

Caracterización por SEM, EDS y micro-Raman de la influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y temperatura de reducción sobre el sistema CuZSM5

F. Chávez Rivas^a, I. Rodríguez Iznaga^b, and V. Petranovskii^c

^a*Departamento de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, 07738, México D.F., México, e-mail: fchavez@esfm.ipn.mx*

^b*Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Zapata y G, s/n. Ciudad de La Habana 10400, Cuba, e-mail: inocente@imre.oc.uh.cu*

^c*Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Apartado Postal 14, 22800, Ensenada, B.C., México, e-mail: vitalii@cnyunam.mx*

Received 21 October 2013; accepted 2 July 2014

Se presenta un estudio por microscopía SEM, EDS y espectroscopía micro-Raman sobre los cambios morfológicos y espectroscópicos causados por la reducción en hidrógeno a 150 y 350°C en la CuZSM5, con relaciones molares (RM) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 y 70 y 1 % en peso de cobre incorporado por intercambio iónico. La microscopía SEM del conjunto de muestras de CuZSM5 muestra que el tratamiento reductor a 350°C produce la aglomeración de partículas y textura superficial más suave que el tratamiento a 150°C, siendo este efecto más pronunciado para la RM 30. Además, las partículas correspondientes para la RM 30 son de forma irregular y textura rugosa (cristales cúbicos y rectangulares, salientes), mientras que las partículas para la RM 70 son en su mayoría esféricas y de textura suave (cristales en forma de hoja/plaquetas, recostadas). El análisis elemental EDS pone de manifiesto una heterogénea distribución del cobre y otros elementos en cada muestra. La espectroscopía micro-Raman muestra algunos cambios en los modos vibracionales para las muestras estudiadas.

Descriptores: Zeolita CuZSM5; relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; SEM; EDS; micro-Raman.

The morphological and spectroscopic changes caused by reduction of ion-exchanged CuZSM5 samples with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios (MR) of 30 and 70 in H_2 flow at 150 and 350°C are discussed. The nominal copper loading was of 1 % by weight. SEM microscopy of CuZSM5 sample set showed that the treatment in reducing atmosphere at 350°C produces particle agglomeration and smoother surface texture than treatment at 150°C; this effect was more pronounced for the sample with RM 30. Furthermore, the particles corresponding to the sample with RM 30 are of irregular shape and have rough texture (cubic or rectangular crystals, protrusions) while the particles of the sample with RM 70 are in the majority of spherical smooth texture (leaf-shaped crystals/platelet, reclining). EDS elemental analysis reveals a heterogeneous distribution of copper as well other elements in each sample. The micro-Raman spectroscopy shows some changes in the vibrational modes for the studied samples.

Keywords: CuZSM5 zeolite; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio; SEM; EDS; micro-Raman.

PACS: 78.66.Sq; 68.37.Hk; 74.25.nm

1. Introducción

El desarrollo de las nanociencias y nanotecnologías requiere la búsqueda de métodos de crecimiento de nanopartículas de varias sustancias. Es una tarea importante, el obtener nanopartículas mono-dispersas y que a la vez sean estables. En el caso de nanopartículas libres, usualmente se emplean ligandos para su estabilización. Así por ejemplo podemos mencionar la síntesis y estabilización de nanopartículas de plata con una estructura bien definida, donde la parte central es un icosaedro de 12 átomos de plata envueltos por un dodecaedro de 20 átomos de plata. Esta estructura en su conjunto constituye un núcleo (Ag_{32}) donde los 20 átomos de Ag del dodecaedro están unidos a moléculas orgánicas (ligandos) que forman una cubierta protectora alrededor de esta nanoespecie de plata [1,2], de la misma manera que la envoltura de caramelo protege la dulzura de aglutinación. Este proceder, si bien permite la estabilización de las nanopartículas, trae apa-

rejado impedimentos en el uso de estos sistemas. Por ejemplo, su uso como catalizador está limitado porque la cubierta protectora bloquea la interacción de la nanopartícula con los reactantes de la reacción a catalizar.

Otro método para sintetizar nanopartículas estables y dispersas es introducirlas en matrices inertes. Este método se aplica mucho en la preparación de catalizadores soportados. Como matrices inertes principalmente se utilizan óxidos nanoestructurados (alúmina, sílice, ceria, lantana entre otros [3,4,5]). Además, nanopartículas metálicas también pueden ser estabilizadas en haluros de metales alcalinos [6,7], carbones, etc. Así mismo se emplean las zeolitas, que a diferencia de otras matrices se caracterizan por su sistema poroso ordenado con regularidad cristalina.

Actualmente las zeolitas se utilizan como adsorbentes, intercambiadores iónicos, catalizadores, en la agricultura, medicina, petroquímica, etc. Estas y otras aplicaciones se han reportado en la extensa revisión de la Ref. 8. En particular,

su propiedad de intercambio catiónico tiene muchas aplicaciones importantes, por ejemplo, en la protección del medio ambiente para atrapar cationes radioactivos [9-11]. Es bien conocido que, después de la catástrofe en Chernóbil, se aplicaron barreras de zeolitas naturales para prevenir la difusión de los radionúclidos [9]. Los autores resumieron las consecuencias de la catástrofe de Chernóbil en personas y el medio ambiente, así como información sobre exitosas y disponibles terapias con las zeolitas naturales. También, las zeolitas se usaron para controlar la contaminación nuclear de Fukushima. El gobierno japonés espera que las zeolitas ayuden a disminuir la contaminación radiactiva del mar. Las zeolitas ya habían sido utilizadas anteriormente en 1979 en la limpieza realizada en el desastre nuclear de los Estados Unidos en la Isla de Tres Millas.

En contraste con algunas matrices de composición química simple, las zeolitas no sólo son un soporte mecánico debido a razones geométricas y topológicas, sino también un medio iónico activo. Los cationes metálicos incorporados en las zeolitas pueden interaccionar con otros reactantes como agua, iones alcalinos o diferentes centros ácidos. El hallazgo de los factores de control para la reducción de cationes de cobre es de importancia, por ejemplo, en la obtención de catalizadores Cu-zeolita [12]. En particular, la estabilización de nanopartículas de cobre en la zeolita erionita [13] y mordenita con relación molar SiO₂/Al₂O₃ variable [14] se ha reportado previamente. Tales sistemas pueden ser preparados con otros metales y semiconductores [15,16]. La razón de que las zeolitas sean un medio iónico activo es una diferencia amplia entre los sitios de ubicación de los cationes de metales (por ejemplo, Cu⁺ y Cu²⁺) en su matriz y el tamaño variable de las nanopartículas. Estudios reportados en las Refs. 17 and 18 han demostrado que la coordinación, localización y estabilización de los iones de cobre en los materiales zeolíticos dependen en gran parte de la estructura y composición de la matriz de la zeolita. Otro aspecto a considerar es que el comportamiento *red-ox* del sistema Cu²⁺/Cu⁺/Cu⁰ es conocido por ser muy sensible al medio [19].

