

## Crecimiento de nanopartículas de cobre en matriz de erionita

F. Chavez Rivas<sup>a</sup>, V. Petranovskii<sup>b</sup> y R. Zamorano Ulloa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional, UP "ALM", México, D.F. 07738, México.

e-mail: fchavez@esfm.ipn.mx; davoizam@yahoo.com

<sup>b</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Apartado Postal 14, Ensenada, B.C., 22800, México,

e-mail: vitalii@cnyunam.mx

Recibido el 3 de mayo de 2010; aceptado el 1 de junio de 2010

Presentamos la caracterización de Cu-erionita sin reducir y reducida en atmósfera de H<sub>2</sub> a temperaturas de 250 y 450°C. La zeolita Cu-erionita con razón molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 7.7 ha sido caracterizada por: difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de reflectancia difusa en rango de ultravioleta-visible (UV-Vis) y resonancia electrónica de espín (ESR). Los patrones XRD muestran que la reducción en H<sub>2</sub> no modifica la estructura de la zeolita. Para la muestra reducida a 450°C aparecen reflexiones asociadas a partículas metálicas de Cu. Las mediciones UV-Vis han detectado iones aislados de Cu<sup>2+</sup>, así como nanopartículas metálicas de Cu, las cuales presentan la banda de resonancia plasmónica. El análisis de la simulación de espectros ESR a 20°C ha puesto en evidencia la presencia de dos sitios de iones Cu<sup>2+</sup> localizados en la matriz de la erionita, los parámetros ESR nos indican que estos iones se encuentran coordinados a moléculas de agua. La reducción de iones Cu<sup>2+</sup> hasta 450°C observada por ESR sólo afecta a uno de estos sitios, los cuales son precursores de estados reducidos como cúmulos y nanopartículas metálicas de cobre, mientras que el otro sitio deja su población de iones Cu<sup>2+</sup> intacta.

*Descriptores:* Erionita; nanopartículas de cobre; ESR; UV-vis.

Unreduced and reduced in hydrogen flow copper exchanged synthetic erionite, with a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio of 7.7, have been characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and electron spin resonance spectroscopy (ESR). The XRD patterns show that the reduction process does not change the zeolite structure, besides the reduced form at 450°C present diffraction lines assigned to copper metallic particles. The DRS measurements have detected isolated Cu<sup>2+</sup> ions as well as plasma resonance peak of copper metallic nanoparticles. The ESR simulation analysis of the spectra measured at 20°C indicates the presence of two different Cu<sup>2+</sup> ions sites localized in the erionite matrix. Up to 450°C only one type of sites take place in the reduction process, participating in Cu metal clusters and Cu metal nanoparticles formation, keeping the Cu<sup>2+</sup> ions of the second site intact.

*Keywords:* Erionite; copper nanoparticles; ESR; UV-vis.

PACS: 78.67.Sc; 78.40.-q; 76.30.-v

### 1. Introducción

Cúmulos y nanopartículas son de gran interés tanto en teoría como en la tecnología de la creación de nuevos materiales. Sus potenciales están basados en las propiedades únicas de materiales en el estado "nano" – estructura electrónica diferente del bulto y superficie específica grande. En este contexto, las propiedades físicas y químicas de nano-estructuras son distintas tanto del átomo aislado o molécula, como del material en bulto con la misma composición química. La ingeniería de materiales a nivel molecular y atómico permite la preparación de objetos nano-cristalinos, los cuales se consideran como un camino hacia sólidos con propiedades y estructuras electrónicas ajustables [1,2].

El estudio y aplicación práctica de estas partículas muy reactivas son actualmente limitadas, por la carencia de métodos que permitan su preparación controlada. Uno de los métodos de síntesis y posterior aplicación de nanopartículas de materiales de diferentes tipos (metales, semiconductores) es el de introducirlos en matrices inertes, incluyendo matrices zeolíticas. Las zeolitas tienen estructura porosa uniforme, definida por la periodicidad en sus cristales. Es posible pensar que los canales y poros característicos de las zeoli-

tas representan nano-espacios vacíos atrapados dentro de la fase cristalina de un óxido denso. Estos nano-espacios disponibles pueden ser llenados por sustancias ajenas. En las áreas de catálisis, de separaciones y de fenómenos de adsorción el papel de zeolitas ha sido reconocido desde hace mucho tiempo [3-5].

