

Membranas zeolíticas en la industria y el medio ambiente

¿Qué es y para qué sirve el aleado mecánico?

RMN de xenón adsorbido para caracterizar carbón poroso, detección a distancia

Redes metalorgánicas:
materiales que respiran

Nanoalambres de carburo de silicio

Los primeros cien años de la superconductividad



PRESENTACIÓN

Las actividades en la ciencia de materiales no se detienen, por el contrario, se intensifican; cada vez es más frecuente que los especialistas de varias disciplinas colaboren para llegar a un objetivo en la ciencia de materiales.

Nuestra revista tampoco interrumpe su publicación, aunque en esta ocasión aparezca con un poco de retraso, por lo que expresamos una disculpa: algunas veces resulta difícil cumplir con un programa.

En este número de **Materiales Avanzados** se presentan artículos que confirman lo versátiles que pueden ser los materiales y sus aplicaciones; por ejemplo, se mencionan los usos que se les pueden dar, tanto en la industria como en el medio ambiente, a las membranas zeolíticas. En otro artículo se encuentran algunas generalidades y varias aplicaciones de las redes metalorgánicas, materiales que simulan un proceso de “respiración”. Para nuestros lectores interesados en la superconductividad, incluimos un ensayo que habla sobre la historia de este apasionante tema, a propósito de los cien años recién cumplidos del descubrimiento del fenómeno. También se incluye un artículo que describe en qué consiste el aleado mecánico y para qué se puede usar. No podía faltar un artículo sobre nanomateriales y presentamos una descripción de los nanoalambres de carburo de silicio y sus aplicaciones. Finalmente, incluimos un texto sobre materiales de carbono poroso y su caracterización mediante una técnica de “detección a distancia”.

Materiales Avanzados se elabora gracias a la participación de todos los miembros del Comité Editorial, pero también es invaluable el trabajo de nuestros revisores y amigos que nos apoyan incondicionalmente. Gracias a todos por su participación.

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

Materiales Avanzados es una revista de divulgación científica, cuyo propósito es mostrar y discutir los descubrimientos en el área de la investigación en materiales. Los artículos y las secciones recurrirán al lenguaje científico especializado, necesario para mantener el rigor del tema. El principal objetivo de la revista es el de difundir información sobre materiales entre lectores habituados a los temas de investigación.

La revista se publica en español, cada seis meses.

Elaboración de los textos

Se consideran dos tipos de secciones:

- Artículos cortos, de un máximo de 8,000 caracteres (contando espacios), que ocuparán cuatro páginas de la revista.
- Artículos largos, con un máximo de 20,000 caracteres (contando espacios) que aparecerán en diez páginas de la revista.

Siendo ésta una revista de divulgación científica, se recomienda que las fórmulas matemáticas o nomenclatura demasiado especializada se reduzcan al mínimo. El texto del manuscrito en cuestión tendrá un título y el nombre de los autores con su filiación y dirección electrónica. Podrá contener, además, un resumen, una introducción, los subtítulos necesarios de acuerdo con el tema, las conclusiones y el número necesario de referencias bibliográficas.

Entrega del texto

El texto se entregará en un archivo electrónico vía e-mail, en formato word sin sangrías ni tabuladores.

En el texto se especificará el lugar donde deberán incluirse las figuras.

La lista de los pies de figura se hará al final del texto.

Las figuras se incluirán en un archivo separado con resolución de 300 dpi y 15 cm de lado menor.

Los textos se mandarán a la siguiente dirección electrónica:

revista@iim.unam.mx

El autor responsable de recibir la correspondencia se indicará con un asterisco.

Las referencias se incluirán con el siguiente formato:

Para revistas

- Inicial del nombre y apellido de los autores, "Título del artículo", *Nombre de la revista*, **volumen** (año), página inicial y final.

Para libros

- Inicial del nombre y apellido de los autores, *Título del libro*, país o ciudad, editorial, año.

Ilustraciones

Las fotografías e ilustraciones deberán incluirse en uno de los dos formatos siguientes:

- Originales en papel fotográfico.
- Digitales, con resolución de 300 dpi y en archivos eps o tiff.

Información adicional:

Enrique Lima Muñoz

Editor responsable de *Materiales Avanzados*

Instituto de Investigaciones en Materiales,

Ciudad Universitaria, UNAM.

04510, México, D.F. México.

Tel. +52 (55) 5622 4640

lima@iim.unam.mx





Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. José Narro Robles
Rector

Dr. Eduardo Bárzana García
Secretario General

Dr. Carlos Arámburo de la Hoz
Coordinador de la Investigación Científica



Instituto de Investigaciones en Materiales

Ricardo Vera Graziano
Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

Enrique Lima Muñoz
Editor Responsable

Comité Editorial
Patricia Guadarrama
Francisco Morales Leal
Ernesto Rivera
Gabriel Torres

Producción
Editorial Terracota, S.A. de C.V.
Edición: Pilar Tapia
Diseño: Rocío Mireles
Formación: Mayra Alvarado López

Los editores autorizan la reproducción de los artículos que se publican en **Materiales Avanzados** siempre y cuando se cite la fuente.

Materiales Avanzados, Publicaciones UNAM, es una publicación semestral del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Editor Responsable: Enrique Lima Muñoz. Reserva de derechos al uso exclusivo del título ante el Instituto Nacional del Derecho de Autor de la Secretaría de Educación Pública 04-2003-041612533600-102. Certificado de licitud de título 12619, Certificado de licitud de contenido 10191, expedidos por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. ISSN 1665-7071. Impreso en **Editorial Color, S.A. de C.V., Naranja 96-bis, Santa María la Ribera, 06400, México, D.F., EC0751107320, 55-47-35-40**, Distribución Nacional e Internacional: IIM, UNAM, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, México, D.F. C.P. 04510 Tel. 5622 4602 Tiraje: 1500 ejemplares.

Agradecemos su colaboración a los fotógrafos T. Camara, M. Camarillo y B. Hope y a la pintora R.E. González Cerón.

Impreso en México

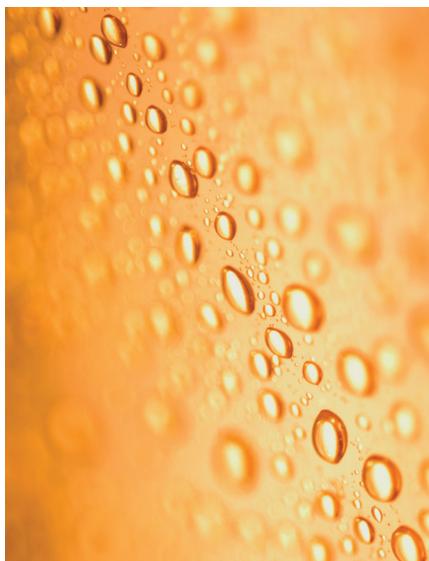
CONTENIDO

- 1 Presentación
- 2 Instrucciones para los autores
- 4 Noticias
- 8 Científicos mexicanos del siglo XX
Gabriel Torres
- 9 Membranas zeolíticas en la industria y el medio ambiente
María Guadalupe Hernández, Elizabeth Salinas Rodríguez, Sergio Gómez, José Antonio Eduardo Roa-Neri, Rosalío F. Rodríguez
- 18 ¿Qué es y para qué sirve el aleado mecánico?
Ana María Bolarín-Miró y Félix Sánchez-De Jesús
- 21 RMN de xenón adsorbido para caracterizar carbón poroso, detección a distancia
Jacques Fraissard
- 27 Redes metalorgánicas: materiales que respiran
María de Lourdes López Núñez y Sandra Loera Serna
- 35 Nanoalambres de carburo de silicio
Angélica Estrella Ramos Peña
- 43 Los primeros cien años de la superconductividad
Luis Antonio Pérez



Agua en materiales hidrofóbicos

Las propiedades del agua, un medio reactivo y esencial para la vida y muchos procesos abióticos en la Tierra, dependen críticamente de interacciones intermoleculares fuertes. Las fuertes interacciones bipolares y puentes de hidrógeno se asocian a sus enlaces polares O-H y son responsables de muchos procesos químicos supramoleculares. Para entender mejor estas interacciones bipolares, el reto es llegar a confinar pequeños clusters de H_2O en espacios nanoscópicos. En este sentido, se ha aislado una molécula de H_2O atrapándola permanentemente dentro del fullereno hidrofóbico, C_{60} . El fullereno endohedral H_2O-C_{60} se sintetizó mediante un "método de cirugía" que incluye la apertura, el llenado y el cerrado de la cavidad de carbono. El agua encarcelada no modifica las longitudes o ángulos de los enlaces en la estructura de la cavidad pero sí le confiere un momento dipolar significativo, muy cercano al del agua (2.03 D). La caracterización por RMN muestra que la molécula de agua está fuertemente apantallada y tiene libertad para girar rápidamente en el interior del fullereno. *Angewandte Chemie*, DOI: 10.1002/anie.201107379.



La fotorrespuesta intrínseca del grafeno asistida por portadores calientes

El grafeno es un material conocido desde hace mucho tiempo y consiste de una capa de grafito. Actualmente el grafeno se considera como un material del futuro, ya que presenta propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas notables, a tal grado que se tiene la perspectiva de que sustituirá al silicio en la electrónica de los semiconductores. Una de las características del grafeno consiste en que en el mismo espécimen se pueden generar regiones con portadores de carga positiva (p) y negativa (n), lo cual depende de la polaridad y diferencia del voltaje aplicado entre un electrodo base y dos electrodos colocados encima del grafeno. Esta configuración permite tener una unión p-n. Si se ilumina la interface de la unión p-n con un laser ($\lambda=850$ nm) se produce un gradiente de temperatura, lo que genera portadores de carga calientes que ayudan a la fotorrespuesta del dispositivo. Se considera que el transporte electrónico de portadores calientes es un régimen de transporte no local, que podría mejorar la eficiencia de conversión de potencia

en energía. Este tipo de dispositivos dan la pauta para la fabricación de la nueva generación de dispositivos solares termoelectrónicos. *Science*, 334 (2011), 648.

Una fuente de poder flexible

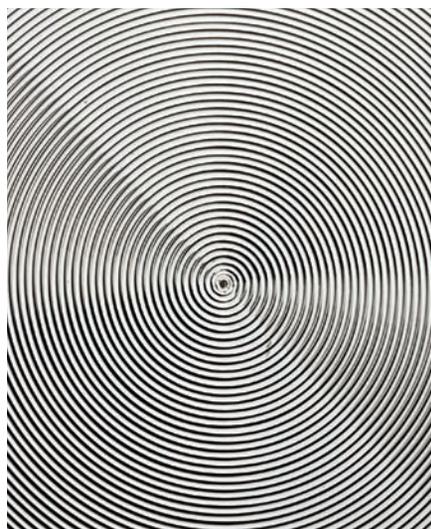
Los supercapacitores, igual que las baterías, almacenan energía. Mientras las baterías almacenan y liberan carga a través de reacciones químicas, los supercapacitores la almacenan en la superficie de sus electrodos. Los supercapacitores pueden cargarse en minutos en lugar de horas y recargarse millones de veces. Para mejorar la densidad de energía de los supercapacitores se ha reportado la activación de electrodos con materiales de área superficial muy grande, como los nanotubos de carbono y grafeno. No obstante, usar estos materiales todavía resulta muy costoso. Las nanopartículas de carbono, por otro lado, sí son baratas y fáciles de hacer. Así, se han preparado electrodos baratos y eficientes, compuestos de una película de nanopartículas de carbono depositadas y óxido de manganeso. Los supercapacitores flexibles se fabricaron en dos etapas: primero se preparó, por el método de flama, una película na-



noporosa de nanopartículas de carbono y después se depositaron nanoalambres de MnO_2 sobre las partículas de carbono. Los electrodos exhibieron muy buenas propiedades electroquímicas, con una densidad de energía de 4.8 Wh/kg a una densidad de potencia de 14 kW/kg. *ACS Nano*, DOI: 10.1021/nn2041279.

La ley de Ohm aplicable a escala atómica

La miniaturización de los dispositivos electrónicos ha tenido un desarrollo tal que las dimensiones de los dispositivos están muy cerca del límite atómico. Uno de los problemas que se presenta en la reducción del tamaño de los dispositivos es que se requiere que las líneas que los interconectan tengan una resistividad baja, así como dimensiones comparables con las del dispositivo. Obtener alambres con estas características es un reto. Se ha reportado que la fabricación de alambres de interconexión se puede realizar dopando con fósforo regiones específicas de un cristal de Si, usando litografía de barrido. Las dimensiones que se han logrado para estos alambres tienen un ancho entre 1.5-0.5 nm, espesor de una capa atómica y longitudes de 20 a 100 nm. Si se considera el diámetro electrónico determinado de la



sección transversal de la distribución de carga en el alambre, se encuentra que la resistividad del alambre es prácticamente independiente de dicho diámetro, con valor promedio de $0.3 \text{ m}\Omega\text{-cm}$, para los alambres estudiados. Un resultado adicional, que resulta sorprendente, es que el comportamiento eléctrico de estos alambres, de escala atómica, cumplen con la ley de Ohm. *Science*, 335 (2012), 64.

Patrones cristalinos inusuales ganan el Nobel de Química

Rechazado en primera instancia por parecer imposible, el descubrimiento ha cambiado las nociones básicas de la cristalografía. Una fachada ubicada en Esfahan, Irán, formada por 1453 mosaicos, exhibe patrones que son regulares pero no periódicos. El descubrimiento de un cristal (mezcla de aluminio y manganeso) cuyos átomos están empacados en un patrón que nunca se repite, hizo merecedor del Premio Nobel de Química 2011 al científico israelí Daniel Shechtman. Las estructuras cuasicristalinas, como se denominan ahora, son similares pero nunca exactamente idénticas. Este patrón fue encontrado en un azulejo islámico de 800 años de antigüedad, y fue descrito en los ensayos del matemático inglés Roger Penrose, pero se pensaba que su ocurrencia en la materia estaría prohibida. Los cuasicristales son materiales extremadamente fuertes y se encuentran en mezclas particulares de acero usadas para producir hojas de afeitar e instrumentos quirúrgicos. También son tersos como el teflón y algunas investigaciones apuntan hacia su aplicación como recubrimientos en sartenes. Dada su pobre conductividad térmica, este tipo de cristales no periódicos tienen un potencial importante como aislantes de calor en motores o dispositivos tales como diodos emisores de luz. El descubrimiento de Shechtman forzó a la comunidad cien-



tífica a cambiar la definición de cristal, de una sustancia en la cual los átomos constituyentes, moléculas o iones están empacados en un patrón tridimensional regular, ordenado y repetitivo, a una nueva que dice que un cristal es cualquier sólido con un patrón de difracción discreto. La mayoría de los estados de la materia son comportados y ordenados o totalmente desordenados, pero los cuasicristales son peculiares, porque caen entre estas dos condiciones de la materia. En 2009, a 27 años del descubrimiento, fueron encontrados por primera vez cuasicristales en la naturaleza, en una muestra mineral colectada en un río de Rusia.

Hablando de plásticos, todavía no está dicho todo...

Una nueva forma resistente podría extender las aplicaciones de los materiales poliméricos del siglo XX. Un nuevo plástico resistente, que puede ser remodelado, reparado y reciclado, abre la puerta a la manufactura de productos que serían fácilmente curados o reformados por calentamiento, lo cual resultaría muy útil en caso de productos que suelen estar expuestos a un estrés severo, como



pinturas o piezas de automóviles y veleros. Este nuevo material plástico podría incluso ser molido y reciclado en productos completamente nuevos como plástico moldeado para dispositivos electrónicos o lentes ópticos. Mediante la adición de algunos ingredientes a las resinas epóxicas tradicionales, y en presencia de polvo de una sal de zinc, investigadores del Centre National de la Recherche Scientifique, en París, encabezados por el doctor Ludwik Leibler, hicieron un material cuyos enlaces químicos continuamente se rompen y regeneran. El material resultante consiste de una red de moléculas unidas a otras vecinas en cuatro direcciones. La vecindad de estas moléculas cambia constantemente pero el número de vecinos es siempre el mismo. "Al calentar el material hasta 200 °C, el número de cambios que ocurre en unos cuantos segundos, tomaría muchos años en completarse a temperatura ambiente", afirma Leibler. Debido a la flexibilidad molecular, a altas temperaturas estos materiales se remodelan fácilmente y pueden ser tratados como madera o grandes bloques; lo más atractivo del hallazgo es que todos los ingredientes son materias primas que actualmente se usan en compositos. *Science*, 334 (2011), 965.



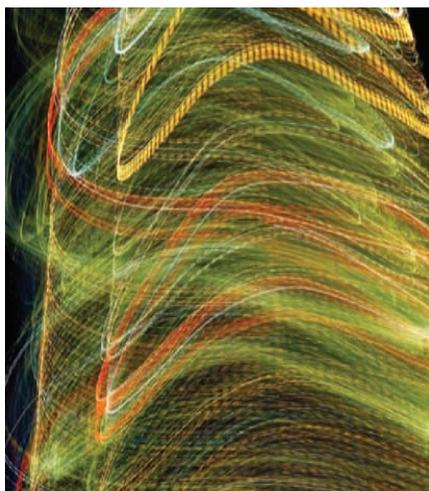
Ayudando al hidrógeno a regresar al material de almacenaje

En un estudio reciente realizado en el Pacific Northwest National Laboratory se encontró que ciertos materiales, sintetizados a base de metales abundantes y baratos, son capaces de recargar de hidrógeno un sistema de almacenamiento a base de un amino borano. Millones de dólares se han invertido en el desarrollo de vehículos eléctricos, muchos de éstos alimentados por celdas de combustible de hidrógeno, las cuales proveen ventajas desde el punto de vista ambiental; no obstante, tienen el problema de que deben recargarse. El reto consiste en recargar el hidrógeno de manera segura, rápida y económica. Una manera de hacer esto es almacenar este gas en materiales que liberan el hidrógeno que se necesita vía una simple reacción química. La pregunta fundamental es ¿cómo restituir en el material de liberación el hidrógeno gastado? Científicos del Pacific Northwest National Laboratory descubrieron ciertos complejos de cobalto y níquel que activan el hidrógeno y permiten que el combustible gastado se recicle. Estos metales no son preciosos y son económicamente posibles. Además, los complejos de

cobalto y níquel facilitan una recarga del combustible eficiente y barata. "La parte más difícil es hacer que el hidrógeno regrese al material de almacenaje; para ello se desarrolla actualmente un proceso". La estructura de los complejos involucrados y sus reacciones se muestran a continuación: primero, se realizaron cálculos teóricos de estructura electrónica usando NWChem software, para predecir la reactividad de un amplio número de complejos potenciales. Con las propiedades bien determinadas, los investigadores se enfocaron en la síntesis de un número selecto de complejos de cobalto y níquel. Luego analizaron la efectividad de estos complejos para activar el hidrógeno y transferirlo a moléculas de soporte identificadas por cómputo. El trabajo experimental confirmó que los compuestos de cobalto y níquel eran capaces de llevar a cabo el trabajo a temperaturas y presiones razonables, por lo que una vez diseñados se procedió a sintetizarlos. *Materials Science News*, enero 2012.

Láseres biológicos unicelulares

Desde su invención, hace más de cincuenta años, los sistemas láser han tenido una gran repercusión en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Los materiales utilizados para generar amplificación óptica y, consecuentemente, emisión de luz láser, se han basado en materiales artificiales específicamente diseñados para generar ganancia a frecuencias ópticas. De esta manera, es posible encontrar actualmente sistemas láser basados en líquidos como tintes sintéticos, sólidos como semiconductores y cristales con impurezas, así como gases purificados. Recientemente científicos del Centro Wellman de Fotomedicina, parte del Hospital General de Massachusetts en Estados Unidos, han logrado obtener emisión de luz láser a partir de proteínas fluo-



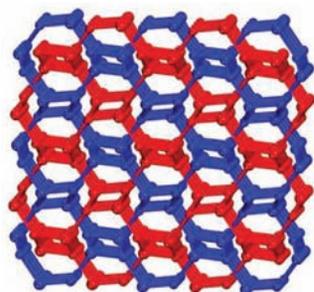
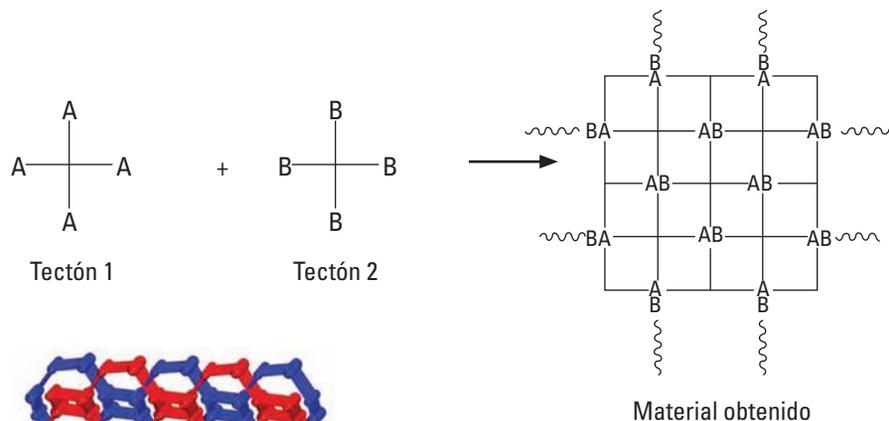
rescentes en las células, demostrando así que es posible utilizar este medio para generar ganancia óptica. Para esta primera demostración de un láser biológico se utilizó la proteína fluorescente verde, misma que se expresa en algunas células vivas. La energía suministrada a este sistema láser unicelular es pulsada con decenas de nanoJoules y con duración de algunos nanosegundos. Las células funcionan de manera efectiva como microcavidades ópticas de alto factor de calidad (Q) y producen una emisión láser con un ancho espectral angosto (menos de 0.04 nm), con alta direccionalidad y con características modales bien definidas. Además, las células permanecieron vivas aun después de emitir luz láser durante lapsos prolongados. Se espera que estos efectos sean útiles para desarrollar nuevas técnicas de monitoreo y censado intracelular, para generación de imágenes y para citometría. *Nature Photonics*, junio 2011.

La tectónica molecular para obtener materiales cristalinos nanoestructurados regiorregulares

Las redes moleculares de estructura periódica y continua en fase cristalina se forman en condiciones

de autoensamblaje entre tectones auto-complementarios o complementarios. Un tectón se define como una molécula, casi siempre orgánica, con un número variable de grupos de reconocimiento en la periferia; las redes son muy pequeñas y pueden visualizarse como hipermoléculas formadas mediante síntesis supramolecular, usando interacciones reversibles entre tectones. La tectónica molecular se basa en el fenómeno de reconocimiento molecular y su acción repetida y continua; es una estrategia relacionada con el diseño y preparación de redes moleculares en estado sólido. Existen varias estrategias para inducir este reconocimiento a fin de formar redes moleculares, ya sea basadas en interacciones de Van der Waals, puentes de hidrógeno o enlaces de coordinación, que poseen diferente conectividad y topología. Un cristal se define como un sistema compacto y periódico, en el cual todos los componentes se encuentran cerca y en contacto. Debido a su naturaleza periódica, la fase cristalina es una red 3D. No obstante, si se considera el cristal como una arquitectura supramolecular, se pueden identificar claramente interaccio-

nes intermoleculares entre las unidades que lo integran. Dichas interacciones son patrones de reconocimiento que se producen durante el proceso de cristalización. Así, al considerar los patrones de reconocimiento como nodos estructurales de la arquitectura, se puede describir la formación de redes moleculares como resultado de la formación de los nodos en 1D, 2D o 3D. En resumen, la tectónica molecular tiene como objetivo primordial el diseño de redes moleculares. La estrategia se basa en la síntesis de tectones, que son las unidades básicas de construcción que contienen grupos de reconocimiento capaces de reconocerse entre sí. Dado que la formación de redes ocurre en condiciones de autoensamblaje, sólo se pueden usar procesos reversibles para fines de reconocimiento. El uso de estos procesos reversibles permite al sistema autorrepararse, en otras palabras, el sistema compuesto de tectones complementarios encuentra su propio camino para formar la estructura más estable en condiciones dadas de temperatura, presión, concentración, disolvente, etcétera. *Acc. Chem. Res.*, 38 (2005), 313-323.



Esquema 1. Ejemplo de la formación de un material nanoestructurado regiorregular mediante tectónica molecular.

Científicos mexicanos del siglo XX

Gabriel Torres

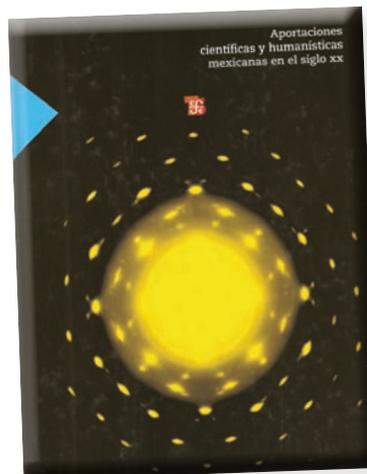
Si preguntamos a los estudiantes de nuestro país por los nombres de científicos importantes, seguramente evocarán a Newton, Galileo o Einstein. Si les preguntamos por científicos nacionales, es probable que no se les ocurra ninguno. Sin embargo, si les preguntamos por las aportaciones de músicos, artistas, pintores, literatos, escultores, poetas y deportistas, seguro mencionarán a más de uno en cada ramo.

