

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

---



Fabricación de nanocomposito plasmónico  $Au/CeO_2$  y su caracterización  
morfológica y estructural

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADA EN FÍSICA APLICADA**

Autor:

Margarita María Dolores

Dirigida por:

Dr. Umapada Pal

Dra. Patricia Mendoza Méndez

Puebla Pue.

Marzo 2022

---

---

**Título:** Fabricación de nanocomposito plasmónico  $Au/CeO_2$  y su caracterización morfológica y estructural

**Estudiante:** MARGARITA MARÍA DOLORES

COMITÉ

---

Doctora Claudia Oliva Mendoza  
Barrera  
Presidente

---

Doctor Abraham Nehemías Meza  
Rocha  
Secretario

---

Doctor Omar Soriano Romero  
Vocal

---

Doctor Roberto Ramírez Sánchez  
Suplente

---

Dr. Umapada Pal  
Asesor

---

Dra. Patricia Mendoza Méndez  
Asesor



## Índice general

	XI
<b>Resumen</b>	<b>XIII</b>
<b>Introducción</b>	<b>XV</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>1</b>
1.1. Semiconductores . . . . .	1
1.2. Tipos de semiconductores . . . . .	3
1.2.1. Semiconductores intrínsecos . . . . .	3
1.2.2. Semiconductores extrínsecos . . . . .	3
1.3. Nanopartículas y nanocompositos . . . . .	5
1.4. Propiedades del óxido de cerio . . . . .	6
1.5. Método hidrotermal . . . . .	7
1.6. Síntesis de nanocomposito <i>Au/CeO<sub>2</sub></i> . . . . .	8
<b>2. Síntesis de nanocompositos <i>Au/CeO<sub>2</sub></i></b>	<b>11</b>
2.1. Síntesis de nanopartículas de <i>CeO<sub>2</sub></i> . . . . .	11
2.2. Síntesis de nanocompositos de <i>Au/CeO<sub>2</sub></i> . . . . .	12
<b>3. Técnicas de caracterización</b>	<b>15</b>
3.1. Difracción de rayos X . . . . .	15
3.2. Método de difracción en polvos . . . . .	17
3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS) . .	18
3.4. Espectroscopía de absorción UV-Vis . . . . .	20
3.5. Espectroscopía Raman . . . . .	24

<b>4. Resultados y discusiones</b>	<b>27</b>
4.1. Caracterización SEM de los nanocompositos $Au/CeO_2$ . . . . .	27
4.2. Caracterización EDS de los nanocompositos $Au/CeO_2$ . . . . .	30
4.3. Caracterización de los nanocompositos $Au/CeO_2$ por espectroscopía Raman. . . . .	32
4.4. Caracterización estructural de los nanocompositos $Au/CeO_2$ por difracción de rayos X. . . . .	35
4.5. Caracterización óptica de los nanocompositos $Au/CeO_2$ por espectroscopía de absorción <i>UV – Vis.</i> . . . . .	38
<b>5. Conclusiones</b>	<b>43</b>

## Índice de figuras

1.1. Representación esquemática de las bandas de energía de un conductor, semiconductor y aislante. . . . .	2
1.2. Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor intrínseco (a) al cero absoluto y (b) a temperatura ambiente. . . . .	2
1.3. Representación esquemática de un semiconductor tipo p. . . . .	4
1.4. Representación esquemática de un semiconductor tipo n. . . . .	4
1.5. Representación esquemática de la estructura tipo fluorita del $CeO_2$ . . . . .	6
1.6. Representación esquemática de una estructura tipo Schottky formado por la unión de un metal y un semiconductor [14]. . . . .	9
1.7. Representación esquemática del proceso de recombinación de huecos-electrones fotogenera- dos en una interface metal-semiconductor [15]. . . . .	9
2.1. Imágenes de la solución precursora y diferentes partes de la autoclave utilizado para síntesis hidrotermal de las nanopartículas de $CeO_2$ . . . . .	12
2.2. Horno de microondas comercial (L&G, 400 W) utilizado para depositar NPs de Au sobre la superficie de las NPs de $CeO_2$ . . . . .	13
2.3. Fotografía óptica de las nanoestructuras de $CeO_2$ , 0.25% $Au/CeO_2$ y 0.50% $Au/CeO_2$ sinte- tizadas. . . . .	13
3.1. Representación esquemática de difracción de rayos X en cristales (condición de Bragg) [19]. . . . .	15
3.2. Representación esquemática del cambio de fase de las ondas el cual produce interferencia constructiva (figura de la izquierda) o destructiva (figura de la derecha) [21]. . . . .	16
3.3. Representación esquemática del sistema de un difractómetro [19]. . . . .	17
3.4. Representación esquemática de la configuración de un microscopio electrónico de barrido [23].	19
3.5. Representación esquemática de un monocromador [26]. . . . .	21
3.6. Representación de una capa plano-paralela [26]. . . . .	21

3.7. Representación esquemática de transiciones electrónicas en semiconductor: (a) transición directa y (b) transición indirecta [27]. . . . .	23
3.8. Representación esquemática del espectro de dispersión Raman. . . . .	24
3.9. Representación esquemática del espectro de dispersión Raman. . . . .	25
4.1. Imágenes SEM correspondientes a a) y b) $CeO_2$ , c) y d) 0.25% $Au/CeO_2$ y e) y f) 0.50% $Au/CeO_2$ . . . . .	28
4.2. Histogramas de distribución de largo y ancho de los nanorodillos de las muestras de $CeO_2$ y los nanocompositos $Au/CeO_2$ . . . . .	29
4.3. Espectro EDS típico de la muestra de $CeO_2$ . . . . .	31
4.4. Espectro EDS típico de la muestra de 0.25% $Au/CeO_2$ . . . . .	31
4.5. Espectro EDS típico de la muestra de 0.50% $Au/CeO_2$ . . . . .	32
4.6. Espectros Raman de las nanopartículas de $CeO_2$ y de nanocompositos de $Au/CeO_2$ . . . . .	33
4.7. Espectro Raman de la muestra de $CeO_2$ . . . . .	34
4.8. Espectro Raman de la muestra de 0.25% $Au/CeO_2$ . . . . .	34
4.9. Espectro Raman de la muestra de 0.50% $Au/CeO_2$ . . . . .	35
4.10. Patrones de difracción de rayos X de nanocompositos $Au/CeO_2$ . . . . .	36
4.11. Patrón de difracción de la muestra de $CeO_2$ . . . . .	37
4.12. Patrón de difracción de la muestra de 0.25% $Au/CeO_2$ . . . . .	37
4.13. Patrón de difracción de la muestra de 0.50% $Au/CeO_2$ . . . . .	38
4.14. Gráfica de $(F(R)hv)^2$ en función de la energía de la muestra de $CeO_2$ . . . . .	39
4.15. Gráfica de $(F(R)hv)^2$ en función de la energía de la muestra de 0.25% $Au/CeO_2$ . . . . .	40
4.16. Gráfica de $(F(R)hv)^2$ en función de la energía de la muestra de 0.50% $Au/CeO_2$ . . . . .	40
4.17. Espectros de reflectancia difusa de los nanocompositos $Au/CeO_2$ con sus diferentes porcentajes en peso de $Au$ . . . . .	41
4.18. Espectros de absorbancia de los nanocompositos $Au/CeO_2$ con sus diferentes porcentajes en peso de $Au$ . . . . .	41



## Índice de tablas

1.1. Propiedades más comunes del óxido de cerio. . . . .	7
4.1. Valores medianos de ancho y largo de las muestras de los nanocompositos $Au/CeO_2$ . . . . .	29
4.2. Porcentaje atómico de los elementos constituyentes en las muestras del nanocomposito $Au/CeO_2$ . . . . .	30
4.3. Tamaño promedio de granos estimado en las muestras $Au/CeO_2$ utilizando la ecuación de Debye-Scherrer. . . . .	38



## **Agradecimientos**

Expreso mi más sincero agradecimiento al Dr. Umapada Pal, por sus exhaustivas revisiones, consejos y enseñanzas que favorecieron en gran medida esta tesis, además de las reuniones donde aprendí muchísimo.

Agradezco a la Dra. Patricia Mendoza Méndez, quien además de aportar su conocimiento para que esta tesis fuera posible, me ha ayudado emocional y académicamente en los momentos más difíciles de esta etapa.

Agradezco a los integrantes del grupo de investigación del Dr. Umapada Pal por tan amena convivencia y por todo su apoyo dentro y fuera del laboratorio, un agradecimiento especial al Maestro Francisco Cancino Gordillo por apoyarme con las dudas que me surgieron durante el desarrollo de la tesis.

A mi padre, gracias a su esfuerzo durante todos estos años me fue posible cumplir este sueño, donde quiera que se encuentre esto no hubiera sido posible sin él; a mi madre muchas gracias por su amor, apoyo y comprensión, que día a día me ha ayudado a sobrellevar los momentos más difíciles y a disfrutar de los mejores; a mis hermanas y cuñados que caminaron junto a mí en todo momento, siempre fueron inspiración, apoyo y fortaleza. A mi abuelita Estefania porque siempre me ofreció su amor incondicional, por ser como mi segunda madre y por siempre darme su apoyo.

Agradezco a mi amiga Abi Eumaña por todo su apoyo en estos años, a Fernando Téllez por apoyarme y siempre animarme a continuar hasta concluir la carrera, a todos mis amigos y amigas de la facultad de ciencias físico matemáticas (Vicky, Ceci, Lupita, Iyari, Ricardo, Nadia, Joselyn, Evelyn, Belen, Lolita.), gracias por estar ahí. A mi madrina Margarita Díaz por siempre darme consejos y recordarme que si se quiere se puede, gracias por todo su cariño y apoyo. Un agradecimiento especial a Andrés Alfonso Saavedra por su acompañamiento, cariño y apoyo incondicional en estos años, los consejos y los ánimos que me dió ayudaron a culminar este trabajo, gracias por estar en los momentos más difíciles, por no abandonarme y siempre ayudar a levantarme.

Agradezco al CONACyT por el apoyo brindado (por medio del proyecto CB-A1-S-26720 y la beca de ayudantía al Investigador Nacional Nivel-III) para desarrollar este proyecto de investigación.



*A mis padres, quienes son el motor de mi vida.*



## Resumen

El método hidrotermal ha sido empleado con éxito en la obtención de nanoestructuras de óxido de cerio ( $CeO_2$ ), debido a que es una ruta de síntesis sencilla y con opción de controlar la morfología y tamaño de los productos finales. Además, en los últimos años las nanoestructuras de  $CeO_2$  han atraído gran interés por sus propiedades ópticas y electrónicas.

En esta tesis se sintetizaron nanopartículas (NPs) de  $CeO_2$  por el método hidrotermal, utilizando urea ( $CO(NH_2)_2$ ) e hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) como aditivo y agente controlador del pH respectivamente; y se crecieron nanopartículas de oro sobre sus superficies ( $Au/CeO_2$ ) por el método de reducción de iones de oro asistida por microondas. Este procedimiento nos permitió obtener estructuras nanométricas del nanocomposito  $Au/CeO_2$  en fase cúbica, que podrán tener aportaciones en las áreas de catálisis y fotocatalisis.

Las nanoestructuras finales fueron caracterizadas para determinar su morfología y composición por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés scanning electron microscope), las fases de dichas nanoestructuras se identificaron por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés X-ray diffraction), se determinó el ancho de banda, así como el estudio de la resonancia de plasmón superficial en los nanocompositos de  $Au/CeO_2$  mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés diffuse reflectance spectroscopy UV-Vis) y espectroscopía Raman. La finalidad de este procedimiento es verificar la resonancia plasmónica y el mejoramiento de la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras compositas ( $Au/CeO_2$ ). Este trabajo aporta importantes conocimientos al área de materiales en la obtención de nanoestructuras de óxido de cerio  $Au/CeO_2$  para futuras aplicaciones en catálisis y fotocatalisis.





## Introducción

Recientemente el avance de las técnicas de síntesis y caracterización de materiales a escala nanométrica ha incrementado así como el número de sus posibles aplicaciones en diversas áreas. La aplicación de las nanopartículas en catálisis tiene gran importancia ya que permite, por ejemplo, aumentar el área superficial específica de los materiales, mejorando así el desempeño general del proceso catalítico [1]. Inspirado por estos hechos, en el presente trabajo sintetizamos y caracterizamos nanoestructuras de  $CeO_2$  con diferentes contenidos de Au, para sus futuras aplicaciones en catálisis y fotocatalisis.

Dentro de los materiales empleados en aplicaciones en catálisis tales como el óxido de Silicio ( $SiO_2$ ), óxido de zinc ( $ZnO$ ), el óxido de cerio ha cobrado gran interés en los últimos años por algunas de sus características. Por ejemplo a escala nanométrica mantiene la estructura de la fluorita con vacantes de oxígeno y una combinación de iones de cerio en estados de oxidación 3+ y 4+ en su superficie. Debido a su tamaño nanométrico, las NPs de cerio tienen una amplia área superficial específica que expone para adsorber un mayor número de moléculas en su superficie. Además, la incorporación de NPs de oro en la superficie de las nanoestructuras de  $CeO_2$  genera estructuras tipo Schottky, lo cual ayuda a evitar la recombinación de par electrón-hueco [2].

La fabricación de nanocompuestos de  $CeO_2$  con incorporación de nanopartículas plasmónicas como oro (Au), mejora la capacidad de absorción dentro del rango de la luz visible en todo el material, debido a su fuerte resonancia de plasmones superficiales, la cual fue monitoreada con espectroscopía UV-Vis y así comprobar si el valor de la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ), la absorbancia y la reflectancia son óptimas para futuras aplicaciones en fotocatalisis, así como en el área de materiales [3].

El contenido de esta tesis está organizado de la siguiente manera: en el capítulo 1 se presenta un panorama general sobre los conceptos básicos, características y propiedades del  $CeO_2$ , así como de los métodos empleados para su síntesis. En el capítulo 2 se desglosa la información sobre la metodología e instrumentación utilizada en la síntesis del nanocomposito  $Au/CeO_2$ . En el capítulo 3, se presentan los detalles de la caracterización de las nanoestructuras; y por último en el capítulo 4, se discuten los resultados obtenidos, destacando

sus futuras aplicaciones y aportaciones en el área de materiales. Finalmente, y no menos importante se incluyen las conclusiones de este trabajo de tesis, así como una breve introducción a las perspectivas y trabajo a futuro.

## Capítulo 1

### Antecedentes

En este capítulo se explican brevemente algunos conceptos básicos, características y propiedades físicas del  $CeO_2$ , así como la síntesis hidrotérmica y el método de reducción asistido por microondas, con la finalidad de proveer información básica del material y adentrarse en aquellas características que son importantes en su proceso de crecimiento.

