

Factores que Influyen en la Síntesis de Monocristales Milimétricos de Silicalita-1

/ MARTA NAVARRO (1,2*), ESTER MATEO (1), JOAQUÍN CORONAS (2)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza, C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)

(2) Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente e Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, C/ María de Luna 3. 50018, Zaragoza (España)

INTRODUCCIÓN.

Las zeolitas son tectosilicatos microporosos hidratados, cuya estructura contiene cavidades abiertas de dimensiones moleculares, comúnmente ocupadas por cationes intercambiables. La zeolita sintetizada en este trabajo es la silicalita-1, altamente silíceo. Su estructura es de tipo MFI y puede describirse como un sistema tridimensional, con canales sinusoidales paralelos al eje *a* (0.55 x 0.51 nm) que intersectan con canales rectos paralelos al eje *b* (0.56 x 0.53 nm). Presenta el típico hábito prismático hexagonal, con $L_c > L_a > L_b$ (donde L_i corresponde a la dimensión *a* lo largo del eje *i*).

En la síntesis hidrotermal de monocristales zeolíticos de grandes dimensiones, se siguen las estrategias recopiladas por Lethbridge et al. (2005) y Yang et al. (2006). Diversos parámetros influyen en la velocidad de nucleación y de crecimiento cristalino y condicionan, por tanto, el tamaño y la morfología final de los cristales. Algunos de estos factores son: la temperatura y el tiempo de síntesis, el volumen de gel precursor, los reactivos utilizados (HF, agente estructurante, fuente de silicio, etc.) y la relación molar del gel de síntesis.

Entre los reactivos se encuentran compuestos orgánicos que actúan como agentes directores de la estructura, cuya finalidad es favorecer el crecimiento de la estructura zeolítica alrededor de la propia molécula e influir en la velocidad de nucleación y crecimiento, pudiendo provocar cambios en el tamaño y en la morfología del cristal sintetizado (Bonilla et al., 2004). Por ello existe una estrecha relación entre el agente estructurante utilizado y la morfología de los canales de zeolita sintetizada.

La posibilidad de controlar el tamaño y la morfología de los cristales de silicalita-1 tiene especial interés en

múltiples áreas de aplicación de las zeolitas, tales como procesos de separación y catálisis (Wilkenhoner et al., 2001). Esto es debido a que el transporte de sustancias en el interior del sistema de canales depende enormemente de la morfología cristalina. La preparación de cristales zeolíticos de grandes dimensiones es fundamental, entre otras aplicaciones, para el desarrollo de dispositivos ópticos, magnéticos y electrónicos (Kadono et al. 2008).

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar los cambios en la morfología, en la calidad y en el tamaño, que sufren los cristales de silicalita-1 con la variación de diversos parámetros que influyen en la síntesis zeolítica.

METODOLOGÍA.

Como metodología de referencia para el desarrollo de las síntesis hidrotermales, se ha seguido la descrita por Shimizu y Hamada (2001). Se utilizan dos tubos de vidrio de cuarzo como fuente de silicio (Tabla 1, par.1), que se disuelven gradualmente, favoreciendo la reducción del grado de saturación de la solución y controlando, de esta forma, el aporte de nutrientes destinados al crecimiento cristalino. Los tubos se sumergen en 20 ml de una solución compuesta por HF, agua destilada y agente estructurante, con relación molar especificada en la Tabla 1, par. 1. Los procesos hidrotermales tienen lugar a 200°C durante 34 días.

Por otro lado, se han modificado algunos de los parámetros que influyen en la síntesis zeolítica, manteniendo el resto de variables constantes. En primer lugar, la relación molar del gel precursor ha sido alterada, disminuyendo en un caso la cantidad de TPAOH y añadiendo un suplemento de TPAOH a los 17 días, y en otro, además, la de HF (Tabla 1, par. 2).

Con el fin de estudiar el papel que ejerce el HF en la síntesis zeolítica, se ha eliminado como componente del gel precursor (Tabla 1, par. 3).

También se han utilizado fuentes de silicio con diferentes morfologías: láminas, esferas y tubos de distintas dimensiones (Tabla 1; par. 4). Puesto que la finalidad es observar cómo el hecho de que tengan diferente superficie específica y diferente tasa de disolución puede afectar a la cristalización, se ha empleado la misma cantidad de fuente de silicio que la de referencia (3.2 g en todos los casos).