Recientemente, con la intervención de la Academia Mexicana de Ciencias, el Conacyt y el Consejo Consultivo de Ciencias de la Presidencia de la República, se editó un mamotreto de más de mil páginas que reseña algunos de los más sobresalientes descubrimientos científicos, al igual que algunas de las aportaciones humanísticas desarrolladas a lo largo del siglo XX en México por científicos mexicanos. Están en este libro los investigadores mexicanos que han sido distinguidos con el Premio Nacional de Ciencias y Artes otorgado por el gobierno de la república, con el Premio de Investigación otorgado por la Academia Mexicana de Ciencias, con el Premio Universidad Nacional o que pertenecieran a El Colegio Nacional o fueran miembros eméritos en el nivel III del Sistema Nacional de Investigadores.

El volumen consta de más de cien aportaciones en los campos de la biología, las ciencias sociales, la tecnología, la física, la química y la astronomía. Destacan por su número las relacionadas con la medicina y las ciencias biológicas. Un rasgo distintivo es que las aportaciones mexicanas están descritas por sus propios creadores, en un lenguaje sencillo, coloquial y anecdótico, para dar a conocer al lector una visión introspectiva sobre cómo cada uno realizó la aportación o el descubrimiento considerado como el más importante de su carrera, así como el estado del arte en el momento de desarrollar su trabajo. Es sorprendente el gran número de aportaciones científicas que dio México al mundo en el siglo XX, después de un prolongado silencio científico, a pesar de las limitaciones y vicisitudes económicas por las que pasó el país en esa época. Este conjunto de ensayos, contenidos en el libro, está escrito para motivar a los jóvenes de habla hispana para que se dediquen a la investigación científica.

Algunos temas tratados en este libro son los aminoácidos, el medio interestelar y el origen de la vida, la cisticercosis cerebral, el código de la reproducción sexual, los telescopios, las tortillas y el maíz, el tejido de la túnica de los hongos, el análisis de equilibrio general de la economía mexicana, las redes sociales, los secretos del *Códice Badiano*, bacterias, sistemas vítreos, interculturalidad, diseño genómico, Teotihuacan en los siglos V y VI, colesterol, microbios, historia del arte... Entre los autores se cuentan Miguel León-Portilla, Raúl Aguilar Roblero, José Luis Martínez, Myriam Mondragón, Santiago López de Medrano, Máximo López López, Alicia Mayer, Manuel Peimbert, Alfonso Romo de Vivar... para todos los gustos y preferencias.

“Parte de la dificultad para formarse una buena idea y, en algunos casos, conocer la producción científica mexicana, radica en la natural complejidad y elevada especialización del lenguaje que utiliza el profesional de la ciencia para comunicar los productos de su labor al entorno que lo rodea” dice el Prefacio y esto ocurre porque los científicos escriben más para sus pares —quienes validan las aportaciones en su área de trabajo— que para divulgar sus investigaciones y descubrimientos; por eso este volumen resulta útil y original. Según los colaboradores, en la era del conocimiento “los científicos y humanistas estamos obligados a tender puentes reales y virtuales de comunicación y entendimiento con la sociedad mexicana”.



Octavio Paredes López y Sergio estrada Orihuela (coords.), *Aportaciones científicas y humanísticas mexicanas en el siglo XX*, México, Fondo de Cultura Económica, 2010.

Membranas zeolíticas en la industria y el medio ambiente

María Guadalupe Hernández,¹ Elizabeth Salinas-Rodríguez,^{2*} Sergio Gómez,² José Antonio Eduardo Roa-Neri,¹ Rosalío F. Rodríguez.³

¹Depto. C.B., División C.B.I., UAM-A, ²Depto. I.P.H., División C.B.I., UAM-I, ³Depto. Física Química, Instituto de Física, UNAM.

Resumen

Las membranas zeolíticas son materiales inorgánicos y cristalinos muy utilizados en procesos industriales y en estudios sobre el medio ambiente. Esto se debe a que sus propiedades físicas y químicas de adsorción, difusión preferencial y tamizado molecular permiten realizar procesos de separación de gases y separación de mezclas que se producen en reactores catalíticos de membrana y microsistemas, entre otros. Estas aplicaciones influyen tanto en la tecnología y en la economía del proceso como en el desarrollo sustentable.

Introducción

Actualmente la ciencia y la tecnología de membranas se reconocen como herramientas importantes para el desarrollo de nuevos procesos industriales que resultan necesarios para un crecimiento industrial sustentable. Por ejemplo, desde el punto de vista energético, las membranas resultan ser diez veces más eficientes —y con un impacto ambiental mínimo—, que las opciones térmicas para la desalinización de agua. Se ha estimado que la escala del mercado de las tecnologías asociadas a procesos de separación de gases con membranas será, en 2020,

cinco veces la de 2000. A pesar de que la teoría asociada con la separación de gases a través de membranas se desarrolló desde 1866, no fue sino hasta 1961 cuando se obtuvo la primera membrana anisotrópica. En 1977 se comercializó el primer proceso de separación de gases con membranas zeolíticas y en 1980 se inició la producción en serie de membranas poliméricas (e.g. acetato de celulosa, policarbonato, polisulfonas). Además, durante la década de 1980 se realizaron innovaciones importantes en la síntesis de materiales y, en consecuencia, fue posible aumentar tanto la eficiencia como la durabilidad de los sistemas basados en membranas; esto permitió que los procesos de separación por medio de membranas fueran comercialmente competitivos con las tecnologías de separación existentes hasta ese momento.¹

La elección del material con que se fabrica una membrana se basa en sus propiedades físicas y químicas, como permeabilidad, factores de separación, estructura, espesor y configuración de la membrana. En la década de 1990, se desarrollaron técnicas de preparación de zeolitas que incorporaron las características de selectividad molecular de las zeolitas en polvo y las de las membranas inorgánicas. En la actualidad la física y química



Rosa Elena González Cerón, 2011, *Danza*, Acrílico sobre masonite, 87 × 34 cm

mica de membranas zeolíticas ha alcanzado un alto grado de desarrollo que permite estudiar emulsiones y microemulsiones presentes en operaciones unitarias de diversas industrias, como los procesos de separación de gases, separación de mezclas, reactores catalíticos de membrana y microsistemas, los cuales juegan un papel importante en la nanotecnología.

Fundamentos fisicoquímicos de las membranas zeolíticas

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos, naturales o sintéticos, con estructura cristalina y relación silicio/aluminio (Si/Al) variable.² Al colocar estos minerales sobre un soporte de alúmina o aluminio se obtiene una película porosa llamada membrana zeolítica. Es en estas barreras delgadas donde se inducen procesos de transporte mediante un gradiente de concentración, de presión o de potencial químico.

Las membranas zeolíticas funcionan como tamices moleculares

Por lo tanto, la estructura y la textura de la membrana son determinantes en el diseño de sólidos porosos funcionales. Por su estructura, las membranas zeolíticas funcionan como tamices moleculares debido a que, por el tamaño de sus poros, pueden discriminar los componentes de mezclas gaseosas o líquidas.^{2,3} En particular, un control fino del tamaño de poro es relevante para aplicaciones en catálisis, procesos de separación, en su uso como mallas moleculares y como huéspedes de materiales en los que los efectos cuánticos son importantes.

A pesar de su alto costo, que puede ser entre diez y cincuenta veces mayor que el de las membranas poliméricas, las mem-



Rosa Elena González Cerón, 2011, *Sin título*, Acrílico sobre tela, 35 × 45 cm (detalle).

branas zeolíticas ofrecen numerosas ventajas debido a su estructura porosa, composición química y alta estabilidad tanto térmica como hidrotérmica. Una membrana zeolítica ideal combina las propiedades de las membranas inorgánicas, como la estabilidad térmica y la resistencia a disolventes, con una selectividad de forma. Además poseen una buena conductividad térmica, alta resistencia mecánica y resistencia ante condiciones ambientales relativamente severas.⁴ Otra de sus aplicaciones es la separación de mezclas de compuestos de diferente polaridad. En estos compuestos los pares electrónicos se comparten de manera desigual, debido a la diferente electronegatividad de los átomos que conforman una molécula. Por esta causa, la polaridad de una molécula de tres o más átomos diferentes está determinada por la polaridad de sus enlaces y también por su geometría. La polaridad afecta los puntos de ebullición, de fusión y otras propiedades físicas.

La extracción es un método comúnmente usado para la separación de mezclas de compuestos polares; se basa en el uso de disolventes con polaridad creciente que permiten separar grupos moleculares por su polaridad. La separación de estas mezclas mediante la utilización de membranas es posible debido a que la diferencia en la polaridad de los componentes hace que su permeabilidad sea diferente. De hecho esta es la tecnología que se usa para deshidratar algunos biocombustibles desde 2004. En general, el proceso de separación de mezclas con membranas puede resultar afectado debido al intercambio iónico, cuando, por ejemplo, los iones de sodio que se encuentran en la membrana zeolítica se intercambian por protones y otros iones.

Los poros de las membranas se clasifican de acuerdo con su diámetro (ϕ) como macroporos, $\phi > 50$ nm; mesoporos, $2 \text{ nm} < \phi < 50$ nm, y microporos, $\phi < 2$ nm. Los poros también se clasifican como intracristalinos (microporos), intercristalinos (mesoporos) y no zeolíticos (figura 1). Los primeros corresponden a las ventanas y cavidades formadas por arreglos silicio/oxígeno/aluminio, en donde la relación Si/Al es de gran importancia. Los intercristalinos se deben a los espacios entre cristales de zeolitas, ya que corresponden a los huecos que hay entre éstos; mientras que los poros no zeolíticos corresponden a los poros del soporte en membranas compuestas.

La primera membrana zeolítica comercial fue preparada con la zeolita A (LTA), con poros de 0.42 nm, y actualmente, debido a su propiedad hidrofílica, aún se utiliza para deshidratar bioetanol. La membrana deca-dodecasil, con poros de 0.44 nm, se utiliza para separar el dióxido de carbono del metano; la

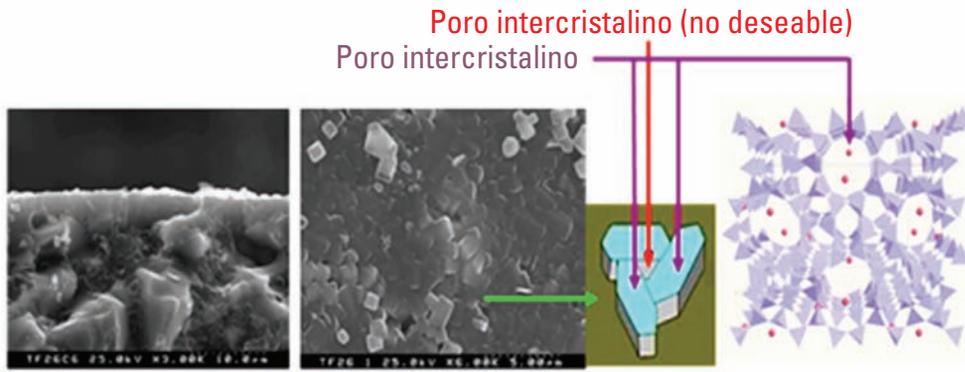


Figura 1. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las secciones transversal y superior de una membrana zeolítica preparada en un soporte tubular de alúmina porosa.⁶ Se muestran esquemáticamente los poros intracrystalinos, así como los intercrystalinos, que en general son indeseables ya que afectan la selectividad de la separación.

membrana sodalita, con poros de 0.30 nm, se utiliza para separar hidrógeno de mezclas gaseosas. Debido a su estructura, la membrana más usada a escala piloto es la silicalita (MFI), con un tamaño de poro de 0.55 nm; se utiliza para la separación de isómeros como xilenos, parafinas/olefinas, CO₂/otros gases y aromáticos/alifáticos.⁵ Con lo ya mencionado, se concluye que es posible obtener membranas con una distribución de poros específica para cada aplicación.

Actualmente, existen diferentes técnicas para la síntesis de soportes y catalizadores; entre ellas se encuentra la ruta sol-gel,⁷ que permite modificar la composición química de la capa activa de la membrana, al mezclar distintos óxidos para mejorar sus características. Existen, además, otras técnicas que permiten una alta estabilidad térmica a temperaturas mayores que 1000 °C,^{8,9} que se muestran en la figura 2.

El tamizado molecular, la adsorción y la difusión superficial de especies previamente adsorbidas, son los tres fenómenos físicos fundamentales que se presentan a través de las membra-



Rosa Elena González Cerón, 2011, *Cuando te conocí*, Acrílico sobre tela, 35 × 45 cm (detalle).

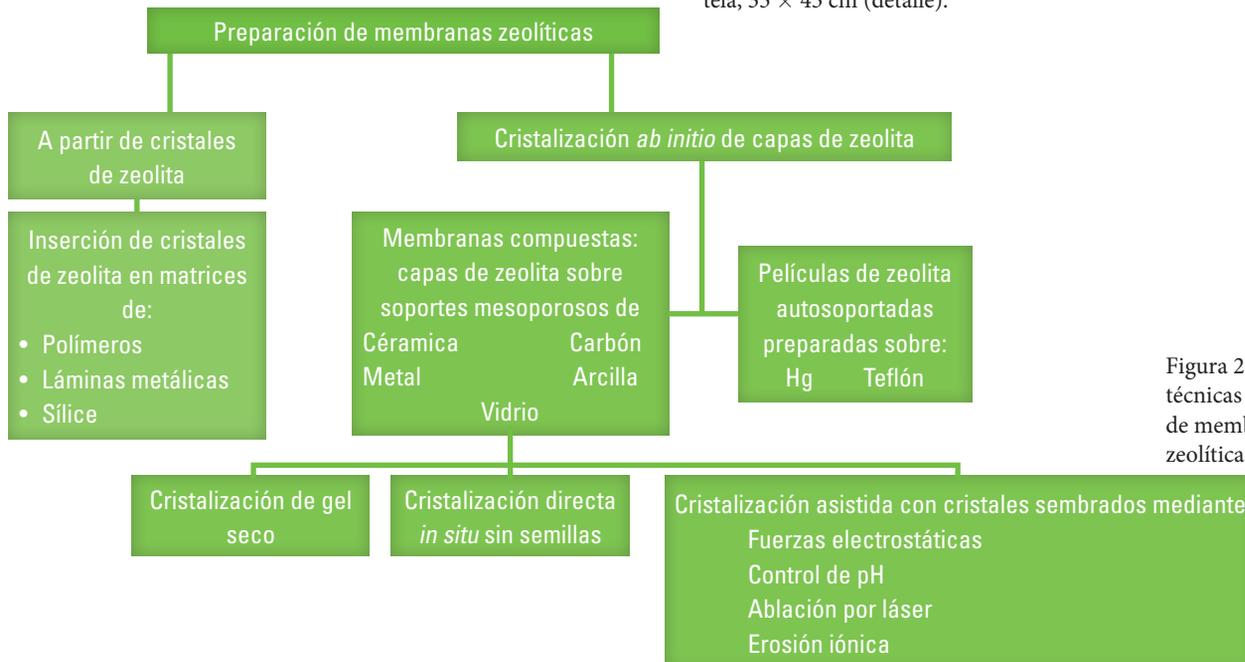


Figura 2. Nuevas técnicas de síntesis de membranas zeolíticas.⁸

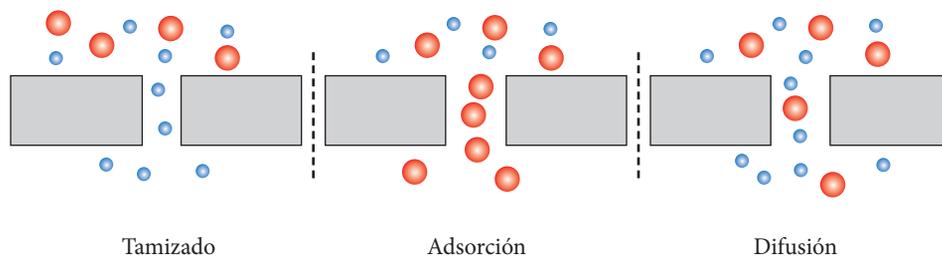


Figura 3. Fenómenos físicos fundamentales de transporte de masa en membranas.¹¹

nas (figura 3). En el proceso de difusión (figura 4) las diferentes especies interactúan con las paredes de los poros adsorbiéndose en ellas, para posteriormente difundirse a través de las ventanas y cavidades de los poros zeolíticos intracrystalinos e incluso con los no zeolíticos o intercrystalinos. Para describir el transporte molecular y la difusión de moléculas en membranas zeolíticas, es necesario recurrir a estos procesos en sólidos porosos o microporosos como las zeolitas. Desde 1940 se han realizado investigaciones para comprender el transporte molecular y la difusión de moléculas; Weisz¹⁰ señaló que la difusión en zeolitas ocurre en un régimen diferente al de Knudsen, debido a que el transporte de masa en el espacio intercrystalino de

La temperatura es importante en los procesos de permeación

las zeolitas está muy influido por las interacciones entre las moléculas que se difunden y las paredes de los canales de las zeolitas. Weisz introdujo el término de régimen configuracional para explicar que las moléculas que se difunden no pueden evitar el campo de fuerzas del cristal que las rodea; es decir, el movimiento molecular dentro de los canales de las zeolitas debe ocurrir por medio de saltos de un sitio intersticial a otro. Dichos saltos causan que la difusividad intercrystalina pueda variar hasta doce órdenes de magnitud (10^{-4} - 10^{-16} cm²/s) con energías de activación típicas de 10-15 kcal/mol.



Rosa Elena González Cerón, 2006, *Hombre cósmico*, Tinta china sobre papel reciclado, 32 × 29 cm (detalle).

Es de gran importancia conocer los efectos de temperatura, presión y composición sobre los procesos de permeación y separación de mezclas de gases, así como el efecto de campos eléctricos, para incrementar la eficiencia de separación y estudiar el intercambio de iones a través de la membrana. Para entender estos efectos, así como los mecanismos de separación en las membranas zeolíticas, se han propuesto diferentes modelos. Uno de ellos es el modelo de disolución-difusión, en el cual se considera sólo la adsorción en la superficie de la membrana y la difusión a través de ella; es importante señalar que en algunos trabajos se considera que la polarización de la concentración afecta considerablemente el flujo. Por otra parte, entre

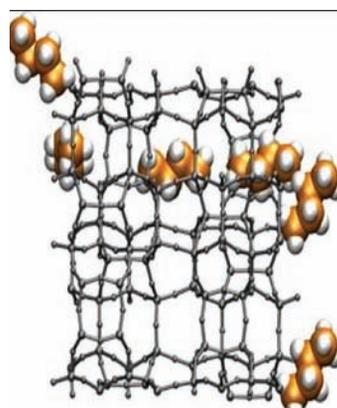
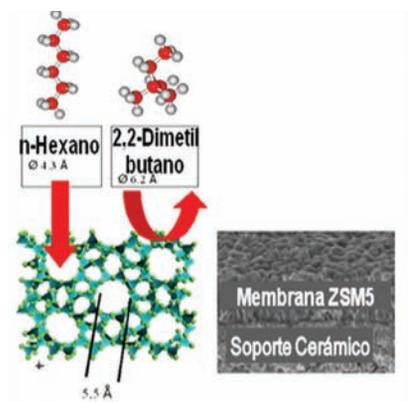


Figura 4. Ejemplos de difusión en membranas zeolíticas.¹⁶

los métodos teóricos, el enfoque más estudiado está basado en la ley de Fick, que considera que el flujo de una sustancia a través de una membrana es proporcional al gradiente del potencial químico.¹³ Otro enfoque se basa en la termodinámica de los procesos irreversibles, que constituye la base para la comprensión de la transferencia de masa.¹³ El modelo de Maxwell–Stefan, por su parte, considera que la suma de las

Las membranas zeolíticas tienen muchas aplicaciones

fuerzas impulsoras que actúan sobre un componente que se mueve a través de un medio y la fricción con ese medio se equilibran.¹⁴ Recientemente, se han realizado simulaciones basadas en dinámica molecular para modelar el proceso de separación y se han estudiado las fuerzas entre las moléculas del gas y las de la superficie de la membrana, ya que son las responsables de la separación.¹⁵

Aplicaciones

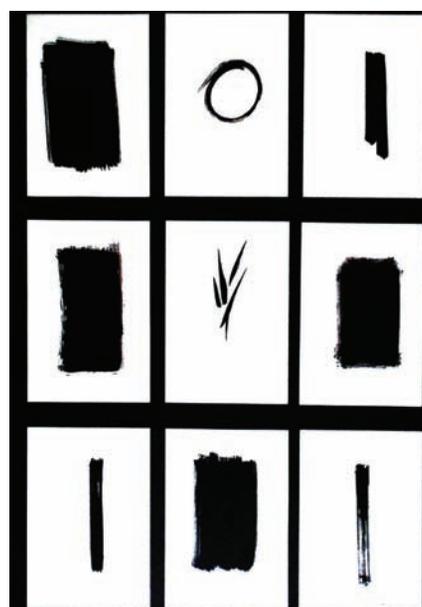
Las aplicaciones de las membranas zeolíticas son muy diversas (figura 5) y en esta sección se describen sólo algunas de ellas.

Separación de gases

La tecnología de membranas aplicada a la separación de gases ha experimentado una notable expansión en los últimos 25 años.¹⁸ Los procesos de separación con membranas incluyen permeación de gases, ultrafiltración y pervaporación, entre otros. Estas separaciones se basan en la rapidez con la que se



Rosa Elena González Cerón, 2011, *Algún día dejará de llover*, Acrílico sobre tela 35 × 45 cm, (detalle).



Rosa Elena González Cerón, 2009, *Ventanas*, Tinta china sobre papel, 38 × 51 cm (detalle).

transfieren los solutos a través de una membrana semipermeable, esto es, la rapidez de transferencia de masa. Mediante el proceso de permeación, los componentes se transfieren en forma selectiva a través de la membrana zeolítica, que compete con la destilación criogénica; sin embargo, la primera es una técnica menos costosa y menos contaminante.¹⁷ Las membranas de ultrafiltración se fabrican de modo que permitan el paso de moléculas de bajo peso molecular; este proceso compete con la extracción como método de separación para compuestos bioquímicos. La pervaporación se usa para romper azeótropos y con frecuencia se acopla con columnas de destilación.

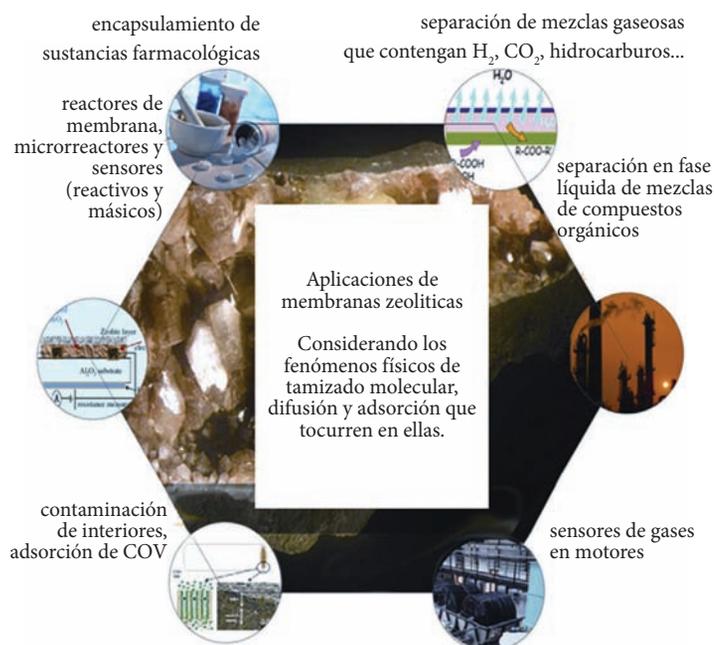


Figura 5. Aplicaciones de las membranas zeolíticas.

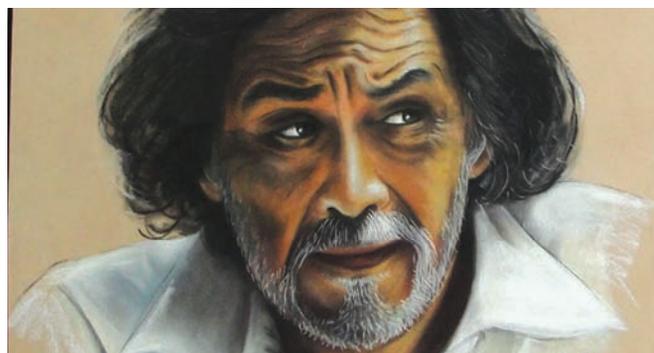
Las membranas zeolíticas se emplean en deshidratación de disolventes orgánicos, necesarios para la síntesis de productos químicos y farmacéuticos, y en la separación de disolventes que forman azeótropos con agua. Las ventajas de la separación de gases con membranas son su bajo consumo de energía y un reducido impacto ambiental, comparado con los procesos tradicionales de extracción, destilación, adsorción y criogenia.

