

Instituto de Física-UNAM*

Gabriela Díaz Guerrero**

RESUMEN: En esta contribución se describen las actividades de investigación en catálisis heterogénea que se realizan en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM). Se presenta una breve reseña histórica de su desarrollo en el Instituto. Asimismo, se da a conocer la línea de investigación general y los intereses científicos asociados; las metodologías de síntesis que se utilizan; la infraestructura para la caracterización fisicoquímica de los catalizadores; los campos de aplicación en los que se trabaja y las colaboraciones que se mantienen con otras dependencias de la UNAM y con universidades y centros de investigación en México y en el extranjero. Se mencionan también los instrumentos de protección solicitados. Se reporta acerca de las actividades de docencia y formación de recursos humanos a nivel licenciatura y posgrado en el marco de posgrados PNP-CONACYT. Finalmente, se exponen los logros recientes en el área y las perspectivas.

PALABRAS CLAVE: IFUNAM, nanocatálisis, nanomateriales.

ABSTRACT: In this contribution the research activities in heterogeneous catalysis performed at the Institute of Physics (IF) of the National Autonomous University of Mexico (UNAM) are described. A brief description of IFUNAM and the historical review of development at catalysis activities at the institute is presented. The general research line in heterogeneous catalysis, the scientific interests and fields of application, the methodologies for synthesis and infrastructure for physicochemical characterization are presented. Collaboration with other groups at UNAM, universities and research centers in Mexico and abroad are mentioned. Teaching and human resources formation activities are reported. Finally, the main recent achievements in catalysis and areas of opportunity are presented.

KEYWORDS: IFUNAM, nanocatalysis, nanomaterials.

El Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM) tiene como misión realizar investigación en física y áreas afines, formar recursos humanos a través de la docencia y la preparación de investigadores y especialistas de alto nivel, difundir nacional e internacionalmente los conocimientos que genera e impulsar la vinculación de la ciencia con otras actividades culturales, intelectuales y productivas del país. Su participación en diversos proyectos nacionales e internacionales indica la calidad y el compromiso con la investigación, la docencia, la formación de recursos humanos, la creación de infraestructura y la generación de nuevas entidades de investigación.

Recibido: 23 de enero de 2017. Aceptado: 15 de marzo de 2017.

* Se agradece al L. Comunicación Gráfica, José Luis Novoa Sandoval, del Área de Diseño y Fotografía del IFUNAM por su apoyo en el registro fotográfico para la elaboración de este documento.

** Responsable del Grupo Reactividad Catalítica de Nanomateriales, Circuito de la Investigación Científica s/N, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Cd. Mx., México. Correspondencia: (diaz@fisica.unam.mx). Tel. +52 (55) 5622-5097.

La labor académica del IFUNAM se desarrolla en seis departamentos: Estado Sólido, Física Experimental, Física Química, Física Teórica, Materia Condensada y Sistemas Complejos, donde se agrupan los investigadores y la mayoría de los técnicos académicos de una planta académica constituida por 127 investigadores y 52 técnicos académicos. Una fracción importante de los académicos del Instituto (25%) realiza investigación básica y aplicada en nanociencias y nanotecnología (NyN). Una descripción detallada de las líneas de investigación, infraestructura y otras actividades que se realizan en NyN en el IFUNAM, se puede consultar en el *Catálogo nacional de instituciones de investigación con actividades en nanociencias y nanotecnología*, parte 1, publicado por *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, en 2016.

Las propiedades de sistemas a la escala nanométrica dan lugar a una gran variedad de aplicaciones de gran impacto, entre las que se encuentra la catálisis heterogénea. La catálisis en el IFUNAM empezó a cultivarse en 1974 con un enfoque teórico; la elucidación de mecanismos de reacción en colaboración con investigadores de otras instituciones, fueron el objetivo en esos trabajos. Por su parte, la catálisis heterogénea experimental inicia en 1984 cuando se integra formalmente el grupo de investigación en sulfuros y pequeñas partículas metálicas. La correlación entre la actividad y la estructura de las “pequeñas partículas”, esta última determinada aprovechando la infraestructura física con que contaba el IFUNAM, se constituyó en la fuerza impulsora para el desarrollo de los proyectos de investigación del grupo. Las “pequeñas partículas” de ese entonces son las nanopartículas (NP) en el lenguaje de la nanociencia y la nanotecnología. Hacia 1990 parte del grupo de catálisis emigra al entonces Laboratorio de Ensenada del IFUNAM, hoy Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM. Otras actividades desarrolladas en esos años se relacionan con la Academia de Catálisis A.C., organización que agrupa a investigadores y estudiantes de instituciones de educación superior y centros de investigación de nuestro país que trabajan en catálisis. El grupo de catálisis del IFUNAM tuvo una participación esencial para su integración en el año 1988 y su promoción a nivel nacional e internacional a través de la organización de eventos académicos.



