

Preparación y Caracterización de Láminas Monocristalinas de Silicalita-1

/ MARTA NAVARRO-ROJAS (1, 2), BEATRIZ DIOSDADO-CABRERA (3), ESTER MATEO-GONZÁLEZ (1*), JOAQUÍN CORONAS-CERESUELA (2)

(1) Área de Cristalografía y Mineralogía. Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)

(2) Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente e Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza. C/Mariano Esquillor s/n. 50018, Zaragoza (España)

(3) Servicio de difracción de Rayos X y análisis por fluorescencia. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. C/Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son tectosilicatos, cristalinos e hidratados, cuya estructura contiene cavidades abiertas de dimensiones moleculares, comúnmente ocupadas por cationes intercambiables. Existen 201 tipos de estructuras zeolíticas sintéticas, destacando de entre ellas la Silicalita-1, una zeolita altamente silíceas y de tipo MFI que responde a la fórmula estructural: $Al_nSi_{96-n}O_{192}(H_2O)_{16}$ siendo [$n < 27$].

Como propiedad interesante, la silicalita-1 posee anisotropía bidimensional en su estructura con canales rectos y de sección circular (0,56 x 0,53 nm) a lo largo de la dirección *b*, y sinusoidales y de sección elíptica (0,55 x 0,51 nm) a lo largo de la dirección *a* (Sing & Dutta, 2003).

Estos materiales se sintetizan en condiciones de alta presión y temperatura en medio acuoso. Los distintos factores que condicionan esta síntesis hidrotermal, la temperatura, el tiempo, el tipo y forma de la fuente de silicio, etc., controlan el tamaño y la morfología de los cristales (Navarro et al., 2010). Variando estos factores pueden sintetizarse cristales de muy diversos tamaños yendo desde dimensiones manométricas a milimétricas.

Concretamente, los cristales denominados "cristales grandes", de al menos 50 µm en una dimensión, poseen interesantes aplicaciones. Los cristales zeolíticos de grandes dimensiones facilitan la medición de procesos de adsorción, difusión, reactividad, dilatación, elasticidad, catálisis, estructurales, etc., frente a cristales de tamaños inferiores.

Además son utilizados en sensores y en aplicaciones eléctricas (Lethbridge y cols, 2005, Kida y cols., 2004).

El objetivo de este trabajo, ha sido preparar láminas de silicalita-1 mediante el corte de un monocristal de grandes dimensiones. Gracias a la estructura anisotrópica de la silicalita-1, en función de la dirección de corte, cada lámina resultante poseerá unas propiedades distintas (adsorción, separación, etc.).

En el campo de los sensores de gas, una lámina de este tipo aportaría grandes ventajas. Esta distribución específica de los poros de tamaño molecular y la amplia superficie disponible sin defectos de este cristal, las hace ideales para poder incorporarlas sobre sensores másicos, tipo palanca, aportando la selectividad de la que estos sensores carecen (Pellejero y cols. 2012). Estas láminas controlarían el paso de moléculas de tamaño y afinidad química apropiada frente a otras de características distintas.

Además son interesantes en el campo de las membranas de separación/reacción. De forma convencional, los cristales microporosos se hacen crecer homogéneamente sobre un soporte, formando una capa intercrecida. Sin embargo, la eficacia de esta membrana como barrera permoselectiva dependerá de la presencia de defectos cristalinos (límites de grano procedentes de los intercrecimientos y posibles fracturas). Un monocristal podría actuar como "membrana autosoportada" (se eliminaría el problema de adherencia de los cristales) que tendría una elevada relación perímetro/área, siendo toda la superficie del cristal área

potencialmente permeable.

Otra aplicación importante sería la dispersión de las láminas monocristalinas en una matriz polimérica (altamente procesable y de bajo coste) formando una membrana de matriz mixta ("Mixed Matrix Membrane" (MMM)) (Zimmerman y cols., 1997).

Para la aplicación de estas láminas es necesaria la activación de su microporosidad. Los poros zeolíticos se encuentran ocupados por el agente estructurante en torno al cual se han formado (un compuesto orgánico). Los métodos de calcinación apropiados para cristales de grandes dimensiones de silicalita-1, fueron descritos por Mateo y cols., 2009. Estos métodos se basan en la utilización de atmósferas de calcinación y de rampas de calentamiento y enfriamiento que minimizan las tensiones (y por tanto las fracturas), generadas cuando el agente estructurante difunde a través de los poros zeolíticos.

EXPERIMENTAL

Para la síntesis hidrotermal de cristales zeolíticos de grandes dimensiones, se ha recurrido al método: "Bulk Material Dissolution Technique" (BMD) (Shimizu & Hamada, 2001). Se han utilizado para ello dos tubos de vidrio de cuarzo como fuente de silicio de 1.64 g de peso (diámetro interno x diámetro externo x altura: 8 x 10 x 26 mm). Los tubos se introducen en un autoclave revestido de teflón de 25 mL de capacidad, limpiándose previamente ambos componentes para eliminar cualquier impureza que pueda actuar como punto de nucleación. A su vez, 20 mL de gel de síntesis, cuya relación molar es:

palabras clave: Silicalita-1, Lámina monocristalina, Micromembrana

key words: Silicalite-1, Monocrystalline silicalite film, Micromembrane

24TPAOH (Hidróxido de tetrapropilamonio): 38HF (Ácido fluorhídrico): 1000H₂O, se introducen en el autoclave mediante un filtro de membrana de 0,2 µm de diámetro de poro. Este gel se somete a un proceso de síntesis de 200 °C durante 34 días. Posteriormente, los cristales son purificados con agua destilada y secados en una estufa a 60 °C.

