



Comparación de las propiedades eléctricas de zeolitas LTA y MFI

Fabian N. Murrieta-Rico¹, Joel Antúnez-García², Rosario I. Yocupicio-Gaxiola³,
Armando Reyes-Serrato², Vitalii Petranovskii²

¹Universidad Politécnica de Baja California, Ingeniería Mecatrónica.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología.

³Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico Superior de Guasave

* fnmurrieta@upbc.edu.mx

Resumen

Las zeolitas son materiales porosos cristalinos que se pueden encontrar en la naturaleza u obtener en el laboratorio. A la fecha, se conocen más de 245 tipos diferentes de zeolitas, cada una de las cuales tiene un determinado sistema individual de poros que tienen tamaños y formas bien definidos, los cuales están conectados por canales, asimismo, la estructura de estos materiales les proporciona una gran área superficial. Es por lo que las aplicaciones tecnológicas de las zeolitas son variadas, incluyendo ablandamiento de agua, tratamiento de aguas residuales, uso en fertilizantes, construcción de sensores, etc. Es por esto, por lo que entender las propiedades eléctricas de las zeolitas es fundamental para explicar su comportamiento y encontrar nuevas aplicaciones. En este trabajo se caracterizan a través de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica las zeolitas con estructuras LTA y MFI. Los resultados obtenidos mostraron que cada zeolita tiene una respuesta en frecuencia específica, la cual está definida por las propiedades fisicoquímicas de cada uno de los materiales estudiados.

Palabras claves: Espectroscopía de impedancia, zeolitas, materiales porosos.

Abstract

Zeolites are crystalline porous materials that can be found in nature or obtained in the laboratory. To date, more than 245 different types of zeolites are known, each of which has a certain individual system of voids that have well-defined sizes and shapes and are connected by channels. This structure of these materials provides them with a large surface area. The technological applications of zeolites are diverse, including water softening, wastewater treatment, use in fertilizers, sensor construction, etc. This is why understanding the electrical properties of zeolites is essential to explain their behavior and find new applications. In this work, two zeolites with the LTA and MFI structures are characterized through the electrochemical impedance spectroscopy technique. The results obtained showed that each zeolite has a specific frequency response, which is defined by the physicochemical properties of each of the materials studied.

Keywords: Impedance spectroscopy, zeolites, porous materials.



1. Introducción

Las zeolitas son materiales cristalinos con poros conectados por canales internos, su composición química se basa en Si, Al y O. Las zeolitas tienen una baja densidad, lo que se puede atribuir a su espacio vacío interno. Esto conduce a una gran superficie, donde pueden tener lugar los procesos de adsorción.

Este proceso depende de la afinidad química entre el anfitrión (zeolita) y el huésped (analito), esta afinidad se puede ajustar mediante la modificación de la composición de la zeolita. A la fecha hay más de 245 tipos diferentes de zeolitas, cada uno con una distribución específica de poros, los cuales tienen tamaño y formas específicas. Estos poros están unidos por canales, lo que provoca que las zeolitas tengan una gran área superficial [1]. Entre las aplicaciones de las zeolitas se incluyen liberación controlada de fertilizantes para agricultura [2], la fabricación de soportes para catalizadores [3], el desarrollo de sensores [4], etc. Las propiedades de las zeolitas pueden ser ajustadas por la composición química de las zeolitas – esta composición puede ser alterada por la propiedad de intercambio iónico – lo que implica que las zeolitas también pueden ajustarse para aplicaciones específicas.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una poderosa herramienta para investigar las propiedades de los materiales [5]. En este sentido, la información sobre la microestructura y la interacción entre las nanopartículas puede ser estudiada a través de los procesos conductivos que toman lugar cuando se excita un material con una señal senoidal de frecuencia variable [6-8].

En este trabajo, con el objetivo de comparar las características de la respuesta eléctrica entre diferentes materiales zeolíticos, así como su dependencia de las propiedades estructurales y de composición química, las zeolitas LTA y MFI se caracterizan a través de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Como resultado se observa que cada zeolita tiene una respuesta en frecuencia específica, la cual está determinada por las propiedades fisicoquímicas de cada material.