Por otra parte, se ha aumentado la temperatura de síntesis a 220°C (Tabla 1, par. 5), se ha modificado el volumen de gel precursor realizando experimentos con 10, 13 y 16 ml de solución (Tabla 1, par. 6), y se ha variado el tiempo de síntesis en 1, 5, 10, 15 y 20 días (Tabla 1, par. 7).

Los cristales sintetizados han sido caracterizados por difracción de Rayos X de polvo y monocristal, y su morfología, tamaño y calidad han sido estudiados mediante estereomicroscopía, microscopía óptica compuesta y microscopía electrónica de barrido.

RESULTADOS.

Todas las muestras obtenidas se han caracterizado por XRD, mostrando que silicalita-1 es la única fase zeolítica presente en este trabajo.

Siguiendo la metodología de referencia se han obtenido monocristales de hasta 2.4 mm de L_c con $L_c > L_a > L_b$. Se ha constatado además su alta calidad, sin defectos, impurezas ni fracturas evidentes en la mayoría de los casos.

A continuación estos resultados han sido contrastados con los derivados de la variación de los parámetros de síntesis ya presentados:

palabras clave: Silicalita-1, Síntesis hidrotermal, Factores de cristalización.

key words: Silicalite-1, Hydrothermal synthesis, Crystallization parameters.

Parámetro	Relación molar del gel precursor	Fuente de Silicio	Tª (°C)	Volumen gel (ml)	Tiempo (días)	Resultados. Tamaño max. (mm)	Referencia
1. Metodología base	24TPAOH:38HF:1000H ₂ O	2 Tubos ²	200	20	34	Lc=2.40; La=1.72	Shimizu y Hamada (2001)
2. Relación molar	12TPAOH:38HF:1000H ₂ O	2 Tubos ²	200	20	34	Lc=0.45; La=1.20	Este trabajo
	10TPAOH:16HF:1000H ₂ O	2 Tubos ²			46	Lc=2.90; La=2.00	Mateo (2006)
3. Eliminación HF	24TPAOH:1000H ₂ O	2 Tubos ²	200	20	34	Lc=0.27; La=0.19	Este trabajo
4. Fuente de Silicio ³	24TPAOH:38HF:1000H ₂ O	23 Láminas ³	200	20	34	Lc=0.27; La=0.02	Este trabajo
		1 Esfera ⁴				Lc=1.40; La=0.54	
		1 Tubo ⁵				Lc=1.66; La=0.64	
		10 Tubos ⁶				Lc=1.56; La=0.70	
5. Temperatura	24TPAOH:38HF:1000H ₂ O	2 Tubos ²	220	20	34	Lc=0.30-1.00	Mateo (2006)
6. Volumen de gel	24TPAOH:38HF:1000H ₂ O	2 Tubos ²	200	20	10	Lc=1.20; La=0.40	Este trabajo
					13	Lc=1.26; La=0.50	
					16	Lc=0.74; La=0.39	
7. Tiempo de síntesis	24TPAOH:38HF:1000H ₂ O	2 Tubos ²	200	20	1	No cristalización	Este trabajo
					5	Lc=1.42; La=0.46	
					10	Lc=1.56; La=0.60	
					15	Lc=1.84; La=0.90	
					20	Lc=3.00; La=1.34	

Tabla 1. Parámetro, composición molar, fuente de silicio, temperatura de síntesis, volumen de gel, tiempo de síntesis, resultados obtenidos y referencias consultadas, en las síntesis hidrotermales llevadas a cabo en este trabajo. ¹Hidróxido de Tetrapropilamonio; ²Tubos: (diámetro externo × diámetro interno=10.44 × 8.00 mm; (3.2g)); ³Láminas: (diámetro × espesor=22.00 × 0.13 mm; (0.14 g)); ⁴esfera: (diámetro=12.35-15.65 mm; (2.9g)); ⁵Tubos: (diámetro externo × diámetro interno=12.18 × 10.50 mm; (3.27g)); ⁶Tubos: (diámetro externo × diámetro interno=3.61 × 1.50 mm; (0.3g)).

tamaño, debido a que la interrupción del proceso hidrotermal al adicionar un suplemento de TPAOH, favorece la nucleación frente al crecimiento. Sin embargo, presentan buena calidad y un cambio morfológico importante con $La > Lc > Lb$. Cuando disminuye, además, la cantidad de HF y el tiempo de síntesis es de 46 días, las dimensiones de los cristales obtenidos son parecidas a los de referencia, pero la calidad es menor. Esto se debe a que se reduce la efectividad del HF a la hora de disminuir la densidad de defectos en los cristales.