### 1.1. Semiconductores

Los materiales se clasifican por sus propiedades térmicas, magnéticas, ópticas, eléctricas, entre otras. Con base en sus propiedades eléctricas se clasifican los materiales como metales, semiconductores y aislantes. Los metales se caracterizan por tener una conductividad eléctrica muy alta, es decir mayor a  $10^4 \Omega^{-1}cm^{-1}$ , la de los semiconductores es intermedia, varía entre  $10^4$  y  $10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$ , y la de los aislantes es menor que  $10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$ . Por lo anterior, los semiconductores son especiales al no ser considerados ni aislantes, ni conductores, además de distinguirse por sus propiedades ópticas y eléctricas.

En la Fig. 1.1 se representa esquemáticamente las bandas de energía de conductores, aislantes y semiconductores. De acuerdo a la teoría de bandas, los materiales conductores son aquellos cuyas bandas de valencia y bandas de conducción se encuentran muy próximas entre sí, al grado de que, en algunos casos, éstas se encuentran sobrepuestas. Los materiales aislantes tienen una barrera de energía mayor a 6.0 eV, por lo cual no se puede promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Los materiales semiconductores se encuentran entre los materiales conductores y los aislantes, por lo que la barrera de energía es menor que la de los aislantes y mayor que la de los conductores [4].

Las propiedades de los semiconductores pueden afectarse por la temperatura, el campo eléctrico, la radiación, etc., siendo materiales cuya conductividad eléctrica varía entre unos cuantos ordenes de magnitud

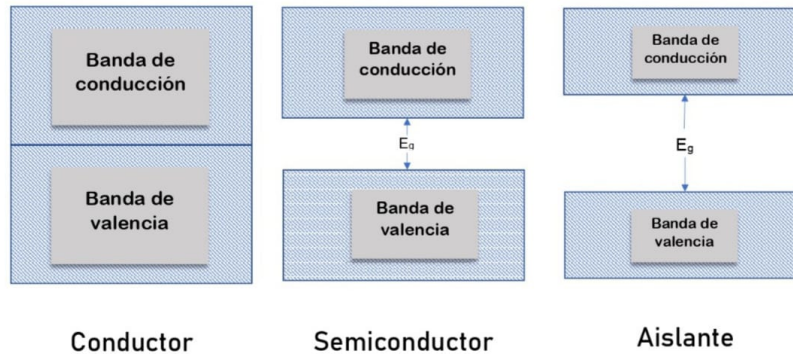


Figura 1.1: Representación esquemática de las bandas de energía de un conductor, semiconductor y aislante.

con la aplicación de un campo eléctrico o con la adición de pequeñas concentraciones de impurezas. Los semiconductores son generalmente distintos de otros materiales por el hecho de que los átomos que forman el compuesto están unidos comúnmente por enlaces covalentes, muy fuertes entre sus vecinos más cercanos.

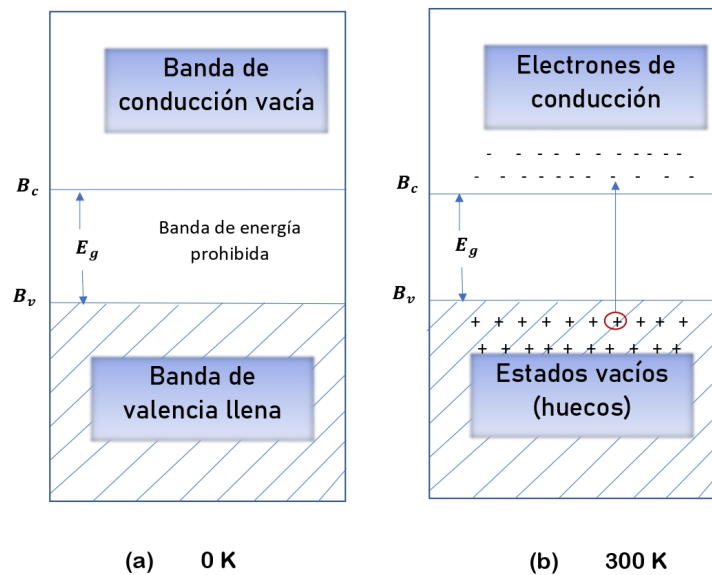


Figura 1.2: Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor intrínseco (a) al cero absoluto y (b) a temperatura ambiente.

En la Fig. 1.2 se presenta el diagrama esquemático de las bandas de energía de un semiconductor, en la cual se muestran la banda de valencia, la banda de conducción y la brecha de energía prohibida. En el cero

absoluto el semiconductor se comporta como un aislante, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir suficiente energía para excitarse a través de la banda prohibida y pasar a la banda de conducción formando huecos en la banda de valencia [5]. Los estados vacíos también pueden contribuir a la conductividad con carga positiva. El número de electrones de conducción y el número de huecos en la banda de valencia aumentan al incrementarse la temperatura, y por lo tanto la conductividad eléctrica del material, es una propiedad muy importante de los semiconductores.

## 1.2. Tipos de semiconductores

### 1.2.1. Semiconductores intrínsecos

En los semiconductores intrínsecos los electrones pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción por excitación directa (térmica, eléctrica, óptica, etc.) a través de la banda prohibida. Así los electrones libres en la banda de conducción son iguales en cantidad a las vacantes o huecos en la banda de valencia. La excitación de un fotón con energía mayor a la de la  $E_g$  del semiconductor, puede estimular a un electrón de la banda de valencia para subir a la banda de conducción, generando un par electrón-hueco.

### 1.2.2. Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos o dopados, son aquellos en los que se tiene una mayor concentración de electrones en la banda de conducción o de huecos en la banda de valencia mediante la adición de impurezas. El objetivo del dopaje es producir una enorme cantidad de portadores de carga en los semiconductores.

En el caso del semiconductor silicio (Si), si el dopante es del grupo III (B, Al, Ga, In, etc.), los átomos de dicho material completan solamente tres enlaces covalentes, quedando un enlace covalente incompleto, que puede ser completado por un electrón de un orbital vecino, con una aportación pequeña de energía del entorno. Si esto sucede se genera un hueco, el resultado de dopar con este tipo de materiales, llamados *aceptores*, es la aparición de un hueco por cada átomo de impureza introducido en el cristal. El semiconductor tiene entonces un exceso de huecos, de modo que se le conoce como semiconductor extrínseco tipo p (vea la Fig. 1.3).

Si el dopante es del grupo V (P, As, Sb, etc.) se completarían los cuatro enlaces covalentes con los cuatro átomos vecinos del semiconductor intrínseco (del grupo IV), sobrando un electrón débilmente ligado, que

bien podría pasar a la banda de conducción. Este tipo de material recibe el nombre de *donador* y al existir un exceso de electrones el semiconductor extrínseco es del tipo n (vea la Fig. 1.4) [6].

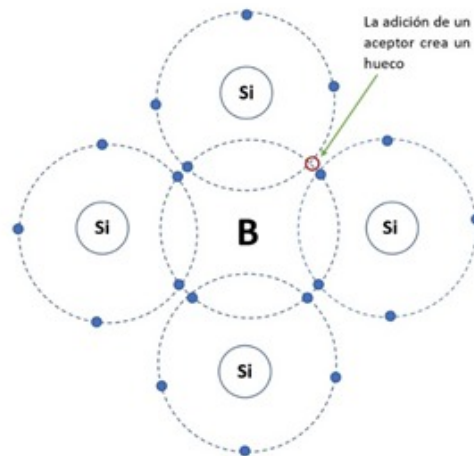


Figura 1.3: Representación esquemática de un semiconductor tipo p.

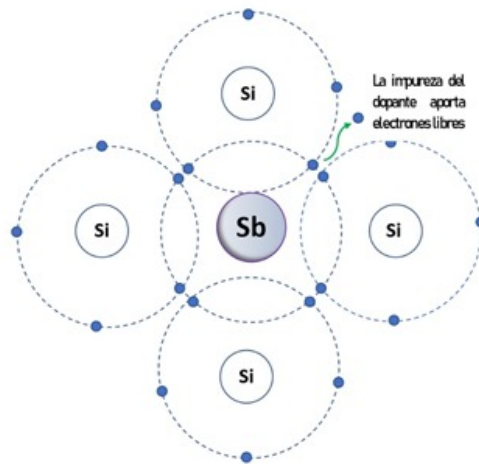


Figura 1.4: Representación esquemática de un semiconductor tipo n.

### 1.3. Nanopartículas y nanocompositos

Las estructuras cuyo tamaño está entre 1 y 100 nanómetros en cualquiera de sus 3 dimensiones, son llamadas nanoestructuras. Cuando el tamaño de la estructura es nanométrico en todas sus 3 dimensiones, la nanoestructura se le denomina nanopartícula. Las nanoestructuras tienen propiedades distintas a los que presentan los mismos materiales si estuvieran a escalas mayores o en forma de bulto.

Las propiedades de las nanopartículas dependen tanto de sus composiciones químicas, como de sus tamaños y de su forma geométrica/morfología. Algunos ejemplos de nanomateriales son: los cerámicos, los metales, los semiconductores, los polímeros o bien una combinación de estos.

La clasificación de los nanomateriales, según el régimen nanométricos es la siguiente:

- *Nanomateriales de dimensión cero*: las tres dimensiones se encuentran en el rango de 1 a 100 nm, a esta corresponden las nanopartículas.
- *Nanomateriales de dimensión uno*: tienen dos dimensiones en escala nanométrica y otra dimensión es apreciable o mayor que 100 nm (ej. La longitud), es el caso de los nanoalambres o nanotubos.
- *Nanomateriales de dimensión dos*: tienen solo una dimensión en el rango nanométrico y otras dos apreciables, generalmente las películas delgadas entran en esta categoría, en donde las áreas superficiales son considerables, manteniendo su espesor en el rango de 1 a 100 nm.
- *Nanomateriales de tres dimensiones*: sólidos tridimensionales que están formados por unidades nanométricas, por ejemplo, los nanocompositos.

Los nanocompositos son materiales formados por nanofases, es decir con una microestructura compuesta por granos/cristalitos o partículas con dimensiones nanométricas. Las propiedades de los materiales nanocompositos dependen de su morfología y de sus características interfaciales.

La clasificación de los nanocompositos es la siguiente:

- *Nanocompositos de matriz cerámica*: la mayor parte del volumen está ocupado por un cerámico, es decir, un compuesto del grupo de los óxidos, nitruros, boruros y siliciuros e incluyen otro material (ej. un metal) como el segundo componente en fase nanométrico. También se aplica el concepto de
-

nanocompositos de matriz cerámica a películas delgadas que son capas sólidas de unos pocos nm a algunas decenas de  $\mu\text{m}$  de espesor, depositadas sobre un sustrato subyacente y que desempeñan un papel importante en la funcionalización de superficies técnicas.

- *Nanocompositos de matriz metálica*: se pueden definir como compuestos reforzados continuo y no continuo. Uno de los nanocompositos más importantes son los de matriz metálica reforzada con nanotubos de carbono.
- *Nanocompositos de matriz polimérica*: son materiales compuestos por dos o más componentes en los cuales el componente principal es polímero como Nylon 6, poli(propileno), poli(etileno), poli(metacrilato de metilo), poli (estireno), y al que se encuentra en menor porcentaje, carga o fase inorgánica presenta dimensiones nanométricos (1-100 nm) [7].

## 1.4. Propiedades del óxido de cerio

El óxido de cerio es un material semiconductor perteneciente a la familia VI-II de la tabla periódica, con un ancho de banda de energía prohibida directa de 3.2 eV a temperatura ambiente (300 K) [8]. Es un sólido cristalino con estructura tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) [9], donde cada anión de oxígeno se encuentra rodeado por un tetraedro de cationes de cerio (vea la Fig. 1.5)

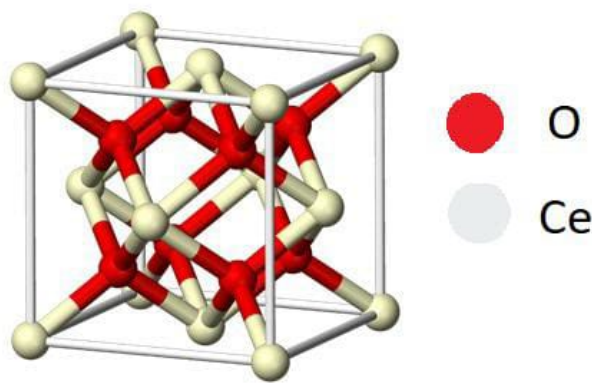


Figura 1.5: Representación esquemática de la estructura tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$



El óxido de cerio es un material con una gran facilidad de reducirse y oxidarse, liberando y absorbiendo oxígeno. Esta reacción redox  $Ce^{3+} \longleftrightarrow Ce^{4+}$  induce la formación de un óxido no estequiométrico  $CeO_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ) llamado fase Magneli.

En la siguiente tabla se presentan algunas de las propiedades más comunes de este material como información complementaria de esta sección.

Propiedades	valor
Parámetro de red a $T = 300K$	$a = 5.411 \text{ \AA}$
Densidad	$7.215 \text{ g/cm}^3$
Punto de fusión	$2400^\circ C$
Punto de ebullición	$3500^\circ C$
Masa molar	$172.115 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Tabla 1.1: Propiedades más comunes del óxido de cerio.

El  $CeO_2$  cristaliza en una estructura fluorita entre la temperatura ambiente y la del punto de fusión ( $2400^\circ C$ ), posee una baja toxicidad, especialmente por su pobre solubilidad en agua, su versatilidad de aplicaciones es atribuida al alto rendimiento del par redox  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  que, al ser reversible, puede ceder o aceptar átomos de oxígeno dependiendo de la demanda superficial del mismo, es decir en condiciones reductoras es capaz de liberar oxígeno de la red mientras que en condiciones oxidantes almacenará oxígeno del medio. Esta propiedad es conocida como capacidad de almacenamiento de oxígeno [10].

## 1.5. Método hidrotermal

El término hidrotermal se debe a su origen geológico, fue usada por primera vez por el geólogo inglés Sir Roderick Murchison (1792-1871), para describir la acción del agua a elevadas temperaturas y presiones en los cambios de la corteza terrestre, que conducen a la formación de rocas y minerales. Además, es referido a las reacciones heterogéneas en presencia de solventes acuosos bajo presión y temperaturas altas para disolver y recrystalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones normales. Actualmente, el término hidrotermal se aplica al uso del agua como solvente y el término solvothermal para agrupar el uso de diferentes tipos de medios líquidos como disolventes orgánicos [11].

El método hidrotermal consiste en disolver los reactivos en agua desionizada en cantidades estequiométricas bajo agitación, para posteriormente transferirlo a un recipiente comúnmente revestido de Teflón el cual se cierra y se lleva a una autoclave para calentarlo a una temperatura adecuada (arriba de la temperatura de ebullición del solvente) por un tiempo prolongado. Al enfriar la autoclave, se colecta el producto final lavando el residuo varias veces ya sea con agua o algún solvente orgánico como etanol.