La CuZSM5, preparada a partir de NaZSM5 intercambiada con disolución acuosa de sales de Cu (II) ha sido objeto de varios estudios. Tales estudios han demostrado que en la CuZSM5, además de los cationes intercambiados Cu²⁺ están presentes grupos cobre-oxo [20,21]. La reducción térmica en hidrógeno en el intervalo de 150 a 400°C de los sistemas CuZSM5 da origen a nanopartículas de cobre en los poros y canales de la red de esta zeolita [22,23]. Sin embargo, la influencia que tiene el proceso de reducción en las partículas que forman los soportes con base en la aglomeración de microcristales de ZSM5 ha sido menos estudiada. En este trabajo se presentan los efectos de la reducción térmica sobre la zeolita CuZSM5 con relación molar de 30 y 70, provocados por la reducción en hidrógeno a temperaturas de 150 y 350°C. El seguimiento de los efectos de tal reducción en esta zeolita se realizó empleando la microscopia SEM, EDS y espectroscopia micro-Raman.

2. Desarrollo experimental

Las muestras de ZSM5 con relación molar (RM) SiO₂/Al₂O₃ variable fueron sintetizadas y generosamente suministradas por el Dr. Alireza Abbaspur, de la Universidad de Tecnología, Isfahan, Irán. Las muestras seleccionadas para este trabajo poseen RM de 30 y 70, éstas, se sometieron a intercambio iónico con disolución acuosa de CuCl₂ de concentración 0.1 N durante 24 h aplicando agitación constante. Luego del intercambio iónico, las muestras fueron filtradas al vacío, lavadas con agua desionizada y secadas a temperatura ambiente. El contenido nominal de cobre para ambas muestras intercambiadas es de 1 % en peso.

Las muestras intercambiadas aquí obtenidas, fueron reducidas en flujo de hidrógeno a temperaturas seleccionadas de 150 y 350°C durante 4 h; seguidamente se enfriaron hasta la temperatura ambiente bajo este mismo flujo. Durante todo el texto las muestras serán referidas indicando lo siguiente: por el símbolo del cobre (Cu) seguido por la notación de la zeolita (ZSM5), después la RM (30 o 70) y finalmente la temperatura de reducción (150 o 350°C). Así por ejemplo: CuZSM5-30-150 significa muestra intercambiada (CuZSM5) de RM 30 y reducida en atmósfera de H₂ a 150°C.

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) y el análisis elemental EDS (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) de la serie CuZSM5 se realizó con un microscopio de electrones QUANTA 3D FEG (FOCUSED ION BEAM), usando un bombardeo de electrones con 16 kV. Los polvos de las muestras se adhirieron a una cinta con carbón y las micrografías y análisis EDS se realizaron bajo vacío de 1 Pa.

Estas condiciones permiten hacer las mediciones SEM y EDS sin recubrir las muestras con un conductor. Las micrografías SEM de las muestras reducidas de la serie CuZSM5 se obtuvieron a magnificaciones de 500X hasta 40000X (resolución máxima del orden de 50 nm). El análisis elemental EDS de las muestras se midió en regiones puntuales de las micrografías con magnificación de 1000X (Fig. 1b,g, y Fig. 2b) y 5000X (Fig. 2h) y en toda el área SEM (análisis global, Tablas I, II, III y IV) de las mismas figuras. La espectroscopia

TABLA I. Análisis EDS de la muestra CuZSM5-30-150

Fig. 2b	Lugar X1	Lugar X2	Lugar X3
Elemento	At %	At %	At %
O _K	40.84	35.16	41.99
Na _K	1.73	1.28	9.97
Al _K	7.1	5.9	9.37
Si _K	47.91	55.65	38.14
Cl _K	–	–	–
Cu _K	2.41	2.01	0.52
Total	100	100	100

TABLA II. Análisis EDS de la muestra CuZSM5-30-350.

Fig. 2g	Global	Lugar X1	Lugar X2	Lugar X3
Elemento	At %	At %	At %	At %
O _K	46.02	50.28	47.63	46.05
Na _K	0.68	1.27	1.38	1.02
Al _K	3.64	3.25	3.42	4.9
Si _K	48	44.13	46.36	46.16
Cl _K	0.19	0.08	0.09	0.15
Cu _K	1.46	0.99	1.12	1.71
Total	100	100	100	100

TABLA III. Análisis EDS de la muestra CuZSM5-70-150

Fig. 3b	Lugar X1	Lugar X2
Elemento	At %	At %
O _K	43.88	45.71
Na _K	0.12	1.29
Al _K	2.85	2.37
Si _K	52.08	49.49
Cl _K	0.35	0.5
Cu _K	0.71	0.65
Total	100	100

TABLA IV. Análisis EDS de la muestra CuZSM5-70-350

Fig. 3h	global	Lugar X1	Lugar X2
Elemento	At %	At %	At %
O _K	46.23	47.32	49.84
Na _K	0.1	0.25	0.25
Al _K	1.87	1.82	2.42
Si _K	50.63	49.73	46.61
Cl _K	0.19	0.13	–
Cu _K	0.97	0.75	0.88
Total	100	100	100

Raman e imágenes ópticas se midieron con un espectrómetro co-focal de alta resolución Olympus BX41 Modelo HR800 Micro-Raman a temperatura y presión ambiente, equipado con un microscopio Olympus BX41, usando un detector CCD, rejilla con 1800 l/mm y como fuente de excitación un láser de estado sólido con longitud de onda de 784.29 nm. Las imágenes ópticas se tomaron con un objetivo con número de apertura (NA) de 0.75 para las magnificaciones de 50X. Los equipos SEM, EDS y micro-Raman de este reporte son del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional.

3. Resultados y Discusión

3.1. Análisis por SEM y EDS

La incorporación de cobre en zeolitas por intercambio iónico de las disoluciones de Cu(II), seguida por diversos tratamientos térmicos, resulta en la obtención de un gran número de especies de naturaleza iónica, nanopartículas y cúmulos. En las muestras puede ocurrir la redistribución de estas especies entre diversos sitios después de la deshidratación, reducción, agregación de cúmulos y de partículas, etc. Estos procesos de redistribución pueden ser espontáneos o forzados. El tipo de zeolita, la relación SiO₂/Al₂O₃ y las condiciones del proceso influyen marcadamente en el estado final del cobre.

Las micrografías SEM de CuZSM5-30-150 y CuZSM5-30-350 para diferentes magnificaciones se muestran en la Fig. 1. Las micrografías de las Fig. 1a,b de CuZSM5-30-150 revelan que las muestras tratadas a 150°C se caracterizan por partículas de forma irregular y de diferentes tamaños con lados aparentes en el intervalo de 40 a 1 μm, predominando tamaños con lados menores a 20 μm. Las micrografías de la Fig. 1c,d muestran que estas partículas están formadas por racimos de cristales en forma de largos prismas rectangulares con predominio de anchos del orden de 0.5 μm (ver Fig. 1e). La terminación de estos largos prismas se presenta en forma irregular dando una textura rugosa a las partículas. Las imágenes SEM de CuZSM5-30-150 (Fig. 1b,c,d) muestran con los símbolos X1, X2 y X3 los lugares en donde se fijó el haz de electrones para la determinación elemental puntual EDS de la Tabla I. El tipo de morfología mostrado por las micrografías Fig. 1a,b,c,d,f de la muestra CuZSM5-30-150 son típicas de la zeolita ZSM5 [24].

