzadeh, S. M. Reduction of 4-Nitrophenol and 2-Nitroaniline Using Immobilized CoMn₂O₄ NPs on Lignin Supported on FPS. *RSC Adv.* **2020**, *10* (33), 19553–19561. <https://doi.org/10.1039/d0ra01136c>.
 - (67) Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12* (7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
 - (68) Cao, G. *Guozhong Cao - Nanostructures and Nanomaterials_ Synthesis, Properties & Applications-Imperial College Press (2004); Imperial College Press, 2004.*
 - (69) Wu, G.; Liang, X.; Zhang, L.; Tang, Z.; Al-Mamun, M.; Zhao, H.; Su, X. Fabrication of Highly Stable Metal Oxide Hollow Nanospheres and Their Catalytic Activity toward 4-Nitrophenol Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (21), 18207–18214. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03120>.
 - (70) Reddy, C. V.; Reddy, K. R.; Shetti, N. P.; Shim, J.; Aminabhavi, T. M.; Dionysiou, D. D. Hetero-Nanostructured Metal Oxide-Based Hybrid Photocatalysts for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting – A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45* (36), 18331–18347. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.109>.
 - (71) Gao, C.; Lyu, F.; Yin, Y. Encapsulated Metal Nanoparticles for Catalysis. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (2), 834–881. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00237>.
 - (72) Reddy, M. V.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5364–5457. <https://doi.org/10.1021/cr3001884>.
 - (73) Hu, Y. Y.; Liu, Z.; Nam, K. W.; Borkiewicz, O. J.; Cheng, J.; Hua, X.; Dunstan, M. T.; Yu, X.; Wiaderek, K. M.; Du, L. S.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Yang, X. Q.; Grey, C. P. Origin of

- Additional Capacities in Metal Oxide Lithium-Ion Battery Electrodes. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (12), 1130–1136. <https://doi.org/10.1038/nmat3784>.
- (74) Agnihotri, A. S.; Varghese, A.; M, N. Transition Metal Oxides in Electrochemical and Bio Sensing: A State-of-Art Review. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2021**, *4* (October 2020), 100072–100083. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100072>.
 - (75) Wongkaew, N.; Simsek, M.; Griesche, C.; Baeumner, A. J. Functional Nanomaterials and Nanostructures Enhancing Electrochemical Biosensors and Lab-on-a-Chip Performances: Recent Progress, Applications, and Future Perspective. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (1), 120–194. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00172>.
 - (76) Barui, A. K.; Nethi, S. K.; Haque, S.; Basuthakur, P.; Patra, C. R. Recent Development of Metal Nanoparticles for Angiogenesis Study and Their Therapeutic Applications. *ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2* (12), 5492–5511. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00587>.
 - (77) Chang, K.; Zhang, H.; Cheng, M. J.; Lu, Q. Application of Ceria in CO₂ Conversion Catalysis. *ACS Catal.* **2020**, *10* (1), 613–631. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03935>.
 - (78) Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ Photocatalysis Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (9), 9919–9986.
 - (79) Siang Ng, D.; Paul, S. C.; Anggraini, V.; Kong, S. Y.; Qureshi, T. S.; Rodriguez, C. R.; Liu, Q. feng; Šavija, B. Influence of SiO₂, TiO₂ and Fe₂O₃ Nanoparticles on the Properties of Fly Ash Blended Cement Mortars. *Constr. Build. Mater.* **2020**, 258. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119627>.
 - (80) Bell, T. E.; Gonza, J. M.; Tooze, R. P. High Yield Manufacturing of γ -Al₂O₃ Nanorods. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 88–92. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03532>.
 - (81) Ruiz Peralta, M. D. L.; Pal, U.; Zeferino, R. S. Photoluminescence (PL) Quenching and Enhanced Photocatalytic Activity of Au-Decorated ZnO Nanorods Fabricated through Microwave-Assisted Chemical Synthesis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (9), 4807–4816. <https://doi.org/10.1021/am301155u>.
 - (82) Li, N.; Dang, H.; Chang, Z.; Zhao, X.; Zhang, M.; Li, W.; Zhou, H.; Sun, C. Synthesis of Uniformly Distributed Magnesium Oxide Micro-/Nanostructured Materials with Deep Eutectic Solvent for Dye Adsorption. *J. Alloys Compd.* **2019**, 808. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.283>.
 - (83) Lee, M. G.; Park, J. S.; Jang, H. W. Solution-Processed Metal Oxide Thin Film Nanostructures for Water Splitting Photoelectrodes: A Review. *J. Korean Ceram. Soc.* **2018**, *55* (3), 185–202. <https://doi.org/10.4191/kcers.2018.55.3.08>.
 - (84) Lee, K.; Song, S. One-Step Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Anatase TiO₂ Microsphere and Interfacial Control for Enhanced Lithium Storage Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3697–3703.
 - (85) Wang, G.; Qin, J.; Feng, Y.; Feng, B.; Yang, S.; Wang, Z.; Zhao, Y.; Wei, J. Sol-Gel Synthesis of Spherical Mesoporous High-Entropy Oxides. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (40), 45155–45164. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11899>.
 - (86) Anicai, L.; Petica, A.; Patroi, D.; Marinescu, V.; Prioteasa, P.; Costovici, S. Electrochemical Synthesis of Nanosized TiO₂ Nanopowder Involving Choline Chloride Based Ionic Liquids. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2015**, *199*, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.05.005>.
 - (87) Luo, J.; Wang, J.; Xia, F.; Huang, X. Direct Growth of Large Area Uniform Double Layer Graphene Films on MgO(100) Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *233* (February), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.067>.
 - (88) White, R. J.; Budarin, V.; Luque, R.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Tuneable Porous Carbonaceous Materials from Renewable Resources. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (12), 3401–3418. <https://doi.org/10.1039/b822668g>.
 - (89) Djokic, V. R.; Zafeiratos, S.; Mitric, M.; Radmilovic, V. R. Highly Active Rutile TiO₂ Nanocrystalline Photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 33058–33068. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03150>.
 - (90) Bai, Y.; Angelis, F. De; Bisquert, J.; Wang, P. Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10095–10130.
 - (91) Oh, S.; Hwang, J.; Yoon, C. S.; Lu, J.; Amine, K.; Belharouak, I.; Sun, Y. High Electrochemical Performances of Microsphere C - TiO₂ Anode for Sodium-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 11295–11301.
 - (92) Kapilashrami, M.; Zhang, Y.; Liu, Y.; Hagfeldt, A.; Guo, J. Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO₂ Nanomaterials for Renewable Energy Applications. *Chem. rev* **2014**, *114*, 9662–