El crecimiento de nanopartículas de  $CeO_2$  mediante este método, ha reportado buenos resultados. Chavhan et al. reportan el crecimiento de NPs de  $CeO_2$  con alta cristalinidad con estructura cúbica tipo fluorita donde usando hidróxido de sodio y urea como aditivos (precipitantes), y CTAB (por sus siglas en inglés *Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide*) como surfactante, se controló el tamaño de las nanopartículas. El tamaño promedio de las nanoestructuras disminuyeron debido a la adición de CTAB [11].

Por otro lado, Wu et al. reportaron el crecimiento controlado de nanoestructuras de  $CeO_2$ , con morfología como nanobarras y nanotubos mediante el método hidrotermal. El crecimiento fue todo un éxito usando cloruro de cerio (III) como precursor y adición de iones de nitrato a la mezcla de reacción, esto dio como resultado la conversión de nanovarillas de  $Ce(OH)_3$  a nanotubos de  $CeO_2$  [10].

Las propiedades físico-químicas del material crecido mediante esta técnica depende de los parámetros de síntesis tales como; el orden de adición de los reactivos (precursores), el tiempo y la temperatura de la reacción, la concentración de los reactivos, la cantidad y el tipo de disolvente utilizado y el pH de la solución de reacción. Por lo tanto, la aplicación de la técnica hidrotermal para crecer nanoestructuras debe realizarse con cuidado para obtener mejores resultados. Recientemente, se ha encontrado que el crecimiento de las NPs de  $CeO_2$  en tamaño monodisperso se puede lograr controlando algunas condiciones de síntesis como el tiempo del tratamiento hidrotermal, la temperatura y las concentraciones de los precursores [12].

## 1.6. Síntesis de nanocomposito $Au/CeO_2$

La incorporación de NPs de  $Au$  en la superficie de las nanoestructuras de  $CeO_2$  genera estructuras tipo Schottky como se ilustra en la Figura 1.6 produciendo una interface metal-semiconductor que trabaja de manera efectiva para la separación de portadores fotogenerados (electrones y huecos), evitando sus recombinaciones rápidas (vea la Fig. 1.7). Además, la presencia de las NPs de  $Au$  en la superficie de ceria mejora la capacidad de absorción de luz visible debido a su fuerte resonancia de plasmones superficiales (SPR, por

---

sus siglas en inglés *surface plasmon resonance*). Para dispersar nanopartículas de oro sobre la superficie de nanoestructuras de  $CeO_2$  se utiliza la técnica de reducción de iones de oro asistida por microondas. También se utiliza el método deposición-precipitación para colocar metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o hidróxidos metálicos como pequeñas partículas sobre un material de soporte [13]. Sin embargo, en este método, el control del tamaño de partícula, la forma y la carga de metal sobre el soporte es difícil e implica múltiples pasos, incluida la calcinación a altas temperaturas.

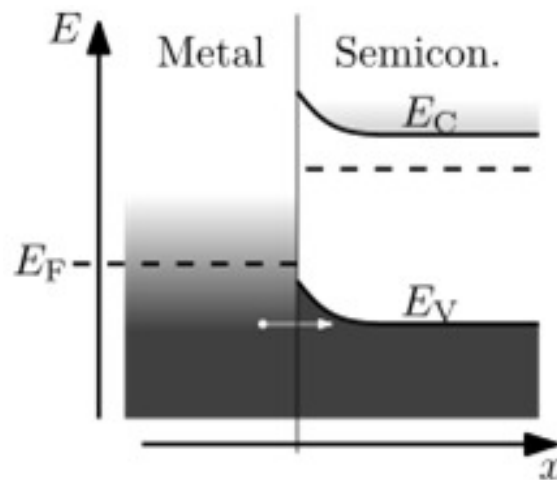


Figura 1.6: Representación esquemática de una estructura tipo Schottky formado por la unión de un metal y un semiconductor [14].

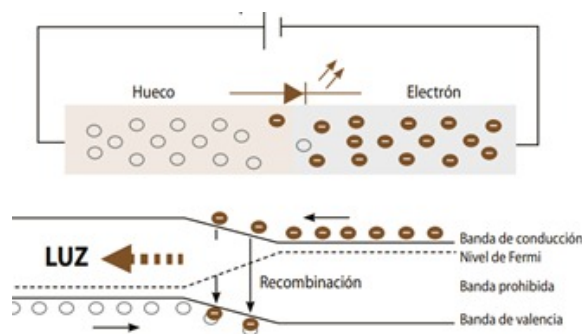


Figura 1.7: Representación esquemática del proceso de recombinación de huecos-electrones fotogenerados en una interfase metal-semiconductor [15].

Glaspell et al. reportaron la síntesis por microondas y la caracterización de catalizadores de NPs de  $Au$  y  $Pd$  soportados en NPs de  $CeO_2$ ,  $CuO$  y  $ZnO$  para la oxidación de  $CO$ . Los autores indican que la irradiación por microondas tiene varias ventajas sobre los métodos convencionales, como un tiempo de reacción corto, un tamaño de partícula pequeño, una distribución de tamaño estrecha y alta pureza. Los resultados obtenidos indican que los catalizadores  $Au/CeO_2$  exhiben una excelente actividad para la oxidación de  $CO$  a baja temperatura. La importancia del método de síntesis por microondas radica principalmente en su sencillez, flexibilidad y el control de los diferentes factores que determinan la actividad catalítica de las NPs compositas [16].

Khan et al. informan sobre la fabricación biogénica del nanocomposito  $Au/CeO_2$  y su caracterización. Cuando las nanopartículas metálicas se anclan a un semiconductor inorgánico, el rendimiento fotocatalítico puede ser afectado por la fracción de luz restringida y los materiales nanocompositos pueden absorber la luz visible. Así pues, cuando las NPs de  $Au$  están ancladas en  $CeO_2$ , es posible introducir una respuesta de luz visible, que de otro modo sería inactiva en este rango del espectro. El nanocomposito  $Au/CeO_2$  sintetizado mostró una alta estabilidad y actividades fotocatalíticas en luz visible, con alta capacidad de degradación de MO y MB en comparación de las nanoestructuras de  $CeO_2$  [17].

Joy et al. reportan la fabricación de una película de nanocomposito  $Au/CeO_2$  como un elemento sensor potencial para la detección plasmónica de  $H_2$ ,  $CO$  y  $NO_2$  en altas temperaturas, en un entorno que contiene oxígeno. La película delgada de  $CeO_2$  se depositó mediante epitaxia de haz molecular (MBE) y se implantó  $Au$  en la película recién desarrollada a una temperatura elevada por medio de un recocido a alta temperatura para formar nanocumulos de  $Au$  bien definidos. Se demostró que una película de nanocomposito de  $Au/CeO_2$  fabricada mediante la combinación de crecimiento MBE e implantación de iones de  $Au$  y recocido a alta temperatura funciona como un sensor de gas de alta temperatura viable para la detección de  $H_2$ ,  $CO$  y  $NO_2$  a  $500^\circ C$  [18].

## Capítulo 2

### Síntesis de nanocompositos $Au/CeO_2$

En el presente capítulo se describe los procedimientos para la fabricación de las nanopartículas de  $CeO_2$  y los nanocompositos de  $Au/CeO_2$  con 0.25 % y 0.50 % en peso de oro.

#### 2.1. Síntesis de nanopartículas de $CeO_2$

Para la fabricación de las nanopartículas de  $CeO_2$  mediante el método hidrotermal, seguimos el procedimiento reportado por Chavhan et al. [11] con algunas modificaciones. Los materiales utilizados para este propósito son cloruro de cerio anhidro ( $CeCl_3$ ) como precursor del cerio, urea e hidróxido de sodio como agentes aditivos. Los materiales de vidrio utilizados para la síntesis fueron lavados con jabón, agua desionizada y etanol.

Se preparó una mezcla de etilenglicol (EG)- agua (25 ml  $H_2O$  + 5.0 ml EG), 1 mmol (246.48 mg) de cloruro de cerio anhidro, 4 mmol (240.0 mg) de urea bajo agitación magnética por 30 min a la temperatura del ambiente. Después, se agregó 100 mmol (4.0 g) de hidróxido de sodio a la solución anterior y continuó la agitación magnética por 10 min más. Luego, la solución homogénea de color rosa claro fue transferida a un recipiente de Teflón (35 ml de capacidad), se tapó y se colocó dentro de una autoclave de acero inoxidable (vea la Figura 2.1). La autoclave sellada se calentó a  $180^\circ C$  (con una rampa de calentamiento de  $3^\circ C/min$ ) durante 8 h dentro de un horno de gravedad Lindberg Blue (Thermo Scientific). Después de enfriar, el producto se separó por centrifugación, se lavó con agua desionizada (DI) varias veces (al menos 4 veces), se secó a  $80^\circ C$  durante 8 h en aire y se conservó para caracterizaciones posteriores.

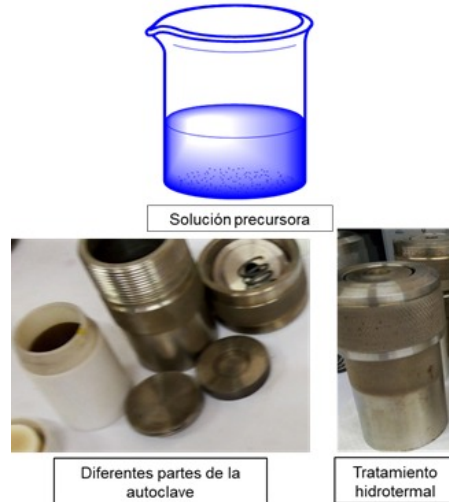


Figura 2.1: Imágenes de la solución precursora y diferentes partes de la autoclave utilizado para síntesis hidrotérmica de las nanopartículas de  $CeO_2$ .

## 2.2. Síntesis de nanocompositos de $Au/CeO_2$

Para la síntesis de nanocompositos  $Au/CeO_2$  con diferentes contenidos de  $Au$ , utilizamos las NPs de  $CeO_2$  sintetizadas mediante el proceso descrito anteriormente. Las NPs de  $Au$  se crecieron en la superficie de las NPs de  $CeO_2$  prefabricadas mediante la reducción de iones de oro asistida por microondas. Para este propósito, se dispersaron 100 mg de las NPs de  $CeO_2$  prefabricadas en una solución de iones de oro de 30 ml preparada mediante la adición de una cantidad específica de solución de cloruro de oro ( $HAuCl_3$ ) (0.01 M en una mezcla de etanol-agua (1:1 v/v)). Se determinó la cantidad de solución de cloruro de oro añadida para mantener un porcentaje en peso específico de  $Au$  en la superficie de las NPs de  $CeO_2$ . La mezcla se homogeneizó mediante agitación ultrasónica durante 10 min.

Después, la mezcla final se transfirió a una autoclave de Teflón (volumen de 35 ml), se tapó y se colocó dentro de un horno de microondas comercial (L&G, 400 W) (vea la Fig. 2.2). La mezcla de reacción que contenía la autoclave de Teflón se irradió luego con microondas al 20% de su potencial total (es decir, 80 W) durante 10 min en 4 pasos de 5 min (paso inicial) y después con intervalos de 2 min. Entre cada paso de irradiación, permitimos 15 min de reposo (sin irradiación). La temperatura de la solución de reacción (es decir, dentro del autoclave de Teflón) se mantuvo a  $130 \pm 2^\circ C$ . Al finalizar todo el procedimiento, la autoclave



Figura 2.2: Horno de microondas comercial (L&G, 400 W) utilizado para depositar NPs de Au sobre la superficie de las NPs de  $CeO_2$ .

se enfrió a temperatura ambiente y el producto obtenido (violeta claro) se separó y se lavó por centrifugación con agua desionizada. El producto separado se secó al aire a temperatura ambiente.

Para estudiar el efecto de la carga de  $Au$  en las propiedades ópticas y estructurales del nanocompuesto, preparamos dos muestras compuestas con una carga de oro de 0.25% en peso y 0.50% en peso. Las muestras de  $CeO_2$  cargado con  $Au$  al 0.25% en peso y  $CeO_2$  cargado con  $Au$  al 0.50% en peso fueron denominados como 0.25%  $Au/CeO_2$  y 0.50%  $Au/CeO_2$ , respectivamente.



Figura 2.3: Fotografía óptica de las nanoestructuras de  $CeO_2$ , 0.25%  $Au/CeO_2$  y 0.50%  $Au/CeO_2$  sintetizadas.

En la Fig. 2.3 que se presenta a continuación, podemos ver el cambio de color de las muestras debido a la carga de  $Au$ . Tal tono púrpura en las muestras de  $CeO_2$  cargadas con  $Au$  (es decir, en nanocompuestos de  $Au/CeO_2$ ) indica claramente la formación de pequeñas NPs de  $Au$  sobre las nanoestructuras de  $CeO_2$ .





## Capítulo 3

### Técnicas de caracterización

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización empleadas (SEM, XRD, UV-Vis, Raman y EDS) para analizar los nanocompositos  $Au/CeO_2$ .

#### 3.1. Difracción de rayos X

Los rayos X tienen una energía entre 100 eV y 10 MeV y se clasifican como ondas electromagnéticas, por lo tanto, muestran naturaleza ondulatoria con una longitud de onda que varía entre  $10$  y  $10^{-3}$  nm. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, dando como resultado la difracción.

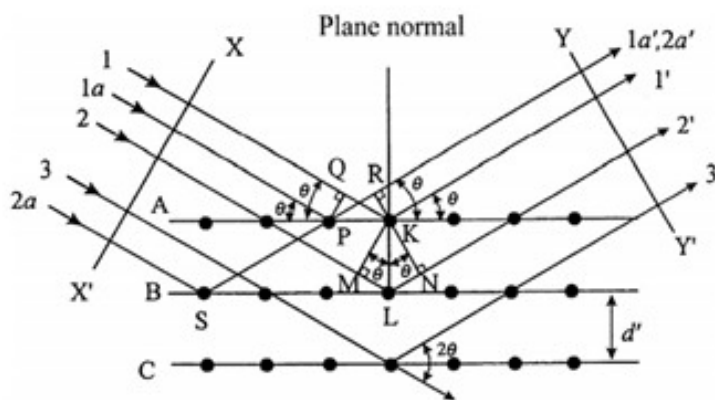


Figura 3.1: Representación esquemática de difracción de rayos X en cristales (condición de Bragg) [19].

La difracción es debida esencialmente a la existencia de la relación de fase entre dos o más ondas y esto es aconsejable, en principio, para obtener una clara noción de lo que significa la relación de fases. En la Fig.

3.1 se muestra una sección de un cristal, sus arreglos de átomos sobre una serie de planos paralelos A, B, C, espaciados a la distancia interplanar "d".