Las ventajas de separar gases con membranas son su bajo consumo de energía y su costo reducido

Las separaciones de hidrocarburos en fase gaseosa son fundamentalmente del tipo parafina-isoparafina ($n\text{-C}_4/i\text{-C}_4$), hidrocarburos/gas natural, H_2 -hidrocarburos, C_3H_8 , H_2/CO_2 , olefina-parafina, O_2 /vapores condensables, CO_2/N_2 , O_2/N_2 y compuestos orgánicos volátiles/aire (COV/aire). Este tipo de separaciones es de gran relevancia para las refinerías y, en general, para toda la industria petroquímica. Al utilizar membranas zeolíticas en estas industrias se reducen significativamente las emisiones de CO_2 , lo cual representa un alto valor agregado para la prevención del efecto de invernadero.

Remoción de COV

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) contienen hasta doce átomos de carbono y se definen como aquellos líquidos o sólidos orgánicos cuya presión de vapor a temperatura ambiente es mayor de 0.0007 atm y cuyos puntos de ebullición están por debajo de 260 °C. El control de las emisiones de COV es importante debido a que son componentes clave en la formación de ozono y de otros oxidantes fotoquímicos. Otra de las aplicaciones de las membranas zeolíticas con alta relación Si/Al es adsorber y desorber COV, debido a su propiedad hidrofóbica. Por otra parte, estas membranas semipermeables permiten separar COV de una corriente de proceso, o bien en interiores en donde se encuentran trazas de COV. Este método ha resultado efectivo para la recuperación de COV, como hidrocarburos clorados, clorofluorocarbonos e hidrofluorocarbonos, los cuales son difíciles de separar debido a su alta volatilidad. Para el caso de COV, las membranas son eficientes a flujos volumétricos de 0.03 a 6 m^3/min y concentraciones de COV de una a mil partes por millón (ppm). En estos casos las membranas poliméricas son muy eficientes; sin embargo, en Japón se ha comercializado un proceso a gran escala con membranas zeolíticas para deshidratación por pervaporación de disolventes orgánicos, gracias a su enorme eficiencia.



Rosa Elena González Cerón, 2010, *Toledo*, Pastel sobre papel canson, 73 × 53 cm (detalle).

Contaminación de interiores

En ambientes interiores es posible eliminar polvo, bacterias y aerosoles mediante filtros convencionales; sin embargo, también existen contaminantes dispersos a nivel molecular tipo COV, que causan malos olores por humedad y hongos en alfombras. Debido a su tamaño los COV no pueden eliminarse mediante los filtros convencionales, sino que deben utilizarse membranas zeolíticas con un elevado contenido de silicio como ZSM-5 y silicalita con una relación $\text{Si}/\text{Al} \geq 10$ y $\text{Si}/\text{Al} \rightarrow \infty$, respectivamente, las cuales son altamente hidrofóbicas (figura 6). Las membranas con mayor afinidad hacia los compuestos orgánicos se utilizan para eliminar n-hexano, benceno y formaldehído, hasta 3.3, 0.03 y 0.02 $\text{g}/(\text{m}^2_{\text{membrana}} \text{h})$, respectivamente.^{19,20} Por lo tanto, la principal ventaja de utilizar membranas zeolíticas es que pueden eliminar contaminantes dispersos a escala molecular de manera continua, produciendo así una corriente concentrada en ellos (permeado) y otra purificada (retenido). Para reducir significativamente la contaminación en interiores es de gran importancia diseñar sistemas en los que las membranas zeolíticas se acoplen a los filtros convencionales.

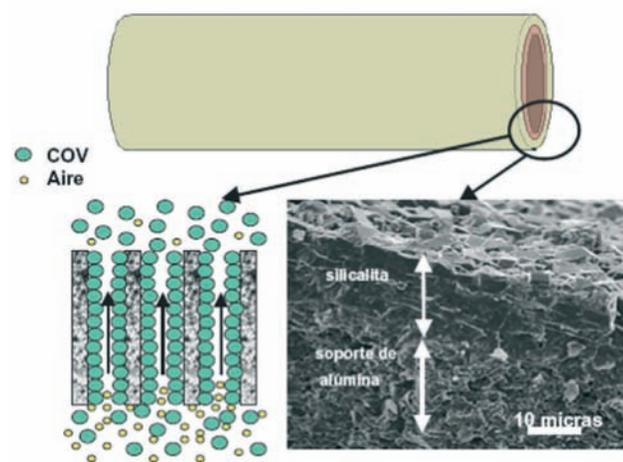


Figura 6. Esquema funcional de una membrana zeolítica y fotografía por microscopía electrónica de una capa de ZSM-5.²⁰

Sensores de gases

Los sensores preparados con membranas zeolíticas son de tipo capacitivo o piezoeléctrico. Se ha logrado un filtrado molecular eficaz con un sensor en el que se interpone una membrana zeolítica entre la atmósfera gaseosa y la superficie sensora.⁹ Además, se han aplicado recubrimientos zeolíticos a distintos tipos de sensores piezoeléctricos, acústicos y capacitivos para el desarrollo de sensores mucho más pequeños y económicos que los clásicos.

Deshidratación o deshidrogenación

Se ha desarrollado una membrana zeolítica hidrofílica que permite el paso de las moléculas de agua pero no el de hidrocarburos, cuyo tamaño de poro es de 0.42 nm.⁹ Para esto, además de las propiedades hidrofílicas de la membrana, se aprovechó la propiedad de tamizado molecular de las membranas zeolíticas. En la figura 7 se muestra la separación de alcohol, de una mezcla de alcohol y agua, mediante el proceso de tamizado. También, es posible remover, bajo condiciones de equilibrio controlado en la cinética de una reacción, pequeños productos moleculares como hidrógeno o agua. De esta manera se incrementa la conversión y el rendimiento hacia un producto deseado, como ocurre en el caso de algunas deshidrogenaciones.

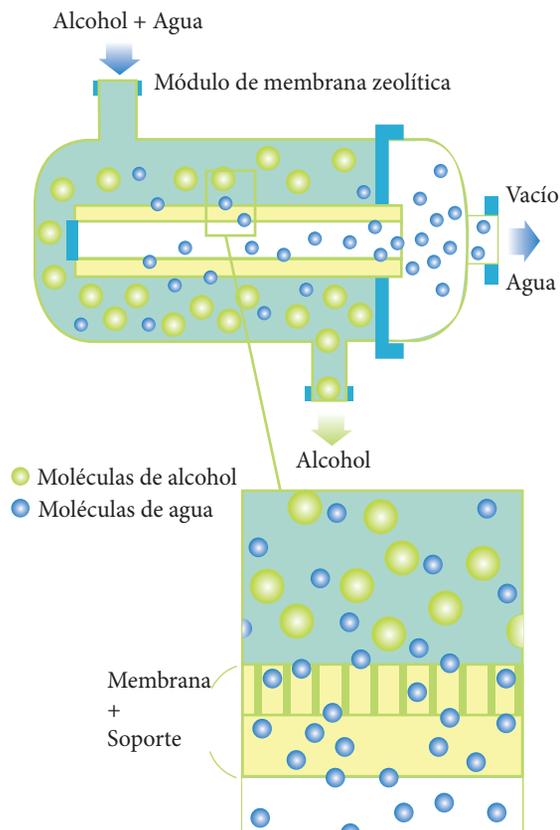


Figura 7. Obtención de alcohol de una mezcla alcohol-agua.²¹



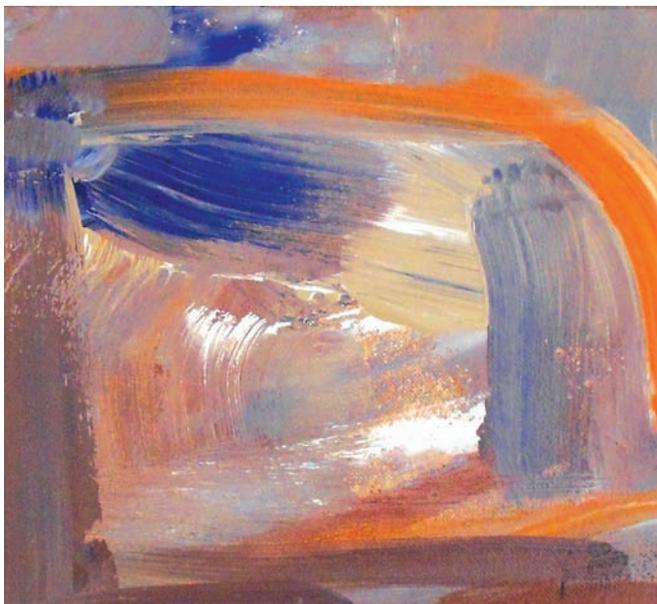
Rosa Elena González Cerón, 2006, *Hombre actual*, Tinta china sobre cartulina opalina 30 × 26 cm.

Películas funcionales

Para su aplicación en películas funcionales, algunas membranas se sintetizan a partir de diversas zeolitas, lo que da origen a diferentes estructuras y tamaños de poro. Este tipo de membranas es muy adecuado para aplicaciones en reactores de membrana catalítica, sensores químicos, sensores reactivos y no reactivos de gas. También se utilizan en aplicaciones electrónicas y termoelectrónicas como capacitores a base de zeolitas, dispositivos optoelectrónicos y aislantes eléctricos. Además se emplean como capas protectoras o aislantes, recubrimientos resistentes a la corrosión y recubrimientos hidrofílicos antimicrobianos.

Membranas de matriz mixta

Actualmente se conocen alrededor de 40 zeolitas naturales y se han sintetizado alrededor de 150, pero sólo quince se han utilizado para síntesis de membranas.^{5,9,22} Al preparar las primeras zeolitas sintéticas nació la idea de incorporar cristales de zeolita como modificadores en una matriz de polímero. Estas modificaciones se conocen como membranas de matriz mezclada, o compuestas, que son sistemas que mejoran las propiedades de la matriz huésped al aprovechar las propiedades particulares del compuesto inorgánico agregado. En la actualidad las membranas poliméricas han alcanzado un límite en el balance entre selectividad y permeabilidad, por lo tanto, los esfuerzos recientes se han enfocado en membranas de matriz mixta que contienen partículas con poros nanométricos en una matriz polimérica.



Rosa Elena González Cerón, 2011, *Ventana con bosque*, Acrílico sobre tela, 20 × 30 cm (detalle).

Reactores de membrana

La reacción química y la separación de productos son las etapas más importantes y costosas en un proceso químico. La idea de la aplicación de membranas inorgánicas como reactores tiene que ver con la posibilidad de eliminar continuamente un producto de una reacción limitada por el equilibrio químico, permitiendo así mayores conversiones que en un reactor convencional.

Existen diferentes combinaciones para membranas y reactores: *a)* reactores de membrana inerte, en las cuales el catalizador se localiza fuera de la estructura de la membrana, *b)* reactores catalíticos de membrana, en los que la membrana es catalítica debido a la adición de precursores activos durante la síntesis y *c)* reactores de membrana catalítica y membrana inerte, en los cuales existe material catalítico tanto dentro como fuera de la membrana.

Los reactores de membrana catalítica han recibido una gran atención durante las últimas dos décadas, debido a los avances en el campo de membranas inorgánicas.²³ Su implementación permite separar reactivos de productos de escala nanométrica, a través del mejoramiento del contacto entre los reactivos y la superficie del catalizador. Además, se limitan las reacciones laterales como resultado de controlar la agregación del reactivo y al desplazar el equilibrio de la reacción, mediante la extracción selectiva de uno de los productos. De acuerdo con el mecanismo en funcionamiento, las membranas catalíticas se definen como contactoras, distribuidoras y extractoras, y se fabrican en tres tipos, a saber, capas catalíticas, membranas catalíticas inherentes y catalizadores embebidos en membranas inertes.

Hoy se aprovecha la alta selectividad de las membranas in-

orgánicas para la separación y mejoramiento de H_2 , que se utiliza en diversos procesos petroquímicos y otros que requieren hidrógeno de alta pureza, como en el caso de las celdas de combustible. Esto está relacionado con aplicaciones importantes en el reformado con vapor para la producción de H_2 , la reacción de desplazamiento de gas de agua y la conversión de gas de síntesis en combustibles líquidos. Las membranas con paladio actúan como reactores para hidrogenaciones o deshidrogenaciones selectivas de compuestos orgánicos. Por otra parte, existen membranas inorgánicas densas con aplicaciones en la oxidación selectiva de metano a gas de síntesis. La importancia de estas aplicaciones se basa en la producción de combustibles de alta pureza mediante procesos limpios que permiten la separación de compuestos útiles y evitan o minimizan las reacciones laterales.

Las membranas inorgánicas de última generación prometen mejorar los procesos de separación selectiva en condiciones de reacción, basándose en las dimensiones moleculares de los reactivos o en las interacciones químicas de los componentes con los materiales de la membrana. Algunos ejemplos de estas membranas son películas cristalinas de zeolita, membranas amorfas microporosas de algún óxido metálico y con diversos

Las membranas inorgánicas de última generación prometen mejorar los procesos de separación

iones y óxidos conductores. Como los factores de separación de esos materiales son muy altos, es importante eliminar pasos en este proceso, para lograr plantas más compactas y eficientes en costo, comparadas con los diseños convencionales.

Conclusiones

Las membranas zeolíticas son membranas microporosas inorgánicas con grandes posibilidades de mejorar las operaciones clásicas de separación, esto se debe a su selectividad, estabilidad y actividad catalítica. Actualmente se desarrollan investigaciones teóricas, numéricas y experimentales, así como la síntesis de mejores membranas zeolíticas, que integren las reacciones catalíticas y los procesos en las membranas; incluyendo la alimentación controlada de un reactivo a través de la membrana a un lecho catalítico, el uso de la membrana como contactor y la posibilidad de que la propia membrana sea catalíticamente activa para la reacción deseada. Por último, es muy

importante enfatizar que se ha incorporado la nanotecnología a estos materiales, lo que incrementa notablemente su importancia en diversas aplicaciones relacionadas con mayores eficiencias en los procesos y con un bajo costo ambiental.

Bibliografía

- ¹ C.A. Scholes, S.E. Kentish, G.W. Stevens, "Carbon Dioxide Separation Through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications", *Recent Patents on Chem. Eng.*, **1** (2008), 52-66.
- ² C. Bréchnac, P. Houdy, M. Lahmani, *Nanomaterial and Nanochemistry*, Nueva York, Springer, 2008.
- ³ B. Freeman, Y. Yampolskii, I. Pinnau, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Nueva York, John Wiley, 2008.
- ⁴ J. Coronas, J. Santamaría, "Separations Using Zeolite Membranes", *Separ. Purif. Method.*, **28** (1999), 127-177.
- ⁵ J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, "Zeolite Membranes: From the Laboratory Scale to Technical Applications", *Adsorption*, **11** (2005), 215-227.
- ⁶ Z. Lin, J. Rocha, A. Navajas, C. Téllez, J. Coronas y J. Santamaría, "Synthesis and Characterisation of Titanosilicate ETS-10 Membranes", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **67** (2004), 79-86.
- ⁷ C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, San Diego, Academic Press, 1990.
- ⁸ P. Worathanakul, P. Kongkachuichay, "New SUZ-4 Zeolite Membrane from Sol-Gel Technique", *Int. J. Chem. Biomolecular Eng.*, **1** (2008), 131-135.
- ⁹ J. Caro, M. Noack, "Zeolite Membranes – Recent Developments and Progress", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115** (2008), 215-233.
- ¹⁰ P.B. Weiz, "Zeolites-New Horizons in Catalysis", *Chemtech.*, **3** (1973), 498-505
- ¹¹ <http://www.nolia.se>
- ¹² H.A. Every, M.A. Hickner, J.E. McGrath, T.A. Zawodzinski Jr., "An NMR Study of Methanol Diffusion in Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes", *J. Membr. Sci.*, **250** (2005), 183-194.
- ¹³ S.R. de Groot, P. Mazur, *Nonequilibrium thermodynamics*, Nueva York, Dover, 1984.
- ¹⁴ R. Krishna, J.M. Van Baten, "Onsager Coefficients for Binary Mixture Diffusion in Nanopores", *Chem. Eng. Sci.*, **63** (2008), 3120-3140.
- ¹⁵ S. Hadlington, J. Stephenson, A. Angew, "Novel Ion-Exchange Technique for Zeolites", *Chem. Int. Ed.*, **44** (2005), 3075-3098.
- ¹⁶ <http://www.sciencedaily.com/releases/2010/01/100105131157.htm>
- ¹⁷ W. Jia y S. Murad, "Molecular Dynamics Simulations of Gas Separations Using Faujasite-Type Zeolite Membranes", *J. Chem. Phys.*, **120** (2004), 4877- 4885.
- ¹⁸ M.P. Bernal, M. Bardají, J. Coronas, J. Santamaría, "Facilitated Transport of O₂ Through Alumina-Zeolite Composite Membranes Containing a Solution with a Reducible Metal Complex", *J. Membr. Sci.*, **203** (2002), 209-215.
- ¹⁹ M. Vilaseca, J. Coronas, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante, J. Santamaría, "Use of Zeolite Films to Improve the Selectivity of Reactive Gas Sensors", *Catal. Today*, **82** (2003), 179-186.
- ²⁰ S. Aguado, A.C. Polo, J. Coronas, J. Santamaría, "Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios", *Mapfre Seguridad*, **87** (2002), 23-31.
- ²¹ <http://www.greencarcongress.com/2007/07/mitsui-engineer.html>
- ²² D. Beving, C. O'Neill, Y.S. Yan, "Corrosion Resistant High-Silica-Zeolite MFI Coatings from Zeolites to Porous MOF Materials", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170B** (2007), 1629-1658.
- ²³ L.V.C. Rees, L. Song, *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes*, N.K. Kanellopoulos (ed.), Amsterdam, Elsevier, 2000.

*sabe@xanum.uam.mx



Rosa Elena
González Cerón,
2011, *Ave de fuego*,
Acrílico sobre
mansonite,
87 × 34 cm
(detalle).

¿Qué es y para qué sirve el aleado mecánico?

Ana María Bolarín-Miró y Félix Sánchez-De Jesús, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Una aleación puede definirse como una mezcla sólida de dos o más metales, o de uno o más metales con algunos elementos no metálicos. La manera más común de obtener una aleación, que se ha usado desde hace muchos años, es el proceso de fusión y colada, que consiste en suministrar energía calorífica para alcanzar el estado líquido de los elementos de la aleación, con la finalidad de conseguir una mezcla homogénea de todos los elementos que la constituyen; posteriormente se vacía en un molde donde se deja enfriar hasta alcanzar el estado sólido y obtener un producto con la geometría propia del molde. A pesar de ser un método relativamente sencillo, puede ser difícil o costoso obtener cierto tipo de aleaciones, debido principalmente al gasto energético requerido, sobre todo cuando se trata de elementos con punto de fusión elevado o cuando los elementos son difíciles de mezclar y se obtienen sólidos no homogéneos.

El aleado mecánico, inventado por J.S. Benjamin en 1970, es un método de obtención de materiales metálicos sólidos en forma de polvo; con él no es necesario alcanzar el estado líquido de los elementos para obtener un sólido homogéneo, ya que la aleación puede obtenerse prácticamente a temperatura ambiente. Su principal característica es que utiliza energía mecá-

nica en lugar de energía térmica, y esta energía puede suministrarse mediante diversos tipos de molinos, pero los más populares o de uso más generalizado son los molinos de impacto y los de atricionamiento. Los primeros utilizan bolas de distintos tipos de materiales para impartir cargas compresivas a las partículas, mientras que los molinos atricionadores, que también utilizan bolas como medio de molienda, generan principalmente cargas cortantes que promueven la cizalladura y la fricción entre las partículas de los elementos que se desea alear.

El proceso de aleado mecánico conlleva diversos fenómenos como la microforja (deformación plástica), el endurecimiento por trabajo en frío, la soldadura en frío y la fractura de las partículas. La ocurrencia gradual y continua de estos fenómenos produce partículas donde se forman laminados finos orientados aleatoriamente; cuando se incrementa el tiempo de molienda, las laminillas se hacen más finas, con geometrías y orientaciones aún más complejas. La formación de la mezcla sólida se favorece debido a los defectos estructurales de las partículas, que son sitios donde ocurren fenómenos de difusión debido a su baja energía de activación (nucleación de nuevas



Toumani Camara Velázquez, fotografía.

fases sólidas), así como por el calor producido por la energía cinética proveniente de los impactos entre las bolas y las distancias muy cortas de difusión.

El proceso de aleado mecánico puede usarse en una amplia variedad de materiales metálicos y es posible producir diversas combinaciones entre los metales dúctiles y los metales frágiles, entre aleaciones dúctiles y aleaciones frágiles o en compuestos intermetálicos, que son en general frágiles.

El aleado mecánico produce un sólido homogéneo a temperatura ambiente

Uno de los problemas más importantes asociados al empleo del aleado mecánico es la contaminación de la aleación metálica por el medio de la molienda; esto es inherente al proceso, ya que los polvos están sometidos al contacto físico con las bolas así como con las paredes del contenedor o vial. Ambos —bolas y vial— se consideran los medios de molienda; debido a los impactos y fricción entre ellos, se genera cierta contaminación ocasionada por el desprendimiento de material, que puede resultar significativo y afectar negativamente las propiedades de los polvos que se desea producir. Una manera de reducir la contaminación ocasionada por los medios de molienda es utilizar para su fabricación materiales con composición química similar a la del polvo a moler, sin embargo esto no puede satisfacerse siempre, sobre todo cuando se trata de producir una aleación poco común; en estos casos deberá tolerarse cierto grado de contaminación, que se controla con tiempos de molienda cortos.

Otra fuente de contaminación es el uso de sustancias surfactantes, que se emplean para reducir los niveles de soldadura en frío entre las partículas, que suele ocurrir en materiales dúctiles; en este caso los compuestos orgánicos que se utilizan también pueden llegar a incorporarse a los polvos aleados mecánicamente, por lo tanto también debe aceptarse cierto grado de contaminación.

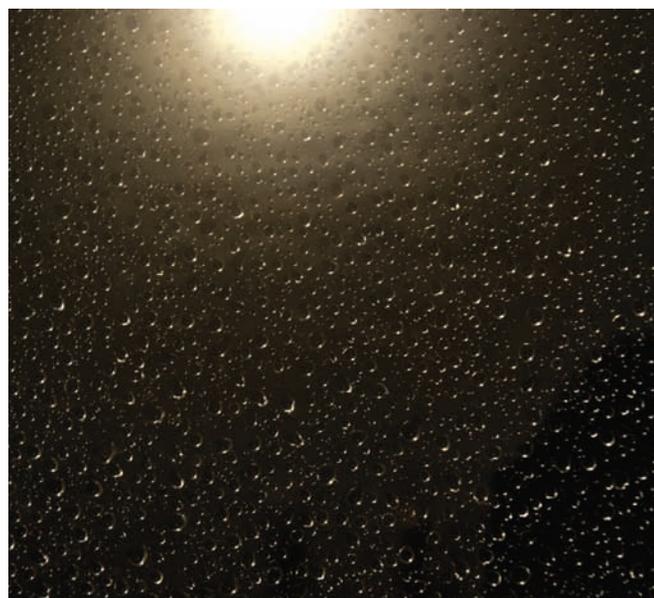
Finalmente, la atmósfera de molienda es otra fuente de contaminación, especialmente cuando los metales reactivos se exponen al aire, porque se generan grandes cantidades de óxidos; es evidente que la solución a este problema es el uso de atmósferas inertes.

Como se observa, es importante controlar el proceso de molienda, de tal manera que la contaminación no represente un problema que ocasione el detrimento de las propiedades de los materiales obtenidos.

Es importante señalar que el aleado mecánico se ha consolidado, en las últimas décadas, como un método sencillo, económico, rápido y versátil para el aleado de metales, capaz de producir polvos que son difíciles o casi imposibles de producir mediante métodos convencionales. El aleado mecánico es un proceso de síntesis de nuevos materiales, lo que le confiere atributos cercanos a los métodos de solidificación rápida; puede producir materiales con muy elevada homogeneidad y tamaños de grano muy pequeños, lo cual permite ampliar los límites de solubilidad de los sistemas metálicos, para obtener soluciones sólidas metaestables, que no pueden obtenerse mediante procesos que se lleven a cabo en condiciones de equilibrio, que son los métodos convencionales de procesamiento.

Por otro lado, dependiendo del tipo de metales de partida, es posible producir partículas con tamaños en escala nanométrica (1×10^{-9} m), que brindan propiedades superiores a las de su misma composición química en escala macroscópica. También es posible formar compuestos intermetálicos, caracterizados por su elevada dureza y producir materiales amorfos (sin orden atómico en su estructura cristalina).

