

Síntesis de Zeolitas Mediante Ablación Láser

/ MARTA NAVARRO ROJAS (1,2*), ÁLVARO MAYORAL GARCÍA (3), ESTER MATEO GONZÁLEZ (1), RUTH LAHOZ ESPINOSA (4), GERMÁN DE LA FUENTE LEIS (4), JOAQUÍN CORONAS CERESUELA (2)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza (España)

(2) Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente e Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza. 50018 Zaragoza (España)

(3) Laboratorio de Microscopías Avanzadas. Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza. 50018 Zaragoza (España)

(4) Departamento de Ciencia de los Materiales de Aragón. CSIC - Universidad de Zaragoza. 50018 Zaragoza (España)

INTRODUCCIÓN.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que presentan una estructura microporosa regular, formada por cavidades abiertas de dimensiones moleculares comúnmente ocupadas por cationes intercambiables. Este hecho confiere a las zeolitas unas propiedades catalíticas, de adsorción y de intercambio iónico, de gran proyección tanto en la industria química como en aplicaciones en el campo de las membranas, los microsistemas y en el suministro controlado de fármacos. En este tipo de aplicaciones la morfología, el tamaño de partícula y su distribución es un aspecto clave (Coronas, 2010).

Sin embargo, la comprensión de los procesos de nucleación y crecimiento cristalino sigue siendo una tarea pendiente (Tosheva et al., 2005). La silicalita-1, zeolita altamente sílicea y con estructura de tipo MFI, se ha aplicado en multitud de trabajos como modelo de estudio. En ellos se han caracterizado nanopartículas subcoloidales o precursoras que pueden ser consideradas embriones estables o prenúcleos, y que han sido identificadas por medio de técnicas como la resonancia magnética nuclear (NMR), la microscopía de transmisión electrónica (TEM) y la dispersión dinámica de la luz (DLS y SAXS) (Davis et al., 2006).

La ablación láser se utiliza actualmente en la síntesis de una gran variedad de nanopartículas inorgánicas (Taransko et al., 2010), como técnica de caracterización zeolítica (Tokay et al., 2009), como método de siembra para la preparación de membranas orientadas de zeolita (Pisklak et al., 2005), así como para la obtención de nanopartículas de zeolita LTA mediante la fracturación inducida de microcristales (Nichols et al., 2006). Recientemente, Au ha sido incorporado

a la zeolita L mediante ablación láser y un proceso de inclusión (Hashimoto et al., 2008). Además el láser ha sido utilizado para realizar perforaciones en acero inoxidable, aplicadas en la síntesis de micromembranas de silicalita-1 (Mateo et al., 2008).

En este trabajo se ha estudiado la interacción del láser con una disolución precursora zeolítica, con el objetivo de analizar los posibles efectos del láser en términos de nucleación y crecimiento cristalino. Es un estudio pionero, ya que hasta ahora, la ablación láser de un líquido no había sido utilizada como método para controlar el tamaño cristalino.

EXPERIMENTAL.

El gel de síntesis utilizado se compone de un agente estructurante: hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), de una fuente de silicio: tetraetilortosilicato (TEOS) y de agua destilada como disolvente. La disolución precursora presenta la siguiente relación molar: 0,3 TPAOH (1.41 g): 1 TEOS (2.05 g): 150 H₂O (16.54 g). Tras mezclar los componentes, el gel se agita durante 4 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se seleccionan 3 muestras de 3,5 mL cada una, se introducen en una cubeta de cuarzo y se irradian sus superficies, barriéndolas con un láser de Nd-YAG, que opera a una longitud de onda de 1064 nm, durante 0.25 horas, 1 hora y 4 horas,

respectivamente. Además, una muestra sin irradiar (blanco) se ha utilizado para comparar los resultados. Tras el proceso de ablación, la disolución permanece transparente y se evapora parcialmente (3.7, 11, y 32 %, para 0.25, 1, y 4 h, respectivamente). A continuación, cada disolución se somete a síntesis hidrotermal a una temperatura de 180 °C durante 24 horas.

Previo a la síntesis hidrotermal, las muestras de gel que han sido sometidas a irradiación son caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un FEI-TECNAI que opera a 300 kV y cuya resolución es de 1.9 nm, y un FEI TITAN-Cube, equipado con un corrector de aberración esférica, que opera a 300 kV, y presenta una resolución inferior a 1 Å.