2. Materiales y métodos

La zeolita MFI fue adquirida de Zeolite International. Mientras que la zeolita LTA fue generada de acuerdo con las instrucciones del procedimiento definido por la IZA (del inglés *International Zeolite Association*) [1]. Para la síntesis se utilizó agua desionizada, hidróxido de sodio, aluminato de sodio y metasilicato de sodio. Se mezclaron 80 ml de agua y 0.723 g de hidróxido de sodio, hasta que el NaOH fue completamente disuelto. La mezcla se dividió en dos volúmenes iguales en viales de polipropileno, a esta se le denominará la mezcla A. Posteriormente la mitad de la mezcla A fue mezclada con 8.259 g de aluminato de sodio y se mezcló en el vial cerrado hasta que se observó que las sustancias estaban completamente homogenizadas, esta es la mezcla B.

En la otra mitad de la mezcla A, se integraron 15.48 g de metasilicato de sodio. Se agitó en un vial cerrado hasta que se observó una homogenización completa. Esta es la mezcla C. Las mezclas B y C se combinaron y se agitaron hasta que el gel se homogenizó. Para la cristalización de la zeolita LTA, el gel homogenizado de la mezcla se vertió en unos los viales y se mantuvo a 99 °C en un horno durante tiempo de 3 horas. Después el vial fue retirado del horno y se dejó enfriar hasta que alcanzó una temperatura por debajo de 30 °C. Se enjuagó el contenido del vial por separado en agua desionizada y se filtró para recuperar los sólidos. Finalmente, el polvo fue secado en un horno a 100 °C durante 12 horas.



Con el objetivo de analizar los materiales a través de la espectroscopía de impedancia electroquímica, cada material fue comprimiendo, sin aglutinantes, y se formó una pastilla con espesor $l = 1 \times 10^{-3}$ m y área circular $S = 0.785 \times 10^{-6}$ m². La pastilla se colocó entre electrodos de cobre pulido, esto con el objetivo de utilizar el un condensador de placas paralelas como modelo. La muestra se conectó a un medidor LCR de precisión E4980A [3]. Posteriormente se hizo un barrido en frecuencia del cual se obtuvo la magnitud de la impedancia y la fase a valores de frecuencia de interrogación fijos.

3. Fundamentos de la espectroscopía de impedancia

La espectroscopía de impedancia electroquímica o EIS (del inglés *electrochemical impedance spectroscopy*) es una técnica de caracterización la cual tiene como principio de funcionamiento el análisis de la respuesta en frecuencia del material de interés. Del análisis de la muestra – para la cual se considera un modelo físico que representa su funcionamiento – se obtiene la magnitud de la impedancia total de la muestra $|Z_T|$ (Ω) y el ángulo de fase θ (grados de arco); ambos parámetros son función de la frecuencia de interrogación f (Hz).

La impedancia compleja de Fourier se expresa en términos de la parte real Z' e imaginaria Z'' , por lo que la impedancia total esta dada por Z_T

$$Z_T(j\omega) = Z' - jZ'', \quad (1)$$

que es la función de la frecuencia compleja $j\omega$, donde $j = \sqrt{-1}$ y $\omega = 2\pi f$. Entonces, la magnitud de la impedancia total Z_T está dada por

$$|Z_T| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}. \quad (2)$$

A partir de la magnitud de la impedancia total y el ángulo de fase, pueden obtenerse tanto la parte real Z' como la imaginaria Z'' de la impedancia. Esto, utilizando las relaciones

$$Z' = |Z_T| \cos \theta, \quad (3)$$

$$Z'' = |Z_T| \sin \theta. \quad (4)$$

Considerando un modelo de placas paralelas, donde la muestra a analizar tiene un espesor h y está entre placas paralelas circulares de área A , la conductividad total de la muestra se puede calcular por

$$\sigma_T = \frac{h}{A} 2\pi f C(T, f) D(f), \quad (5)$$

donde D es el factor de disipación de la muestra y se puede calcular como

$$D = \tan \theta. \quad (6)$$

La capacitancia C (F) y resistencia eléctrica R (Ω) de la muestra se calculan a partir del factor de disipación como

$$\frac{D}{\omega C} = R, \quad (7)$$

$$\frac{D}{\omega R} = C. \quad (8)$$

4. Resultados y discusión

Los resultados de la caracterización eléctrica son mostrados en la Fig. 1, de acuerdo con datos previamente reportados [8,9]; las muestras presentan la morfología característica, en cada caso, de la zeolita LTA y MFI. Además, difieren en el tamaño de cristalito promedio. En el caso de la zeolita MFI se



tiene que los cristalitas en promedio tienen un tamaño de 19 nm, mientras que en la zeolita LTA es de 58 nm.