FIGURA 1. Instituto de Física de la UNAM.

Si bien los sistemas catalíticos emplean desde tiempo atrás fases activas basadas en NP de metales, óxidos o sulfuros, los avances de las últimas décadas tanto en métodos de preparación como técnicas de caracterización, han permitido un mejor control del tamaño y la forma, así como un conocimiento más profundo de los principios básicos que dominan este campo. Esta capacidad creciente de diseño lleva al desarrollo de sistemas catalíticos más activos, selectivos y estables para muchas aplicaciones y es el ámbito en el que se mueve lo que hoy se denomina nanocatálisis.

Línea de investigación en nanocatálisis

La investigación experimental en este campo la lleva a cabo el Grupo de Reactividad Catalítica de Nanomateriales, del Departamento de Física Química. Los trabajos de investigación se realizan en el marco de la línea de investigación general:

Estructura y propiedades catalíticas de nanopartículas con aplicación en medio ambiente, energía y química fina. Donde, con un enfoque básico, se abordan aspectos relacionados con la cinética, la selectividad y la estabilidad de los sistemas catalíticos.

En el marco general de esta línea de investigación, se estudian NPs de metales a base de uno o dos componentes (mono y bimetalicas) de un metal del grupo del platino, combinaciones entre ellos o con metales de acuñación, el cobre, la plata y el oro, y de óxidos a base de cobre o níquel soportados en matrices nanoestructuradas. Los problemas que se estudian son la influencia que tienen en la estructura y propiedades de la fase activa (actividad, selectividad y estabilidad), el soporte, el tamaño y la composición de la partícula metálica.

A continuación, se desglosan las metodologías utilizadas para la síntesis, caracterización y los campos de aplicación en los que se trabaja.

Síntesis:

- de óxidos de metales de transición nanoestructurados, puros, dopados y mixtos utilizando técnicas hidro y solvotermales, sol-gel y precipitación.
- de nanopartículas metálicas de uno o dos componentes y su depósito en la superficie de óxidos reducibles y no reducibles, utilizando métodos en fase líquida como impregnación, adsorción electrostática fuerte y depósito-precipitación.
- de nanopartículas de metales del grupo de acuñación, utilizando métodos coloidales.

Caracterización fisicoquímica:

- Técnicas de microscopía electrónica: barrido, transmisión, alta resolución, contraste Z, STEM-EDS, EELS, micro-difracción.

- Difracción de rayos-X y métodos de refinación de la estructura cristalina.
- Adsorción física de nitrógeno; área específica, distribución y tamaño medio de poro.
- Técnicas termo-programadas; TPR, TPO, TPD acopladas a detectores de conductividad térmica (TCD) o a espectrometría de masas (MS).
- Adsorción química de moléculas (H_2 , CO, N_2O) para estimación de la dispersión metálica utilizando la técnica de pulsos.
- Caracterización espectroscópica por FTIR, Raman y UV-vis.
- Seguimiento por DRIFTS de moléculas sonda adsorbidas y reacciones catalíticas *in-situ* y *operando*. Se realizan para caracterizar la superficie reactiva y seguir la evolución de las especies adsorbidas en condiciones de reacción.

Aplicaciones

Medio ambiente:

Se estudian reacciones para el abatimiento de contaminantes atmosféricos gaseosos, tales como, CO, NO, CO_2 , CH_4 y compuestos orgánicos volátiles. Para ello se utilizan reacciones catalíticas de oxidación o reducción. Se tiene particular interés en la transformación de gases con fuerte efecto invernadero como el CO_2 y el CH_4 usando la reacción de reformado seco para producir gas de síntesis. Asimismo, se estudian catalizadores nanoestructurados para eliminación de óxidos de nitrógeno.

Energía:

En este campo de aplicación nos concentramos en la producción y purificación de hidrógeno. Se trabaja con reacciones de reformación húmeda y autotérmica de alcoholes como metanol y etanol. También la reacción de oxidación parcial en condiciones subestequiométricas. Para la purificación de hidrógeno se estudian las reacciones de desplazamiento de gas de agua (WGS) y la oxidación preferencial de CO (PROX).

Química fina:

En este campo se trabaja principalmente con reacciones de hidrogenación de aldehídos y cetonas alfa, beta insaturadas en fase líquida, para la obtención de alcoholes insaturados.