- 9707.
- (93) Li, S.; Qiu, J.; Ling, M.; Peng, F.; Wood, B.; Zhang, S. Photoelectrochemical Characterization of Hydrogenated TiO₂ Nanotubes as Photoanodes for Sensing Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 2 (2), 11129–11135.
 - (94) Rajh, T.; Dimitrijevic, N. M.; Bissonnette, M.; Koritarov, T.; Konda, V. Titanium Dioxide in the Service of the Biomedical Revolution. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10177–10216.
 - (95) Haggerty, J. E. S.; Schelhas, L. T.; Kitchaev, D. A.; Mang, J. S.; Lauren, M.; Sun, W.; Stone, K. H.; Perkins, J. D.; Toney, M. F.; Ginley, D. S.; Gorman, B. P.; Tate, J. High-Fraction Brookite Films from Amorphous Precursors. *Sci. Rep.* **2017**, No. October, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15364-y>.
 - (96) Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J. Mater. Sci.* **2011**, 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
 - (97) Benčina, M.; Iglič, A.; Mozetič, M.; Junkar, I. Crystallized TiO₂ Nanosurfaces in Biomedical Applications. *Nanomaterials* **2020**, 10 (6). <https://doi.org/10.3390/nano10061121>.
 - (98) Parrino, F.; Palmisano, L. *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*; Parrino, F., Palmisano, L., Eds.; Elsevier, 2021. <https://doi.org/10.1016/c2019-0-01050-3>.
 - (99) McKelvey, J. P. *Solid State and Semiconductor Physics*; Robert E. Krieger publishing company, 1966; pp 1–512.
 - (100) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*, 1st ed.; Crane, D. G., Ed.; Saunders College Publishing, 1976.
 - (101) Kittel, C. *Introduction To Solid State Physics*, 8th ed.; Johnson, S., Ed.; John Wiley and Sons Inc, 2019.
 - (102) Fox, M. *Optical Properties of Solids*, 1st ed.; Oxford University Press Inc., 2002.
 - (103) Nagaraj, G.; Raj, A. D.; Irudayaraj, A. A.; Josephine, R. L. Tuning the Optical Band Gap of Pure TiO₂ via Photon Induced Method. *Optik (Stuttg.)* **2019**, 179, 889–894.
 - (104) Luttrell, T.; Halpegamage, S.; Tao, J.; Kramer, A.; Sutter, E.; Batzill, M. Why Is Anatase a Better Photocatalyst than Rutile? - Model Studies on Epitaxial TiO₂ Films. *Sci. Rep.* **2015**, 4, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04043>.
 - (105) Zhang, B.; Cao, S.; Du, M.; Ye, X.; Wang, Y.; Ye, J. Titanium Dioxide (TiO₂) Mesocrystals: Synthesis, Growth Mechanisms and Photocatalytic Properties. *Catalysts* **2019**, 9 (1), 91. <https://doi.org/10.3390/catal9010091>.
 - (106) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Kirk-Othmer, Ed.; Wiley, 2004.
 - (107) Dubey, R. S.; Rajesh, Y. B. R. D.; More, M. A. Synthesis and Characterization of SiO₂ Nanoparticles via Sol-Gel Method for Industrial Applications. *Mater. Today Proc.* **2015**, 2 (4–5), 3575–3579. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.098>.
 - (108) An, D.; Guo, Y.; Zhu, Y.; Wang, Z. A Green Route to Preparation of Silica Powders with Rice Husk Ash and Waste Gas. *Chem. Eng. J.* **2010**, 162 (2), 509–514. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.052>.
 - (109) Musić, S.; Filipović-Vinceković, N.; Sekovanić, L. Precipitation of Amorphous SiO₂ Particles and Their Properties. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2011**, 28 (1), 89–94. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000100011>.
 - (110) Jin, Y.; Li, A.; Hazelton, S. G.; Liang, S.; John, C. L.; Selid, P. D.; Pierce, D. T.; Zhao, J. X. Amorphous Silica Nanohybrids: Synthesis, Properties and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253 (23–24), 2998–3014. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.06.005>.
 - (111) Mebert, A. M.; Bagloli, C. J.; Desimone, M. F.; Maysinger, D. Nanoengineered Silica: Properties, Applications and Toxicity. *Food Chem. Toxicol.* **2017**, 109, 753–770. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.05.054>.
 - (112) Alibe, I. M.; Matori, K. A.; Saion, E.; Alibe, A. M.; Zaid, M. H. M.; Ghapur Engku, E. A. A. Facile Synthesis of Amorphous Silica Nanoparticles by Simple Thermal Treatment Route. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **2016**, 11 (4), 1155–1164.
 - (113) Distefano, T. H.; Eastman, D. E. The Band Edge of Amorphous SiO₂ by Photoinjection and Photoconductivity Measurements. *Solid State Commun.* **1971**, 9, 2259–2261.
 - (114) Li, Y. P.; Ching, W. Y. Band Structures of All Polycrystalline Forms of Silicon Dioxide. *Phys. Rev. B* **1985**, 31 (4), 2172–2179. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.2172>.
 - (115) Ovchinnikov, O. V.; Smirnov, M. S.; Chevychelova, T. A.; Zvyagin, A. I.; Selyukov, A. S. Nonlinear Absorption Enhancement of Methylene Blue in the Presence of Au/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles. *Dye. Pigment.* **2022**, 197, 109829. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2021.109829>.
 - (116) Huang, J.; Han, X.; Zhao, X.; Meng, C. Facile Preparation of Core-Shell Ag@SiO₂ Nanoparticles and

- Their Application in Spectrally Splitting PV/T Systems. *Energy* **2021**, *215*, 119111. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119111>.
- (117) Rezvani, H.; Panahpoori, D.; Riazi, M.; Parsaei, R.; Tabaei, M.; Cortés, F. B. A Novel Foam Formulation by Al₂O₃/SiO₂ Nanoparticles for EOR Applications: A Mechanistic Study. *J. Mol. Liq.* **2020**, *304*, 112730. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112730>.
 - (118) Fu, H.; Guo, Y.; Yu, J.; Shen, Z.; Zhao, J.; Xie, Y.; Ling, Y.; Ouyang, S.; Li, S.; Zhang, W. Tuning the Shell Thickness of Core-Shell α -Fe₂O₃@SiO₂ Nanoparticles to Promote Microwave Absorption. *Chinese Chem. Lett.* **2022**, *33* (2), 957–962. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2021.07.027>.
 - (119) Mahanta, U.; Khandelwal, M.; Deshpande, A. S. TiO₂@SiO₂ Nanoparticles for Methylene Blue Removal and Photocatalytic Degradation under Natural Sunlight and Low-Power UV Light. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *576*, 151745. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.151745>.
 - (120) Medhi, R.; Marquez, M. D.; Lee, T. R. Visible-Light-Active Doped Metal Oxide Nanoparticles : Review of Their Synthesis , Properties , and Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 6156–6185. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01035>.
 - (121) Nunes, D.; Pimentel, A.; Santos, L.; Barquinha, P.; Pereira, L.; Fortunato, E.; Martins, R. *Metal Oxide Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications*; Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01647-9>.
 - (122) Demazeau, G. Solvothermal Reactions: An Original Route for the Synthesis of Novel Materials. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43* (7), 2104–2114. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2024-9>.
 - (123) K. Byrappa Masahiro Yoshimura; *Handbook of Hydrothermal Technology*, 2nd ed.; Elsevier Inc., 2006.
 - (124) Li, J.; Wu, Q.; Wu, J. *Handbook of Nanoparticles*, 1st ed.; Aliofkhazraei, M., Ed.; Springer Cham, 2015. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15338-4_19.
 - (125) Exposito, A. J.; Barrie, P. J.; Torrente-Murciano, L. Fast Synthesis of CeO₂ Nanoparticles in a Continuous Microreactor Using Deep Eutectic Reline As Solvent. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 18297–18302. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06949>.
 - (126) Hammond, O. S.; Mudring, A. V. Ionic Liquids and Deep Eutectics as a Transformative Platform for the Synthesis of Nanomaterials. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (24), 3865–3892. <https://doi.org/10.1039/d1cc06543b>.
 - (127) Manasi, I.; Andalibi, M. R.; Castaing, R.; Torrente-Murciano, L.; Edler, K. J. Surfactant Effects on the Synthesis of Porous Cerium Oxide from a Type IV Deep Eutectic Solvent. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (35), 18422–18430. <https://doi.org/10.1039/d2ta05693c>.
 - (128) Jaihindh, D. P.; Manikandan, A.; Chueh, Y. L.; Fu, Y. P. Deep Eutectic Solvent-Assisted Synthesis of Ternary Heterojunctions for the Oxygen Evolution Reaction and Photocatalysis. *ChemSusChem* **2020**, *13* (10), 2726–2738. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000177>.
 - (129) Francisco, M.; Van Den Bruinhorst, A.; Kroon, M. C. Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (11), 3074–3085. <https://doi.org/10.1002/anie.201207548>.
 - (130) Lee, J. S. Deep Eutectic Solvents as Versatile Media for the Synthesis of Noble Metal Nanomaterials. *Nanotechnol. Rev.* **2017**, *6* (3), 271–278. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2016-0106>.
 - (131) Mjalli, F. S.; Naser, J. Viscosity Model for Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **2015**, *10* (2), 273–281. <https://doi.org/10.1002/apj>.
 - (132) Mjalli, F. S.; Mousa, H. Viscosity of Aqueous Ionic Liquids Analogues as a Function of Water Content and Temperature. *Chinese J. Chem. Eng.* **2017**, *25* (12), 1877–1883. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.09.008>.
 - (133) Jiang, W. J.; Zhong, F. Y.; Zhou, L. Sen; Peng, H. L.; Fan, J. P.; Huang, K. Chemically Dual-Site Capture of NH₃ by Unprecedentedly Low-Viscosity Deep Eutectic Solvents. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (16), 2399–2402. <https://doi.org/10.1039/c9cc09043f>.
 - (134) Agieienko, V.; Buchner, R. A Comprehensive Study of Density, Viscosity, and Electrical Conductivity of (Choline Chloride + Glycerol) Deep Eutectic Solvent and Its Mixtures with Dimethyl Sulfoxide. *J. Chem. Eng. Data* **2021**, *66* (1), 780–792. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00869>.
 - (135) Marcus, Y. *Deep Eutectic Solvents*, 1st ed.; Springer, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-00608-2>.
 - (136) Agieienko, V.; Buchner, R. Densities, Viscosities, and Electrical Conductivities of Pure Anhydrous Reline and Its Mixtures with Water in the Temperature Range (293.15 to 338.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64* (11), 4763–4774. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00145>.
 - (137) Zhang, Q.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties

