



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA



ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y  
MATERIALES

Tesis:

“Síntesis y caracterización de catalizadores Pt/ZnO,  
Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO 1-D por el método hidrotermal para  
la generación de H<sub>2</sub> por OSRM.”

Para obtener el grado de: Maestro en Ciencias de los Materiales

Presenta:

Ing. Omar Rosales González

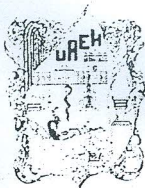
Directores de tesis:

Dr. Ventura Rodríguez Lugo

Dr. Raúl Pérez Hernández

Junio del 2017

Pachuca, Hgo.



M. en A. Julio César Leines Medécigo

Director de Administración Escolar

PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, Omar Rosales González, con número de cuenta 187896, quien presenta el trabajo de tesis titulado "Síntesis y caracterización de catalizadores Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO 1-D por el método hidrotermal para la generación de H2 por OSRM", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Jesús García Serrano

SECRETARIO: Dr. Raúl Pérez Hernández

VOCAL: Dr. Ventura Rodríguez Lugo

SUPLLENTE: M. en C. Alberto Arenas Flores

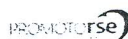
UAEH  
BIBLIOTECA

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE  
"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de junio del 2017.

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo  
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca Tulancingo km.4.5  
Colonia Carboneras  
Mineral de la Reforma, Hdalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx



Agradecimientos especiales a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo tanto por el uso de sus instalaciones, así como por todo el apoyo y asesoría académica obtenida a lo largo del desarrollo del presente trabajo de investigación.



Parte del trabajo presentado se llevó a cabo en el laboratorio de catálisis, departamento de tecnología de materiales del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), con apoyo del proyecto CA-607 y CONACYT-SENER 226151.

Bajo la asesoría del Dr. Raúl Pérez Hernández.

*A mis padres y amigos.*

## **Agradecimientos.**

•

A Dios

A mis padres Roberto y Jovita, gracias por su comprensión, consejos, esfuerzo, apoyo y todas las innumerables cosas sin las cuales esto no podría haberse llevado a cabo.

A mi hermana Magaly por su siempre optimismo

A mis amigos: Francisco, Javier, Gabino, Claudia y Ernesto.

A la familia Vela Rojas por su apoyo, consejos y sobre todo su sincera amistad.

•

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por las facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo.

Al CONACyT por los recursos otorgados para la realización del presente trabajo

A mis asesores: Dr. Ventura Rodríguez Lugo y Dr. Raúl Pérez Hernández. Gracias por sus consejos y paciencia.

A la I.Q. Albina Gutiérrez Martínez por su paciencia, asesoría y amistad.

## Acrónimos

<b>BET</b>	Brauner, Emmet y Teller
<b>XRD (DRX)</b>	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectrometer (Espectroscopia por Dispersión de Energía de rayos-X)
<b>SEM (MEB)</b>	Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
<b>OSRM</b>	Oxidative Steam Reforming of Methanol (Reformado de vapor en atmósfera oxidante)
<b>PEM-FC</b>	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Celda de combustible de intercambio de protón)
<b>POM</b>	Partial Oxidation of Methanol (Oxidación parcial de metanol)
<b>SRM</b>	Steam Reforming of Methanol (Reformado de metanol en atmósfera de vapor de agua)
<b>TPD (DTP)</b>	Temperature Programmed Desorption (Desorción a temperatura programada)
<b>TPR (RTP)</b>	Temperature Programmed Reduction (Reducción a temperatura programada)
<b>TCD (DCT)</b>	Termal Conductivity Detector (Detector de conductividad térmica)
<b>FID</b>	Flame Ionization Detector (Detector de ionización de llama)

## Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización catalizadores bimetálicos usando ZnO como soporte usando Ni y Pt como fase activa (Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO). El proceso de síntesis del soporte de ZnO se realizó por medio del proceso hidrotermal y la incorporación de Pt, Ni y Pt-Ni se llevó a cabo usando el método de impregnación incipiente. Los catalizadores fueron probados en el proceso de obtención de H<sub>2</sub> por medio de reformado de metanol en atmósfera oxidante (OSRM - Oxidative Steam Reforming of Methanol) para su posible aplicación en celdas de combustible de intercambio de protón o PEM-FC por sus siglas en inglés (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), posteriormente se determinó la temperatura optima donde se ha obtenido la mayor conversión de metanol y selectividad tanto de hidrógeno como de monóxido y dióxido de carbono. Se observó el efecto que tienen las partículas metálicas de Pt y Ni soportadas en ZnO en las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la producción de H<sub>2</sub>. Para la caracterización fisicoquímica del soporte así como de los catalizadores se utilizaron las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR) y determinación del área superficial por el método BET, mientras que para el análisis de las propiedades catalíticas se utilizó un equipo multitareas RIG-100 bajo diferentes condiciones de reacción.

## Trabajos en congresos

Los resultados del presente trabajo fueron presentados en diferentes eventos académicos:

- “Síntesis y caracterización de catalizadores Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO 1-D por el método hidrotérmal para la generación de H<sub>2</sub> por OSRM”, **Omar Rosales González**, Raúl Pérez Hernández, Ventura Rodríguez Lugo, **IX Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**, Mineral de la reforma, Hgo., México, 29 de septiembre del 2016
- “Obtención de H<sub>2</sub> por ASRM sobre catalizadores bifuncionales de Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO”, **Omar Rosales González**, Raúl Pérez Hernández, Ventura Rodríguez Lugo, **Exhibición de carteles estudiantiles con tópicos referentes a la investigación en materiales**, en el marco del III Simposio de Investigación en Ciencias de los Materiales del Capítulo estudiantil UAEH-SSM, Mineral de la reforma, Hgo., México, Abril, 2017
- “Síntesis nanoflores de ZnO usando el método hidrotérmal: Estudio de los parámetros de síntesis en el sentido de CO<sub>2</sub>”, **Rosales Omar**, Rodríguez Lugo Ventura, Tangirala Venkata Krishna Karthik y Pérez Hernández Raúl, **XIV encuentro: Participación de la mujer en la ciencia**, Guanajuato, México del 17-19 de Mayo del 2017
- "Hydrogen production by oxidative steam reforming over Pt/ZnO, Ni/ZnO and Pt-Ni/ZnO catalysts." **Omar Rosales González**, Gilberto Mondragón Galicia, Raúl Pérez Hernández, Ventura Rodríguez Lugo, **XXVI International Materials Research Congress (IMRC 2017)**, Cancún, México del 20-25 de Agosto del 2017



## Contenido

Agradecimientos.....	iv
Acrónimos.....	v
Resumen.....	vi
Trabajos en congresos.....	vii
Índice de figuras.....	viii
Índice de tablas.....	x
Introducción.....	1
Objetivos.....	3
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos.....	3
Capítulo I. Antecedentes.....	4
Una breve historia de los catalizadores y la catálisis heterogénea.....	4
1.1    Catálisis y Catalizadores.....	5
1.1.1    Catalizadores metálicos.....	8
1.1.2    Catalizadores de óxidos metálicos.....	8
1.1.3    Catalizadores de sales metálicas.....	8
1.1.4    Catalizadores Bifuncionales.....	9
1.1.4.1    Componentes de los catalizadores soportados (Bifuncionales).....	9
1.2    Pasos en una reacción catalítica heterogénea.....	11
1.3    Métodos de preparación de un catalizador bifuncional.....	12
1.4    Óxido de Zinc (ZnO).....	15
1.4.1    Generalidades.....	16
1.4.2    Importancia tecnológica.....	18
1.4.3    Métodos de síntesis.....	19
1.4.3.1    Métodos a partir de una fase gaseosa.....	19
1.4.3.2    Métodos a partir de una solución acuosa.....	21
1.4.3.2.1    Método Sol-Gel.....	21
1.4.3.2.2    Método Hidrotermal.....	23

1.4.3.2.3	Desarrollo del método hidrotermal a través de la historia .....	25
1.4.3.2.4	Equipos de laboratorio usados para el proceso hidrotermal.....	27
1.4.3.2.5	Método hidrotermal para la producción de nanomateriales .....	28
1.5	Celdas de combustible .....	31
1.5.1	Celdas de combustible PEM.....	32
1.5.2	Combustibles para la generación de hidrógeno .....	33
1.5.3	Reacciones para la obtención de hidrógeno a partir de metanol.....	34
1.5.3.1	Descomposición de metanol.....	34
1.5.3.2	Oxidación parcial de metanol (POM).....	35
1.5.3.3	Reformado de metanol con vapor de agua (SRM) .....	36
1.5.3.4	Reformado de metanol con vapor de agua en atmósfera oxidante (OSRM).....	37
Capítulo II.	Metodología de síntesis y caracterización .....	39
Síntesis de los catalizadores .....		39
2.1	Síntesis del soporte.....	40
2.1.1	Mezclado de las soluciones precursoras.....	40
2.1.2	Reacciones de formación del ZnO usando el método hidrotermal (etapa de precipitación) .....	42
2.1.3	Etapas de lavado, filtrado y secado.....	43
2.2	Impregnación.....	44
2.3	Caracterización de los catalizadores.....	45
Capítulo III.	Resultados y discusión .....	49
3.1	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	49
3.2	Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) .....	53
3.3	Caracterización por Reducción a Temperatura Programada.....	58
3.4	Caracterización de área superficial por el método BET .....	60
3.5	Propiedades catalíticas en OSRM.....	61
3.6	Discusión de resultados .....	67
Conclusiones.....		69
Anexo .....		70
A.	Técnicas de caracterización .....	70

A 1. Difracción de rayos X (DRX) .....	70
A 2. Microscopía electrónica.....	72
A 2.1 Microscopía electrónica de barrido .....	74
A 3. Técnicas de caracterización aplicadas a catalizadores .....	76
A 3.1 Reducción a temperatura programada .....	76
A 3.2 Determinación del área superficial por el método BET .....	78
B. Síntesis y caracterización de diversas estructuras de ZnO modificando la concentración y tiempo de reacción .....	81
Referencias .....	88

# Índice de figuras

## Capítulo I

<b>Figura 1. 1 a)</b> Celda hexagonal con los planos y familias de planos que la conforman, <b>b)</b> Estructura tipo wurtzita de ZnO.....	17
<b>Figura 1. 2 a)</b> Estructura tipo zinc blenda y <b>b)</b> Estructura sal de roca.....	18
<b>Figura 1. 3</b> Esquema de una celda típica de intercambio de protón. ....	32

## Capítulo II

<b>Figura 2. 1</b> Autoclave con capacidad para un litro, control de la temperatura interno. ....	41
<b>Figura 2. 2</b> Diagrama de flujo del proceso de síntesis del ZnO por el método hidrotermal. ....	43
<b>Figura 2. 3</b> Diagrama del proceso de impregnación de los soportes de ZnO.....	45
<b>Figura 2. 4</b> Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV.....	46
<b>Figura 2. 5</b> Equipo BELCAT-B para pruebas de TPR y BET. ....	47
<b>Figura 2. 6</b> Unidad multitareas RIG-100 y cromatógrafo de gases GOW-MAC. ....	48

## Capítulo III

<b>Figura 3. 1</b> Imágenes de las estructuras de ZnO que se utilizaron como soporte catalítico. ....	49
<b>Figura 3. 2</b> Imágenes de SEM de los catalizadores Ni/ZnO (a y b), Pt/ZnO (c y d) y Pt-Ni/ZnO (e y f) a x2,000 y x10,000 respectivamente.....	52
<b>Figura 3. 3</b> Espectros de EDS del soporte y de los distintos catalizadores .....	53
<b>Figura 3. 4</b> Patrón de difracción de los polvos de ZnO que se utilizaron como soporte catalítico.....	54
<b>Figura 3. 5</b> Difractogramas de los distintos catalizadores reducidos a 500 °C con H <sub>2</sub> antes de la reacción de OSRM. ....	57
<b>Figura 3. 6</b> Difractogramas de los distintos catalizadores después de la reacción de OSRM. ....	58

<b>Figura 3. 7</b> TPR de los catalizadores desde 25 °C hasta 600 °C.....	59
<b>Figura 3. 8</b> Actividad de los catalizadores en la conversión de metanol en la reacción de OSRM en función de la temperatura.....	63
<b>Figura 3.9</b> Selectividad del soporte de ZnO y de los distintos catalizadores probados en la reacción de OSRM en <b>(a)</b> para la producción de CO <sub>2</sub> , <b>(b)</b> selectividad para CO y <b>(c)</b> para la producción de H <sub>2</sub> . .....	64

## **Anexo**

<b>Figura A. 1</b> a) Interferencia destructiva, b) Interferencia constructiva .....	71
<b>Figura A. 2</b> Esquema de las diferentes señales que se pueden producir por la interacción de un haz de electrones con un material.....	73
<b>Figura A. 3</b> Esquema de un microscopio electrónico de barrido. ....	75
<b>Figura B. 1</b> Micrografías de ZnO sintetizado usando distintas relaciones molares y un tiempo de reacción de 6 horas.....	83
<b>Figura B. 2</b> Micrografías de ZnO sintetizado usando distintas relaciones molares y un tiempo de reacción de 8 horas. ....	84
<b>Figura B. 3</b> Difractogramas de las muestras de ZnO obtenidas usando un tiempo de reacción de 6h (a) y 8h (b).....	85

## Índice de tablas

<b>Tabla 1</b> Desarrollo del método hidrotermal en diversos campos durante el siglo XX.....	25
<b>Tabla 2</b> Comparación de varios métodos de obtención de polvos [96].....	27
<b>Tabla 3</b> Parametros de celda (a y c), volumen de celda (V) y tamaño promedio de cristal (D) de los polvos obtenidos. ....	55
<b>Tabla 4</b> Intensidades relativas ( $I_r$ ) por plano de los polvos de ZnO usados como soporte en comparación con un patron de referencia. ....	55
<b>Tabla 5</b> Áreas superficiales de los catalizadores sintetizados.....	61
<b>Tabla 6</b> Diferencias entre adsorción física y química.....	78
<b>Tabla 7</b> Molaridad de las soluciones usadas de acuerdo a la relación deseada.....	81
<b>Tabla 8</b> Relación molar, tiempo de reacción y temperatura usadas para la síntesis del soporte de ZnO.....	82
<b>Tabla 9</b> Parámetros de celda (a y c), volumen de celda (V) y tamaño promedio de cristal (D) de los polvos de ZnO. ....	86
<b>Tabla 10</b> Intensidades relativas de cada uno de los polvos de ZnO sintetizados. ....	86

## Introducción

Uno de los grandes problemas que se tiene actualmente es la contaminación producida por la quema de combustibles fósiles. Hoy en día el consumo de energía en transportes y comunicaciones representa cerca del 80% del consumo total de energía, por lo cual se necesita que esta sea segura, económica y amigable con el ambiente [1–3]. Las normas que regulan las emisiones efectuadas por la quema de combustibles fósiles producida por los motores de combustión interna son cada vez más rigurosas, por lo cual los combustibles alternativos, que sean seguros y efectivos son necesarios.

El hidrógeno como combustible limpio ha atraído la atención desde hace algunas décadas, especialmente para su aplicación en medios de transporte, esto debido a que su principal producto es agua y a que se puede obtener de varias fuentes siendo las fuentes locales renovables las que son de mayor interés [4]. Una de las tecnologías de la cual se tienen muchas expectativas, y que utiliza el hidrógeno como combustible, son las celdas de combustible de tipo PEM por sus siglas en inglés (Proton-Exchange Membrane Fuel Cell) [5], sin embargo debido a que el H<sub>2</sub> presenta grandes dificultades tanto en su almacenamiento como en su transporte, se ha optado por la producción in-situ del mismo, el cual puede ser generado a partir de varios combustibles orgánicos como el etanol y metanol [6]. Para la producción in-situ del H<sub>2</sub> se utilizan catalizadores heterogéneos, los cuales pueden estar constituidos por una gran variedad de sistemas metal/soporte donde el metal activo puede ser Cu, Pd, Pt, Ru, Rh, Ti, etc. y el soporte puede estar constituido por un óxido de un metal o una mezcla de óxidos [7].

Los catalizadores conteniendo partículas de Cu como fase dispersa en diversos soportes (Cu/ZnO [8], Cu/ZrO<sub>2</sub> [9], Cu/Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [10], por mencionar algunos) son los más estudiados y estos han demostrado una alta selectividad para H<sub>2</sub> y CO, a pesar de lo cual presentan serias desventajas debido a su inestabilidad térmica. Buscando evitar las desventajas que presentan los catalizadores a base de Cu, otros metales han sido probados y estudiados primeramente por Iwasa y colaboradores [11],

basándose en sus estudios preliminares se han efectuado gran cantidad de estudios posteriores variando factores en el desempeño catalítico tales como el metal activo y el tipo de soporte [7,11].

De entre los metales probados en los soportes de ZnO el Pd ha demostrado tener un mejor desempeño que otros metales como: Co, Ni, Pt, Ru e Ir. A pesar de que los catalizadores Pd/ZnO tienen una baja selectividad son los que muestran una mayor conversión, siendo los catalizadores que contienen Pt soportados aquellos que poseen la mayor actividad después de los catalizadores con Pd y mostrando una gran selectividad [7].

En el desempeño de un catalizador heterogéneo aspectos tales como: área superficial, naturaleza del soporte y de la fase soportada, así como la interacción entre ambas fases, naturaleza de la reacción y temperatura, resultan de vital importancia. Para comprender como influye cada uno de estos aspectos en el desempeño de los catalizadores (el cual determinara la factibilidad de su uso en las celdas de combustible PEM) es necesario desarrollar toda una secuencia de pasos, para lo cual en el presente trabajo se abarcan los siguientes aspectos:

En el **Capítulo I** se presentan algunos conceptos básicos correspondientes a los catalizadores, así como también su desarrollo a través de la historia, además se tratarán los sistemas de catalizadores basados en nanoestructuras, sus características, propiedades y aplicaciones, así como los métodos de obtención.

En el **Capítulo II** se muestra la metodología que se ha llevado a cabo para la síntesis del soporte catalítico de ZnO usando el método hidrotermal, así como la etapa de impregnación de los metales Pt y Ni sobre dichos soportes.

En el **Capítulo III** se presentan los resultados de la síntesis de catalizadores Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO y la caracterización de los mismos usando distintas técnicas tales como: microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR), determinación del área superficial usando el método BET, así como su comportamiento catalítico bajo las condiciones de reacción a partir de las cuales se ha determinado su actividad y selectividad en el reformado de metanol en atmósfera oxidante.



## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar catalizadores Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO e investigar la influencia de la síntesis del soporte por medio del método hidrotermal en las propiedades de área superficial, selectividad, conversión y estabilidad térmica.

### **Objetivos específicos**

- Sintetizar el soporte catalítico (ZnO) mediante el método hidrotermal.
- Incorporar el Pt, Ni y la mezcla Pt-Ni por la técnica convencional de impregnación.
- Caracterización de los catalizadores por medio de técnicas como: microscopía electrónica de barrido (SEM), Difracción de rayos X (DRX), determinación del área superficial por el método BET, y reducción a temperatura programada (TPR).
- Evaluación de las propiedades catalítica (actividad y selectividad) en la reacción de reformado de metanol con vapor de agua en atmosfera oxidante.

# Capítulo I. Antecedentes

## Una breve historia de los catalizadores y la catálisis heterogénea

Los trabajos más antiguos en catálisis heterogénea son aquellos que realizaron los alquimistas en la búsqueda de transformar los metales en oro, pero el primer reporte científico sobre el uso de la catálisis heterogénea proviene de Joseph Priestly y artinus van Marum en el año de 1800, donde ambos reportaron independientemente la deshidrogenación de alcohol sobre catalizadores metálicos, ambos pensaron que estos habían aportado el calor necesario para que se llevara a cabo la reacción, sin atribuir ninguna propiedad catalítica a los metales empleados [12,13].

En 1813 Louis Jacques Thénard reporto la descomposición del amoniaco cuando este se hacía pasar a través de metales al rojo vivo, posteriormente en 1817 Humphrey Davy, con la ayuda de Michael Faraday, reporto el primer ejemplo de oxidación catalítica y más tarde su primo Edmund Davy en 1820 resalto la gran importancia del área superficial, en 1833 Mitcherlich descubrió la formación de éter a partir de alcohol en presencia de ácido sulfúrico. Mitcherlich fue el primero en distinguir las generalidades en dichos sucesos y a la cual el llamo reacciones de contacto.

En 1835 Berzelius público un trabajo donde introdujo por primera vez el termino catálisis para describir dichos procesos [12]. Berzelius estudiaba la descomposición del agua oxigenada, la cual es estable a temperatura ambiente pero se puede descomponer debido a la presencia de algunas sustancias, para lo cual Berzelius escribió [14] :

*“Las sustancias que causan la descomposición del  $H_2O_2$  no lo consiguen por incorporarse a los nuevos compuestos ( $H_2O$  y  $O_2$ ); en todos los casos permanecen sin cambio, actuando por medio de una fuerza inherente de naturaleza todavía desconocida.... Mientras permanezca oculta la naturaleza de la nueva fuerza, será útil para nuestras investigaciones y discusiones sobre el asunto, si le ponemos un*

*nombre. Yo la voy a llamar fuerza catalítica de las sustancias y a la descomposición que ejerce catálisis. La fuerza catalítica se refleja en la capacidad que tienen algunas sustancias para despertar actividades en moléculas que a una temperatura dada parecen dormidas".*

En 1885 Wilhelm Ostwald definiría la catálisis como la aceleración de una reacción química por medio de una sustancia externa que no es consumida, por sus trabajos Ostwald ganaría un premio Nobel en química en el año de 1909.

En 1831 Peregrine Phillips Junior patentó un proceso para la producción de ácido sulfúrico a la cual llamo "proceso de contacto" en el cual utilizaba tubos de platino para oxidar el dióxido de azufre, este proceso se llevaría a cabo a nivel industrial hasta varios años después. El primero en usar platino como un catalizador en la oxidación del amonio fue C. F. Kuhlmann, reportado sus resultados a la sociedad científica de Lille, Francia en 1838 [12,13].

Un gran avance en la catálisis a nivel industrial fue la síntesis del amonio a partir de elementos usando osmio como catalizador, descubierta por Haber en 1908. En 1938 Bergius convirtió carbón en combustible líquido por medio de un proceso de hidrogenación a alta presión usando catalizadores de Fe. En ese mismo año en Alemania comenzaría operaciones la primera planta para producir hidrocarburos capaces de ser usados como combustible para motor, usando el método de síntesis descubierto por Fischer y Tropsch en el cual empleaban un catalizador de hierro alcalinizado [15].

A partir de estos pequeños comienzos muchas industrias se han visto favorecidas por el uso de catalizadores y gracias a ello se ha acumulado una gran cantidad de información científica, pero a pesar de esto algunas de las actividades catalíticas que se llevan a cabo durante los procesos siguen siendo difíciles de explicar desde el punto de vista teórico debido a la gran complejidad de los procesos catalíticos [12].

## **1.1 Catálisis y Catalizadores**

La catálisis es el aumento de la velocidad de una reacción química debido al uso de una sustancia llamada catalizador, por lo tanto un catalizador será aquella sustancia química que acelera la velocidad de una reacción al añadir un camino alternativo, el cual requiere menos energía de activación que la reacción en ausencia del catalizador, de tal manera que la reacción catalizada será más rápida [16,17].

La catálisis es una disciplina científica bien establecida, que proporciona no solamente principios fundamentales o mecanismos de reacciones catalíticas, sino también datos de preparación, propiedades, y aplicaciones de varios tipos de catalizadores [15].

Generalmente las reacciones de catálisis se clasifican en tres tipos:

1. **Catálisis homogénea:** Es aquella en la que todas las sustancias que intervienen en la reacción, incluido el catalizador, se encuentran en la misma fase. Este tipo de catálisis se puede dar tanto en fase gaseosa como en fase líquida, siendo las catálisis en fase líquida las más numerosas.
2. **Catálisis enzimática:** Este tipo de catálisis se da en los seres vivos donde las enzimas actúan como catalizadores que al reaccionar con algunas moléculas específicas denominadas sustratos proporcionan los productos adecuados para que el organismo vivo funcione. La característica más importante de este tipo de catálisis es la especificidad que tiene cada enzima para una reacción en particular [16,17].
3. **Catálisis heterogénea:** Este tipo de catálisis involucra un sistema donde los catalizadores y los reactivos se encuentran en fases diferentes, generalmente el catalizador se encuentra en estado sólido y los reactivos pueden encontrarse en estado líquido o gaseoso [16,17]. Comúnmente los catalizadores son sólidos inorgánicos como metales, óxidos o sales metálicas, aunque también pueden ser orgánicos como hidroperóxidos, intercambiadores iónicos o enzimas [15].

En general las propiedades de todo catalizador son la actividad, selectividad y durabilidad (vida del catalizador) [18] :

- **Actividad:** Una reacción que puede no ocurrir en ausencia de un catalizador puede llevarse a cabo en la presencia de este. Entre mayor sea la actividad del catalizador mayor será la velocidad del grado de conversión en una reacción.
- **Selectividad:** El catalizador favorece una o más reacciones deseables de una gran variedad de reacciones que se pueden llevar a cabo. La selección puede ser de una reacción que sea termodinámicamente poco favorable, pero cuyo producto sea de interés es una de las más atractivas funciones de los catalizadores. La selectividad puede ser dividida en dos tipos:
  - **Selectividad del producto:** Es la selección del producto de una gran cantidad de productos posibles de la molécula inicial
  - **Selectividad del reactivo:** Es la selectividad del reactivo a partir de una mezcla de una gran cantidad de reactivos (en las reacciones enzimáticas se le llama especificidad del sustrato).
- **Vida útil:** Los catalizadores generalmente son sintetizados a través de una serie de pasos y usualmente contienen elementos costosos, por lo cual la vida del catalizador debe de ser lo más larga posible, esto se puede lograr con reactivaciones periódicas, llevando la vida de un catalizador desde unos meses hasta años.

Los catalizadores sólidos que se usan en la catálisis heterogénea son extremadamente importantes en muchos procesos de conversión de químicos, combustibles, y contaminantes [15]. Debido a las prioridades de la industria hacen que el orden de las tres funciones de un catalizador queden en un orden relativo de selectividad > vida útil > actividad, esto debido a que se busca la utilización más eficiente de las materias primas y de la energía [19].

### 1.1.1 Clasificación de los catalizadores sólidos.

Como se ha mencionado anteriormente en las reacciones catalíticas heterogéneas el catalizador generalmente se encuentra en un estado sólido y debido a que la

reacción de catálisis se da en la interface sólido-fluido es necesario tener grandes áreas superficiales si se quieren velocidades de reacción altas. Los materiales porosos suelen proporcionar grandes áreas superficiales y en algunos casos los poros suelen ser muy pequeños, lo cual les confiere cierto grado de selectividad ya que solamente algunas moléculas pequeñas pueden acceder a los poros y por lo tanto ser catalizadas, un ejemplo de material poroso con cierto grado de selectividad son las zeolitas que se utilizan en el craking del petróleo.

Los catalizadores solidos pueden ser metales puros, óxidos metálicos, sales metálicas o catalizadores conocidos como bifuncionales.

### **1.1.1 Catalizadores metálicos**

Los metales activos de este tipo de catalizadores pertenecen al grupo de metales de transición ya que la acción de este tipo de catalizadores se basa en la presencia de átomos coordinados que contienen orbitales “d” disponibles.