Otros grupos sintetizan nanomateriales con potenciales aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas. Desde un punto de vista teórico, se estudian aspectos ligados a la actividad catalítica de cúmulos metálicos y bimetálicos, tanto en fase gas como soportados en óxidos para reacciones químicas sencillas, como la oxidación de CO. Para ello se usa la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), implementada en códigos computacionales como SIESTA,

ADF y Quantum Espresso (instalados en la supercomputadora Miztli de la UNAM). También métodos como el *Nudged Elastic Band* (NEB) que permite la estimación de las barreras de energía involucradas en reacciones catalíticas. Con estas herramientas es posible investigar los efectos del tamaño y la composición de los cúmulos, de su estado de carga, así como del tipo de soporte, en las energías de adsorción de los reactivos (o productos) así como en las energías de activación asociadas.

Colaboraciones

Las colaboraciones establecidas tienen lugar con investigadores del IFUNAM tanto experimentales como teóricos de los departamentos de Física Química, Estado Sólido, Materia Condensada, Sistemas Complejos y Física Teórica; con investigadores de otras dependencias de la UNAM y de universidades y centros de investigación en el país y en el extranjero. De la UNAM, con el Centro de Nanociencias y Nanotecnología en Ensenada; el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico; y la Facultad de Química, Depto. de Ingeniería Química. Instituciones nacionales, la Universidad Autónoma Metropolitana, Campus Iztapalapa y Azcapotzalco; el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Tecnología de Materiales; la Universidad de Sonora, Departamento de Polímeros y Nanopartículas Metálicas; la Universidad del Papaloapan, Campus Tuxtepec; la Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de la Ciénega. En el extranjero: la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia; en Argentina, la Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI; el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas, Teóricas, Aplicadas, INIFTA; la Universidad Nacional de Córdoba; en Estados Unidos con la Universidad de Texas en San Antonio; y, en Francia, con el Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN. Se forma parte de la Red de Nanociencias y Nanotecnología del CONACyT.

Infraestructura

La infraestructura dedicada a la síntesis y estudio de propiedades catalíticas se detalla a continuación.

- Autosorb 1-MP, Quantachrome Instruments. Equipo de adsorción de gases (modelo BET) para el estudio de propiedades texturales de sólidos meso y micro porosos.
- RIG-100 In-Situ Research Instruments. Equipado con cuatro controladores de flujo másico, saturador para líquidos, reactor de cuarzo, horno y controlador de temperatura de ambiente a 1000 °C y detector de conductividad térmica (TCD). Permite determinar área BET (un solo punto), experimentos TPR, TPO, TPD y reacciones catalíticas en flujo y a presión atmosférica. Software RIG-100 Upgrade

2006. Se utiliza de manera independiente o acoplado a cromatógrafos de gases, dependiendo del estudio a realizar.
- Cromatógrafos de gases. Se utilizan acoplados a los sistemas de reacción para analizar la composición de los gases de entrada y salida del reactor. a) Marca Agilent; modelo 6850 para columnas empacadas con detector TCD y modelo 7890B para columnas capilares y empacadas con detectores TCD y FID. Éste cuenta con un sistema para muestreo automático de líquidos. Ambos trabajan con Software Open Lab V. A.04.05. b) Cromatógrafo de gases Gow-Mac Serie 580 equipado con columnas empacadas y detector TCD. Utiliza software Clarity V. 4.0.0.681.
 - Sistemas de evaluación de actividad catalítica. Constan de un reactor tubular de cuarzo, horno con controlador de temperatura en el intervalo ambiente-1000 °C, válvulas para alimentar los gases de reacción y bomba HPLC Jasco PU-2080 para alimentar reactivos líquidos. Los sistemas de reacción se encuentran acoplados a cromatógrafos de gases (Agilent o Gow-Mac). Se utilizan para estudiar reacciones en fase gas, tales, como reformación de alcoholes, reformado seco de metano, oxidación de CO y VOCs, reducción de óxidos de nitrógeno (NO y N₂O) y otras reacciones de transformación de hidrocarburos (hidrogenación e hidrogenólisis).
 - Espectrómetro de masas HPR-20, Hiden Analytical. Este equipo es un sistema de análisis de gases en tiempo real; cuenta con un detector tipo cuadruplo y detecta masas de 1-200 unidades de masa atómica.

FIGURA 2. Unidad multitareas para caracterización integral de catalizadores y equipo para determinación de propiedades texturales.