En el caso de la muestra CuZSM5-30 reducida a 350°C, las micrografías 1f,g, muestran la formación de partículas que, a groso modo, podemos clasificar en dos grupos. El primero corresponde a partículas de forma irregular con superficies rugosas a base de racimos de prismas cúbicos con lados aparentes en el intervalo de 50 a 1 μm. Dos grandes partículas de este tipo se ven en la región central de la micrografía 1g, este tipo de partículas presenta prismas cúbicos en arreglos compactos con casi la misma altura en sus terminaciones cristalinas en la superficie (ver micrografía 1h), dando una rugosidad menos acentuada que las partículas del tratamiento reductor a 150°C. La micrografía 1i muestra que estos cristales se caracterizan por tener caras cúbicas y rectangulares del orden de 1 a 2 μm, que presentan fronteras o dominios como si se hubieran formado por aglomeración o amontonamiento de la fundición de las partículas existentes antes del tratamiento reductor. El segundo tipo de partículas son casi esféricas con radios del orden de 10 μm y aglomeraciones de estas (ver Fig. 1j) que se caracterizan por superficies con textura suave que al ser bombardeadas por los electrones producen un brillo o halo en las imágenes SEM, remarcando este tipo de partículas como se aprecia en 1f,g y 1j. En la micrografía 1g se señalan los lugares donde impactó el haz de electrones que produjo los rayos X de la composición elemental de la Tabla II.

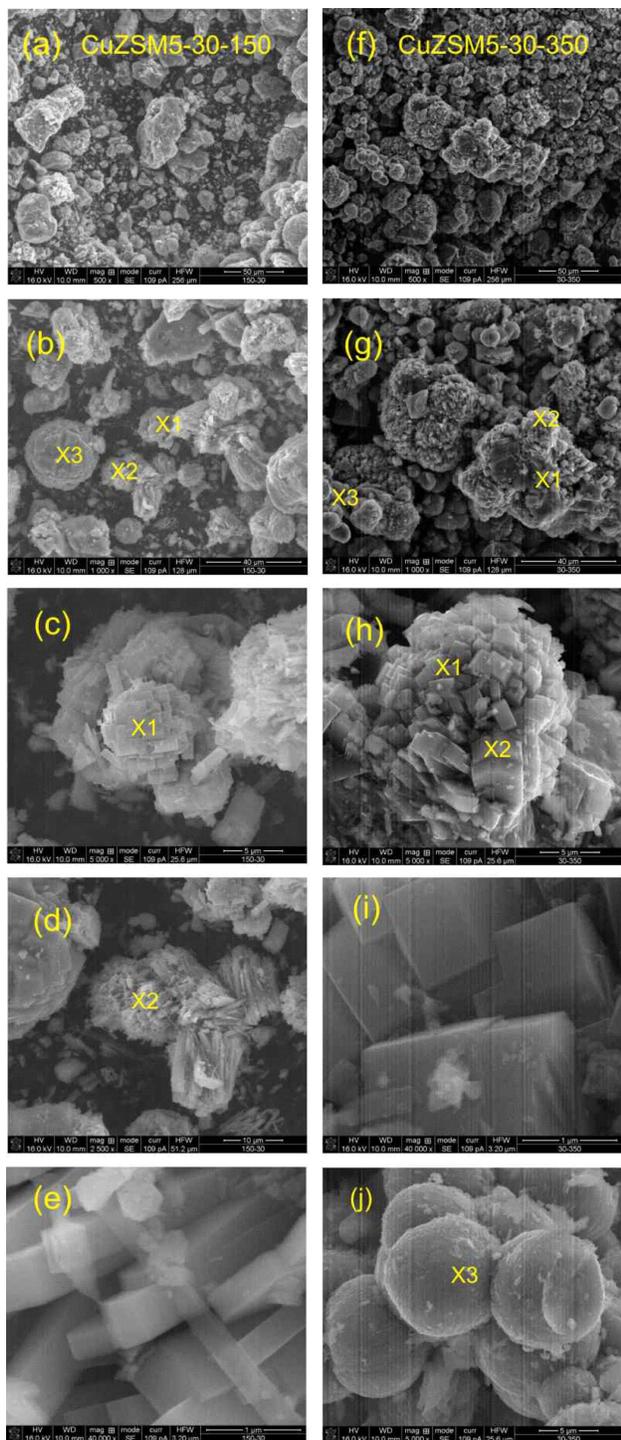


FIGURA 1. Micrográficas SEM de las muestras: CuZSM5-30-150 con magnificación de 500X (a), 1000X (b), 5000X (c), 25000X (d) y 40000X (e); y CuZSM5-30-350 con magnificación de 500X (f), 1000X (g), 5000X (h), 40000X (i) y 5000X (j).

Del análisis de tamaños y textura superficial de las muestras CuZSM5-30 por SEM, podemos decir que el tratamiento reductor a 150°C se caracteriza por partículas irregulares con una distribución de tamaños de lados aparentes con promedio de 20 μm, con textura rugosa (cristales cúbicos y rectangulares, salientes con diferentes alturas respecto de la media de

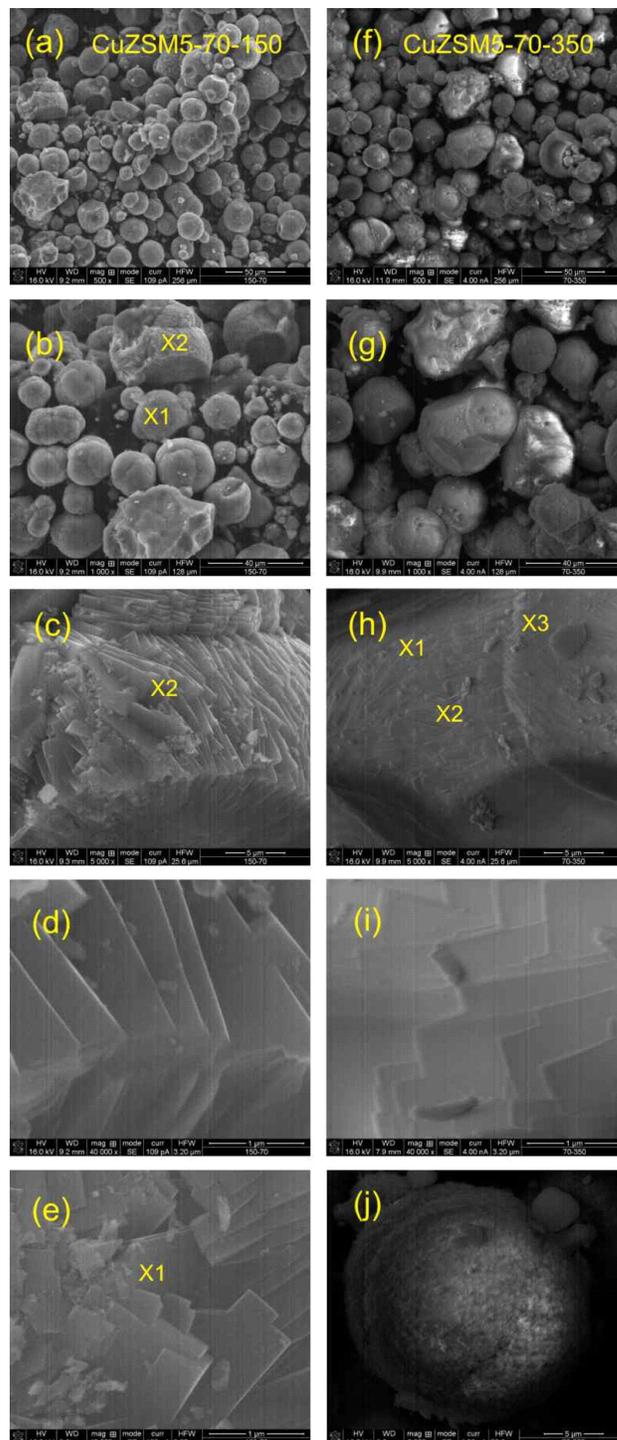


FIGURA 2. Micrográficas SEM de las muestras: CuZSM5-70-150 con magnificación de 500X (a), 1000X (b), 5000X (c), 40000X (d) y 40000X (e); y CuZSM5-70-350 con magnificación de 500X (f), 1000X (g), 5000X (h), 40000X (i) y 5000X (j).