- and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (21), 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>.
- (138) Zhang, H.; Qiao, X.; Cai, T.; Chen, J.; Li, Z.; Qiu, H. Preparation and Characterization of Carbon Dot-Decorated Silica Stationary Phase in Deep Eutectic Solvents for Hydrophilic Interaction Chromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**, 409 (9), 2401–2410. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0187-z>.
- (139) Kuddushi, M.; Nangala, G. S.; Rajput, S.; Ijardar, S. P.; Malek, N. I. Understanding the Peculiar Effect of Water on the Physicochemical Properties of Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents Theoretically and Experimentally. *J. Mol. Liq.* **2019**, 278, 607–615. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.053>.
- (140) Zhekenov, T.; Toksanbayev, N.; Kazakbayeva, Z.; Shah, D.; Mjalli, F. S. Formation of Type III Deep Eutectic Solvents and Effect of Water on Their Intermolecular Interactions. *Fluid Phase Equilib.* **2017**, 441, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.01.022>.
- (141) Cotroneo-Figueroa, V. P.; Gajardo-Parra, N. F.; López-Porfiri, P.; Leiva, Á.; Gonzalez-Miquel, M.; Garrido, J. M.; Canales, R. I. Hydrogen Bond Donor and Alcohol Chain Length Effect on the Physicochemical Properties of Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents Mixed with Alcohols. *J. Mol. Liq.* **2022**, 345 (xxxx), 116986. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116986>.
- (142) Haghbakhsh, R.; Raeissi, S. Densities and Volumetric Properties of (Choline Chloride + urea) Deep Eutectic Solvent and Methanol Mixtures in the Temperature Range of 293.15–323.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **2018**, 124, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.04.010>.
- (143) Busato, M.; Giudice, A. Del; Lisio, V. Di; Tomai, P.; Migliorati, V.; Gentili, A.; Martinelli, A.; D'Angelo, P. Fate of a Deep Eutectic Solvent upon Cosolvent Addition: Choline Chloride-Sesamol 1:3 Mixtures with Methanol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, 9, 12252–12261. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03809>.
- (144) Agieienko, V.; Buchner, R. Variation of Density, Viscosity, and Electrical Conductivity of the Deep Eutectic Solvent Reline, Composed of Choline Chloride and Urea at a Molar Ratio of 1:2, Mixed with Dimethylsulfoxide as a Cosolvent. *J. Chem. Eng. Data* **2020**, 65 (4), 1900–1910. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01105>.
- (145) Harifi-Mood, A. R.; Buchner, R. Density, Viscosity, and Conductivity of Choline Chloride + Ethylene Glycol as a Deep Eutectic Solvent and Its Binary Mixtures with Dimethyl Sulfoxide. *J. Mol. Liq.* **2017**, 225, 689–695. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.115>.
- (146) Tran, M. K.; Rodrigues, M. T. F.; Kato, K.; Babu, G.; Ajayan, P. M. Deep Eutectic Solvents for Cathode Recycling of Li-Ion Batteries. *Nat. Energy* **2019**, 4 (4), 339–345. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0368-4>.
- (147) Cui, Q.; Huang, X.; Dong, X.; Zhao, H.; Liu, X.; Zhang, X. Self-Healing Bimodal Sensors Based on Bioderived Polymerizable Deep Eutectic Solvent Ionic Elastomers. *Chem. Mater.* **2022**, 34, 10778–10788. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03105>.
- (148) García, G.; Aparicio, S.; Ullah, R.; Atilhan, M. Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications. *Energy and Fuels* **2015**, 29 (4), 2616–2644. <https://doi.org/10.1021/ef5028873>.
- (149) Kumar-Krishnan, S.; Prokhorov, E.; Arias De Fuentes, O.; Ramírez, M.; Bogdanchikova, N.; Sanchez, I. C.; Mota-Morales, J. D.; Luna-Bárcenas, G. Temperature-Induced Au Nanostructure Synthesis in a Nonaqueous Deep-Eutectic Solvent for High Performance Electrocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (31), 15869–15875. <https://doi.org/10.1039/c5ta02606g>.
- (150) Nam, N. N.; Do, H. D. K.; Trinh, K. T. L.; Lee, N. Y. Design Strategy and Application of Deep Eutectic Solvents for Green Synthesis of Nanomaterials. *Nanomaterials* **2023**, 13 (7). <https://doi.org/10.3390/nano13071164>.
- (151) Iqbal, J.; Shah, N. S.; Sayed, M.; Muhammad, N.; Rehman, S. ur; Khan, J. A.; Haq Khan, Z. U.; Howari, F. M.; Nazzal, Y.; Xavier, C.; Arshad, S.; Hussein, A.; Polychronopoulou, K. Deep Eutectic Solvent-Mediated Synthesis of Ceria Nanoparticles with the Enhanced Yield for Photocatalytic Degradation of Flumequine under UV-C. *J. Water Process Eng.* **2020**, 33 (September 2019), 101012. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101012>.
- (152) Wang, Q.; Dong, B.; Zhao, Y.; Huang, F.; Xie, J.; Cui, G.; Tang, B. Controllable Green Synthesis of Crassula Peforata-like TiO₂ with High Photocatalytic Activity Based on Deep Eutectic Solvent (DES). *Chem. Eng. J.* **2018**, 348, 811–819. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.020>.
- (153) Lee, D. W.; Jin, M. H.; Park, J. H.; Lee, Y. J.; Choi, Y. C.; Chan Park, J.; Chun, D. H. Alcohol and Water Free Synthesis of Mesoporous Silica Using Deep Eutectic Solvent as a Template and Solvent