### **1.1.2 Catalizadores de óxidos metálicos**

Este tipo de catalizadores se pueden dividir en dos tipos:

1. Los estequiométricos (que conforman a los óxidos metálicos aisladores) estos catalizadores están compuestos por óxidos metálicos estequiométricos y son de gran utilidad en procesos de hidratación, desintegración, etc. Estos compuestos producen intermediarios iónicos del tipo de ion carbonio o carboanión.
2. No estequiométricos que son aquellos que por acción del calor ganan o pierden oxígeno. Están formados principalmente por metales de las tres series de transición, esto se debe a la gran facilidad que tienen estos metales para intercambiar oxígeno superficial.

### **1.1.3 Catalizadores de sales metálicas**

Los catalizadores más importantes de este tipo son los que están hechos a base de sales metálicas de sulfuros y cloruros. Otras sales metálicas tienen un uso limitado en catalizadores heterogéneos debido a su falta de estabilidad en las condiciones de la reacción catalítica.

#### **1.1.4 Catalizadores Bifuncionales**

Los catalizadores bifuncionales son llamados así debido a que tanto el sustrato como la fase soportada tienen actividad catalítica en la reacción química, esto se debe a que los materiales que se usan como soporte generalmente son activos catalíticamente y si a esto se le agrega la actividad catalítica que puede aportar la fase soportada se tiene un catalizador con doble actividad catalítica o bifuncional. En los catalizadores con metales soportados, la catálisis se da primero en el metal y posteriormente esta se transfiere al soporte. Una de las mayores aplicaciones de estos catalizadores tiene lugar en la reformación de gasolinas para aumentar el octanaje.

Cuando un metal es depositado sobre diferentes soportes es ampliamente aceptado que el desempeño catalítico de la especie metálica depende del tipo de soporte. Este se atribuye al cambio de la estructura o el estado electrónico de las especies metálicas con el soporte [20].

##### **1.1.4.1 Componentes de los catalizadores soportados (Bifuncionales).**

Como se mencionó con anterioridad los catalizadores bifuncionales, o catalizadores soportados como también se les conoce, están compuestos por dos fases que son el soporte y el metal activo o fase soportada.

##### **i) Soporte.**

Los soportes generalmente son óxidos metálicos, óxidos metálicos binarios u óxidos metálicos ternarios, los cuales en sí mismos poseen una cierta actividad catalítica. Los soportes son por lo general materiales porosos con buena estabilidad térmica esto con la finalidad de lograr grandes áreas superficiales y estabilizar la fase activa,

adicionalmente en aplicaciones industriales los soportes también deben de tener una buena resistencia mecánica [15].

ii) Fase soportada.

La fase soportada es bastante importante en los catalizadores bifuncionales, ya que es aquella que aportará la mayor parte de la actividad catalítica, esta fase se encuentra dispersa sobre la superficie del soporte, por lo cual una buena dispersión de esta fase será un parámetro que afecta directamente a la actividad catalítica del catalizador. Esta fase puede consistir en óxidos metálicos, sulfuros metálicos, partículas metálicas dispersas (catalizadores monometálicos) o incluso una mezcla metálica (catalizadores bimetálicos).

**Óxidos metálicos soportados:** consisten en un óxido metálico dispersado en la superficie de un soporte de óxido. Los óxidos activos generalmente son óxidos de metales de transición, mientras que los soportes incluyen a las alúminas transitorias (preferentemente Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y carbones activados [15].

**Sulfuro metálico:** Los catalizadores de sulfuros de Mo y W soportados Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o carbones activados son obtenidos por la sulfatación de los precursores óxidos en una atmósfera de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Por lo general son promovidos por Co o Ni y sirven, en su gran mayoría, para procesos de hidrotreatmento de petróleo crudo, incluyendo hidrodensnitrógenización (HDN), hidrodensulfuración (HDS) e hidrodensmetalización (HDM).

**Metales soportados:** Los metales comúnmente tienen una gran energía libre superficial pero tienden a reducirla por un crecimiento de partícula. Por consiguiente para su aplicación en catalizadores suelen dispersarse en soportes con gran área superficial, preferentemente en óxidos, con el objetivo de estabilizar las nanopartículas bajo las condiciones de la reacción. La interacción que hay entre el soporte y la nanopartícula metálica, puede influir en las propiedades del catalizador que igual estará en función del espesor de la nanopartícula metálica.

**Catalizadores soportados bimetálicos:** Contienen dos metales diferentes, que pueden ser o no ser miscibles en aleaciones de tamaño macroscópico. La combinación de un metal activo con uno inactivo disminuye la cantidad de metal



activo en la superficie de la partícula. Las reacciones que requieren un conjunto de átomos activos en lugar de átomos aislados de este se ven influenciadas, por lo cual es posible mejorar los procesos de catalíticos.

Los catalizadores bimetálicos se pueden emplear en reacciones de reformado, siendo una opción su aplicación en las celdas de combustible donde se llevan a cabo este tipo de reacciones.

## **1.2 Pasos en una reacción catalítica heterogénea**

Las reacciones de catálisis, ya sea homogénea o heterogénea, de forma general presentan una serie de características comunes entre todas ellas [14].

- i. El catalizador se puede recuperar en su totalidad una vez que se ha efectuado la reacción, aunque en algunos casos esto no llega a ser completamente cierto ya que el catalizador puede llegar a formar un complejo con los reactivos o productos por lo cual se obtiene el catalizador de una manera distinta. Algo importante es que la formación de estos complejos debe de ser reversible, de tal forma que el catalizador pueda quedar disponible una vez más en su estado inicial.
- ii. Pequeñas cantidades de catalizador producen cambios significativos en la velocidad de reacción.
- iii. Los catalizadores no afectan la constante de equilibrio de la reacción. Aunque al formar un complejo con los reactivos o con los productos puede cambiar la composición de equilibrio, pero al encontrarse en pequeñas cantidades la presencia de catalizador su efecto generalmente es pequeño.
- iv. Los catalizadores pueden tener una actividad general o específica. Esto se refiere a si el catalizador actúa sobre muchas reacciones que pueden ser del mismo o de diferente tipo (acción general) o si favorece a un solo tipo de reacción (acción específica), este segundo tipo se da generalmente en catálisis heterogénea y enzimática.

Lo antes mencionado ocurre independientemente de que se trate de una reacción de catálisis homogénea o heterogénea, pero mientras que en una reacción catalítica

homogénea tanto los reactivos como el catalizador se encuentran en el mismo estado (por lo cual se encuentran en contacto permanente), en la catálisis heterogénea hay una serie de “pasos” o etapas mediante las cuales los reactivos interaccionan con el catalizador sólido para que se lleve a cabo la reacción catalítica.

Las etapas mediante las cuales se llevan a cabo las reacciones entre un fluido y la superficie de un catalizador sólido se enuncian a continuación:

- Transporte del fluido (reactantes) sobre la superficie exterior y poros del catalizador sólido.
- Quimisorción, en este punto se lleva a cabo la adsorción de los reactantes en la superficie exterior e interior de las partículas del catalizador.
- Reacción de los reactante que fueron adsorbidos, formación de los productos y su posterior desorción de estos hacia la fase fluida.

Además de las etapas antes mencionadas también se deben de considerar:

- Envenenamiento del catalizador
- Desactivación térmica.

La desactivación puede suceder en periodos que van desde minutos hasta varios años, esto depende del proceso específico que se esté llevando a cabo, esto hace que se tomen en cuenta todas las variantes que pueden llevar a la desactivación del catalizador, para tomar medidas preventivas y así lograr retardar dicho proceso.

En general los catalizadores bifuncionales se usan en las reacciones de reformado, para lo cual la superficie del catalizador debe de tener un carácter ácido (para formar carbocationes producidos por la adición de protones a la doble ligadura o por la separación de iones hidruro), y un carácter metálico el cual se encargara de separar el hidrógeno de los hidrocarburos e integrarlo a las especies no saturadas [21].

### **1.3 Métodos de preparación de un catalizador bifuncional**

Los principales métodos mediante los cuales se producen los catalizadores sólidos son:

1. Mezclado: El material de soporte y el material catalítico (fase activa) se mezclan directamente, si la sal catalítica se encuentra en solución se introducirá en los poros por medio de grandes fuerzas capilares.
2. Precipitación: En este proceso se mezclan dos a más soluciones y sólido suspendidos para precipitar el material catalítico, de manera adicional se pueden agregar agentes aglomerantes, lubricantes, activadores, promotores u otros agentes de fabricación. Por medio de este método se pueden obtener catalizadores con alta actividad y uniformidad, sin embargo una desventaja es que se debe de utilizar una cantidad mucho mayor del componente catalítico metálico que el necesario en un método de impregnación.
3. Impregnación: El termino impregnación se utiliza para describir cualquier proceso donde una solución del precursor metálico es puesta dentro de los poros del material que servirá como soporte catalítico [22]. Este proceso se lleva a cabo en tres etapas distintas:
  - i. Impregnación: en esta etapa el soporte se pone en contacto con la solución que contiene al material catalítico por un periodo de tiempo definido
  - ii. Secado: Se remueve el líquido que permanece en el interior de los poros por medio de temperatura
  - iii. Activación: Esta se puede llevar a cabo por medio de calcinación, reducción u otro tratamiento que dependerá del catalizador que se desee producir.

El método de impregnación se usa ampliamente en la industria para producir la fase activa sobre el soporte catalítico, en este método los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una solución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente [23]. La técnica de impregnación puede ser dividida en dos tipos: seca o húmeda. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros por acción capilar [24], siendo este método adecuado para la deposición de especies que tienen una interacción débil con la superficie, y para la deposición de cantidades que exceden la cantidad de sitios de adsorción superficiales [25].

Dependiendo del volumen de solución usada se puede hablar de dos métodos de impregnación húmeda:

- a) Impregnación por adsorción en disolución: El primero de estos tipos el soporte se pone en contacto con un exceso de solución, la cual puede ser removida mediante filtración, este tipo de impregnación se utiliza para catalizadores que tendrán una baja carga metálica obteniendo una dispersión metálica alta sobre la superficie del soporte, además de que la interacción que se lleva a cabo durante la adsorción estabiliza el componente metálico previniendo una futura sinterización en posteriores tratamientos [26]
- b) Impregnación incipiente: En este tipo de impregnación al soporte seco se añade un determinado volumen de solución del componente activo aproximadamente igual al volumen de poro del soporte [25], este método generalmente se utiliza para catalizadores que contendrán una carga metálica elevada [22]. Este método normalmente produce una distribución muy amplia en el tamaño de partículas metálicas dispersas ya que el soporte se cubre de manera poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja [23].

La adición de sales catalíticas (las cuales proporcionan la fase metálica o activa) se puede realizar a la par de otros solutos los cuales reciben el nombre de competidores ya que, como su nombre lo indica, compiten junto con la sal catalítica para ser adsorbidos en los sitios libres sobre la superficie del soporte. Cuando uno o más competidores son usados en la misma solución que contiene la sal catalítica se le conoce como co-impregnación o impregnación simultánea. Si por el contrario la impregnación multicomponente se realiza en etapas se le denomina impregnación secuencial o sucesiva, este tipo de impregnación se utiliza para enriquecer la carga o para dar uniformidad catalítica [24].

Debido a que en los catalizadores heterogéneos la distribución de los metales (fase soportada) es muy dispersa y aleatoria en el soporte, el estudio del funcionamiento del catalizador es complicado, además de no proporcionar una catálisis completamente uniforme sobre la toda la superficie del catalizador. Algunos tipos

de catalizadores que proporcionan una buena uniformidad son los complejos mononucleares de metales soportados, en los cuales una fase dispersa uniformemente sobre el soporte contiene un solo átomo del metal enlazado a grupos orgánicos, otro ejemplo más son los catalizadores que tienen como fase soportada nanopartículas de metal, los cuales tienen enlaces metal-metal en su estructura. En los dos tipos de catalizadores mencionados la interface metal-soporte se describe por enlaces químicos entre el oxígeno de la superficie del soporte y el metal soportado [27].

Para preparar las nanopartículas que se usan como fase soportada en un catalizador bifuncional se pueden utilizar sales inorgánicas como precursores, estas sales tienen carácter iónico y generalmente contienen aniones de elementos como cloro, fósforo y azufre. Dichos aniones resultan extremadamente difíciles de remover incluso cuando las muestras son tratadas a altas temperaturas, además de que cuando se hace este tratamiento térmico se ocasiona sinterización de las partículas metálicas, lo que llega a resultar en muestras con estructuras que contienen partículas del metal en tamaños y formas diversas. Una alternativa al uso de las sales metálicas es el empleo de compuestos organometálicos que en los cuales el metal se encuentra enlazado a grupos orgánicos [27].

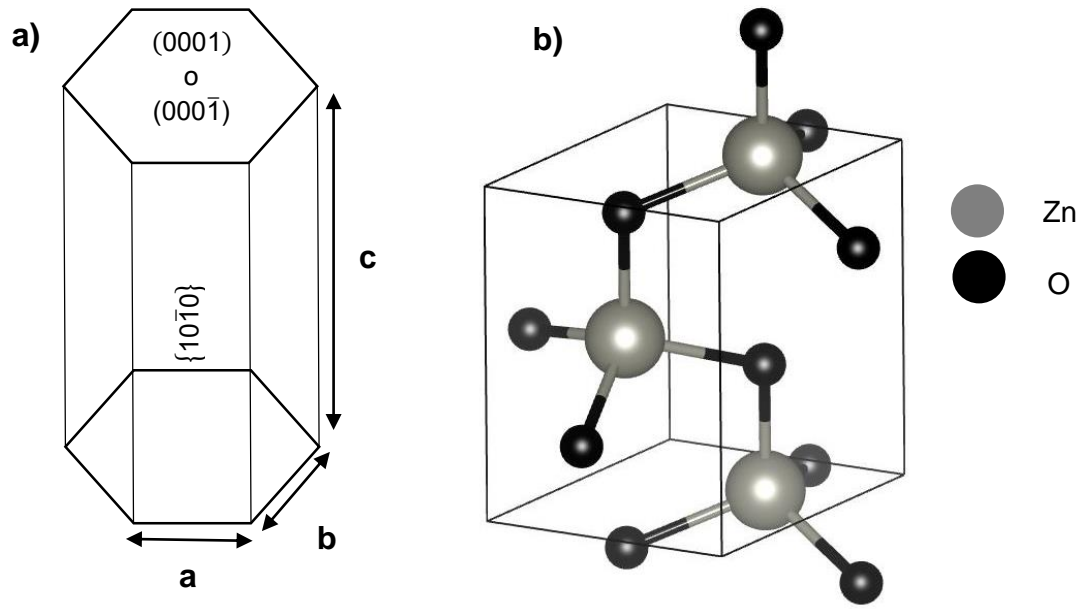
#### **1.4 Óxido de Zinc (ZnO)**

El óxido de zinc (ZnO) algunas veces es llamado un material multifuncional debido a sus propiedades físicas y químicas únicas como son su coeficiente de acoplamiento electroquímico, amplio rango de absorción de la radiación, alta fotoestabilidad y alta estabilidad química [28]. El ZnO es un semiconductor de tipo n del grupo II-VI con una banda prohibida directa de  $\sim 3.37\text{eV}$  y una energía de enlace de excitación de  $\sim 60\text{ meV}$ , tiene propiedades piro- y piezoeléctricas, baja toxicidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad, todas estas características hacen al ZnO un material bastante interesante para su uso en electrónica, optoelectrónica, tecnología láser, sensores, convertidor, generador de energía, catalizadores para la producción de hidrógeno y biomedicina [29–35].

### 1.4.1 Generalidades

Las tres estructuras cristalinas que puede tener el ZnO son: wurtzita, zinc blenda y sal de roca (rocksalt). Siendo la fase tipo wurzita la más estable bajo condiciones normales de presión y temperatura, mientras que la fase zinc blenda solamente puede ser estabilizada por el crecimiento en sustratos cúbicos y la fase sal de roca únicamente puede ser obtenida a presiones relativamente altas.

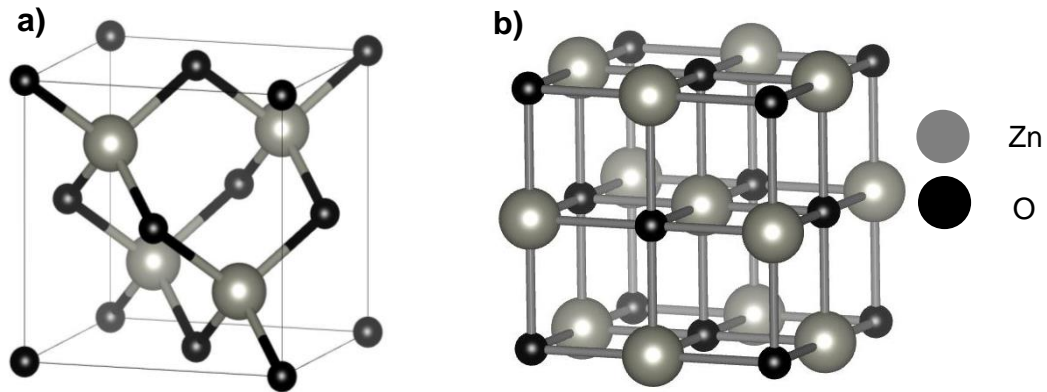
La estructura tipo wurtzita es una celda hexagonal con una relación  $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$  para una celda ideal y pertenece al grupo espacial  $Pm\bar{6}3mc$ , donde cada átomo de oxígeno (anión) se encuentra rodeado por cuatro átomos de zinc (catión) formando una coordinación tetraédrica, la Figura 1.1 b) muestra una representación de esta estructura donde se observa la distribución de los átomos en una celda unitaria. Este tipo de coordinación corresponde a un tipo de enlace covalente  $sp^3$  aunque debido a la diferencia de electronegatividad entre el zinc y el oxígeno se produce un alto grado de ionicidad en su enlace, lo que lo convierte en un compuesto altamente iónico [36], además de que la coordinación tetraédrica del ZnO resulta en propiedades tanto piroeléctricas como piezoeléctricas debido a la ausencia de una simetría de inversión [37]. La Figura 1.1 a) muestra los planos que conforman a la celda hexagonal donde las caras laterales de la estructura corresponden a la familia de planos  $\{10\bar{1}0\}$ , los cuales son paralelos a la dirección  $[0001]$ , mientras que las caras basales corresponden a los planos  $(0001)$  y  $(000\bar{1})$ . Cada plano tiene una polaridad diferente, los planos de las caras laterales no son polares y tienen una energía superficial relativamente baja, mientras que las caras basales son polares, teniendo una energía superficial mayor a las de las caras laterales [37]. Debido a que el sistema tiende a estabilizarse reduciendo la energía superficial, el crecimiento de las estructuras se da preferentemente en la dirección  $[0001]$  en ausencia de surfactantes. Este crecimiento se ve afectado por varios factores tales como el pH, la concentración de la solución y temperatura [38,39].



**Figura 1. 1 a)** Celda hexagonal con los planos y familias de planos que la conforman, **b)** Estructura tipo wurtzita de ZnO

La fase zinc blenda (Figura 1.2 a) es una estructura metaestable y solamente puede ser estabilizada por un crecimiento heteroepitaxial en sustratos cúbicos como ZnS [40], GaAs/ZnS [41] y Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [42]. La simetría de la estructura zinc blenda está dada por el grupo espacial F43m y se encuentra compuesta por dos subcapas cúbicas centradas en las caras (FCC) interpenetradas movidas a lo largo del cuerpo de la diagonal por un cuarto del largo del cuerpo de la diagonal.

La fase wurtzita del ZnO (al igual que las de otros semiconductores II-VI) se puede transformar en una estructura tipo sal de roca (Figura 1.2 b) a relativamente altas presiones. El grupo espacial de esta estructura es Fm3m y una estructura séxtuple. La transición de fase de wurtzita a sal de roca comienza cerca de los 9.1 GPa, ambas fases coexisten hasta llegar a los 9.6 GPa donde la transición se encuentra completa resultando en un 16.7% de reducción en el volumen de celda [43].



**Figura 1. 2** a) Estructura tipo zinc blenda y b) Estructura sal de roca

#### 1.4.2 Importancia tecnológica

Durante las últimas décadas el ZnO ha sobresalido como uno de los semiconductores más usados por sus aplicaciones eléctricas, magnéticas y ópticas [44] en distintos dispositivos tales como: celdas solares [45,46], sensores de gas [47–49], catalizadores [50], filtros de ondas acústicas [51,52], cristales fotónicos [53,54], fotodetectores [55], diodos emisores de luz [56], fotodiodos [57,58] y varistores entre otras tantas aplicaciones. El control de la morfología y el tamaño en la producción de los polvos de ZnO nano y microcristalinos es un factor a considerar ya que el tamaño y la forma determinaran la aplicación del producto [59], en este aspecto se ha buscado la síntesis de estructuras del orden nanométrico tales como nanopartículas (0-D) [60], nanobarras (1-D) [61–63] y estructuras 3-D con secciones de tamaño nanométrico [64] con diferentes morfologías tales como flores [65], nanopeines [66], nanocinturones [67], nanoanillos [68], nanoarcos [68] y una gran cantidad de formas diferentes. La síntesis de estas estructuras generalmente se hace buscando una reducción del tamaño de las estructuras y el control de la forma de las mismas, ya que al reducir el tamaño se producen nuevas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas, esto se debe principalmente por el incremento del área superficial y los efectos de confinamiento cuántico [69].



### 1.4.3 Métodos de síntesis

El ZnO cristalino ha sido obtenido a través de una gran variedad de métodos incluyendo el método químico evaporación/deposición [70], sol-gel [71,72], síntesis en agua supercrítica [73], pirolisis [74,75] y por el método hidrotermal [37,63,76], por mencionar algunos métodos, obteniendo como resultado una gran variedad de morfologías de ZnO a tamaño nano y micrométrico. Los métodos de síntesis antes mencionados y otros métodos para la obtención de ZnO se pueden clasificar en dos grupos principales:

1. Síntesis a partir de una fase gaseosa
  - Deposición física de vapor (PVD) [77]
  - Deposición química de vapor (CVD) [78]
  - Depósito por láser pulsado (PLD) [79]
  
2. Síntesis a partir de un medio acuoso
  - Electrodeposición [80]
  - Sol-Gel [71,72]
  - Spray pirosis [75]
  - Hidrotermal [81]

#### 1.4.3.1 Métodos a partir de una fase gaseosa

De entre los métodos de síntesis de ZnO a partir de una fase gaseosa los métodos de PVD y de CVD se encuentran entre los más utilizados, esto principalmente debido a su sencillez en los sistemas experimentales utilizados, así como por su bajo costo de funcionamiento y la buena calidad cristalina de las estructuras sintetizadas por estos métodos. En ambos casos el método consiste en el transporte de la especie de interés (en fase gaseosa) a partir de una fuente, hacia zonas adecuadas para su cristalización, únicamente diferenciándose entre ambas por los pasos adicionales que se llevan a cabo en CVD debido a que en este método se utiliza un agente de transporte el cual reacciona químicamente con la fuente del material de interés produciendo el transporte y otra serie de reacciones ocurre

cuando se llega a la zona de cristalización en un proceso cíclico. En general se considera como proceso CVD a cualquier proceso de crecimiento que involucra reacciones químicas adicionales a las de la formación del material deseado.

Los equipos que se utilizan para la síntesis usando estos métodos generalmente consisten en un horno horizontal, el cual tiene dos o tres zonas para el control del gradiente de temperatura.

El crecimiento de las estructuras a partir de una fase gaseosa puede ocurrir por medio de dos principales mecanismos:

- Vapor-sólido (Vapour-Solid o VS). En este mecanismo las especies en fase gaseosa son transportadas desde una zona de alta temperatura (700-1100°C) hasta una zona con una temperatura menor (200-500°C) donde se lleva a cabo la solidificación, esta zona es conocida como zona de cristalización. Variando la temperatura y la distancia entre el material fuente y la zona de depósito se pueden obtener estructuras de tamaños micro y nanométricos, siendo difícil un buen control de tamaño y reproducibilidad [82,83].
- Vapor-Líquido-Sólido (Vapour-Liquid-Solid o VLS). En este método se utiliza un catalizador (generalmente consiste en gotas de oro de tamaño nanométrico) para favorecer el crecimiento preferencial a lo largo de un eje obteniendo como resultado estructuras como nanohilos o nanocolumnas, a pesar del uso del catalizador se puede dar un crecimiento por VS originando estructuras no orientadas. El principal problema de este método surge durante la etapa de crecimiento, ya que se pueden incorporar impurezas procedentes del catalizador [84].

Otro método para la obtención de estructuras de ZnO es mediante la deposición usando un láser pulsado (pulsed laser deposition, PLD). En este método se usa un proceso de ablación láser en la fuente del material de interés para así obtenerlo en fase gaseosa. La obtención del ZnO se puede realizar en una atmósfera inerte o en una atmósfera con oxígeno, en el primer caso es necesaria una fuente de Zn de alta pureza [85]. Usando este método se pueden hacer crecer capas delgadas y

estructuras delgadas tales como hilos o columnas en un rango de presión desde los  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  torr para las capas delgadas hasta presiones altas cercanas a los 5-75 Torr para las columnas e hilos, en un rango de temperatura que va de 500 a 700 °C [86–89].

#### **1.4.3.2 Métodos a partir de una solución acuosa**

Los sistemas de crecimiento en fase gaseosa son los más ampliamente usados para la síntesis de nano y microestructuras de ZnO, sin embargo estos requieren un equipo costoso, materias primas y sustratos, además de emplear temperaturas relativamente altas, por lo cual los métodos basados en soluciones acuosas o también llamados métodos de “química húmeda” o “química suave” tales como el sol-gel e hidrotermal han adquirido cada vez mayor importancia. Estos sistemas han demostrado ser efectivos para la síntesis de ZnO a bajas temperaturas y a un menor costo, siendo el control de la morfología aun un desafío.

##### **1.4.3.2.1 Método Sol-Gel**

Los soles y los geles son dos formas de agrupaciones de la materia, estos se encuentran de forma cotidiana en materiales como: tintas, arcillas y sustancias como la sangre, leche y cera [90]. En el proceso sol-gel los precursores para la preparación de la solución coloidal consisten en compuestos metálicos rodeados de ligandos (apéndices que no incluyen algún átomo metálico), siendo los alcóxidos y los cloruros metálicos los más ampliamente usados [91]. El fundamento básico de este método de síntesis es crear progresivamente redes de óxidos por medio de reacciones de hidrólisis y policondensación, donde la formación de un óxido metálico involucra la conexión de los centros metálicos con puentes oxo (M-O-M) o hiroxo (M-OH-M), y la generación de polímeros metal-oxo o metal-hidroxo en solución, dicha solución evoluciona hasta la formación de un sistema difásico que contiene fases líquidas y sólidos cuyas morfologías van desde partículas discretas hasta redes poliméricas continuas [90,92]. Un sol es una suspensión coloidal de partículas de un sólido en un líquido, en el cual las colisiones entre las partículas coloidales o polímeros frecuentemente se encuentran sujetas al movimiento

Browniano, la evolución del sol a través del tiempo depende directamente de dichas colisiones. Cuando las colisiones entre partículas generan enlaces rápidamente hay una formación de agregados relativamente densos, produciendo un fenómeno denominado coagulación o floculación, estos flóculos seguirán creciendo hasta alcanzar una cierta masa, una vez alcanzada comenzaran a sedimentar por efecto de la gravedad venciendo al movimiento Browniano y formando un precipitado, este proceso se le conoce como "técnica de precipitación" y no debe ser confundida como un método sol-gel, pero si por el contrario no se da una formación de enlaces por la colisión entre partículas se dice que el sol es estable, dicha estabilidad es de naturaleza "cinética", por lo cual en realidad es un estado metaestable siendo inestable termodinámicamente, llegando a un estado estable por medio de la aglomeración de las partículas, lo cual puede ocurrir en un periodo determinado de tiempo que puede ir desde algunos pocos segundos, horas o hasta meses [93]. La gelación (formación de un gel) es un estado de agregación que se encuentra intermedio entre la floculación y la estabilización del sol. En este caso los enlaces que forman las partículas coloidales favorecen que en su gran mayoría son lineares, más sin embargo tienen cierto grado de ramificaciones para asegurar la formación de estructuras. El sol líquido se transforma en una masa sólida única y uniforme que ya no fluye, como en una especie de gelatina, a la cual se le conoce como gel. La facilidad de transformar un sol en un gel dependerá en gran medida de las características de las partículas coloidales en suspensión [93,94].