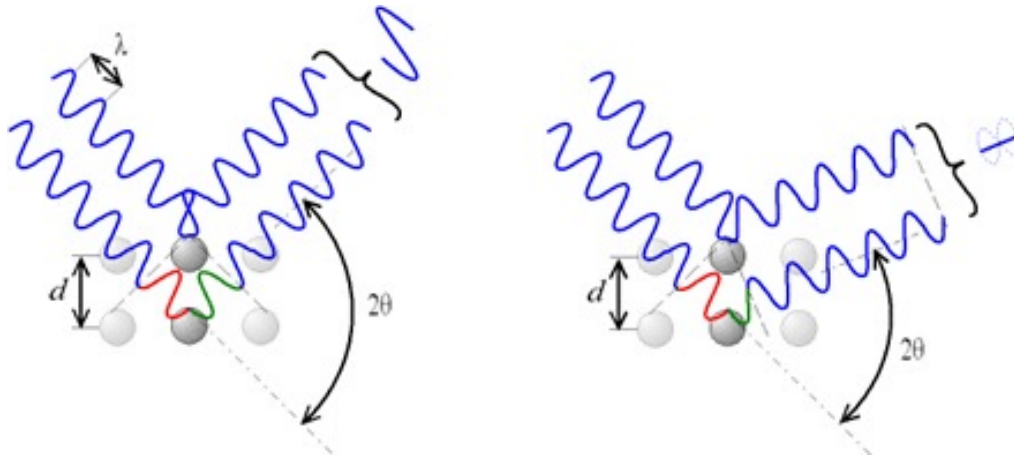


Figura 3.2: Representación esquemática del cambio de fase de las ondas el cual produce interferencia constructiva (figura de la izquierda) o destructiva (figura de la derecha) [21].

El ángulo entre el haz de rayos X difractado y el transmitido es siempre  $2\theta$ , y este ángulo se denomina "ángulo de difracción". La interferencia es constructiva (vea la Fig. 3.2) cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida (difractada) por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ . Si los rayos X incidentes de longitud de onda  $\lambda$  inciden en un cristal donde todos los átomos están en una matriz periódica regular con espacio interplanar 'd', el haz de difracción de suficiente intensidad se detecta solo cuando se cumple la condición de Bragg, i.e., o la "Ley de Bragg"[19]:

$$2d' \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Podemos reescribir la ecuación 3.1 como:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3.2)$$

donde:

- $d = \frac{d'}{n}$
- n es un número entero
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X

- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

### 3.2. Método de difracción en polvos

En el método de difracción en polvos, el cristal a ser examinado es reducido a un polvo muy fino y colocado en un haz monocromático de rayos X [20]. Cuando los planos cristalinos están orientados, con respecto al haz incidente, a un ángulo tal que coincide con el ángulo de Bragg, ocurre la difracción.

Un difractómetro es un instrumento de precisión con dos ejes de rotación independiente ( $\omega$  y  $2\theta$ ). Este equipo nos permite obtener los datos de intensidad de un haz de rayos X difractados en función del ángulo, para satisfacer la ley de Bragg en la condición de rayos X de longitud de onda conocida.

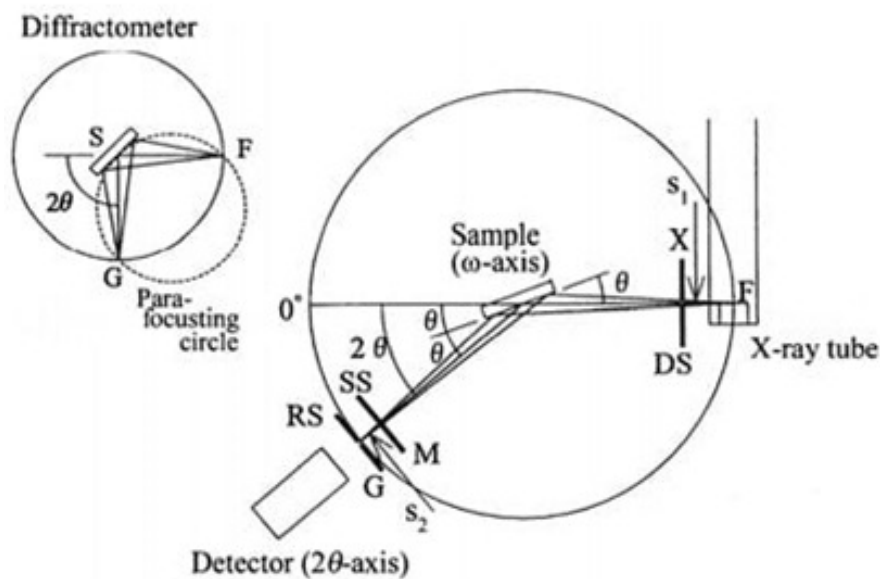


Figura 3.3: Representación esquemática del sistema de un difractómetro [19].

En la Figura 3.3 se muestran las partes principales de un difractómetro son: fuente de rayos X (F), portamuestra (S) y detector (G), los cuales se encuentran en la circunferencia de un círculo, conocido como círculo de enfoque. Cuando la posición de la fuente de rayos X es fija y el detector está acoplado en el eje  $2\theta$ , generalmente se coloca una muestra de polvo en forma de placa plana en el eje  $\omega$ . En los difractómetros se registra

una serie de picos con diferentes posiciones ( $2\theta$ ) e intensidades, cada pico corresponde a una familia de planos cristalinos [21].

Debido a que cada fase cristalina tiene un patrón de difracción característico, las posiciones e intensidades de los picos dan información acerca de las fases presentes en la muestra y de su estructura cristalina. La caracterización se realiza por comparación del patrón de difracción experimental con las fichas PDF (por sus siglas en inglés, *Powder Diffraction Files*). Para el estudio estructural de las nanopartículas de  $CeO_2$ , se empleó la técnica de difracción de rayos X y se utilizó un difractómetro Panalytical-Empyrean con un detector X-Celerator empleando la radiación  $Cu\ k\alpha$  con  $\lambda = 1.54056\ \text{Å}$ .

### 3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Entre las técnicas más utilizadas en la visualización de superficies de los sólidos se destaca la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*), la cual ofrece imágenes de gran resolución y profundidad de campo con una calidad tridimensional [22]. El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y composición de las muestras que se quieran analizar. Es una técnica muy versátil, capaz de ofrecer información en un intervalo amplio de ampliaciones (hasta de 200,000 ampliaciones), de las muestras que se analizan.

La Fig. 3.4 muestra la configuración de un microscopio electrónico de barrido; está constituido por un cañón de electrones que produce electrones con energía entre  $0.5\text{--}30\text{ kV}$ ; el ánodo, que atrae a los electrones y en consecuencia son acelerados; una serie de lentes magnéticas condensadoras que concentran el haz electrónico con diámetro pequeño sobre la superficie de la muestra y detectores para electrones retrodispersados y secundarios. La detección de electrones se lleva a cabo por medio de un centellador cuya señal se registra en un tubo de rayos catódicos (CRT, por sus siglas en inglés *Cathode ray tube*).

Los fenómenos más importantes en microscopía electrónica de barrido por interacción de haz de electrones con un material son: la emisión de electrones secundarios con energías de algunas decenas de eV y reemisión o reflexión de electrones retrodispersados de alta energía del haz primario [24]. El haz incidente, que tiene un diámetro de varios nanómetros en la superficie de la muestra se va extendiendo en el interior como consecuencia de las colisiones y puede alcanzar un diámetro del orden de micras. Así mismo, el haz va

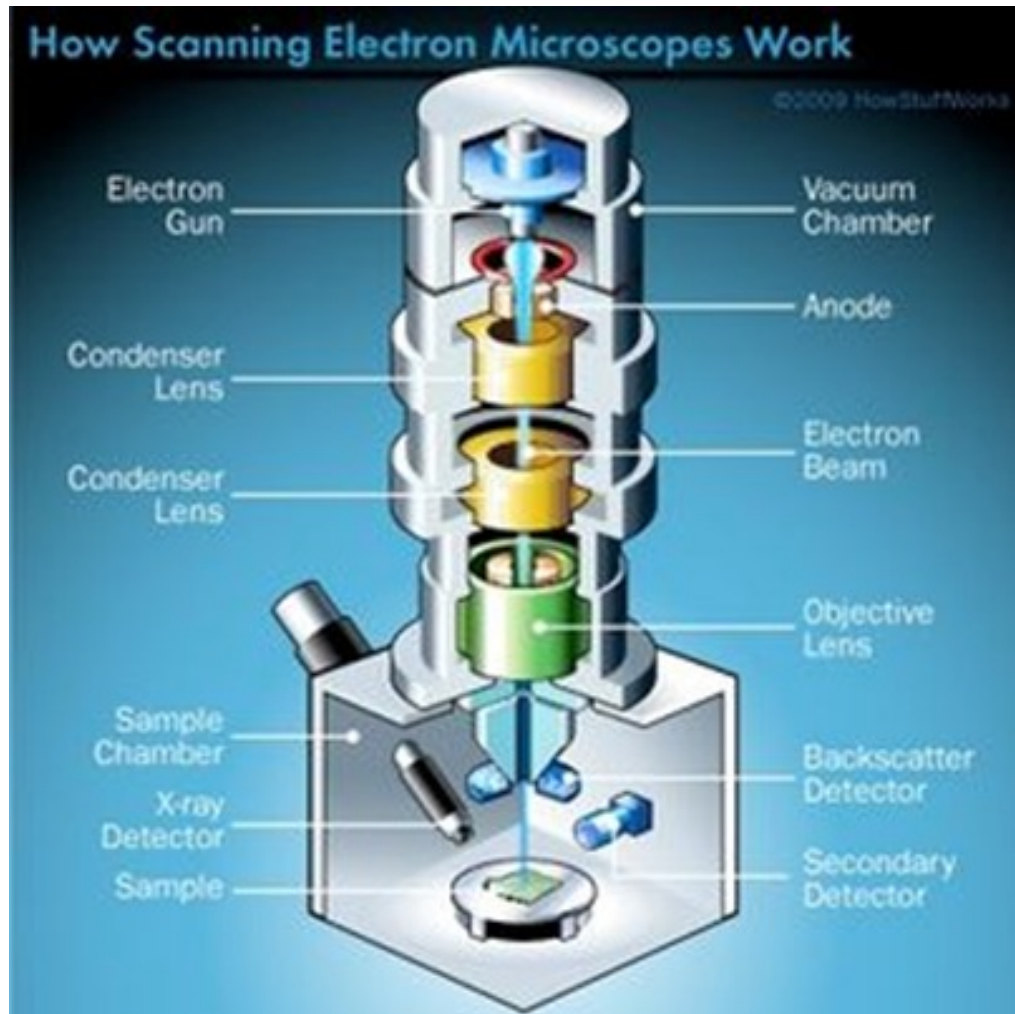


Figura 3.4: Representación esquemática de la configuración de un microscopio electrónico de barrido [23].

perdiendo energía en los distintos procesos de excitación y alcanza una profundidad máxima que depende de la energía incidente y de la muestra considerada.

En la caracterización por espectroscopía de dispersión de energía, se realiza un análisis cualitativo para determinar la composición de la muestra, los picos en el espectro se emparejan con picos de datos base y determinar los elementos químicos que conforman el material.

Además se tiene un análisis cuantitativo donde la intensidad relativa de una línea de rayos X es aproximadamente proporcional a la concentración de masa del elemento en cuestión. Se puede derivar una "concen-

tración aparente” ( $C'$ ) utilizando la siguiente relación:

$$C' = \frac{I_{sp}}{I_{st}} C_{st} \quad (3.3)$$

donde  $I_{sp}$  y  $I_{st}$  son las intensidades medidas para la muestra y el estándar respectivamente, y  $C_{st}$  es la concentración del elemento en cuestión en el estándar.

Esta técnica es útil para determinar los elementos presentes en una muestra, así como la concentración de la masa de los elementos. Por lo tanto, la EDS es una técnica ampliamente empleada por los científicos de materiales que ha ayudado en arduas tareas como es la identificación de contaminantes alimentarios.

Las muestras preparadas en este trabajo se analizaron en forma de polvo, dispersándolo sobre una oblea de silicio y se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7800F acoplado a un espectrofotómetro de energía dispersa modelo X-Max de la marca Oxford Instruments, para realizar las mediciones de espectroscopía de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés *Energy dispersive spectroscopy*).

### 3.4. Espectroscopía de absorción UV-Vis

La espectroscopia es la medición e interpretación de la radiación electromagnética absorbida o emitida cuando las moléculas, átomos o iones de una muestra se desplazan de un estado energético permisible a otro. Todos los átomos, iones o moléculas, poseen una relación individual y característica con la radiación electromagnética [25]. El principio de la medición consiste en incidir radiación monocromática sobre la muestra. Para esto el espectrofotómetro contiene un monocromador (vea la Fig. 3.5) para filtrar luz de longitudes de onda bien definidas. Cuando los fotones inciden en la muestra, estos pueden ser reflejados, transmitidos o absorbidos. La energía de los fotones incidentes es tal que favorece la excitación de electrones y se observa un cambio en la respuesta de la radiación transmitida en función de la longitud de onda.

Los instrumentos espectroscópicos característicos incluyen cinco componentes: fuente estable de energía radiante, recipiente transparente para la muestra, monocromador, un detector de radiación y un sistema de procesamiento y lectura de la señal. En la Fig. 3.5 se muestra un esquema de un espectrofotómetro de un haz.

Paul Kubelka y Franz Munk propusieron un sistema de ecuaciones diferenciales basado en un modelo simplificado de la propagación de la luz. La teoría de Kubelka y Munk (1931) [26] supone que una capa plano-paralela de espesor  $X$  capaz de dispersar y absorber radiación, se irradia en la dirección  $x$  con un flujo de radiación monocromático difuso (Fig. 3.6).

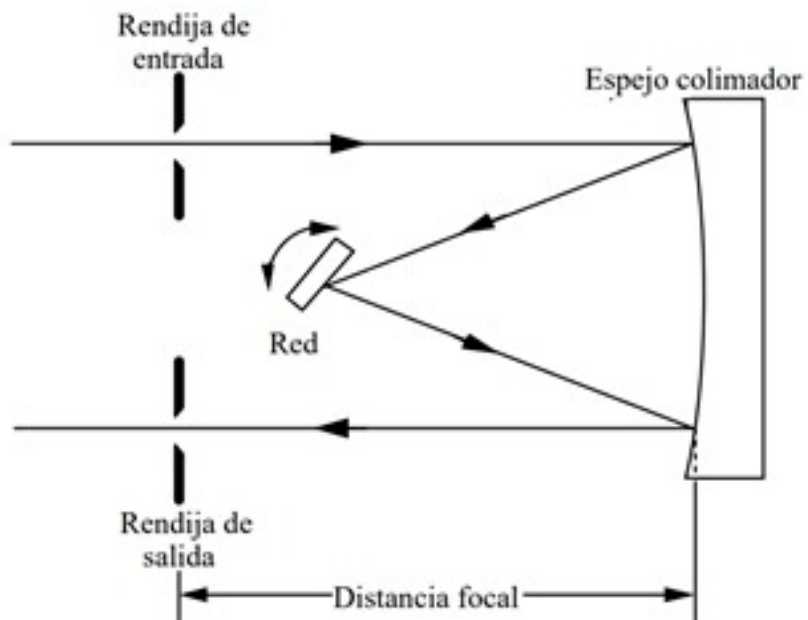


Figura 3.5: Representación esquemática de un monocromador [26].