- and Its Application as a Catalyst Support for Formic Acid Dehydrogenation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6 (9), 12241–12250. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02606>.
- (154) Zhang, C.; Zhang, B.; Li, Z.; Hao, J. Deep Eutectic Solvent-Mediated Hierarchically Structured Fe-Based Organic – Inorganic Hybrid Catalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Appl. energy Mater.* **2019**, 2, 3343–3351. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00197>.
 - (155) Joos, B.; Vranken, T.; Marchal, W.; Safari, M.; Bael, M. K. Van; Hardy, A. T. Eutectogels: A New Class of Solid Composite Electrolytes for Li/Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2018**, 30, 655–662. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03736>.
 - (156) Dokoochaki, M. H.; Mohammadpour, F.; Zolghadr, A. R. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Deep Eutectic Solvent Electrolytes : Insights from Experiment and Simulation. *joournal Phys. Chem. Curnal Phys. Chem. C* **2021**, 125, 15155–15165. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02704>.
 - (157) Dokoochaki, M. H.; Zolghadr, A. R.; Klein, A. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Electrolyte Solutions Containing Choline Chloride / Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent : Electrolyte Optimization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, 61, 11464–11473. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01324>.
 - (158) Liu, J.; Li, X.; Row, K. H. Development of Deep Eutectic Solvents for Sustainable Chemistry. *J. Mol. Liq.* **2022**, 362, 119654. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119654>.
 - (159) Yeh, Y. C.; Creran, B.; Rotello, V. M. Gold Nanoparticles: Preparation, Properties, and Applications in Bionanotechnology. *Nanoscale* **2012**, 4 (6), 1871–1880. <https://doi.org/10.1039/c1nr11188d>.
 - (160) Voliani, V. *Update on Gold Nanoparticles*, 1st ed.; Smithers Rapra, 2013; Vol. 44.
 - (161) Bai, X.; Wang, Y.; Song, Z.; Feng, Y.; Chen, Y.; Zhang, D.; Feng, L. The Basic Properties of Gold Nanoparticles and Their Applications in Tumor Diagnosis and Treatment. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21 (7). <https://doi.org/10.3390/ijms21072480>.
 - (162) Dykman, L. A.; Khlebtsov, N. G. Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advances and Prospects. *Acta Naturae* **2011**, 3 (2), 34–55. <https://doi.org/10.32607/20758251-2011-3-2-34-56>.
 - (163) López-Miranda, J. L.; Molina, G. A.; Esparza, R.; González-Reyna, M. A.; Silva, R.; Estévez, M. Green Synthesis of Homogeneous Gold Nanoparticles Using Sargassum Spp. Extracts and Their Enhanced Catalytic Activity for Organic Dyes. *Toxics* **2021**, 9 (11), 280. <https://doi.org/10.3390/toxics9110280>.
 - (164) Ansar, S. M.; Kitchens, C. L. Impact of Gold Nanoparticle Stabilizing Ligands on the Colloidal Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *ACS Catal.* **2016**, 6 (8), 5553–5560. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00635>.
 - (165) Alikhani, N.; Hekmati, M.; Karmakar, B.; Veisi, H. Green Synthesis of Gold Nanoparticles (Au NPs) Using Rosa Canina Fruit Extract and Evaluation of Its Catalytic Activity in the Degradation of Organic Dye Pollutants of Water. *Inorg. Chem. Commun.* **2022**, 139, 109351. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2022.109351>.
 - (166) Abid, N.; Muhammad, A.; Shujait, S.; Chaudhary, K.; Ikram, M.; Imran, M.; Haider, J.; Khan, M.; Khan, Q.; Maqbool, M. Synthesis of Nanomaterials Using Various Top-down and Bottom-up Approaches , Influencing Factors , Advantages , and Disadvantages : A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2022**, 300 (December 2021), 102597. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.
 - (167) Hu, X.; Zhang, Y.; Ding, T.; Liu, J.; Zhao, H. Multifunctional Gold Nanoparticles: A Novel Nanomaterial for Various Medical Applications and Biological Activities. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, 8 (August), 1–17. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00990>.
 - (168) Harish, K. K.; Venkatesh, N.; Bhowmik, H.; Kuila, A. Metallic Nanoparticle: A Review. *Biomed. J. Sci. Tech. Res.* **2018**, 4 (2), 3765–3775. <https://doi.org/10.26717/bjstr.2018.04.0001011>.
 - (169) López Téllez, G.; Morales Luckie, R. A.; Olea Mejía, O. F.; Sánchez Mendieta, V.; Trujillo Reyes, J.; Varela Guerrero, V.; Vilchis Nestor, A. R. *Nanoestructuras Metálicas*; 1er, Ed.; Editorial Reverté, S.A., 2013.
 - (170) Daruich De Souza, C.; Ribeiro Nogueira, B.; Rostelato, M. E. C. M. Review of the Methodologies Used in the Synthesis Gold Nanoparticles by Chemical Reduction. *J. Alloys Compd.* **2019**, 798, 714–740. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.153>.
 - (171) Polte, J.; Ahner, T. T.; Delissen, F.; Sokolov, S.; Emmerling, F.; Thünemann, A. F.; Kraehnert, R. Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled in Situ XANES and SAXS Evaluation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (4), 1296–1301. <https://doi.org/10.1021/ja906506j>.
 - (172) Kharisova, O. V.; Torres-Martínez, M.; Kharisov, B. I. *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, 1st ed.; Springer, 2021. <https://doi.org/>

10.1007/978-3-030-36268-3.