Tras la selección de los cristales apropiados se procede a la obtención de las láminas de unas 200-400 micras de espesor. El método de corte escogido consiste en una sierra de hilo de diamante Well, modelo 3242, siendo el grosor del hilo de 250 nm. Las láminas obtenidas han sido calcinadas en presencia de una mezcla O₂/O₃ y un flujo de 20 mL/min durante 8 horas a 400 °C, con una rampa de calentamiento de 0,2 °C/min.

Se ha caracterizado la monocristalinidad de los cristales de silicalita-1 y de las láminas generadas mediante difracción de Rayos X de monocristal en un difractor Oxford Xcalibur S, utilizando radiación MoK_α (λ = 0,71073 Å). La metodología utilizada para ello fue descrita en Mateo et al., 2011.

Para comprobar la morfología, tamaño y calidad (ausencia de defectos cristalinos y fracturas) en los cristales iniciales y en las láminas, se han utilizado las siguientes técnicas: estereomicroscopía (Leica M275), microscopía óptica (Leica DIMB) y microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-6400). Esta última técnica ha sido empleada además, para estudiar el efecto que el método de corte empleado tiene sobre la superficie de la lámina. La microscopía de fluorescencia confocal (Nikon TE2000-E) se ha destinado al estudio de la profundidad y situación de las posibles fracturas en la lámina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cristales de silicalita-1 seleccionados como precursores de láminas, no muestran evidencias de fracturas o intercrecimientos mediante las técnicas de microscopía descritas.

La Fig. 1a se muestra una micrografía SEM de uno de estos cristales de silicalita-1 (dimensión a lo largo del eje c 1,1 mm). En la Fig. 1b se presenta una lámina en el plano La-Lc. Además, se puede observar como tras el corte, la

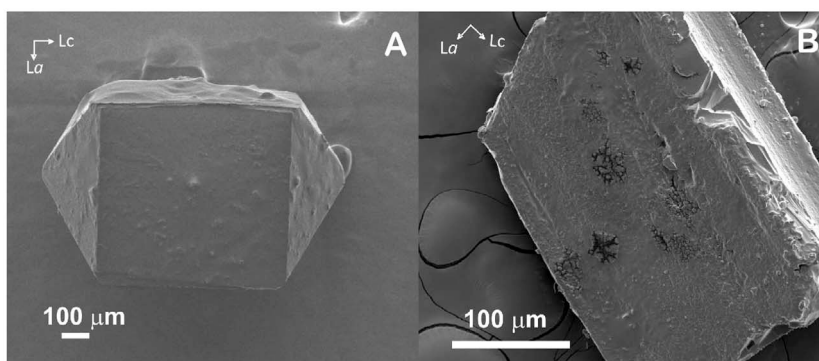


Fig. 1 a) Micrografía de SEM de un monocristal de silicalita-1; b) micrografía de SEM de la lámina subsecuente del cristal 1.a. La lámina está orientada en la dirección La-Lc.

lámina presenta la superficie levemente rugosa, pero sin grandes defectos.

Gracias a la microscopía de fluorescencia confocal se ha comprobado que sólo en el 33% de los casos las láminas se han fracturado tras el corte.

Para determinar si el método de corte amorfiza la superficie de la lámina, se ha realizado una toma de datos completa de difracción de monocristal, tanto en el cristal original como en la lámina generada. Se ha comprobado como el corte no provoca la disminución de la monocristalinidad en la lámina y en el cristal de referencia.

CONCLUSIONES

Al sintetizar cristales de silicalita-1 siguiendo la metodología de Shimizu y Hamada (2001) podemos obtener cristales de grandes dimensiones de hasta 1 mm.

Se ha demostrado que estos cristales pueden ser seccionados en laminas de pequeño espesor idóneos para las futuras aplicaciones descritas anteriormente.

Asimismo, se ha podido verificar mediante técnicas de microscopía y difracción que, estas láminas y cristales son monocristalinos y están ausentes de defectos y fracturas tanto en la superficie como en el interior.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación del Gobierno de Aragón y del Ministerio de Educación (Programa FPU: MAT2010-15870).

REFERENCIAS

- Kida, T., Kojima, K., Ohnishi, G.Q., Guan, A., Yoshida, A., (2004): Synthesis of large silicalite-1 single crystals from two different silica sources. *Ceram. Int.*, **30**, 727-732.
- 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. *Microp. Mesop. Mat.*, **79**, 339-352.
- Mateo, E., Navarro, Güell, C., Coronas, J., Santamaría, J. (2009): Eliminación del agente estructurante en monocristales zeolíticos de grandes dimensiones. *Macla* **11**, 121-122.
- Mateo, E., Navarro, M., Diosdado, B., Coronas, J. (2011): Estudio de Monocristalinidad en Cristales de Silicalita-1. *Macla* **15**, 127-128.
- Navarro, M., Mateo, E., Coronas, J. (2010): Factores que influyen en la síntesis de monocristales milimétricos de silicalita-1. *Macla* **13**, 167-168.
- Pellejero, I., Agustí, J., Urbiztondo, M., Sesé, J., Pina, M.P., Santamaría, J. (2012): Nanoporous Silicalite-only Cantilevers as Micromechanical Sensors: fabrication, resonance response and VOCs sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, doi:10.1016/j.snb.2012.01.041.
- Shimizu, S., & Hamada, H. (2001): Synthesis of giant zeolite crystals by a bulk material dissolution technique. *Microp. Mesop. Mat.*, **48**, 39-46.
- Sing, R. & Dutta, P. K. (2003): MFI: A case study of zeolite synthesis. in "Handbook of zeolite science and technology". Aurbach, S.M.; Carrado, K.A; Dutta, P.K; Marcel Dekker eds., Inc., Nueva York, 21-63.
- Zimmerman, C.M., Singh, A., Koros. W.J., (1997): Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science* **137**, 145-154.