- Si en el gel precursor no añadimos HF, los cristales obtenidos forman agregados, la calidad es muy baja y su tamaño es mucho más pequeño. Esto demuestra la importancia del HF como agente mineralizador y supresor de la nucleación, necesario para la obtención de monocristales de grandes dimensiones y alta calidad.
- En los experimentos en los que se ha variado la morfología de la fuente de silicio, no se observan mejoras significativas en el tamaño, morfología o calidad de los cristales resultantes. Sin embargo, el tamaño de los cristales obtenidos a partir del tubo⁵ es el mayor, puesto que presenta menos área superficial que el resto de las fuentes de silicio y su disolución es más gradual, favoreciéndose la nucleación frente al crecimiento cristalino.
- Al aumentar la temperatura hasta 220°C, se produce la agregación de los cristales y la disminución de su tamaño, lo que demuestra que un

aumento de temperatura favorece la disolución frente a la cristalización.

- Cuando el volumen del gel precursor disminuye, aumenta la cantidad de fuente de Si frente a la de reactivos. Esto da como resultado la disminución de tamaño cristalino respecto al de referencia, ya que aumentan los puntos de nucleación, y a una modificación interesante del hábito cristalino con $Lc >> La > Lb$. Cuando el volumen de gel es de 13 ml, los cristales muestran una mayor calidad, comparable a la de referencia, debido a que la relación Si/reactivos es la óptima.
- Con el incremento del tiempo de síntesis se observa un aumento en la cinética de crecimiento cristalino, al darse una evolución ascendente en el tamaño de los cristales obtenidos.

CONCLUSIONES.

Los parámetros de síntesis pueden ser variados para conseguir determinados objetivos:

- Gran tamaño: se puede establecer el tiempo de síntesis en 20 días para conseguir cristales de hasta 3 mm.
- Variación morfológica: se puede variar la cantidad de TPAOH utilizada para obtener cristales con $La > Lc > Lb$. Además, se puede reducir el volumen de gel en 13 ml para conseguir cristales de alta calidad y con $Lc >> La > Lb$.
- Alta calidad: se debe utilizar un volumen de gel de 13 ml y/o la relación óptima Si/reactivos derivada.

AGRADECIMIENTOS.

Se agradece la financiación del Gobierno de Aragón (DGA PIP062/2005) y del Ministerio de Educación (MAT2007-61028 y MAT2007-29254-E).

REFERENCIAS.

- Bonilla, G., Díaz, I., Tsapatsis, M., Jeong, H.K., Lee, Y., Vlachos, D.G. (2004): Zeolite (MFI) crystal morphology control using organic structure-directing agents. *Chem. Mater.*, **16**, 5697-5705.
- Kadono, T., Tajima, M., Shiomura, T., Imawaka, N., Noda, S., Kubota, T., Okamoto, Y. (2008): Hydrothermal synthesis of giant single crystals of MFI type zeolite: Modified bulk material dissolution method. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115**, 454.
- Lethbridge, Z.A.D., Williams, J.J., Walton, R.I., Evans, K.E., Smith, C.W. (2005): Methods for the synthesis of large crystals of silicalite zeolites. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **79**, 339-352.
- Mateo, E. (2006): Nuevas estrategias para sintetizar y caracterizar zeolitas: monocristales milimétricos y membranas micrométricas, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, España.
- Shimizu, S. & Hamada, H. (2001): Synthesis of giant zeolite crystals by a bulk material dissolution technique. *Microp. Mesop. Mat.*, **48**, 39-46
- Wilkenhoner, U., Langhendries, G., van Laar, Baron, G.V., Gammon, D.W., Jacobs, P.A., Steen, E. (2001): Influence of Pore and Cry Size of Crystalline Titanosilicates on Ph Hydroxylation in Different Solvents. *J. Ca* **203**, 201-212.
- Yang, X., Albrecht, D., Caro, J. (2006): Revision of Charnell's procedure towards the synthesis of large and uniform crystals of zeolite A and X. *Microp. Mesop. Mat.*, **90**, 53-61.