Finalmente, cabe destacar que en la actualidad el aleado mecánico no sólo se emplea para producir materiales metálicos especiales, también está invadiendo áreas que eran del dominio de los procesos metalúrgicos convencionales. Adicionalmente, los desarrollos tecnológicos y una mejor comprensión de sus principios de operación han permitido su uso en la producción de materiales diferentes a los metales, esta ampliación de aplicaciones ha dado origen a la técnica denominada mecanosíntesis, término que se refiere al uso de los principios del aleado mecánico aplicados de manera específica a la producción de materiales cerámicos o poliméricos.



Toumani Camara Velázquez, fotografía.

del 25 al 29 de Junio de 2012



**ESCUELA EN
CIENCIA E
INGENIERÍA
DE
MATERIALES**



**Instituto de Investigaciones
en Materiales-UNAM
Ciudad Universitaria, México**



RMN de xenón adsorbido para caracterizar carbón poroso, detección a distancia

Jacques Fraissard, *Université Pierre et Marie Curie

La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) de xenón adsorbido consiste en utilizar una molécula químicamente inerte y particularmente sensible a las interacciones físicas con otras especies. Por otra parte, esta sonda debe ser detectada por RMN, espectroscopia bien adaptada al estudio de las perturbaciones electrónicas de las moléculas en movimiento rápido.

Así, la sonda ideal es el isótopo 129 del xenón. Sus características son que es un gas inerte monoatómico de diámetro 4,4 Å, distribución electrónica esférica, abundancia natural 26 %, con un núcleo de espín 1/2 y que tiene una excelente sensibilidad de detección RMN y un largo intervalo de desplazamiento químico. Aunque con una más baja sensibilidad de detección, el isótopo 131, que posee un espín 3/2 y un momento cuadrupolar, es interesante para el estudio de la relajación y de los gradientes de campos eléctricos.

Los desplazamientos químicos y los tiempos de relajación del xenón se modifican solamente debido a las interacciones intermoleculares y son muy sensibles al ambiente del átomo adsorbido. Esta sensibilidad frente a su ambiente ha hecho posible utilizar el ^{129}Xe para el estudio de numerosos sistemas físicos: gases, líquidos, zeolitas, nanotubos de carbono, nanoporo-

ros en los sólidos moleculares, proteínas en solución, polímeros amorfos, etc. También es interesante para la RMN de imágenes y la difusión de gases. Con la ayuda de técnicas de polarización óptica, se puede actualmente obtener xenón hiperpolarizado (HP Xe), lo que aumenta varios órdenes de magnitud su sensibilidad de detección, pero que impide cualquier medida cuantitativa.

Actualmente, se caracterizan por medio de RMN ^{129}Xe muchos sólidos micro y mesoporosos.¹ No obstante, la caracterización de carbón poroso por esta técnica se había convertido en una tarea difícil.

Generalidades

Cualquiera que sea el adsorbente, las principales informaciones están dadas por la variación del desplazamiento químico $\delta_{T,[\text{Xe}]}$ en función de la concentración de xenón adsorbido $[\text{Xe}]$ y de la temperatura del experimento, T . de manera general $\delta_{T,[\text{Xe}]}$ es la suma de términos característicos de las diferentes perturbaciones a las que se somete el átomo.²

$$\delta_{T,[\text{Xe}]} = \delta_{\text{ref}} + \delta_{\text{S}} + \delta_{\text{Xe}} + \delta_{\text{SAS}} + \delta_{\text{E}} + \delta_{\text{M}} \quad (1)$$



María Ruiz, *Variaciones*, 2012.

δ_{ref} es la referencia (gas extrapolado a presión nula), δ_s caracteriza las interacciones entre el átomo y la superficie de los poros. El término $\delta_{Xe} = \delta_{Xe-Xe} \cdot \rho_{Xe}$ corresponde a las interacciones Xe-Xe; aumenta con la densidad ρ_{Xe} del gas adsorbido y se convierte en la contribución más importante del xenón a altas presiones. La pendiente, $d\delta/d[Xe]$, es proporcional a la densidad local en xenón adsorbido y es inversamente proporcional al volumen libre de poro.

Con frecuencia la superficie del adsorbente contiene algunos centros fuertes de adsorción, con los que el xenón tiene una interacción más fuerte que con la superficie. Esta interacción está caracterizada por el término δ_{SAS} . En caso de que existan, también se deben tomar en cuenta el campo eléctrico creado por estos centros y las propiedades magnéticas de los mismos, términos δ_E y δ_M , respectivamente.

^{129}Xe RMN para el estudio de zeolitas

La aplicación de la ^{129}Xe RMN al estudio de los sólidos comenzó por la caracterización de zeolitas en 1979-1980.³ Estos sólidos son de los aluminosilicatos más importantes que se usan en la industria de la catálisis. Su fórmula general es:



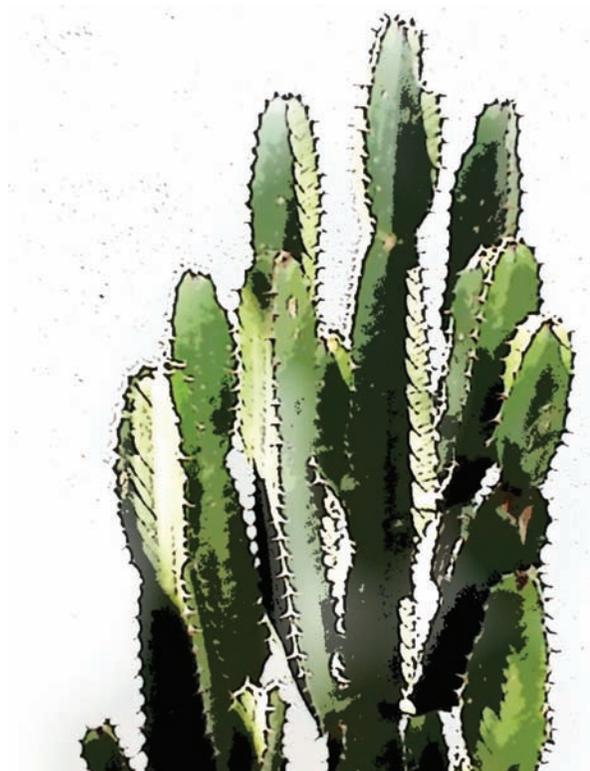
La carga negativa en la red, igual al número de átomos de aluminio, se compensa por cationes intercambiables C^{n+} . La estructura porosa está formada de cavidades o canales de dimensiones moleculares en los cuales se localizan los cationes y las moléculas adsorbidas. La forma y las dimensiones de estos poros son parámetros importantes, ya que afectan directamente la eficiencia de los catalizadores.

Numerosas propiedades de los catalizadores basados en zeolitas —y también sus defectos— son difíciles de definir con los métodos fisicoquímicos clásicos: dimensiones de los poros,

La eficiencia del catalizador depende de la forma y dimensión del poro

crystalinidad a distancias cortas, defectos de estructura, localización de los cationes, tamaño de partículas metálicas soportadas, etc. Las respuestas aportadas por la RMN de Xe a estas múltiples situaciones han sido ampliamente estudiadas.^{4,5}

El desplazamiento químico extrapolado a concentración nula, δ_s característico de las interacciones Xe-superficie de los poros, depende no solamente de las dimensiones y de la forma



María Ruiz, *Variaciones*, 2012.

de los poros sino también de la facilidad de difusión del átomo de Xe en el cristalito. Más precisamente, es una función del recorrido libre medio, l , del átomo en el volumen poroso, definido como la distancia promedio recorrida por el átomo entre dos colisiones sucesivas con las paredes de los poros.⁶ A 300K, que es generalmente la temperatura de experimentación, se tienen las relaciones:

$$\delta_s = \delta_{am} (a / (a+l)) \text{ o } 1/\delta_s = (1/\delta_{am}) (1 + l/a) \quad (2)$$

Con $a = 2,054$; $\delta_{am} = 243$ ppm

En un experimento con una zeolita desconocida, se mide δ_s , al cual corresponde el valor de l .

Con la ayuda de dos o tres modelos para tomar en cuenta también la variación de δ como una función de $[Xe]$ se puede determinar la estructura porosa de la zeolita sin conocer la estructura total, como se ha realizado para la zeolita β .⁷

^{129}Xe RMN para el estudio de los materiales silícicos mesoporosos

Después del éxito obtenido con las zeolitas, era normal intentar aplicar la RMN ^{129}Xe a los sólidos mesoporosos, cuyos diámetros de poro son del orden de 20 a 50 Å, y que son particularmente importantes en los ámbitos de la catálisis y la adsorción.

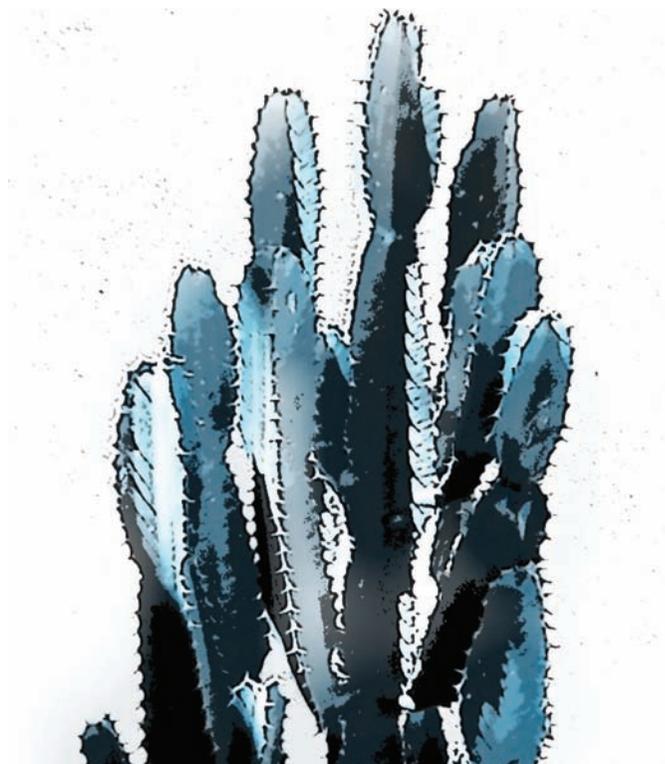
Estos materiales son amorfos o poco cristalinos, lo que limita la utilización de métodos de difracción. La situación es diferente de aquella de los sólidos microporosos. En efecto, la dimensión de los poros permite un intercambio entre los átomos de xenón localizados en los poros y aquellos de la fase gaseosa. En el caso de una interacción débil con la superficie, que es el caso del xenón en los mesoporos, la adsorción sigue la ley de Henry. El desplazamiento químico está dado por la ecuación:

$$\delta = \frac{\delta_s}{1 + V_g/KSRT} \quad w \quad (3)$$

V_g es el volumen poroso, S la superficie específica, K la constante de Henry, T la temperatura.⁸ Esta expresión muestra que, en este caso, δ debe ser independiente de la concentración de xenón, lo que se ha verificado experimentalmente.⁹

La relación entre δ y el diámetro de los poros, D , confirmada experimentalmente para una veintena de muestras de sílice porosa,¹⁰ tiene una forma parecida a aquella encontrada para las zeolitas;

$$\delta = \alpha / (1 + D/\beta) \quad (4)$$



María Ruiz, *Variaciones*, 2012.

Pero las constantes son diferentes : $\alpha = 116$ ppm; $\beta = 117$ Å

Debido a que δ prácticamente no varía con la presión de xenón, una sola medida experimental es suficiente para obtener el valor promedio del diámetro de los poros.

¹²⁹Xe RMN para el estudio de los carbonos

Este caso es completamente diferente de los precedentes. En efecto, existen muchos carbonos que generalmente contienen impurezas paramagnéticas no despreciables para un experimento RMN. La influencia de los ángulos y de los bordes de los cristalitas sobre el valor de δ es importante. Por esta razón, varios autores han concluido que la RMN ¹²⁹Xe no estaba adaptada al estudio de estos sólidos. Los ejemplos que siguen muestran que el valor de δ_s antes utilizado está efectivamente inadaptado para la caracterización de poros, pero esta técnica aporta interesantes informaciones sobre estos sólidos gracias a la utilización de otros datos experimentales.

El primer caso concierne de nuevo a la caracterización de los diámetros de poro

Aunque parecía evidente, por la lectura de diversas publicaciones, que la utilización de esta técnica era imposible para caracterizar la porosidad de diferentes carbonos, como ya se había usado para caracterizar las zeolitas y los materiales mesoporosos, K.V. Romanenko *et al.* consideraron los poros de una misma muestra de carbono, inicialmente microporosa, cuyo diámetro de poro, D , se aumentó poco a poco por adsorción de oxígeno seguido de una desorción de CO_2 .¹¹ Esta muestra conservaba entonces la misma estructura y la misma concentración de impurezas paramagnéticas. En este caso, la pendiente de las rectas $\delta = f(N)$ aumenta con D (figura 1); pero a pesar de

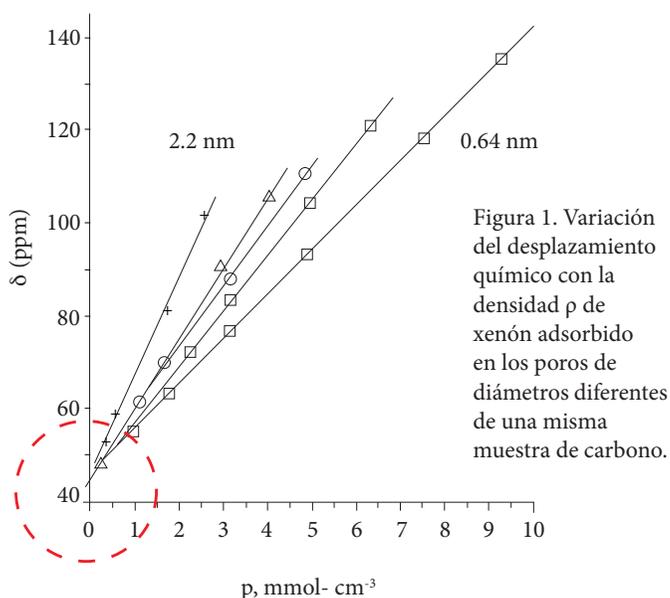


Figura 1. Variación del desplazamiento químico con la densidad p de xenón adsorbido en los poros de diámetros diferentes de una misma muestra de carbono.

estas restricciones, la variación de δ_s con el diámetro de los poros es poca y aleatoria (figura 2). De ahí la idea de utilizar el coeficiente $\delta_1 = \delta_{Xe-Xe}$ que caracteriza la interacción Xe-Xe, que es independiente de la naturaleza de la superficie, pero que está ligado al diámetro de los poros. Se puede constatar en la figura 3 que para esta muestra δ_1 varía linealmente con el diámetro de los poros.

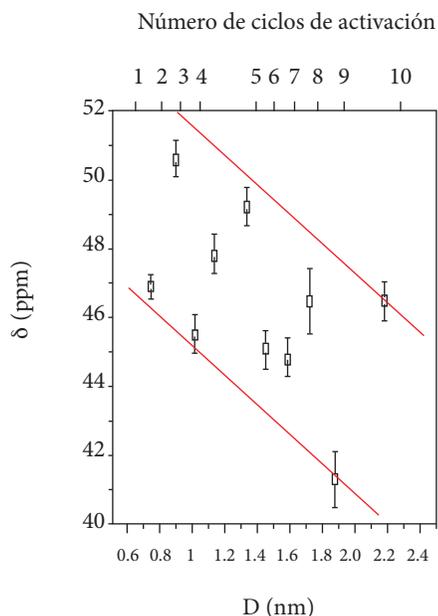


Figura 2. Variación de δ_s en función del diámetro de los poros obtenidos por oxidaciones sucesivas.

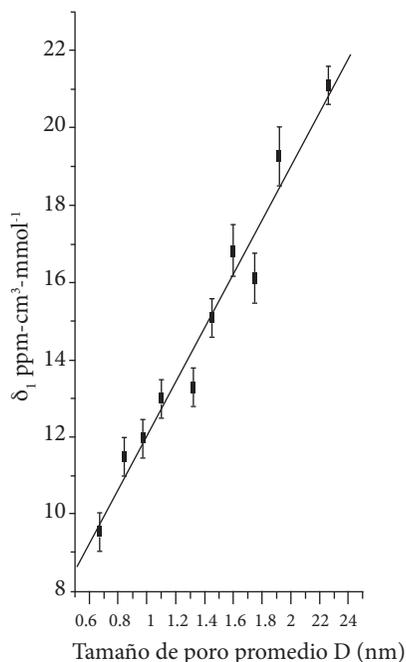


Figura 3. Variación del coeficiente $\delta_1 = \delta_{Xe-Xe}$ en función del diámetro de los poros de una misma muestra de carbono poroso.

Los autores mostraron enseguida que este coeficiente varía de manera monótona con el diámetro de los mesoporos de diversas muestras de carbono. Sin embargo, es bien conocido que, en una adsorción física y para cada presión, el número de

El coeficiente que caracteriza la interacción Xe-Xe está ligado al diámetro de los poros

átomos en el volumen poroso es despreciable comparado con el número de átomos sobre la superficie. La frecuencia de colisión Xe-Xe en la superficie es entonces muy superior a la del volumen. Los autores han mejorado la precisión de esta medida considerando el coeficiente δ_1 por unidad de superficie^{12, 13} (figure 4).

$$\delta_1^s = \zeta / (1 + \kappa D) \quad (5)$$

con $\zeta = 70 \text{ ppm} \cdot \text{m}^2 \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ y $\kappa = 0.5 \text{ nm}^{-1}$

Es interesante hacer notar la analogía de forma de las ecuaciones 2, 4 y 5.

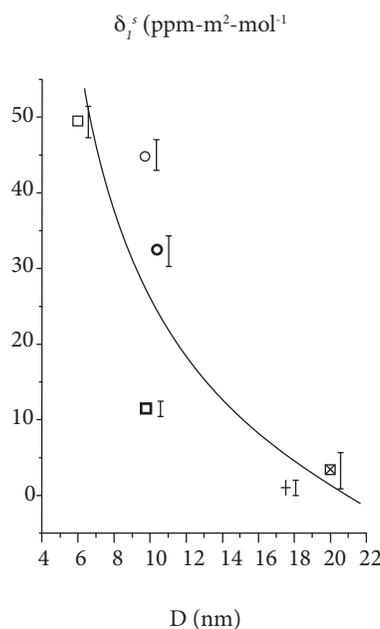


Figura 4. Variación del coeficiente δ_1^s con el diámetro de los poros.

Estudio de filamentos de carbono

Consideremos filamentos de carbono de diámetro del orden del micrón, formados de nanotubos internos de diámetro aproximado de 3 Å (figura 5). El xenón, de diámetro 4,4 Å, no puede penetrar en estos microporos. No puede adsorberse más que sobre la superficie externa de estos filamentos. Siguiendo con el ejemplo, estos microporos pueden ser paralelos o perpendiculares a la superficie externa, o bien formar un ángulo constante con ésta. El desplazamiento químico δ_s caracteriza la interacción Xe-superficie, entonces debe ser sensible a la orientación de los nanotubos internos con respecto a la dirección de los filamentos. Ha sido demostrado que δ_s aumenta linealmente con el ángulo que resulta de estas dos direcciones (figura 6).^{12,13}

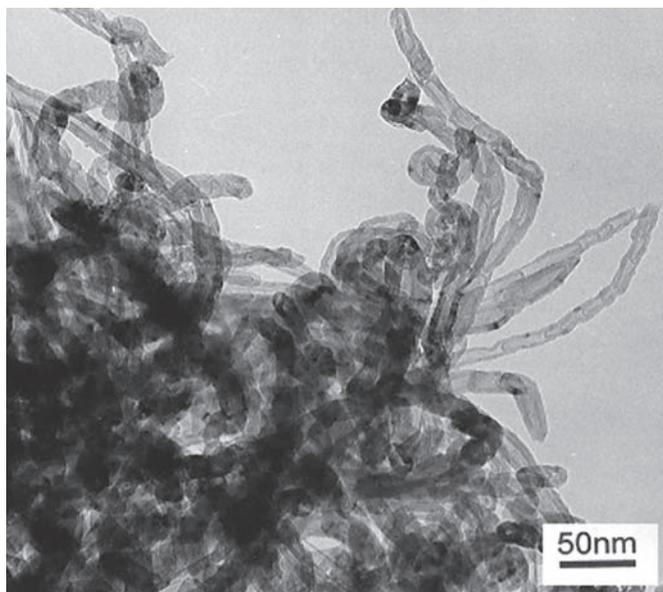


Figura 5: Foto de filamentos de carbono en microscopía electrónica.

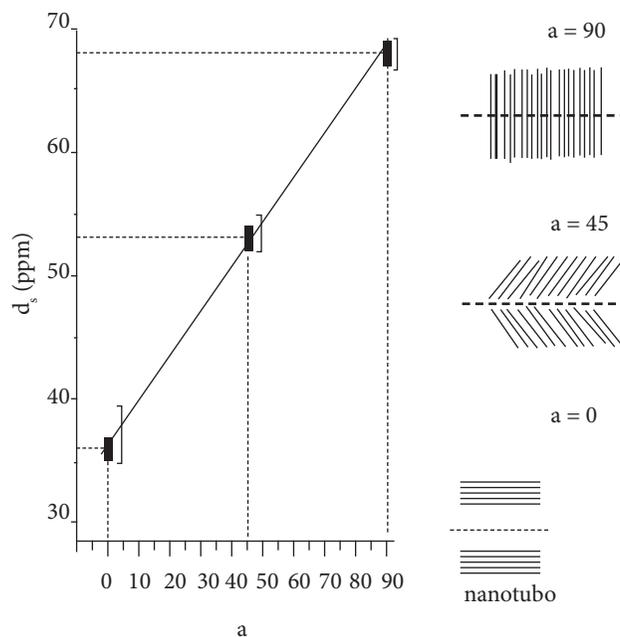


Figura 6. El parámetro δ_s es una sonda de la estructura de superficie.

Conclusión

Los dos ejemplos desarrollados en este artículo muestran que, a pesar de ciertas dificultades debidas a la naturaleza misma de los carbonos, la ^{129}Xe -RMN puede ser útil para la caracterización de estos sólidos porosos. Para ello es necesario utilizar parámetros diferentes de aquellos que habitualmente se usan para el estudio de sólidos micro y mesoporosos.

Bibliografía

- ¹ E. Lima, "Espionando en los poros de los materiales: RMN de xenón en fases adsorbidas", *Materiales Avanzados*, UNAM, **6** (2006), 7-12.
- ² J. Fraissard, T. Ito, " ^{129}Xe -NMR Study of Adsorbed Xenon: A



María Ruiz,
Variaciones, 2012.

New Method for Studying Zeolites and Metal-Zeolites”, *Zeolites*, **8** (1988), 350-361.

³ T. Ito, J. Fraissard, 1980, Proc. of the 5th Int. Zeolite Conf., L.V. Rees (ed.), Heyden.

⁴ J.L. Bonardet, J. Fraissard, A. Gedeon, M.A. Springuel-Huet, “Nuclear Magnetic Resonance of Physisorbed ¹²⁹Xe Used as a Probe to Investigate Porous Solids”, *Catal. Rev. Sci.Eng.*, **41** (1999), 115-225.

⁵ J.-L. Bonardet, A. Gédéon, M.-A. Springel-Huet, J. Fraissard, *Molecular Sieves. Characterization II*, 155-248. H.G. Karge y J. Weitkamp (eds.), Nueva York, Springer, 2007.

⁶ J. Demarquay, J. Fraissard, “¹²⁹Xe NMR of Xenon Adsorbed on Zeolites: Relationship Between the Chemical Shift and the Void Space”, *Chem. Phys. Lett.*, **136** (1987), 314-318.

⁷ R. Benslama, J. Fraissard, A. Albizane, F. Fajula, F. Figueras, “An Example of the Technique of Studying Adsorbed Xenon by ¹²⁹Xe-NMR: Approximate Determination of the Internal Void Space of Zeolite Beta”, *Zeolites*, **8** (1988), 196-198.

⁸ V.V. Terskikh, I.L. Moudrakovski, V.M. Mastikhin, “¹²⁹Xe Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Porous Structure of Silica Gels”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993), 4239-4243.

⁹ W.C. Conner, E.L. Weist, T. Ito, J. Fraissard, “Characterization of the Porous Structure of Agglomerated Microspheres by Xenon-129 NMR Spectroscopy”, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989), 4138-4142.

¹⁰ V.V. Terskikh, I.L. Moudrakovski, S.R. Breeze, S. Lang, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, A. Sayari, “A General Correlation for the Xe-129 NMR Chemical Shift-Pore Size Relationship in Porous Silica-Based Materials”, *Langmuir* **18** (2002), 5653-5656.

¹¹ K.V. Romanenko, X. Py, J.-B. d’Espinoise de la Caillerie,



María Ruiz,
Variaciones, 2012.



María Ruiz, *Variaciones*, 2012.