- (173) Motl, N. E.; Smith, A. F.; Desantis, C. J.; Skrabalak, S. E. Engineering Plasmonic Metal Colloids through Composition and Structural Design. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (11), 3823–3834. <https://doi.org/10.1039/c3cs60347d>.
- (174) Zahran, E. M.; Bedford, N. M.; Nguyen, M. A.; Chang, Y. J.; Guiton, B. S.; Naik, R. R.; Bachas, L. G.; Knecht, M. R. Light-Activated Tandem Catalysis Driven by Multicomponent Nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (1), 32–35. <https://doi.org/10.1021/ja410465s>.
- (175) Yu, Y.; He, T.; Guo, L.; Yang, Y.; Guo, L.; Tang, Y.; Cao, Y. Efficient Visible-Light Photocatalytic Degradation System Assisted by Conventional Pd Catalysis. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep09561>.
- (176) Costi, R.; Cohen, G.; Salant, A.; Rabani, E.; Banin, U. Electrostatic Force Microscopy Study of Single Au-CdSe Hybrid Nanodumbbells: Evidence for Light-Induced Charge Separation. *Nano Lett.* **2009**, 9 (5), 2031–2039. <https://doi.org/10.1021/nl900301v>.
- (177) Figuerola, A.; Fiore, A.; Di Corato, R.; Falqui, A.; Giannini, C.; Micotti, E.; Lascialfari, A.; Corti, M.; Cingolani, R.; Pellegrino, T.; Cozzoli, P. D.; Manna, L. One-Pot Synthesis and Characterization of Size-Controlled Bimagnetic FePt-Iron Oxide Heterodimer Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (4), 1477–1487. <https://doi.org/10.1021/ja078034v>.
- (178) Standridge, S. D.; Schatz, G. C.; Hupp, J. T. Distance Dependence of Plasmon-Enhanced Photocurrent in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (24), 8407–8409. <https://doi.org/10.1021/ja9022072>.
- (179) Sang, L.; Zhao, Y.; Burda, C. TiO₂ Nanoparticles as Functional Building Blocks. *Am. Chem. Soc.* **2014**, 114 (19), 9283–9318.
- (180) Becker, C. From Langmuir to Ertl: The “Nobel” History of the Surface Science Approach to Heterogeneous Catalysis. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*; Elsevier, 2018; pp 99–106. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13527-9>.
- (181) Ul-Hamid, A. Contrast Formation in the SEM. *A Beginners' Guid. to Scanning Electron Microsc.* **2018**, 77–128. https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7_3.
- (182) Zhang, T. Heterogeneous Catalytic Process for Wastewater Treatment. *Adv. Oxid. Process. - Appl. Trends, Prospect.* **2020**, 1–30. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90393>.
- (183) Wunder, S.; Lu, Y.; Albrecht, M.; Ballauff, M. Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction: Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring. *ACS Catal.* **2011**, 1 (8), 908–916. <https://doi.org/10.1021/cs200208a>.
- (184) Zhang, Q.; Jin, X.; Xu, Z.; Zhang, J.; Rendón, U. F.; Razzari, L.; Chaker, M.; Ma, D. Plasmonic Au-Loaded Hierarchical Hollow Porous TiO₂ Spheres: Synergistic Catalysts for Nitroaromatic Reduction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9 (18), 5317–5326. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02393>.
- (185) Ahmad, M.; Rehman, W.; Khan, M. M.; Qureshi, M. T.; Gul, A.; Haq, S.; Ullah, R.; Rab, A.; Menaa, F. Phyto-genic Fabrication of ZnO and Gold Decorated ZnO Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9 (1), 104725. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104725>.
- (186) Tzompantzi, F.; Piña, Y.; Mantilla, A.; Aguilar-Martínez, O.; Galindo-Hernández, F.; Bokhimi, X.; Barrera, A. Hydroxylated Sol-Gel Al₂O₃ as Photocatalyst for the Degradation of Phenolic Compounds in Presence of UV Light. *Catal. Today* **2014**, 220–222, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.027>.
- (187) Bi, X.; Du, G.; Kalam, A.; Sun, D.; Yu, Y.; Su, Q.; Xu, B.; Al-Sehemi, A. G. Tuning Oxygen Vacancy Content in TiO₂ Nanoparticles to Enhance the Photocatalytic Performance. *Chem. Eng. Sci.* **2021**, 234, 116440. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116440>.
- (188) Lin, H. Y.; Chen, Y. W. Low-Temperature CO Oxidation on Au/FexOy Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (13), 4569–4576. <https://doi.org/10.1021/ie0491488>.
- (189) Kumar, A.; Ramani, V. Strong Metal-Support Interactions Enhance the Activity and Durability of Platinum Supported on Tantalum-Modified Titanium Dioxide Electrocatalysts. *ACS Catalysis*. 2014, pp 1516–1525. <https://doi.org/10.1021/cs500116h>.
- (190) Dekker, A. J. *Solid State Physics*, 1st ed.; Red Globe Press London, 1957.
- (191) Settle, F. A. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, 1st ed.; Prentice-Hall, I., Ed.; 1997.
- (192) Flewitt, P. E. J.; Wild, R. K. *Physical Methods for Materials Characterization*, 2do ed.; Spicer, T., Ed.; Institute of Physics Publishing, 2003. [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(95\)80085-9](https://doi.org/10.1016/1044-5803(95)80085-9).

- (193) Turrel, G.; Corset, J. *Raman Microscopy Development And Applications*; Elsevier Ltd., 1996.
- (194) Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition*, 2nd ed.; Taylor & Francis Group, 2011.
- (195) Khan, S. A.; Khan, S. B.; Khan, L. U.; Farooq, A.; Akhtar, K.; Abdullah, A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization*; Springer Cham, 2018; pp 317–344. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2>.
- (196) Hübschen, G.; Altpeter, I.; Tschuncky, R.; Herrmann, H.-G. *Material Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*; Woodhead Publishing, 2016.
- (197) Goodhew, P. J.; Humphreys, J.; Beanland, R. *Electron Microscopy and Analysis*, 1st ed.; Taylor & Francis, 2001.
- (198) Shindo, D.; Oikawa, T. *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*, 2nd ed.; Springer, 2002.
- (199) Buschow, K. H. J.; Cahn, R. W.; Flemings, M. C.; Ilshner, B.; Kramer, E. J.; Mahajan, S. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1st ed.; Elsevier Ltd., 2001.
- (200) Ponce, A.; Mejía-Rosales, S.; José-Yacamán, M. Scanning Transmission Electron Microscopy Methods for the Analysis of Nanoparticles. In *Nanoparticles in Biology and Medicine*; Soloviev, M., Ed.; Springer, 12AD; Vol. 906, pp 453–471. <https://doi.org/10.29235/1818-9857-2022-11-78-83>.
- (201) Lindon, J. C.; Tranter, G. E.; Koppenaal, D. W. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3rd ed.; Elsevier Ltd., 2016.
- (202) Verma, H. R. *Atomic and Nuclear Analytical Methods*, 1st ed.; Springer, 2007.
- (203) Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, 1st ed.; John Wiley and Sons Inc, 2003; Vol. 21.
- (204) Telle, H. H.; Ureña, Á. G.; Donovan, R. J. *Laser Chemistry Spectroscopy, Dynamics and Applications*, 1st ed.; John Wiley and Sons, Ltd., 2016.
- (205) Robinson, K. A.; Robinson, J. F. *Analysis Instrumental*, 1ra ed.; Prentice-Hall Inc., 2000.
- (206) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de Análisis Instrumental*, 6ta ed.; González, S. C., Ed.; Cengage Learning, 2000.
- (207) Džimbeg-malčić, V.; Barbarić-mikočević, Ž.; Itrić, K. Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper (1). *Tech. Gaz.* **2011**, 18 (1), 117–124.
- (208) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9 (23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>.
- (209) Lowell, S.; Shields, J. E. *Powder Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Chapman and Hall Ltd, 1984. <https://doi.org/10.1115/1.3225796>.
- (210) Fagerlund, G. Determination of Specific Surface by the BET Method. *Matériaux Constr.* **1973**, 6 (3), 239–245. <https://doi.org/10.1007/BF02479039>.
- (211) Karmakar, S. Particle Size Distribution and Zeta Potential Based on Dynamic Light Scattering: Techniques to Characterize Stability and Surface Charge Distribution of Charged Colloids. In *Recent Trends in Materials Physics and Chemistry*; Studium Press, 2019; pp 117–159.
- (212) Pate, K.; Safier, P. Chemical Metrology Methods for CMP Quality. In *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*; Woodhead Publishing, 2016; pp 1–538. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100165-3.00012-7>.
- (213) Liu, D.; Lou, D.; Iqbal, A. N.; Orr, K. W. P.; Doherty, T. A. S.; Lu, Z.-H.; Stranks, S. D.; Zhang, W. Strain Analysis and Engineering in Halide Perovskite Photovoltaics. *Nat. Mater.* **2021**, 20, 1337–1346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41563-021-01097-x>.
- (214) Bandyopadhyay, R.; Selbo, J.; Amidon, G. E.; Hawley, M. Application of Powder X-Ray Diffraction in Studying the Compaction Behavior of Bulk Pharmaceutical Powders. *J. Pharm. Sci.* **2005**, 94 (11), 2520–2530. <https://doi.org/10.1002/jps.20415>.
- (215) Andrade, A. B.; Ferreira, N. S.; Valerio, M. E. G. Particle Size Effects on Structural and Optical Properties of BaF₂ Nanoparticles. *RSC Adv.* **2017**, 7 (43), 26839–26848. <https://doi.org/10.1039/c7ra01582h>.
- (216) El-Okri, M. M.; Salem, M. A.; Salim, M. S.; El-Okri, R. M.; Ashoush, M.; Talaat, H. M. Synthesis of Cobalt Ferrite Nano-Particles and Their Magnetic Characterization. *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, 323 (7), 920–926. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.069>.
- (217) Guzmán-Cruz, A.; Lourdes Ruiz-Peralta, M.; Pal, U.; Paraguay-Delgado, F.; Pal, M. Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles in a Deep Eutectic Solvent for High-Performance Photocatalysis: The Role of