La preparación de nanopartículas de varios metales en diversas matrices zeolíticas (mordenita, clinoptilolita, A, X) ha sido reportada anteriormente para Cs [6], In [7], Ag [8-10] y Cu [11-14]. Nanopartículas de Cu estabilizadas en zeolitas tienen la propiedad de catalizadores en reacciones de NOx [15].

Entre las zeolitas sintéticas y naturales la estructura de la erionita llama la atención por su abundancia en la naturaleza. La zeolita erionita tiene un gran potencial: la técnica de separación de gases [16], en hidroisomerización [17], como intercambiador iónico para retención de metales pesados [18] y como catalizador [19]. La formación de cúmulos metálicos en las cavidades de la erionita ha sido observada en el caso de muestras intercambiadas con Ag. En este caso la reducción en flujo de hidrógeno conduce a la formación selectiva de cúmulos de Ag<sub>8</sub> con estructura bien definida y con un tamaño que se ajusta al diámetro del poro de la zeolita [8]. Los

iones metálicos intercambiados modifican las características de la erionita, sin embargo, el estado de coordinación, de oxidación y el lugar que ocupan los metales incorporados puede ser algo versátil. El sistema Cu-erionita no ha sido estudiado detalladamente hasta la fecha, mientras que es sabido que el cobre es un catalizador activo en otras zeolitas [15].

La erionita (conocida en variedades naturales y sintéticas) pertenece al grupo de zeolitas con tamaño de poro intermedio. Su celda elemental tiene generalmente la composición  $(K,Na)_9(AlO_2)_9(SiO_2)_{27} \cdot 27H_2O$ , abarcando tres tipos de unidades estructurales:

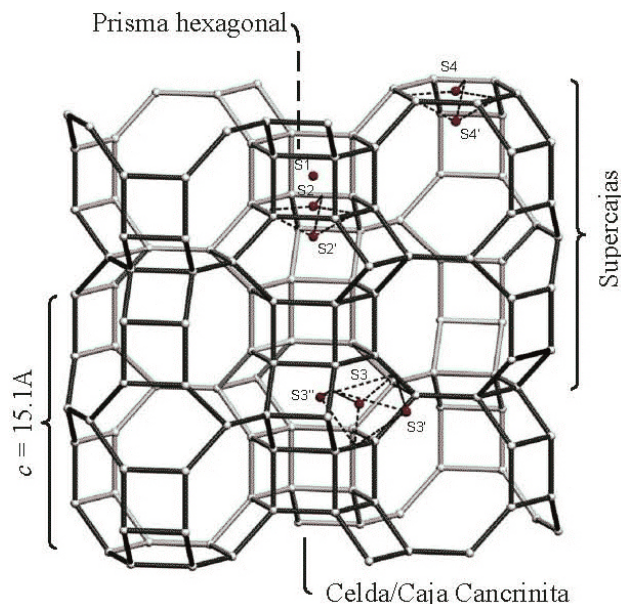


FIGURA 1. Estructura de erionita. Los prismas hexagonales y las cajas cancrinita se unen tetraédricamente y paralelamente a las supercajas. Los sitios marcados S1, S2, S3 y S4 son los sitios que ocupan los iones  $Cu^{2+}$  en la erionita deshidratada, en el caso hidratado los complejos de iones  $Cu^{2+}$  hidratados ocuparan los sitios S4' y S3'.

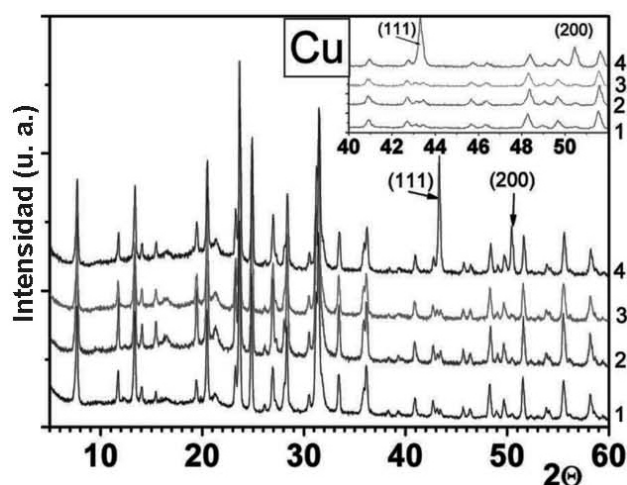


FIGURA 2. Difractogramas de rayos X de: (1) erionita sin cobre, (2) Cu-erionita sin reducir, (3) Cu-erionita reducida a  $250^{\circ}C$ , y (4) Cu-erionita reducida a  $450^{\circ}C$ .