FIGURA 3. Espectrofotómetro con celda DRIFT acoplada; reactor de alta presión para estudio de reacciones en fase líquida; autoclaves para síntesis hidrotermal.

mica. El equipo está acoplado a un sistema de reacción con reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, sistema de alimentación de gases y una válvula de inyección de pulsos. Cuenta con un Software Hiden MASoft V. 4.0.

- Espectrofotómetros FTIR. Thermo Nicolet iS50 FTIR. Este espectrómetro opera en el intervalo del infrarrojo medio; cuenta con 2 detectores, uno estándar DTGS-KBr y otro MCT/A. El intervalo espectral del primero es de 400 a 4000 cm^{-1} y el del segundo es de 600 a 4000 cm^{-1} . El espectrómetro utiliza el software OMNI 9.2.98 de Thermo Scientific. Nicolet Nexus 640 FTIR opera en el intervalo del infrarrojo medio, cuenta con un detector estándar DTGS-KBr.
- Celdas DRIFT para trabajar en atmósfera y temperatura controlada (hasta 500 °C). Marca Pike Technologies y Harrick. En este accesorio acoplado a los espectrofotómetros iS50 y Nexus, se realizan estudios de moléculas adsorbidas y seguimiento de reacciones en la superficie de catalizadores, tanto en función de la temperatura como del tiempo.
- Reactor de alta presión Parr modelo 4566. El reactor de acero inoxidable tiene un volumen de 300 ml y cuenta con agitación. Presión y temperatura máxima de 3000 PSI y 350 °C. Este equipo se utiliza para estudiar reacciones en fase líquida a alta presión.
- Horno Binder y Autoclaves Parr. Se utilizan para la síntesis hidrotermal de materiales. El horno opera de temperatura ambiente a 200 °C y cuenta con programación de rampas de calentamiento. Autoclaves Parr en acero inoxidable con un volumen de 80 a 200 ml.
- Equipo para tratamientos térmicos. Trabajan de temperatura ambiente a 1000 °C con posibilidad de establecer rampas de calentamiento y enfriamiento. Muflas Carboline CSF 1200 y Thermolyne 4800. Hornos de tubo Lindberg SB y MTI OTF-1200X con sistema de válvulas de aguja para alimentar gases.

Como parte de la infraestructura del IFUNAM que se encuentra ubicada en unidades de servicio o en otros grupos de investigación:

- Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010FEG con una resolución de 0.19 nm. Cuenta con unidad STEM y posibilidad de análisis por contraste Z (HAADF), análisis por EELS y microsonda EDS.
- Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7800F con una resolución de 0.7 nm, equipado con detectores de electrones secundarios y retrodispersados, y de una microsonda para realizar análisis por EDS.
- Microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM-4210 con una resolución vertical 0.001 nm y de 0.01 nm horizontal. Las muestras se pueden trabajar a presión atmosférica y hasta una presión de 10^{-6} torr.
- Difractómetros de rayos X Brucker Advanced D8 y D-8 Discover. Ánodos de Cu o Mo y detector Lynxeye. Se cuenta con los códigos para realizar refinamiento de estructura cristalina por el método Rietveld, TOPAS y código libre.
- Espectrómetro Raman Thermo Scientific DRX Raman Microscope multilongitud de onda y espectrofotómetro UV-vis Ocean Optics USB2000.

Instrumentos de protección intelectual

Se tiene solicitada la patente “Proceso para la preparación de catalizadores de paladio y platino soportados en óxidos nanoestructurados para convertidores catalíticos”, con identificador MX/a/2010/012921, la cual se elaboró en colaboración con el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM. Se ha dado respuesta al primer requerimiento.

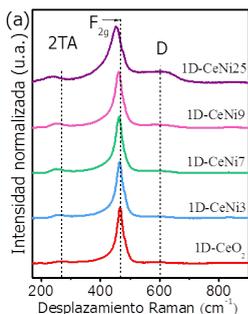
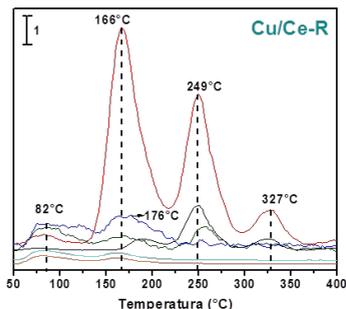
Docencia y formación de recursos humanos

Se forma parte del padrón de tutores en los Posgrados de Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCEIM) y de Ciencias Físicas de la UNAM. A nivel licenciatura se participa en actividades como Estancias Académicas de alumnos de la Facultad de Química de la UNAM. Las actividades docentes y de formación de recursos humanos involucran clases frente a grupo, la supervisión de servicios sociales, la dirección de tesis de posgrado y de licenciatura (de la UNAM y de universidades estatales) e investigadores posdoctorales. Estudiantes de las áreas de química e ingeniería química, principalmente, aunque también físicos, realizan tesis en nuestro grupo. Adicionalmente, se participa como tutor en estancias cortas de estudiantes de los programas, Jóvenes hacia la Investigación de la Dirección General de Divulgación de la Ciencia-UNAM y del Verano de la Investigación Científica de la Academia Mexicana de Ciencias (AMC).