En el caso de la respuesta eléctrica, se observa que se tiene una respuesta en frecuencia bien diferenciada. Esto es que, en el caso de la magnitud de la impedancia, se tiene un crecimiento mucho más marcado en el caso de la zeolita LTA en comparación con la zeolita MFI. Por otra parte, la fase mostrada en la Fig. 1b, nos presenta un comportamiento de fase que sugiere que las partes real e imaginaria de la impedancia (Ec. 1) se relacionan diferente para cada muestra. Esto puede atribuirse a características propias de cada material, como, por ejemplo, sus características cristalinas, energía de brecha prohibida, morfología o composición química. En particular, se sabe que la zeolita LTA tiene una relación $Si/Al = 1$ [1], mientras que para la zeolita MFI [8], $Si/Al \approx 60$. Entonces, aunque se tienen cristales más grandes de zeolita LTA y puede suponer una gran superficie de contacto entre los granos. Pero en el caso de la zeolita MFI, se tienen cristales más pequeños, pero con una estructura ortorrómbica y con parámetros de red más pequeños que los de la zeolita A, lo que implica que tenemos diferentes procesos eléctricos ocurriendo dentro del material, que a la vez, son definidos por la composición de cada material, y en este caso, la interacción entre los átomos de Si o Al que tienen una gran variación cuando se comparan ambos materiales. El resultado de las contribuciones de todos estos procesos se manifiesta en la magnitud de la impedancia observada en la Fig. 1a, así como en las variaciones entre los ángulos de fase mostrados en la Fig. 1b. En el caso de la conductividad iónica (Fig. 3c), se observa que a bajas frecuencias ambas zeolitas tienen una conductividad similar, pero a altas frecuencias, se observa que, aunque ambas tienen un incremento en su conductividad, la zeolita MFI es mucho más conductiva que la zeolita LTA. En particular, en frecuencias por debajo de 100 kHz, la conductividad tiene un comportamiento que es aparentemente constante, lo cual denota la conductividad de corriente directa. En este sentido por arriba de 100 kHz se observa que hay un incremento exponencial en el caso de la zeolita MFI en su conductividad total [8], y en el caso de LTA posiblemente la asíntota se observe a frecuencias más altas [10]. En ambos casos, se tiene que los materiales tienen un comportamiento en su conductividad que puede ser descrito por la ley de potencia de Jonscher [11].