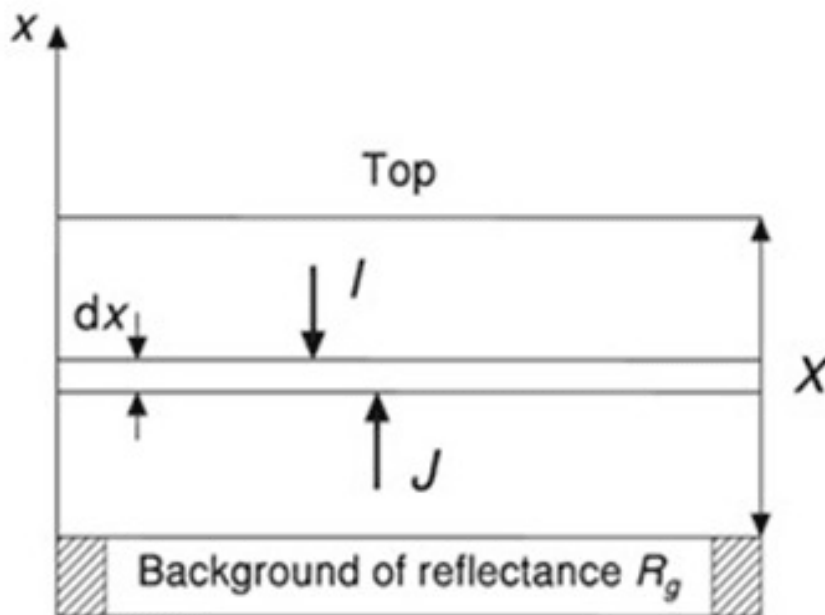


Figura 3.6: Representación de una capa plano-paralela [26].

Es necesario considerar dos flujos difusos: uno en la dirección incidente (denotado por I) y otro en dirección opuesta (denotado por J), ambos con unidades  $W/m^2$ . Dedujeron un sistema de ecuaciones diferenciales aplicado a una capa de espesor infinitesimal  $dx$ , el cual solo precisa ser integrado a lo largo del espesor del material (vea la Fig. 3.6).

$$I_x = I_{x+dx} - I_{x+dx} \cdot (S + K) \cdot dx + J_x \cdot S \cdot dx \quad (3.4)$$

$$J_{x+dx} = J_x - J_x \cdot (S + K) \cdot dx + I_{x+dx} \cdot S \cdot dx \quad (3.5)$$

donde  $I_x$  es el flujo descendente de energía en la posición  $x$  e  $I_{x+dx}$  en la posición  $x + dx$ . Con el flujo ascendente  $J$ , la notación es equivalente y  $K$  es el coeficiente de absorción y  $S$  el de dispersión de la muestra. Del sistema anterior obtuvieron el siguiente sistema de ecuaciones:

$$-dI = -I \cdot (S + K) \cdot dx + J \cdot S \cdot dx \quad (3.6)$$

$$dJ = -J \cdot (S + K) \cdot dx + I \cdot S \cdot dx \quad (3.7)$$

Entonces las siguientes ecuaciones diferenciales pueden ser derivados como:

$$\frac{dI}{dx} = -(S + K)I + JS \quad (3.8)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(S + K)J + IS \quad (3.9)$$

De la solución de las ecuaciones 3.8 y 3.9 se obtuvo el valor de la reflectancia para una capa de espesor infinito  $R_\infty$ , en función del cociente entre los  $K$  y  $S$ :

$$R_\infty(\lambda) = 1 + \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} - \left[ \left( \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} \right)^2 + 2 \left( \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

De la ecuación anterior,  $R_\infty$  es la reflectancia que no cambia al añadir espesor al medio, también se denomina reflectancia intrínseca. En estas condiciones la reflectancia viene dada por:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (3.11)$$

Generalmente  $F(R_\infty)$  se denomina como remisión o función de Kubelka-Munk (K-M).

Cuando incide luz monocromática de longitud de onda  $\lambda$  e intensidad  $I_0$  sobre una muestra de espesor  $l$  transmitiendo una intensidad  $I$ , se define el coeficiente de transmisión óptica como  $T = \frac{I}{I_0}$ . La absorbancia



óptica y la transmitancia son útiles para calcular la banda prohibida mediante el coeficiente de absorción, el cual está relacionado con el coeficiente de transmisión óptica de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{2.303 \log\left(\frac{1}{T}\right)}{l} \quad (3.12)$$

O en términos de la densidad óptica (DO) como:

$$\alpha = \frac{2.303 DO}{l} \quad (3.13)$$

donde la densidad óptica es  $DO = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ . La absorción de radiación ocurre por las transiciones de electrones entre la banda de valencia y de conducción, que son de dos tipos:

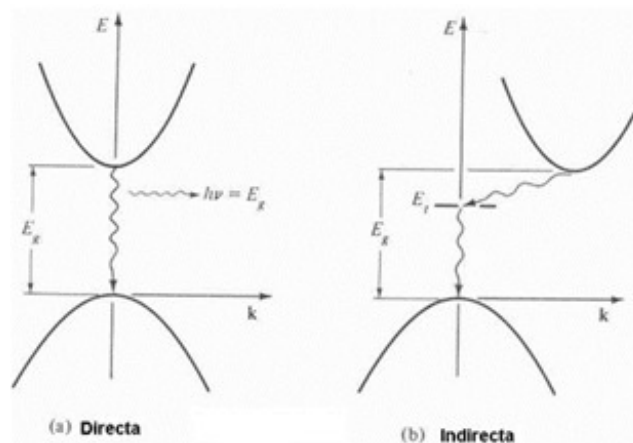


Figura 3.7: Representación esquemática de transiciones electrónicas en semiconductor: (a) transición directa y (b) transición indirecta [27].

- Transición directa: La condición necesaria para que una transición sea directa (banda a banda) es que en el proceso de excitación no debe haber cambios en el momento del electrón (vea la Fig. 3.7a). Para transiciones directas, la energía de la banda prohibida se relaciona con la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) por:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (3.14)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción.

- Transición indirecta: La condición necesaria es que en el proceso de excitación debe haber cambios en el valor del momento del electrón (vea la Fig. 3.7b). En este caso, la energía de la banda prohibida se

relaciona con la energía del fotón por:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 \quad (3.15)$$

Para la caracterización óptica de las muestras sintetizadas en esta investigación, se utilizó un espectrofotómetro Cary 5000, y los espectros fueron adquiridos en el rango 350 - 900 nm.

### 3.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman pertenece a la categoría de espectroscopía vibratoria. Esto significa que se analiza una muestra químicamente, mediante el uso de la luz para crear (excitar) movimiento molecular, e interpretar esta interacción después. Se basa en la dispersión inelástica de la luz que se produce cuando la materia es irradiada por una fuente de luz monocromática. Después de que esta luz haya interactuado con la muestra, una parte muy pequeña de ella ha cambiado su longitud de onda. Este fenómeno se llama efecto Raman. Ahora podemos recopilar esa luz y usarla para obtener información sobre la muestra

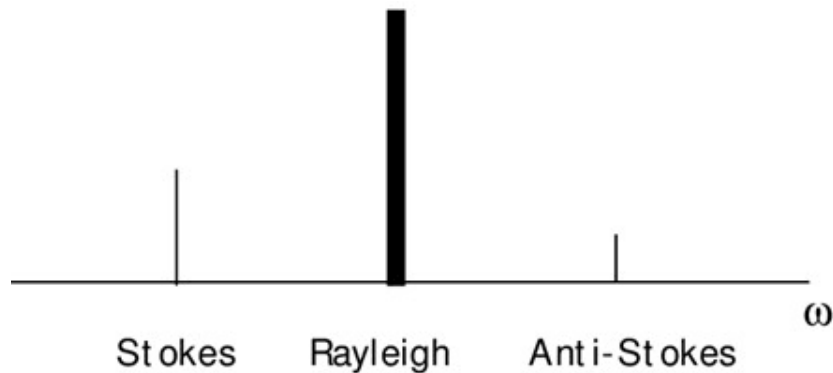


Figura 3.8: Representación esquemática del espectro de dispersión Raman.

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial como resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz

dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

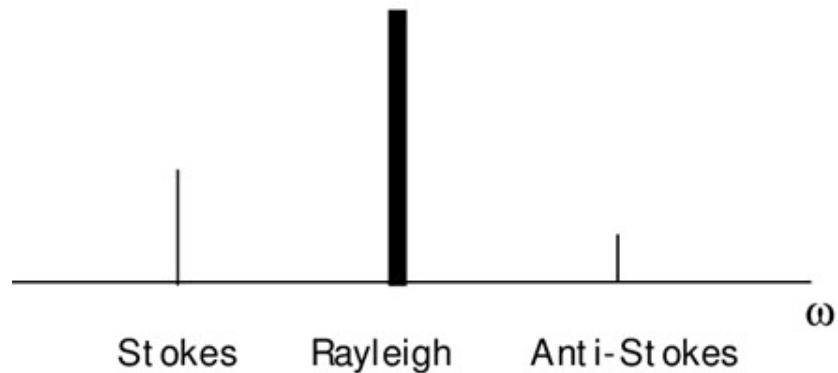


Figura 3.9: Representación esquemática del espectro de dispersión Raman.

En la Fig. 3.8, se muestra que la línea anti-Stokes (frecuencia mayor que la frecuencia de la luz incidente) es mucho menos intensa que la línea Stokes (frecuencia menor que la frecuencia de la luz incidente). Esto se debe a que la temperatura ambiente en el estado base es mayor que en un estado excitado (mayor energía) de las moléculas de un material. Entonces las transiciones anti-Stokes tienen menor probabilidad de ocurrir debido a que el número de estados excitados es mucho menor que del estado basal. Por lo tanto, en la espectroscopía Raman, normalmente sólo se monitorea la línea Stokes y su desplazamiento.

En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro Raman (Horiba Lab RamHR) con un láser *He – Ne* de longitud 633 nm para estudiar propiedades vibracionales de las muestras en temperatura del ambiente.



## Capítulo 4

### Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis y la caracterización de nanocompositos de  $Au/CeO_2$  con tres diferentes concentraciones de  $Au$ . La morfología y la composición de las muestras obtenidas se estudiaron a través de las técnicas experimentales de SEM y EDS, para luego determinar sus propiedades ópticas y optoelectrónicas mediante la espectroscopía de absorción UV-Vis y espectroscopía Raman. Finalmente, las propiedades estructurales tales como cristalinidad y tamaños de los granos en las nanoestructuras se determinaron mediante la técnica de difracción de rayos X.

#### 4.1. Caracterización SEM de los nanocompositos $Au/CeO_2$ .

Como se discutió en la sección 2.2 de este documento, se prepararon tres diferentes muestras. La primera corresponde a nanopartículas de  $CeO_2$  y las dos restantes a nanocompositos  $Au/CeO_2$  con una carga de oro de 0.25% y 0.50% en peso a las que en adelante nos referiremos por 0.25%  $Au/CeO_2$  y 0.50%  $Au/CeO_2$ , respectivamente. Con el propósito de comparar las morfologías de las muestras, éstas fueron sometidas a las mismas condiciones de medición (con un voltaje de 5 kV y con una distancia de trabajo de 10 nm), para su caracterización mediante microscopía electrónica de barrido.

En la Fig. 4.1. mostramos un conjunto de imágenes representativas de las estructuras encontradas, nanorodillos principalmente y algunas esféricas de dimensiones nanométricas. El conjunto de imágenes a la izquierda tiene una baja amplificación de x50,000 y el de la derecha una amplificación de x100,000. Además, los valores medianos de sus dimensiones (ancho y largo) se documentan en la Tabla 4.1. Las imágenes 4.1a y 4.1b corresponden a la muestra pura de  $CeO_2$ , observamos una morfología elongada (nanorodillos) de tamaño nanométrico, pero predomina la morfología esférica. En el análisis de las dimensiones de los nanorodillos encontramos que hay una diferencia de hasta 2 nm y que el tamaño promedio de las esferas fue de 136.6 nm.

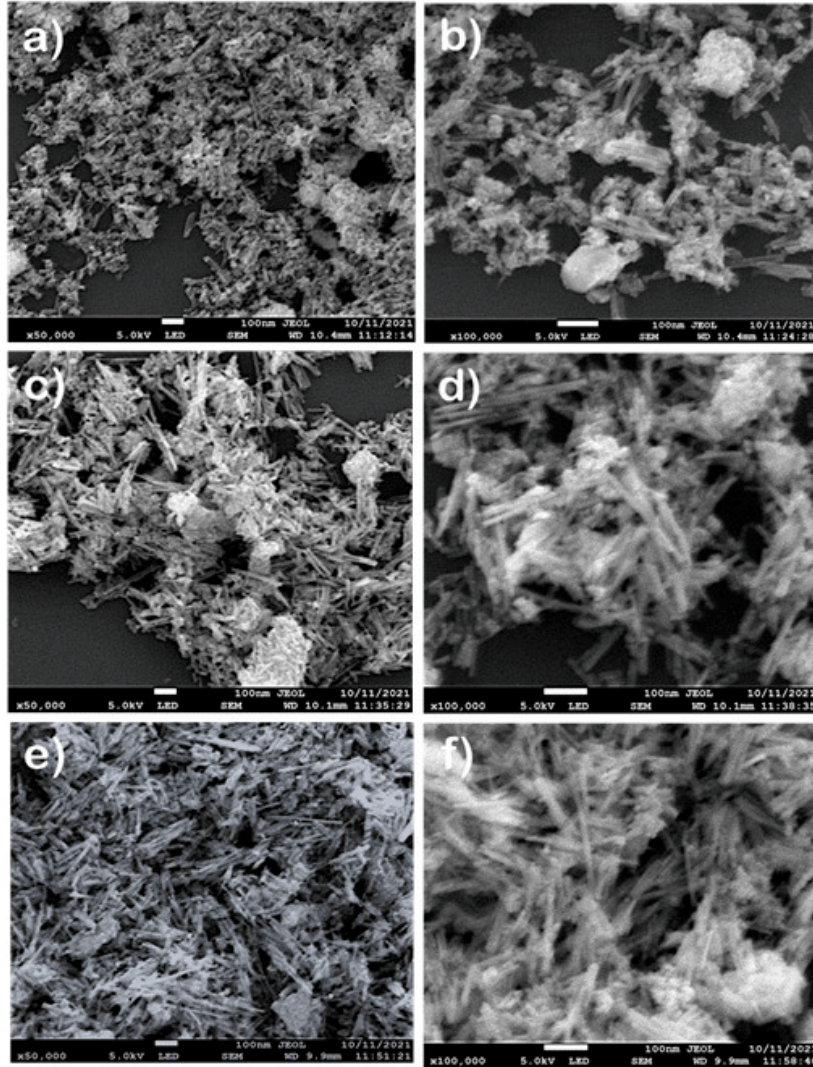


Figura 4.1: Imágenes SEM correspondientes a a) y b)  $CeO_2$ , c) y d) 0.25%  $Au/CeO_2$  y e) y f) 0.50%  $Au/CeO_2$ .