- (i) prismas hexagonales,
- (ii) celdas tipo cancrinita y
- (iii) cavidades tipo supercaja, también llamadas cavidades erionita [20] (Fig. 1).

Los sitios mostrados en esta figura S1, S2, S3 y S4 son los sitios que ocupan los iones  $Cu^{2+}$  en la Erionita deshidratada (iones de cobre coordinados a oxígenos de la red) según Prakash *et. al.* [21], en el caso hidratado los complejos de iones  $Cu^{2+}$  hidratados ocuparan los sitios S4' y S3'.

Las cavidades de erionita son grandes ( $6.3 \times 13.0 \text{ \AA}$ ), pero las aberturas de poro (ventanas de las cavidades) son pequeñas ( $3.6 \times 5.1 \text{ \AA}$ ). Las cavidades de erionita en los procesos de intercambio pueden hospedar iones metálicos y cúmulos producidos por reducción de los últimos. El presente trabajo reporta los comportamientos de las muestras debido al intercambio inicial de iones de cobre y la formación de productos de reducciones en atmósfera de hidrógeno a las temperaturas de  $250$  y  $450^{\circ}C$ . Para analizar los resultados de la reducción hemos utilizando las técnicas de difracción de rayos X (XRD), absorbancia óptica en el intervalo ultravioleta-visible (espectros UV-Vis) y espectroscopia de resonancia electrónica de espín (ESR).

## 2. Experimental

En la preparación de Cu-erionita, utilizamos la forma de  $K^+,Na^+$ -erionita con razón molar de 7.7, suministrada por la compañía japonesa TOSOH. La forma intercambiada fue obtenida por la inmersión del polvo de la zeolita en 0.1 N de nitrato de cobre acuoso durante 24 horas. Después de ser filtrada, lavada y secada, la muestra fue reducida durante 4 h en atmósfera de hidrógeno a las temperaturas de  $250$  y  $450^{\circ}C$ . La cantidad de metal después del intercambio iónico fue medida con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X SEA-2010, encontrándose un 1.25 % en peso de cobre en la erionita. Esta composición corresponde a un 20 % de la capacidad total de intercambio del ion  $Cu^{2+}$  en la erionita con esta razón molar  $SiO_2/Al_2O_3$ . La absorbancia óptica en el intervalo ultravioleta-visible (UV-Vis) de las muestras se midió a temperatura ambiente con un espectrómetro Perkin-Elmer 330 con unidad de reflectancia difusa estándar. Los estudios de difracción de rayos X fueron realizados con el difractómetro HZG4A usando radiación  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ). Los espectros ESR en banda X (9.2 GHz) de muestras en polvo han sido medidos a  $20^{\circ}C$  en un espectrómetro JEOL-RES3X funcionando a 100 kHz de modulación y a una potencia de 1 mW. Las muestras (30 mg) fueron analizadas en su estado hidratado, colocadas en tubos de cuarzo de 3 mm de diámetro interno. En las simulaciones se utilizo el software JEOL ES-PRIT que utiliza expresiones analíticas que derivan de teoría de perturbaciones hasta segundo orden para el ion central y se supusieron formas de líneas gaussianas