la superficie), mientras que el tratamiento reductor a 350°C se caracteriza por dos tipos de partículas: partículas de forma irregular (amontonamiento o fundición de las partículas originales) con una distribución de tamaños de lados aparentes con promedio 30 μm y textura superficial rugosa más suave

al encontrado en el tratamiento a 150°C (cristales cúbicos y rectangulares, salientes de la misma altura); y partículas casi esféricas con superficies suaves con diámetros promedio de 10 μm . El tratamiento reductor a 350°C produce la agregación o amontonamiento de las partículas originales y suaviza la superficie de las partículas; las no agregadas son, en su mayoría, esféricas también con superficies con textura más suave en comparación con el tratamiento reductor a 150°C (ver imagen 1i).

La Fig. 2 muestra las micrográficas SEM de CuZSM5-70 reducida a 150°C y a 350°C. Las Figs. 2a,b muestran que las partículas de la muestra CuZSM5-70-150 se caracterizan por cristales en su mayoría de forma cuasi-esférica con diámetros en el intervalo de 40 a 1 μm , predominando diámetros del orden de 20 μm , y en menor cantidad por partículas de forma irregular con lados aparentes de 40 a 1 μm . La magnificación de una de estas partículas de forma irregular marcada con el punto X2 de la imagen 2b, se muestra en la imagen 2c con magnificación de 5000X y con magnificación de 40000X en la imagen 2d. Se puede apreciar de estas magnificaciones que las partículas grandes de forma irregular están conformadas por el apilamiento de cristales en forma de hojas extremadamente delgadas. Esta textura en forma de apilamiento en forma de hojas también se encontró en las partículas casi esféricas que forman la mayoría de las partículas de la muestra CuZSM5-70-150. A su vez, de las imágenes 2b y 2c se puede observar que tanto las partículas casi esféricas como las de forma irregular están formadas por dominios o regiones de estos apilamientos/aglomeraciones en forma de hojas extremadamente delgadas.

Los resultados del tratamiento reductor a temperatura de 350°C en la CuZSM5-70 (ver Figs. 2f,g,h,i,j) nos muestran básicamente la misma granulometría encontrada para el tratamiento a 150°C, es decir, una mayoría de partículas casi esféricas con diámetros promedio de 20 μm y en menor cantidad partículas de forma irregular con lados aparentes en promedio del orden de 30 μm . Sin embargo, la magnificación de 40000X del punto X2 de la imagen 2i nos muestra que el apilamiento de hojas está menos perpendicular a la superficie de la partícula (o más acostado o paralelo a la superficie como si se estuviera ejerciendo un esfuerzo de tipo cizalladura sobre las hojas cristalinas que forman el cristal), lo que da una textura más suave de su superficie en comparación con el tratamiento a 150°C, en el cual el apilamiento de hojas está ligeramente más normal a la superficie dando una textura más irregular a las partículas de este tratamiento. Otro tipo de textura se encontró en la magnificación 5000X de una de las partículas casi esféricas del tratamiento reductor a 350°C mostrado en la imagen 2j, el cual presenta una textura a base de prismas con lados cuadrados y rectangulares con lados aparentes del orden de décimas de μm . Estudios por SEM, realizados *in-situ* en CuZSM5 con RM variable sintetizada sobre cordierite también mostró una dependencia en tamaños de partícula y morfología en función de RM [25].

El análisis elemental EDS de las superficies de las muestras se obtuvo de los espectros de rayos X producidos por

el barrido de electrones en lugares puntuales de algunas micrográficas, así como en toda la superficie SEM. Como ejemplo, en la Fig. 3 mostramos los espectros de rayos X de la CuZSM5-30-350 (Fig. 3a) y CuZSM5-70-350 (Fig. 3b), en donde se grafica el número (conteo) de rayos X recibidos y procesados por el detector en función de la energía de los niveles atómicos de los elementos detectados. La información de la composición elemental más localizada (análisis puntual) se generó al mantener fijo el haz de electrones en varios puntos de las micrográficas, en los que se realizó el barrido total (análisis global) y se midió el espectro de rayos X

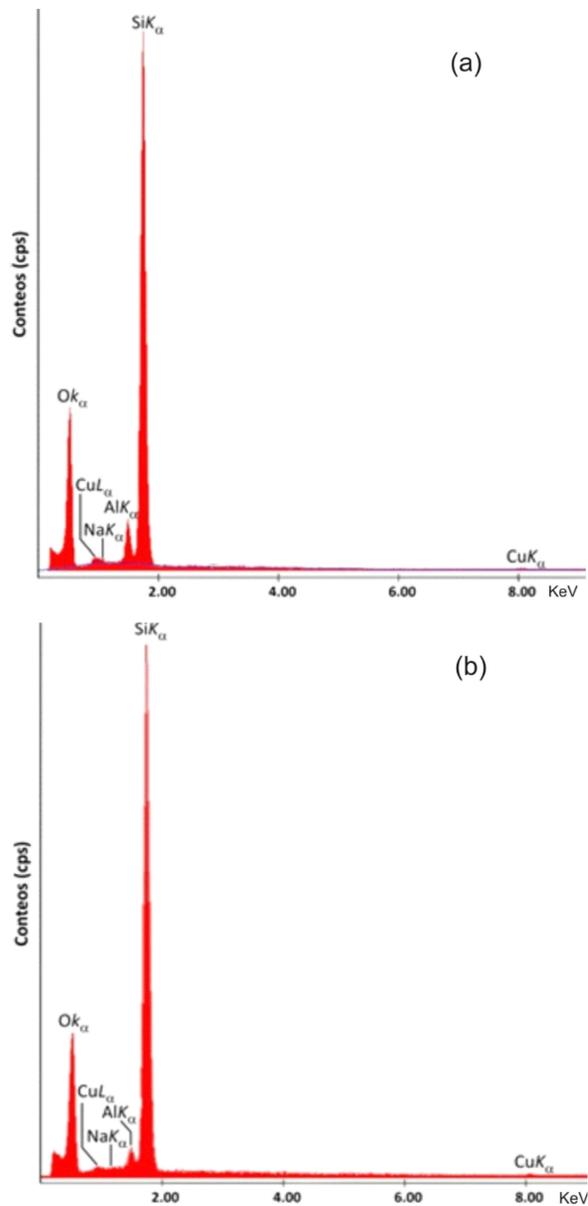


FIGURA 3. Espectros EDS de las muestras CuZSM5-30-350 (a) y CuZSM5-70-350 (b). Estos espectros provienen del barrido del haz de electrones en toda la superficie de las imágenes de las micrográficas Fig. 1g y Fig. 2h cuyos elementos se dan en la Tabla II y en la Tabla IV.