El método sol-gel ha sido estudiado desde hace mucho tiempo, siendo en 1845 la primera síntesis de geles de sílice por M. Ebelmen [94], siguiendo su desarrollo por Faraday, el cual realizó la síntesis de un sol de oro en 1853 y posteriormente Graham hizo grandes avances en el desarrollo de los soles gracias a sus investigaciones en la difusión de diferentes sustancias [93]. La naturaleza del sol y las leyes que controlan el comportamiento de las partículas en una dispersión coloidal han sido entendidas en gran medida gracias a la teoría DLVO o teoría electrostática.

El método sol-gel ha adquirido cada vez más importancia en las últimas décadas en la síntesis de vidrios y cerámicos, hasta que el día de hoy se pueden sintetizar varios productos tales como: polvos submicrométricos, materiales magnéticos, conductores iónicos y electrónicos, por mencionar algunos.

Algunos de los inconvenientes que puede presentar este método son el alto costo de los precursores, largos procesos de síntesis, poros finos residuales y presencia de carbón residual [92].

#### **1.4.3.2.2 Método Hidrotermal**

La técnica hidrotermal se volvió muy popular por simular las condiciones naturales que existen bajo la corteza terrestre ganándose así el interés de los científicos de diferentes disciplinas durante los últimos 50 años. El término hidrotermal tiene un origen geológico y fue usado 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. El término hidrotermal se refiere usualmente a cualquier reacción homogénea o heterogénea en presencia de un solvente o mineralizante acuoso bajo condiciones de alta presión y temperatura para disolver o recristalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones normales. Yoshimura y Burappa (2001) definieron al proceso hidrotermal como una serie de reacciones químicas en presencia de un solvente, acuoso o no acuoso, por encima de las condiciones de temperatura y presión a la que soporta un átomo en un sistema cerrado [95]. Estas definiciones sin embargo no delimitan las condiciones de presión y temperatura, pudiendo variar estos parámetros ampliamente, por lo cual una definición más correcta sería "Cualquier reacción química en presencia de un solvente (acuoso o no acuoso) por sobre la temperatura ambiente y a una presión mayor de una atmósfera en un sistema cerrado". Un aspecto más es la confusión en lo que corresponde al uso del término hidrotermal, por ejemplo los químicos generalmente prefieren usar el término solvotermal para referirse a este proceso lo cual hace referencia a cualquier reacción química en presencia de un solvente en condiciones supercríticas o cercanas a ellas, por lo cual dependiendo del solvente que se use

se le puede asignar otros términos tales como: glicotermal, alcotermal, ammonotermal, etc., aunque algunos otros investigadores llaman al proceso hidrotermal como "proceso verde", "química verde" o "química suave" [96].

En cualquier sistema de reacción hidrotermal el solvente juega un papel muy importante, siendo el agua el más importante y uno de los más ampliamente utilizados. Los agentes mineralizantes potencian la capacidad de disolución del agua, estos agentes pueden ser tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, complejantes, etc., además de que el agua bajo las condiciones de síntesis hidrotermal generalmente actúa como un agente reductor (liberando oxígeno), por lo cual cabe esperar que cambie el estado de oxidación de las especies involucradas [97].

La técnica de síntesis hidrotermal facilita la síntesis de materiales complejos con propiedades controladas, esto con ventajas sobre otros métodos, tales como: ahorro de energía, simplicidad, no contamina (puesto que la reacción se lleva a cabo en un sistema cerrado), alta velocidad de reacción, control de la morfología, relativa baja temperatura, etc.

De manera adicional a las ventajas antes mencionadas el proceso hidrotermal presenta algunas otras ventajas como: síntesis de materiales homogéneos con fases puras, la cinética de la reacción puede ser mejorada, los fluidos hidrotermales ofrecen alta difusividad, baja viscosidad, facilidad de transporte de masa y polvos con alta solubilidad. Un aspecto muy importante dentro de la síntesis por el método hidrotermal es que el ambiente químico puede ser controlado, lo cual aunado a que los procesos integran tiempos ligeramente más largos que los empleados en métodos como síntesis desde una fase de vapor, esto provee que las partículas altamente cristalinas presenten un mejor control de tamaño y forma.

Usando este método de síntesis se pueden obtener una gran variedad de compuestos, tales como óxidos metálicos, hidróxidos, telurios, carbonatos, fosfatos, sulfuros, etc. en una gran cantidad de morfologías como partículas, nanoestructuras como nanotubos, nanoalambres, nanorodillos, etc. La síntesis de química húmeda

es uno de los métodos de síntesis de ZnO más fáciles, debido a sus ventajas inherentes tales como la baja temperatura a la cual se lleva a cabo (60-100°C), así como un gran control del proceso [60,98,99].

#### 1.4.3.2.3 Desarrollo del método hidrotermal a través de la historia

El desarrollo del método de síntesis hidrotermal a través de la historia comenzó cuando en 1845 E. T. Schafthual utilizó por primera vez este método para preparar partículas de cuarzo en un digestor, a partir de lo cual comenzó la producción de varios silicatos, óxidos e hidróxidos por este método, llegando a sintetizarse más de 150 cristales distintos, incluyendo al diamante, para el año 1900. La aplicación a nivel industrial sería implementada gracias a K. J. Bayern quien obtendría aluminio partiendo de bauxita bajo condiciones hidrotermales en el año 1908. En el año de 1940 se utilizaría este método para realizar el crecimiento de cristales y el estudio de equilibrio entre fases.

Los progresos en el método hidrotermal a lo largo del siglo XX se presentan de manera resumida en la Tabla 1.

**Tabla 1** Desarrollo del método hidrotermal en diversos campos durante el siglo XX.

Área de desarrollo.	Periodo	Ejemplos.
Hidrometalurgia	1900	Sulfato de oro, óxido de oro
Síntesis y crecimiento de cristales	1940	Cuarzos, óxidos, sulfuros, fluoruros
Control de composición, tamaño y temperatura de formación de cristales	1970	ZrO <sub>2</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , hidroxiapatita
Películas cristalinas delgadas	1980	Ferrita, carbón, LiNiO <sub>2</sub> , BaTiO <sub>3</sub>
Orgánicos y biomateriales	1980	Hidrolisis, combustión húmeda, extracción, descomposición
Procesos solvotermales	1980	Síntesis, extracción, reacción
Procesos continuos	1990	Síntesis, extracción, descomposición

Durante el siglo XX la tecnología hidrotermal fue encaminada hacia el procesamiento y síntesis de materiales a alta temperatura y presión, basándose en el conocimiento de la solubilidad de los diferentes compuestos en los solventes adecuados. En el año 1982 se llevó a cabo el primer simposio internacional sobre el método hidrotermal, donde se congregaron especialistas interdisciplinarios de

diversas ramas de la ciencia y a partir de ese momento el conocimiento de la fisicoquímica, la relación PVT (presión, volumen, temperatura) en los diversos sistemas hidrotermales adquirió un interés exorbitante, esto ayudó a reducir las condiciones de temperatura y presión de manera drástica, con lo cual el proceso hidrotermal adquirió una de sus mayores ventajas que es el obtener materiales tecnológicos importantes con un consumo menor de energía.

En la actualidad la investigación científica en general se encamina hacia el estudio del balance ambiental y en la resolución de los problemas de energía, lo cual ha llevado al desarrollo de nuevos procesos y el mejoramiento de los ya existentes. Basado e inspirado en la naturaleza Yosshimura [96] propuso las bases para un proceso de solución suave en el cual se toma en gran consideración la energía relacionada con el proceso. Los procesos suaves se localizan en un intermedio entre los bioprocesos y los procesos artificiales. Mediante los bioprocesos se puede llegar a sintetizar materiales usando una baja energía, pero dichos procesos aún tienen la limitante de la variedad de productos, tamaños y formas que se pueden obtener. Los procesos artificiales por el contrario presentan la ventaja de proporcionar una gran variedad de productos, morfologías y tamaños, pero al costo de una mayor energía de síntesis. Los procesos suaves ofrecen la síntesis de una gran variedad de materiales en un solo paso con forma, tamaño y composición bien definidos usando un mínimo de energía para su producción.

El método hidrotermal es uno de los métodos de síntesis de "solución suave" o "química suave" más utilizados hoy en día para la obtención de materiales avanzados, como los son nanomateriales con una forma y tamaños controlados. La Tabla 2 muestra una comparación de varios métodos de síntesis para la preparación de polvos [96].



**Tabla 2** Comparación de varios métodos de obtención de polvos [96].

Parámetro	Reacciones en estado sólido	Co-precipitación	Sol-Gel	Complejos polimerizables	Hidrotermal
Costo	Bajo a moderado	Moderado	Alto	Alto	Moderado
Estado del desarrollo	Comercial	Demostración / Comercial	Desarrollo	Desarrollo	Desarrollo / Demostración
Control de la composición	Pobre	Bueno	Excelente	Excelente	Bueno / Excelente
Control de la morfológica	Pobre	Moderado	Moderado	Moderado	Bueno
Reactividad de los polvos	Pobre	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
Pureza (%)	<99.5	>99.5	>99.9	>99.9	>99.5
Paso de calcinación	Si (múltiple)	Si	Si	Si	No
Paso de molienda	Si (múltiple)	Si	Si	Si	No

#### 1.4.3.2.4 Equipos de laboratorio usados para el proceso hidrotermal

A los equipos usados en los procesos hidrotermales se les conoce comúnmente con el nombre de autoclaves, los cuales son los recintos en donde se lleva a cabo la reacción. Dependiendo de las condiciones de trabajo serán las características que deberá poseer el autoclave: tipo de aleación, diseño, espesor de la pared, etc., pueden estar conectados a un control externo de la presión o ser de presión "autógena", en estos últimos la presión vendrá dada por el grado de llenado del recipiente y de la naturaleza de las especies volátiles involucradas en el proceso. Si se tiene un control externo de la presión se puede llegar hasta presiones muy altas llenando el autoclave por completo y comprimiéndolo antes de comenzar la etapa de calentamiento, para que esto se lleve a cabo el autoclave usada deberá tener paredes muy gruesas y resistentes, además de que a condiciones elevadas de temperatura y presión las aleaciones de las cuales está hecha el autoclave se ven afectadas y para evitar su corrosión es necesario utilizar un tubo de metal noble donde se colocan las soluciones, de tal manera que el resto de fluido dentro del

autoclave solamente funcionará como un transmisor de presión hacia este "reactor" de metal noble. Si la síntesis se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura moderadas (<150 °C) se pueden usar autoclaves con encamisado de teflón (para evitar la corrosión del autoclave).

Los autoclaves pueden llegar a representar una desventaja dentro de este método de síntesis ya que estas pueden tener diseños complicados, son caras y difíciles de conseguir. Otro inconveniente dentro de este método es que se dificulta seguir la cinética del proceso ya que los autoclaves al ser un sistema cerrado imposibilitan observar el proceso.

#### **1.4.3.2.5 Método hidrotermal para la producción de nanomateriales**

Los nanomateriales son aquellos materiales que poseen al menos una de sus dimensiones en la escala nanométrica, un nanómetro es la billonésima parte de un metro es decir  $1 \times 10^{-9}$  m, lo cual es aproximadamente la longitud de 10 hidrógenos o 5 átomos de silicio alineados en una línea recta. Los materiales que se encuentran en esta escala tienen unas propiedades que difieren en gran medida de las que exhiben en un tamaño volumétrico esto se debe a que la fracción de átomos o iones en la superficie se vuelve mayor en comparación al número total de átomos o iones, la energía de estos átomos superficiales juega una parte importante en dichas propiedades. Las propiedades tan singulares de las nanoestructuras y los nanomateriales se deben principalmente a la relación que tienen entre el número de átomos superficiales por unidad de volumen. La relación entre los átomos superficiales y los átomos interiores cambia drásticamente cada vez que el objeto es dividido en partes cada vez más pequeñas, siendo este cambio tan drástico el responsable de grandes cambios en las propiedades físicas y químicas del nanomaterial [100].

A pesar de que la nanotecnología es nueva, las investigaciones en escala nanométrica no son nada nuevas. Los estudios de sistemas biológicos, y la ingeniería de muchos materiales como dispersiones coloidales, puntos cuánticos metálicos y catalizadores han estado en un régimen nanométrico por siglos. Por

ejemplo los chinos usaban nanopartículas de oro para dar pigmentación a sus cerámicas. Richard Feynman es considerado el padre de la nanociencia ya que en 1959 propuso, durante la conferencia There's Plenty of Room at the Bottom, fabricar productos a partir del reordenamiento de los átomos y moléculas. En el año 1974 Norio Taniguchi usó el término Nano-Technology definiendo a la nanotecnología como "el proceso de separación, consolidación y deformación de los materiales átomo a átomo o molécula a molécula". Posteriormente en el año de 1986, Eric Drexler incorporó el término nanotecnología en su libro "Engineer of Creation", en el cual se plantea el desarrollo de una tecnología que permita manipular el ordenamiento de los átomos. La nanotecnología puede ser entendida como la tecnología de desarrollo, fabricación, y aplicación de nanoestructuras y nanomateriales. La nanotecnología también incluye el entendimiento fundamental de las propiedades físicas y los fenómenos de los nanomateriales y nanoestructuras, mientras que la nanociencia estudia la relación entre las propiedades físicas y las dimensiones en escala nanométrica de los materiales. Es por lo anterior que se habla de nanociencia como ciencia básica y nanotecnología como ciencia aplicada [101].

Los nanomateriales se clasifican dependiendo del número de dimensiones que tenga en la escala nanométrica, estos materiales se clasifican en:

- a) **Materiales de dimensión cero:** son aquellos que tienen sus tres dimensiones de tamaño nanométrico en esta categoría se encuentran las nanopartículas
- b) **Materiales de una dimensión:** son aquellos que poseen dos de sus dimensiones en la escala nano y uno de ellos se encuentra en un tamaño variable dentro de esta categoría se encuentran los nanotubos y nanoalambres.
- c) **Materiales de dos dimensiones:** solo su espesor es de tamaño nanométrico y tienen áreas de tamaño variable pueden ser laminas delgadas.
- d) **Materiales de tres dimensiones:** aquellos sólidos tridimensionales que están formados por unidades nanométricas.

Para lograr que los materiales alcancen dichos tamaños hay dos grandes tendencias para hacerlo: la denominada “top down” que consiste en una reducción de polvos finos (de tamaño micrométrico) por medio de una molienda de alta energía hasta llegar al tamaño de nano (100-1000nm), es decir partir de algo de mayor tamaño e ir reduciéndolo hasta alcanzar una escala nanométrica. La segunda tendencia o forma de lograrlo es la denominada “bottom up”, que básicamente es partir de lo más pequeño para producir algo más grande, es decir las nanoestructuras se producen por medio de un ensamblado atómico a partir de una fase gaseosa o de una especie iónica. “Top down” tiene serios inconvenientes para su aplicación ya que no hay un control de la morfología de las estructuras resultantes, además de que las dimensiones que alcanza son bastante más grandes en comparación con las que se obtiene por “bottom up” (nanopartículas de 1-10 nm y nanopulvos de 10-100 nm) [101]. Como se ha mencionado anteriormente se puede obtener polvos de ZnO en una gran variedad de micro- y nanoestructuras, siendo este último tipo de estructuras las de mayor interés ya que los materiales en dimensiones nanométricas obtienen nuevas propiedades que no poseen en su tamaño micrométrico o macrométrico. Muchos estudios muestran que las nanoestructuras 1D de ZnO pueden absorber una mayor cantidad de moléculas sobre su superficie, esto debido a su gran relación superficie-volumen [102], un ejemplo de ellos son materiales semiconductores nanoestructurados con forma de flores (1D), los cuales han mostrado tener un gran desempeño cuando se utilizan en sensores de gas, esto debido (además de su relación superficie-volumen) a la alta movilidad de electrones a lo largo de la dirección de crecimiento de la estructura 1D [103].

Las aplicaciones de la nanotecnología han tenido un gran incremento ya que en 1997 se invirtió a nivel mundial solo 430 millones de dólares, en el año 2006 12.4 mil millones de dólares y para el año 2015 se estima que la venta de productos basados en la nanotecnología llegaron a los 2.6 billones de dólares. En tan solo una década se han desarrollados más de 3000 productos reconocidos y son muchos más lo que se siguen creando continuamente al rededor del mundo. Una más de las aplicaciones de las nanoestructuras o nanomateriales es en la fabricación de

catalizadores para su uso en las celdas de combustible PEM-FC en las cuales se lleva a cabo la producción de H<sub>2</sub> a partir de combustibles tales como: metano, metanol y etanol.

### **1.5 Celdas de combustible**

Una celda o pila de combustible es un sistema electroquímico a partir del cual se puede obtener energía eléctrica a partir de energía química obteniendo como subproducto agua y calor [104], por lo cual representan una gran alternativa para la producción de energía limpia [5].

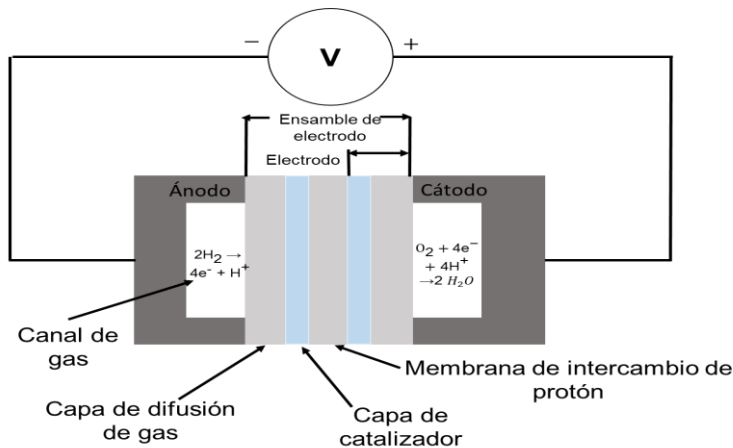
Las celdas de combustible tienen ventajas sobre las baterías recargables, ya que a diferencia de estas últimas donde su recarga generalmente es lenta y una recarga rápida puede dañar su desempeño, en las celdas de combustible no ocurre esto ya que tienen un flujo constante de químicos frescos que no comprometen el desempeño de las celdas y además proveen de una vida ilimitada de las celdas [105].

Existen varios tipos de celdas de combustible dependiendo del electrolito que usen, su funcionamiento y características estarán en función de él. Las celdas de combustible pueden ser: tipo membrana de intercambio protónico (PEM-FC), de metanol directo (DMFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC), de óxido de sodio (SOFC) o alcalinas (AFC). De entre todas estas las celdas PEM-FC actualmente son la opción más prometedora debido a su baja temperatura de operación, su alta eficiencia y densidad de corriente. Se busca que este tipo de celdas tengan aplicación en medios de transporte [104].

Se espera que la aplicación de las celdas de combustible vaya desde grandes plantas de energía, para su distribución en áreas urbanas, su aplicación en pequeños sistemas para proporcionar energía en áreas remotas, así como su posible aplicación en transportes. La aplicación de las celdas de combustible en los distintos campos mencionados reduciría de manera significativa la emisión de gases contaminantes tales como monóxido de carbono (CO), óxidos nitrosos (NO<sub>x</sub>) y óxidos sulfurosos (SO<sub>x</sub>).

### 1.5.1 Celdas de combustible PEM

Una celda de combustible de membrana de intercambio de protón (PEM) [5] se alimenta con hidrógeno, el cual es oxidado en el ánodo, los protones liberados durante la oxidación del hidrógeno son conducidos a través de una membrana de intercambio hacia el cátodo donde se combinan con oxígeno produciendo agua. Debido a que la membrana no es eléctricamente conductiva, los electrones liberados del hidrógeno viajan a través de un desviador eléctrico proporcionado generando una corriente eléctrica. Estas reacciones y sus caminos se muestran en la Figura 1.3.



**Figura 1. 3** Esquema de una celda típica de intercambio de protón.

Este tipo de celdas tienen una alta eficiencia de energía y la energía producida por el hidrógeno (120 Mj/kg) es 2.75 veces mayor que la producida por los combustibles a base de hidrocarburos, pero la densidad del hidrógeno es mucho menor que la de la gasolina. El hidrógeno presenta grandes dificultades en su almacenamiento y transporte, por lo cual se ha optado para la producción in-situ de este. La obtención de hidrógeno se puede llevar a cabo partiendo de diversos combustibles tales como diésel, gasolina metano, sin embargo los alcoholes son los más usados. Dicha obtención ocurre por medio de una serie de reacciones químicas que se describirán de forma breve más adelante.

### 1.5.2 Combustibles para la generación de hidrógeno

De los combustibles que se pueden emplear para la producción de H<sub>2</sub> los alcoholes son los de mayor interés debido principalmente a que se descomponen fácilmente en presencia de agua y a temperaturas relativamente bajas. El alcohol más usado con este propósito es el metanol ya que al tratarse del alcohol más simple solo posee un solo átomo de carbono en su composición (CH<sub>3</sub>OH), por lo cual no posee enlaces C-C reduciendo así la formación de carbón (coque) que puede afectar al catalizador provocando su desactivación, además de la alta relación que hay de carbono-hidrógeno [106]. Un beneficio más del uso de metanol como combustible es que puede ser metabolizado fácilmente (a bajas concentraciones) por los organismos del medio ambiente, y a al ser miscible en agua los derrames de metanol no se extienden en amplias áreas de aguas abiertas, como puede ser el caso del petróleo y la gasolina. Short [107] pone un ejemplo donde 300 millones de galones de metanol derramados en el mar representarían un 0.1% de concentración a lo largo de una milla, concentración a la cual sería fácilmente metabolizado por la vida marina. Dicho efecto se puede considerar mínimo cuando se compara con un derrame en la misma cantidad de gasolina o petróleo.

El metanol se puede transformar en hidrógeno a temperaturas más bajas en comparación que otros combustibles que requieren mayor temperatura (> 500 °C), ya que no contiene enlaces C-C que se rompan, y a diferencia del metano, se activa fácilmente a bajas temperaturas. La conversión de metanol a bajas temperaturas produce bajas concentraciones de CO, aun sin usar un catalizador que ofrezca un mecanismo especial para la selectividad de CO<sub>2</sub> por sobre CO, sin embargo a bajas temperaturas sin uso de un catalizador y por un prolongado tiempo de residencia conduciría a la generación de altos niveles de metano, lo cual no es el objetivo del reformado de metanol. La formación de metano no es un inconveniente cuando se utiliza un catalizador suficientemente activo que proporcione un reformado a mayor velocidad [107].

### 1.5.3 Reacciones para la obtención de hidrógeno a partir de metanol

La producción del hidrógeno a partir de metanol se puede llevar a cabo a través de varias reacciones, tales como descomposición, oxidación parcial, reformado con vapor de agua y reformado con vapor de agua en atmósfera oxidante, a continuación se presentan de forma breve cada uno de estos procesos. En las reacciones antes mencionadas se puede tener monóxido de carbono como un producto pero se busca que la concentración de este sea lo más baja posible (en el mejor de los casos menos de 10 ppm) debido a que daña de una manera grave el catalizador anódico de las celdas de combustible, es aquí donde viene la importancia del catalizador en el desarrollo de las reacciones de formación de H<sub>2</sub>. Para que se produzca gran cantidad de hidrógeno los catalizadores deben de ser altamente activos, para que la concentración de monóxido de carbono sea lo más baja posible los catalizadores deben ser altamente selectivos y finalmente los catalizadores deben de tener una buena estabilidad térmica.

#### 1.5.3.1 Descomposición de metanol

La descomposición de metanol (Reacción 1) es una reacción importante debido a sus futuras aplicaciones, para lo cual una gran variedad de catalizadores han sido diseñados para utilizarse en este tipo de reacción.



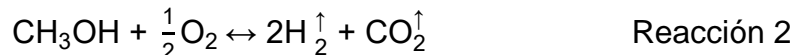
En este sentido una gran variedad de catalizadores han sido desarrollados para la descomposición de metanol [108–110]. De entre ellos los catalizadores a base de Ni y metales preciosos como el Pt o Pd soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> parecen ser los más eficientes. Aunque otros soportes como TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> han sido empleados [111]. Imamura y colaboradores [112] estudiaron la descomposición de metanol en catalizadores de Pt, Pd, Ru y Rh soportado en CeO<sub>2</sub>. Ellos observaron que a 230 °C los catalizadores de Rh y Pt alcanzan el 100% de conversión en la descomposición del metanol, la selectividad hacia H<sub>2</sub> fue de 92 y 99% mientras que la selectividad hacia CO fue de 64 y 95%, respectivamente. Respecto a los



catalizadores de Ru y Pd, éstos alcanzan el 100% de conversión a 270 °C y 280 °C, respectivamente. La selectividad de estos catalizadores fue 89 y 87% hacia H<sub>2</sub> y de 41 y 68% hacia CO. Para usos prácticos, las celdas de combustible requieren que la alimentación de hidrógeno contenga menos de 10 ppm de monóxido de carbono, ya que es un veneno para el ánodo de platino. De esta manera, un reformador adicional puede ser necesario para reducir la concentración del monóxido de carbono.

### 1.5.3.2 Oxidación parcial de metanol (POM)

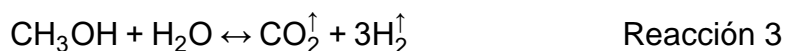
La oxidación parcial de metanol (Reacción 2) o POM por sus siglas en inglés (Partial Oxidation of Methanol) proporciona H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> como productos, pero este último en una cantidad 50% menor comparado con el que se producen los motores de combustión interna. Este tipo de reacción es exotérmica por lo cual no es necesario un aporte de energía para que se lleve a cabo, sin embargo se dificulta el control de la temperatura.



Dentro de la reacción de oxidación parcial de metanol Liuye y colaboradores muestran que aun con la ausencia de Plata como metal activo los catalizadores CeO<sub>2</sub>/ZnO pueden tener un buen desempeño en POM a temperaturas relativamente bajas, para lo cual probaron los catalizadores a 200 °C. Los catalizadores sintetizados usando CeO<sub>2</sub> y ZnO comerciales no mostraron actividad alguna, mientras que muestras frescas de CeO<sub>2</sub> proporcionaron una buena actividad (81% conversión) y selectividad de hidrógeno (79%), a pesar de ello muestran una gran concentración de CO en los productos (51%). Los catalizadores con menos de 10% en peso de CeO<sub>2</sub> no mostraron actividad, mientras que al incrementar de 10% a 20% en peso se muestra un gran cambio de actividad (95% conversión), una selectividad de 99% al hidrógeno y se reduce el CO en los productos al 13% [113].