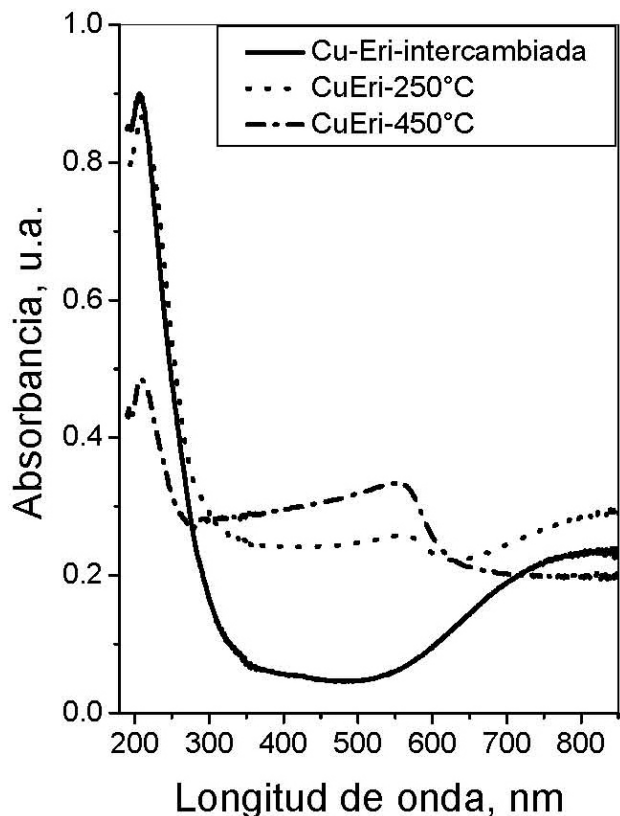


FIGURA 3. Espectros de absorbancia de Cu-erionita intercambiada, y reducida en flujo de hidrógeno a diferentes temperaturas.

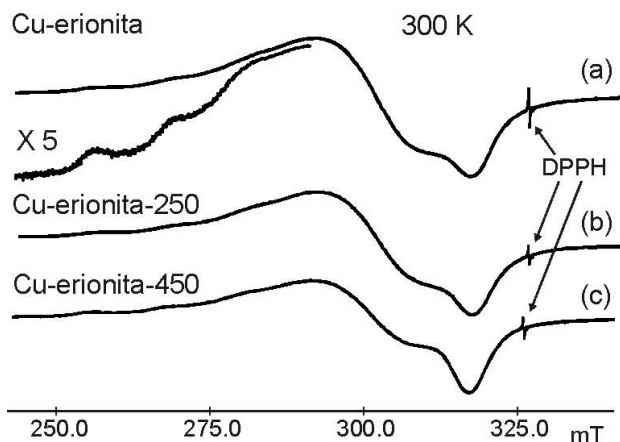


FIGURA 4. Espectros ESR medidos a 20°C de Cu-erionita sin reducir, reducida a 250°C y reducida a 450°C.

para las líneas asociadas a  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$ , así como para las absorciones hiperfinas [22]. La simulación de los espectros axiales ESR de los dos sitios encontrados de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en erionita sin reducir y reducida en atmósfera de hidrógeno, son descritos por los tensores  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  y  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$ , debido a que  $A_{\perp}$  no presenta resolución hiperfina para el sitio 1 (ver Tabla I), su  $g_{\perp}$  se simuló como una línea de ancho de 6.3 mT y los anchos de sus correspondientes absorciones hiperfinas de  $A_{\parallel}$  fueron de 5 mT. Los espectros axiales del sitio 2 (ver Tabla I) no presentan resolución hiperfina y sus  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$  se

simularon con líneas de ancho de 36 mT y 15.6 mT, respectivamente. El campo magnético fue calibrado con referencia al marcador diphenylpicrylhydrazyl (DPPH), que tiene un valor  $g$  de 2.0037. Las intensidades EPR reportadas se calcularon por integración doble usando también el software JEOL ES-PRIT. Estas intensidades se normalizaron respecto a la intensidad del espectro de Cu-erionita sin tratamiento, y se reportan como intensidades relativas por la primera columna de la Fig. 6. Las intensidades parciales también se obtuvieron por integración doble a partir de cada espectro simulado y se reportan como un porcentaje relativo a la intensidad total de cada muestra (ver Tabla II) y normalizadas a la intensidad de la muestra Cu-erionita sin tratamiento en la Fig. 6.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Difracción de Rayos X

La Fig. 2 muestra los patrones de XRD de las muestras. El patrón de difracción de la muestra intercambiada con cobre es similar al patrón XDR de la erionita de referencia (sin cobre), Fig. 2(2) y Fig. 2(1). El espectro de Cu-erionita no cambia bajo la reducción en flujo de hidrógeno a las dos temperaturas seleccionadas, es decir el calentamiento a 250°C y a 450°C no promueve ninguna alteración en la estructura de erionita. Sin embargo, el patrón de la muestra reducida a 450°C expone la aparición de dos picos en  $2\theta = 43.2^\circ$  y  $52.0^\circ$ , ver ampliación Fig. 2. Estos dos picos son las principales interferencias (111) y (200) de la red cúbica de cobre. La conclusión principal puede ser trazada: la reducción con hidrógeno da lugar a la formación de las partículas del cobre del metal con tamaños que permiten su observación por difracción de rayos X.