correspondiente (espectros no mostrados). A partir de los espectros de rayos X el software Genesis (EDAX) del equipo SEM integra los picos encontrados y normaliza respecto al elemento de mayor intensidad. En las Tablas I, II, III y IV se muestra el análisis elemental obtenido para las cuatro muestras. En general, los resultados EDS muestran una distribución heterogénea de O, Na, Al, Si y Cu en la superficie de las muestras y, debido a que usamos polvos en lugar de muestras planas y no calibramos con estándares de cada uno de los elementos, no podemos llevar a cabo un análisis cuantitativo de rigor [26]. Sin embargo, estos resultados semicuantitativos [27] del análisis elemental EDS permiten observar que se tienen mayores montos de cobre incorporados en la zeolita con menor RM, es decir, en CuZSM5-30. Esto es acorde a lo esperado debido a que una menor RM corresponde con una mayor capacidad para incorporar por intercambio iónico cationes Cu^{2+} de las disoluciones acuosas. En correspondencia con esto, los montos de cobre incorporados a la zeolita CuZSM5-70 son menores debido a su mayor RM. En lo que respecta a la RM obtenida del análisis elemental total de la micrografía con magnificación 1000X de la Fig. 1g (muestra CuZSM5-30-350) se determinó una RM de 26.4, que en comparación con su RM nominal de 30 es inferior. Mientras que a partir de la micrografía con magnificación 1000X de la Fig. 2h (muestra CuZSM5-70-350) se encontró una RM de 54.2, que también se encuentra por debajo de su RM nominal de 70.

3.2. Espectroscopia micro-Raman

La espectroscopia Raman permite el estudio detallado de transiciones vibracionales y rotacionales de moléculas y grupos de moléculas. En particular la aplicación de esta técnica en la caracterización estructural de materiales porosos como las zeolitas nos da información de modos vibracionales de anillos formados por grupos de tetraedros (MR significa members rings, por sus siglas en ingles) y que representaremos por GT, para no confundir con la relación molar silicio/aluminio. Estos GT están conectados por un átomo de oxígeno compartido y forman la estructura cristalina de las zeolitas.

La estructura de la zeolita ZSM5 está formada por unidades pentasil que al repetirse forman cadenas de anillos de 5 grupos tetraédricos interconectados formando anillos de 6 y 10 tetraédros para producir la red cristalina. En la Fig. 4 se muestran los anillos de 4, 5, 6 y 10 tetraedros (4GT, 5GT, 6GT, 10GT) de la ZSM5, tomada de una parte de la estructura de la ZSM5 reportada en una patente de la literatura [28]. La literatura relacionada con la espectroscopia Raman de ZSM5 ha identificado los modos o picos de vibración Raman de tipo tensión asociados a los anillos 4GT alrededor de los posiciones en ca. $440, 455$ y 470 cm^{-1} (ver Fig. 4) y para los anillos 5GT y 6GT en ca. 378 y 294 cm^{-1} , respectivamente. Estos picos han sido asociados a la vibración de flexión del movimiento del átomo de oxígeno en el plano perpendicular de los enlaces Si-O-Si que forman los anillos [29]. También se han

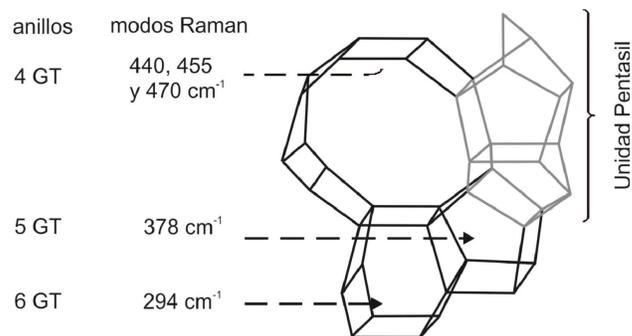


FIGURA 4. Parte de la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5 mostrando la unidad pentasil y los grupos 4GT, 5GT, 6GT.

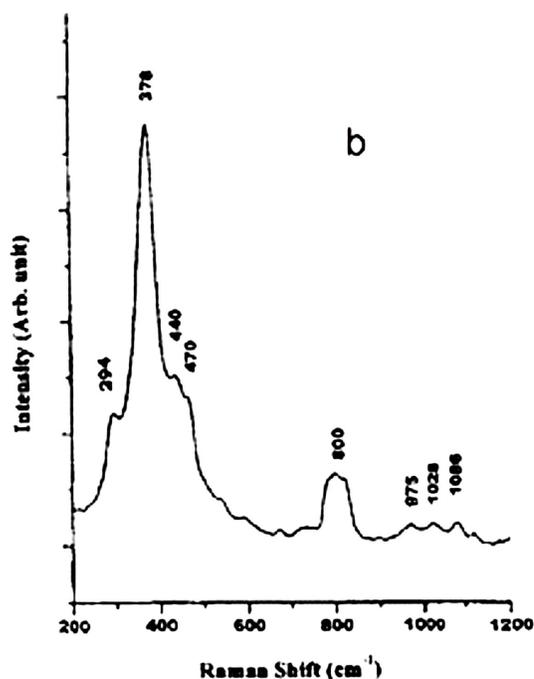
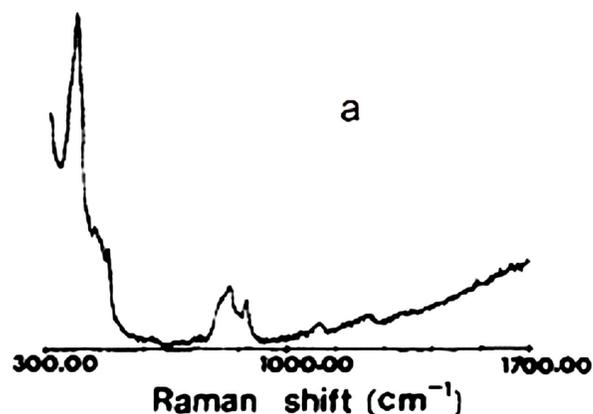


FIGURA 5. (a) Espectros Raman de las zeolitas (H/NA)ZSM-5 con RM 27 de la referencia [33] (Reproducido con permiso de la Royal Society of Chemistry) y (b) ZSM-5 con RM infinito de la referencia [35] (Reproducido con permiso del autor).

reportado picos Raman alrededor de 800 cm^{-1} , asignados a vibraciones de tensión (estiramiento) simétricas y en 975 , 1028 y 1086 cm^{-1} a vibraciones asimétricas de tensión (estiramiento) de enlaces de Si-O [30,31]. La posición de estos picos Raman depende en las zeolitas del método de síntesis y activación (tamaños de los micro/nano cristales) [32,33], cationes intercambiados [28] y de una cuasi-dependencia de la relación molar RM [34]. En la literatura aparecen reportados espectros Raman de la zeolita ZSM5 con diferentes RM, incluyendo RM similares a las de la ZSM5 usada en el presente trabajo. Al respecto, en la Fig. 5 se muestran dos espectros Raman de la zeolita ZSM5, una tomada de la referencia [32] que corresponde a una zeolita (H/Na)ZSM5 (con RM ca. 25) calcinada a 550°C en atmosfera de O_2 durante 3 días, usando como fuente de excitación a un láser de Ar de longitud de onda de 457.9 nm (Fig. 5a) y otro espectro Raman de ZSM5 con RM infinita, tomado de la referencia [35] con un espectrómetro UV Raman con láser de longitud de onda de 488.0 nm (Fig. 5b).

