

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

**Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química
(UPV-CSIC)**

Preparación de materiales estructurados de naturaleza zeolítica para su aplicación como materiales conductores

**TRABAJO FINAL DE MÁSTER
EN QUÍMICA SOSTENIBLE
2019-2020**

Presentada por:

Jorge Fornes Angona

Dirigida por:

Manuel Moliner Marín

Valencia, septiembre de 2020



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



**EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA**



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

Resumen

Las zeolitas o zeotipos, son materiales microporosos formados por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, P \dots$), conectados entre sí por átomos de oxígeno compartidos, formando un sistema de poros y cavidades de dimensiones moleculares. Las aplicaciones más importantes de los materiales zeolíticos dependen del tamaño de poro y de la uniformidad de éstos, así como de su composición química. En función de estos factores, las zeolitas se pueden emplear en diversas aplicaciones tales como separación/adsorción de gases, intercambio iónico y, fundamentalmente, catálisis. De entre todas las estructuras cristalinas, en los últimos años las zeolitas de poro pequeño han despertado un gran interés debido su comercialización como catalizadores en procesos de relevancia industrial y medioambiental, tales como el proceso de transformación de metanol a olefinas (MTO) o la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x , donde además estas zeolitas de poro pequeño presentan una elevada estabilidad hidrotermal.

Recientemente, se ha descrito la aplicación de materiales híbridos obtenidos a partir de la transformación post-sintética de distintas zeolitas de poro grande y extra-grande con altos contenidos en germanio en aplicaciones electrónicas, donde dichos materiales presentan una alta conductividad eléctrica. No obstante, estos germanosilicatos de poro grande y extra-grande presentan una limitada estabilidad hidrotermal, y la pérdida de la cristalinidad de dichos materiales lleva asociada una aglomeración significativa de las partículas de germanio, limitando las propiedades conductoras de dichos materiales

El presente trabajo final de máster en Química Sostenible se centra en la preparación de zeolitas de poro pequeño ricas en Ge, en concreto, aquellas cuya estructura presenta además cavidades grandes, con el objetivo tanto de favorecer la estabilidad de las zeolitas durante los distintos tratamientos post-sintéticos necesarios para general los materiales híbridos, como para evitar el sinterizado de las especies metálicas de germanio. A lo largo de la memoria, se mostrarán distintas metodologías de síntesis de varias zeolitas de poro pequeño (CHA o LTA, entre otras), donde se buscará controlar tanto la composición química como el tamaño de cristal de estas.

Palabras clave: zeolitas, poro pequeño, germanio, conductividad eléctrica,

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	6
1.1.- Materiales conductores	6
1.1.1.- Definición y propiedades	6
1.1.2.- Supercapacitores y ultracapacitores	7
1.1.3.- Materiales basados en silicio.....	10
1.1.4.- Materiales basados en germanio	12
1.2.- Conceptos generales de zeolitas.....	14
1.2.1.- Definición y estructura.....	14
1.2.2.- Clasificación de las zeolitas	15
1.2.3.- Propiedades y aplicaciones de las zeolitas	16
1.2.4. Síntesis hidrotermal de las zeolitas: etapas de cristalización y factores determinantes en la síntesis	19
1.3. Zeolitas tipo germanosilicato	25
1.3.1.- Conceptos generales: estabilización de unidades secundarias pequeñas	25
1.3.2.- Prueba de concepto: Síntesis de la zeolita BEC (ITQ-17)	26
1.3.3.- Síntesis de zeolitas con poros grandes y extra-grandes	26
1.3.4.- Limitada estabilidad de Ge en red: nuevas oportunidades.....	28
2.- OBJETIVOS	34
3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	35
3.1.- Técnicas de Caracterización	35
3.1.1. Difracción de Rayos X (DRX) en polvo.	35
3.1.2. Análisis químico mediante Acoplamiento de Plasma Inducido (ICP)	36
3.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo (FESEM).....	36
3.2.- Preparación de los materiales zeolíticos	37
3.2.1. Agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs).....	37
3.2.2. Síntesis de zeolitas	37
3.3.- Tratamiento post-sintéticos para generar los materiales híbridos	43
3.4.- Medidas de conductividad	45
3.4.1.- Optimización del método.....	45
3.4.2.- Experimentos de conductividad	53
3.4.3.- Experimentos con celda de Li.....	53
4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	54
4.1.- Síntesis y caracterización de zeolitas	54
4.1.1.- Zeolita de poro grande tipo BEC con distintos contenidos de Ge	54

4.1.2.- Zeolita de poro pequeño tipo LTA con distintos contenidos de Ge.....	57
4.1.3.- Zeolita de poro pequeño tipo CHA con distintos contenidos de Ge	65
4.2.- Medidas de conductividad	78
4.2.1.-Experimentos de conductividad.....	79
4.2.2.- Experimentos con celda de Li.....	79
5.- CONCLUSIONES.....	80
6.- BIBLIOGRAFÍA	82

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Materiales conductores

1.1.1.- Definición y propiedades

La conducción eléctrica es una característica de los materiales debida al movimiento de los llamados portadores de carga en su interior. Estos portadores pueden ser electrones y huecos electrónicos (ausencia de un electrón en una nube de electrones) que dan lugar a la llamada conducción electrónica; o aniones y cationes (presentes en sólidos iónicos) que dan lugar a la denominada conducción iónica. Esta propiedad depende directamente de la estructura electrónica del material.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un material cuyos electrones tienen movimiento aleatorio, éstos se moverán orientados en la dirección del campo, pero en sentido opuesto con velocidad directamente proporcional al campo. Así se produce una corriente eléctrica o flujo neto de electrones en una dirección.