- the Cosolvent. *ChemistrySelect* **2023**, *8* (13). <https://doi.org/10.1002/slct.202300185>.
- (218) Balachandran, U.; Eror, N. G. Raman Spectra of Titanium Dioxide. *J. Solid State Chem.* **1982**, *42* (3), 276–282. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8).
- (219) Dimitrievska, M.; Fairbrother, A.; Saucedo, E.; Pérez-Rodríguez, A.; Izquierdo-Roca, V. Influence of Compositionally Induced Defects on the Vibrational Properties of Device Grade Cu₂ZnSnSe₄ Absorbers for Kesterite Based Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (7). <https://doi.org/10.1063/1.4913262>.
- (220) Pal, M.; Pal, U.; Jiménez, J. M. G. Y.; Pérez-Rodríguez, F. Effects of Crystallization and Dopant Concentration on the Emission Behavior of TiO₂: Eu Nanophosphors. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 1–12. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-1>.
- (221) Zuo, J.; Xu, C.; Liu, Y.; Qian, Y. Crystallite Size Effects on the Raman Spectra of Mn₃O₄. *Nanostructured Mater.* **1998**, *10* (8), 1331–1335. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00002-1](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00002-1).
- (222) F. Arkawaz, A.; Abdullah B, A.; Mustafa Ha, S. Physical, Thermal and Structural Properties of 1 Choline Chloride: 2 Urea Based Ionic Liquids. *Singapore J. Sci. Res.* **2020**, *10* (4), 417–424. <https://doi.org/10.3923/sjsres.2020.417.424>.
- (223) Karar, Y.; Boudinar, S.; Kadri, A.; Leprêtre, J. C.; Benbrahim, N.; Chaînet, E. Ammonium Chloride Effects on Bismuth Electrodeposition in a Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent. *Electrochim. Acta* **2021**, *367*, 137481. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137481>.
- (224) Du, C.; Zhao, B.; Chen, X. B.; Birbilis, N.; Yang, H. Effect of Water Presence on Choline Chloride-2urea Ionic Liquid and Coating Platings from the Hydrated Ionic Liquid. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (July), 29225. <https://doi.org/10.1038/srep29225>.
- (225) Christensen, P. A.; Mashhadani, Z. T. A. W.; Md Ali, A. H. Bin; Carroll, M. A.; Martin, P. A. The Production of Methane, Acetone, “Cold” CO and Oxygenated Species from IsoPropyl Alcohol in a Non-Thermal Plasma: An In-Situ FTIR Study. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (17), 4273–4284. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b12297>.
- (226) Banik, S.; Melanthota, S. K.; Vannathan, A. A.; Mahato, K. K.; Mal, S. S.; Mazumder, N. Spectroscopic Methods for Assessment of Hand Sanitizers. *Chem. Pap.* **2022**, *76* (8), 4907–4918. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02208-x>.
- (227) Ashworth, C. R.; Matthews, R. P.; Welton, T.; Hunt, P. A. Doubly Ionic Hydrogen Bond Interactions within the Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (27), 18145–18160. <https://doi.org/10.1039/c6cp02815b>.
- (228) Alavi, S.; Takeya, S.; Ohmura, R.; Woo, T. K.; Ripmeester, J. A. Hydrogen-Bonding Alcohol-Water Interactions in Binary Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol+methane Structure II Clathrate Hydrates. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133* (7). <https://doi.org/10.1063/1.3469776>.
- (229) Choudhury, B.; Dey, M.; Choudhury, A. Defect Generation, d-d Transition, and Band Gap Reduction in Cu-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Int. Nano Lett.* **2013**, *3* (1), 2–9. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-25>.
- (230) Thommes, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie-Ingenieur-Technik* **2010**, *82* (7), 1059–1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>.
- (231) Kumar, V.; Singh, M.; Behera, K.; Pandey, S. Ionic Liquid Induced Removal of Rhodamine B from Water. *J. Mol. Liq.* **2020**, *319*, 114195. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114195>.
- (232) Al-Kahtani, A. A. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye in Wastewater Using Gelatin/CuS/PVA Nanocomposites under Solar Light Irradiation. *J. Biomater. Nanobiotechnol.* **2017**, *8* (01), 66–82. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2017.81005>.
- (233) Wang, Y.; Zhao, X.; Duan, L.; Wang, F.; Niu, H.; Guo, W.; Ali, A. Structure, Luminescence and Photocatalytic Activity of Mg-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Auto Combustion Method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *29*, 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.07.034>.
- (234) Trenczek-Zajac, A.; Synowiec, M.; Zakrzewska, K.; Zazakowny, K.; Kowalski, K.; Dziedzic, A.; Radecka, M. Scavenger-Supported Photocatalytic Evidence of an Extended Type I Electronic Structure of the TiO₂@Fe₂O₃ Interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (33), 38255–38269. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c06404>.
- (235) Ab Aziz, N. A.; Palaniandy, P.; Aziz, H. A.; Dahlan, I. Review of the Mechanism and Operational Factors Influencing the Degradation Process of Contaminants in Heterogenous Photocatalysis. *J. Chem. Res.* **2016**, *40* (11), 704–712. <https://doi.org/10.3184/174751916X14769685673665>.
- (236) Zhu, D.; Zhou, Q. Action and Mechanism of Semiconductor Photocatalysis on Degradation of Organic Pollutants in Water Treatment: A Review. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **2019**, *12*