A continuación mostramos las imágenes ópticas de la serie CuZSM5 en los lugares en donde el haz del láser (longitud de onda de 784.29 nm) excitó los modos vibracionales micro-Raman y al lado de cada imagen el correspondiente espectro micro-Raman obtenido. Comentaremos a continuación la descripción de las imágenes ópticas tomadas y en relación con el análisis de los espectros micro-Raman queremos resaltar que debido a que el método micro-Raman empleado está basado en un arreglo confocal, este método no permitió medir los resultados Raman en la mismas condiciones experimentales, por lo tanto, no podemos realizar un análisis de intensidades relativas y en su lugar presentamos un análisis semi-cualitativo para compararlos, normalizando la altura de los picos en ca. 373 cm^{-1} de todos los espectros, en estas condiciones compararemos únicamente las posiciones y formas de los picos micro-Raman.

La Fig. 6 muestra las imágenes ópticas y los correspondiente espectros micro-Raman de las muestras CuZSM5-30

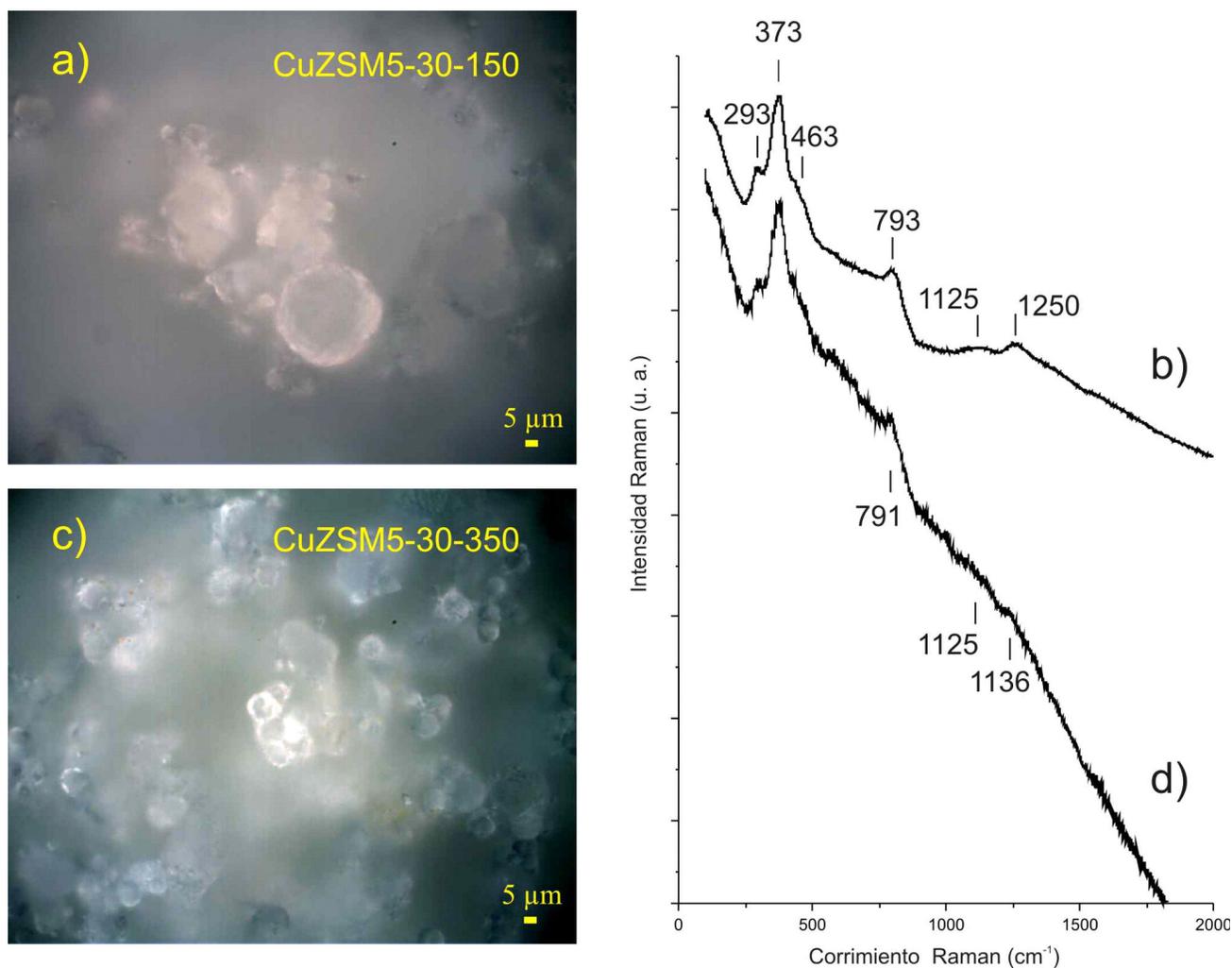


FIGURA 6. Imágenes ópticas y espectros micro-Raman de CuZSM5-30-150 y CuZSM5-30-350. Las imágenes ópticas a) y c) tienen una magnificación de 50X, y en la parte central de estas imágenes impacto el haz de láser que produjo los espectros micro-Raman. La longitud de excitación del láser fue de 784.29 nm .