### 1.5.3.3 Reformado de metanol con vapor de agua (SRM)

La reacción de reformado de metanol o SRM por sus siglas en inglés (Steam Reforming of Methanol) es una reacción de carácter endotérmico por lo cual es necesario un suministro de energía para que se lleve a cabo la reacción. Esta reacción es la que genera más moles de H<sub>2</sub> y no se ha observado la formación de CO como producto esto es atribuido a que los productos intermedios (formaldehidos) reaccionan con el agua para producir el H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> sin formar CO. El reformado de metanol se ha estudiado como un recurso para la producción de hidrógeno para celdas de combustible debido a su alta relación de hidrógeno /carbono y su relativa baja temperatura de reformado [114].

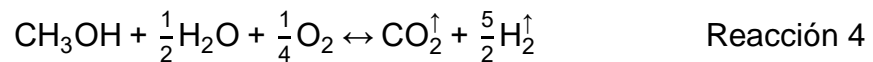


Raúl Pérez y colaboradores sintetizaron catalizadores de Pd soportado sobre TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y una mezcla de ambos usando el método de sol-gel donde la mezcla de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tiene una gran área superficial (150 m<sup>2</sup>/g). Se observó un menor reformado con los catalizadores soportados solamente en TiO<sub>2</sub> en comparación con los de ZrO<sub>2</sub> y la mezcla TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. En términos generales la mezcla de óxidos ha tenido un mejor desempeño en la actividad catalítica. La desactivación de los catalizadores se observó entre los 300°C y 350°C, se le atribuye a la formación de carbón sobre la superficie de las nanopartículas de paladio [115]. Los catalizadores que contienen paladio como metal soportado han demostrado tener una alta actividad en la reacción de SRM en comparación con otros metales como: Ir, Pt, Co, Ni y Ru. Dentro de los catalizadores de estos metales los que han demostrado una mejor actividad son los que contienen Pt como fase soportada, aunque sigue siendo un 28% menor que los catalizadores con Pd [7].

En otro estudio se prepararon catalizadores Ag/ZnO, el soporte de ZnO fue sintetizado por el método hidrotérmal obteniendo nanoestructuras 1-D (barras) y 3-D (estrellas) las cuales fueron impregnadas con plata. Los catalizadores fueron probados en una reacción de reformado de metanol obteniendo una buena actividad catalítica [50].

#### 1.5.3.4 Reformado de metanol con vapor de agua en atmósfera oxidante (OSRM)

Otra alternativa para la producción de H<sub>2</sub> a partir de metanol resulta de la combinación de las reacciones de oxidación parcial y reformado de metanol, produciendo una reacción que se denomina reformado de metanol con vapor de agua en una atmósfera oxidante (Reacción 4) [6] u OSRM por sus siglas en inglés (Oxidative Steam reforming of Methanol). Esta reacción al combinar la oxidación parcial (reacción exotérmica) con el reformado de metanol (reacción endotérmica) produce un sistema autosuficiente en donde la energía necesaria para la reacción de reformado es proporcionada por la oxidación parcial. La reacción consiste en la combustión incompleta, en presencia de oxígeno, de cualquier compuesto que contenga carbono orgánico (en este caso se trata de metanol), posteriormente el vapor de agua reacciona con el metanol actuando como un moderador en la reacción de oxidación parcial y resultando también como un regulador de la temperatura si se controla su dosificación [6].



Este tipo de reacción no ha sido estudiada a profundidad pero resultados preliminares muestran altas concentraciones de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y bajas concentraciones de CO en los productos.

En la investigación del comportamiento catalítico en una reacción de reformado de metanol con vapor de agua en atmósfera oxidante se han elaborados múltiples experimentos variando el metal activo y el soporte. Raúl Pérez y colaboradores han preparado catalizadores en soportes de ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y una mezcla de ambos y se investigó la producción de H<sub>2</sub> a partir de metanol por medio de un reformado en atmósfera oxidante, variando el metal activo en dichos soportes. Las pruebas de actividad mostraron que los catalizadores a base de níquel fueron altamente activos y estables en la reacción de OSRM. Los catalizadores con mayores cantidades de cerio fueron los que mostraron el mejor comportamiento catalítico [116]. Cuando se utiliza Cu como metal activo los resultados obtenidos en los catalizadores ricos en

ceria mostraron una conversión cercana al 100% y una selectividad de 60% para H<sub>2</sub> y de 40% para CO<sub>2</sub> en una temperatura de 300°C, comparadas con las muestras que tenían más de 50% en peso de ZrO<sub>2</sub> en el soporte catalítico [106].

# Capítulo II. Metodología de síntesis y caracterización

En el capítulo anterior se habló de los catalizadores y diversos métodos para su síntesis. En el presente capítulo se presentan las metodologías y equipos usados para la síntesis y caracterización fisicoquímica del soporte y de los catalizadores bifuncionales obtenidos en el presente trabajo.

## **Síntesis de los catalizadores**

Para la preparación de un catalizador bifuncional el primer paso es la síntesis del soporte que será la base sobre la cual se encontraran dispersas las partículas metálicas (fase activa), que en este caso se tratara de Pt, Ni y una combinación de ambos. Debido a que el área del soporte es un factor que influye directamente en la actividad catalítica se buscan estructuras que posean gran área superficial bajo esta premisa se ha utilizado el método hidrotermal para la síntesis de estructuras de ZnO con una gran área superficial.

Las operaciones unitarias para la síntesis de cualquier catalizador heterogéneo bifuncional incluyen las siguientes etapas:

1. Mezclado de las soluciones precursoras
2. Precipitación
3. Lavado
4. Filtración
5. Secado
6. Calcinación
7. Impregnación de los metales o fase activa
8. Calcinación

La síntesis de los catalizadores en el presente trabajo consiste en dos etapas principales:

1. Síntesis del soporte de ZnO que abarca los pasos 1 a 5
2. Impregnación del metal (Pt y Ni) que corresponden a los pasos 6 a 8

A continuación se presenta la metodología que se ha seguido en el desarrollo de estas dos etapas.

## **2.1 Síntesis del soporte**

La síntesis del soporte se ha realizado usando el método hidrotermal, para lo cual se tienen que preparar las soluciones acuosas a partir de las cuales se llevara la formación de los polvos de ZnO.

### **2.1.1 Mezclado de las soluciones precursoras**

La formación de las estructuras de ZnO requiere de un ambiente básico (alcalino) debido a que los iones de metales divalentes no hidrolizan en ambientes ácidos [117], además de que el habito cristalino estará determinado por factores como la temperatura, pH, etc. [118]. De entre los precursores que se pueden utilizar tanto el hidróxido de potasio (KOH) como el hidróxido de sodio (NaOH) son los más comúnmente usados. El primero de ellos tiene la ventaja de que el ion  $K^+$  tiene un radio iónico grande, por lo cual es poco probable que se incorpore en la estructura del ZnO [119], mientras que el segundo (NaOH) forma una especie de capa que cubre la superficie de los nanocristales impidiendo su crecimiento [117]. Ya que uno de los objetivos en el presente trabajo es la obtención de estructuras de ZnO cuyos tamaños se encuentren en el orden nanométrico el efecto inhibitor de crecimiento que aporta el NaOH resulta de interés para la obtención de dichas estructuras, siendo este reactivo el elegido para preparar la solución alcalina. El segundo precursor elegido para el proceso de síntesis (el cual aportó los iones de  $Zn^{2+}$  para la formación de ZnO) ha sido nitrato de zinc hexahidratado  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  ya que ha mostrado una gran versatilidad en la síntesis de ZnO

por diversos métodos, incluyendo los de química suave tal como el método hidrotermal.

Adoptando como precursores NaOH (Meyer) y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (SIGMA-ALDRICH) se ha sintetizado el soporte de ZnO usando el método hidrotermal en un autoclave de acero inoxidable con una capacidad máxima de 1L, el cual cuenta con un controlador interno de la temperatura.



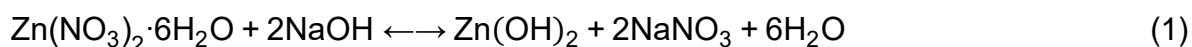
**Figura 2. 1** Autoclave con capacidad para un litro, control de la temperatura interno. La solución que aporta el Zn se ha preparado disolviendo 0.05714 moles de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una cantidad adecuada de agua desionizada para obtener una solución de 0.2 M, esta solución se deja en agitación magnética durante 10 minutos con la finalidad de lograr una buena homogeneidad y la completa disolución de la sal de zinc. La preparación de la solución de NaOH se realizó disolviendo la cantidad de moles necesarios en agua desionizada bajo agitación magnética para obtener una solución con una concentración 1 M, la cual se dejó en agitación por 10 min. La mezcla de las soluciones se realizó cuando a la solución de NaOH, bajo agitación magnética, se le agrega la solución de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con la ayuda de una bureta para lograr un flujo de 6 ml por minuto.

Una vez que se ha terminado de agregar toda la solución de nitrato de zinc la mezcla de soluciones se dejó en agitación magnética por un lapso de diez minutos, después de lo cual la mezcla se llevó a un autoclave, el cual se calentó desde temperatura ambiente hasta 100°C, una vez que se alcanzó dicha temperatura se comenzó tomar el tiempo de reacción de seis horas, posterior a lo cual se apagó el autoclave y se deja enfriar de forma natural hasta que alcanzó la temperatura ambiente.

### 2.1.2 Reacciones de formación del ZnO usando el método hidrotermal (etapa de precipitación)

El proceso de formación de polvos de ZnO por el método hidrotermal usando soluciones alcalinas se puede describir de la siguiente manera [117]:

Al inicio de la reacción los iones de  $Zn^{2+}$  y de  $OH^-$  se coordinan para luego deshidratarse por medio de una transferencia de protón formando enlaces  $Zn^{2+}...O^{2-}.....Zn^{2+}$ , obteniendo un aglomerado de la forma de  $[Zn_x(OH)_y]^{(2x-y)+}$  el cual tendrá una estructura octaédrica. Después de que el agregado llega a cerca de 150 iones, se forma la estructura wurtzita, la cual tiene una coordinación tetraédrica. El núcleo está conformado solamente por iones de  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$ , mientras que la superficie sigue siendo el agregado de iones  $Zn^{2+}$  y  $OH^-$ . Agregados de cerca de 200 iones tienen la estructura wurtzita de ZnO en tamaño nanométrico, estos cristales crecerán como resultado del mismo proceso que dio formación a ellos, es decir por medio de la asociación de iones  $Zn^{2+}$  y  $OH^-$ , la pérdida del hidrógeno de este e incorporación a los cristales ya formados [117]. Las reacciones que intervienen en la formación del ZnO se pueden escribir de la siguiente manera de acuerdo con [117,120].





### 2.1.3 Etapas de lavado, filtrado y secado

Una vez que el autoclave ha alcanzado la temperatura ambiente se retira la solución para comenzar con la etapa de filtrado en la cual se separa el precipitado de la solución enjuagando en varias ocasiones hasta obtener un pH neutro.

El papel filtro que contiene el precipitado se coloca en un recipiente y se lleva a una secadora donde se deja por 24 horas a una temperatura de 90 °C, esto con la finalidad de remover la humedad, obteniendo así polvo de ZnO el cual ha sido caracterizado para determinar cuál es su estructura, fases y morfología.

En la Figura 2.2 se presenta un diagrama con los pasos que se han descrito para la síntesis del soporte de ZnO usando el método hidrotermal.



**Figura 2. 2** Diagrama de flujo del proceso de síntesis del ZnO por el método hidrotermal.

## 2.2 Impregnación

Antes de iniciar la etapa de impregnación el soporte de ZnO se sometió a una etapa de calcinación por tres horas a una temperatura de 600°C, usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

La impregnación de la fase activa, se realizó usando el método de impregnación incipiente siguiendo la metodología que se presenta a continuación:

- Una solución acuosa que contiene la fase activa fue preparada
- El polvo (soporte) se pone en un vaso de teflón, el cual se encuentra sobre una parrilla de calentamiento a 90 °C
- La solución se adiciona al soporte con ayuda de un gotero, de tal manera que la solución se vaya evaporando
- El sólido en solución se mezcló con ayuda de una espátula, esto con la finalidad de que la adición de la solución, y por lo tanto la distribución del metal, sea lo más homogénea posible.

El primer tipo de catalizador tiene Pt como metal activo, para lo cual se preparó una solución usando acetilacetonato de Pt (Sigma-Aldrich, 97%) en cantidades estequiométricamente calculadas para obtener un 0.5% en peso sobre el soporte previamente sintetizado y calcinado. El acetato fue disuelto en acetona lo cual se conoce como "preparación orgánica" como reporta Wang y colaboradores [114].

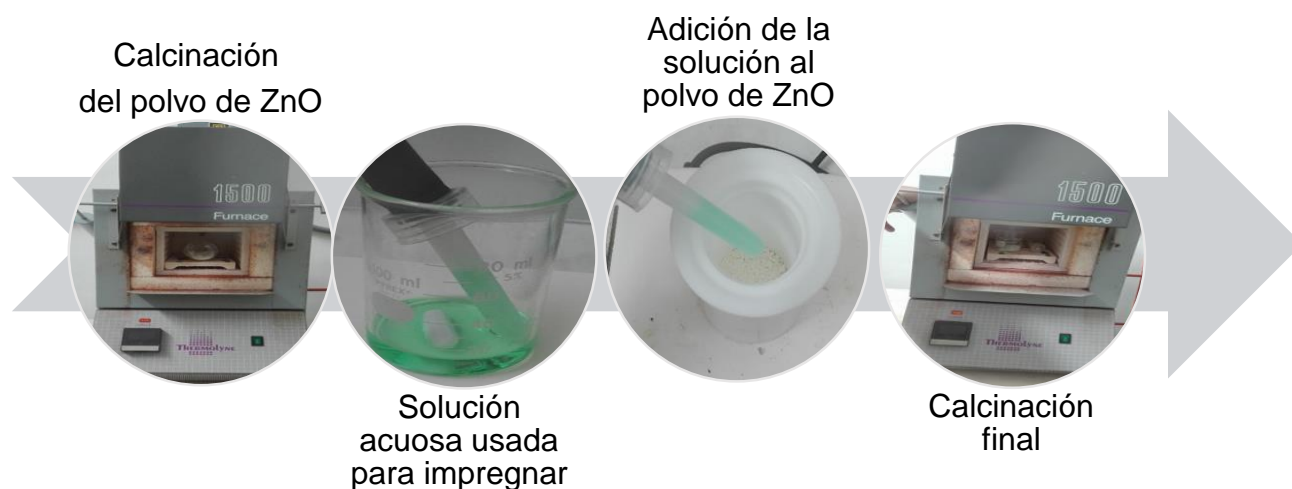
El segundo tipo de catalizador tiene como metal activo al Ni, el cual se obtuvo a partir de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Meyer, pureza 98%) en las cantidades estequiométricas para obtener un 5% en peso sobre el soporte.

Después de la impregnación los catalizadores fueron calcinados a una temperatura de 400°C durante una hora, esto se hace para el secado del catalizador y la eliminación de los precursores residuales en el catalizador.

Para el tercer tipo de catalizador se usó una mezcla de los metales activos de los dos anteriores catalizadores (Pt-Ni) con una concentración de 0.5% en peso de Pt y 5% en peso de Ni en el tercer catalizador. La impregnación se realizó de manera

secuencial impregnando de forma inicial el Ni y después el Pt, con una calcinación intermedia y final a 400 °C durante una hora.

Un diagrama del proceso de impregnación se presenta en la Figura 2.3.



**Figura 2. 3** Diagrama del proceso de impregnación de los soportes de ZnO

### 2.3 Caracterización de los catalizadores

Para poder observar la morfología y tamaño de las estructuras obtenidas en los soportes y catalizadores estos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido o SEM por sus siglas en inglés, para lo cual se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV equipado con una micro sonda INCA x-act para realizar análisis elemental por medio de energía dispersa de rayos-X (EDX), mientras que para la identificación de fases y estructura cristalina se utilizó difracción de rayos X de polvo, para ello se utilizó un difractómetro Bruker D8 DISCOVER con una ánodo de Cu ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), usando un paso de 0.02515 desde  $5^\circ$  a  $80^\circ 2\theta$ .



**Figura 2. 4** Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV

Las pruebas de reducción a temperatura programada (TPR) se llevaron a cabo en un equipo BELCAT-B (Figura 2.5) utilizando una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 710 °C y usando un flujo de 20 ml por minuto de H<sub>2</sub> como gas reductor. La determinación de área superficial por el método BET se llevó a cabo usando el mismo equipo empleado para las pruebas de TPR, el área superficial fue determinada por la desorción de N<sub>2</sub> por el método de un solo punto ("single point") usando un 30% de una mezcla de N<sub>2</sub>/He, la medición fue llevada a cabo a -196 °C (temperatura del nitrógeno líquido).



**Figura 2. 5** Equipo BELCAT-B para pruebas de TPR y BET.

La reactividad en estado estacionario en la reacción de OSRM se llevó a cabo usando un reactor de cuarzo de lecho fijo de flujo dinámico, se utilizó 0.1 g del catalizador en un intervalo de temperatura de 200 a 500 °C con pasos de 50 °C y un tiempo de estabilización de 7 h en cada temperatura a presión atmosférica en una unidad multifunción automática RIG-100 de ISR INC (Figura 2.6). El catalizador fue activado, antes de la prueba, usando un flujo de H<sub>2</sub> (60 ml/min) como gas reductor desde temperatura ambiente hasta 500 °C usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min y manteniendo a esta temperatura durante una hora. Para el control de la temperatura se ha usado un termopar, el cual se encuentra en contacto con el catalizador. Posterior a la activación la muestra fue llevada a la temperatura de reacción en He y la mezcla de reacción fue introducida. Para la reacción de OSRM, 50 ml de una mezcla de O<sub>2</sub> (5%)/He se hicieron pasar a través de un saturador de acero inoxidable, el cual contenía al metanol, 50 ml de He se hicieron pasar a través de otro saturador conteniendo agua y 100 ml de He se usaron como gas de arrastre, dichos gases fueron añadidos usando un controlador de flujo másico. Los gases efluentes del reactor se analizaron usando cromatografía de gases, para lo cual se utilizó un equipo Gow-Mac 580 (Figura 2.6) equipado con un sistema de dos columnas (tamiz molecular 5 Å y columnas Porapack Q), el doble

inyector es controlado usando el software Clarity V. 2.6.04.402 y TDC. La primera columna se utilizó para separar los productos gaseosos como H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO. La segunda columna fue usada para separar agua, metanol y CO<sub>2</sub>. La cromatografía de gases se llevó a cabo a una temperatura constante de 110 °C. Para determinar la conversión de metanol (Ecuación 3.1) y selectividad para CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub> (Ecuaciones 3.2, 3.3 y 3.4 respectivamente) del proceso se han utilizado las siguientes ecuaciones:

$$X(\%) = \frac{c_{in} - c_{out}}{c_{in}} * 100 \quad \text{Ecuación 2. 1}$$

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{n_{CO_2 out}}{n_{CO_2 out} + n_{CO out} + n_{CH_4 out} + n_{H_2 out}} * 100 \quad \text{Ecuación 2. 2}$$

$$S_{CO} (\%) = \frac{n_{CO out}}{n_{CO_2 out} + n_{CO out} + n_{CH_4 out} + n_{H_2 out}} * 100 \quad \text{Ecuación 2. 3}$$

$$S_{H_2} (\%) = \frac{n_{H_2 out}}{n_{CO_2 out} + n_{CO out} + n_{CH_4 out} + n_{H_2 out}} * 100 \quad \text{Ecuación 2. 4}$$

Donde los subíndices *in* y *out* corresponden a la concentración de los reactivos inicial y final respectivamente.

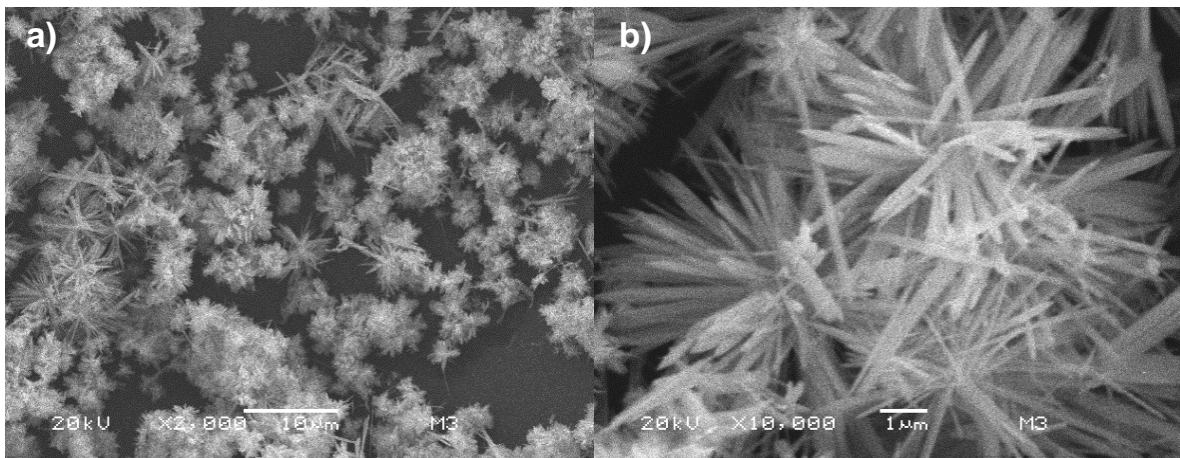


**Figura 2. 6** Unidad multitareas RIG-100 y cromatógrafo de gases GOW-MAC.

# Capítulo III. Resultados y discusión

## 3.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El ZnO utilizado como soporte catalítico, se muestra en la Figura 3.1 a y b. Se puede observar una morfología en formas de agregados con estructuras unidireccionadas (filamentosas). En la Figura 3.1 a se puede observar que las estructuras obtenidas tienen una forma homogénea y en la Figura 3.1 b se realizó un acercamiento permitiendo observar una forma más detallada de los agregados, donde se determina que las estructuras constan de flores conformadas a su vez por estructuras con forma de barras cuya terminación resulta ser en forma de pirámide otorgando una apariencia de agujas o acicular, las cuales parten de forma radial de un centro en común, las dimensiones de las estructuras aciculares tienen diámetros en un intervalo de ~100 nm a ~350 nm en promedio y las longitudes son cercanas a los 3  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3. 1** Imágenes de las estructuras de ZnO que se utilizaron como soporte catalítico.

El crecimiento de estructuras de tipo flor conformadas por barras es descrito por H. Zhang y colaboradores [121], los cuales usando  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y  $\text{NH}_3$  proponen que

el crecimiento de las estructuras comienza con una etapa de nucleación donde se forma un complejo de  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ . Dichos complejos se agregan formando clusters tridimensionales que actúan como núcleos para el crecimiento cristalino del ZnO. La cantidad de complejos de  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  resultan decisivos debido a que determinan la cantidad de unidades de crecimiento  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  [122]. Liu y colaboradores [123] nos proporcionan información de la forma final del cristal y su dependencia del número y distribución de sitios activos en la superficie del núcleo, dichos parámetros pueden ser controlados con el valor de pH, es decir con la concentración de iones  $\text{OH}^-$ , cuando se incrementa el pH desde 7.5 hasta 10 la cantidad de sitios activos se van distribuyendo de forma homogénea al rededor del núcleo de ZnO donde se pueden incorporar los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  y reaccionar de manera rápida para formar más unidades de crecimiento de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , cuando se utiliza NaOH como agente mineralizante el pH para obtener este tipo estructuras debe de ser de cerca de 13.5 de acuerdo con Zhang [121]. La naturaleza polar del ZnO en los planos (0001) o (000 $\bar{1}$ ) tiende a atraer iones con cargas opuestas ( $\text{OH}^-$  o  $\text{Zn}^{2+}$ ) cada vez que cambia su polaridad positiva o negativamente de una manera alternante [37,39,61], lo cual origina un crecimiento a lo largo de la dirección donde se encuentran dichos planos, es decir la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , este efecto polar de igual manera genera un incremento gradual de la velocidad [124]. El crecimiento anisotrópico de las estructuras de ZnO tipo nanobarras, nanoalambres, etc., generalmente muestran una mayor velocidad de crecimiento en la dirección  $\langle 0001 \rangle$  de acuerdo con Liu y colaboradores [123], lo cual concuerda con las velocidades propuestas por Li y colaboradores [118] donde las velocidades de crecimiento para el ZnO usando el método hidrotermal, van de  $V_{\langle 0001 \rangle} > V_{\langle 01\bar{1}0 \rangle} > V_{\langle 000\bar{1} \rangle}$  esto de forma idealizada, de acuerdo con estas velocidades el crecimiento ocurre primero en la dirección  $\langle 0001 \rangle$  de una forma epitaxial, después de lo cual el resto de iones se depositaran en las direcciones  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ , donde se encuentran los planos no polares del ZnO, generando un incremento en el diámetro de las estructuras.