Derivada de la propiedad anterior, se denomina conductividad eléctrica de un material a su capacidad para dejar pasar la corriente eléctrica a su través, y dependerá de la estructura atómica o molecular del material. Sus unidades son Siemens/centímetro ($S \cdot cm^{-1}$) o $(\Omega \cdot cm)^{-1}$. En general, la conductividad eléctrica es muy alta en los metales, ya que en los enlaces metálicos los electrones de valencia forman una nube con movimiento libre. Pero, por el contrario, en polímeros y materiales cerámicos es muy baja, ya que en este tipo de materiales los electrones de valencia están atrapados en los enlaces covalentes e iónicos. Atendiendo a este fenómeno, los materiales se clasifican en tres grandes grupos: conductores, semiconductores y aislantes.^{[1],[2]} Algunos valores de conductividad a temperatura ambiente de diversos ejemplos de materiales pertenecientes a los tres grupos descritos, se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1- Conductividad eléctrica de conductores, semiconductores y aislantes a temperatura ambiente.^{[1],[3]}

Materiales	Conductividad ($\Omega \cdot m$)⁻¹	Ejemplos concretos
Conductores (metales $\approx 10^7$ ($\Omega \cdot m$) ⁻¹)	3,4-6,8 $\cdot 10^7$	Al, Au, Cu y Ag
	1,0 / 0,6 / 0,2 $\cdot 10^7$	Fe / Acero al C/ Acero inox
	1,6 $\cdot 10^7$	Latón (70Cu-30Zn)
Polímeros conductores (variable según condiciones de obtención)	5 $\cdot 10^4$ – 1,5 $\cdot 10^6$	Poliacetileno
	10 – 4 $\cdot 10^4$	Polianilina
	6 $\cdot 10^4$	Polipirrol
	10 ⁴	Politiofeno
Semiconductores ($\approx 10^6$ – 10^4 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹)	2,2	Ge
	4,3 $\cdot 10^{-4}$	Si
Aislantes ($\approx 10^{10}$ – 10^{20} ($\Omega \cdot m$) ⁻¹)	10 ⁻¹⁴	Diamante, poliestireno y polietileno
	10 ⁻⁹ – 10 ⁻¹²	Nylon
	10 ⁻¹³	Vidrio borosilicato

1.1.2.- Supercapacitores y ultracapacitores

Este apartado merece un tratamiento especial dado que entre los objetivos del presente proyecto se encuentra el desarrollo de la aplicación de un dispositivo de almacenamiento de carga eléctrica (supercapacitor/batería) construido con los materiales propuestos en este proyecto final de máster.

Los supercapacitores son dispositivos capaces de almacenar carga eléctrica. Se denominan también ultracapacitores o capacitores electroquímicos. Antiguamente se denominaron condensadores o capacitores convencionales. Éstos últimos consisten en dos electrodos conductores separados por un material dieléctrico aislante. En la Fig. 1 (a) se presenta un esquema de un capacitor convencional en el que, al aplicar un potencial, las cargas opuestas se acumulan en cada uno de los electrodos y se mantienen separadas por el dieléctrico. Se crea un campo eléctrico que permite almacenar las cargas. En estos capacitores se define la capacitancia (C) como la relación entre la carga positiva almacenada (Q) respecto al potencial aplicado para obtenerla (V) (ec.1). Por otro lado, la capacitancia es directamente proporcional al área de los electrodos (A) e inversamente proporcional a la separación entre ellos (D) (ec.2). La energía (E) almacenada por un capacitor es directamente proporcional a su capacitancia (ec.3).^{[4],[5]}

$$C = Q/V \quad (1)$$

$$C = k \cdot A/D \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{2} C \cdot V^2 \quad (3)$$