Los cristales de silicalita-1 obtenidos tras la síntesis hidrotermal, han sido caracterizados mediante difracción de Rayos X de polvo (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Las muestras de gel se han analizado mediante HRTEM, observándose la presencia de partículas cristalinas de cristobalita, que en algunos casos forman dominios de 15-20 nm. Se observa además, como el tamaño de partícula disminuye conforme aumenta el tiempo de irradiación desde los 9.5 (±

Tiempo Irradiación (h)	Mediana (µm)	1ª Moda (µm)	1ª STD	2ª Moda (µm)	2ª STD	Tamaño min/max (µm)
0	3.600	3.009	0.522	4.604	0.562	1.730 / 9.620
0.25	2.590	2.591	0.438	-	-	1.200 / 5.470
1	1.160	1.020	0.300	-	-	0.585 / 3.564
4	0.583	0.583	0.040	-	-	0.477 / 0.688

Tabla 1. Mediana, moda, desviación estándar y tamaño máximo y mínimo de la muestra si irradiar y de las irradiadas durante 0.25, 1 y 4 horas, respectivamente.

palabras clave: Ablación láser, Síntesis zeolítica, Control de tamaño.

key words: Laser ablation, Zeolite synthesis, Size control.

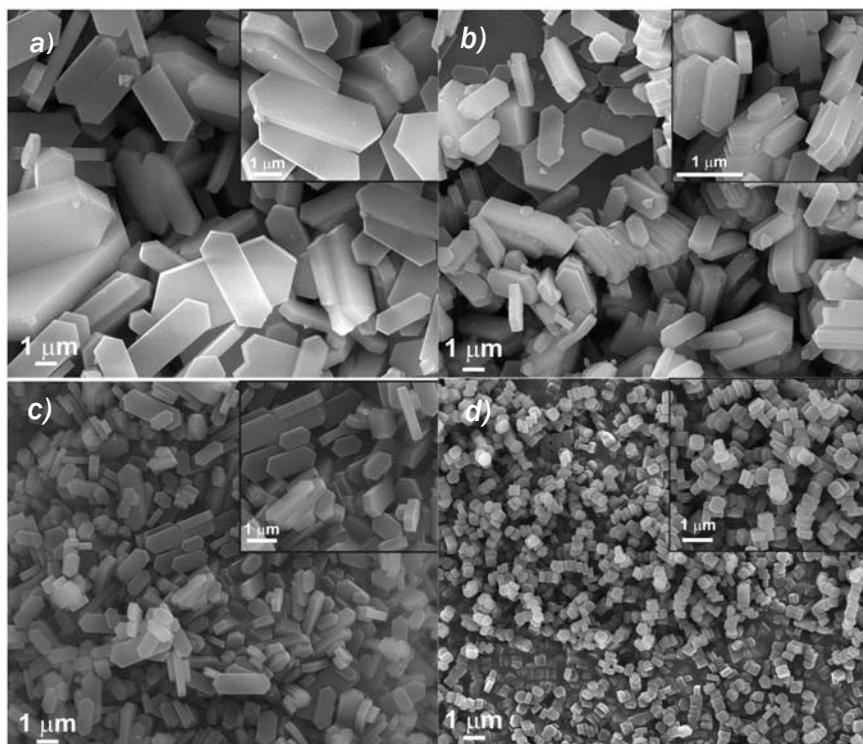


fig 1. Imágenes SEM de los cristales de silicalita-1 obtenidos tras la irradiación de la disolución precursora durante: a) 0 h, b) 0.25 h, c) 1 h y d) 4 h.

3.7) nm de la muestra sin irradiar, hasta los 6.9 (± 2.2) y los 5.0 (± 1.1) nm de las muestras irradiadas durante 1 y 4 horas respectivamente. Estas características demuestran la influencia directa que ejerce la irradiación del láser en los procesos de nucleación que tienen lugar en el gel precursor, con la generación de pequeñas partículas cristalinas de cristobalita.