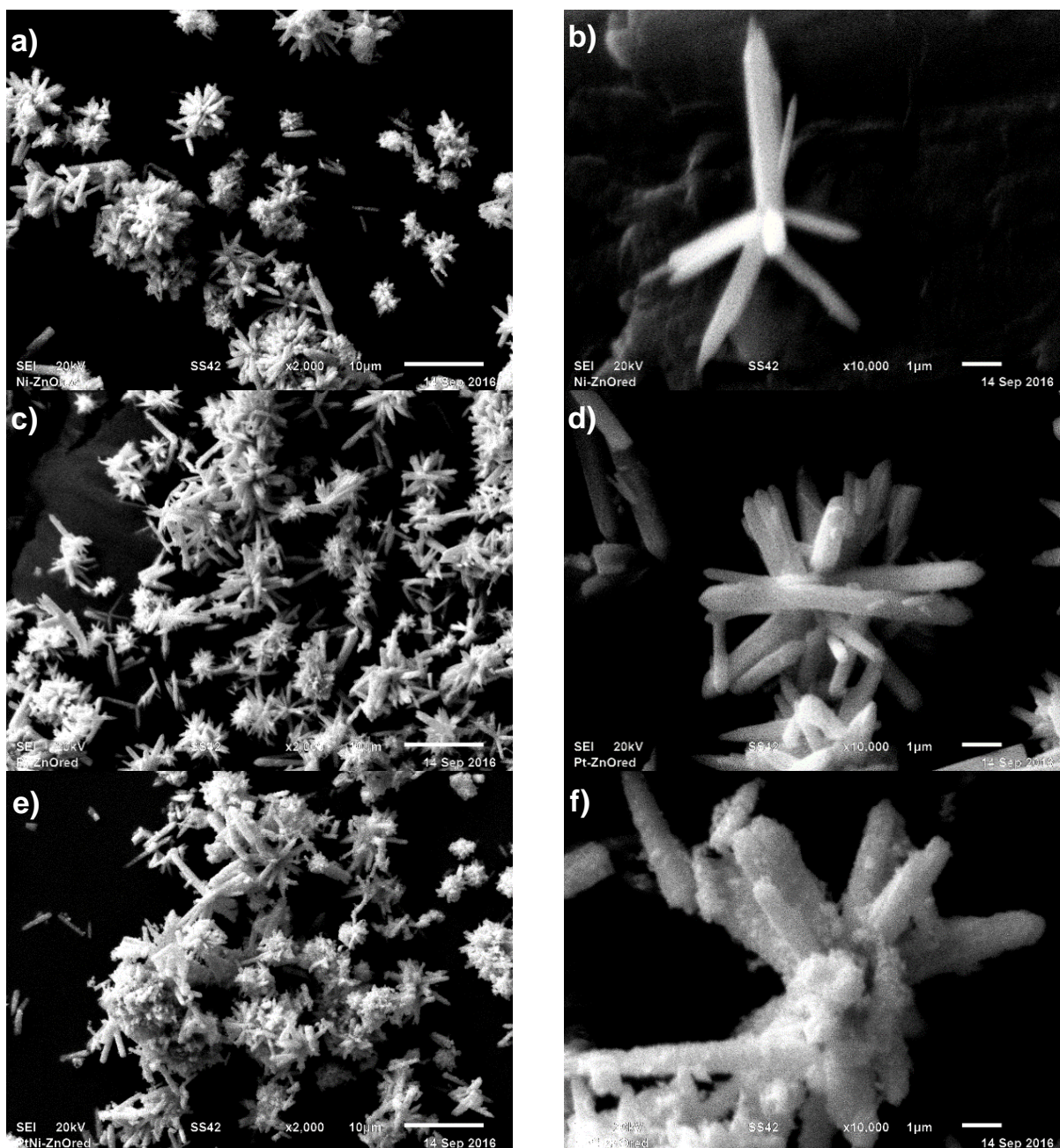
En nuestro caso los caso, como se describió en la etapa experimental, el crecimiento comienza cuando los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  y de  $\text{OH}^-$  se coordinan para después



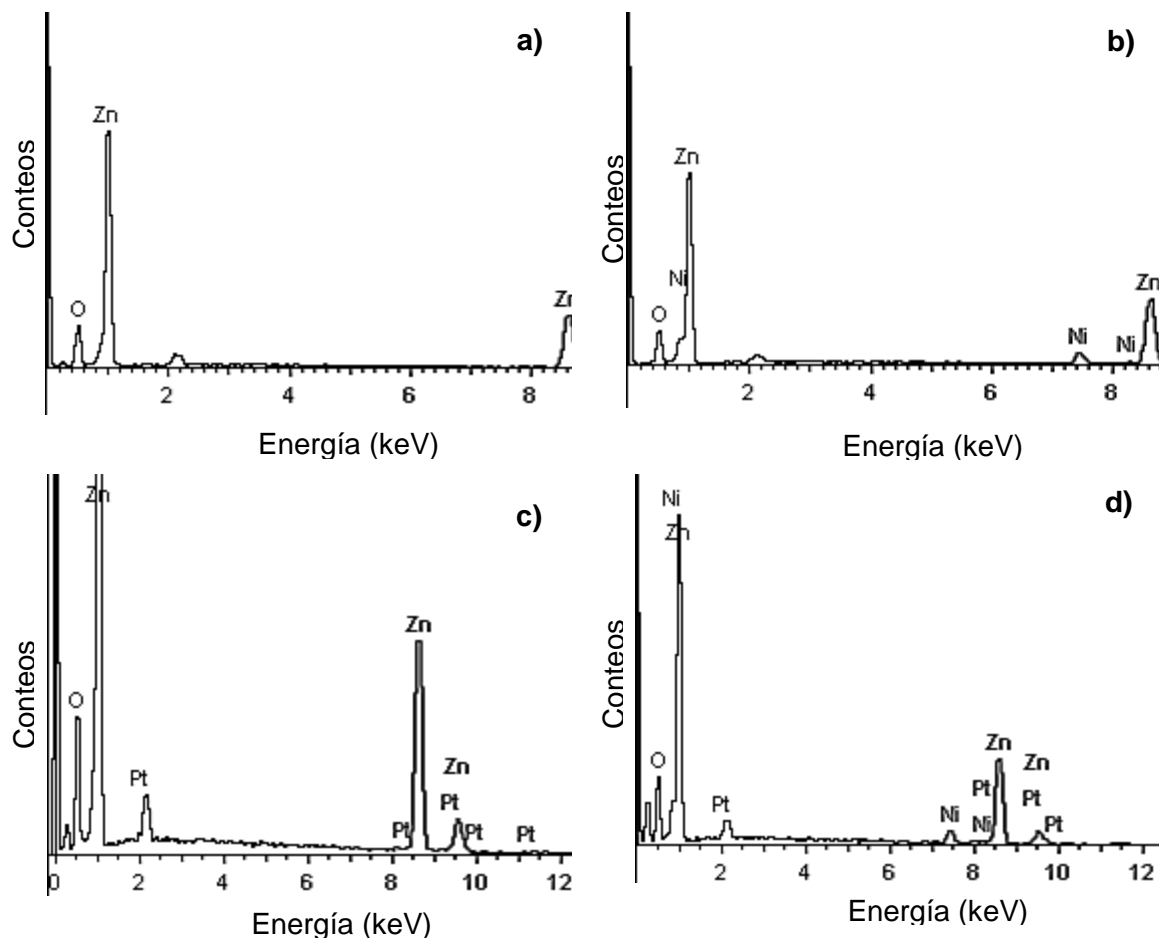
formar ser deshidrogenados por medio de una transferencia de protón, para después formar enlaces  $Zn^{2+}...O^{2-}.....Zn^{2+}$ , obteniendo un aglomerado de la forma de  $Zn(OH)_4^{2-}$  el cual funcionó como un núcleo sobre el cual se depositaron el resto de iones en suspensión. La concentración de NaOH empleada para la síntesis proporciona la cantidad adecuada de complejos que funcionan como unidades de crecimiento, además de que en la mezcla de soluciones precursoras se obtuvo un pH ~14 por lo cual la distribución de los sitios activos en la superficie de los núcleos formados fue homogénea generando que el resto de iones en solución se agregaran uniformemente alrededor del núcleo y su crecimiento fue preferentemente en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , posterior a lo cual se dio un crecimiento en el diámetro de las barras en la dirección  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ . Un efecto adicional de NaOH es que los aniones hidroxilo ( $OH^-$ ) durante la cristalización se pueden agrupar en la superficie de las estructuras de ZnO aportando un efecto de escudo en el crecimiento de las barras de ZnO [117]. El crecimiento de las estructuras obtenidas terminaría, al igual que en la mayoría de los casos de óxidos metálicos formados bajo condiciones hidrotermales con grupos hidroxilo [50]. La terminación en punta de las barras que conforman las flores corresponde a los planos  $[\bar{1}011]$  [125], esta terminación también se debe a las velocidades de crecimiento donde las caras polares que tienen una velocidad de crecimiento mayor tienden a desaparecer, por lo cual los planos  $(\bar{1}011)$  y  $(\bar{1}010)$  se mantienen en las estructuras [125].

La caracterización morfológica de los catalizadores de Ni/ZnO (Ni 5% en peso) se muestra en las Figuras 3.2 a y b, las Figuras 3.2 c y d corresponden a los catalizadores obtenidos por la impregnación de 0.5% en peso de Pt y por último en las Figuras 3.2 e y f se presentan las micrografías correspondientes al catalizador bimetalico Pt-Ni con 0.5% y 5% en peso respectivamente. Es claro que los catalizadores de Ni/ZnO y Pt/ZnO presentan una morfología lisa a lo largo de la superficie de ZnO. Mientras que en el catalizador bimetalico, se observó rugosidad superficial a lo largo del ZnO. El análisis químico elemental del soporte y catalizadores usando EDS se muestra en la Figura 3.3, donde se puede ver que en el soporte solamente se encuentran los elementos Zn y O que lo componen, sin mostrar ningún otro elemento como impureza (Figura 3.3 a), mientras que se

pueden observar picos característicos a partículas de Ni en el catalizador monometálico (Figura 3.3 b) y bimetalico (Figura 3.3 d), así como también picos característicos de Pt en el catalizador monometálico de Pt/ZnO (Figura 3.3 c) y en el catalizador bimetalico, con lo cual se corrobora la existencia de las partículas metálicas sobre el soporte de ZnO.



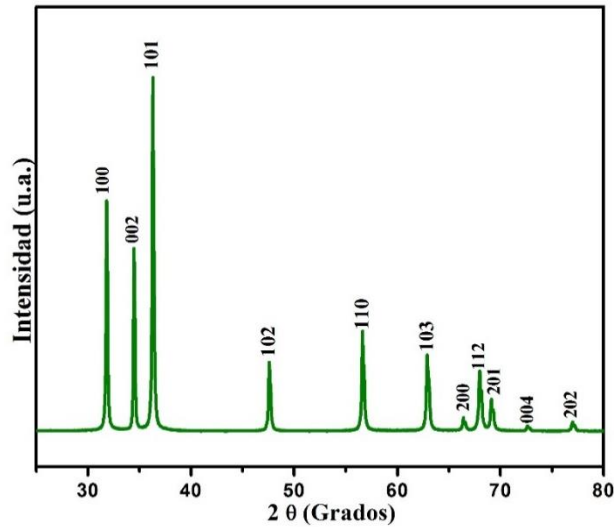
**Figura 3. 2** Imágenes de SEM de los catalizadores Ni/ZnO (a y b), Pt/ZnO (c y d) y Pt-Ni/ZnO (e y f) a x2,000 y x10,000 respectivamente.



**Figura 3. 3** Espectros de EDS del soporte y de los distintos catalizadores

### 3.2 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

El ZnO usado como soporte catalítico se caracterizó por difracción de rayos X. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 3.4. Se han utilizado los programas de Match y Jade para poder determinar la estructura cristalina, correspondiendo a la fase Zincita, con un número de PDF (Powder Diffraction File) 36-1451, la cual tiene una estructura hexagonal tipo wurtzita, siendo la fase de ZnO más estable. Esto concuerda con lo reportado en la literatura [63,126].



**Figura 3. 4** Patrón de difracción de los polvos de ZnO que se utilizaron como soporte catalítico.

El tamaño de cristal se ha calculado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 3.5).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 3. 5}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X usada, en este caso corresponde a una fuente de Cu ( $\lambda = 0.15418$  nm),  $\beta$  es el ancho de la mitad de la máxima intensidad o FWHM por sus siglas en inglés (Full Width at Half Maximum intensity),  $\theta$  es el ángulo de difracción en radianes,  $D$  es el tamaño promedio de cristal [127].

Los parámetros de red ( $a$  y  $c$ ) y el volumen de celda unidad ( $V$ ) se han calculado usando las ecuaciones 3.6, 3.7 y 3.8, las cuales son usadas para celdas hexagonales [127,128]. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ecuación 3. 6}$$

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}} \quad \text{y} \quad c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad \text{Ecuación 3. 7}$$

$$V = 0.866 a^2 c \quad \text{Ecuación 3. 8}$$

**Tabla 3** Parametros de celda (a y c), volumen de celda (V) y tamaño promedio de cristal (D) de los polvos obtenidos.

Nombre	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	D (nm)
ZnO	3.254	5.215	47.819	71

Los parámetros de red se encuentran cercanos a los parámetros teóricos del ZnO en tamaño bulk, los cuales de acuerdo con la literatura [39,69] son  $a = 3.249 \text{ \AA}$  y  $c = 5.206 \text{ \AA}$ . De manera adicional se han calculado las intensidades relativas, en porcentaje, de los principales picos de difracción de los polvos obtenidos y se han comparado con las intensidades relativas calculadas a partir de un archivo tipo Cif (Cristal Identificación File) el cual contiene los parámetros “estándar” para la estructura cristalina del ZnO en tamaño bulk, una vez que se comparan los resultados obtenidos en el presente trabajo se pudo comprobar una orientación preferencial hacia algún plano en específico. La relación se hace dividiendo la intensidad del pico ( $I_a$ ) entre la intensidad del pico más intenso ( $I_o$ ), siendo en estos casos la intensidad correspondiente al pico del plano (101) y después se multiplica por 100, esto se presenta en la Ecuación 3.9. Las intensidades relativas se muestran en la Tabla 4.

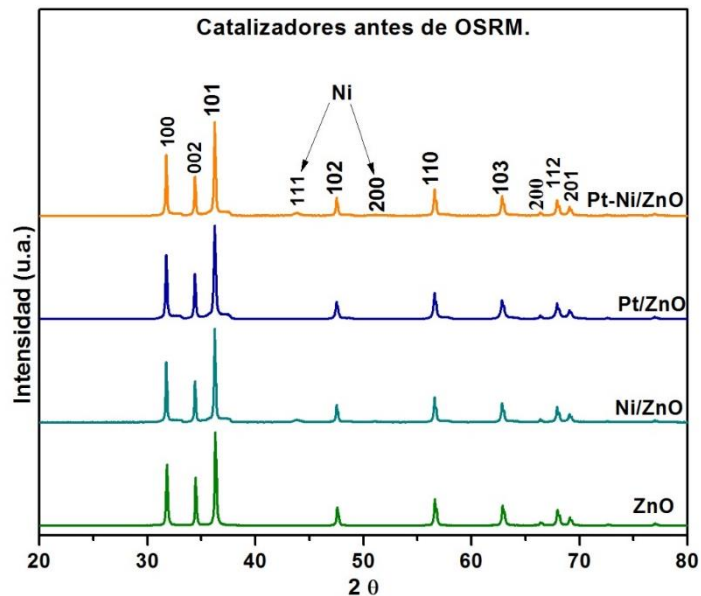
$$I_r = \frac{I_a}{I_o} * 100 \quad \text{Ecuación 3. 9}$$

**Tabla 4** Intensidades relativas ( $I_r$ ) por plano de los polvos de ZnO usados como soporte en comparación con un patron de referencia.

Plano	$I_r$	
	Referencia	ZnO
100	55.859	65.259
002	36.003	51.797
101	100	100
102	23.503	19.662
110	40.82	28.468
103	35.286	21.732
200	5.859	4.087
112	30.924	17.224
201	16.341	9.235

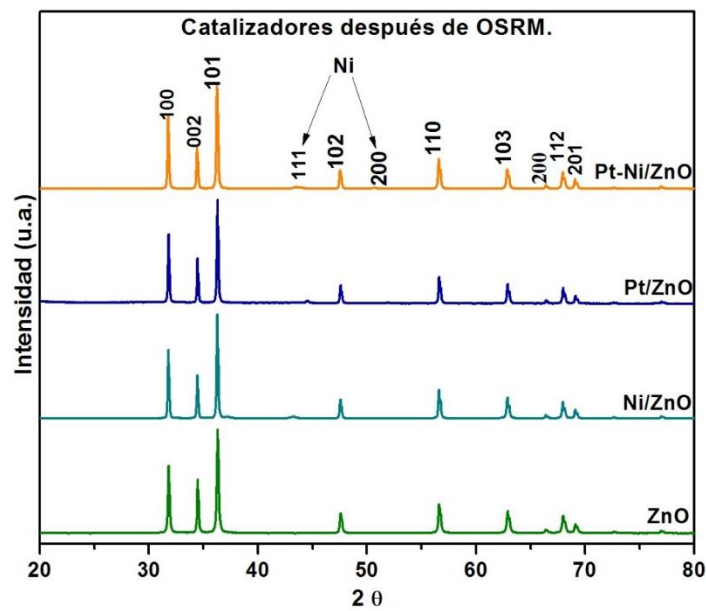
Comparando las intensidades relativas con las de la referencia, se puede apreciar que las intensidades en los polvos sintetizados tienden a ser mayores que las de la referencia en los planos (100) y (002). Este resultado indica un crecimiento preferencial a lo largo del eje c y en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , lo cual resulta característico de las estructuras de ZnO con forma de barras de acuerdo con [125,129]. De igual manera se observa una mayor intensidad relativa en el plano (100) lo cual indica una exposición de ese plano el cual como ya se ha mencionado anteriormente corresponde a la cara polar de la estructura de ZnO.

Los difractogramas de los catalizadores posterior a la etapa de reducción se muestran en la Figura 3.5, donde se pueden ver los picos característicos a la fase zincita perteneciente al soporte de ZnO, adicional a estos picos se observaron picos característicos a Ni en los catalizadores Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO dichos picos corresponden a los planos (111) y (200) del Ni metálico con PDF 04-0850. No fue posible observar picos de difracción característicos de Pt en los catalizadores a base de Pt. Este resultado puede ser atribuido a la baja cantidad de metal (0.5% en peso) que se tiene en el catalizador y que se dispersa sobre la superficie del soporte de ZnO, adicionalmente al límite de resolución de la técnica que es mayor al 3%. Iwasa y colaboradores [130] observaron la aleación de PtZn en un catalizador al 10% en peso de Pt. En ningún caso se observaron picos de óxido de Ni en ninguno de los catalizadores que contienen este metal, por lo cual se da por hecho que ha tenido lugar la reducción completa de esos catalizadores.



**Figura 3. 5** Difractogramas de los distintos catalizadores reducidos a 500 °C con H<sub>2</sub> antes de la reacción de OSRM.

Los catalizadores después de reacción fueron caracterizados por difracción de rayos X para observar si se ha llevado algún cambio de fase en las muestras catalíticas. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 3.6, en la cual no se aprecian cambios con respecto a los difractogramas de los catalizadores frescos antes de la reacción catalítica. Es decir el componente principal es el ZnO con una estructura Zincita en todos los casos, con dos picos característicos al Ni metálico en los catalizadores que contienen este metal, mientras que ningún pico apreciable correspondiente al Pt fue observado, debido a su baja concentración como se mencionó anteriormente. No se ha observado picos adicionales óxido o hidróxido de metal de la fase activa, que se pudieran formar durante el proceso de reformado de metanol en presencia de oxígeno, esto sugiere que tanto el soporte como los catalizadores resultan ser estables durante la reacción bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo.



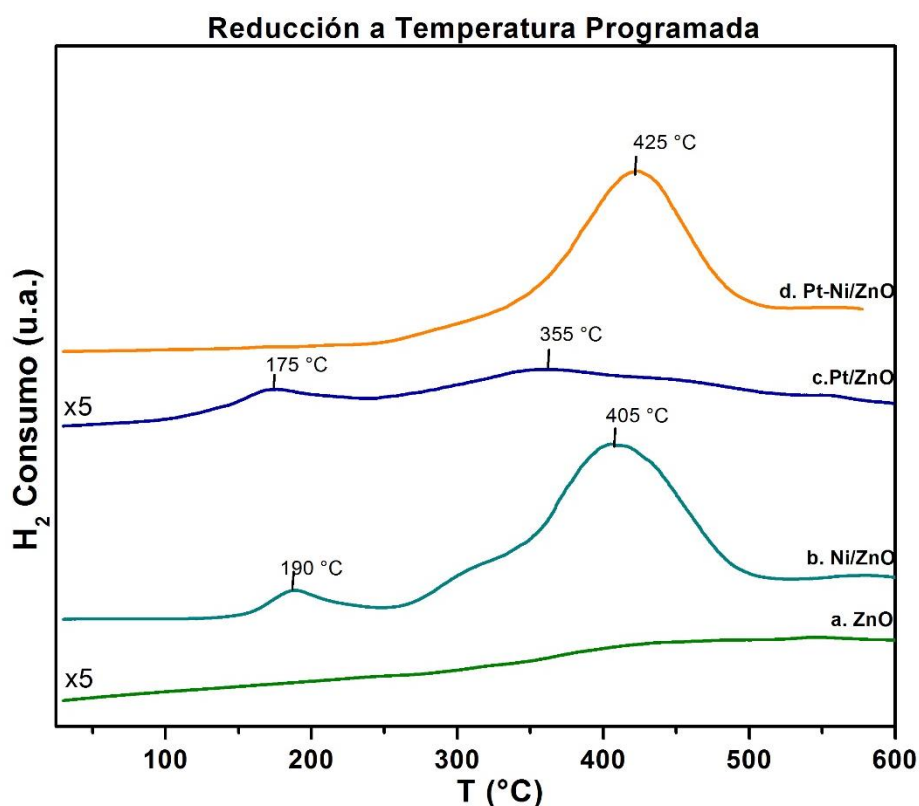
**Figura 3. 6** Difractogramas de los distintos catalizadores después de la reacción de OSRM.

### 3.3 Caracterización por Reducción a Temperatura Programada

La caracterización por TPR (Temperature Programmed Reduction) se ha llevado a cabo con la finalidad de conocer la temperatura de reducción de las especies reducibles en el catalizador, el TPR se realizó de temperatura ambiente hasta una temperatura de 600 °C. Una temperatura de reducción alta indica una reducción difícil y un bajo grado de reducción, mientras que una baja temperatura de reducción se encuentra ligada a un alto grado de reducción indicando una débil interacción entre las especies metálicas y el soporte [131]. En la Figura 3.7 se muestran los perfiles de TPR tanto del soporte de ZnO, como a los catalizadores Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO respectivamente. Debido a que el soporte de ZnO y el catalizador monometálico de Pt (Pt/ZnO) tienen un bajo consumo de  $H_2$  en su reducción se ha utilizado una escala diferente donde x5 representa que los valores obtenidos de consumo de  $H_2$  se han multiplicado por 5 en ambos casos. De acuerdo con los perfiles de TPR mostrados los metales tienen una buena interacción con el soporte de ZnO, concordando estos con los reportados en la literatura [131–133], con



algunas variaciones debido tanto al método de preparación del catalizador, área superficial y cantidad de metal soportado.



**Figura 3. 7** TPR de los catalizadores desde 25 °C hasta 600 °C.

El comportamiento de reducción de ZnO se muestra en la Figura 3.7 a, donde se alcanza a apreciar un incremento del consumo de H<sub>2</sub> con la temperatura, Chin [134] y colaboradores reportan este pequeño consumo de H<sub>2</sub> entre 280-500 °C y lo asignaron a una reducción parcial del ZnO. El máximo consumo apreciable de H<sub>2</sub> en la reducción del ZnO se observa a una temperatura de 550 °C, esto concuerda con lo reportado en la literatura por Liang y colaboradores [135]. En la Figura 3.7 b se pueden observar dos picos de reducción de Ni el primero a una temperatura de 190 °C y el segundo a 405 °C como fase reducible mayoritaria. De acuerdo con la literatura los picos de TPR a baja temperatura son atribuidos a la reducción de partículas de NiO con débil interacción con el soporte. mientras que el consumo de H<sub>2</sub> a alta temperatura es atribuido a la reducción del NiO en intimo contacto con el soporte [136] o a la reducción del NiO en tamaño bulk. Sin embargo cuando los

iones de Ni interactúan con el soporte (por ejemplo formando compuestos) esta temperatura se puede ver considerablemente afectada generando un incremento [137–139]. El perfil de reducción del catalizador de Pt/ZnO se muestra en la Figura 3.7 c, se pueden observar dos pequeños picos de reducción ubicados a una temperatura de 175 °C y 355 °C, el bajo consumo de H<sub>2</sub> se atribuye al bajo contenido de metal en este catalizador. El primer pico se atribuye a la reducción de especies oxidadas Zn-PtO<sub>x</sub> que se pueden formar por una interacción fuerte del metal con el soporte, donde las especies OH<sup>-</sup> asociadas a la superficie del soporte de ZnO son probablemente responsables de la formación de las especies Zn-PtO<sub>x</sub> [140], el segundo pico de reducción observado a 355 °C es atribuido a la reducción superficial del ZnO generada por la interacción con las partículas de Pt. La Figura 3.7 d muestra la reducción del catalizador bimetálico Pt-Ni/ZnO donde se puede apreciar un pico de reducción a la temperatura de 425 °C. El máximo en el consumo de H<sub>2</sub> está ligeramente desplazado a mayor temperatura con respecto del catalizador monometálico de Ni/ZnO. El ligero incremento de la temperatura de reducción se atribuye a la interacción entre las partículas de Pt con las de Ni.

Con los perfiles de reducción de los diferentes catalizadores, se eligió la temperatura de 500 °C para activarlos antes de realizar la caracterización de los mismos, así como la reacción catalítica de OSRM.

### **3.4 Caracterización de área superficial por el método BET**

Se determinó tanto el área superficial del soporte de ZnO, así como el área de cada uno de los catalizadores, los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 5. Donde se puede observar que el área inicial del soporte tiene un pequeño incremento cuando se agregan los metales soportados, esto se debe a que se añade el área superficial de las partículas metálicas de Pt y Ni, siendo un incremento de 1.07 m<sup>2</sup>/g en el catalizador de Ni/ZnO, de 0.07 m<sup>2</sup>/g en el caso del catalizador monometálico de Pt y en el catalizador bimetálico de 0.69 m<sup>2</sup>/g. El área superficial del ZnO resulta bastante cercana a la obtenida por Pérez y colaboradores [50], los

cuales sintetizaron ZnO usando un método similar al empleado en el presente trabajo obteniendo estructuras de tipo barra.