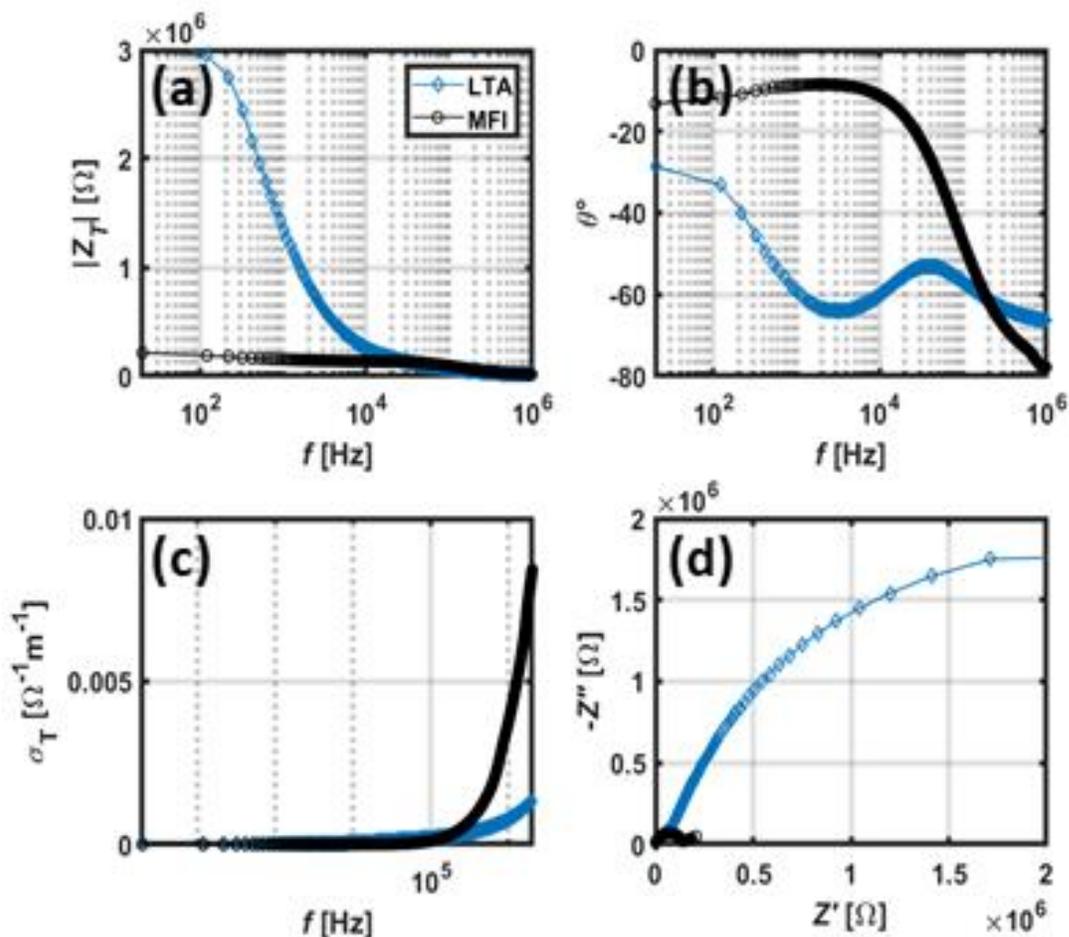


Figura 1. Resultados de caracterización eléctrica: magnitud de impedancia (a), ángulo de fase (b), conductividad total (c), diagrama de Argand (d).

Finalmente, en el caso de la Fig. 1d, donde se puede observar el diagrama de Argand, se tiene que los procesos conductivos son significativamente diferentes en ambas muestras. En particular, a bajas frecuencias se tiene un valor mayor de la parte imaginaria y real de la impedancia en la zeolita LTA. Esto se puede asociar a un tamaño de partícula mayor y a una frontera de grano con un área más grande que lo mostrado por la zeolita MFI. En particular, como se mencionó antes, la zeolita LTA tiene una razón Si/Al de 1 y al tener una estructura cristalina cúbica [1], se puede esperar que las fronteras entre cristales grandes sean extensas lo que genera una gran carga capacitiva a través de los cristales y entre ellos. En el caso de la zeolita MFI, se tiene una relación Si/Al más grande, lo que implica que se tiene un contenido diferente de Al que en la zeolita LTA. Al tener una estructura ortorrómbica, se tienen fronteras entre granos que generan un menor efecto reactivo que a través de los granos, lo que implica que se tienen diferentes mecanismos de conductividad, los cuales son mostrados en la curva del diagrama de Argand. En el caso de la zeolita LTA, la curva presentada en Fig. 1d, es similar a otros estudios donde se analizan las propiedades eléctricas de membranas de zeolita A [12], lo cual permite establecer la correspondencia entre procesos conductivos similares. Considerando la curva presentada para la zeolita MFI, también se observa que el comportamiento es similar al reportado en la literatura, en particular, a los discos de zeolita ZSM-5 reportados en la literatura cuando fueron sinterizados con N_2 [13]. En este sentido, los resultados reportados para cada zeolita muestran información similar a la encontrada en la literatura, pero a



diferencia de otros reportes, en este trabajo se tiene un aspecto clave, el cual es que para la preparación de las muestras no se utilizó ningún aglutinante. Lo que permite considerar que la respuesta eléctrica obtenida, se debe puramente al material de interés y no al efecto sinérgico de los aglutinantes reportados en la literatura.

5. Conclusiones

En este trabajo se muestran los resultados de la caracterización eléctrica mediante espectroscopia de impedancia electroquímica de las zeolitas LTA y MFI. Se observa que la dimensión de las partículas, que conforman las muestras, afecta el comportamiento eléctrico observado. Además, la composición química y la estructura cristalina de cada material determina la relación entre la parte real e imaginaria de la impedancia, lo que conduce a un comportamiento específico del factor de disipación. A partir de la medición directa de la impedancia de las muestras, se pudo observar cómo difieren los procesos conductivos en los materiales analizados y como esto se ve influenciado por la naturaleza de cada material.