O. Lapina, J. Fraissard, “Xe nuclear Magnetic Resonance of Pich-Based Activated Carbon Modified by Air Oxidation/Pyrolysis Cycles: A New Approach to Probe The Micropore Size”, *J. Phys. Chem. B.*, **110** (2006), 3055-3060

¹² K.V. Romanenko, J.-B. d’Espinoise de la Caillerie, J. Fraissard, O. Lapina, T.V. Reshchenko, “¹²⁹Xe NMR Investigation of Catalytic Filamentous Carbon”, *Microporous and Mesoporous Materials* **81** (2005), 41-48.

¹³ K.V. Romanenko, J.-B. d’Espinoise de la Caillerie, O. Lapina, J. Fraissard, “Is ¹²⁹Xe NMR a Useful Technique for Probing the Pore Structure and Surface Properties of Carbonaceous Solids?”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **105** (2007), 118-123.

*jacques.fraissard@upmc.fr

Traducción: Enrique Lima

Redes metalorgánicas: materiales que respiran

María de Lourdes López Núñez y Sandra Loera Serna,* Área de Química de Materiales, UAM- Azcapotzalco.

Las redes metalorgánicas, mejor conocidas como MOF (por sus siglas en inglés: *metal organic framework*) han cobrado gran importancia en años recientes debido a sus aplicaciones en catálisis,¹ en adsorción de vapores polares² y de otros gases,³⁻⁵ en separación de hidrocarburos,^{6,7} en almacenamiento de hidrógeno^{8,9} o de dióxido de carbono¹⁰ y en la dosificación de fármacos.^{11,12}

Las MOF son compuestos cristalinos formados por un catión metálico (M^+), que funciona como un ácido de Lewis, coordinado con moléculas orgánicas (base de Lewis) o con moléculas de disolventes polares. Los centros metálicos puede ser, Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) o Fe(III), entre otros. La estructura de cada metal cuando forma la red está determinada por la coordinación del metal, por ejemplo, el cobre y el níquel se estructuran como cuadrados planos, mientras que el zinc será tetraédrico, los dos restantes se coordinan octaédricamente. Las moléculas orgánicas que se enlazan covalentemente a los centros metálicos se conocen como ligandos orgánicos (L^-) y casi siempre están constituidos por un carboxilato aniónico, un imidazol o un fosfonato. Existe una gran variedad de combinaciones entre el metal y el ligando orgánico, lo que genera toda

una familia de materiales con topologías, estructuras y propiedades diferentes. La figura 1 muestra ejemplos de las estructuras de diferentes MOF y el precursor orgánico con el que se sintetizó cada red. Las esferas amarillas representan el tamaño del poro que caracteriza a cada una, el diámetro de poro y el

Los ligandos orgánicos se enlazan covalentemente con centros metálicos

área superficial también están indicados. A medida que aumenta el tamaño del ligando orgánico, el área superficial y el tamaño de poro aumentan (MOF-177Zn). En la figura 1 los tetraedros o cuadrados azules representan el centro metálico de zinc y de cobre, respectivamente. En consecuencia, es posible diseñar una MOF con tamaño de poro y de cavidad bien definidos, para aplicaciones específicas, al seleccionar la combinación adecuada de metal y ligando orgánico.^{13,14}



Marta Camarillo, fotografía, 2011.

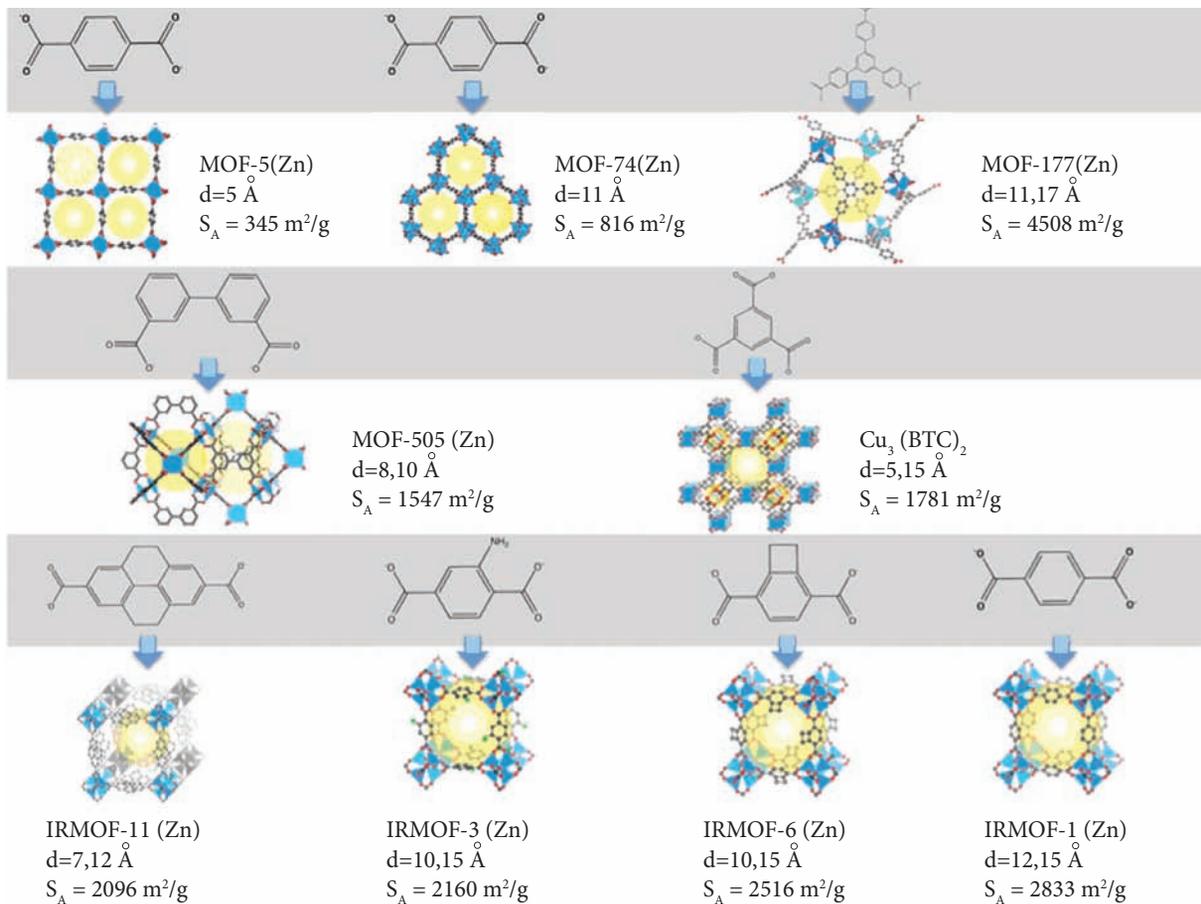


Figura 1. Ligando orgánico precursor, estructura, tamaño de poro y área superficial de redes metalorgánicas de zinc y cobre.¹⁰

Síntesis de MOF

Para sintetizar una red metalorgánica es necesario llevar a cabo una reacción entre una sal metálica y un ligando orgánico. Dicha reacción se realiza en condiciones de temperatura, presión y composición variadas. Los métodos de síntesis más comunes para la obtención de MOF son la síntesis solvotérmica, la síntesis asistida por microondas, la síntesis asistida por ultrasonido y la síntesis mecanoquímica.¹⁵⁻²⁰

Las primeras MOF se sintetizaron mediante síntesis solvotérmica, que consiste en el tratamiento térmico, a determinada presión, de la mezcla de las sales metálicas disueltas en uno o más disolventes. La figura 2 representa el esquema de la síntesis solvotérmica de la MOF-177, que usa zinc como centro metálico y dimetilformamida (DEF) como disolvente a 100 °C y la MOF-199, con cobre como centro metálico y como disolvente una mezcla de dimetilformamida (DMF), etanol y agua a 85 °C. El rendimiento de la síntesis solvotérmica puede llegar hasta 80 %, obteniendo una MOF que no presenta subproductos de reacción, como óxidos, cuando el tiempo y la temperatura de síntesis son de 340 horas y 348 K, respectivamente.^{4,17} Sin embargo, el uso de diferentes sales metálicas precursoras, como nitratos, acetatos, cloruros o sulfatos, generan otros

compuestos cristalinos además de la MOF, que son difíciles de remover, como el óxido metálico, que comúnmente aparece a temperaturas superiores a 400 K.

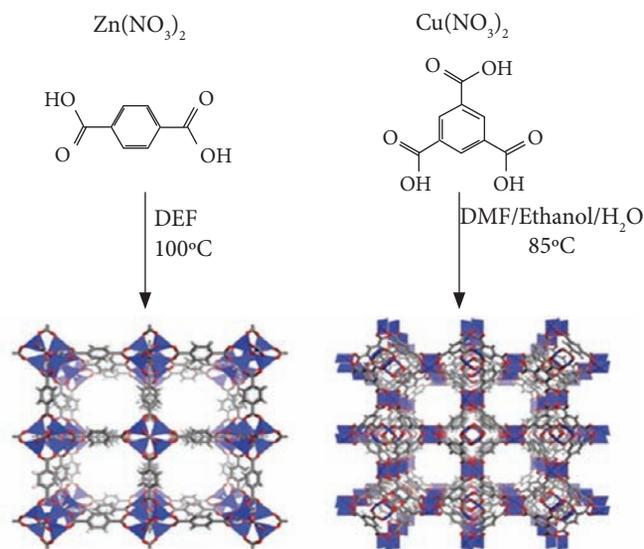
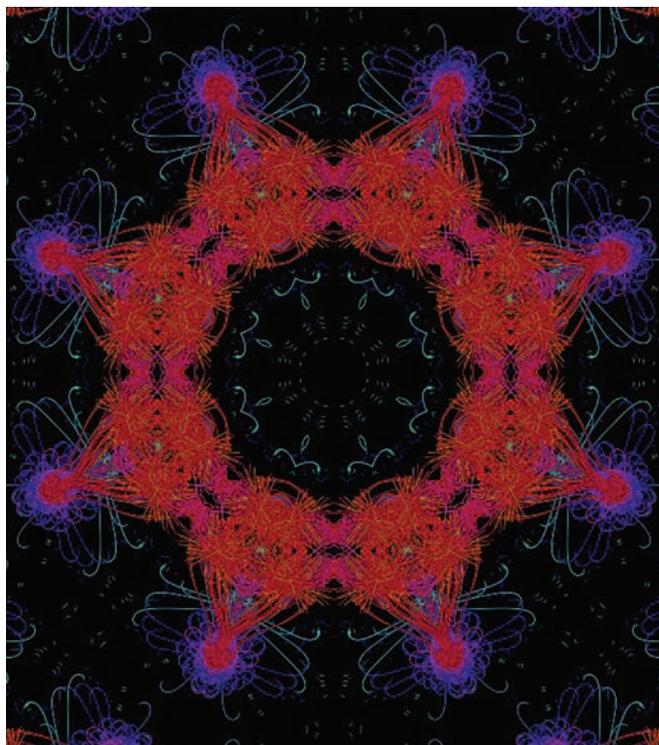


Figura 2. Esquema de síntesis de MOF-177 y MOF-199 en condiciones solvotérmicas.



Marta Camarillo, fotografía, 2011.

Otras redes, tales como las MOF-5 (63 % de rendimiento), 74 (69 %), 177 (60 %) y 199 (44%) se han sintetizado a temperatura ambiente. En esta síntesis también se utiliza un disolvente en el cual se disuelven todos los reactivos y posteriormente se precipita la red agregando la solución metálica a la solución que contiene el ligando orgánico. La desventaja de este método es que los sólidos obtenidos tienden a atrapar las moléculas de disolvente y son sólidos no porosos, debido a que no es posible llevar a cabo la remoción del disolvente; además, los rendimientos no son comparables con la síntesis solvotérmica.¹⁵

Por su parte, la síntesis asistida por microondas acelera la velocidad de formación de la red, permite mayor control en el tamaño de las partículas y es más reproducible que los métodos térmicos tradicionales. En esta síntesis la mezcla de los reactivos se coloca en un horno de microondas hasta comple-

tarse la reacción.^{16, 18-20} El rendimiento de la síntesis, al igual que en la síntesis solvotérmica, está en función tanto del tiempo que permanece la mezcla en el horno de microondas como de la temperatura de síntesis; a 170 °C y con diez minutos puede alcanzarse un rendimiento de 92 %. Este método de síntesis se propone como una opción para escalar la síntesis para la producción de MOF, obteniendo hasta un kilogramo de material por hora, con alto rendimiento y tamaño de partícula homogéneo.¹⁸

La síntesis mecanoquímica se lleva a cabo en ausencia de disolvente, ya que se usan los reactivos en estado sólido; por ejemplo la síntesis de la MOF-14 y de HKUST-1 (figura 3). Durante la síntesis se produce ácido acético, que queda atrapado en los poros y da estabilidad a la estructura —lo cual es necesario para diversas aplicaciones— y, al igual que se hace con las

La síntesis en horno de microondas acelera la formación de la red

moléculas de disolvente, se remueve el ácido acético para liberar los poros. Las ventajas de usar esta síntesis es que los materiales obtenidos son cristalinos, se reduce el tiempo de síntesis y el tratamiento para eliminar las moléculas de ácido acético que se forman durante la síntesis y bloquean los poros es similar al tratamiento que requieren las MOF que tienen moléculas de disolvente. Por ejemplo, la MOF-14 se calienta hasta 120 °C al vacío durante cuatro horas y la HKUST-1 tiene que calentarse hasta 150 °C durante tres horas.¹⁷ En las MOF que contienen moléculas de disolvente ocluidas en la estructura, la temperatura del tratamiento para eliminar dichas moléculas depende del disolvente utilizado, pero en algunos casos es suficiente calentarla a 85 °C.¹⁸ La desventaja de este método de síntesis es que los tratamientos no logran remover todo el ácido acético ocluido, ya que las moléculas de ácido interactúan fuertemente con la red y sólo 77 % logra removerse. El rendimiento de esta síntesis no supera 75 % antes de quitar el ácido acético.

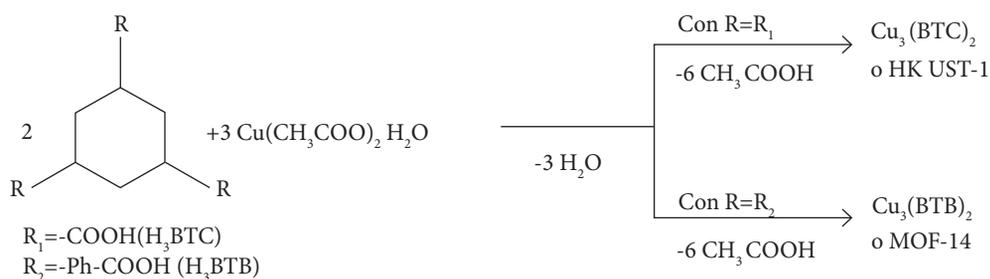


Figura 3. Esquema de la síntesis mecanoquímica de MOF-14 y HKUST-1.

Características de las MOF

El elemento metálico que conforma la estructura de las MOF les confiere propiedades fisicoquímicas específicas; por ejemplo, la MOF compuesta por átomos de cromo y un ligando tipo carboxilato, produce un material flexible (MIL-53(Cr), cuyo nombre se debe a que esta MOF fue sintetizada por primera vez en el Institut Lavoisier, en Francia,⁴ y es capaz de adsorber dióxido de carbono o hidrocarburos.^{21, 22} A diferencia de otros materiales porosos, como las zeolitas, las MOF tienen mayor variedad de estructuras e incluso es posible generar una red con propiedades electrónicas definidas con el empleo de metales de transición.^{23, 24}

Durante la síntesis de MOF se utilizan disolventes (agua, metanol, etanol, dimetilformamida, dietilformamida, etc.), cuyas moléculas quedan atrapadas en las cavidades de la red. Cuando estas moléculas se extraen para dejar libres los poros del material, en algunos casos la estructura puede colapsar y no es posible llevar a cabo determinaciones de tamaño de poro o adsorción de gases. Las estructuras de MIL-47(V) y MIL-53 (Cr o Fe o Ga) no colapsan en este proceso, pero cambia el tamaño de las cavidades cuando se remueve el disolvente; este tipo de MOF se denominan flexibles; cuando la estructura no experimenta ningún cambio al extraer el disolvente, entonces las MOF se llaman rígidas. En las MOF flexibles las moléculas

El metal que se encuentra en la estructura de la MOF le confiere ciertas prioridades

de disolvente generan fuertes interacciones con la estructura de la red metalorgánica, lo que cambia notablemente el tamaño de las cavidades en comparación con la estructura vacía. Por ejemplo, la MIL-47(V) hidratada tiene una cavidad de $7.9 \times 12.0 \text{ \AA}$ y cuando se remueven las moléculas de disolvente el tamaño de la ventana es de $10.5 \times 11.0 \text{ \AA}$ ²⁵ (figura 4).

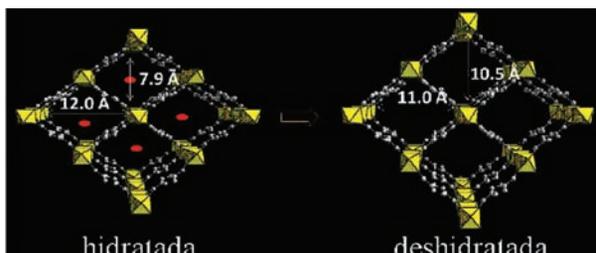
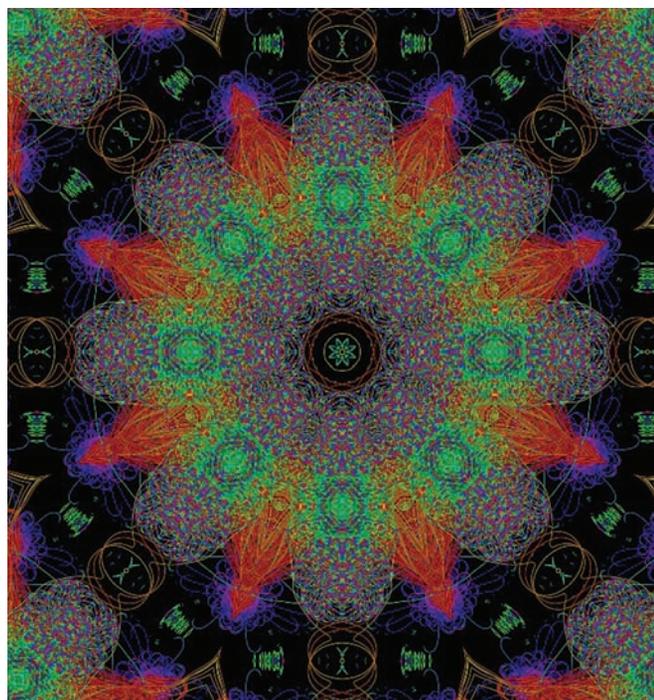


Figura 4. Cambio del tamaño del poro de MIL-53(V) por efecto de la deshidratación.



Marta Camarillo, fotografía, 2011.

Las modificaciones en los ligandos también cambian las características fisicoquímicas de la red. Yaghi y sus colaboradores²⁶ utilizaron combinaciones de grupos funcionales como $-\text{NH}_2$, $-\text{Br}$, $-(\text{Cl})_2$, $-\text{NO}_2$, $-(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_4\text{H}_4$, $-(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$ y $-(\text{OC}_7\text{H}_7)_2$ unidos a las moléculas orgánicas, para generar 18 diferentes MOF. Todos los materiales obtenidos se utilizaron para separar dióxido de carbono y monóxido de carbono, y se obtuvo hasta 400 % de selectividad del dióxido de carbono en una de las estructuras. En la adsorción de hidrógeno los resultados también superaron a las estructuras con ligandos, que no contienen ningún grupo funcional, hasta en 84 %. Podría pensarse que las propiedades y características de una red constituida con ligandos orgánicos funcionalizados serían equivalentes a la suma de las propiedades de las redes individuales, sin embargo en este trabajo se demostró que el uso de los grupos funcionales da origen a sólidos con propiedades de adsorción y selectividad mucho mejores que las MOF que no contienen grupos funcionales.

Efecto de respiración

Cuando se adsorben algunos hidrocarburos en MIL-53(Cr), se presenta el efecto denominado “respiración”,^{6,27-30} que consiste en etapas sucesivas de contracción y expansión de la estructura en función de la presión y del tipo de molécula de gas adsorbido. Para determinar el cambio estructural se realiza un estudio de difracción de rayos X; mediante la variación de la presión del gas, la muestra se coloca en un capilar que posteriormente se conecta a un sistema de válvulas. En la primera etapa la es-

estructura de MIL-53(Cr) está contraída ($V=1486 \text{ \AA}^3$) debido al tratamiento de activación, en el que se eliminan las moléculas de disolvente que pudieron quedar atrapadas en los poros de la red. A medida que se lleva a cabo la adsorción y las primeras moléculas de gas entran en las cavidades de la MOF, ésta se expande por efecto de la presión del gas. Posteriormente, la estructura se contrae a pesar de que la presión aumenta, debido a las fuertes interacciones de las moléculas de gas con la superficie interna de los poros. La figura 5 muestra un esquema del cambio del volumen de la red a medida que aumenta la presión; cuando se adsorben diferentes hidrocarburos, si el hidrocarburo es metano, no se observa el paso de la contracción de

El efecto “respiración” consiste en la contracción y la expansión de las MOF

la red y la estructura permanece en forma abierta ($P=0 \text{ bar}$ y $V=1519 \text{ \AA}^3$), debido a que el tamaño del metano no favorece la interacción con las paredes del poro de la red. Cuando las moléculas de hidrocarburo aumentan de longitud, la estructura se contrae ($V=1259\text{-}1371 \text{ \AA}^3$) y vuelve a expandirse a mayor presión ($1529\text{-}1535 \text{ \AA}^3$).^{24,27} En contraste con este comportamiento, la MIL-53(Fe), que está formada por el mismo ligando, no presenta el mismo efecto, en este caso la estructura se expande en función de la presión del gas (figura 6). Cuando se adsorbe me-

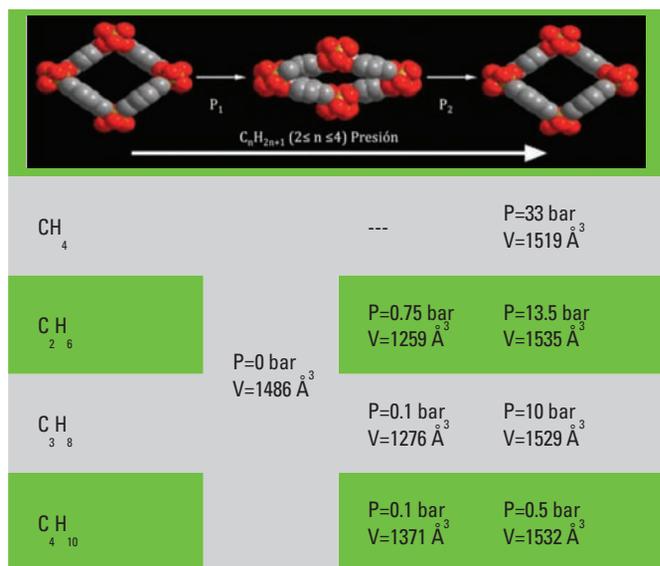


Figura 5. Esquema del cambio estructural de MIL-53(Cr) y datos del cambio de volumen de la celda en función del aumento de la presión cuando se adsorben hidrocarburos.

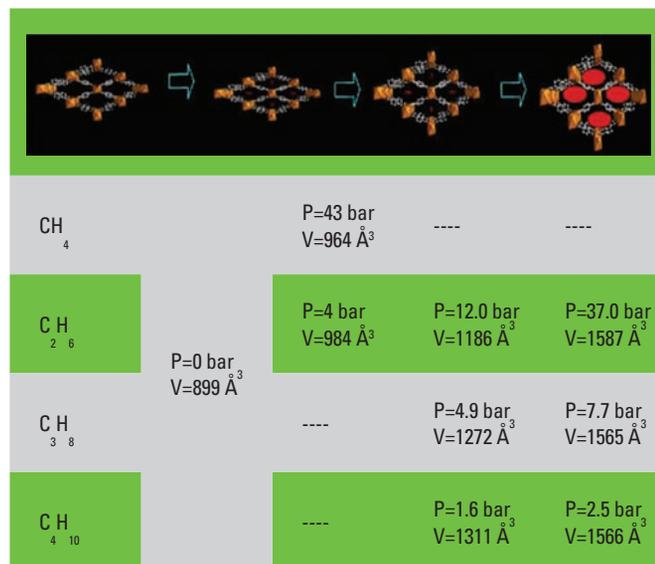
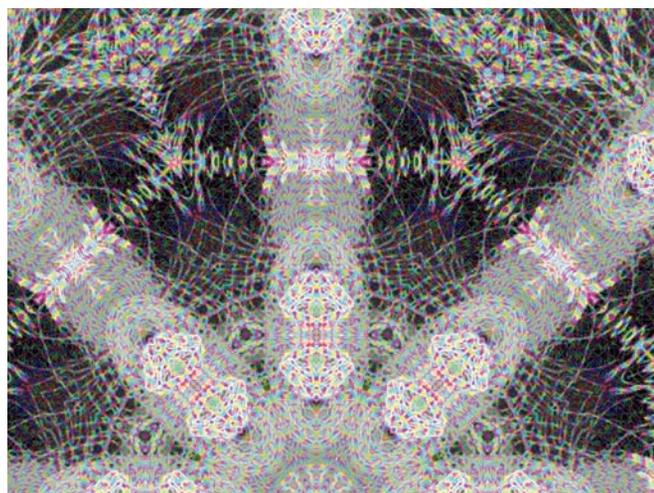


Figura 6. Esquema de la adsorción de hidrocarburos en MIL-53(Fe) y datos del cambio de volumen de la celda en función del aumento de la presión durante la adsorción.

tano, sólo se observa un cambio en el volumen de celda debido a la primera expansión. Las isoterma de adsorción de etano presentan tres pasos asociados a la expansión de la estructura, hasta llegar a un volumen de celda de 1587 \AA^3 . La adsorción de propano y butano también expande la estructura, pero a diferencia del etano, sólo se observan dos pasos en la isoterma de adsorción.⁶ Las características de cada hidrocarburo, como la polaridad, el momento cuadrupolar y el radio atómico, en algunos casos facilitan la interacción con las paredes de los poros de la red metalorgánica, lo que puede contraer la estructura; cuando el metal no tiene sitios de coordinación libres, las moléculas de hidrocarburo ocupan el espacio vacío en los poros, lo que podría generar repulsiones y aumento del volumen de la celda.