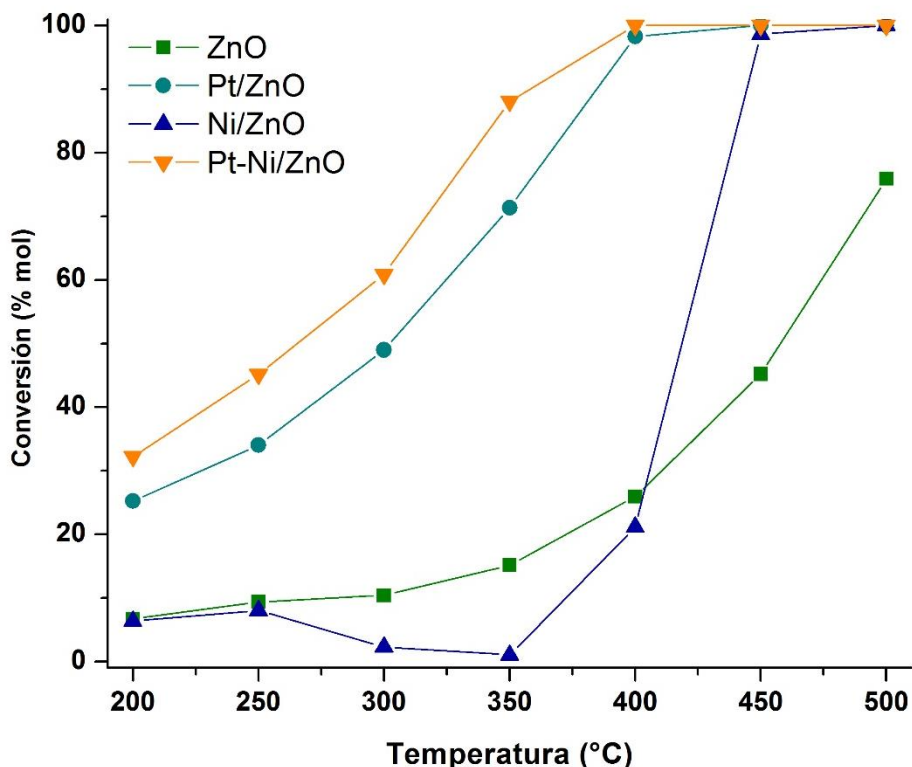
**Tabla 5** Áreas superficiales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
ZnO	0.65
Ni/ZnO	1.72
Pt/ZnO	0.72
Pt-Ni/ZnO	1.34

### 3.5 Propiedades catalíticas en OSRM

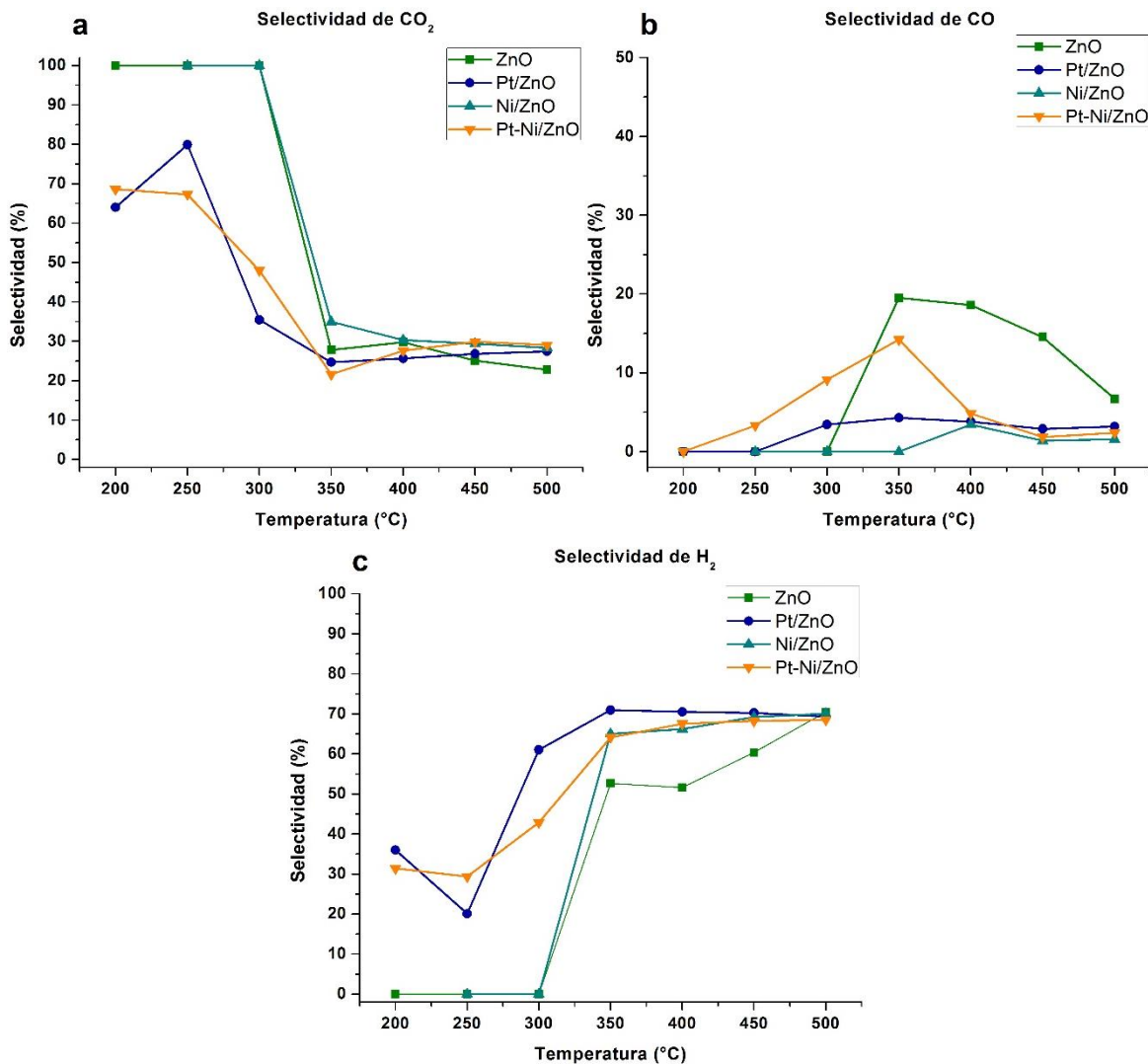
La actividad catalítica total expresada como el porcentaje de conversión de metanol (CH<sub>3</sub>OH), en función de la temperatura de reacción y de la composición del catalizador, se presenta en la Figura 3.8. Se incluye la actividad total del soporte catalítico para efectos de comparación. Todos los materiales estudiados en este trabajo presentan un comportamiento catalítico único para cada uno de los catalizadores sintetizados. Es claro que la conversión de metanol de los catalizadores y del soporte inicia alrededor de los 200 °C. Para el caso del ZnO y el catalizador de Ni/ZnO, presentan actividad cercana al inicio de la reacción (~6 %), incrementándose la conversión del metanol en función de la temperatura para el ZnO, mientras que el catalizador de Ni/ZnO disminuye su actividad después de los 250 °C. Pasando los 400 °C la conversión del metanol en el catalizador Ni/ZnO fue mayor a la del ZnO. El ZnO alcanza su máxima conversión de 76 % a los 500 °C. En los catalizadores de Pt/ZnO y Pt-Ni/ZnO la conversión del metanol fue de 36 % y 45 % respectivamente. El comportamiento catalítico superior de los catalizadores a base de Pt continua conforme se incrementa la temperatura de reacción, siendo el catalizador bimetálico el primero en alcanzar el 100 % de conversión a una temperatura de 400 °C, mientras que el catalizador monometálico de Pt alcanza dicha conversión a los 450 °C. El catalizador monometálico de Ni/ZnO al igual que

los dos catalizadores anteriores alcanza el 100 % de conversión a los 500 °C. El orden en que los catalizadores alcanzan la máxima conversión de metanol en función de la temperatura muestra el siguiente orden: Pt-Ni/ZnO > Pt/ZnO > Ni/ZnO >> ZnO, este último no alcanza el 100 % de conversión. Es claro el efecto de la fase activa en el ZnO en la conversión del metanol. La conversión de metanol del ZnO fue mayor a la obtenida por Koga [141] el cual usó whiskers de ZnO en la reacción de SRM y en la cual el soporte no mostro actividad catalítica alguna por sí solo. Mo [142] de igual manera uso polvos comerciales de ZnO en la reacción de POM, los cuales no mostraron actividad catalítica. La actividad catalítica del soporte de ZnO obtenidas en el presente trabajo son de magnitud similar a la reportadas por Pérez [50], usó ZnO como soporte catalítico para partículas de Ag, llegando a tener un grado de conversión de 64%. Pérez y colaboradores [115] han probado catalizadores Pd/ZrO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub> y Pd/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> en la reacción de SRM, obteniendo un alto grado de conversión llegando a obtener una conversión del 100 % a una temperatura de 300 °C en el catalizador Pd/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, en ese estudio se reporta desactivación de los catalizadores después de alcanzar el máximo de la reacción. En nuestro caso la conversión alcanza el 100 % a temperaturas de 400 °C, pero no han mostrado una desactivación, por el contrario, la actividad aumenta en los catalizadores Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO se ha mantenido constante.



**Figura 3. 8** Actividad de los catalizadores en la conversión de metanol en la reacción de OSRM en función de la temperatura.

En la Figura 3.9 se presenta la selectividad de los catalizadores para el  $\text{CO}_2$  (Figura 3. 9 a),  $\text{CO}$  (Figura 3.9 b) y  $\text{H}_2$  (Figura 3.9 c). La selectividad hacia la formación de  $\text{CO}_2$  en la reacción de OSRM de los materiales catalíticos disminuye hasta un 22 % cerca de los 350 °C debido a la formación de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ . Después de esta temperatura permanece constante en todos los catalizadores. La selectividad del  $\text{CO}$  en el catalizador bimetalico es ligeramente mayor hasta los 300 °C, después de esta temperatura el  $\text{ZnO}$  tiene una mayor selectividad hacia este producto respecto de los catalizadores. La selectividad hacia la producción de  $\text{H}_2$  (Figura 3.9 c) es mayor en los catalizadores a base de Pt desde el inicio de la reacción. Mientras que en el  $\text{ZnO}$  y el  $\text{Ni/ZnO}$  inician la formación después de los 300 °C. Es claro que el catalizador monometálico de  $\text{Pt/ZnO}$  fue ligeramente mejor en la producción de  $\text{H}_2$  en casi todo el intervalo de temperatura.



**Figura 3.9** Selectividad del soporte de ZnO y de los distintos catalizadores probados en la reacción de OSRM en **(a)** para la producción de CO<sub>2</sub>, **(b)** selectividad para CO y **(c)** para la producción de H<sub>2</sub>.

En la reacción de OSRM ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) los productos dependerán de la temperatura, la relación  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  en la alimentación, así como de la naturaleza del catalizador, de acuerdo con la literatura los productos usando catalizadores de Cu son: H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, formiato de metilo (FM-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), formaldehído (CH<sub>2</sub>O) y dimetil éter (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). Un mecanismo detallado de la reacción de OSRM se complica por la adición de reacciones secundarias como oxidación total de metanol o TOM por sus siglas en inglés (Total Oxidation of metanol) y water gas shift reaction (WGSR), oxidaciones parciales de CO y H<sub>2</sub>. Takahashi [143] e

Iwasa [144] han reportado  $\text{CH}_2\text{O}$  como compuesto intermedio en el reformado de metanol, el cual es atacado por  $\text{CH}_3\text{OH}$  y/o  $\text{H}_2\text{O}$  sobre catalizadores  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ . Ito [145] ha probado  $\text{PtZn}$  soportado sobre carbón activado, donde el  $\text{CH}_2\text{O}$  se descompone de forma rápida en  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ , adicional a esto han probado los catalizadores en la reacción de WGSR encontrando una baja actividad de esta aleación en dicha reacción, por lo cual se asume que dicha reacción no contribuye de manera significativa para la selectividad hacia  $\text{CO}_2$ . De manera similar Pérez [116] han detectado la formación de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (formiato de metilo  $\text{HCOOCH}_3$ ) en pequeñas cantidades bajo condiciones de reacción de OSRM usando catalizadores  $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , esto igual ocurre con catalizadores de  $\text{Cu}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [106]. En el presente trabajo los productos obtenidos a lo largo de la reacción de OSRM han sido únicamente  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  durante todo el intervalo de temperatura estudiado, por lo que el soporte de  $\text{ZnO}$  y su interacción con los metales utilizados favorecen preferentemente la formación de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  y en menor proporción al  $\text{CO}$ . Bell [146], Bianchi [147] y Agrell [148] han observado un efecto bifuncional entre la fase activa y el soporte durante la descomposición de metanol en donde el soporte aporta sitios de adsorción para los intermedios de la reacción, mientras que las partículas metálicas facilitan la transferencia y utilización del hidrógeno. Este mismo fenómeno se puede estar llevando a cabo sobre nuestros catalizadores, donde las partículas metálicas y su fuerte interacción con el soporte de  $\text{ZnO}$  incrementan el comportamiento bifuncional entre la fase activa y los sitios activos del  $\text{ZnO}$ , dichos sitios resultan beneficiosos ya que evitan la formación de  $\text{CO}$ . Pérez y colaboradores [115] han probado catalizadores  $\text{Pd}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Pd}/\text{TiO}_2$  y  $\text{Pd}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  en SRM obteniendo selectividades para  $\text{H}_2$  en un rango de 60 a 70 % y para  $\text{CO}$  en un rango de 35 a 25 %. En los catalizadores obtenidos en el presente trabajo la selectividad hacia el  $\text{H}_2$  resulta ser similar a las obtenidas por Pérez [115], pero la selectividad hacia  $\text{CO}$  resulta ser mucho menor resultando benéfico ya que significa una menor producción de este gas que resulta ser perjudicial para la aplicación de estos catalizadores. Iwasa y colaboradores [130] han reportado que los catalizadores de  $\text{ZnO}$  con partículas metálicas de  $\text{Pt}$  exhiben una alta actividad y selectividad hacia la producción de  $\text{CO}_2$  en comparación con este mismo metal soportado sobre  $\text{SiO}_2$

en el reformado de metanol. Esto sugiere que la interacción entre el metal soportado y el soporte de ZnO, especialmente una aleación de PtZn que se puede formar, la cual juega un importante papel en la disminución de la concentración de CO. Este efecto igualmente ha sido reportada por Ito y colaboradores [145] quien utilizó distintas aleaciones con Pt todas soportadas sobre carbón activado encontrando que la aleación PtZn muestra el mejor comportamiento catalítico en el reformado de metanol. Palma y colaboradores [149] explican que la selectividad y la actividad de los catalizadores a base de Pt puede verse incrementada debido al efecto sinérgico de Co y Ni. Tal fenómeno se puede estar llevando a cabo en el catalizador bimetalico Pt-Ni/ZnO en el cual su actividad y selectividad en la conversión de metanol ha sido mayor que la de los catalizadores monometálicos Pt/ZnO y Ni/ZnO.



### 3.6 Discusión de resultados

Como se puede observar en las imágenes mostradas en la sección 3.1 las estructuras de ZnO obtenidas en el presente trabajo son estructuras con forma de flor formadas por barras con terminación en pirámide, esta forma se origina debido a las diferentes velocidades de crecimiento que presenta el ZnO siendo la dirección  $\langle 0001 \rangle$  aquella que tiene la mayor velocidad de crecimiento [123], por lo cual las estructuras tienden a crecer en esa dirección preferentemente. La terminación en punta de las barras que conforman las flores corresponde a los planos  $\bar{1}011$  [125], esta terminación también se debe a las velocidades de crecimiento donde las caras que tienen una velocidad de crecimiento mayor tienden a desaparecer, por lo cual los planos  $\bar{1}011$  y  $\bar{1}010$  se mantienen en las estructuras [125], el crecimiento de las estructuras terminaría, al igual que en la mayoría de los casos de óxidos metálicos formados bajo condiciones hidrotermales con grupos hidroxilo [50]. La forma de flor y el diámetro de las barras se atribuye a dos efectos principalmente, ambos ocasionados por la concentración de la solución de NaOH, primer efecto se debe al pH de la solución, el cual al estar cercano a 14 proporciona una distribución homogénea de los sitios activos en el núcleo formado de manera inicial [121], ya que la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  aportados permiten la formación de unidades de crecimiento  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  [122] y al efecto inhibitor de crecimiento que los iones  $\text{OH}^-$  ejercen sobre las estructuras de ZnO donde se depositan [117]. El crecimiento preferencial ha sido corroborado usando difracción de rayos X donde a partir de un patrón de referencia se han comparado las intensidades relativas obtenidas experimentalmente donde se observa un incremento en la intensidad en el plano (002) el cual resulta ser característico de estructuras de ZnO con forma de barra orientadas en la dirección  $\langle 0001 \rangle$  [125,129]. Posterior a la impregnación se observaron las muestras por SEM donde se identificaron partículas dispersas sobre el soporte de ZnO, el análisis EDS corroboró que las partículas observadas en la superficie del ZnO, son de Pt, Ni y Pt-Ni (Figura 3.3). La caracterización por difracción de rayos X (Figura 3.4) mostraron que la fase cristalina corresponden a la fase wurtzita del ZnO [PDF 35-1451], y posterior a la etapa de impregnación

(Figura 3.5) adicional a la fase de ZnO únicamente ha sido apreciable dos picos característicos al Ni metálico (PDF 04-0850) sobre el soporte, los picos correspondientes a este metal tienen una baja intensidad, esto es atribuido al bajo contenido en peso de este metal sobre el soporte (5 % wt), de igual manera la ausencia de picos correspondientes a las partículas de Pt se atribuye a que estas se encuentran en una cantidad mucho menor al límite de detección de los difractómetros, la cual es de sobre el 3 % de contenido de fase. No se observaron cambios de fase cristalina en los catalizadores después de la reacción catalítica, lo que indica que los catalizadores son muy estables térmicamente bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo.

Todos los materiales catalíticos fueron activos en la reacción de OSRM. A la máxima temperatura de reacción se alcanzó el 100 % de conversión excepto en el ZnO, siendo el catalizador bimetalico aquel que logra la máxima conversión a una temperatura menor que el resto de los catalizadores evaluados este aumento en la actividad catalítica se atribuye al efecto sinérgico que las partículas de Pt pueden aportar a las partículas de Ni [149]. Los catalizadores y el ZnO han mostrado un alto grado de selectividad hacia la producción de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CO, sin obtener algún otro producto, esto indica una alta selectividad de los catalizadores hacia dichos productos evadiendo la formación de otros compuestos, los cuales no aparecen en ningún rango de temperatura y en ninguno de los catalizadores probados, por lo cual el soporte de ZnO y su interacción con los metales soportados favorecen preferentemente la formación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> evadiendo la formación de CH<sub>2</sub>O y CO. La selectividad tanto al CO<sub>2</sub> como para H<sub>2</sub> fue atribuida a la formación de una aleación PtZn [130], adicionalmente este comportamiento de alta selectividad y conversión puede ser atribuido de igual manera a la formación de partículas bimetalicas de PtNi en el catalizador.

## Conclusiones

Usando el método hidrotermal se lograron sintetizar de manera satisfactoria estructuras de ZnO tipo flor conformadas por barras con una forma acicular cuyos diámetros se encuentran cercanos al tamaño nanométrico (~100 a ~350 nm de diámetro y ~3  $\mu\text{m}$  de longitud). Estas estructuras funcionaron como soporte catalítico para catalizadores Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO, con Pt en un 0.5 % y Ni 5 % en peso del catalizador.

Bajo las condiciones de reacción de reformado de metanol con vapor de agua en atmósfera oxidante (OSRM) tanto el soporte de ZnO como los catalizadores han mostrado un alto grado de conversión alcanzando la conversión total a una temperatura de 400 °C, 450 °C y 500 °C para los catalizadores de Pt-Ni/ZnO, Pt/ZnO y Ni/ZnO respectivamente. De igual manera los catalizadores han mostrado una gran selectividad para los gases H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, evitando en gran parte la formación de CO, lo cual resulta de gran interés ya que se busca la aplicación de estos catalizadores en la producción de H<sub>2</sub> como combustible para celdas de combustible tipo PEM en las cuales el CO resulta altamente perjudicial. Este alto grado de selectividad y actividad es atribuido a un comportamiento bifuncional entre el soporte y las partículas metálicas donde el soporte aporta sitios de adsorción para los intermedios de la reacción, mientras que las partículas metálicas facilitan la transferencia y utilización del hidrógeno.

Basados en los resultados obtenidos se determina el soporte de ZnO sintetizado por la vía hidrotermal proporciona efectos benéficos para los catalizadores en la reacción de OSRM y que los catalizadores bifuncionales Pt-Ni/ZnO aun con bajos contenidos en Pt soportado resultan ser aquellos que presentan las mejores características para su uso en la producción de H<sub>2</sub> con una posible aplicación en caldas de combustible tipo PEM.

## **Anexo**

### **A. Técnicas de caracterización**

En este anexo se presentan los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización usadas para la determinación de las propiedades de los polvos de ZnO y de los catalizadores sintetizados en el presente trabajo.

#### **A 1. Difracción de rayos X (DRX)**

Esta es una técnica de caracterización muy importante ya que se usa para determinar la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo los parámetros de red, orientación de los cristales e incluso la identificación de materiales desconocidos.

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por W.C. Roetgen quien recibió el premio Nobel en 1901. En el año de 1912 se descubrió el fenómeno de difracción de rayos X en un cristal demostrando su naturaleza ondulatoria además de probar de manera definitiva la estructura periódica de los cristales, dicho descubrimiento fue por Laue, Fridrich y Knipping.

Para esta técnica se usa radiación X, la cual se encuentra entre las longitudes de la radiación ultravioleta y la de los rayos  $\gamma$ . Este tipo de radiación se produce cuando una partícula de masa pequeña pero altamente energética (con una elevada energía cinética) incide en un elemento material. La colisión produce una perturbación en la materia y parte de la energía se dedica a producir radiación X.

Para generar radiación X se suelen utilizar electrones como partículas para producir el impacto en la materia, ya que son muy eficaces y, al mismo tiempo, resultan sencillos de controlar y de generar.

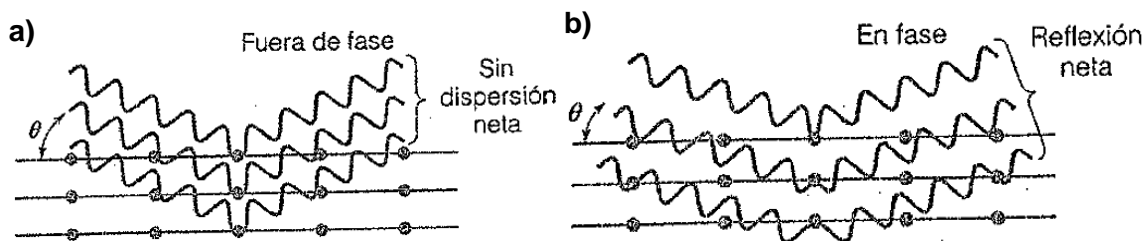
Tal como lo indica su nombre la técnica de difracción de rayos X se basa en el fenómeno de la difracción, el cual ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos los cuales son capaces de dispersar la onda y se encuentran separados por distancias que se pueden comparar con la longitud de la onda.

En difracción de rayos X un rayo difractado está compuesto por una gran cantidad de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. Esto se da debido a que los rayos incidentes sobre un material se dispersan en todas direcciones y solo en algunas direcciones estos rayos forman ángulos específicos y por lo tanto se refuerzan formando rayos difractados.

En 1915 W. Henry Bragg y W. Lawrence Bragg formularon una relación entre la longitud de onda  $\lambda$ , de los rayos X que preferentemente se difractan en una red cristalina, la distancia interplanar ( $d$ ) entre los planos que forman la red cristalina y el ángulo  $\theta$ , entre los planos del cristal y los rayos X. La relación es:  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$

Si  $n$  es igual a 0 el proceso equivale a la reflexión de la luz sobre una superficie. Si  $n$  es igual a 1, entonces los rayos X se difractarán preferentemente si su longitud de onda es igual a  $2d$  veces el seno del ángulo que los rayos X forman con el plano de la especie cristalina:  $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$

La razón física de esta difracción preferente se muestra en la Figura A. 1. Si los rayos X se aproximan a un cristal a cierto ángulo aleatorio entonces la radiación reflejada de múltiples planos de la especie cristalina se combina de forma destructiva y no se generan rayos X difractados medibles y congruentes. Por otra parte, si el ángulo  $\theta$  es el adecuado, entonces los rayos X reflejados en múltiples planos interferirán de forma constructiva.



**Figura A. 1** a) Interferencia destructiva, b) Interferencia constructiva

Cada fase cristalina produce un patrón de difracción específico, esto hace posible la identificación cualitativa por medio del uso de la base de datos Powder Diffraction File, la cual nos proporciona datos de  $d$ -I de una gran cantidad de fases cristalinas de diversos materiales metálicos, cerámicos, etc.

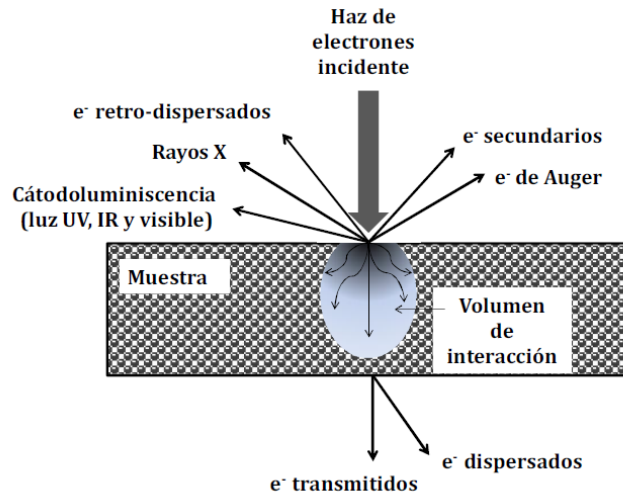
## A 2. Microscopía electrónica

Max Knoll y Ernst Ruska son los responsables de la invención del microscopio electrónico en el año de 1931, con lo cual rompieron la barrera de resolución impuesta por las limitaciones de la luz visible. Para finales de la década de 1930 se desarrollaron y produjeron microscopios con una resolución de 10 nm para 1944 esto se había reducido a solo 2 nm. Una vez establecidos las bases otros investigadores unieron esfuerzos para el desarrollo de esta tecnología. En el año de 1937 Manfred Von Ardenne en Berlín produjo el primer microscopio electrónico de transmisión y en 1938 en Alemania Ruska produjera el primer microscopio electrónico comercial en el mundo. En 1965 se introduce el primer microscopio electrónico de barrido a nivel comercial abriendo un nuevo mundo de análisis para los científicos en materiales.

El principio de los microscopios electrónicos se basa en la interacción que pueden tener los electrones con la materia ya que estos pueden interaccionar como partículas individuales o como ondas electromagnéticas debido a su dualidad onda-partícula. De esta manera la interacción de un haz de electrones con algún material genera un gran número de señales que proveen distinta información acerca del material en cuestión.

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra (electrones primarios), los electrones que lo conforman penetran y se difunden en el material formando un volumen de interacción el cual tiene una forma de pera (Figura A. 2). La profundidad de penetración depende de la energía de los electrones primarios, así como del número atómico y la densidad del material con el cual interacciona el haz. Los electrones pueden interaccionar de manera individual con la muestra de dos maneras distintas: de manera elástica y de manera inelástica. La interacción elástica se da cuando los electrones primarios conservan su energía durante la interacción, esto puede ocurrir cuando los electrones primarios son retrodispersados debido a las colisiones que estos sufren con los núcleos de los átomos que conforman al material. El ángulo de dispersión de estos electrones suele ser alto, entre 90 y 180°. Una interacción inelástica se produce cuando los electrones

ceden parte de su energía a la muestra, dando lugar a una excitación del material que puede generar la emisión de diferentes señales como pueden ser electrones Auger, electrones secundarios o rayos X.



**Figura A. 2** Esquema de las diferentes señales que se pueden producir por la interacción de un haz de electrones con un material.

De forma adicional el haz de electrones puede interactuar generando otro tipo de señales como los electrones transmitidos sin dispersión y electrones transmitidos con dispersión (elástica o inelásticamente). Los electrones transmitidos sin dispersión corresponden a los electrones que logran atravesar la muestra sin sufrir alguna pérdida de energía o desviación, para que esto ocurra la muestra debe de ser muy delgada (de algunos cientos de nanómetros). Este tipo de electrones ofrecen una información relevante sobre la topología del material. Por otra parte los electrones transmitidos dispersados elásticamente se generan en muestras cristalinas debido a los efectos de difracción que experimenta el haz de electrones con los planos atómicos del material. Este tipo de electrones proporciona información importante acerca de la estructura cristalina del material. Los electrones transmitidos dispersados de manera inelástica son aquellos que son desviados de su trayectoria original por los átomos de la muestra con pérdida de energía, siendo posteriormente transmitidos o bien dispersados de nuevo. Los que son dispersados por segunda vez elásticamente forman las llamadas líneas de Kikuchi, de gran importancia en el estudio de estructuras cristalinas. Estos electrones también son

utilizados en espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS), que proporciona información tanto de los elementos presentes en la muestra como de la naturaleza de sus enlaces

### **A 2.1 Microscopía electrónica de barrido**

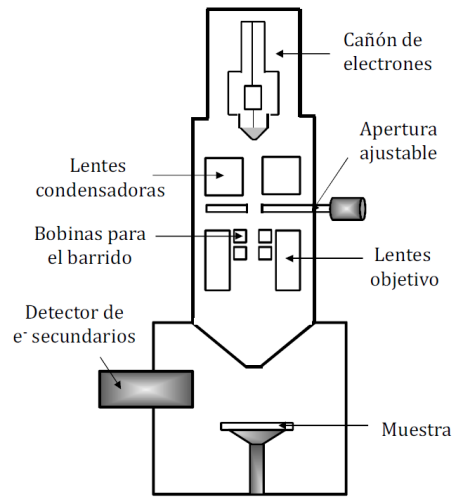
La Microscopia Electrónica de Barrido o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy) es una técnica de gran utilidad para la inspección y análisis de las propiedades morfológicas y/o la composición química de muestras a escala nano y micrométrica. Esto se debe a que el microscopio electrónico usa un haz de electrones como fuente de radiación aprovechando la pequeña longitud de onda que posee un haz de electrones para obtener mayor resolución que los microscopios ópticos, los cuales usan la luz visible como fuente de radiación.

En el SEM se utilizan los electrones secundarios como la principal señal para la formación de imagen. Estos electrones se generan debido a la ionización que experimenta la muestra al interaccionar de manera inelástica con los electrones primarios provenientes del haz. Los electrones secundarios poseen energías más bajas ( $< 50$  eV) debido a que provienen de las zonas más cercanas a la superficie del material. Por tanto, estos electrones dan información de alta resolución sobre la topografía de la superficie de la muestra.