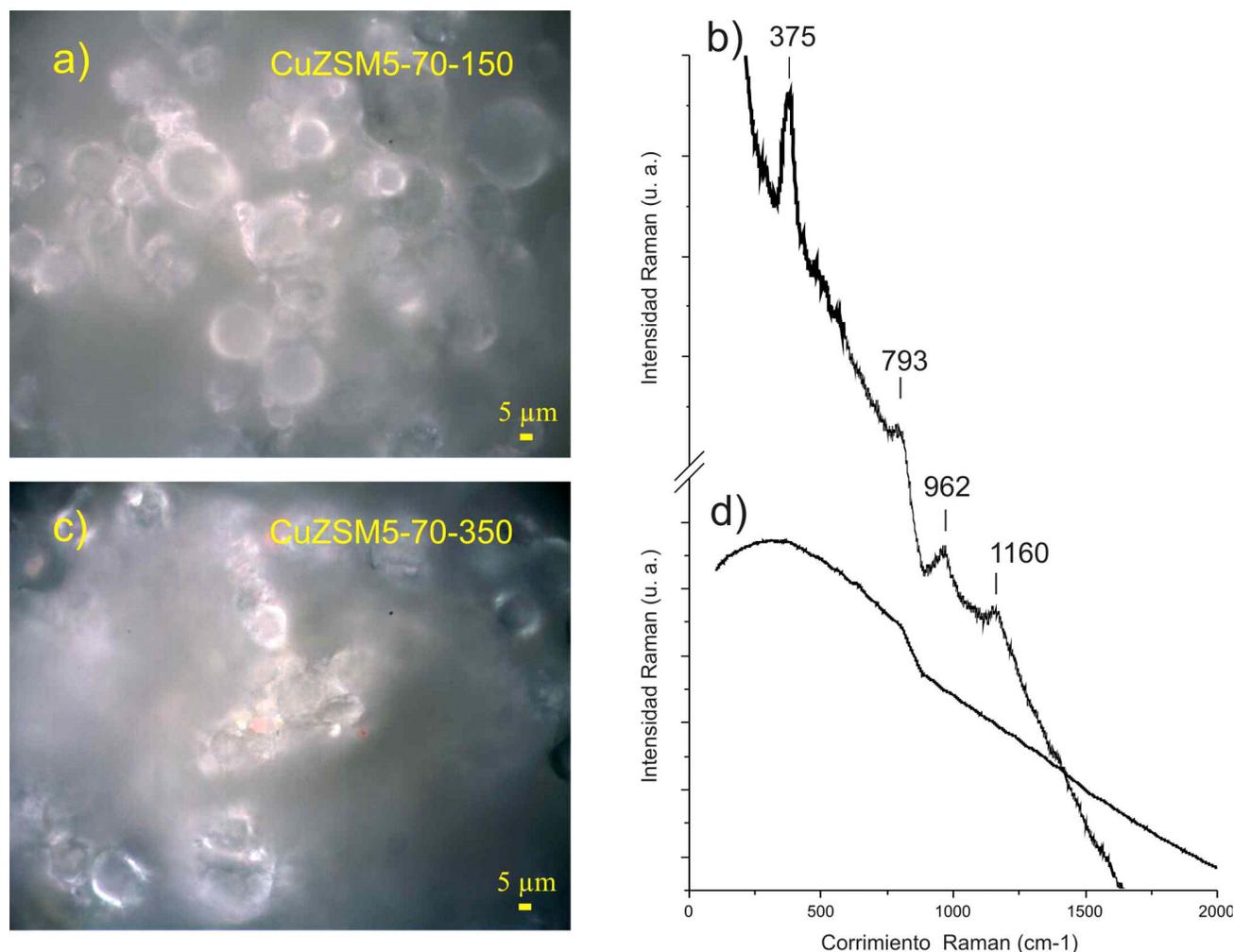


FIGURA 7. Imágenes ópticas y espectros micro-Raman de CuZSM5-70-150 y CuZSM5-70-350. Las imágenes ópticas a) y c) tienen una magnificación de 50X, y en la parte central de estas imágenes impacto el haz de láser. La longitud de excitación del láser fue de 784.29 nm.

reducidas a 150°C (Fig. 6a y Fig. 6b) y reducidas a 350°C (Fig. 6c y Fig. 6d). La imagen óptica de la CuZSM5-30-150 (Fig. 6a) muestra en primer plano varias partículas con formas irregulares, algunas ovaladas con anchos a lo largo de su eje más grande en el intervalo de 20 a 35 μm y perpendicular a este eje anchos en el intervalo de 10 a 20 μm . También se observa una partícula esférica con radio ca. 40 μm y pequeñas partículas esféricas o casi esféricas con diámetros menores a las 5 μm . En comparación, la imagen óptica de esta misma muestra reducida a 350°C (Fig. 6c) presenta varias partículas de forma casi esférica (diámetros del orden de 50 μm y menores), las cuales están formadas a su vez por la aglomeración de varias partículas de forma esférica con diámetros de 5 a 10 μm .

La Fig. 7, muestra las imágenes ópticas de la muestra CuZSM5-70 reducida a 150°C (Fig. 7a) y la imagen óptica de la misma muestra reducida a 350°C (Fig. 7c). La imagen óptica de CuZSM5-70-150 (Fig. 7a), muestra varias partículas mayoritariamente de forma esférica con diámetros en el intervalo de 5 a 25 μm , en tanto que la imagen óptica de CuZSM5-70-350 (Fig. 7c) muestra varias partículas de for-

ma irregular con anchos a lo largo de su eje más grande en el intervalo de 40 a 70 μm y en el eje perpendicular con anchos en el intervalo de 15 a 30 μm . Estas partículas están formadas por la fundición o amontonamiento de partículas esféricas más pequeñas (diámetros en el intervalo de 2 a 15 μm) probablemente debido al tratamiento en atmósfera reductora de 350°C.

Estos resultados en los tamaños y forma de partículas determinados con las imágenes ópticas de la serie CuZSM5 con tratamientos reductores a 150 y 350°C, están de acuerdo con los resultados SEM (dentro del límite de magnificaciones de 50X de la luz visible) en el sentido de que el tratamiento reductor a 350°C produce aglomeramiento de partículas y, que la forma de las partículas de la RM 30 son en su mayoría de forma irregular, mientras que las partículas de RM 70 son en su mayoría esféricas.

Las Figs. 6 y 7 muestran los espectros micro-Raman de la CuZSM5-30 y CuZSM5-70 reducidas en atmósfera de H_2 a 150°C (Fig. 6b,d) y a 350°C (Fig. 7b,d). El espectro micro-Raman de CuZSM5-30-150 (Fig. 6b), presenta un pico bien definido en 373 cm^{-1} con un pico de menor intensidad en

TABLA V. Asignación de picos Raman encontrados en las zeolitas reducidas CuZSM5-30 y CuZSM5-70

Muestra	Temperatura de reducción (°C)	Posición de bandas								
		Vibraciones de flexión Si-O-Si			Corrimiento Raman (cm ⁻¹)					
		6GA	5GA	4GA	Vibraciones de tensión Si-O-Si					
			Simétrica	Asimétrica						
CuZSM5-30	150	293	373	463	793	-	1125	-	1250	
CuZSM5-30	350	293	373	463	791	-	1125	-	1236	
CuZSM5-70	350	-	375	-	793	962	-	1160	-	-

293 cm⁻¹ y un hombro ancho en 463 cm⁻¹. También presenta picos en 793 cm⁻¹ y 1250 cm⁻¹, con un pico ancho entre estas posiciones en 1125 cm⁻¹.

En el caso de CuZSM5-30-350, Fig. 6d, se observan los mismos picos micro-Raman de la reducción a 150°C, excepto que se observa una banda en 1236 cm⁻¹, en lugar de la banda en 1250 cm⁻¹. Los resultados anteriores sobre la posición y asignación de los picos micro-Raman se muestran en la Tabla V. De esta tabla y de las Fig. 6b y 6d, considerando la asignación de picos Raman dada al principio de esta sección, se tiene que la zeolita ZSM5 con RM 30 intercambiada con cobre, reducida en atmósfera de H₂ a 150 y 350°C presentan bandas Raman típicas de la misma zeolita ZSM5.

En el caso de la muestra CuZSM5-70-150 (Fig. 7b), su espectro Raman presenta solamente cuatro picos; un pico intenso en 375 cm⁻¹ y tres débiles bandas en 793, 962 y 1160 cm⁻¹ en comparación con seis picos de la muestra CuZSM5-5-30.

El espectro Raman de CuZSM5-70-350 (Fig. 7d) no presenta modos vibracionales Raman debido a una fuerte señal fotoluminiscente de fondo (señal background) con un máximo alrededor de 325 cm⁻¹ y un desnivel en la señal micro-Raman entre 810 y 890 cm⁻¹ producto del cambio en el paso del detector. Este desnivel aparece aproximadamente en la misma posición en todas las mediciones de este trabajo, esta señal fotoluminiscente es el resultado de la calcinación de la muestra en atmósfera oxidante a 130°C durante 3h para deshidratarla. Sin embargo, este proceso ha producido la oxidación de los iones cobre y probablemente la formación de centros ácidos los cuales originan la señal fotoluminiscente registrada, que es mucho más intensa que los modos estructurales Raman y los apantalla.

En resumen los efectos de reducción por atmósfera de H₂ solamente se pueden buscar en la muestra CuZSM5-30 dado que para la CuZSM5-70 solamente se midió un espectro micro-Raman con reducción a 150°C. Por lo tanto, de la Tabla V se observa que el único cambio atribuible a la reducción de 350°C respecto a la reducción a 150°C es el corrimiento de la señal de tensión asimétrica en 1250 cm⁻¹ que pasa a la posición en 1236 cm⁻¹.