Las imágenes 4.1c) y 4.1d) corresponden a la muestra de 0.25%  $Au/CeO_2$ , en la que se puede apreciar que hay una mayor fracción de nanorodillos que de esferas. La diferencia con la muestra anterior ( $CeO_2$ ) es notable; la cantidad de estructuras elongadas se ve afectada por el crecimiento de nanopartículas de  $Au$  en la superficie del  $CeO_2$ . Aparentemente, debido a que las nanopartículas de  $Au$  se crecieron sobre las superficies del  $CeO_2$  por el método de irradiación microonda, las nanopartículas esféricas se fusionaron para ahora formar nanorodillos. Finalmente, las imágenes 4.1e y 4.1f corresponden a la muestra de 0.50%  $Au/CeO_2$ , en la que encontramos la formación prominente de nanorodillos a expensas de las nanopartículas esféricas. Como la

diferencia en el crecimiento de las muestras 0.25%  $Au/CeO_2$  y 0.50%  $Au/CeO_2$  ha sido solo la cantidad del precursor de  $Au$  ( $HAuCl_4 : 3H_2O$ ) en la mezcla de reacción, es probable que el pH de la reacción también tiene un efecto considerable en la formación de los nanorodillos en los compositos.

Para estimar el tamaño de los nanorodillos nos auxiliamos de las imágenes obtenidas de SEM para medir sobre ellas sus dimensiones de longitud y ancho las cuales se determinaron sobre una muestra de 100 nanopartículas. Los histogramas correspondientes se muestran en Figura 4.2 en los que podemos ver que se aproximan a una función de distribución lognormal y los valores medianos se enlistan en la siguiente tabla.

Muestra	Valor mediano, Ancho	Valor mediano, Largo
$CeO_2$	15 nm	78 nm
0.25% $Au/CeO_2$	17 nm	119 nm
0.50% $Au/CeO_2$	15.7 nm	113 nm

Tabla 4.1: Valores medianos de ancho y largo de las muestras de los nanocompositos  $Au/CeO_2$ .

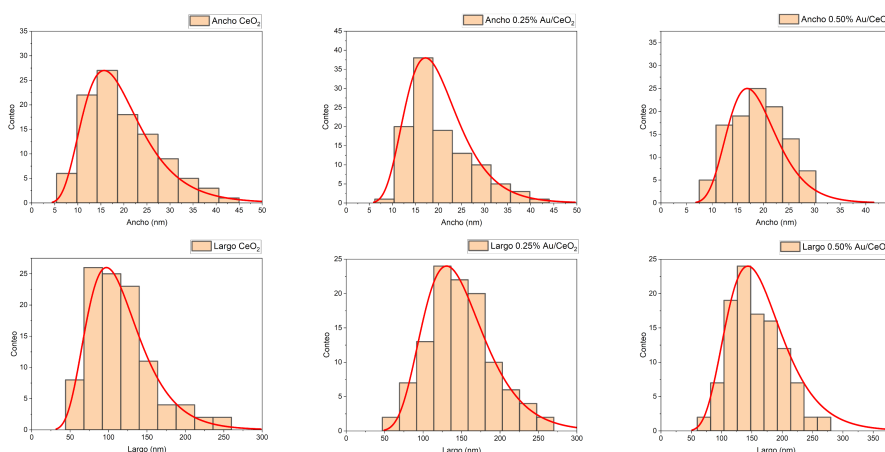


Figura 4.2: Histogramas de distribución de largo y ancho de los nanorodillos de las muestras de  $CeO_2$  y los nanocompositos  $Au/CeO_2$ .

Como la fracción de nanorodillos en la muestra 0.50%  $Au/CeO_2$  es sustancialmente mayor a su fracción en la muestra 0.25%  $Au/CeO_2$ , posiblemente el monto del precursor del  $Au$  ( $HAuCl_4 : 3H_2O$ ) también tiene un efecto en la morfología y tamaño final de las nanoestructuras.

## 4.2. Caracterización EDS de los nanocompositos $Au/CeO_2$ .

En esta sección describimos el análisis de nuestros resultados obtenidos mediante EDS. En las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 se ilustran los espectros típicos de EDS de las muestras las cuales revelaron emisiones de los elementos  $Ce$  y  $O$ , así como emisiones de silicio ( $Si$ ) provenientes del sustrato en las que se soportaron durante su análisis en SEM. Adicionalmente, la muestra composita 0.50%  $Au/CeO_2$  también reveló señales de  $Au$  (indicando la incorporación de este elemento en ella) y se logra captar una banda correspondiente a este componente con un porcentaje atómico de tan solo 0.175%. Debe de notarse la diferencia entre el porcentaje nominal de  $Au$  en la solución de reacción (0.50% en peso) y el porcentaje de  $Au$  estimado en la muestra. A su vez, la banda de emisión de  $Au$  en el espectro EDS de la muestra 0.25%  $Au/CeO_2$  es muy pequeña y no fue posible estimar su concentración mediante esta técnica. Cuando el porcentaje de  $Au$  incorporado en la superficie de las muestras compositas es menor que sus valores nominales, incorporación de  $Au$  en las muestras fue confirmado (vea la Fig. 2.2 del capítulo 2) por el cambio de sus colores.

La composición química del nanocomposito  $Au/CeO_2$  se encuentra en la siguiente Tabla, reportamos el valor promedio de cada elemento el cual se determinó luego de analizar tres lugares (o puntos) de cada muestra.

Muestra	Ce (% atómico)	O (% atómico)	Au (% atómico)
$CeO_2$	21.6	78.3	
0.25% $Au/CeO_2$	20.9	79.1	
0.50% $Au/CeO_2$	21.5	78.4	0.18

Tabla 4.2: Porcentaje atómico de los elementos constituyentes en las muestras del nanocomposito  $Au/CeO_2$ .

Sobre la base de estos resultados se puede concluir que, el método de reducción microonda es efectivo para crecer las nanopartículas de oro sobre las nanoestructuras de  $CeO_2$



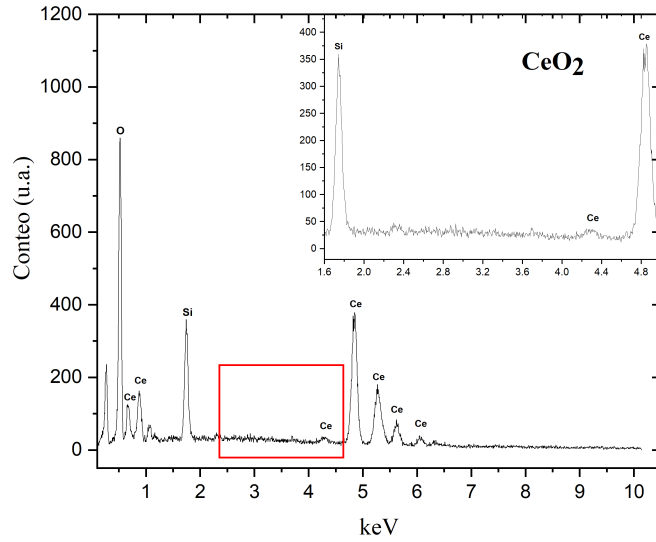


Figura 4.3: Espectro EDS típico de la muestra de CeO<sub>2</sub>.

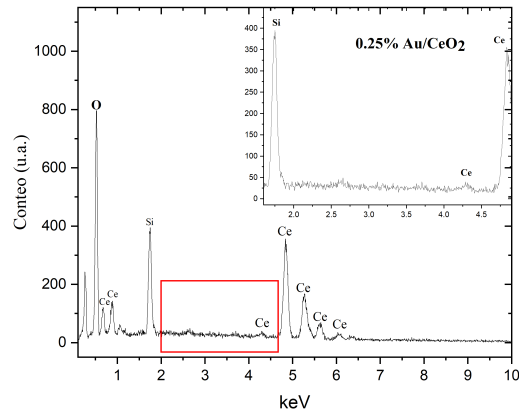


Figura 4.4: Espectro EDS típico de la muestra de 0.25 % Au/CeO<sub>2</sub>

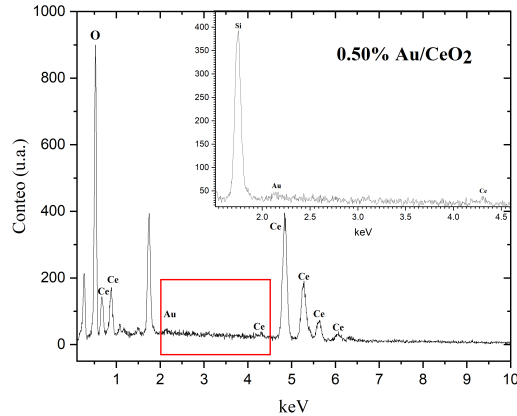


Figura 4.5: Espectro EDS típico de la muestra de 0.50%  $Au/CeO_2$

### 4.3. Caracterización de los nanocompositos $Au/CeO_2$ por espectroscopía Raman.

En esta sección mostramos los espectros de dispersión Raman de las nanopartículas de  $CeO_2$  y los nanocompositos de  $Au/CeO_2$ , en el rango de 0 - 1900  $cm^{-1}$  a la temperatura ambiente, los cuales se ilustran en las gráficas de la Fig. 4.4. Se indica en la etiqueta de la gráfica con colores diferentes la muestra a la que corresponde.

El espectro de la muestra  $CeO_2$  reveló 5 bandas de dispersiones bien definidas alrededor de 88.7, 457.5, 1654, 1699 y 1763  $cm^{-1}$ , el cual refleja una estructura cristalina en fase fluorita [28]. Algo similar ocurre con el nanocomposito 0.25%  $Au/CeO_2$  que reveló el mismo número de bandas de dispersión Raman, pero con posiciones ligeramente diferentes, concretamente en; 89, 462.2, 1653, 1699.5 y 1764.8  $cm^{-1}$ . En cambio, el espectro de la muestra 0.50%  $Au/CeO_2$  reveló solo 4 bandas en las posiciones 89.6, 463.2, 522 y 1695.5  $cm^{-1}$ .

La teoría de grupos predice 6 ramas de fonones ópticos para  $CeO_2$  en fase fluorita [31]; el modo transversal óptico (TO)  $T_{2g}$  triplemente degenerado en baja frecuencia (89.6 y 465  $cm^{-1}$ ), el modo transversal óptico  $T_{1u}$  doblemente degenerado en infrarrojo (522 y 595  $cm^{-1}$ ) y el modo longitudinal óptico (LO)  $T_{1u}$  no degenerado (1695.5 y 1763  $cm^{-1}$ ). De acuerdo con esta información, la banda de dispersión revelada alrededor de 457  $cm^{-1}$  en la muestra  $CeO_2$  pura corresponde a una banda activa triplemente degenerada (banda  $F_{2g}$ ) [29]. En

la literatura también se reporta un modo de vibración triplemente degenerado alrededor de  $269\text{ cm}^{-1}$  (con simetría  $F_{1u}$ ) [31], en el espectro se puede apreciar una banda muy débil alrededor de esta frecuencia la cual correspondería a dicho modo. En tanto las bandas de dispersión que aparecen entre  $1600$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a bandas vibracionales longitudinales las cuales han sido reportadas para monocristales de ceria [30], por esta razón la aparición de esta banda en las nanopartículas de  $CeO_2$  sintetizadas en este trabajo indica que nuestras nanopartículas son de alta calidad cristalina.

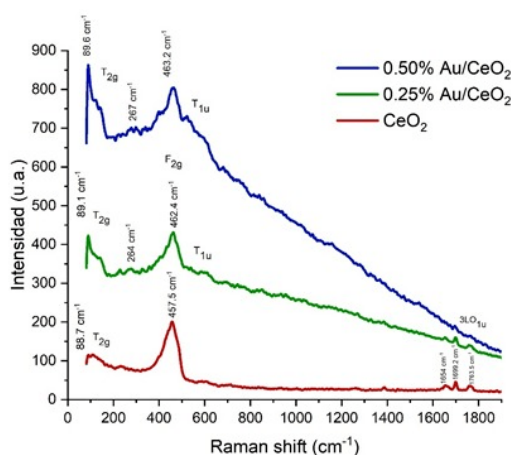


Figura 4.6: Espectros Raman de las nanopartículas de  $CeO_2$  y de nanocompositos de  $Au/CeO_2$ .

De forma similar, el espectro Raman de la muestra  $0.25\% Au/CeO_2$ , aun cuando aparecen 5 bandas como en el caso de la muestra  $CeO_2$  pura, se observa un cambio radical en la magnitud de sus intensidades debido a que la presencia de que las nanopartículas de  $Au$  en la superficie de  $CeO_2$  afecta a los resultados Raman. Además de observar el mismo tipo de bandas que en el espectro de  $CeO_2$  atribuidas a monocristales de ceria, se observa con más claridad la banda correspondiente al modo vibratorio triplemente degenerado alrededor de los  $269\text{ cm}^{-1}$ . La diferencia entre un espectro y otro aparentemente se debe a la introducción de carga de  $Au$ .

Por el contrario, en el espectro Raman de la muestra  $0.50\% Au/CeO_2$  aparecen 4 bandas notándose un cambio radical en la intensidad de las bandas. A diferencia de los espectros descritos anteriormente, encontramos que desaparecen las bandas alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  además de un cambio apreciable en la intensidad mostrando un ascenso marcado alrededor de  $463\text{ cm}^{-1}$  que puede ser atribuido a la interacción del oro con la luz durante la medición de datos. Similarmente, se mantienen las bandas atribuidas a monocristal de ceria y el modo vibratorio triplemente degenerado. En consecuencia, de estos resultados se demuestra que las

4.3 Caracterización de los nanocompositos  $Au/CeO_2$  por espectroscopía Raman.

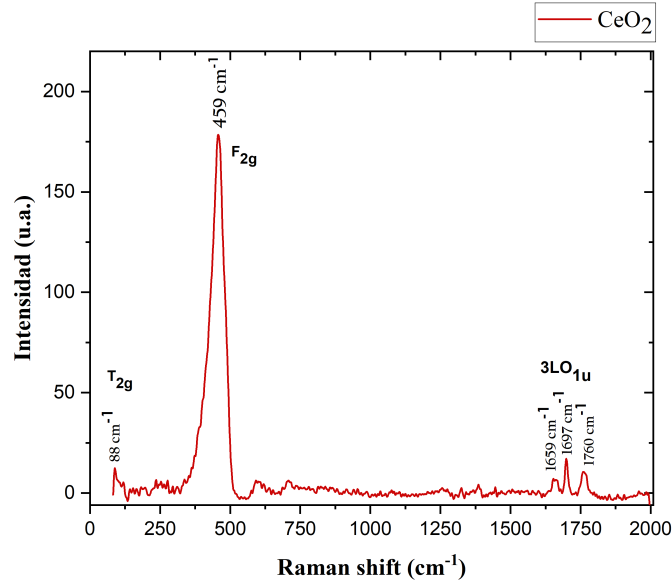


Figura 4.7: Espectro Raman de la muestra de  $CeO_2$ .