#### 3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa

Recientemente la existencia de especies metálicas de cobre debido a tratamientos reductores en atmósferas de hidrógeno en los sistemas Cu-Mordenita, Cu-Clinoptilolita y Cu-erionita ha sido demostrada por medio de la espectroscopia UVVis [23,24]. En el caso del cobre, cuando aparecen nanopartículas con tamaño en intervalo de 1 a 5 nm, aparece la banda de absorbancia a 560 nm (Fig. 3), denominada banda de resonancia plasmónica (BRP), producto de la oscilación de plasmones en las nanopartículas del metal en respuesta al campo eléctrico de la onda electromagnética de la luz [25].

TABLA I. Parámetros de los espectros ESR de Cu-erionita de la muestra reducida a 450°C

| Temperatura | Sitio | $g_{\parallel}^a$ | $g_{\perp}^a$ | $A_{\parallel}^b$<br>(mT) | $A_{\perp}^b$<br>(mT) |
|-------------|-------|-------------------|---------------|---------------------------|-----------------------|
| 20°C        | S1    | 2.38              | 2.08          | 12.5                      | 0.0                   |
|             | S2    | 2.31              | 2.16          | 0.0                       | 0.0                   |

<sup>a</sup>Error estimado  $\pm 0.005$ . <sup>b</sup>Error estimado  $\pm 0.01$ .

TABLA II. Intensidad parcial de los sitios 1 y 2, % sobre intensidad integral de cada muestra.

|    | Cu-Erionita-sin tratamiento | Cu-Erionita-250 | Cu-Erionita-450 |
|----|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| S1 | 1.7                         | 1.7             | 4               |
| S2 | 98.3                        | 98.3            | 96              |

Error estimado ± 1

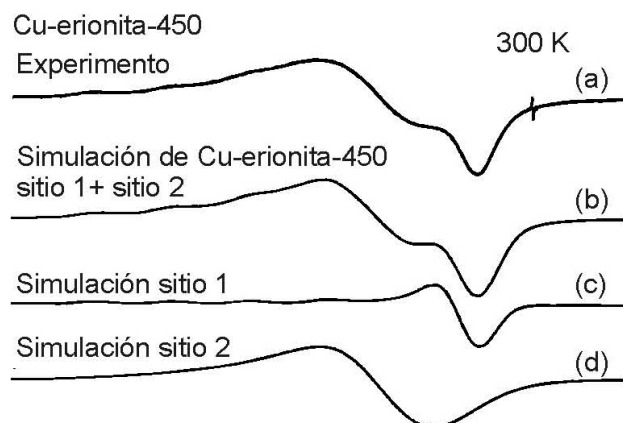


FIGURA 5. Simulación del espectro ESR de Cu-erionita reducida a 450°C y medición a 20°C, a) Experimento, b) simulación del sitio 1 más el sitio 2, c) simulación sitio 1 y d) simulación sitio 2.

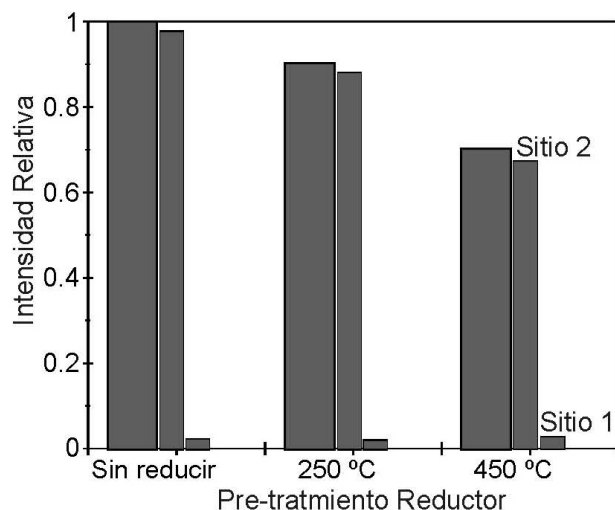


FIGURA 6. Diagrama de barras de las intensidades relativas en función de la reducción respecto de la intensidad de la muestra no reducida. Las columnas de los sitios 1 y 2 son las intensidades parciales de los mismos sitios.

En este reporte presentamos los espectros de absorción UVVis para erionita pura y para las muestras Cu-erionita reducidas a las temperaturas de 250 y 450°C, que se muestran en la Fig. 3. Tres características principales pueden ser observadas:

- (i) El máximo para las longitudes de onda más cortas,  $\lambda < 250$  nanómetros, experimenta pequeños cambios bajo la reducción. Este máximo puede ser asociado a la

absorción de la matriz de la erionita, aunque, este pico también puede enmascarar una cierta especie de cobre reducida, como iones  $\text{Cu}^+$ ; probablemente los iones  $\text{Cu}^+$  también contribuyen a la formación de partículas metálicas.