De manera general, en un microscopio electrónico el haz de electrones se suele generar por emisión termoiónica o por emisión de campo a partir de un cátodo de wolframio (W) o de hexaboruro de lantano (LaB6). En la emisión termoiónica, el cátodo se calienta hasta una temperatura determinada  $T$ , para la cual los electrones adquieren una energía mayor al trabajo de extracción  $\Phi$  del cátodo y, por tanto, pueden abandonar la superficie de éste. El proceso de calentamiento se suele llevar a cabo haciendo circular una corriente eléctrica intensa por el cátodo. Por su parte, en la emisión de campo los electrones se generan a partir de la ionización del cátodo por la presencia de un campo electrostático. Los cátodos que se usan para este tipo de emisión suelen tener una forma puntiaguda, debido a que este tipo de configuración favorece el incremento de la intensidad del campo eléctrico en la punta del cátodo. Los equipos que usan esta tecnología, denominados field



emission gun scanning electron microscopes (FEG-SEM), aprovechan lo anterior para alcanzar una eficiencia y rendimiento de emisión muy elevados.



**Figura A. 3** Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Una vez que se ha generado el haz, éste se acelera mediante una diferencia de potencial presente en la columna del microscopio y posteriormente se focaliza por medio de un conjunto de aperturas y lentes electromagnéticas (lentes condensadoras) ubicadas a lo largo del recorrido del haz. Estos equipos requieren trabajar en alto vacío ( $\sim 10^{-6}$  torr) para eliminar la dispersión que el haz pueda experimentar debido a las colisiones con las partículas de aire. Para realizar el barrido del haz sobre la muestra, estos microscopios suelen utilizar bobinas magnéticas que se encargan de realizar la deflexión del haz en las direcciones x e y sobre la superficie de la muestra. Finalmente, los electrones secundarios emitidos son recolectados por un detector. Esta señal se amplifica y posteriormente se procesa como señal de video para formar la imagen. En estos equipos, la recolección y el procesamiento de la señal se encuentran sincronizados con el barrido del haz sobre la muestra, de tal manera que la imagen se construye punto por punto.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra se coloca sobre un portamuestras metálico. Esto se hace con el fin de evitar una acumulación de carga en la superficie de la muestra, la cual puede originar una desviación del haz incidente e impedir una adquisición óptima de la imagen. Sin embargo, para el caso de muestras poco o nada conductoras, es necesario hacer un proceso adicional con

el fin de disminuir la acumulación de carga. En la mayoría de casos suele ser suficiente el colocar un contacto metálico entre la muestra y el portamuestras. Este procedimiento se puede realizar con laca de plata o con una lengüeta metálica atornillada al portamuestras. Sin embargo, en otros casos es necesario recubrir la superficie de la muestra con una película delgada de un material conductor, generalmente carbono, oro u oro-paladio.

Combinando las capacidades de análisis químico de microscopio electrónico de barrido, este no solo nos proporcionara información de la morfología y microestructura de materiales en tamaño bulto y nanoestructurados, sino también nos puede proporcionar información sobre la composición química.

### **A 3. Técnicas de caracterización aplicadas a catalizadores**

La caracterización de los catalizadores heterogéneos se lleva a cabo usando técnicas que nos permiten determinar las propiedades tales como: área superficial, dispersión metálica, superficie metálica, tamaño de cristal de los metales, cantidad de metal soportado, así como la cantidad de sitios activos (ácidos y básicos).

Todas las técnicas de caracterización para determinar dichas propiedades se basan en los fenómenos de fisisorción y quimisorción.

#### **A 3.1 Reducción a temperatura programada**

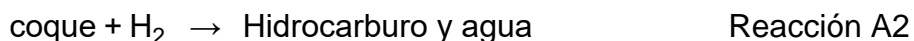
La reducción a temperatura programada (Temperature Programmed Reduction, TPR) es una técnica útil para la caracterización de catalizadores de óxidos metálicos. Durante el experimento de TPR el catalizador bajo investigación es puesto en un reactor de cámara fija y es expuesto a una mezcla de gases reductores que pasan continuamente a través de la cámara, mientras que la temperatura se incrementa de acuerdo a un programa de temperatura lineal. La diferencia entre la concentración inicial y final de la mezcla de gases es medida en función del tiempo usando un detector de conductividad térmica (TDC). El perfil resultante de TPR contiene información cualitativa del estado de oxidación de las especies reducibles presentes, y este resulta una huella dactilar de dicho metal. La técnica es

intrínsecamente cualitativa y la información es de carácter cinético y, como consecuencia, directamente relacionado con el comportamiento catalítico. Las técnicas de TPR son complementadas por las espectroscópicas y se aplican en combinación.

En TPR las especies oxidadas se reducen siguiendo el siguiente camino de reducción:



Se puede notar que el TPR no se limita a la reducción de óxidos. Muchas especies reaccionan con hidrógeno y se pueden estudiar por TPR. Un ejemplo es el estudio del coque depositado en los catalizadores:



Reducción de sulfuros.



El cambio de entalpia,  $\Delta G$  de la reacción es:

$$G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[ \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right] \quad \text{Ecuación A1}$$

$\Delta G^\circ$  es positivo para un gran número de óxidos. Sin embargo la reducción de estos óxidos sigue siendo termodinámicamente posible debido a la relación de presiones parciales en la ecuación se vuelve lo suficientemente pequeña a elevadas temperaturas y debido al alto flujo total del agua, esta es desechada constantemente del sistema.

El reactor que contiene al catalizador es situado en un horno equipado con un controlador de temperatura programada. El efluente del reactor es analizado por uno o más detectores, siendo el TDC el usado de forma más común para detectar el consumo de hidrógeno de forma que se obtenga una señal cuantitativa, el  $\text{H}_2\text{O}$  producido durante la reducción es atrapado o removido antes que la mezcla de gases alcance el TDC. En general más de un detector puede ser usado. Es conveniente usar también un detector FID debido a que los catalizadores porosos

casi siempre adsorben material carbonoso, que llevan a un consumo de hidrógeno adicional.

La mezcla de gases está compuesta por H<sub>2</sub> y un gas inerte. Este último tiene que ser realmente inerte, siendo el argón el más adecuado, mientras que el nitrógeno no lo es, debido a que puede reaccionar con el hidrógeno sobre el catalizador bajo investigación. El detector puede ser fácilmente calibrado corriendo un TPR con un material bien definido, para lo cual generalmente se usa CuO que se reduce a Cu. Un método alternativo es usar una inyección de una bien determinada cantidad de gas inerte, ejemplo: Ar, en la mezcla alimentadora de TPR y para medir la respuesta del detector. En este caso el consumo de hidrógeno es simulado. Este es un método rápido, reproducible y conveniente.

### A 3.2 Determinación del área superficial por el método BET

El conocimiento del área superficial total bastante importante en la caracterización de catalizadores heterogéneos. Esta propiedad es obtenida por la adsorción física no selectiva de un adsorbato, generalmente nitrógeno (N<sub>2</sub>), a la temperatura del nitrógeno líquido aunque otros adsorbatos pueden ser usados. La distinción entre la adsorción física y química no siempre está claramente definida, pero ciertas características propias de cada tipo pueden ser usadas para distinguir entre los dos tipos de adsorción, estas características se enlistan en la Tabla 6.

**Tabla 6** Diferencias entre adsorción física y química.

Fisorción	Quimisorción
No hay transferencia de electrones- no hay enlaces, solamente interacciones débiles de van der Waals	Hay una interacción fuerte, intercambio de electrones y se forman enlaces químicos
Calor de adsorción, Q <sub>p</sub> , es bajo y similar al calor de licuefacción	Calor de adsorción es alto, Q <sub>c</sub> , generalmente > 10K cal/mol
Ocurre cerca o debajo del punto de ebullición del adsorbato	Ocurre a temperaturas muy superiores a la temperatura de ebullición

No es específico	Muy específico, depende de la superficie
Multicapa	Monocapa

Brauner, Emmet y Teller hicieron un gran avance en la caracterización de materiales porosos y catalizadores sólidos en el cual ellos proponen un modelo de fisisorción de multicapa y derivaron una ecuación describiéndola permitiendo el cálculo de una cubierta de monocapa del adsorbato. Esta ecuación que hoy es conocida como la ecuación BET, fue derivada de un modelo extendido de la isoterma de Langmuir donde se asumen las siguientes condiciones:

- a. Cada molécula adsorbida en la primera capa sirve como un sitio para la segunda capa, las interacciones laterales son ignoradas.
- b. La tasa de adsorción (condensación) de cualquier capa (x) equivale a la tasa de desorción (evaporación) de la capa sobre ella (x+1)
- c. El calor de adsorción de la segunda capa y de todas las que se encuentren sobre ella equivalen al calor de licuefacción del adsorbato

Generalmente la ecuación que utiliza el método BET para la determinación del área superficial es expresada como se muestra a continuación:

$$\frac{p}{V(p_o-p)} = \frac{1}{(V_m)(c)} + \left[ \frac{c-1}{(V_m)(c)} \right] \left[ \frac{p}{p_o} \right] \quad \text{Ecuación A3}$$

V: volumen de adsorción

p: presión

p<sub>o</sub>: presión del vapor saturado

V<sub>m</sub>: volumen de adsorción de una monocapa

c: constante

Si se grafica  $p/v(p_0-p)$ , se puede evaluar  $V_m$  y “c” de la pendiente e intersección. Si “c” es muy grande, la ecuación se transforma en:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{p}{p_0} \quad \text{Ecuación A3}$$

Se puede obtener el área específica de la muestra del volumen de adsorción en un solo punto de equilibrio. El método BET de un solo punto se basa en este cálculo.

El método BET de un solo punto puede ser usado en mediciones volumétricas de adsorción, pero es un método simplificado, siendo más ampliamente usado el método de flujo.

El método de flujo consta de dos partes, en la primera un gas de  $N_2$  diluido en He (cerca del 30% de concentración) es introducido a la muestra que se encuentra a la temperatura del nitrógeno líquido y se mide el volumen del gas de  $N_2$  cuando este está saturado. Durante la segunda parte el contenedor de la muestra se remueve del recipiente que contiene el nitrógeno líquido y se mide el volumen de desorción del  $N_2$ .

## B. Síntesis y caracterización de diversas estructuras de ZnO modificando la concentración y tiempo de reacción

Para este trabajo se sintetizaron estructuras de ZnO variando las concentraciones de NaOH, así como el tiempo de reacción en el autoclave, con la finalidad de obtener estructuras lo más cercanas al tamaño nanométrico para que estas funcionaran como soporte catalítico en los catalizadores preparados.

La síntesis de los polvos de ZnO se realizó variando parámetros de concentración de los precursores donde la solución fuente de Zn se usó siempre en las mismas cantidades, solamente variando la concentración de la solución alcalina en la mezcla. La Tabla 7 muestra las molaridades usadas dependiendo de la relación molar de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : NaOH que se utilizaron para la síntesis.

**Tabla 7** Molaridad de las soluciones usadas de acuerdo a la relación deseada.

Relación	Molaridad (M)	
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaOH
1:3	0.2	0.6
1:4	0.2	0.8
1:5	0.2	1

La metodología mezcla de las soluciones se realizó de la manera descrita en la sección 2.1.1 del presente trabajo, con la única variación de que se utilizaron dos tiempos de reacción para todas las relaciones, siendo de 6 y 8 horas.

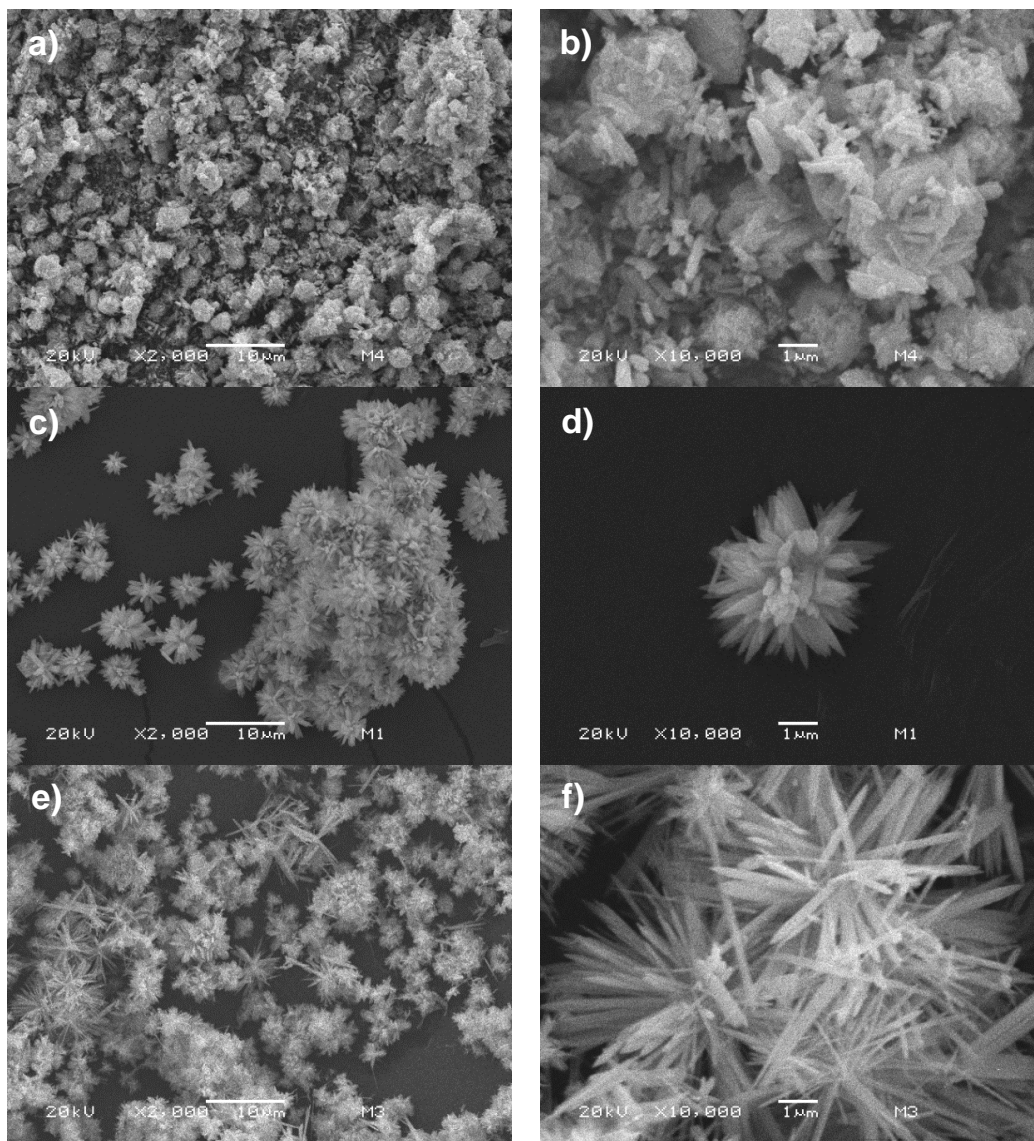
Para una identificación más rápida y fácil de las muestras, estas se han nombrado como se muestra en la Tabla 8 donde también se pueden observar las relaciones molares de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y NaOH respectivamente, así como los tiempos de reacción en el autoclave y la temperatura de síntesis, siendo esta constante en todos los casos.

**Tabla 8** Relación molar, tiempo de reacción y temperatura usadas para la síntesis del soporte de ZnO.

Muestra	Relación	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
ZnO_1:3_6h	1:3	6	100
ZnO_1:4_6h	1:4	6	100
ZnO_1:5_6h	1:5	6	100
ZnO_1:3_8h	1:3	8	100
ZnO_1:4_8h	1:4	8	100
ZnO_1:5_8h	1:5	8	100

Los polvos obtenidos de ZnO se han caracterizado por SEM. En la Figura B.1 se presentan las micrografías de las muestras ZnO\_1:3\_6h (B.1 a y b), ZnO\_1:4\_6h (B.1 c y d) y ZnO\_1:5\_6h (B.1 e y f). Las estructuras obtenidas en ZnO\_1:3\_6h son aglomerados de forma irregular, cuyo diámetro va desde los ~1.5  $\mu\text{m}$  hasta los ~3  $\mu\text{m}$ . Las estructuras obtenidas en ZnO\_1:4\_6h, tienen una forma de flores las cuales están compuestas por agujas cuyo diámetro es de ~400 nm y una longitud de ~1.5  $\mu\text{m}$ . Las estructuras obtenidas en ZnO\_1:5\_6h son flores bastante similares a las obtenidas en ZnO\_1:4\_6h, difiriendo de estas últimas en las dimensiones de las estructuras aciculares de las cuales se encuentran compuestas, encontrándose los diámetros en un intervalo de ~100 nm a ~350 nm en promedio y las longitudes son cercanas a los 3  $\mu\text{m}$ .

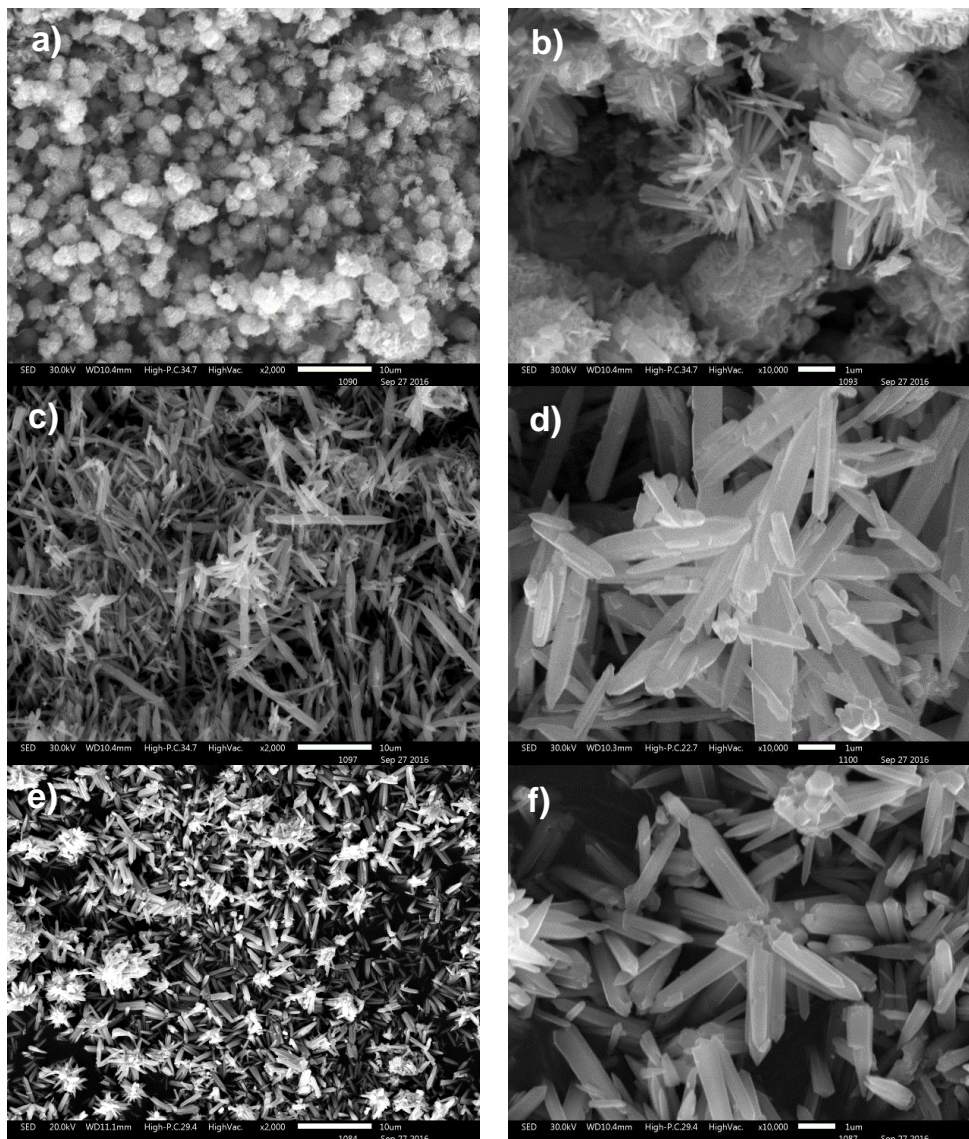




**Figura B. 1** Micrografías de ZnO sintetizado usando distintas relaciones molares y un tiempo de reacción de 6 horas.

La Figura B.2 muestra imágenes de SEM de las estructuras de ZnO sintetizadas aumentando el tiempo de reacción en el autoclave de 6 a 8 horas. La Figura B.2 (a y b) muestra los polvos obtenidos en ZnO\_1:3\_8h donde se observan partículas que tienden a tener una forma cuasi esférica con un diámetro de tamaño promedio de 2.5  $\mu\text{m}$ , un acercamiento se ha realizado a las mismas y se han podido observar estructuras de forma acicular con unos diámetros desde 90 nm hasta 150 nm. Cambiando los parámetros a los usados en ZnO\_1:4\_8h (Figura B.1 c y d) se

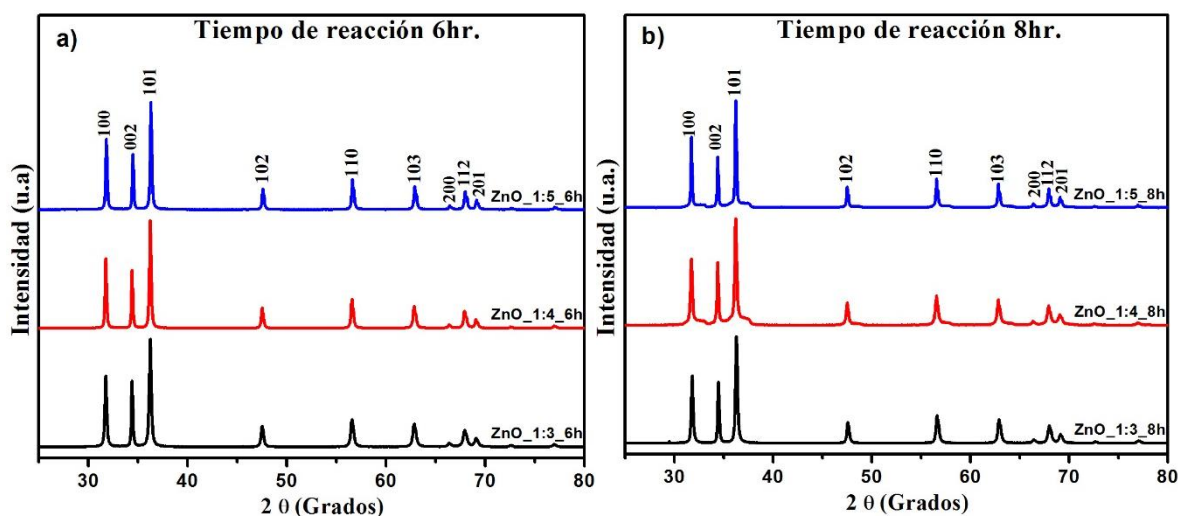
obtienen barras con forma acicular que, a diferencia de las estructuras obtenidas usando la misma relación molar y un tiempo de 6 horas, ya no tienen la forma de flores, si no que las barras encuentran dispersos a pesar de lo cual sus diámetros son bastante similares a los de que componen a las estructuras de ZnO\_1:4\_6h con un tamaño promedio de ~400nm. En la Figura B.2 e y f, se muestra la morfología obtenida en ZnO\_1:5\_8h, la cual sigue siendo de barras con forma acicular y diámetros de ~300 nm a ~500 nm.



**Figura B. 2** Micrografías de ZnO sintetizado usando distintas relaciones molares y un tiempo de reacción de 8 horas.

El crecimiento de las estructuras obtenidas sigue el mismo mecanismo descrito en la sección 3.1, de forma adicional se ha visto que un aumento en el tiempo de reacción produce un incremento en el diámetro de las barras, esto debido a que los iones tienen un mayor tiempo para depositarse en los planos que conforman las caras laterales, esto debido a la desaparición parcial de las caras polares por lo cual los iones en solución ya no tendrán una superficie donde depositarse de manera preferente.

Los polvos sintetizados usando variaciones en la concentración del precursor de NaOH se han caracterizado por difracción de rayos X, los difractogramas obtenidos se muestran en las Figura B.3 a y b, para tiempos de reacción de 6 y 8 horas respectivamente. Se han utilizado los programas de Match y Jade para poder determinar la estructura cristalina, en todos los casos se ha identificado la fase Zincita, PDF 36-1451, la cual tiene una estructura hexagonal tipo wurtzita, siendo la fase de ZnO más estable. Esto concuerda con lo reportado en la literatura [63,126].



**Figura B. 3** Difractogramas de las muestras de ZnO obtenidas usando un tiempo de reacción de 6h (a) y 8h (b).

Se han calculado el tamaño promedio de cristal (D), los parámetros de celda (a y c) y volumen de celda (V) para todos los polvos usando las ecuaciones 3.5, 3.7 y 3.8 que se presentaron en la sección 3.2 del presente trabajo, los resultados se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9** Parámetros de celda (a y c), volumen de celda (V) y tamaño promedio de cristal (D) de los polvos de ZnO.

Nombre	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	D (nm)
ZnO_1:3_6h	3.256	5.216	47.890	43
ZnO_1:3_8h	3.255	5.215	47.836	72
ZnO_1:4_6h	3.256	5.215	47.869	59
ZnO_1:4_8h	3.255	5.214	47.832	46
ZnO_1:5_6h	3.254	5.215	47.819	71
ZnO_1:5_8h	3.254	5.214	47.811	84

Variaciones en la concentración de NaOH y tiempo de reacción no generan cambios significativos en los parámetros de celda y por lo tanto en el volumen de celda, estos se encuentran cerca del tamaño de ZnO en tamaño bulk, los cuales son  $a = 3.249$  Å y  $c = 5.206$  Å. De manera contraria se puede ver que el aumento en la concentración genera un aumento en el tamaño de cristal, este mismo efecto se puede observar cuando se incrementa el tiempo de reacción.

Se realizó una comparación de las intensidades usando la metodología y ecuación 3.9 presentadas en la sección 3.2 de este trabajo. Las intensidades relativas se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10** Intensidades relativas de cada uno de los polvos de ZnO sintetizados.

Plano	Referencia	$I_a/I_o$					
		ZnO_1:3_6	ZnO_1:4_6	ZnO_1:5_6	ZnO_1:3_8	ZnO_1:4_8	ZnO_1:5_8
100	55.859	66.225	64.890	65.259	63.627	62.577	66.192
002	36.003	61.785	54.421	51.797	57.357	59.278	47.740
101	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
102	23.503	19.800	19.365	19.662	19.981	21.742	19.338
110	40.820	25.976	27.259	28.468	26.379	28.627	27.632
103	35.286	21.938	21.118	21.732	22.476	24.859	22.029
200	5.859	4.038	3.950	4.087	3.918	4.376	4.000
112	30.924	16.307	15.901	17.224	17.037	18.199	18.053
201	16.341	8.470	8.518	9.235	8.697	10.498	10.523

A partir de la Tabla 10 se puede observar que las intensidades relativas del plano (002) son más grandes en comparación con las de referencia lo cual indica un crecimiento preferencial a lo largo del eje c y en la dirección <0001>, lo cual resulta característico de las estructuras de ZnO con forma de barras de acuerdo con [125,129], esto concuerda con las imágenes mostradas de SEM donde se pueden observar estructuras con dicha forma.