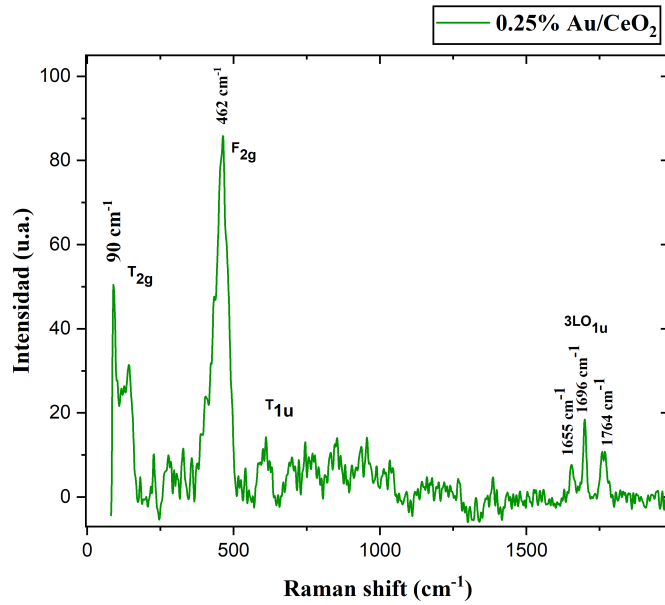


Figura 4.8: Espectro Raman de la muestra de  $0.25\% Au/CeO_2$ .

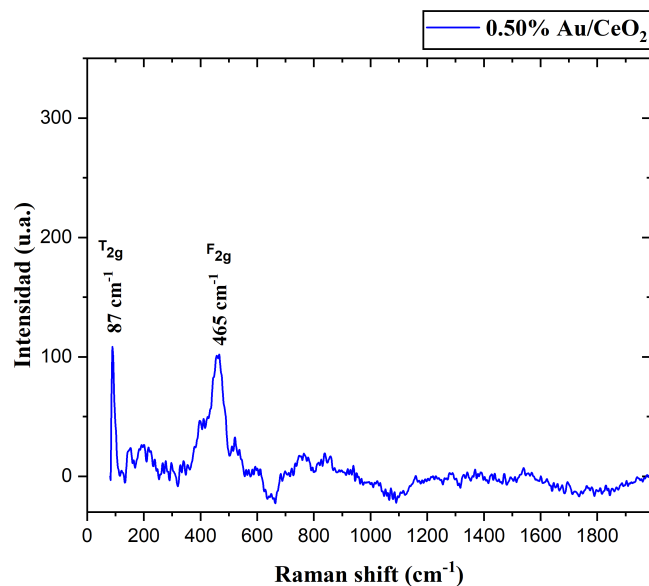


Figura 4.9: Espectro Raman de la muestra de 0.50% $Au/CeO_2$ .

nanopartículas de  $Au$  no solo afectan a la morfología y al tamaño de los nanocompositos, sino también a los resultados Raman.

#### 4.4. Caracterización estructural de los nanocompositos $Au/CeO_2$ por difracción de rayos X.

Para la caracterización estructural, las tres muestras fueron analizadas por difracción de rayos X en condiciones similares (con radiación  $Cu\ k\alpha$  con  $\lambda = 1.54056\ \text{\AA}$ , voltaje de 40 kV y con un tamaño de paso de 0.0167 grados con un tiempo por paso de 45 segundos), con el fin de comparar sus propiedades estructurales.

En la figura 4.5 se presentan los patrones de difracción de todas las muestras, los cuales revelaron bandas de difracción bien definidas e intensas que indican una buena cristalinidad de las nanoestructuras. Todas las bandas encontradas en la muestra  $CeO_2$  corresponden a ceria en fase fluorita (PDF # 1306-38-3) en tanto sus planos cristalinos correspondientes fueron identificados utilizando la relación de Bragg y asignados en el panel superior de la misma figura.

Mientras que el patrón de difracción de la muestra 0.25%  $Au/CeO_2$  mostró todos los picos encontrados en

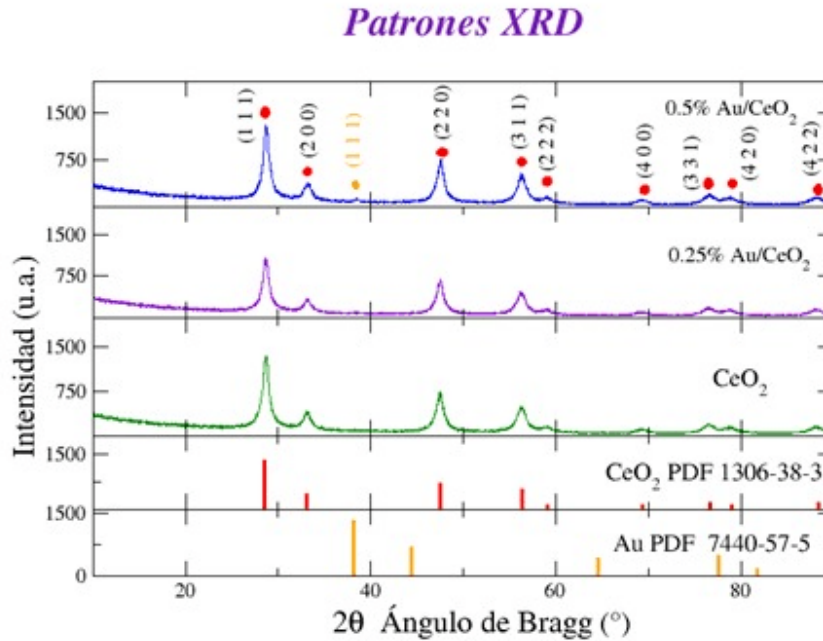


Figura 4.10: Patrones de difracción de rayos X de nanocompositos  $Au/CeO_2$ .

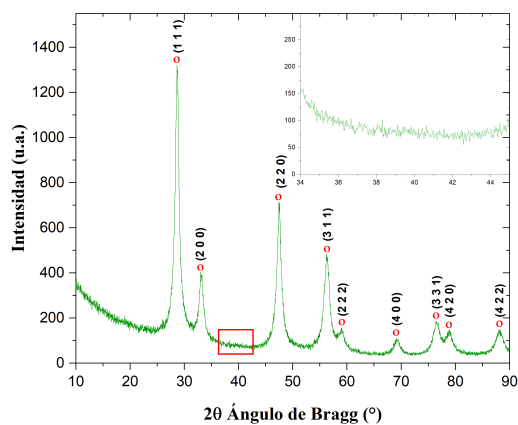
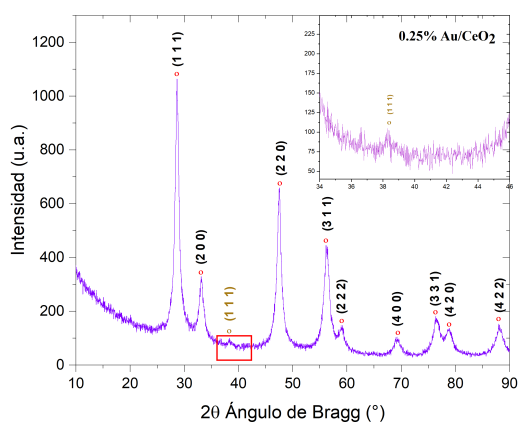
la muestra  $CeO_2$ , el patrón de difracción de la muestra 0.50%  $Au/CeO_2$  reveló un pico de baja intensidad cerca de  $2\theta = 38.5^\circ$ , que corresponde al oro en fase cúbica centrada en cara (PDF # 7440-57-5). La aparición de este pico en el patrón de difracción indica claramente la incorporación de  $Au$  en la superficie de las nanopartículas de ceria fabricadas por el tratamiento hidrotérmal.

Una ampliación de los espectros de difracciones se muestra en la Fig. 4.6. La posición del pico principal de difracción, correspondiente al plano (1 1 1) de ceria, en la muestra 0.50%  $Au/CeO_2$  se desplazó ligeramente a la derecha a un mayor ángulo de Bragg con relación a la posición del pico principal de la muestra de  $CeO_2$ . El desplazamiento de este pico indica un incremento del espacio interplanar, probablemente debido a la formación de una interface y la diferencia en los espacios interplanares de  $CeO_2$  y  $Au$ .

El tamaño promedio de los granos en las muestras fue estimado utilizando la relación (ecuación) de Debye-Scherrer [32]:

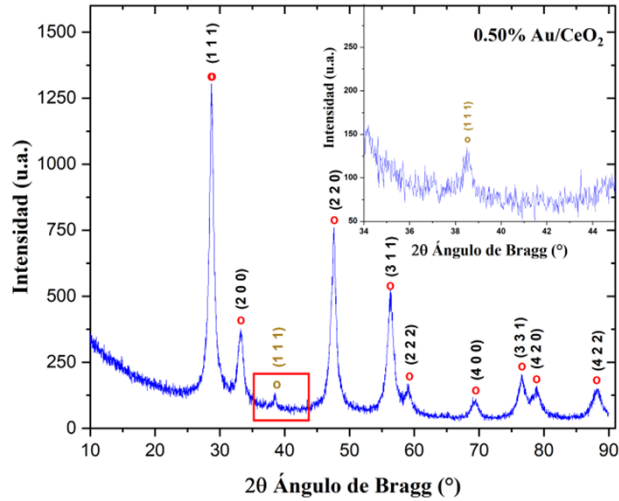
$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

donde  $K$  es un constante (factor de forma), considerando  $K = 0.91$  para granos esféricos,  $\lambda$  es la longitud de

Figura 4.11: Patrón de difracción de la muestra de  $CeO_2$ Figura 4.12: Patrón de difracción de la muestra de 0.25%  $Au/CeO_2$ 

onda de rayos X (0.15406 nm),  $B$  es el ancho medio del pico considerado en radianes y  $\theta$  es el ángulo de Bragg para el pico considerado. Se consideraron 3 picos principales (más intensas) correspondientes a las bandas, (1 1 1), (2 2 0) y (3 1 1) de las muestras para estimar tamaño promedio de los granos en ellas.

En la siguiente tabla, se presentan los tamaños promedios de granos en las muestras. El tamaño promedio no varía y es de aproximadamente 11.1 nm, independientemente de la incorporación de NPs de  $Au$  en sus superficies. De los resultados de difracción de rayos X podemos concluir que el método hidrotermal es eficiente para obtener nanoestructuras de  $CeO_2$  con buena cristalinidad.

Figura 4.13: Patrón de difracción de la muestra de 0.50%  $Au/CeO_2$ 

Muestra	Tamaño promedio de granos
$CeO_2$	11.1 nm
0.25 % $Au/CeO_2$	11.1 nm
0.50 % $Au/CeO_2$	11.4 nm

Tabla 4.3: Tamaño promedio de granos estimado en las muestras  $Au/CeO_2$  utilizando la ecuación de Debye-Scherrer.

#### 4.5. Caracterización óptica de los nanocompositos $Au/CeO_2$ por espectroscopía de absorción $UV - Vis$ .

A continuación, presentamos un análisis de los espectros de reflectancia difusa de las muestras  $CeO_2$  y los nanocompositos 0.25 %  $Au/CeO_2$  y 0.50 %  $Au/CeO_2$  obtenidos en este trabajo y que se ilustran en la Fig. 4.7.

En la Fig. 4.8 se puede observar que la reflectancia de la muestra  $CeO_2$  aumenta gradualmente después de 450 nm hasta 1100 nm mientras que la de las muestras nanocompositas disminuye en el rango 450 a 550 nm, presentando un valle alrededor de 560 nm y aumenta en longitudes de ondas mayores a 800 nm. Esta banda de absorción (valle en el espectro de reflectancia) corresponde a la banda de resonancia de plasmón superficial (SPR, Surface plasmon resonance) de las nanopartículas pequeñas de  $Au$  y su presencia demuestra de manera



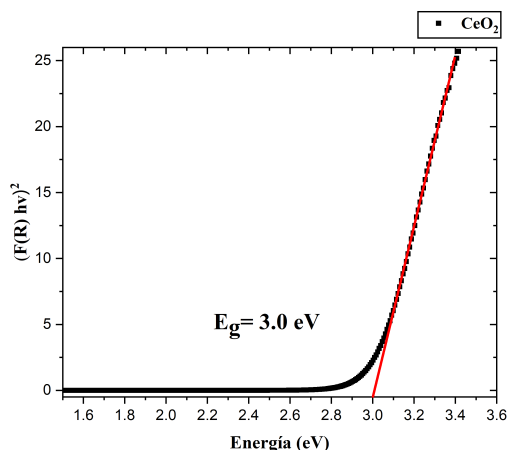


Figura 4.14: Gráfica de  $(F(R)hv)^2$  en función de la energía de la muestra de  $CeO_2$ .

clara la formación de nanopartículas de  $Au$  en la superficie de las nanopartículas de ceria [33, 34, 35, 36]. La intensidad de la banda SPR de los compositos aumenta con el incremento de la cantidad de  $Au$  en ellos.

Para estimar los valores del ancho de banda ( $E_g$ ) de nuestras muestras, aplicamos el tratamiento de Kubelka Munk [37] a los espectros de reflectancia que obtuvimos de ellas y en la Fig. 4.7 mostramos la gráfica de la función de Kubelka-Munk,  $(F(R)hv)^2$ , contra la energía de fotón,  $hv$ . El método que empleamos para estimar los valores de ancho de banda se describe a continuación; trazamos una línea recta que pase por los puntos donde el incremento de la función es muy pronunciado y se extrapola hasta interceptar con el eje de las abscisas (energía). Luego, se determina el punto de intersección el cual nos da el valor de  $E_g$ . Los valores de  $E_g$  obtenidos fueron 3.01 eV para  $CeO_2$ , 2.99 eV para 0.25%  $Au/CeO_2$  y 3.02 eV para 0.50%  $Au/CeO_2$ .

Las diferencias entre los valores de la  $E_g$  se deben al crecimiento de las nanopartículas de oro en la superficie de las nanoestructuras de  $CeO_2$ . Se observa una disminución ligera en el ancho de banda prohibida de la muestra pura con respecto a la de la muestra 0.25%  $Au/CeO_2$ , pero de esta muestra a la de la muestra 0.50%  $Au/CeO_2$  la  $E_g$  aumenta ligeramente con una diferencia de 0.03 eV. Este comportamiento se puede atribuir a la interacción que tienen las nanopartículas de oro con la luz [38].