- (ii) La evolución de BRP en 550-600 nanómetros producida bajo la forma de un máximo torcido fuertemente del lado de las bajas longitudes de onda; se debe a la contribución de las transiciones de la interbanda del cobre y posiblemente, de algunas otras especies reducidas del cobre que bajo las actuales condiciones experimentales no se puede resolver. La BRP está prácticamente ausente a la temperatura de 150°C (no mostrada) y se presenta a partir de 250°C. Nanopartículas de cobre con tamaño en el intervalo de 1- 5 nanómetros son responsables de esta banda. La localización de estas nanopartículas difícilmente se puede relacionar con las cavidades de erionita o de supercaja. Nótese que la forma de esta banda es esencialmente diferente con respecto a la correspondiente banda de los sistemas Cu-Mordenita y Cu-Clinoptilolita [14,23].
- (iii) La ancha banda que aparece alrededor de 800 nanómetros asignada a transiciones  $d-d$  de iones de  $\text{Cu}^{2+}$  [26] todavía se observa en la muestra reducida a 250°C, y desaparece solo a temperaturas de reducción más altas. Esta banda es atribuida a cationes de cobre en coordinación distorsionada octaédrica  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  [27,28].

La transformación de esta banda en la BRP bajo los efectos de reducción parece absolutamente razonable además de que en esta transformación observamos que no se tiene ninguna relación peculiar con la estructura de la erionita. Este fenómeno se observa de manera similar para otras zeolitas intercambiadas con cobre: mordenita, zeolita beta, clinoptilolita [29]. Así, en contraste con el sistema Ag-erionita, Cu-erionita pone de manifiesto la clásica reducción de iones de cobre en aglomeraciones de Cu reducido que conduce a la formación de nanopartículas de cobre.

### 3.3. Espectroscopía ESR

Los espectros ESR de las zeolitas Cu-erionita sin reducir (hidratada por el contacto con la atmósfera ambiental) y sus correspondientes formas reducidas (hidratadas después del tratamiento reductor por el contacto con la atmósfera ambiental) medidas a 20°C (ver Fig. 4) ponen en evidencia solamente señales que corresponden a iones de cobre. Los espectros ESR de muestras no reducidas y reducidas de Cu-erionita (Fig. 4) muestran una señal axial muy ancha con la superposición de una débil componente axial con interacción hiperfina. La amplificación experimental en Fig. 4 alrededor de campos de ~260 mT, permitió observar con claridad los últimos dos máximos tipo absorción característicos de esta interacción hiperfina y determinar su distancia correspondiente en campo magnético. Hemos asignado a cada una de las señales ESR

de Cu-erionita no reducida y sus formas reducidas a iones aislados  $\text{Cu}^{2+}$  en dos sitios diferentes en las cavidades de la erionita. Para determinar los parámetros ESR de estas contribuciones hemos realizado simulaciones que corresponden al sitio 1 y sitio 2 de la Fig. 5. Los parámetros de estas simulaciones se muestran en la Tabla I. Estas simulaciones reproducen muy bien los resultados experimentales, ver simulación de los sitios 1 y 2 para la muestra reducida a  $450^\circ\text{C}$  (Fig. 5).

Los parámetros hiperfinos del sitio 1 son  $g_{\parallel} = 2.38$  y  $A_{\parallel} = 12.5$  mT, que corresponden a un complejo hidratado en coordinación octaédrica de iones  $\text{Cu}^{2+}$  situado probablemente en la celda cancrinita de la erionita [21,30]. La señal ancha axial, sitio 2, con  $g_{\parallel} = 2.31$  y  $g_{\perp} = 2.16$  se atribuye a otro complejo hidratado de  $\text{Cu}^{2+}$  probablemente en un lugar menos confinado donde su excitación por la energía térmica no permite la inmovilización del ión y por lo tanto no presenta absorciones con interacción hiperfina [31]. Simulaciones de espectros ESR para la muestra reducida a  $250^\circ\text{C}$  y la muestra sin reducir también fueron realizadas; los parámetros ESR obtenidos fueron los mismos a los parámetros de la muestra reducida a  $450^\circ\text{C}$ , en los límites de los errores experimentales. El principal cambio que se observa entre los espectros de la Fig. 4, fue la disminución en intensidad de la señal debido al proceso de reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  con hidrógeno, sin modificar la forma de los espectros.