- (September), 100255. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>.
- (237) Ajmal, A.; Majeed, I.; Malik, R. N.; Idriss, H.; Nadeem, M. A. Principles and Mechanisms of Photocatalytic Dye Degradation on TiO₂ Based Photocatalysts: A Comparative Overview. *RSC Adv.* **2014**, 4 (70), 37003–37026. <https://doi.org/10.1039/c4ra06658h>.
 - (238) Xie, R.; Fang, K.; Liu, Y.; Chen, W.; Fan, J.; Wang, X.; Ren, Y.; Song, Y. Z-Scheme In₂O₃/WO₃ Heterogeneous Photocatalysts with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity toward Degradation of Organic Dyes. *J. Mater. Sci.* **2020**, 55 (26), 11919–11937. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04863-5>.
 - (239) Cotto-Maldonado, M. Photocatalytic Degradation of Rhodamine-B Under UV-Visible Light Irradiation Using Different Nanostructured Catalysts. *Am. Chem. Sci. J.* **2013**, 3 (3), 178–202. <https://doi.org/10.9734/acsj/2013/2712>.
 - (240) Gu, S.; Chen, Y.; Yuan, X.; Wang, H.; Chen, X.; Liu, Y.; Jiang, Q.; Wu, Z.; Zeng, G. Facile Synthesis of CeO₂ Nanoparticle Sensitized CdS Nanorod Photocatalyst with Improved Visible-Light Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *RSC Adv.* **2015**, 5 (97), 79556–79564. <https://doi.org/10.1039/c5ra16114b>.
 - (241) Yu, K.; Yang, S.; He, H.; Sun, C.; Gu, C.; Ju, Y. Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and Mechanism. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113 (37), 10024–10032. <https://doi.org/10.1021/jp905173e>.
 - (242) Sun, C.; Jia, Y.; Yang, X. H.; Yang, H. G.; Yao, X.; Lu, G. Q.; Selloni, A.; Smith, S. C. Hydrogen Incorporation and Storage in Well-Defined Nanocrystals of Anatase Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (51), 25590–25594. <https://doi.org/10.1021/jp210472p>.
 - (243) Xiao, Q.; Wei, S.; Wang, W. W.; Jia, C. J. The Effect of Hydrogenated TiO₂ to the Au/TiO₂ Catalyst in Catalyzing CO Oxidation. *Langmuir* **2021**, 37 (11), 3270–3280. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03167>.
 - (244) Jiang, D.; Zhou, Y.; Zhang, Q.; Song, Q.; Zhou, C.; Shi, X.; Li, D. Synergistic Integration of AuCu Co-Catalyst with Oxygen Vacancies on TiO₂ for Efficient Photocatalytic Conversion of CO₂ to CH₄. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13 (39), 46772–46782. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14371>.
 - (245) Tian, F.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Pan, C. Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (13), 7515–7519. <https://doi.org/10.1021/jp301256h>.
 - (246) Gohari, G.; Mohammadi, A.; Akbari, A.; Panahirad, S.; Dadpour, M. R.; Fotopoulos, V.; Kimura, S. Titanium Dioxide Nanoparticles (TiO₂ NPs) Promote Growth and Ameliorate Salinity Stress Effects on Essential Oil Profile and Biochemical Attributes of *Dracocephalum Moldavica*. *Sci. Rep.* **2020**, 10 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57794-1>.
 - (247) Zeng, B.; Wang, S.; Xiao, Y.; Zeng, G.; Zhang, X.; Li, R.; Li, C. Surface Phosphate Functionalization for Boosting Plasmon-Induced Water Oxidation on Au/TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126 (11), 5167–5174. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00206>.
 - (248) Bakr, E. A.; El-Attar, H. G.; Salem, M. A. Colloidal Ag@Pd Core–Shell Nanoparticles Showing Fast Catalytic Eradication of Dyes from Water and Excellent Antimicrobial Behavior. *Res. Chem. Intermed.* **2019**, 45 (3), 1509–1526. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3679-3>.
 - (249) Thottoli, A. K.; Unni, A. K. A. Effect of Trisodium Citrate Concentration on the Particle Growth of ZnS Nanoparticles. *J. Nanostructure Chem.* **2013**, 3 (1), 1. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-56>.
 - (250) Shi, H.; Zhang, S.; Zhu, X.; Liu, Y.; Wang, T.; Jiang, T.; Zhang, G.; Duan, H. Uniform Gold-Nanoparticle-Decorated {001}-Faceted Anatase TiO₂ Nanosheets for Enhanced Solar-Light Photocatalytic Reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (42), 36907–36916. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12470>.
 - (251) Secundino-Sánchez, O.; Diaz-Reyes, J.; Sánchez-Ramírez, J. F.; Jiménez-Pérez, J. L. Structural and Optical Characterization of the Crystalline Phase Transformation of Electrospinning TiO₂ Nanofibres by High Temperatures Annealing. *Rev. Mex. Fis.* **2019**, 65 (5), 459–467. <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.65.459>.
 - (252) Rahulan, K. M.; Ganesan, S.; Aruna, P. Synthesis and Optical Limiting Studies of Au-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, 2 (2). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/2/025012>.
 - (253) Wang, R.; Zhang, J.; Zhu, Y.; Chai, Z.; An, Z.; Shu, X.; Song, H.; Xiang, X.; He, J. Selective Photocatalytic Activation of Ethanol C-H and O-H Bonds over Multi-Au@SiO₂/TiO₂: Role of Catalyst Surface Structure and Reaction Kinetics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14 (2), 2848–2859.

- <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20514>.
- (254) Jakob, M.; Levanon, H.; Kamat, P. V. Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level. *Nano Lett.* **2003**, 3 (3), 353–358. <https://doi.org/10.1021/nl0340071>.
 - (255) Shiraishi, Y.; Yasumoto, N.; Imai, J.; Sakamoto, H.; Tanaka, S.; Ichikawa, S.; Ohtani, B.; Hirai, T. Quantum Tunneling Injection of Hot Electrons in Au/TiO₂ Plasmonic Photocatalysts. *Nanoscale* **2017**, 9 (24), 8349–8361. <https://doi.org/10.1039/c7nr02310c>.
 - (256) Liao, Y.; Song, J.; Si, Y.; Yu, J.; Ding, B. Superelastic and Photothermal RGO/Zr-Doped TiO₂Nanofibrous Aerogels Enable the Rapid Decomposition of Chemical Warfare Agents. *Nano Lett.* **2022**, 22 (11), 4368–4375. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00776>.
 - (257) Khalil, M.; Anggraeni, E. S.; Ivandini, T. A.; Budianto, E. Exposing TiO₂ (001) Crystal Facet in Nano Au-TiO₂ Heterostructures for Enhanced Photodegradation of Methylene Blue. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 487 (April), 1376–1384. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.232>.
 - (258) Ren, C.-J.; Wang, G.-P.; Chen, Y.-C.; Chen, Y.-Q. Degradation of Benzene on Zr-Doped TiO₂ Photocatalysts with a Bimodal Pore Size Distribution. *Rare Met.* **2014**, 33 (6), 714–722. <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0326-z>.
 - (259) Ma, C.; Pang, G.; He, G.; Li, Y.; He, C.; Hao, Z. Layered Sphere-Shaped TiO₂ Capped with Gold Nanoparticles on Structural Defects and Their Catalysis of Formaldehyde Oxidation. *J. Environ. Sci. (China)* **2016**, 39, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.004>.
 - (260) Li, N.; Wang, B.; Si, Y.; Xue, F.; Zhou, J.; Lu, Y.; Liu, M. Toward High-Value Hydrocarbon Generation by Photocatalytic Reduction of CO₂ in Water Vapor. *ACS Catal.* **2019**, 9 (6), 5590–5602. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00223>.
 - (261) Kruse, N.; Chenakin, S. XPS Characterization of Au/TiO₂ Catalysts: Binding Energy Assessment and Irradiation Effects. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 391 (1–2), 367–376. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.039>.
 - (262) Chenakin, S.; Kruse, N. Combining XPS and ToF-SIMS for Assessing the CO Oxidation Activity of Au/TiO₂ Catalysts. *J. Catal.* **2018**, 358, 224–236. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.12.010>.
 - (263) Ismail, A. A.; Hakki, A.; Bahnmann, D. W. Mesosstructure Au/TiO₂ Nanocomposites for Highly Efficient Catalytic Reduction of p-Nitrophenol. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, 358, 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.03.009>.
 - (264) Hao, Y.; Shao, X.; Li, B.; Hu, L.; Wang, T. Mesoporous TiO₂ Nanofibers with Controllable Au Loadings for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, 40, 621–630. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.026>.
 - (265) Strachan, J.; Barnett, C.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. 4-Nitrophenol Reduction: Probing the Putative Mechanism of the Model Reaction. *ACS Catal.* **2020**, 10 (10), 5516–5521. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00725>.
 - (266) Baruah, B.; Gabriel, G. J.; Akbashev, M. J.; Booher, M. E. Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Stabilized by Cationic Polynorbornenes and Their Catalytic Activity in 4-Nitrophenol Reduction. *Langmuir* **2013**, 29 (13), 4225–4234. <https://doi.org/10.1021/la305068p>.
 - (267) Wang, N.; Wang, F.; Pan, F.; Yu, S.; Pan, D. Highly Efficient Silver Catalyst Supported by a Spherical Covalent Organic Framework for the Continuous Reduction of 4-Nitrophenol. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13 (2), 3209–3220. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c20444>.
 - (268) Yao, Q.; Lu, Z. H.; Zhang, Z.; Chen, X.; Lan, Y. One-Pot Synthesis of Core-Shell Cu@SiO₂ Nanospheres and Their Catalysis for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane and Hydrazine Borane. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 7597. <https://doi.org/10.1038/srep07597>.
 - (269) Liang, Y.; Ouyang, J.; Wang, H.; Wang, W.; Chui, P.; Sun, K. Synthesis and Characterization of Core-Shell Structured SiO₂@YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺ Microspheres. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258 (8), 3689–3694. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.006>.
 - (270) Peña-Flores, J. Efecto de La Luz Sobre La Humectabilidad de Partículas Ensambladas de SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2020.
 - (271) Neuville, D. R.; Cicconi, M. R.; Blanc, W.; Lancry, M. Structural Characterization and Molecular Dynamics Simulations of Melt, Glass and Glass Fibers. In *Fiberglass Science and Technology*; Springer, 2021; pp 89–216. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-72200-5>.
 - (272) Pasquarello, A.; Car, R. Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80 (23), 5145–5147. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.5145>.