Finalmente, en la Fig. 4.9, se presentan los espectros de absorción de las muestras  $CeO_2$ , 0.25%  $Au/CeO_2$  y 0.50%  $Au/CeO_2$  en los que los espectros de las muestras compositas tienen una banda de absorción fuerte alrededor de 2.25 eV (550 nm), que corresponde a la banda de resonancia de plasmón superficial de las

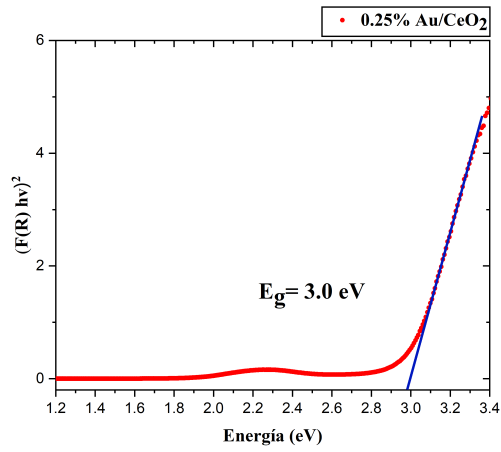


Figura 4.15: Gráfica de  $(F(R)hv)^2$  en función de la energía de la muestra de 0.25%  $Au/CeO_2$ .

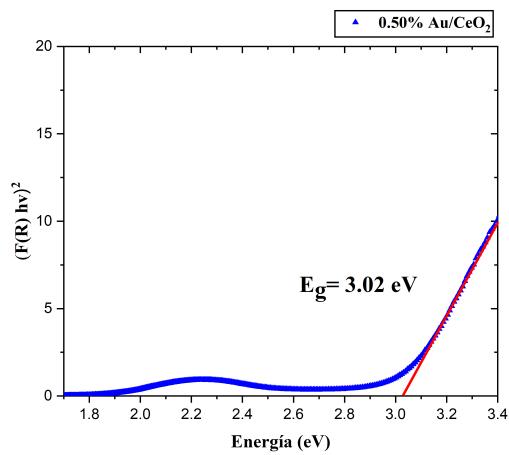


Figura 4.16: Gráfica de  $(F(R)hv)^2$  en función de la energía de la muestra de 0.50%  $Au/CeO_2$ .

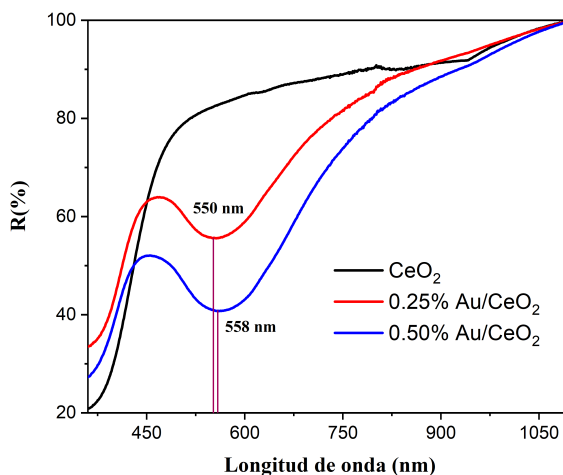


Figura 4.17: Espectros de reflectancia difusa de los nanocompositos  $Au/CeO_2$  con sus diferentes porcentajes en peso de  $Au$ .

nanopartículas de oro. Esto confirma que gracias a las nanopartículas de oro en la superficie de las nanoestructuras de  $CeO_2$ , la capacidad de absorción de las muestras aumenta en ese rango de energía debido a la resonancia de plasmón superficial del oro.

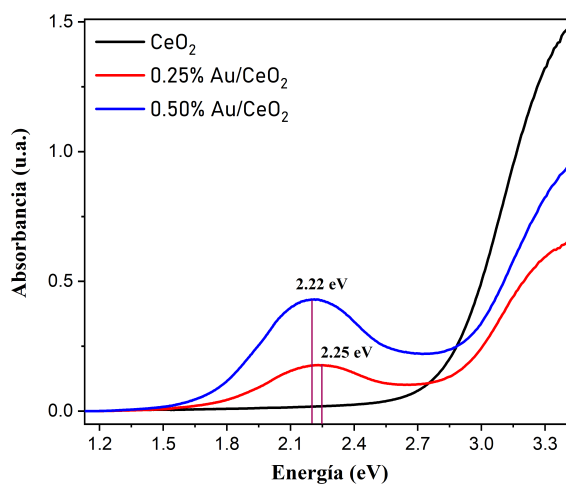


Figura 4.18: Espectros de absorbancia de los nanocompositos  $Au/CeO_2$  con sus diferentes porcentajes en peso de  $Au$ .

De los resultados de espectroscopía de absorción  $UV-Vis$  que hemos presentado se puede concluir que las

nanopartículas de Au en la superficie de  $CeO_2$  tienen una fuerte capacidad de absorción en el rango espectral de 600 a 500 nm debido a la resonancia de plasmón superficial y eso indica que estos nanocompositos deben de tener una alta capacidad fotocatalítica para mineralizar distintas moléculas orgánicas en radiaciones visibles.

## Capítulo 5

### Conclusiones

De los resultados obtenidos en este trabajo podemos concluir lo siguiente:

1. Se pueden obtener nanocompositos de  $Au/CeO_2$  con contenido de  $Au$  controlado utilizando las técnicas hidrotermales y de reducción microonda combinada.
2. Las nanoestructuras de  $CeO_2$  obtenidas por el método hidrotermal son altamente cristalinas, en fase fluorita, con una morfología mayoritariamente de nanorodillos. El largo y ancho de los nanorodillos aumenta ligeramente por incorporación de  $Au$ . El crecimiento de nanopartículas de  $Au$  en la superficie de  $CeO_2$  tuvo un efecto en la morfología de las nanopartículas, formando más nanorodillos al aumentar el porcentaje de oro.
3. La presencia de  $Au$  en las nanopartículas de  $CeO_2$  no tiene un efecto considerable en el valor de su ancho de banda prohibida, debido a que los nanocompositos formados tienen ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) muy cerca del valor del  $CeO_2$  puro (3.01 eV)
4. La irradiación microonda a las nanopartículas de  $CeO_2$  induce la formación de nanorodillos, debido su coalescencia por irradiación microonda.
5. La presencia de algunos modos vibracionales en los espectros Raman de las muestras indican que la presencia de  $Au$  en la superficie de las nanopartículas de  $CeO_2$  afecta a los modos vibracionales de la red de  $CeO_2$ .
6. La presencia de  $Au$  en la superficie de las nanopartículas de  $CeO_2$  afecta significativamente a su capacidad de absorción de luz visible, gracias a la resonancia de plasmón superficial del oro.



## Bibliografía

- [1] Sumesh, C. K., and Parekh, K. (2019) Nanocatalytic physicochemical adsorption and degradation of organic dyes. *Pramana*, **92(6)**, 87.  
<https://doi.org/10.1007/s12043-019-1760-0>
- [2] Muduli, S. K., Wang, S., Chen, S., Ng, C. F., Huan, C. H. A., Sum, T. C., and Soo, H. S. (2014) Mesoporous cerium oxide nanospheres for the visible-light driven photocatalytic degradation of dyes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **5**, 517-523.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.5.60>
- [3] Yao, Z., Yang, X., Wu, F., Wu, W., and Wu, F. (2016) Synthesis of differently sized silver nanoparticles on a screen-printed electrode sensitized with a nanocomposites consisting of reduced graphene oxide and cerium (IV) oxide for nonenzymatic sensing of hydrogen peroxide. *Microchimica Acta*, **183**, 2800.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00604-016-1924-2>
- [4] Weidner, R.T. and Sells, R.L. (1973) Elementary Modern Physics. *College Physics Series/Allyn and Bacon*, Allyn and Bacon.  
<https://books.google.com/cu/books?id=lvm5NfHVCaoC>
- [5] Bube, R. H. (1992) *Electrons in Solids: An Introductory Survey*. Academic Press, U.S.A, 107-130.
- [6] Trigg G. L. (1997) *Encyclopedia of Applied Physics*, Wiley-VCH, **8** 56.
- [7] Ziolo, R. F. (1984) *Polímeros*, U.S. *Patent*, **4** 474-866.
- [8] Lin, M., Fu, Z., Tan, H. R., Tan, J. P., and Teo, Y. E. (2012) Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nanocrystals: ostwald ripening or oriented attachment? *Crystal Growth and Design* **12** 3296.  
<https://doi.org/10.1021/cg300421x>

- [9] Reimers W. G. (2015) Estudio teórico de la adsorción y reacción de  $CO/CO_2/H_2$  para la obtención de metanol utilizando catalizadores de  $Ga_2O_3$ ,  $CeO_2$  y  $ZnO$ , tesis doctoral, Universidad nacional del Sur, Bahía Blanca.  
<http://repositoriodigital.uns.edu.ar/handle/123456789/2537>
- [10] Wu, Q., Zhang, F., Xiao, P., Tao, H., Wang X., Hu, Z., and Lü, Y. (2008) Great Influence of Anions for Controllable Synthesis of  $CeO_2$  Nanostructures: From Nanorods to Nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (44), 17076-17080.  
<https://doi.org/10.1021/jp804140e>
- [11] Chavhan, M. P., Lu, C.-H., and Som, S. (2020) Urea and surfactant assisted hydrothermal growth of ceria nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, **601**, 124944.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124944>
- [12] Tuyen, L. T. T., Quang Khieu, D., Long, H. T., Quang, D. T., Trang, C. T. L., Hoa, T. T., and Cuong, N. D. (2016) Monodisperse Uniform  $CeO_2$  Nanoparticles: Controlled Synthesis and Photocatalytic Property. *Journal of Nanomaterials*, **2016**, 1-7.  
<https://doi.org/10.1155/2016/8682747>
- [13] De Jong, K. P. (n.d.). (2009) Deposition Precipitation. *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 111-134.  
<https://doi.org/10.1002/9783527626854.ch6>
- [14] Schottky barrier, wikipedia enciclopedia libre, (2014).  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Schottky\\_barrier](https://en.wikipedia.org/wiki/Schottky_barrier).
- [15] Torres, A., Baltazar, V., Pacheco, H., and Gamez, L. (2013) Sistema fotovoltaico para iluminación solar, *Epistemus* 15 (2013) 87.
- [16] Glaspell, G., Fuoco, L., and El-Shall, M. S. (2005) Microwave Synthesis of Supported Au and Pd Nanoparticle Catalysts for CO Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109** 17350-17355.  
<https://doi.org/10.1021/jp0526849>



- [17] Khan, M. M., Ansari, S. A., Ansari, M. O., Min, B. K., Lee, J., and Cho, M. H. (2014) Biogenic Fabrication of Au @ CeO<sub>2</sub> Nanocomposite with Enhanced Visible Light Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118(18)** 9477-9484.  
<https://doi.org/10.1021/jp500933t>
- [18] Joy, N. A., Nandasiri, M. I., Rogers, P. H., Jiang, W., Varga, T., Kuchibhatla, S. V. N. T., and Carpenter, M. A. (2012) Selective Plasmonic Gas Sensing: H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, and CO Spectral Discrimination by a Single Au – CeO<sub>2</sub> Nanocomposite Film. *Analytical Chemistry*, **84** 5025-5034.  
<https://doi.org/10.1021/ac3006846>
- [19] Waseda, Y., Matsubara, E., and Shinoda, K. (2011) X-Ray Diffraction Crystallography. *Springer-Verlag*, Japón 72-77.
- [20] Dieter, S., Jonh, W., and Sons, L. (1997) Crystallography University of Lausanne, *Switzerland*, 128.
- [21] Cullity, B. D. (1978) Elements of X-Ray Diffraction. *Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA*, **86** 96-98.
- [22] Timp, G. (1999) (Ed.). *Nanotechnology*, USA, 90-100.
- [23] Copy Jonathan Atteberry "How Scanning Electron Microscopes Work"(2009). HowStuffWorks.com.
- [24] Watt, I.M. (1985) The principles and practice of electron microscopy, New York, *Cambridge University Press*, **18** 20-23.  
<https://books.google.com.ec/books?id=qlVpQgAACAAJ>
- [25] Willard, H. H. (1990) Métodos Instrumentales de Análisis, *Compañía Editorial Continental*, México, 48-50.  
<https://books.google.co.cr/books?id=JNF2AAAACAAJ>
- [26] Torrent, J., and Barrón, V. (2015). Diffuse Reflectance Spectroscopy. *SSSA Book Series*, 367-385.  
<https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c13>
-

- [27] Fox, A.M., and Fox, D.P.A.M. (2001) Optical properties of solids *Oxford master series*.  
<https://books.google.com.mx/books?id=-5bVBbAoaGoC>
- [28] Villa - Aleman, E., Houk, A. L., Dick, D. D., and Hunyadi Murph, S. E. (2020) Hyper-Raman spectroscopy of  $CeO_2$ . *Journal of Raman Spectroscopy* 1-4.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.5886>
- [29] Filtschew, A., Hofmann, K., and Hess, C. (2016) Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120** 6694-6703.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00959>
- [30] Weber, W. H., Hass, K. C., and McBride, J. R. (1993) Raman study of  $CeO_2$ : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Physical Review B*, **48(1)** 178-185.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.178>
- [31] Loschen, C., Carrasco, J., Neyman, K. M., and Illas, F. (2007) First principles LDA+U and GGA+U study of cerium oxides: Dependence on the effective U parameter. *Physical Review B*, **75(3)** 1-8.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035115>
- [32] Pielaszek, R. (2004)  $FW^{1/5}/M^{4/5}$  method for determination of the grain size distribution from powder diffraction line profile. *Journal of alloys and compounds*. **382(1-2)** 128-132.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.040>
- [33] Karelson, M. (2000) Molecular Descriptors in QSAR/QSPR. Wiley, New York.
- [34] Fang, J., Zhang, Y., Zhou, Y., Zhao, S., Zhang, C., Zhang, H., and Sheng, X. (2017) In-situ formation of supported Au nanoparticles in hierarchical yolk-shell  $CeO_2/mSiO_2$  structures as highly reactive and sinter-resistant catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*. **488** 196-206.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.070>
- [35] Zhang, Z., Zhou, Y., Zhang, Y., Xiang, S., Zhou, S., and Sheng X. (2014) Encapsulation of Au nanoparticles with well-crystallized anatase  $TiO_2$  mesoporous hollow spheres for increased thermal stability. *RSC Advances* **4(14)** 7313-7320.
-

<https://doi.org/10.1039/C3RA47535B>

- [36] Tom, R. T., Nair, A. S., Singh, N., Aslam, M., Nagendra, C. L., Philip, R. and Pradeep, T. (2003) Freely Dispersible  $Au@TiO_2$ ,  $Au@ZrO_2$ ,  $Ag@TiO_2$ , and  $Ag@ZrO_2$  Core Shell Nanoparticles: One-Step Synthesis, Characterization, Spectroscopy, and Optical Limiting Properties. *Langmuir*, **19(8)** 3439-3445.

<https://doi.org/10.1021/la0266435>

- [37] Scaffardi, L. B., Pellegrini, N., Sanctis, O., and Tocho, J. O. (2004) Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy. *Nanotechnology*. **16(1)** 158-163.

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/1/030>

- [38] Barron, V., and Torrent, J. (1986) Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. *Journal of Soil Science*, **37(4)** 499-510.

<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1986.tb00382.x>