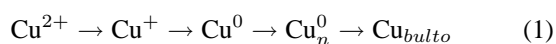
Para cuantificar esta caída en intensidad de los espectros, en la Fig. 6 hemos trazado en un diagrama de barras las intensidades (área de la absorción ESR dada por la segunda integral de los espectros) de las muestras no reducida y reducidas a las dos temperaturas seleccionadas, normalizadas a la intensidad de la muestra no reducida. Al lado de cada barra mostramos la intensidad parcial de cada contribución, identificadas por la etiquetas "sitio 1" y "sitio 2" para la reducción a  $450^\circ\text{C}$ . Estas intensidades parciales se determinaron numéricamente con el software JEOL ES-PRIT, ver las barras a la derecha de cada tratamiento de la Fig. 6 y Tabla II. El diagrama de intensidades totales (primera columna de cada tratamiento de la Fig. 6) nos indica en primer lugar que el proceso de reducción produce una disminución en la cantidad de iones  $\text{Cu}^{2+}$  hasta de aproximadamente en un 30 % con respecto a la muestra no reducida. Además, las intensidades parciales de los sitios 2 decrecen en función del aumento de la temperatura del tratamiento de reducción en la misma manera. Por otra parte, la intensidad parcial de los "sitios 1" permanece prácticamente inalterada durante el proceso reductor. Estos resultados en población de los "sitios 1" durante la reducción a  $250$  y  $450^\circ\text{C}$  se pueden interpretar de dos maneras, que estos sitios no participan como precursores de nanopartículas de cobre metálico, o que la probable oxidación de los iones de  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$  que ocurre durante el proceso de rehidratación a  $20^\circ\text{C}$  debido a la humedad ambiental [32,33], restablece la población de iones  $\text{Cu}^{2+}$  con interacción hiperfina de los sitios 1.

El decrecimiento en intensidad de los espectros ESR reducidos a  $250$  y  $450^\circ\text{C}$  (Fig. 6) en un 10 y 30 % respectivamente puede interpretarse en términos de la reducción de

una parte de los iones de cobre que pertenecen a complejos hidratados (sitios 2), los cuales se reducen a  $\text{Cu}^+$  y/o a  $\text{Cu}^0$ . Nótese que hasta temperaturas de  $450^\circ\text{C}$  aproximadamente 2/3 partes de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  permanecen sin ser reducidos.

Por otra parte, los espectros UV-Vis (Fig. 3) muestran que la banda en  $800$  nm en los espectros UV-Vis de la muestra sin tratamiento reductor es más intensa en comparación con la correspondiente observada en la muestra reducida a  $250^\circ\text{C}$  y que desaparece por completo a  $450^\circ\text{C}$ , simultáneamente en el espectro UV-Vis de la muestra reducida a  $250^\circ\text{C}$  aparece una nueva banda BRP en  $560$  nm la cual aumenta en intensidad con la reducción a  $450^\circ\text{C}$ , estos comportamientos se puede interpretar como la reducción de iones de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  y aglomeración de átomos reducidos en nanopartículas de cobre metálico.

Simultáneamente la formación de partículas grandes con estructura cristalina de bulto de cobre, es observada por XRD (Fig. 2), con la característica de perder propiedades de resonancia plasmonica. Este proceso se presenta en el siguiente esquema de reacción:



## 4. Conclusiones

Usando técnicas estructurales y espectroscópicas hemos estudiado al cobre intercambiado en la zeolita sintética erionita antes y después de reducciones en hidrógeno a temperaturas de  $250$  y  $450^\circ\text{C}$ . Hemos mostrado, que bajo estas condiciones experimentales la estructura de zeolita es estable y no cambia. En ESR es evidente la existencia de dos sitios de cobre en la estructura de erionita; uno de ellos no cambia durante la reducción manteniendo sus iones de cobre  $\text{Cu}^{2+}$ ; mientras que el otro sitio disminuye en población siendo los precursores de la formación de nanopartículas metálicas de cobre. La espectroscopia óptica en el intervalo UV-Visible muestra que la banda del catión  $\text{Cu}^{2+}$  desaparece a la temperatura de reducción de  $450^\circ\text{C}$  y que solo para esta temperatura aglomeraciones de átomos de cobre reducidos a cobre metálico en bulto tienen lugar y son observables por XRD. Al mismo tiempo los espectros ESR a esta temperatura todavía muestran cationes  $\text{Cu}^{2+}$ . La combinación de los métodos utilizados en este trabajo permite concluir que el proceso de reducción hasta la temperatura de  $450^\circ\text{C}$  en el sistema Cu-erionita, el cobre existe en varias formas, partiendo de  $\text{Cu}^{2+}$  y pasando por formas intermedias, hasta cobre en bulto.