6. Agradecimientos

Esta investigación fue apoyada por el proyecto de Ciencia Básica de CONACYT A1-S-33492 y DGAPA-PAPIIT IG101623.

7. Referencias

- [1] Baerlocher, C. and McCusker, L.B. (2020). Database of zeolite structures. <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [2] Hermassi, M., Valderrama, C., Font, O., Moreno, N., Querol, X., Batis, N. H., & Cortina, J. Z. (2020). Phosphate recovery from aqueous solution by K-zeolite synthesized from fly ash for subsequent valorization as slow release fertilizer. *Science of the Total Environment*, 139002.
- [3] Derakhshan-Nejad, A., Rangkooy, H. A., Cheraghi, M., & Yengejeh, R. J. (2020). Removal of ethyl benzene vapor pollutant from the air using TiO₂ nanoparticles immobilized on the ZSM-5 zeolite under UV-radiation in lab scale. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, no. 8, 1-9.
- [4] Murrieta-Rico, F. N., Mercorelli, P., Sergiyenko, O. Y., Petranovskii, V., Hernandez-Balbuena, D., & Tyrsa, V. (2015). Mathematical modelling of molecular adsorption in zeolite coated frequency domain sensors. *IFAC PapersOnLine*, 48(1), 41-46.
- [5] Wang, Shangshang, Jianbo Zhang, Oumaima Gharbi, Vincent Vivier, Ming Gao, and Mark E. Orazem. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers* 1, no. 1, 1-21.
- [6] Martínez-Rosas, M. E., H. E. Garrafa-Gálvez, O. Nava, F. N. Murrieta-Rico, M. J. Chinchillas-Chinchillas, A. Carrillo-Castillo, and P. A. Luque. (2021). Electrochemical impedance characterization of ZnO semiconductor nanoparticles biosynthesized with *Verbascum thapsus*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32, no. 8, 10510-10519.
- [7] Nava, O., F. N. Murrieta-Rico, M. E. Martínez-Rosas, M. J. Chinchillas-Chinchillas, H. E. Garrafa-Gálvez, A. R. Vilchis-Nestor, and P. A. Luque. (2020). Evaluation of electrochemical properties of zinc oxide based semiconductor nanoparticles biosynthesized with *Mentha spicata* for optoelectronic applications. *Materials Letters* 275, 128101.
- [8] Murrieta-Rico, Fabian N., Joel Antúnez-García, Rosario I. Yocupicio-Gaxiola, Jonathan Zamora, Armando Reyes-Serrato, Alexey Pestryakov, and Vitalii Petranovskii. (2022). Study of Electric and



Magnetic Properties of Iron-Modified MFI Zeolite Prepared by a Mechanochemical Method. *Materials* 15, no. 22, 7968.

[9] Murrieta-Rico, Fabian N., Vitalii Petranovskii, Joel Antúnez-García, Rosario I. Yocupicio-Gaxiola, Maxim Grishin, and Sergey Sarvadii. (2022). Analysis of the effect of crystallization time during growth on the properties of zeolite LTA film on quartz substrates. *Materials Today Proceedings* 67, 732-735.

[10] Murrieta-Rico, F. N., Petranovskii, V., Antúnez-García, J., Galvánd, D. H., Yocupicio-Gaxiola, R. I., & Lindner, L. Analysis of LTA zeolite using EIS. *Jornada de Ciencia y Tecnología Aplicada* 4(1), 230-234.

[11] Garrafa-Gálvez, H. E., Cardoza-Avendaño, L., López-Gutiérrez, R. M., Martínez-Rosas, M. E., Murrieta-Rico, F. N., & Luque, P. A. (2023). Use of Tilia extract to improve the optical and electrochemical properties of ZnO semiconductor nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(1), 14.

[12] Cai, X., Zhang, Y., Yin, L., Ding, D., Jing, W., & Gu, X. (2016). Electrochemical impedance spectroscopy for analyzing microstructure evolution of NaA zeolite membrane in acid water/ethanol solution. *Chemical Engineering Science*, 153, 1-9.

[13] Dubbe, A., Hagen, G., & Moos, R. (2006). Impedance spectroscopy of Na⁺ conducting zeolite ZSM-5. *Solid State Ionics*, 177(26-32), 2321-2323.