De entre todas las estructuras sintetizadas para este trabajo se seleccionaron las estructuras obtenidas bajo las condiciones de síntesis usadas para la muestra ZnO\_1:5\_6, ya que son las que muestran el menor diámetro aproximándose al tamaño nanométrico, por lo cual se da por hecho que son las que tendrán la mayor área superficial.

## Referencias

- [1] J. Yang, A. Sudik, D.J. Siegel, High capacity hydrogen storage materials : attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, *Chem. Soc.*, 39, (2010), 656–675.
- [2] D.L. Trimm, On-board hydrogen generation for fuel cell-powered vehicles : the use of methanol and propane, *Top. in Catal.*, 22, (2003), 359–367.
- [3] T.J. Schmidt, U.A. Paulus, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions, *J. Elect. Chem.*, 508, (2001), 41–47.
- [4] Y. Zhao, Y. Huang, P. Gao, H. Chen, S. Gonzalez-cortes, T. Xiao, Hydrogen from bottle-the magic of Pt catalysts for methanol reforming instantly start-up from cold weather, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 41, (2016), 10719–10726.
- [5] A.F. Ghenciu, Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 6, (2002), 389–399.
- [6] G. Mondragón-galicia, D.M. Anaya, *Contrib. del Inst. Nac. Investig. Nucl. Al Av. la Cienc. y la Tecnol. En México, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*, (2010), 253–266.
- [7] S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J.M. Sousa, A. Mendes, Catalysts for methanol steam reforming-A review, *Appl. Catal. B Environ.*, 99, (2010), 43–57.
- [8] T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takaki, K. Takehira, Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol, *Appl. Catal. A Gen.*, 263, (2004), 249–253.
- [9] C.Z. Yao, L.C. Wang, Y.M. Liu, G.S. Wu, Y. Cao, W.L. Dai, H.Y. He, K.N. Fan, Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal. A Gen.*, 297, (2006), 151–158.
- [10] T. Valdés-Solís, G. Marbán, A.B. Fuertes, Nanosized catalysts for the production of hydrogen by methanol steam reforming, *Catal. Today.*, 116 (2006), 354–360.
- [11] N. Takezawa, N. Iwasa, Steam Reforming and Dehydrogenation of Methanol: Difference in the Catalytic Functions of Copper and Group VIII Metals, *Catal. Today.*, 36, (1997), 45–56.
- [12] J.R.H. Ross, *Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications*, Elsevier, (2012), 1-15.
- [13] J.B. Robertson, The Early History of Catalysis, *Platin. Met. Rev.*, 19, (1975), 64–69.
- [14] U. de Valencia, *Química Física III*, (2013), 1–55.

- [15] H. Knözinger, K. Kochloefl, Heterogeneous catalysis and solid catalysts, Ullmann's Encycl. Ind. Chem., 1, (2009), 2–110.
- [16] R. Chang, Quimica General 7ª Edición, (2002), 543-550.
- [17] G.W. Castellan, Fisicoquímica 2ª Edición, (1987), 877-885.
- [18] M. Misono, Heterogeneous catalysis of mixed oxides, Elsevier B.V., 176 (2013), 1-23.
- [19] J.F. Izquierdo, Cinética de las reacciones químicas, Edicions Universitat de Barcelona, (2004), 149-155.
- [20] S. Takenaka, H. Ogihara, I. Yamanaka, K. Otsuka, Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: Effects of the supports on the catalytic lifetime, Appl. Catal. A Gen., 217, (2001), 101–110.
- [21] B.L.M. Rivera, Síntesis y Caracterización de Catalizadores Pt-Ge Soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efecto de la Adición de Cerio y Lantano al Soporte, (2010), 1–85.
- [22] G.C.B. Vladimir Ponc, Preparation and characterization of metal and alloy catalysts, Stud. Surf. Sci. Catal., (1995), 299–391.
- [23] V. Krstic, Catalizadores RH-soportado y su aplicación en la hidrogenación Crotonaldehído, Universidad de Cantabria, (2005), 116–165.
- [24] L.M.C. Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea, Universidad Nacional de Colombia, (2002), 172-198.
- [25] I. Union, O.F. Pure, A. Chemistry, Manual of methods and procedures for catalyst characterization, Technical Report, 67, (1995), 1257–1306.
- [26] P.G.P.J. Eds. G. Poncelet, Preparation of catalysts III scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts, Stud. Surf. Sci. Catal., 16, (1983), 35-46.
- [27] S.A.J. Lam, J.C. Fierro-gonzalez, Síntesis y Caracterización de Catalizadores de Complejos y Nanopartículas de Metales de Transición Soportados: Ventajas de la Simplicidad Estructural, Instituto Tecnológico de Celaya, 1–7.
- [28] N.S. Distribution, D. Segets, J. Gradl, R.K. Taylor, V. Vassilev, W. Peukert, Analysis of Optical Absorbance Spectra for the Determination of ZnO, ACS Nano, 3, (2009), 1703–1710.
- [29] Z.L. Wang, Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide : A New Nanomaterial Family for Nanotechnology, ACS Nano, 2, (2008), 1987–1992.
- [30] J. Wang, J. Cao, B. Fang, P. Lu, S. Deng, H. Wang, Synthesis and characterization of multipod , flower-like , and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids, Mat. Lett., 59, (2005), 1405–1408.
- [31] M. Karakız, M. Altunbas, E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Ozc, The effects of zinc nitrate , zinc acetate and zinc chloride precursors on

- investigation of structural and optical properties of ZnO thin films, *J. Alloy and Comp.*, 466, (2008), 447–450.
- [32] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.*, 98, (2005), 1-103.
- [33] B. Ludi, M. Niederberger, *Dalton Transactions*, 42, (2013), 12554-12568
- [34] S. Bhattacharyya, A. Gedanken, A template-free , sonochemical route to porous ZnO nano-disks, *Mic. Mes. Mat.*, 110, (2008), 553–559.
- [35] M. Chaari, A. Matoussi, Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets, *Phys. B Phys. Condens. Matter.*, 407, (2012), 3441–3447.
- [36] T. Jesionowski, *Zinc Oxide — From Synthesis to Application: A Review*, (2014), 2833–2881.
- [37] S. Baruah, J. Dutta, Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10, (2009), 1-18.
- [38] A. Wander, N.M. Harrison, An ab initio study of ZnO (011 $\bar{1}$ 0), *Surf. Sci.*, 457, (2000), 342-346.
- [39] S. Cho, J.W. Jang, J.S. Lee, K.H. Lee, Exposed crystal face controlled synthesis of 3D ZnO superstructures, *Langmuir.*, 26, (2010), 14255–14262.
- [40] T. Kogure, Y. Bando, Formation of ZnO nanocrystals on ZnS surfaces by electron beam irradiation, *Jap. Soc. Elec. Mic.*, 47, (2010), 135–141.
- [41] M.A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers, *App. Phys. Lett.*, 76, (2000), 550-552.
- [42] S. Kim, S. Jeong, C. Cho, S. Kim, S. Jeong, Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by annealing, *App. Phys. Lett.*, 82, (2003), 562-564.
- [43] Ü.Ö. Hadis Morkoç, *Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, (2009), 12-14.
- [44] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, R. Ramesh, Self-assembled arrays of ZnO nanoparticles and their application as varistor materials, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1572–1578.
- [45] M. Hosni, S. Farhat, N. Jouini, S.P. Cite, Effects of Annealing Temperature and Thickness of Nanoparticle ZnO Aggregate Layers on Dye-Sensitized Solar Cell, *Proc. SPIE*, 9363, 1–8.
- [46] J. Vidal, J. Clatot, L. Lombez, F. Tsin, P.P. Grand, S. Jaime, M. Paire, Electrodeposition of ZnO window layer for an all-atmospheric fabrication process of chalcogenide solar cell, *Scie. Rep.*, 5, (2014), 1–8.
- [47] Y. Hong, C.H. Kim, J. Shin, K.Y. Kim, J.S. Kim, C.S. Hwang, J.H. Lee, Highly



- selective ZnO gas sensor based on MOSFET having a horizontal floating-gate, *Sensors Actuators, B Chem.*, 232, (2016), 653–659.
- [48] D. Fu, C. Zhu, X. Zhang, C. Li, Y. Chen, Two-dimensional net-like SnO<sub>2</sub>/ZnO heteronanostructures for high-performance H<sub>2</sub>S gas sensor, *J. Mater. Chem. A.*, 4, (2016), 1390-1398.
- [49] A.S.M. Iftakhar Uddin, D.T. Phan, G.S. Chung, Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid, *Sensors Actuators, B Chem.*, 207, (2015), 362–369.
- [50] R. Pérez-Hernández, A. Gutiérrez-Martínez, A. Mayoral, F. Leonard Deepak, M.E. Fernández-García, G. Mondragón-Galicia, M. Miki, M. José-Yacamán, Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol over a Ag/ZnO One Dimensional Catalyst, *Adv. Mater. Res.*, 132, (2010), 205–219.
- [51] N.W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang, Y. Lu, Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters, *Mat. Scie. Semi. Proc.*, 2, (1999), 247-252.
- [52] E.B. Magnusson, B.H. Williams, R. Manenti, M. Nam, A. Nersisyan, M.J. Peterer, A. Ardavan, Surface acoustic wave devices on bulk ZnO crystals at low temperature, *App. Phys. Lett.*, 106, (2015), 2–5.
- [53] X. Zheng, D. Li, X. Li, J. Chen, C. Cao, J. Fang, J. Wang, Y. He, Y. Zheng, Environmental Construction of ZnO/TiO<sub>2</sub> photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties, *Applied Catal. B, Environ.*, 168, (2015), 408–415.
- [54] X. Li, Z. Hu, J. Liu, D. Li, X. Zhang, J. Chen, J. Fang, Environmental Ga doped ZnO photonic crystals with enhanced photocatalytic activity and its reaction mechanism, *Applied Catal. B, Environ.*, 195, (2016), 29–38.
- [55] C. Park, J. Lee, H. So, W. Seok, An ultrafast response grating structural ZnO photodetector with back-to-back Schottky barriers produced by hydrothermal growth, *J. Mater. Chem. C.*, 3, (2015), 2737–2743.
- [56] Y. Zhang, B. Zhang, Epitaxial growth of vertically aligned ZnO nanowires for bidirectional direct-current driven light-emitting diodes applications, *CrystEngComm.*, 17, (2015), 40–49.
- [57] J. Kettle, S. Chang, M. Horie, Fabrication and characterisation of hybrid photodiodes based on PCPDTBT – ZnO active layers, *Microelectron. Eng.*, 146, (2015), 105-108.
- [58] J.L. Pau, J. Waters, E. Rivera, S.M. Kim, S. Member, P. Kung, S. Member, Low Leakage Current ZnO Nanowire Schottky Photodiodes Built by Dielectrophoretic Contact, *IEE Elec. Dev. Lett.*, 36, (2015) 814–816.
- [59] R. a. McBride, J.M. Kelly, D.E. McCormack, Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts, *J. Mater. Chem.*, 13, (2003), 1196–1201.

- [60] M.A. Haque, S. Mahalakshmi, Effect of Triethanolamine on Zinc Oxide Nanoparticles, *Mater. Focus.*, 2, (2013), 469–474.
- [61] E. De La Rosa, S. Sepúlveda-Guzman, B. Reeja-Jayan, A. Torres, P. Salas, N. Elizondo, M.J. Yacaman, Controlling the growth and luminescence properties of well-faceted ZnO nanorods, *J. Phys. Chem. C.*, 111, (2007), 8489–8495.
- [62] Z. Li, X. Huang, J. Liu, Y. Li, X. Ji, G. Li, Growth and comparison of different morphologic ZnO nanorod arrays by a simple aqueous solution route, *Mater. Lett.* 61, (2007), 4362–4365.
- [63] B. Liu, H.C. Zeng, Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, (2003), 4430–4431.
- [64] L. Feng, J. Liu, J. She, N. Xu, S. Deng, J. Chen, Three-dimensional six-fold symmetry ZnO sub-microstructures, *J. Cryst. Growth.*, 311, (2009), 1435–1440.
- [65] J. Fan, T. Li, H. Heng, Hydrothermal growth of ZnO nanoflowers and their photocatalyst, *Bull. Mater. Sci.*, (2015).
- [66] C.X. Xu, X.W. Sun, Z.L. Dong, M.B. Yu, Self-organized nanocomb of ZnO fabricated by Au-catalyzed vapor-phase transport, 270, (2004), 498–504.
- [67] Y. Yang, J. Qi, W. Guo, Y. Gu, Y. Huang, Y. Zhang, Transverse piezoelectric field-effect transistor based on single ZnO nanobelts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, (2010), 12415–12419.
- [68] W.L. Hughes, Z.L. Wang, W.L. Hughes, Z.L. Wang, Controlled synthesis and manipulation of ZnO nanorings and nanobows, *App. Phys. Lett.*, 86, (2005) 1–4.
- [69] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys. Condensed Matter.*, 16, (2004), 829–858.
- [70] A.B. Djuriić, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications, *Prog. Quantum Electron.*, 34, (2010), 191–259.
- [71] J. Li, S. Srinivasan, G.N. He, Synthesis and luminescence properties of ZnO nanostructures produced by the sol – gel method, *J. Cryst. Growth*, 310, (2008), 599–603.
- [72] G. Lannaccone, A. Bernardi, R. Suriano, C. Bianchi, The role of sol-gel chemistry in the low-temperature formation of ZnO buffer layers for polymer solar cells with improved performance, *RSC Advances*, 6, (2016), 46915–46924.
- [73] R. Viswanathan, G. Lilly, Formation of zinc oxide-titanium dioxide composite nanoparticles in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, (2003), 5535–5540.

- [74] S. Bin Park, Y.C. Kang, Photocatalytic activity of nanometer size ZnO particles prepared by spray pyrolysis, *J. Aerosol Sci.*, 28, (1997), 473–474.
- [75] K.K. Verma, R.K. Sinha, P.P. Sahay, Structural , optical and ethanol gas-sensing properties of zinc oxide thin film prepared by spray pyrolysis technique using ultrasonic nebuliser, *IJPAP*, 51, (2013), 765–768.
- [76] Y. Ni, X. Wei, J. Hong, Y. Ye, Hydrothermal preparation and optical properties of ZnO nanorods, *Mater. Sci. Eng. B.*, 121, (2005), 42–47.
- [77] L. Wang, X. Zhang, S. Zhao, G. Zhou, Y. Zhou, J. Qi, Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c -oriented ZnO thin films without catalysts or additives, *Appl. Phys. Lett.*, 86, (2005), 86–89.
- [78] S. Faÿ, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: Temperature-induced morphological changes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 86, (2005), 385–397.
- [79] H.H.W. Physics, T. Avenue, Controlling the size and alignment of ZnO microrods using ZnO thin film templates deposited by pulsed laser ablation, *Appl. Phys. A*, 70, (2004) 1169–1173.
- [80] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, D. Xu, Morphological Control of ZnO Nanostructures by Electrodeposition, *J. Phys. Chem. B*, 28, (2005), 13519–13522.
- [81] V. Galstyan, E. Comini, A. Ponzoni, V. Sberveglieri, G. Sberveglieri, ZnO Quasi-1D Nanostructures : Synthesis , Modeling , and Properties for Applications in Conductometric Chemical Sensors, *Chemosensors*, 4, (2016), 1–21.
- [82] C. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, L. Zhang, Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution, *J. Phys. Chem. B*, 109, (2005), 19758–19765.
- [83] D.N. Montenegro, S. Agouram, C. Llorens, C. Reig, Crystal growth of ZnO micro and nanostructures by PVT on c-sapphire and amorphous quartz substrates, *Phys. Procedia.*, 8, (2010), 121–125.
- [84] Z. Zhu, T. Chen, Y. Gu, J. Warren, R.M. Osgood, Zinc Oxide Nanowires Grown by Vapor-Phase Transport Using Selected Metal Catalysts : A Comparative Study, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 4227–4234.
- [85] L. C. Tien, S. J. Pearton, D. P. Norton, F. Ren, Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition, *J. Mater. Sci.*, 43, (2008), 6925–6932.
- [86] Z.W. Liu, C.K. Ong, Synthesis and size control of ZnO nanorods by conventional pulsed-laser deposition without catalyst, *Mater. Lett.*, 61, (2007), 3329–3333.
- [87] M. Willander, O. Nur, Q.X. Zhao, L.L. Yang, M. Lorenz, Zinc oxide nanorod

based photonic devices : recent progress in growth , light emitting diodes and lasers, *Nanotechnology*, 20, (2009), 1-40.

- [88] L. Zhao, J. Lian, Y. Liu, Q. Jiang, Structural and optical properties of ZnO thin films deposited on quartz glass by pulsed laser deposition, *App. Surf. Sci.*, 252, (2006), 8451–8455.
- [89] E.C. Díaz, A.D. Moller, A. Iribarren, Electrical , structural and optical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Int. J. Phys. Sci.*, 6 (2011) 4382–4387.
- [90] L.J. Livage J, Transition metal oxide gels and colloids, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 12, (1982), 103–122.
- [91] T.K. Tseng, Y.S. Lin, Y.J. Chen, H. Chu, A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal, *Int. J. Mol. Sci.*, 11, (2010), 2336–2361.
- [92] M.G. Hernández, Sistemas luminiscentes de polvos y películas nanoestructurados de BaTiO<sub>3</sub>:Ln (Ln=Eu<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>) preparados por métodos de química suave, Instituto Politécnico Nacional, (2009), 39-65.
- [93] Larry Hench, Sol-Gel Technology, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, (2000), 1–32.
- [94] C. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (1990), 1-17 .
- [95] K. Byrappa, *Handbook of hydrothermal technology a technology for crystal growth*, William Andrew Publishing, (2001), 1-32.
- [96] M.Yoshimura, K. Byrappa, Hydrothermal processing of materials : past , present and future, *J. Mater Sci.*, 43, (2008), 2085–2103.
- [97] R. Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas : controlando forma y tamaño, *Mundo Nano*, 5, (2012), 69–81.
- [98] D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method, *Phys. B Condens. Matter.*, 403, (2008), 3713–3717.
- [99] C.H. Lu, C.H. Yeh, Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder, *Ceram. Int.*, 26, (2000), 351–357.
- [100] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, (2004), 1-14.
- [101] Ma.A. Flores González, M. Villanueva Ibañes y R. Bazzi, Preparación de nanopartículas y nanoestructuras luminiscentes de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> usando el método polioli, *Bol.Soc. Esp. Ceram.*, 48, (2009), 141-146
- [102] L. Wang, Y. Kang, X. Liu, S. Zhang, W. Huang, S. Wang, Chemical ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection, *Sensors Actuators B. Chem.*, 162, (2012), 237–243.

- [103] J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu, B. Cao, High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles, *Sensors Actuators, B Chem.*, 199, (2014), 333–339.
- [104] F. Barreras, A. Lozano, Hidrógeno. Pilas de combustibles de tipo PEM, [www.energia2012.es](http://www.energia2012.es), (2012), 1-19.
- [105] C.-J. Zhong, J. Luo, B. Fang, B.N. Wanjala, P.N. Njoki, R. Loukrakpam, J. Yin, Nanostructured catalysts in fuel cells, *Nanotechnology*, 21, (2010), 1-20.
- [106] R. Pérez, L.C. Longoria, J. Palacios, M.M. Aguila, Oxidative steam reforming of methanol for hydrogen production over Cu/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Ener. Mat.*, 3, (2008), 152–157.
- [107] D.R. Palo, R.A. Dagle, J.D. Holladay, Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production, *Chem. Rev.*, 107, (2007), 3992–4021.
- [108] J.H.B. N. Kruse, G.K. Chuah, G. Abend, D.L. Cocke, Decomposition of methanol over Rh and Ru, *Surf. Sci.*, 190, (1987), 832–841.
- [109] Y. Saitoh, S. Ohtsu, Y. Makie, T. Okada, Effect of Pd dispersion on methanol decomposition over supported Pd Catalyst, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, (1990), 108–115.
- [110] J. Wang, R.I. Masel, Methanol enhanced adsorption and decomposition stability of the methoxy intermediate on a stepped surface, 243, (1991), 199–209.
- [111] O.T. Li C, Maruyama K, Spectroscopic identification of adsorbed species derived from adsorption and decomposition of formic acid, methanol, and formaldehyde on cerium oxide, *J Catal.*, 125, (1990), 445–455.
- [112] S. Imamura, T. Higashihara, Y. Saito, H. Aritani, Decomposition of methanol on Pt-loaded ceria, *Catal. Today*, 50, (1999), 369–380.
- [113] L. Mo, X. Zheng, C.-T. Yeh, A novel CeO<sub>2</sub>/ZnO catalyst for hydrogen production from the partial oxidation of methanol, *Chemphyschem*, 6, (2005), 1470–1472.
- [114] Y. Wang, C.L. Marshall, R.A. Dagle, C. Chin, A.J. Kropf, N.M. Saraiya, Catalytic Activity and Characterization of Pd/ZnO Catalysts, University of Chicago, (2004), 1.
- [115] R. Pérez-Hernández, D. Avendaño, E. Rubio, V. Rodríguez-Lugo, Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming Over Pd/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts, *Top. Catal.*, 54, (2011), 572–578.
- [116] R. Pérez-Hernández, A. Gutiérrez-Martínez, J. Palacios, M. Vega-Hernández, V. Rodríguez-Lugo, Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, (2011), 6601–6608.
- [117] S. Xu, Z.L. Wang, One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and

- functional properties, *Nano Res.*, 4, (2011), 1013–1098.
- [118] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *J. Cryst. Growth.*, 203, (1999), 186–196.
- [119] L.N. Demianets, D. V. Kostomarov, I.P. Kuz'mina, S. V. Pushko, Mechanism of growth of ZnO single crystals from hydrothermal alkali solutions, *Crystallogr. Reports.*, 47, (2002), 86–98.
- [120] T. Wirunmongkol, N. O-Charoen, S. Pavasupree, Simple hydrothermal preparation of zinc oxide powders using thai autoclave unit, *Energy Procedia*, 34, (2013), 801–807.
- [121] H. Zhang, D. Yang, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organic-free hydrothermal process, *Nanotechnology*, 15, (2004), 622-626.
- [122] H. Hou, Y. Xiong, Y. Xie, A.Q. Li, J. Zhang, X. Tian, Structure-direct assembly of hexagonal pencil-like ZnO group whiskers, *J. Solid State Chem.*, 177, (2004), 176–180.
- [123] J. Liu, X. Huang, Y. Li, J. Duan, H. Ai, Large-scale synthesis of flower-like ZnO structures by a surfactant-free and low-temperature process, *Mater. Chem. Phys.*, 98, (2006), 523–527.
- [124] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures : growth, properties and applications, *J. Phys. Condens. Matter.*, 26, (2004), 829-858.
- [125] Z. Fang, K. Tang, G. Shen, D. Chen, Self-assembled ZnO 3D flowerlike nanostructures, *Mater. Lett.*, 60, (2006), 2530–2533.
- [126] H. Zhang, D. Yang, Y.J. Ji, X.Y. Ma, J. Xu, D.L. Que, Low temperature synthesis of flowerlike ZnO nanostructures by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal process, *J. Phys. Chem. B.*, 108, (2004), 3955–3958.
- [127] D.K. Dubey, D.N. Singh, S. Kumar, C. Nayak, P. Kumbhakar, S.N. Jha, Local structure and photocatalytic properties of sol–gel derived Mn–Li co-doped ZnO diluted magnetic semiconductor nanocrystals, *RSC Adv.*, 6, (2016), 22852–22867.
- [128] Q. Gao, Y. Dai, C. Li, L. Yang, X. Li, C. Cui, Correlation between oxygen vacancies and dopant concentration in Mn-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation technique, *J. Alloys Compd.*, 684, (2016), 669–676.
- [129] R. Wahab, S.G. Ansari, Y.S. Kim, H.K. Seo, G.S. Kim, G. Khang, H. Shin, Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers, *Mater. Res. Bull.*, 42, (2007), 1640–1648.
- [130] N. Iwasa, N. Takezawa, New supported Pd and Pt alloy catalyst for steam reforming and dehydrogenation of methanol, *Top. Catal.*, 22, (2003), 215–224.

- [131] J.F. Da Costa-Serra, R. Guil-López, A. Chica, Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, (2010), 6709–6716.
- [132] F. Ammari, J. Lamotte, R. Touroude, An emergent catalytic material: Pt/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde, *J. Catal.*, 221, (2004), 32–42.
- [133] M.H. Youn, J.G. Seo, K.M. Cho, J.C. Jung, Effect of support on hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over supported nickel catalysts, *Korean J. Chem. Eng.*, 25, (2008), 236–238.
- [134] Y. Chin, R. Dagle, J. Hu, A.C. Dohnalkova, Y. Wang, Steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalyst, *Catal. Today*, 77, (2002), 79–88.
- [135] M. Liang, W. Kang, K. Xie, Comparison of reduction behavior of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by TPR technique, *J. Nat. Gas Chem.*, 18, (2009), 110–113.
- [136] R. Pérez, G. Mondragón, A. Allende, J. Palacios, Nano-dimensional CeO<sub>2</sub> nanorods for high Ni loading catalysts: H<sub>2</sub> production by autothermal steam reforming of methanol reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, (2013), 12702–12708.
- [137] B. Mile, D. Stirling, M. A. Zammitt, A. Lovell, The location catalysts: of nickel oxide and nickel in silica-supported two forms of “NiO” and the assignment of reduction profiles, *J. Catal.*, 229, (1988), 217–229.
- [138] P. Burattin, M. Che, C. Louis, Characterization of the Ni (II) Phase Formed on Silica Upon Deposition-Precipitation, *J. Phys. Chem. B*, 101, (1997), 7060–7074.
- [139] P. Burattin, M. Che, C. Louis, Molecular Approach to the Mechanism of Deposition-Precipitation of the Ni (II) Phase on Silica, *J. Phys. Chem. B*, 102, (1998), 2722–2732.
- [140] V. Subramanian, H.S. Potdar, D.W. Jeong, J.O. Shim, Synthesis of a novel nano-sized Pt/ZnO catalyst for water gas shift reaction in medium temperature application, *Catal Lett.*, 142, (2012), 1075–1081.
- [141] H. Koga, T. Kitaoka, H. Wariishi, In situ synthesis of Cu nanocatalysts on ZnO whiskers embedded in a microstructured paper composite for autothermal hydrogen production, *Chem. Commun*, 43, (2008), 5616–5618.
- [142] L. Mo, X. Zheng, C.T. Yeh, A novel CeO<sub>2</sub>/ZnO catalysts for hydrogen production from the partial oxidation of methanol, *Chem Phys Chem*, 6, (2005) 1470-1472.
- [143] T. Takahashi, Kobayashi, On the difference in reaction pathways of steam reforming of methanol, *Chem. Lett.*, (1985), 759–762.
- [144] N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa, N. Takezawa, Steam reforming of methanol

over Pd/ZnO : Effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction, (1995), 11–13.

- [145] S. Ito, Y. Suwa, S. Kondo, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, Steam reforming of methanol over Pt–Zn alloy catalyst supported on carbon black, *Catal. Comm.*, 4, (2003), 499–503.
- [146] Z. Sio, C.Z. Sio, I.A. Fisher, A.T. Bell, A Mechanistic Study of Methanol Decomposition over Cu/SiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, 184, (1999), 357–376.
- [147] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S.J. Teichner, Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts V. Adsorption of methanol, *App. Catal. A*, 123, (1995), 89–110.
- [148] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-cabrera, Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Catal.*, 219, (2003), 389–403.
- [149] V. Palma, F. Castaldo, P. Ciambelli, Hydrogen production by low temperature reforming of bio-ethanol, *Clean Techn Environ Policy*, (2012), 973-987.