## Reconocimientos

Este trabajo se realizó con apoyo del proyecto IN110608 de DGAPA-UNAM y CONACYT #102907. F. Chávez Rivas y R. Zamorano Ulloa agradecen el apoyo de COFAA-IPN. Se agradece el apoyo técnico a Ignacio Colín Duran y Rogelio Ruíz Vega de la ESFM-IPN y a E. Aparicio, E. Flores y J.A. Peralta del CNYN-UNAM.

1. J. Jortner y C.N.R. Rao, *Pure Appl. Chem.* **74** (2002) 1491.
2. H. Gleiter, J. Weissmuller, O. Wollersheim y R. Wurschum, *Acta Mater.* **49** (2001) 737.
3. L. Andrews y M. Moskovits (Eds.), *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species* (Elsevier, Amsterdam, 1989).
4. M. Ichikawa, *Platinum Metals Rev.* **44** (2000) 3.
5. U. Heiz y W.-D. Schneider, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (2000) R85.
6. T. Sun, K. Seff, N.H. Heo y V.P. Petranovskii, *Science* **259** (1993) 495.
7. Yu. A. Alekseev, V.N. Bogomolov, T.B. Zhukova, V. Petranovskii y S.V. Kholodkevich, *Sov. Phys. Solid State* **24** (1982) 1384.
8. J.S. Ogden, N.E. Bogdanchikova, J.M. Corker y V.P. Petranovskii, *European J. Physics D.* **9** (1999) 605.
9. V. Gurin, N. Bogdanchikova y V. Petranovskii, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 12105.
10. V.S. Gurin, N.E. Bogdanchikova y V.P. Petranovskii, *Mater. Sci. Eng. C* **19** (2002) 327.
11. V. Petranovskii *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A* **332** (2002) 174.
12. V. Petranovskii y N. Bogdanchikova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **141** (2002) 569.
13. V. Petranovskii, V. Gurin, N. Bogdanchikova, M.A. Hernandez y M. Avalos, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **141** (2002) 561.
14. I. Rodríguez Iznaga, V. Petranovskii, G. Rodríguez Fuentes, C. Mendoza y A. Benítez Aguilar, *J. Colloid. Interf. Sci.* **316** (2007) 877.
15. V.I. Parvulescu, P. Grange y B. Delmon, *Cat. Today* **46** (1998) 233.
16. M.W. Ackley, S.U. Rege y H. Saxena, *Micropor. Mesopor. Mater.* **61** (2003) 25.
17. F. Roessner, U. Roland y R.V. Dmitriev, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **112** (1997) 63.
18. K.D. Mondale, R.M. Carland y F.E. Aplan, *Minerals Engineering* **8** (1995) 535.
19. H. Kalies, F. Roessner, H.G. Karge y K.-H. Steinberg, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **69** (1991) 425.
20. Dibujo de la estructura de la Erionita de la base de datos International Zeolite Association/Structure, disponible en <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xml>.
21. A.M. Prakash y L. Kevan, *Langmuir* **13** (1997) 5341.
22. Manual JEOL, ES-PRIT Series, ESR data system (System version 1.6), [4] Simulation, No. IER-PRIT-SIM-1 (ER630001-631001-1, 1991).
23. A. Pestryakov *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **385** (2004) 173.
24. V.S. Gurin, N.E. Bogdanchikova y V.P. Petranovskii, *Mater. Sci. Eng. C* **18** (2001) 37.
25. J.Z. Zhang y C. Noguez, *Plasmonics* **3** (2008) 127.
26. A.R. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. Solids.* **50** (1989) 523.
27. F.S. Hadzhieva, V.F. Anufrienko, T.M. Yurieva, V.N. Vorobiev y T.P. Minyukova, *React. Kinet. Catal. Lett.* **30** (1986) 85.
28. G.T. Palomino *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 4064.
29. V. Gurin, N. Bogdanchikova y V. Petranovskii, *Mater. Sci. Eng. C* **18** (2001) 37.
30. G.R. Herman, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 995.
31. J. Carl y S.C. Larsen, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6568.
32. Y.-Y. Huang, *J. Cat.* **30** (1973) 187.
33. Y. Kuroda *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** (1992) 1583.