Marta Camarillo, fotografía, 2011.



Marta Camarillo, fotografía, 2011.

Conclusiones

Los MOF constituyen una familia de materiales versátiles cuyo campo de aplicación se incrementa diariamente, debido a que son materiales de reciente descubrimiento y tienen propiedades que pueden ser diseñadas o moduladas desde la síntesis. Las propiedades fisicoquímicas de cada red están determinadas por la coordinación del centro metálico, la longitud y los grupos funcionales del ligando orgánico. La flexibilidad y el efecto de “respiración” que tienen algunas MOF son características que no poseen otros materiales porosos como las zeolitas. Para que una MOF presente el efecto de respiración es necesario que tenga una estructura flexible y que las interacciones con las moléculas del adsorbente sean suficientemente fuertes como para interactuar con los centros metálicos en el interior de los poros y provocar la compresión o expansión de la red.

Bibliografía

- ¹ D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, “Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** (2009), 7502-7513.
- ² S. Bourrelly, B. Moulin, A. Rivera, G. Maurine, S. Devautour-Vinot, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, J.C. Lavalley, S. Loera-Serna, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, G. Férey, “Explanation of the Adsorption of Polar Vapors

in the Highly Flexible Metal Organic Framework MIL-53(Cr)”, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2010), 9488-9498.

³ M. Eddaoudi, H. Li, O.M. Yaghi, “Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties”, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000), 1391-1397.

⁴ F. Millange, C. Serre, G. Férey, “Synthesis, Structure Determination and Properties of MIL-53as and MIL-53ht: The First Cr^{III} Hybrid Inorganic-Organic Microporous Solids: Cr^{III}(OH)-{O₂C-C₆H₄-CO₂}-{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x”, *Chem. Commun.* (2002), 822-823.

⁵ S. Hu, J.P. Zhang, H.X. Li, M.L. Tong, X.M. Chen, S. Kittagawa, “A Dynamic Microporous Metal-Organic Framework with BCT Zeolite Topology: Construction, Structure, and Adsorption Behavior”, *Crystal Growth Design.*, **7** (2007), 2286-2289.

⁶ P.L. Llewellyn, P. Horcajada, G. Maurin, T. Devic, N. Rosenbach, S. Bourrelly, C. Serre, D. Vincent, S. Loera-Serna, Y. Filinchuk, G. Férey, “Complex Adsorption of Short Linear Alkanes in the Flexible Metal-Organic-Framework MIL-53(Fe)”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009), 13002-13008.

⁷ L. Pan, D.H. Olson, L.R. Ciemnomolonski, R. Heddy, J. Li, “Separation of Hydrocarbons with a Microporous Metal-Organic Framework”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006), 616-619.

⁸ M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.H. Lee, J.S. Chang, S.H. Jhung, G. Férey, “Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006), 1-6.

⁹ T. Yildirim, M.R. Hartman, “Direct Observation of Hydrogen Adsorption Sites and Nano-Cage Formation in Metal-Organic Frameworks (MOF)”, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005), 215504-1-4.

¹⁰ A.R. Millward, O.M. Yaghi, “Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature”, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005), 17998-17999.

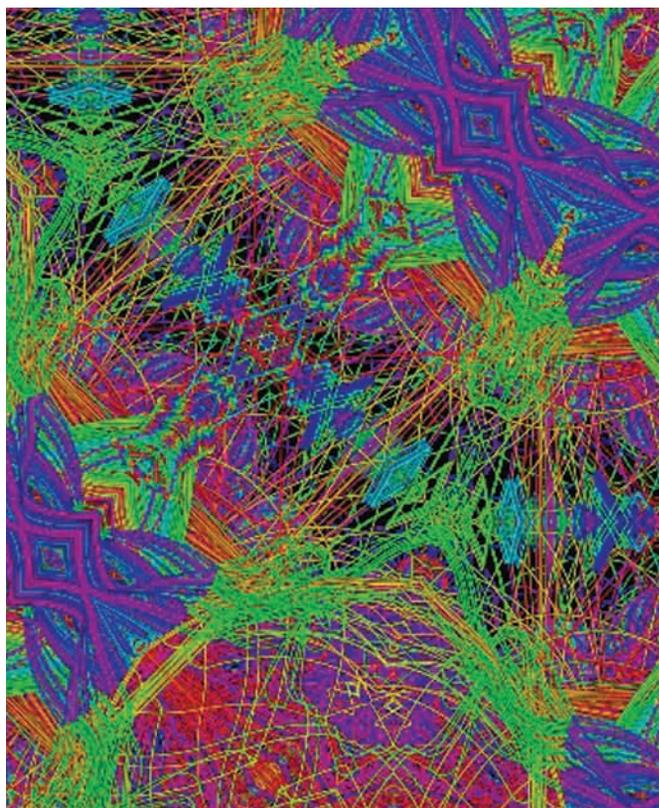
¹¹ K.M.L. Taylor-Pashow, J.D. Rocca, Z. Xie, S. Tran, W. Lin, “Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009), 14261-14263.

¹² P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Batti, J.F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.S. Chang, Y.K. Hwang, V. Marsaud, P.N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, “Porous Metal-Organic Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging”, *Nature Mater.*, **9** (2009) 172-178.

¹³ H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, “Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework”, *Nature*, **402** (1999) 276-279.

¹⁴ O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, “Reticular Synthesis and the Design of New Materials”, *Nature*, **423** (2003) 705-714.

- ¹⁵ D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, "Room Temperature Synthesis of Metal–Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0", *Tetrahedron*, **64** (2008), 8553-8557.
- ¹⁶ M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, "Evaluation of Synthetic Methods for Microporous Metal–Organic Frameworks Examined by the Competitive Formation [Cu₂(btc)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(btc)_(OH)(H₂O)]", *Mirco. Meso. Mater.*, **132** (2010), 121-127.
- ¹⁷ E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, "High Throughput Screening of Synthesis Parameters in the Formation of the Metal–Organic Frameworks MOF-5 and HKUST-1", *Mirco. Meso. Mater.*, **117** (2009), 111-117.
- ¹⁸ Y.K. Seo, G. Hundal, I.T. Jang, Y.K. Hwang, C.H. Jun, J.S. Chang, "Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Materials Including Porous Cu₃(bBTC)₂ from Cu(II)-trimesate Mixture", *Mirco. Meso. Mater.*, **119** (2009), 331-337.
- ¹⁹ J.Y. Choi, S.H. Jhung, H.K. Kim, J.S. Chang, H.K. Chae, "Microwave Synthesis of a Porous Metal–Organic Framework Zinc Terephthalate MOF-5", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27** (2006), 1523-1524.
- ²⁰ E. Haque, N.A. Khan, J.H. Park, S.H. Jhung, "Synthesis as a Metal–Organic Framework Material, Iron Terephthalate, by Ultrasound, Microwave, and Conventional Electric Heating: a Kinetic Study", *Chem. Eur. J.*, **16** (2010), 1046-1052.



Marta Camarillo, fotografía, 2011.

- ²¹ Q. Fang, G. Zhu, X. Shi, G. Wu, G. Tian, R. Wang, S. Qiu, "Synthesis, Structure and Fluorescence of a Novel Three-Dimensional Inorganic–Organic Hybrid Polymer Constructed from Trimetallic Clusters and Mixed Carboxylate Ligands", *J. Solid State Chem.*, **177** (2004), 1060-1066.
- ²² M. Klimakow, P. Klobes, A.F. Thünemann, K. Rademann, F. Emmerling, "Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach Toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas", *Chem. Mater.*, **22** (2010), 5216-5221.
- ²³ A.C. Sudik, A.P. Côté, O.M. Yaghi, "Metal–Organic Based on Trigonal Prismatic Building Blocks and the New 'ACS' Topology", *Inorg. Chem.*, **44** (2005), 2998-3000.
- ²⁴ T.K. Trung, P. Trens, N. Tanchoux, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, S. Loera-Serna, C. Serre, T. Loiseau, F. Fajula, G. Férey, "Hydrocarbon Adsorption in the Flexible Metal Organic Frameworks MIL-53(Al, Cr)", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, (2008), 16926-16932.
- ²⁵ K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, "A Breathing Hybrid Organic–Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002), 281-284.
- ²⁶ H. Deng, C.J. Doonan, H. Furukawa, R.B. Ferreira, J. Towne, C.B. Knobler, B. Wang, O.M. Yaghi, "Multiple Functional Groups of Varying Ratios In Metal–Organic Frameworks", *Science*, **327** (2010), 846-850.
- ²⁷ P.L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk, G. Férey, "Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-Ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation", *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008), 12808-12814.
- ²⁸ C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogués, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, "Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)–Based Solid: MIL-53 or Cr^{III}(OH)·{O₂C-C₆H₄-CO₂}·{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x·H₂O_y", *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002), 13519-13526.
- ²⁹ T. Loiseau, C. Serre, C. Heguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, "A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminium Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration", *Chem. Eur. J.*, **10** (2004), 1373-1382.
- ³⁰ C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N.A. Ramsahye, G. Maurin, P.L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, "An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal–Organic Framework During CO₂ Adsorption", *Adv. Mater.*, **19** (2007), 2246–2251.

*sls@correo.azc.uam.mx

No te preocupes



Seguimos trabajando

La Calidad, Nuestro Compromiso,
Nuestro objetivo, el Medio ambiente.



La marca mas avanzada en sistemas de conducción

agua • drenaje sanitario • drenaje pluvial • fibra óptica • cableado • minería

Oficinas Corporativas y Planta Noreste

Carretera Villa de García
km. 0+800 C.P. 66370
Sta. Catarina Nuevo León, México.

Planta Centro

Calle Parque No. 10,
Parque Industrial Jilotepec,
Jilotepec, Edo. de México

Planta Pacífico Norte

Calle 2, Carretera México 15,
Km. 177+900
Ruiz Cortines, Guasave, Sinaloa

Exige tu Servicio Integral



ADS Mexicana, con sus más de **40,000 kilómetros** de tubería corrugada de polietileno de alta densidad instalada en el territorio nacional, reafirma su compromiso con el medio ambiente, garantizando el bienestar y desarrollo de las **Familias Mexicanas**.

ADS
MEXICANA

ADS MEXICANA, S.A. DE C.V.

Tel. 01 81 8625 4500 al 05

Fax: 01 81 8625 4541

info@adsmexicana.com

www.adsmexicana.com

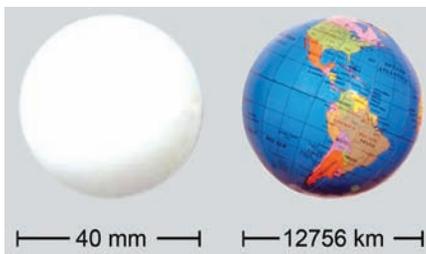
Nanoalambres de carburo de silicio

Angélica Estrella Ramos Peña,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

¿Qué es un nanomaterial?

En los últimos años, uno de los campos de vanguardia en el estudio de los materiales es el de las nanoestructuras. El átomo más pequeño, que es el de hidrógeno, tiene un “diámetro” de aproximadamente 1×10^{-10} m, es decir, 0.0000000001 m. El prefijo griego nano se define como 1×10^{-9} m, es decir, 0.000000001 m, un orden de magnitud mayor que el del átomo de hidrógeno. Para que tengas una idea de lo que nano representa, compara el diámetro de una pelota de ping pong con el de la tierra, así de grande es la relación de tamaños (figura 1).

Figura 1. La relación entre el diámetro de la tierra (12 742 Km) y el de una pelota de ping pong (40 mm) es de aproximadamente 3×10^{-9} veces, ¡así de grande es la relación entre un metro y un nanómetro! La imagen no está a escala, por supuesto.



Con esto queremos decir que el mundo nano se mueve en el espacio de los átomos y las moléculas. Lo más común es que al referirnos a nanociencias, estemos hablando del estudio de sistemas que se manipulan en un intervalo entre uno y cien nanómetros, es decir, cuando mucho estamos hablando de un número limitado de capas de átomos. Lo más apasionante de este nanomundo es que incluso los materiales más simples y más conocidos pueden presentar nuevas y sorprendentes propiedades cuando se presentan en un nanotamaño. Esto sucede con la resistencia mecánica, la adherencia y la absorción de los nanomateriales, que son muy superiores a las encontradas en materiales convencionales. De manera general, podemos hablar de que los materiales nanoestructurados ofrecen una amplia gama de posibilidades para el desarrollo de nuevos dispositivos con fascinantes aplicaciones prácticas: ópticas, magnéticas, electrónicas y mecánicas. Existen muchos ejemplos de estas aplicaciones, aquí van algunos de ellos: fuentes de iluminación, como los diodos emisores de luz (*light emitting diodes*, LED, por sus siglas en inglés), que ya se emplean para iluminar árboles de navidad, en los faros de los automóviles modernos y hasta en las codiciadas pantallas de televisión ultraplanas; las celdas so-



Bolívar Hope, fotografía, 2011.

lares, cuya misión es convertir la energía del Sol (con la enorme ventaja de su democrática disponibilidad) en energía eléctrica; las nanoestructuras también se emplean como detectores de moléculas y sensores de luz o de temperatura. Bueno, seguramente has oído hablar de calcetines modernos que cuentan con una sustancia capaz de evitar el desarrollo de hongos, causantes del conocido “olor a patas”. Esto se logra agregando nanoestructuras que contienen plata, que es un reconocido bactericida. Cabe hacer la pertinente aclaración de que todo este desarrollo tecnológico también está generando nuevas fuentes de contaminación y su manejo puede representar cierto riesgo... pero esa es otra historia y será contada en otra ocasión.

¿Qué es el carborundo?

Uno de los materiales en los que está basado el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos es el silicio, en la figura 2 se muestra una imagen de este elemento.

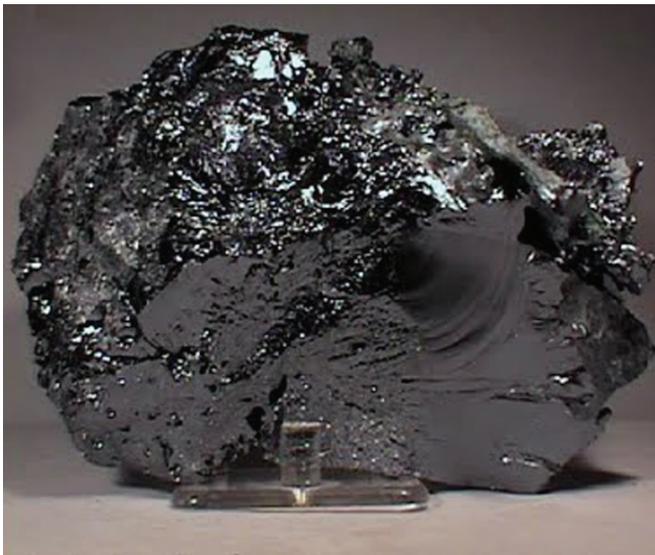


Figura 2. Policristal de silicio.

Su comportamiento químico lo hace peculiar porque no es un metal y tampoco es un no metal, por eso se denomina metaloide. No conduce los electrones tan bien como lo hace un metal, pero no es un aislante; digamos que es relativamente fácil hacer que sus electrones se “trasladen” a través del material. Por esta razón entra en la clasificación de semiconductor (su resistividad al paso de la corriente eléctrica a temperatura ambiente varía entre la de los metales y la de los aislantes). Su conductividad se puede controlar al añadir pequeñas cantidades de impurezas llamadas “dopantes”. La capacidad de controlar las propiedades eléctricas del silicio, aunada a su abundancia en la naturaleza, han posibilitado el desarrollo de la industria electrónica y microelectrónica del mismo como material básico para la creación de obleas o chips que puedan implantarse

en transistores, en celdas solares y en una gran variedad de circuitos electrónicos. Uno de los compuestos que contienen silicio y que también tiene aplicación tecnológica es el carburo de silicio (SiC), también llamado carborundo; el compuesto puro es incoloro. Cuando se ve oscuro, se debe a que contiene impurezas de hierro, cuando se presenta con diferentes tonalidades del arcoíris se debe a que en la superficie se forma una capa de dióxido de silicio.

El SiC puede encontrarse en dos formas cristalinas: la tipo α -SiC, que corresponde a una estructura hexagonal formada a altas temperaturas (arriba de 1700 °C) en la que existen capas dobles, una de silicio y otra de carbono. La manera en que estas capas se apilan da origen a diferentes estructuras llamadas politipos. Hasta la fecha se han identificado más de 200 politipos. La fase β -SiC es más estable, se forma a bajas temperaturas (por debajo de 1700 °C) y puede verse como una estructura cúbica centrada en las caras de tipo blenda de zinc. Recientemente se han desarrollado aplicaciones tecnológicas para la fase β , que es de la que nos ocuparemos en adelante. La estructura del β -SiC es como la del diamante (pero el diamante sólo tiene átomos de carbono). El carborundo es casi tan duro como el diamante. Su geometría se puede entender como una estructura en la que la mitad de los átomos de carbono han sido intercambiados por átomos de silicio, de tal manera que cada átomo de carbono está en el centro de un tetraedro y los vértices del tetraedro están ocupados por átomos de silicio. En la figura 3 se muestra un modelo de la estructura molecular del diamante y del carburo de silicio.

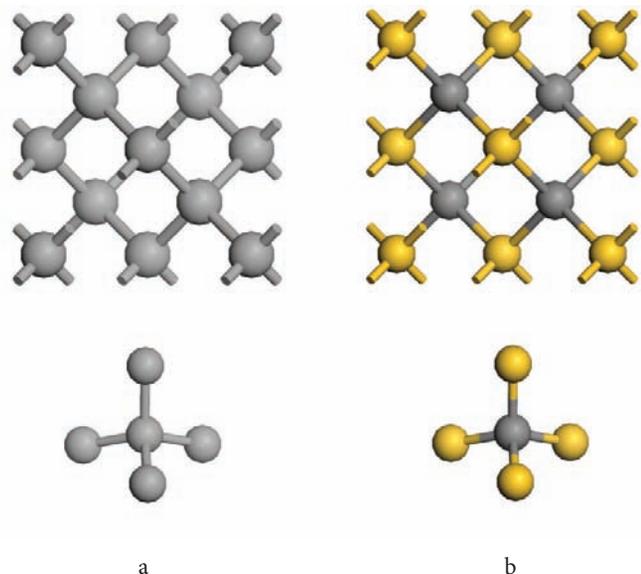


Figura 3. a) Representación de la estructura del diamante en el plano, compuesta sólo de átomos de carbono. Cada átomo de carbono se coordina con cuatro primeros vecinos en un arreglo tetraédrico. b) Estructura del SiC en el plano. Cada átomo de carbono se encuentra rodeado por cuatro átomos de silicio y viceversa.

El SiC es un material semiconductor que presenta muchas ventajas para ser utilizado en dispositivos que impliquen trabajar en condiciones extremas de temperatura, voltaje y frecuencia.

El carburo de silicio puede tener dos formas cristalinas

cia. Puede soportar un gradiente de voltaje o de campo eléctrico hasta ocho veces mayor que el silicio o el arseniuro de galio (otro conocido semiconductor) sin que sobrevenga la ruptura. Este elevado valor de campo eléctrico de ruptura lo hace ser de utilidad en la fabricación de componentes que operan a elevado voltaje y a alta energía como diodos, transistores, supresores..., e incluso dispositivos para microondas de alta energía; a esto hay que añadir la ventaja de poder colocar una gran densidad de empaquetamiento en los circuitos integrados. Por último, su resistencia mecánica, en combinación con sus propiedades eléctricas, determinan que los dispositivos basados en carburo de silicio ofrezcan numerosos beneficios frente a otros semiconductores. Para determinar la utilidad de los materiales en electrónica es necesario analizar propiedades electrónicas como el ancho de la brecha de energía prohibida. Para explicar este concepto es necesario recurrir a lo que se conoce en la física del estado sólido como teoría de bandas. Esta teoría se explicará brevemente en el siguiente apartado.

Teoría de bandas

Cuando se trata de describir la energía de átomos y moléculas es necesario pensar en la distribución de energías que poseen los electrones en el sistema. La solución a este tipo de problema indica que éstos poseen estados discretos de energía. Para que puedas imaginártelo sólo piensa en la forma en la que se describe la energía del átomo de hidrógeno, o la de carbono, o la del átomo que quieras, es decir en lo que llamamos “la configuración electrónica”. Cuando se estudian sistemas como los sólidos,



Bolívar Hope, fotografía, 2011.

esos estados de energía dejan de ser discretos. La energía de todos los electrones es tan parecida que se forma un continuo de energías que se conoce en este contexto como *banda* de energía (banda de valencia), en contraposición a los estados discretos de los sistemas atómicos o moleculares. Además de estos estados ocupados, existe una banda de estados desocupados (banda de conducción), éstos corresponden a estados permitidos de energía, pero que se encuentran desocupados si los electrones se localizan en la configuración de energía mínima. Para entender por qué existen materiales que son aislantes, semiconductores o conductores vamos a analizar cómo son sus diagramas de bandas. La teoría indica que para que exista conducción eléctrica los electrones deben pasar del estado basal al primer estado excitado, aumentando su energía.

En la figura 4 puede observarse que la banda de valencia (estados ocupados por los electrones) está separada por una brecha de la banda de conducción (estados de energía permiti-

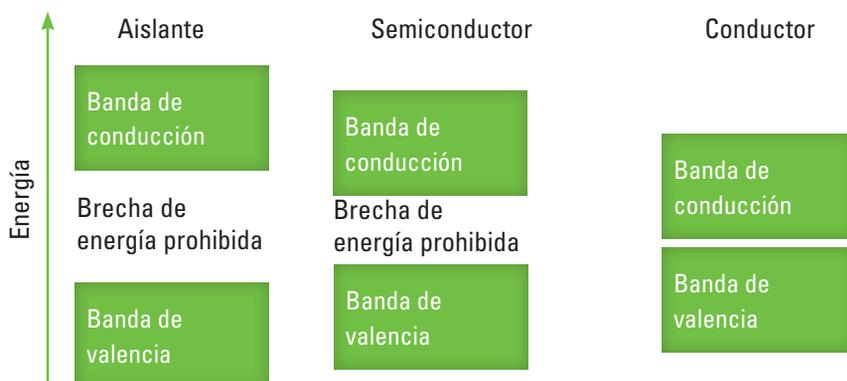


Figura 4. Diagrama de bandas para aislantes, semiconductores y conductores.

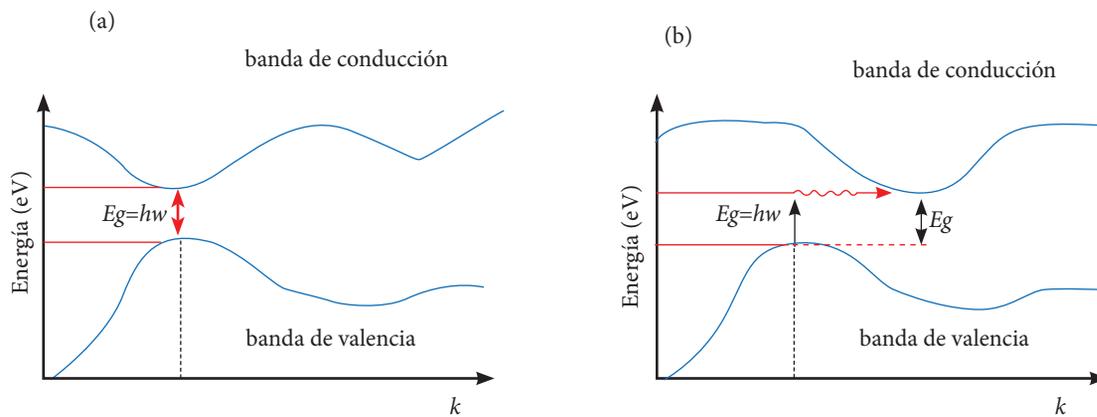


Figura 5. Transiciones interbanda en sólidos: a) brecha de energía directa, la flecha representa el proceso de absorción de un fotón, b) brecha de energía indirecta, la flecha ondulada representa la absorción o emisión de energía en forma no radiativa.