Por otro lado, se ha determinado mediante DRX que los cristales sintetizados corresponden a silicalita-1. Se ha realizado un estudio granulométrico (Tabla 1) de los cristales, detectándose una disminución en el tamaño con el aumento del tiempo de irradiación, desde la muestra sin irradiar (mediana: 3,6 μm) a la muestra irradiada durante 4 horas (mediana: 0,583 μm). Además, se observa la gran reproducibilidad de los experimentos en términos de tamaño y morfología, puesto que se han obtenido los mismos datos en síntesis distintas desarrolladas bajo las mismas condiciones de síntesis. Asimismo, se observa como el tamaño de los cristales de la muestra sin irradiar presenta una distribución bimodal, mientras que la distribución de tamaño del resto de muestras es unimodal. Igualmente, la desviación estándar de los datos de distribución de tamaños

disminuye al aumentar el tiempo de irradiación. Estos hechos se relacionan con la homogeneización en el tamaño cristalino que se ha producido conforme aumenta el tiempo de irradiación. Los resultados corroboran como la interacción entre el láser y el gel precursor ha favorecido la nucleación frente al crecimiento cristalino, dando lugar a mayor número de cristales y de menor tamaño.

Por otra parte, imágenes de SEM (Fig. 1) constatan la existencia de un cambio morfológico entre las muestras sin irradiar ($L_c > L_a > L_b$; siendo L_i la dimensión a lo largo del eje i) (Fig. 1a) y las irradiadas ($L_c > L_a \approx L_b$) (Fig. 1b, c, d), puesto que al aumentar el tamaño, los cristales de silicalita-1 tienden a desarrollar su hábito característico en forma de ataúd.

CONCLUSIONES.

Los resultados anteriores ilustran la aplicación potencial del láser en el control de la nucleación de la silicalita-1. La irradiación del láser de Nd-YAG sobre la disolución precursora favorece la formación de nanopartículas de cristobalita, que posteriormente, y al ser sometidas a síntesis hidrotérmica, evolucionan a cristales zeolíticos.

También se ha demostrado como la ablación láser aumenta de forma considerable la reproducibilidad de los experimentos y como el tiempo de irradiación influye en el tamaño y la morfología de partícula final. Concretamente, el tamaño cristalino disminuye de forma reproducible conforme aumenta el tiempo de irradiación. Asimismo, la irradiación láser aumenta la homogeneidad de la distribución del tamaño cristalino.

AGRADECIMIENTOS.

Se agradece la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2007-29254-E, MAT2007-61028) y del Gobierno de Aragón.

REFERENCIAS.

- Coronas, J. (2010): Present and future synthesis challenges for zeolites. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 236–242.
- Davis, T. M., Drews, T. O., Ramanan, H., He, C., Dong, J. S., Schnablegger, H., Katsoulakis, M. A., Kokkoti, E., McCormick, A. V., Penn R. L. Y Tsapatsis, M. (2006): Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals. *Nat. Mater.*, **5**, 400.
- Hashimoto, S., Uwada, T., Masuhara H. y Asahi, T. (2008): Fabrication of Gold Nanoparticle-Doped Zeolite L Crystals and Characterization by Optical Microscopy: Laser Ablation- and Crystallization Inclusion-Based Approach. *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 15089.
- Nichols, W. T., Kodaira, T., Sasaki, Y., Shimizu, Y., Sasaki T., y Koshizaki, N. (2006): Zeolite LTA nanoparticles prepared by laser induced fracture of zeolite microcrystals. *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 83.
- Mateo, E., Lahoz, R., de la Fuente, G. F., Paniagua, A., Coronas J. y Santamaría, J. (2008): Preparation and application of silicalite-1 micromembranes on laser-perforated stainless steel sheets. *J. Membr. Sci.*, **316**, 594.
- Pisklak, T. J. y Balkus, K. J. (2005): Preparation and characterization of UTD-12/ZSM-48 thin films via pulsed-laser deposition. *Microporous Mesoporous Mater.*, **81**, 125.
- Tarasenko, N. V. y Butsen, A. V. (2010): Laser synthesis and modification of composite nanoparticles in liquids. *Quantum Electron.*, **40**, 986.
- Tokay, B., Somer, M., Erdem-Senatalar, A., Schüth, F., Thompson, R.W. (2009): Nanoparticle silicalite-1 crystallization from clear solutions: Nucleation. *Microporous Mesoporous Mater.*, **118**(1-3): 143-151.
- Tosheva, L. y Valtchev, V. P. (2005): Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications. *Chem. Mater.*, **17**, 2494.