- (273) Malinovsky, V. K.; Novikov, V. N.; Surovtsev, N. V.; Shebanin, A. P. Investigation of Amorphous States of SiO₂ by Raman Scattering Spectroscopy. *Phys. Solid State* **2000**, 42 (1), 65–71. <https://doi.org/10.1134/1.1131169>.
- (274) Vaccaro, G.; Agnello, S.; Buscarino, G.; Gelardi, F. M. Thermally Induced Structural Modification of Silica Nanoparticles Investigated by Raman and Infrared Absorption Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (33), 13991–13997. <https://doi.org/10.1021/jp103565a>.
- (275) Khokhar, V.; Dhingra, D.; Pandey, S. Effect of Temperature and Composition on Density and Dynamic Viscosity of (Lanthanide Metal Salts + Urea) Deep Eutectic Solvents. *J. Mol. Liq.* **2022**, 360, 119396. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119396>.
- (276) Jiang, D.; Zhou, Y.; Zhang, Q.; Song, Q.; Zhou, C.; Shi, X.; Li, D. Synergistic Integration of AuCu Co-Catalyst with Oxygen Vacancies on TiO₂ for Efficient Photocatalytic Conversion of CO₂ to CH₄. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13 (39), 46772–46782. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14371>.
- (277) Ramalla, I.; Gupta, R. K.; Bansal, K. Effect on Superhydrophobic Surfaces on Electrical Porcelain Insulator, Improved Technique at Polluted Areas for Longer Life and Reliability. *Int. J. Eng. Technol.* **2015**, 4 (4), 509. <https://doi.org/10.14419/ijet.v4i4.5405>.
- (278) Saravanan, S.; Dubey, R. S. Synthesis of SiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Method and Their Optical and Structural Properties. *Rom. J. Inf. Sci. Technol.* **2020**, 23 (1), 105–112.
- (279) Feifel, S. C.; Lisdat, F. Silica Nanoparticles for the Layer-by-Layer Assembly of Fully Electro-Active Cytochrome c Multilayers. *J. Nanobiotechnology* **2011**, 9, 1–12. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-9-59>.
- (280) Chen, X.; Jiang, J.; Yan, F.; Tian, S.; Li, K. A Novel Low Temperature Vapor Phase Hydrolysis Method for the Production of Nano-Structured Silica Materials Using Silicon Tetrachloride. *RSC Adv.* **2014**, 4 (17), 8703–8710. <https://doi.org/10.1039/c3ra47018k>.
- (281) Khosroshahi, M. E.; Nourbakhsh, M. S.; Ghazanfari, L. Synthesis and Biomedical Application of SiO₂/Au Nanofluid Based on Laser-Induced Surface Plasmon Resonance Thermal Effect. *J. Mod. Phys.* **2011**, 02 (09), 944–953. <https://doi.org/10.4236/jmp.2011.29112>.
- (282) Basu, S. *Cristalline Silicon Properties and Uses*, 1st ed.; IntechOpen, 2011. <https://doi.org/10.5772/22607>.
- (283) Azarshin, S.; Moghadasi, J.; A Aboosadi, Z. Surface Functionalization of Silica Nanoparticles to Improve the Performance of Water Flooding in Oil Wet Reservoirs. *Energy Explor. Exploit.* **2017**, 35 (6), 685–697. <https://doi.org/10.1177/0144598717716281>.
- (284) Kord, B.; Ghalehno, M. D.; Movahedi, F. Effect of Surface Functionalization of SiO₂ Nanoparticles on the Dynamic Mechanical, Thermal and Fire Properties of Wheat Straw/LDPE Composites. *J. Polym. Environ.* **2020**, 28 (1), 304–316. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01576-y>.
- (285) Rachmat, D.; Syarifah, R.; Paramudita, I.; Fadhillah, N.; Haekal, M. H.; Wahyuono, R. A.; Hidayat, R.; Zakaria, R.; Suendo, V.; Risanti, D. D. Au-Doped Mesoporous SiO₂ Scattering Layer Enhances Light Harvesting in Quasi Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.* **2021**, No. xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.07.007>.
- (286) Tumurbaatar, O.; Lazaro, H.; Popova, M.; Mitova, V.; Shestakova, P.; Koseva, N. CO₂ Adsorption on the N-and P-Modified Mesoporous Silicas. *Nanomaterials* **2022**, 12, 1224–1243. <https://doi.org/10.3390/nano12071224>.

Participación en eventos

1. "Green fabrication of Au nanoparticles incorporated on mesoporous TiO₂ (TiO₂/Au NPs) for catalytic reduction of 4-nitrophenol", M.C. Andrés Guzmán Cruz, Dr. Siva Kumar Krishnan, Dra. Mou Pal, "XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum", San Luis Potosí, S.L.P. México (2019).
2. "Deep eutectic mediated synthesis of TiO₂ nanostructures: Effect of co-solvent on microstructural and optical properties", M.C. Andrés Guzmán Cruz, Dr. Umapada Pal, Dr. Siva Kumar Krishnan, Dr. Francisco Paraguay-Delgado, Dra. Mou Pal, XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum", Zacatecas, Zac. México (2021).
3. "Effect of reducing agent concentration and functionalization time on structural properties of Au/TiO₂ nanocomposites", M.C. Andres Guzman Cruz, Dr. Siva Kumar Krishnan, Dr. Francisco Paraguay, Dra. Mou Pal, "XXIX International Materials Research Congress", Cancún, Q. Roo., México (2021).
4. "Síntesis de compósitos mesoporosos de Au/SiO₂ y Au/TiO₂ utilizando solvente eutéctico para aplicaciones en catálisis", M.C. Andrés Guzmán Cruz, Dr. Siva Kumar Krishnan, Dra. Mou Pal, "Simposio estudiantil de posgrado en ciencia de materiales BUAP", Puebla, Pue., México (2021).
5. "Green synthesis of SiO₂ incorporated with gold nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol", M.C. Andrés Guzmán Cruz, Dr. Siva Kumar Krishnan, Dr. Francisco Paraguay-Delgado, Dra. Mou Pal, "XXX International Materials Research Congress", Cancún, Q. Roo., México (2022).
6. "Síntesis verde de NPs de TiO₂ y el efecto de propanol como cosolvente en sus propiedades físicas y fotocatalíticas", M.C. Andrés Guzmán Cruz, Reunión Anual de Cuerpo Académico "Materiales Avanzados", Puebla, Pue., México (2021).

Publicaciones

1. Andrés Guzmán-Cruz, F. Paraguay-Delgado, Mou Pal, “An Environmentally Friendly Approach for the Synthesis of Au Nanoparticles Supported Mesoporous Silica for Catalytic Applications”, *Molecular Science and Application*, Volume 8, pp 76 – 82, (2022).
2. Andrés Guzmán-Cruz, Ma. Lourdes Ruiz-Peralta, Umapada Pal, F. Paraguay-Delgado, Mou Pal, “Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles in a Deep Eutectic Solvent for High-Performance Photocatalysis: The Role of the Cosolvent”, *ChemistrySelect*, Volume 8, e202300185, (2023).
3. Andrés Guzmán-Cruz, Siva Kumar Krishnan, F. Paraguay-Delgado, U. Pal, Milton Vázquez-Lepe, Mou Pal, “A Cleaner Approach for Controllable Synthesis of Au/TiO₂ Nanocomposite as an Efficient Catalyst for 4-Nitrophenol Reduction”, Se envió la version revisada a la revista *ChemistrySelect* y se encuentra en revisión.