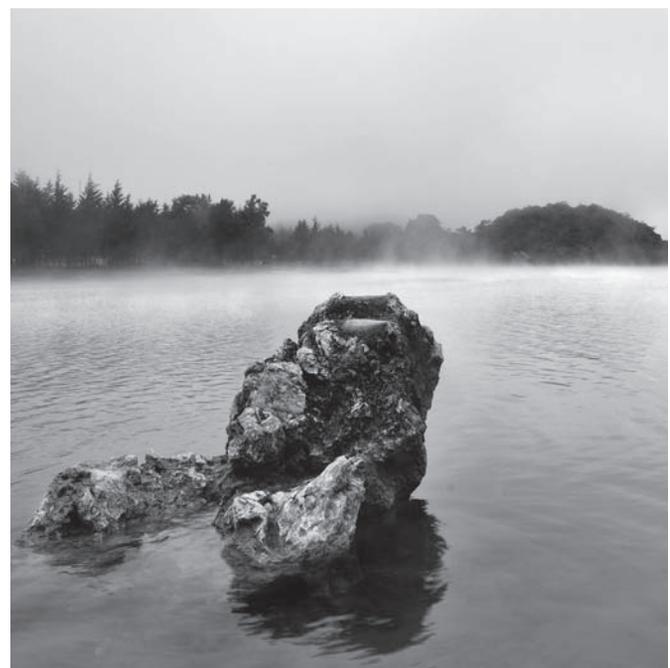
dos pero, en principio, desocupados), a esta brecha se le llama *brecha de energía prohibida*. Para que un electrón pase del último estado ocupado (extremo superior de la banda de valencia) al primero desocupado (extremo inferior de la banda de conducción) debe adquirir la energía suficiente para dar ese salto.

Los semiconductores tienen una brecha de energía prohibida pequeña

Si la brecha de energía prohibida es muy grande, el electrón no podrá acceder a la banda de conducción y, en ese caso, el material se clasifica como aislante. Si la brecha de energía prohibida es relativamente pequeña, el sistema se conoce como semiconductor, porque basta con que el electrón reciba una pequeña cantidad de energía (misma que puede obtener de interactuar con la luz visible) para que pueda pasar a la banda de conducción. El caso extremo, como podrás imaginarte, corresponde a los materiales conductores, en los cuales la banda de valencia está interpenetrada con la banda de conducción y los electrones pueden pasar libremente de una a otra. Es importante mencionar que esta definición es válida cuando la temperatura es igual a cero. Si esto no se cumple, puede haber una distribución de electrones diferente de la descrita debido al efecto de la temperatura.

Cuando el punto más alto de la banda de valencia no coincide verticalmente con el punto más bajo de la banda de conducción se dice que el sistema tiene una brecha de energía indirecta. Una de las consecuencias de que los materiales presenten este tipo de brecha es que la energía que el electrón gana para poder acceder a la banda de conducción no será eficientemente transformada en energía radiativa; es decir, será absorbida por la red de átomos y su efecto se percibirá como calenta-

miento del material. Así se explica la buena conductividad del calor en este tipo de materiales, y no podremos ver la energía absorbida como energía emitida en forma de fotones de luz visible. Guardando las debidas proporciones, es equivalente a lo que sucede cuando tratas de calentar la sopa de fideos en la estufa y antes de lograr que la energía que estás transfiriendo sirva para calentar la sopa, se calienta la hornilla, el aire que se encuentra alrededor, después la olla y, finalmente, la sopa. Por el contrario, cuando se tiene una brecha de energía directa, podemos decir que los electrones se pueden mover hacia donde deseemos si se les proporciona la cantidad de energía adecuada; el proceso de transferencia de energía es muy eficiente, no habrá calentamiento de la red y podremos ver una eficiente transformación de la energía absorbida en energía emitida. En la figura 5 se muestra un esquema de la naturaleza de la brecha de energía prohibida.



Bolívar Hope, fotografía, 2011.



Bolívar Hope, fotografía, 2011.

¿Son diferentes las propiedades de un cristal de las de un nanoalambre?

Los nanoalambres son estructuras unidimensionales de sólo unos cuantos nanómetros de diámetro. Si los miras por arriba, en lo que llamamos un corte transversal, sólo se componen radialmente de un número muy pequeño de átomos, pero en longitud, en comparación, el número es casi infinito: hasta de varios micrones. Esta estructura les confiere propiedades muy distintas de las de los sistemas cristalinos. La geometría de los nanoalambres semiconductores los hace únicos para la detección de luz, es más, se alcanza una sensibilidad tal que se logra

Los nanoalambres sólo miden unos nanómetros de diámetro, pero son muy largos

detectar un fotón. Se espera que posibiliten nuevas arquitecturas de detectores de luz para aplicaciones como sensores, en la creación de imágenes, en dispositivos para almacenamiento de memoria y en intrachips ópticos de comunicaciones, entre muchas otras.

Este cambio en las propiedades de los materiales se debe a un fenómeno conocido como confinamiento cuántico. Cuan-

do los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que están confinados. Si esta región es tan pequeña que es comparable a la longitud de onda asociada con el electrón, se observa lo que se denomina “comportamiento cuántico”. En estos sistemas, la física no se explica con conceptos clásicos y es necesario recurrir a la mecánica cuántica. Cuando se reduce tanto el tamaño de un material, las propiedades del sistema empiezan a cambiar ligeramente, pero cuando el tamaño cae por debajo de 100 nm aparecen bruscas variaciones en sus propiedades.

Para averiguar si es posible describir adecuadamente las propiedades electrónicas de los nanoalambres de carburo de silicio con un modelo computacional, simulamos nanoalambres de carburo de silicio mediante la química cuántica computacional dentro del marco de la teoría de los funcionales de la densidad. El resultado ha sido muy bueno, hemos encontrado grandes semejanzas entre los resultados de nuestro modelo y los datos experimentales con los que contamos. En el modelo que utilizamos, el ladrillo de construcción (el pedazo que se repite una y otra vez) se pega con diferentes orientaciones de manera que al edificar las torres de átomos que representan el nanoalambre, tengan todas las formas posibles. Con la morfología filiforme, conseguimos un confinamiento de carga que circula sobre todo en la dirección longitudinal (la altura de la torre) y que actúa como un “hilo eléctrico”. Gracias al “confinamiento”, los nanoalambres crecidos en algunas de las direcciones estudiadas son materiales de brecha directa y pueden emplearse para el diseño de dispositivos optoelectrónicos, es decir podremos excitar los electrones, por ejemplo mediante la aplicación de campos eléctricos, y la energía que absorban será eficientemente transformada en luz o viceversa.



Bolívar Hope, fotografía, 2011 (detalle).

Enlaces sueltos

En el caso de los nanoalambres de carborundo, cada átomo debe estar enlazado con cuatro vecinos cercanos, debido a la tetravalencia del carbono y del silicio. Los átomos de la superficie no tienen forma de enlazarse con cuatro vecinos; dependiendo de la dirección de crecimiento, pueden quedar en la superficie átomos con uno, dos o tres electrones que no estén enlazados, cada uno de los cuales representa un enlace no satisfecho y provoca que ese sitio del nanoalambre sea muy reactivo. Estos electrones no enlazados corresponden a lo que se

En los nanoalambres de carborundo cada átomo se enlaza con cuatro vecinos

conoce como *enlaces sueltos*; constituyen un problema para lograr sintetizar nanoalambres que sean estables y no pierdan sus propiedades al interactuar con el medio ambiente. Para controlar esa reactividad, es necesario considerar la presencia de átomos que “desactiven o pasiven” la superficie. En la figura 6 se muestra la estructura de dos nanoalambres crecidos en las direcciones [001] y [111]; como puedes observar, ambas superficies tienen átomos de hidrógeno que satisfacen la necesidad de enlazarse de los electrones que no pueden unirse a otros átomos del nanoalambre. Debido a la gran relación área-volumen para los sistemas nanoestructurados, la superficie juega un papel muy importante en las propiedades electrónicas y ópticas de los nanoalambres de carburo de silicio. El estudio del efecto

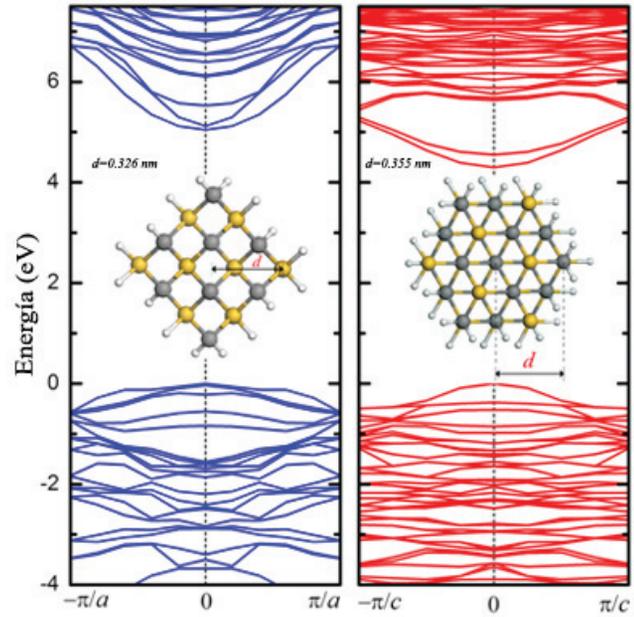


Figura 7. Diagrama de bandas para dos nanoalambres de β -SiC crecidos en las direcciones [001] y [111], respectivamente. Las brechas de energía prohibidas son 5.04 y 4.3 eV, respectivamente. Ambos nanoalambres muestran brechas directas, a diferencia de lo que sucede con el diagrama de bandas de β -SiC cristalino.

de la pasivación superficial de nanoalambres sobre las propiedades electrónicas es otra de las líneas de investigación que es posible abordar al hablar de este tema.

Una de las propiedades electrónicas características de los cristales tridimensionales del carborundo es que se clasifica como un material de brecha indirecta, mientras que el mismo material cuando se hace crecer en una dimensión en las direcciones [001] y [111], cambia su naturaleza y se transforma en

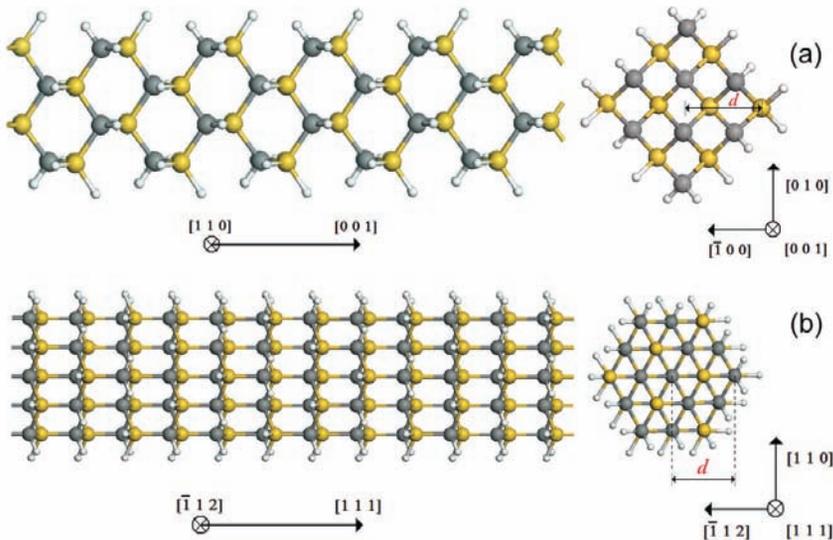


Figura 6. Representación de dos nanoalambres de carburo de silicio. Las esferas grises representan átomos de carbono y las amarillas de silicio, las esferas blancas corresponden a átomos de hidrógeno en la superficie del nanoalambre. El diámetro de los nanoalambres está representado por la letra d en la vista frontal. *a)* Vista lateral y frontal de un nanoalambre crecido en la dirección [001] y *b)* vista lateral y frontal de un nanoalambre crecido en la dirección [111].

un sistema de brecha directa. En la figura 7 se muestra el diagrama de bandas de dos nanoalambres de β -SiC crecidos en las direcciones [001] y [111].

Como puedes observar en la figura 7, el diámetro de los nanoalambres mostrados no es el mismo, esto también afecta las propiedades electrónicas del material; al variar el diámetro y la dirección de crecimiento de los nanoalambres, podemos ver que cambia el ancho de la brecha de energía prohibida.

Conclusiones

Los resultados muestran que los nanoalambres de carburo de silicio crecidos en las direcciones [001] y [111] son semiconductores de brecha directa, en contraposición a la naturaleza de brecha indirecta del sistema cristalino. El ancho y la naturaleza de la brecha de energía prohibida de los nanoalambres muestra una gran dependencia de la morfología, del diámetro y de la pasivación superficial. A partir de estos resultados podemos decir que es posible diseñar nanoalambres de carburo de silicio con la brecha de energía prohibida deseada modificando variables como el diámetro, la morfología y la superficie. Por otra parte, el cambio en las propiedades del carburo de silicio como efecto del confinamiento cuántico hacen posible su aplicación para el diseño de materiales con útiles y novedosas propiedades electrónicas.

Bibliografía

- ¹ A.S. Barnard, S.P. Russo y I.K. Snook, “Ab Initio Modeling of Diamond Nanowire Structures”, *Nano Lett.*, **3** (10) (2003), 1323–1328.
- ² C.H. Lee, D.R. Kim y X. Zheng, “Orientation-Controlled

Alignment of Axially Modulated pn Silicon Nanowires”, *Nano Lett.*, **10** (12) (2010), 5116–5122.

³ P. Yang, R. Yan y M. Fardy, “Semiconductor Nanowire: What’s Next?”, *Nano Lett.*, **10** (5) (2010), 1529–1536.

⁴ A. Miranda, A.E. Ramos y M. Cruz-Irisson, “Electronic Band Structure of Cubic Silicon Carbide Nanowires”, *Materials Science Forum*, **600-603** (2009), 575–578.

⁵ A. Miranda, J.L. Cuevas, A.E. Ramos y M. Cruz-Irisson, “Quantum Confinement Effects on Electronic Properties of Hydrogenated 3C-SiC Nanowires”, *Microelectronics Journal*, **40** (2009), 796–798.

⁶ A. Miranda, J.L. Cuevas, A.E. Ramos y M. Cruz-Irisson, “Effects of Morphology on the Electronic Properties of Hydrogenated Silicon Carbide Nanowires”, *Journal of Nano Research*, **5** (2009), 161–167.

⁷ J.L. Cuevas-Figueroa, “Propiedades electrónicas de alambres cuánticos de carburo de silicio tipo β ”, tesis de maestría, IPN, México, 2009.

⁸ C.P. Poole, Jr., F.J. Owens, *Introducción a la nanotecnología*, Editorial Reverté, 2007.

⁹ C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S.A. Dayeh, D.P.R. Aplin, J. Park, X.Y. Bao, Y.H. Lo y D. Wang, “ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain”, *Nano Letters*, **7** (4) (2007), 1003–1009.

¹⁰ C.H. Lee, D.R. Kim y X. Zheng, “Orientation-Controlled Alignment of Axially Modulated pn Silicon Nanowires”, *Nano Lett.*, **10** (12), (2010), 5116–5122.

*eramos@iim.unam.mx



Bolívar Hope,
fotografía, 2011.

UNAM POSGRADO

Ciencias e Ingeniería de Materiales



Universidad Nacional Autónoma de México
Convoca a los aspirantes a ingresar al Doctorado o Maestría
en Ciencia e Ingeniería de Materiales (Programas
de nivel de Competencia Internacional del CONACyT)
Semestre Escolar 2013-1
(del 6 de agosto al 23 de noviembre, 2012)
El Posgrado cuenta con áreas de conocimiento en materiales:
cerámicos, complejos, electrónicos, metálicos y poliméricos

Sedes:

- Ciudad Universitaria, Distrito Federal pceim@www.posgrado.unam.mx
- Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, B.C. olaf@cnyn.unam.mx
- Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Campus Juriquilla, Qro. oca@fata.unam.mx
- Centro de Investigación en Energía, Temixco, Morelos. posgrado@cie.unam.mx

CALENDARIO

Inscripción a cursos propedéuticos: **24 de enero al 10 de febrero, 2012**
(tener promedio de 8.0, llenar formato y presentar copia historia académica)
Cursos propedéuticos**: **20 de febrero al 25 de mayo, 2012**
Exámenes de admisión: **5 y 6 de junio, 2012**

** Temas de Propedéuticos: **Introducción a la Ciencia de Materiales, Física Moderna, Química y Termodinámica, Matemáticas**

REGISTRO DE ASPIRANTES:

Instituto de Investigaciones en Materiales
Ciudad Universitaria, Apdo. Postal 70-360, Coyoacán, 04530, México, D. F.
Tels: 56224731, Fax: 56224730 pceim@posgrado.unam.mx

Convocatoria en la página web: www.posgrado.unam.mx/pceim

Los primeros cien años de la superconductividad

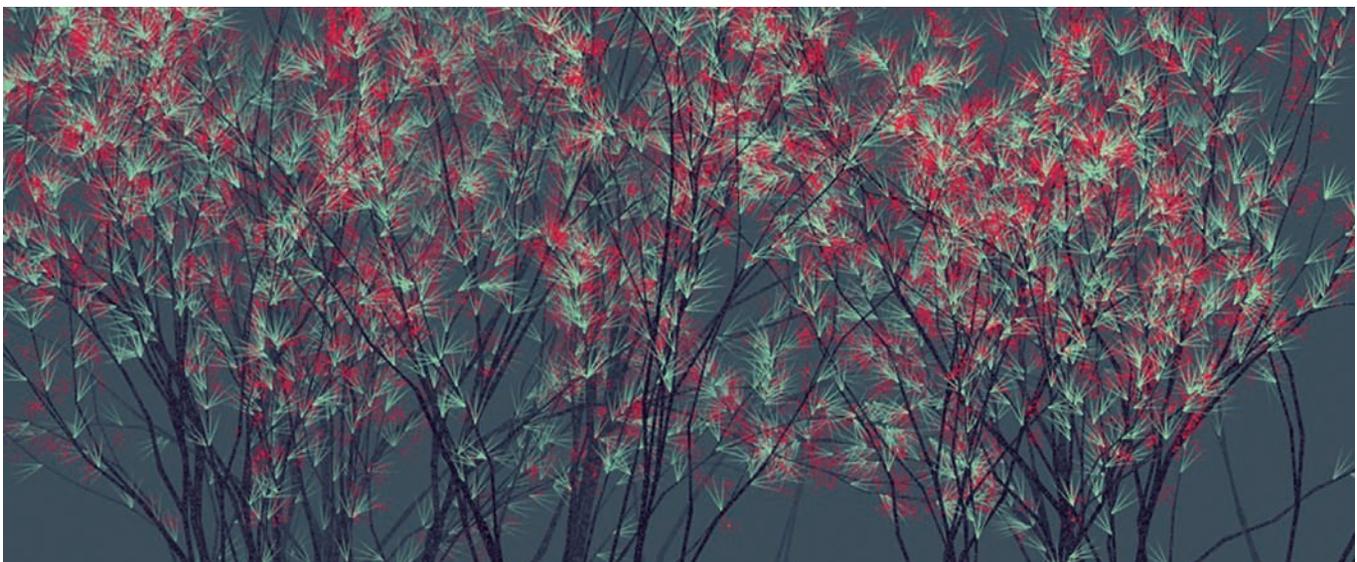
Luis Antonio Pérez,* Instituto de Física, UNAM.

La superconductividad es uno de los fenómenos más interesantes de la física porque constituye una manifestación macroscópica del comportamiento cuántico de la materia, donde la correlación electrónica juega un papel fundamental. El estado superconductor aparece en ciertos materiales cuando se enfrían por debajo de cierta temperatura, generalmente muy baja, llamada temperatura crítica (T_c). Los materiales en este estado termodinámico se caracterizan por presentar resistencia eléctrica cero y por expulsar campos magnéticos débiles de su interior (efecto Meissner). Las posibilidades tecnológicas de estos materiales son enormes y comprenden desde su uso como potentes electroimanes hasta su posible aprovechamiento en líneas de conducción de electricidad, motores, generadores y trenes levitados. En abril de 2011 se cumplió el primer centenario del descubrimiento de la superconductividad y en este artículo ofrecemos una breve revisión de los acontecimientos más destacados que han ocurrido en este campo desde entonces.

El descubrimiento

El descubrimiento de la superconductividad se debe al equipo de trabajo del físico holandés Heike Kamerlingh Onnes, del

Laboratorio de Leiden, Holanda, en 1911. Tres años antes, Onnes logró licuar helio a una temperatura de 4.2 K, ganándole así al británico James Dewar, con quien había establecido una competencia académica para alcanzar la temperatura más baja posible conocida hasta entonces. Una vez que en su laboratorio se podía tener helio líquido, Onnes y su equipo comenzaron a estudiar qué le sucedía a la resistencia eléctrica de un metal cuando éste se sumergía en dicho líquido. Cabe mencionar que Onnes ya había emprendido el estudio de la resistencia eléctrica del oro y el platino a bajas temperaturas, aun antes de obtener helio líquido, sobre todo para su uso como termómetros. En aquella época existían tres hipótesis sobre lo que podría ocurrirle a la resistencia eléctrica de un material cuando su temperatura se acercaba al cero absoluto. Una de ellas, propuesta por Dewar, contemplaba que la resistencia eléctrica continuaría decreciendo de manera continua hasta llegar a cero. Otra hipótesis, propuesta por H.F. Matthiessen, consistía en que, en el cero absoluto, la resistencia alcanzaría un valor residual finito debido a que siempre habría impurezas que podrían dispersar a los electrones de conducción. Una tercera teoría, propuesta por lord Kelvin en 1902, proponía que a tem-



Blanca Luz Pulido, 2012 (detalle).

peraturas muy bajas los metales dejarían de conducir porque la nube de electrones se “congelaría”. Cabe señalar que en aquella época todavía no se había inventado la mecánica cuántica, por lo que esta idea, que hoy nos parece muy inocente, era considerada por un científico muy renombrado.

Onnes logró licuar helio a 4.2 k por primera vez en 1911

Para ver lo que realmente sucedía a tan bajas temperaturas, debía tenerse un metal muy puro (eso era lo que se creía entonces) y para ello Gilles Holst, investigador asociado con Onnes, decidió aprovechar la experiencia que se tenía en el laboratorio de Leiden en la fabricación de resistencias de mercurio para su empleo como termómetros, y utilizar como metal de prueba mercurio destilado varias veces para remover impurezas. Fue así como el 8 de abril de 1911, Onnes y su equipo de trabajo encontraron que la resistencia del mercurio, cuando se enfría a 4.2 K, tiene un valor tan pequeño que es imposible medirlo. Es interesante mencionar que a este fenómeno recién descubierto, Onnes no lo llamó superconductividad sino que le dio el nombre de “supraconductividad”. Para verificar que la resistencia eléctrica es efectivamente cero, Onnes llevó a cabo el siguiente experimento: en un recipiente con helio líquido introdujo un anillo superconductor con una corriente eléctrica circulando por él. Si el anillo tuviese una resistencia diferente de cero, la corriente eléctrica en él decrecería gradualmente y el campo magnético creado por dicha corriente cambiaría con el tiempo. Durante todo el tiempo que transcurrió antes de que el helio líquido se evaporara, el campo magnético no presentó ninguna alteración. Este experimento fue repetido en la década de 1950, y durante el año y medio que un anillo similar estuvo en observación, el resultado fue el mismo: el campo magnético, producido por la corriente en el anillo, no cambió. Se ha dicho que este descubrimiento corrió con mucha suerte pues el mercurio casualmente se vuelve superconductor a una temperatura cercana a la de la licuefacción del helio. Por otra parte, hay que señalar que este descubrimiento fue una consecuencia inevitable del desarrollo, por parte de Onnes, de tecnología de punta que permitió obtener las temperaturas más bajas conocidas hasta ese momento. Onnes recibió el premio Nobel de Física en 1913 por “sus investigaciones sobre las propiedades de la materia a bajas temperaturas que condujeron, entre otras cosas, a la producción del helio líquido”. Durante algunos años se pensó que la conductividad perfecta era la principal característica de un superconductor hasta que, en 1933, Walter F. Meissner y Robert Ochsenfeld descubrieron que un material en estado su-

perconductor expone un campo magnético débil de su interior. Ellos realizaron una serie de experimentos en los que medían la distribución del campo magnético en el exterior de muestras de plomo y estaño, enfriados por debajo de su temperatura crítica en presencia de un campo magnético y, aunque en su artículo la evidencia cuantitativa es limitada, sus resultados sugerían que prácticamente todo el campo magnético es expelido del interior del superconductor. Este fenómeno de diamagnetismo perfecto, hoy conocido como efecto Meissner, es considerado como la característica principal de un material superconductor.