Otra comparación que podemos establecer entre las muestras CuZSM5-30 y CuZSM5-70 reducidas a 150°C por medio de la espectroscopia micro-Raman empleada, es en re-

lación con la influencia de la RM. Las muestras con RM 30 presenta seis modos Raman, en tanto que con RM 70 reporta solo 4 modos Raman, resultado que probablemente está relacionado con una estructura más heterogénea para RM 70, teniendo en cuenta el punto de vista estructural que da la técnica micro-Raman.

4. Conclusiones

La microscopia electrónica de barrido reveló que el tratamiento reductor en atmósfera de H₂ a 350°C produce la aglomeración de partículas y alisamiento superficial de los cristales de la zeolita CuZSM5 en comparación con las partículas que presenta la reducción a 150°C; este efecto es más pronunciado para la RM 30. Los espectros EDS ponen de manifiesto una heterogénea distribución del cobre y otros elementos en cada muestra. La espectroscopia micro-Raman reporta cambios mínimos en los modos Raman por efecto de reducción para la muestra CuZSM5-30. Sin embargo, se observó un cambio importante en función de la RM al comparar los modos Raman de las muestras reducidas a 150°C dado por ausencia de los modos asociado a los anillos 4GT y 6GT en la muestra con RM 70 cuando son excitados por un láser de longitud de onda de 784.29 nm.

Reconocimientos

Los autores agradecemos a la Subdirectora Dra. Alicia Rodríguez y a la Dra. Mayahuel Ortega Avilés, al Dr. Hugo Martínez y al M. en Sc. Luís Alberto Moreno del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología del IPN por su apoyo en las mediciones SEM-EDS y micro-Raman.

También agradecemos a Erik Flores, Eloísa Aparicio Cevala, Israel Gradilla, Luis Gradilla, Francisco Ruiz y Cristóbal Espinoza por el soporte técnico brindado, y el soporte financiero de los proyectos PAPIIT IN110713 y CONACYT 102907.

F. Chávez-Rivas agradece el apoyo de COFAA-IPN y el apoyo académico proporcionado por el Dr. G. Berlier y el Prof. S. Coluccia del departamento de Química de la Universidad de Torino, Italia, durante la estancia de investigación del presente año de 2014, durante el cual se realizó parte de este trabajo.

1. A. Desireddy *et al.*, *Nature* **501** (2013) 399.
2. M. Peplow, Easy route to stable silver nanoparticles. Cheap synthesis offers edge over gold particles for biomedicine and solar cells (2013). <http://www.nature.com/news/easy-route-to-stable-silver-nanoparticles-1.13681#b2>
3. G. Ortega-Zarzosa, J.R. Martinez, O. Dominguez-Espinosa, F. Ruiz y J.A. Matutes-Aquino, *Rev. Mex. Fís.* **47** (2001) 70.
4. U. Pal *et al.*, *Rev. Mex. Fís.* **46** S2 (2000) 79.
5. A.N. Pestryakov, V.P. Petranovskii, V.V. Lunin y A.N. Kryazhov, *Rev. Mex. Fís.* **51** (2005) 117.
6. A. Pérez-Rodríguez, M. Flores-Acosta, R. Rodríguez-Mijangos, and R. Pérez-Salas, *Rev. Mex. Fís.* **52** (2006) 151.
7. A. Pérez-Rodríguez, R. Aceves, T. M. Píters, R. Rodríguez-Mijangos, y R. Pérez-Salas, *Rev. Mex. Fís. S* **57** (2011) 66.
8. F.A. Mumpton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **96** (1999) 3463.
9. A. Nesterenko, V. Nesterenko, A. Yablokov, *Ann. NY Acad. Sci.* **1181** (2009) 287.
10. I. Garcia, M. Solache-Rios, S. Bulbulian y P. Bosch, *Rev. Mex. Fís.* **38** S1 (1992) 234.
11. P. Bosch y S. Bulbulian, *Rev. Mex. Fís. S* **38** (1991) 237.
12. P. Vanelderden, J. Vancauwenbergh, B.F. Sels y R.A. Schoonheydt, *Coordin. Chem. Rev.* **257** (2013) 483.
13. F. Chávez Rivas, V. Petranovskii y R. Zamorano Ulloa, *Rev. Mex. Fís.* **56** (2010) 328.
14. V. Petranovskii *et al.*, *Rev. Mex. Fís.* **59** (2013) 170.
15. I. Puente-Lee, R. Nares, J. Ramirez y P.S. Schabes-Retchkiman, *Rev. Mex. Fís.* **50** S1 (2004) 69.
16. M. Flores-Acosta, R. Pérez-Salas, R. Aceves-Torres, H. Arizpe-Chávez, M. Sotelo-Lerma y R. Ramirez-Bon, *Rev. Mex. Fís.* **52** (2006) 255.
17. J. Dedecek y B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 5721.
18. Y. Li y W. Keith Hall, *J. Cat.* **129** (1991) 202.
19. V. Petranovskii, V. Gurin, N. Bogdanchikova, A. Licea-Claverie, Y. Sugi y E. Stoyanov, *Mater. Sci. Eng. A* **332** (2002) 174.
20. S.C. Larsen, A.W. Aylor, A.T. Bell y J.A. Reimer, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 11533.
21. Y. Kuroda, K. Yagi, N. Horiguchi, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro y M. Nagao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 3318.
22. V. Petranovskii, V. Gurin y A. Abbaspur, *Proceedings of the XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Merida, Mexico, CD edition, ISBN 968 489 033 8, (2004) 850.
23. V. Petranovskii, V. Gurin, R. Machorro y A. Abbaspur, *Proc. SPIE* **5508** (2004) 249.
24. B. Louis, P. Reuse, L. Kiwi-Minsker y A. Renken, *Appl. Catal. A* **210** (2001) 103.
25. X.L. Shan, N.J. Guan, X. Zeng y S.H. Xiang, *Chinese Chem. Lett.* **10** (1999) 885.
26. P. Kuisma-Kursulimetes, *X-Ray Spectrom.* **29** (2000) 111.
27. A. Alomary, S. Belhadj, S. Obeidat, I. Al-Momani y A. Attiyat, *Jordan J. Chem.* **7** (2012) 383.
28. G. T. Kokotailo, *Crystalline zeolite product constituting ZSM-5/ZSM-11 intermediates*. US Patent 4229424 (1980).
29. Y. Huang, R.M. Paroli, A.H. Delgado y T.A. Richardson, *Spectrochim. Acta A* **54** (1998) 1347.
30. A.C. Gujar, A.A. Moye, P.A. Coghill, D.C. Teeters, K.P. Roberts y G.L. Price. *Micropor. Mesopor. Mater.* **78** (2005) 131.
31. P. K. Dutta y M. Puri. *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 4329.
32. T. Tago y T. Masuda. Preparation of Mon-dispersed MFI-type zeolite nanocrystals in water/surfactant/oil solution and their application to synthesis of olefins from oxygen-containing compounds. Proceedings of 20th Annual Saudi-Japan Symposium (2010). <http://www3.kfupm.edu.sa/catsymp/docs/18%20Symposium%20Papers/16%20Hokkaido.pdf>
33. H. Xin, A. Koekkoek, Q. Yang, R. van Santen, C. Li, y E. J. M. Hensen, *Chem. Commun.* (2009) 7590; Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications. <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b9/b917038c/b917038c.pdf>
34. S.M. Auerbach, K.A. Carrado y P.K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology* (CRC Press, 2003), Pag. 493.
35. Y. Yu, G. Xiong, C. Li y F.S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.* **46** (2001) 23.