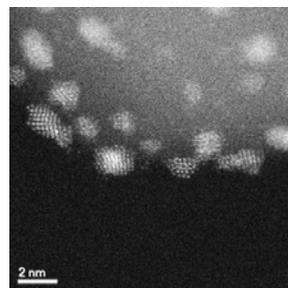
Principales logros y perspectivas

Algunos de los principales logros en los últimos cinco años son los siguientes:

- Producción y purificación de hidrógeno. Con la necesidad de combustibles limpios en un marco de desarrollo sustentable, se investigan óxidos reducibles, en particular el efecto de la morfología (1D, poliedros y cubos) donde la exposición de planos específicos y su interacción con NPs de metales u óxidos dan lugar a sitios interfaciales particulosoporte que derivan en efectos sinérgicos de la actividad o en la estabilización de la fase activa en el catalizador. Se han estudiado catalizadores Cu/CeO₂ en la reacción de oxidación parcial de metanol evidenciando el efecto de los planos expuestos del soporte en la actividad y selectividad del catalizador.
- En el reformado de etanol usando NP de Ni soportadas en Al₂O₃-La₂O₃ preparadas por sol-gel, se mostró el efecto de la adición de lantana en la selectividad y estabilidad del catalizador y cómo este aditivo modula la acidez superficial de la alúmina disminuyendo así las reacciones secundarias que llevan al depósito de carbón y que son causa de desactivación del catalizador.



- La síntesis de nanobarras de ceria dopada con níquel, por el método hidrotérmal, no reportada a la fecha. El efecto del incremento de la concentración del dopante en la morfología (modificación de la relación de aspecto de la nanobarra) y en la capacidad de almacenamiento de oxígeno. El estudio de sus propiedades como catalizador o soporte de cobre en reacciones WGS y de oxidación de CO.
- El efecto de la temperatura de reducción a alta temperatura en la estructura y propiedades catalíticas (actividad y selectividad) de NPs de iridio soportadas en óxido de titanio fue estudiado en la reacción modelo de apertura del ciclo del metilciclopentano. Se analizó el catalizador por microscopía electrónica proponiendo una metodología para el estudio de la composición de columnas atómicas.
- Efecto del plasmón de superficie en NPs metálicas como coadyuvante en reacciones catalíticas heterogéneas. Las NPs presentan diferentes plasmones en función del tamaño, la forma o el ambiente en el que se encuentren. Estudiamos NPs de plata soportadas para la reacción PROX estudiando el efecto del plasmón de superficie en las propiedades del catalizador. En el estu-



dio de NPs bimetálicas Au-Ir soportadas en titanía para la hidrogenación selectiva del citral se evidenciaron efectos de transferencia de carga entre los metales, que explican la actividad y selectividad observadas en función de la composición de las partículas.

- En el reformado seco de metano, analizamos el efecto de la composición en catalizadores bimetálicos a base de un metal noble y níquel o cobre, soportados en ceria, analizamos el efecto de la composición en catalizadores bimetálicos a base de un metal noble y níquel o cobre, soportados en ceria.

En las perspectivas de desarrollo a corto plazo de nuevos temas y/o ampliación de los actuales podemos citar:

- Estudios con metodología *in situ/operando* para la caracterización de la dinámica de los procesos catalíticos que abordamos.
- Fotocatálisis para obtención de hidrógeno a partir de agua y por reformación de fuentes renovables, asimismo, para eliminación de compuestos orgánicos en el marco del estudio del plasmón de superficie en nanopartículas metálicas.
- Procesos de transformación catalítica del CO₂.

Sitios de interés relacionados con el IFUNAM

- Página institucional:
<www.fisica.unam.mx>
- Página del Grupo Reactividad Catalítica de Nanomateriales:
<<http://www.fisica.unam.mx/grupos/catalisis/>>
- Laboratorio Central de Microscopía:
<<http://www.fisica.unam.mx/laboratorios/lcm/>>