Las primeras teorías

Fritz London, físico alemán exiliado en Inglaterra, se dio cuenta de que el diamagnetismo perfecto desempeñaba un papel más importante en el comportamiento de un superconductor que la conductividad perfecta y en 1935 postuló, junto con su hermano Heinz, una ecuación que relaciona el campo magnético con la densidad de corriente eléctrica, la cual produce el apantallamiento de campos magnéticos estáticos y, por lo tanto, el efecto Meissner. Esta ecuación y otra que relaciona el campo eléctrico con una corriente acelerada de portadores se

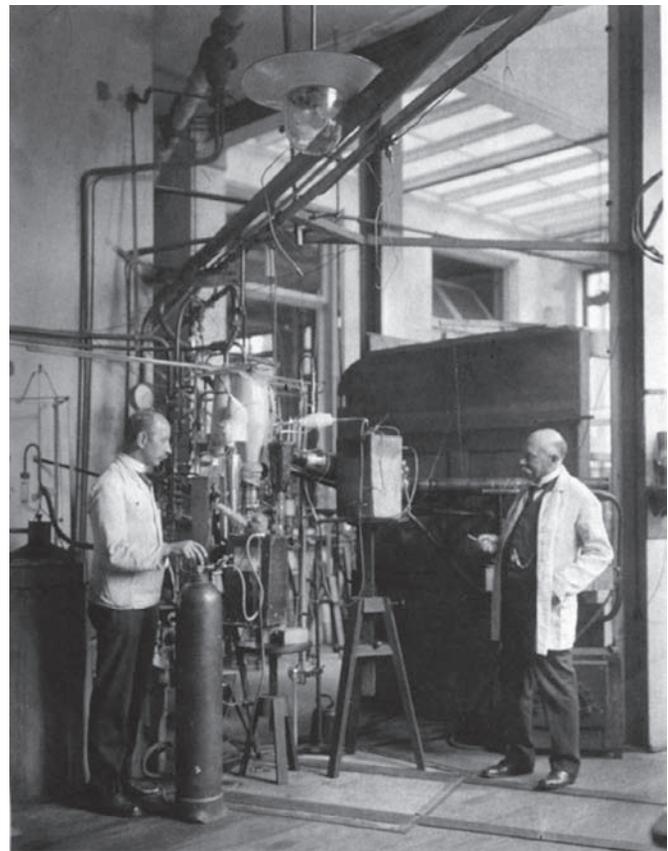


Figura 1. Heike Kamerling Onnes (derecha) junto con su técnico Gerrit Flim en el licuefactor de helio del laboratorio de Leiden (1911).

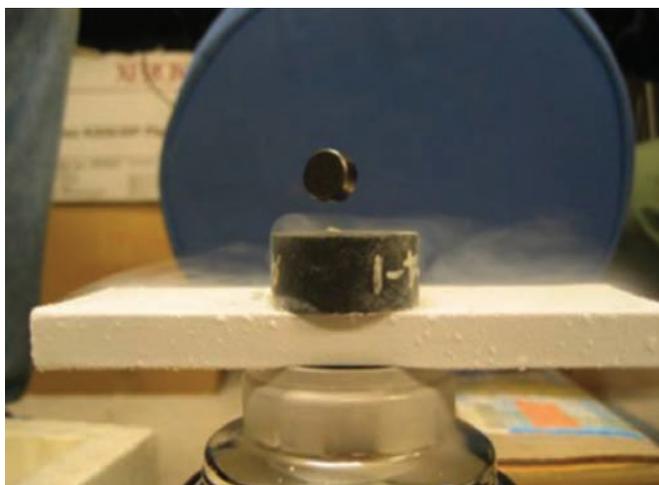


Figura 2. Levitación de un imán sobre un superconductor. Los superconductores expelen campos magnéticos, lo que permite que este imán levite sobre un superconductor. (*Phys. Rev. Focus*, 18, 8, 2006).

conocen actualmente como ecuaciones de London y constituyen la primera teoría fenomenológica de la superconductividad. Una consecuencia de esta teoría es la predicción de una escala de longitud a la cual puede penetrar un campo magnético desde la superficie de un superconductor y que ahora se conoce como longitud de penetración de London. Más tarde, en 1950, los físicos soviéticos Vitaly Ginzburg y Lev Landau (G-L) propusieron una elegante teoría, basada en la teoría de transiciones de fase de segundo orden de Landau, que describe la transición superconductor desde el punto de vista termodinámico. Esta teoría predice, por ejemplo, la cuantización del flujo magnético en un anillo superconductor donde circula corriente eléctrica, así como la red de vórtices o de Abrikosov. Entre 1951 y 1952, el físico soviético Alexei Abrikosov, alumno de Landau, con la teoría G-L predijo la existencia de los superconductores “tipo 2”, en los que la transición del estado superconductor al normal ocurre gradualmente al incrementar el campo magnético aplicado entre dos campos magnéticos críticos. Entre estos dos valores, el campo magnético penetra gradualmente en el superconductor y forma filamentos de flujo magnético rodeados por corrientes superconductoras. Estos filamentos o vórtices forman una red, generalmente triangular, conocida como red de vórtices o red de Abrikosov. Debido a sus contribuciones en el campo de la superconductividad, Ginzburg y Abrikosov fueron reconocidos con el premio Nobel de Física en 2003.

La teoría microscópica BCS

El mecanismo microscópico que da origen a la superconductividad permaneció como un misterio durante más de cuarenta años, eludiendo a grandes científicos como Einstein, Dirac, Feynman y Pauli. No fue sino hasta 1957 cuando surgió la pri-

mera teoría microscópica de la superconductividad, llamada BCS en honor a sus autores, los físicos estadounidenses John Bardeen, Leon Cooper y John Schrieffer, quienes recibieron por ello el premio Nobel de Física en 1972 (para Bardeen era su segundo Nobel de Física). Esta teoría logró explicar las propiedades físicas de los superconductores conocidos hasta entonces, hoy llamados superconductores *convencionales*, y que comprenden algunos metales y aleaciones metálicas, cuyas temperaturas críticas no exceden 25 K. Gracias a esta teoría sabemos que la resistividad nula y la expulsión del campo magnético son consecuencia de una transición de fase a un estado coherente de pares de electrones (llamados pares de Cooper) con espines antiparalelos, de tal forma que el espín total de dichos pares es cero (estado de espín singulete) y en un estado orbital con simetría esférica. Además, el estado superconductor está separado del normal por una brecha energética isotrópica, cuyo valor es independiente del momento relativo al centro de masa de los electrones que forman un par. Un paso importante para el desarrollo de esta teoría lo había dado Leon Cooper, al demostrar que un gas de electrones es inestable ante la presencia de una interacción atractiva infinitesimal que da origen a la formación de pares de electrones. Dicha interacción atractiva proviene de las vibraciones cuantizadas de la red de átomos que forman un material, las cuales en ciertas condiciones pueden superar la repulsión coulombiana entre electrones. Una forma simple de entender esta interacción atractiva es pensar que un electrón de conducción atrae a los iones positivos de la red atómica y la deforma. Esta deformación local, con carga positiva, puede atraer a otro electrón que pase por ahí. Estas mismas vibraciones de la red cuantizadas, llamadas fonones, son las principales responsables de la resistencia eléctrica

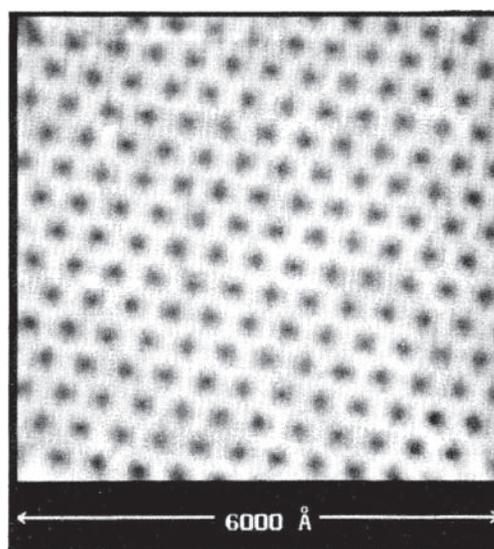


Figura 3. Red de Abrikosov producida por un campo magnético de 1 Tesla en NbSe₂ a 1.8K (Hess, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 62, 214, 1989).

en los materiales y por eso metales como el oro y el cobre, en los que la interacción electrón-fonón es pequeña —y por lo tanto son buenos conductores— sólo se vuelven superconductores a temperaturas muy bajas. La primera evidencia experimental de que los fonones participan en la aparición de la superconductividad se debe a Emanuel Maxwell, quien en 1950 mostró que la temperatura crítica del mercurio es proporcional a la raíz cuadrada del inverso de la masa de los isótopos que fueron utilizados en diferentes muestras. Posteriormente, en 1960, Ivar Giaever, quien trabajaba en el laboratorio de investigación de General Electric, midió el tunelaje (fenómeno cuántico por el cual una partícula puede atravesar una barrera de potencial) de electrones entre un metal en estado normal y un superconductor, así como entre dos superconductores separados por una delgada capa de material aislante, y logró determinar el valor de la brecha de energía superconductora de algunos metales superconductores.

Estos experimentos motivaron a Brian Josephson, estudiante de doctorado, de sólo veintidós años de edad, en Cambridge, a formular, en 1962, una teoría de tunelaje ya no de electrones sino de pares de Cooper, con la cual predijo una serie de nuevos fenómenos que hoy se conocen con el nombre genérico de efectos Josephson. El efecto Josephson de corriente directa consiste en que una corriente eléctrica directa puede fluir a través de una unión de dos superconductores distintos o bien dos superconductores iguales separados por una delgada capa de material aislante (uniones Josephson), sin ningún voltaje aplicado. Esta corriente está determinada por la diferencia de fase de la función de onda en cada superconductor y se debe al tunelaje de pares de Cooper a través de la barrera de potencial. Por otra parte, si a una unión Josephson se le aplica una dife-



Blanca Luz Pulido, 2012.

que apareció en 1966. En esta época muchos científicos pensaban que ya se había colocado el “último clavo sobre el ataúd” del campo de la superconductividad.

Superconductores no convencionales

Hasta finales de la década de 1970, la superconductividad y el magnetismo estaban considerados como fenómenos antagónicos. Los electrones, debido a su espín, tienen un momento magnético intrínseco y si el momento magnético de uno de los electrones que forman un par de Cooper interacciona con algún otro momento magnético presente en el material, la orien-

En 1978 se descubrió superconductividad en materiales que contenían tierras raras

rencia de voltaje constante U , la corriente superconductora a través de dicha unión será alterna con una frecuencia $2eU/h$, donde e es la carga de un electrón y h la constante de Planck (efecto Josephson de corriente alterna). Ahora bien, en un circuito formado por dos o más uniones Josephson, las corrientes superconductoras interfieren y esta interferencia se puede modular mediante un campo magnético externo, lo que permite medir campos magnéticos extremadamente pequeños como, por ejemplo, los producidos por la actividad neuronal del cerebro que son del orden de 10^{-14} Teslas. Giaever y Josephson recibieron el Nobel de Física en 1973.

Todo el conocimiento acumulado desde 1911 hasta finales de la década de 1960 aparece resumido en el compendio de dos volúmenes editado por Parks en 1969 y en el libro de Gennes,

tación de dicho espín puede cambiar, lo que rompería el par de Cooper formado por electrones con espines opuestos. De esta manera, una concentración muy pequeña de impurezas paramagnéticas podía destruir el estado superconductor en los superconductores conocidos hasta entonces. Sin embargo, en 1978 el físico alemán Frank Steglich descubrió superconductividad en materiales que contenían átomos de tierras raras (elementos con un orbital 4f) o actínidos (elementos con un orbital 5f), los cuales se comportan como momentos magnéticos localizados. En estos compuestos las masas efectivas de los electrones de conducción pueden llegar a ser miles de veces mayores que la masa de un electrón en el vacío, por lo que son llamados sistemas de “fermiones pesados”. En muchos de estos sistemas se presenta una coexistencia entre la superconductivi-

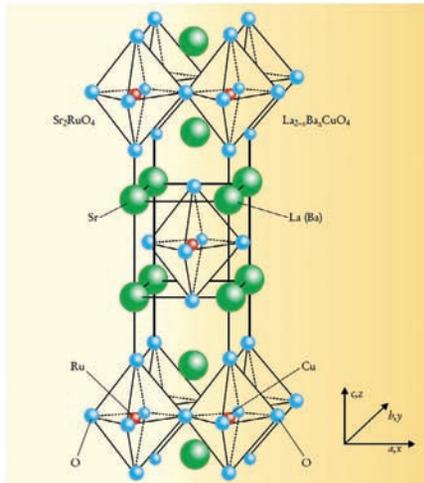


Figura 4. Comparación entre las estructuras del superconductor cerámico de alta Tc $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ y del rutenato de estroncio, Sr_2RuO_4 . (Y. Maeno *et al.*, *Physics Today*, enero 2001.)

dad y un orden magnético, generalmente antiferromagnético. Como ejemplos típicos de sistemas de fermiones pesados podemos mencionar CeCu_2Si_2 , CeCu_6 , CeAl_3 , UBe_{13} y UPt_3 . También se considera que estos materiales son los primeros superconductores *no convencionales* descubiertos. Se les llama así porque su comportamiento no se ajusta a la teoría BCS; en particular, existe evidencia experimental de que la brecha superconductora no es isotrópica, como ocurre en los superconductores convencionales, sino que su valor depende de los momentos de los electrones que forman un par (brecha anisotrópica). Más aún, en 1979 Denis Jerome y Klaus Bechgaard descubrieron que el compuesto orgánico $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ era superconductor bajo presión. Desde entonces se han encontrado más de ochenta superconductores orgánicos, muchos de los cuales superducen a presión ambiente y cuya temperatura crítica más alta es de alrededor de 12 K. La importancia de estos materiales radica en que al parecer su brecha superconductora también es anisotrópica e incluso se cree que los pares de Cooper estarían formados por electrones con un espín total uno (estado triplete) y no cero (estado singulete), como ocurre en la teoría BCS.

Sin embargo, el espectacular descubrimiento que generó un renovado interés en la superconductividad, así como serios cuestionamientos a la teoría BCS, fue el realizado en 1986 por los físicos europeos George Bednorz y Alex Müller, quienes encontraron evidencia experimental de que un compuesto cerámico formado por Ba-La-Cu-O era superconductor con una temperatura crítica de 35 K. Este descubrimiento desató una intensa investigación que llevó al grupo de Paul Chu, de la Universidad de Houston, a descubrir, a principios de 1987, superconductividad en otro compuesto cerámico pero formado por Y-Ba-Cu-O, con una temperatura crítica de 93 K. De esta manera comenzaba una nueva era de superconductores de *alta* temperatura crítica, pues para observar el fenómeno de la superconductividad bastaba con tener nitrógeno líquido, cuya

temperatura de licuefacción a presión atmosférica es de 77 Kelvin y es muchísimo más barato que el helio o el hidrógeno líquidos. La investigación impulsada por el descubrimiento de Bednorz y Müller fue tan grande que su artículo pionero ha sido citado, hasta hoy, más de ocho mil veces y es uno de los diez artículos más citados en los últimos treinta años. Bednorz y Müller recibieron el premio Nobel de Física al año siguiente de su descubrimiento.

A pesar del gran esfuerzo realizado por científicos alrededor del mundo, la temperatura crítica en compuestos cerámicos quedó estancada en 135 K a presión ambiente (150 K a enormes presiones) con el descubrimiento del compuesto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ en 1993. Actualmente se conocen decenas de los también llamados cupratos superconductores, que son compuestos muy complejos con cuatro o más elementos en sus celdas unitarias, pero todas ellas contienen uno o más planos de CuO_2 . Estos planos están emparedados entre capas de La, Ba-O como ocurre en los superconductores prototípicos o bien entre capas de Bi-O, Tl-O, Hg-O. Estas capas de átomos quitan electrones de los planos atómicos de CuO_2 o, en otras palabras, “dopan” con huecos dichos planos, que es donde ocurre el

También los compuestos orgánicos pueden ser superconductores

transporte de electrones. Este “dopaje” de huecos es un parámetro clave que determina muchas de las propiedades físicas de estos materiales, en particular el valor de la temperatura crítica. En estos sistemas no se cumplen muchas de las predicciones basadas en la teoría BCS y una de las razones es que en ellos existen fuertes interacciones coulombianas entre los electrones de conducción. Asimismo, en muchos de estos materiales se ha observado un efecto isotópico pequeño así como una brecha superconductora anisotrópica, lo que ha llevado a los científicos a descartar el mecanismo fonónico como el responsable de la formación de pares de Cooper en estos materiales. A pesar de que han transcurrido veinticinco años desde su descubrimiento, hoy en día no existe consenso sobre cómo surge el apareamiento electrónico en los superconductores cerámicos de alta Tc, por eso la investigación en este campo sigue muy activa. Pero aquí no acabaron las sorpresas, ya que en 1994 Yoshiteru Maeno y sus colaboradores descubrieron superconductividad en el rutenato de estroncio (Sr_2RuO_4) con una temperatura crítica de 1.5 K. Aunque esta Tc no es nada espectacular, lo interesante de este material es que su estructura es

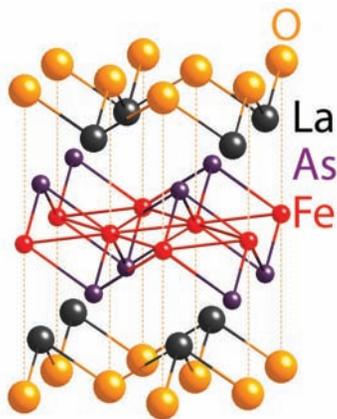


Figura 5. Estructura cristalina de LaOFeAs.²³

prácticamente idéntica a la de los superconductores de alta Tc del tipo $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, pero en vez de planos de CuO_2 tienen planos de RuO_2 , y su superconductividad se debe a la formación de pares de Cooper en un estado de espín triplete y no singlete. De hecho es el primer material superconductor en el que se ha demostrado experimentalmente este fenómeno, por lo que su estado superconductor semeja el estado de superfluidez del He^3 , donde los átomos fermiónicos de helio se aparean en un estado con espín total uno o triplete. Cabe mencionar que tampoco existe un acuerdo en la comunidad científica sobre el mecanismo microscópico que da origen al apareamiento de electrones en el rutenato de estroncio.

Descubrimientos recientes

En 2001 Jun Akimitsu y sus colaboradores descubrieron superconductividad en el diboruro de magnesio (MgB_2), con una temperatura crítica de 39 K, un valor muy notable para un compuesto metálico tan simple y conocido, y que ahora ostenta el récord de temperatura crítica para un superconductor convencional, es decir, un material donde los electrones se aparean por medio de fonones. Durante las dos últimas décadas se han descubierto otras familias interesantes de superconductores, como los sólidos formados por fullerenos C_{60} y “dopados” con metales alcalinos, el ferromagneto UGe_2 , así como los com-

puestos de grafito intercalado con átomos de Yb o Ca, pero ningún descubrimiento ha causado tanto interés como el de los superconductores basados en Fe, con temperaturas críticas que rebasan los 40 K. En 2008, Hideo Hosono y su grupo de la Universidad de Tokio descubrieron superconductividad a 26 K en el sistema $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. En menos de dos años, se encontraron otras cinco estructuras superconductoras diferentes, basadas en FeAs, una de las cuales con temperatura crítica de 57 K. Como sucede en los cupratos superconductores, estos materiales también tienen estructuras laminares, pero en este caso consisten en capas corrugadas de Fe-As, que tienen que ser “dopadas” con electrones o huecos, para remover el antiferromagnetismo y que la superconductividad emerja. Asimismo, la posible existencia de una brecha superconductoras anisotrópica, así como el pequeño acoplamiento electrón-fonón encontrado en estos sistemas, sugieren que la formación de pares de electrones no ocurre debido a los fonones, aunque todavía existe controversia al respecto.

Como podemos apreciar en este brevísimo bosquejo histórico, el descubrimiento de nuevos materiales superconductores nos recuerda que la naturaleza es inagotable y continuamente depara sorpresas, de tal forma que la investigación teórica y experimental en el campo de la superconductividad, así como la esperanza de obtenerla a temperatura ambiente, siguen muy vigentes a cien años de su descubrimiento.

Bibliografía

- 1 D. van Delft, P. Kes, *Physics Today*, septiembre, 2010: 38.
- 2 D. van Delft, *Freezing Physics: Heike Kammerlingh Onnes and the Quest for Cold, History of Science and Scholarship in the Netherlands*, 2007.
- 3 *Physics World*, **24**, 4 (2011), 18-43.
- 4 J.R. Schrieffer, M. Tinkham, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, S313 (1999).
- 5 <http://www.aip.org/history/mod/superconductivity>.
- 6 R. Escudero, *Materiales Avanzados*, **2** (2004), 6-8.

*lperez@fisica.unam.mx

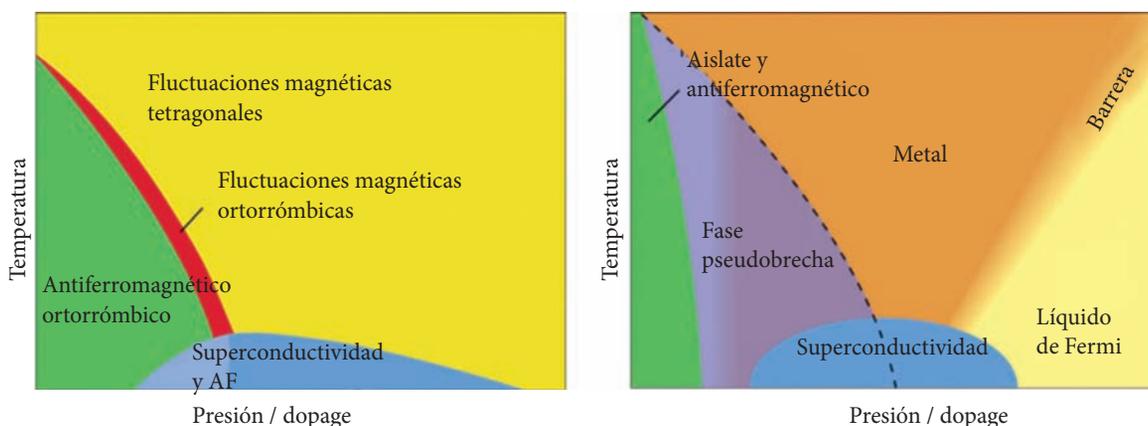


Figura 6. Diagramas de fase genéricos de los superconductores de alta Tc basados en FeAs (izquierda) y CuO (derecha). En ambos casos la superconductividad emerge cuando la fase antiferromagnética vecina se suprime. (P.C. Canfield, *Nature Materials*, **10**, 259, 2011.)



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.



Materials Research Society
The Materials Gateway



XXI
INTERNATIONAL
MATERIALS
RESEARCH
CONGRESS
IMRC 2012

SYMPOSIA

1. NANO SCIENCE AND TECHNOLOGY

- 1A. Low Dimensional Bismuth-based Materials
- 1B. Nanostructured Carbon Materials for MEMS/NEMS and Nano-Electronics
- 1C. Nanostructured Materials and Nanotechnology

2. MATERIALS CHARACTERIZATION

- 2A. The Role of Surfaces and Interfaces in Materials Processing
- 2B. Novel Characterization Methods for Biological Systems
- 2C. Quantitative Measurements with AFM in Fluids
- 2D. Structural and Chemical Characterization of Metals Alloys and Compounds

3. MATERIALS FOR ENERGY PRODUCTION

- 3A. Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells
- 3B. Photocatalytic and Photoelectrochemical Nanomaterials for Sustainable Energy
- 3C. Photovoltaics, Solar Energy Materials and Technologies
- 3D. New Catalytic Materials
- 3E. Renewable Energy and Sustainable Development

4. BIOMATERIALS

- 4A. Nanotechnology-enhanced Biomaterials and Biomedical Devices
- 4B. Biomaterials for medical applications

5. POLYMERS

- 5A. Soft Responsive Materials
- 5B. New Trends in polymer chemistry and characterization

6. ELECTRONICS AND PHOTONICS

- 6A. Organic Materials for Electronics and Photonics
- 6B. Low Dimensional Semiconductor Structures
- 6C. Advances in Semiconducting Materials
- 6D. Materials and Devices for Large Area Electronics

7. FUNDAMENTAL MATERIALS SCIENCE

- 7A. Advances in Computational Materials Science
- 7B. Concrete with Smart Additives and Supplementary Cementitious Materials
- 7C. NACE: Corrosion and Metallurgy
- 7D. Advanced Structural Materials
- 7E. Interfaces, Structure, and Domain Engineering in Ferrous Systems
- 7F. Solid State Chemistry of Inorganic Materials

8. GENERAL

- 8A. Strategies for Academy-Industry Relationship

12 - 17
August
2012
CANCUN
MEXICO

Hotels

JW Marriott

Casa Magna Marriott

<http://www.mrs-mexico.org.mx>