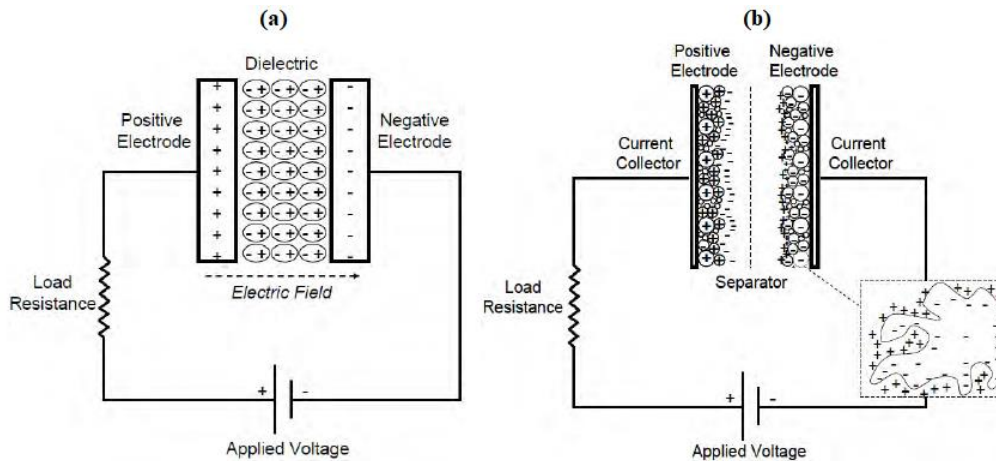


Figura 1- Esquemas de capacitores: (a) convencional y (b) supercapacitor. ^[4]

Las propiedades importantes de los capacitores convencionales son la densidad de energía y la densidad de potencia (energía consumida por unidad de tiempo), calculadas por unidad de masa o volumen. Los capacitores electroquímicos se dividen en capacitores electrolíticos y supercapacitores, aunque a veces estos términos se unifican. ^[4]

Los supercapacitores se basan en los mismos principios de los capacitores anteriores, pero están constituidos por electrodos con mayores áreas superficiales y dieléctrico con espesor mucho menor, con lo que aumenta la capacitancia y la energía. En la Fig. 1 (b) se representa un supercapacitor o capacitor electroquímico de doble capa. En la Fig. 2 se comparan las densidades de energía y de potencia de los capacitores convencionales, los supercapacitores, las baterías y las pilas de combustible.

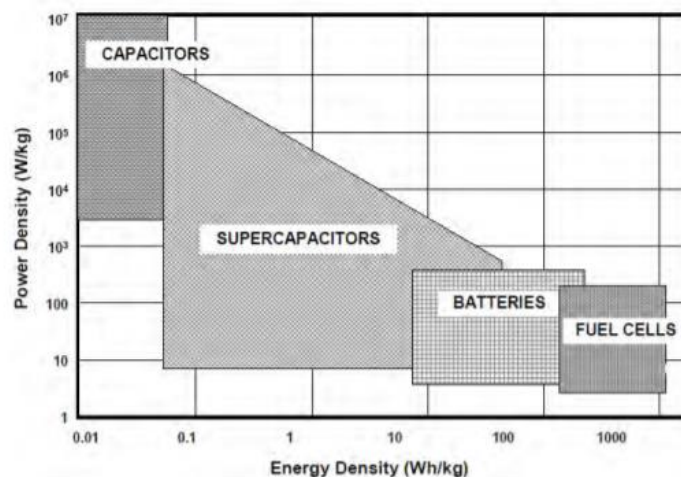


Figura 2- Diagrama Rangone que compara densidades de energía y potencia para los dispositivos de almacenamiento de carga. ^[4]

En la Fig. 3 aparece una clasificación de los diferentes tipos de supercapacitores, según la cual, los supercondensadores objeto de esta tesis son pseudocapacitores. Capacitores y supercapacitores pueden descargarse mucho más rápidamente, presentan menor tiempo de carga y mayor duración que baterías y pilas de combustible.^[4]

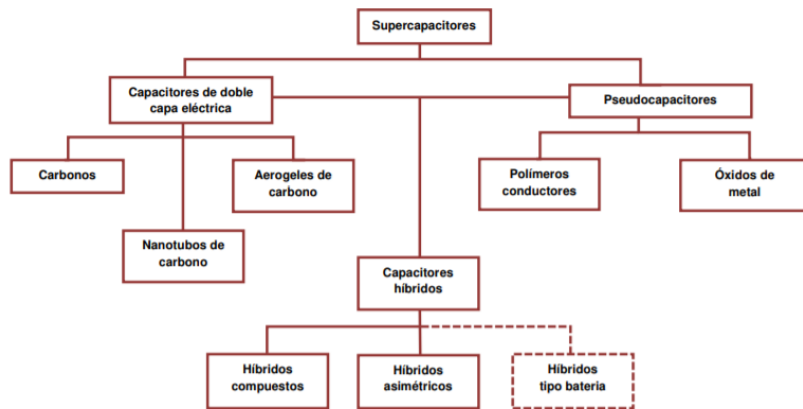


Figura 3- Clasificación de los supercapacitores.^[4]

Los supercapacitores pueden tener multitud de formas, pero básicamente pueden ser: simétricos o constituidos por dos electrodos del mismo material y asimétricos o formados por dos electrodos de diferente material. Algunos presentan un electrodo formado por carbón activado y el otro por óxidos de metal o polímeros conductores (PCs), como puede verse en el esquema de la Fig. 4.^[6]

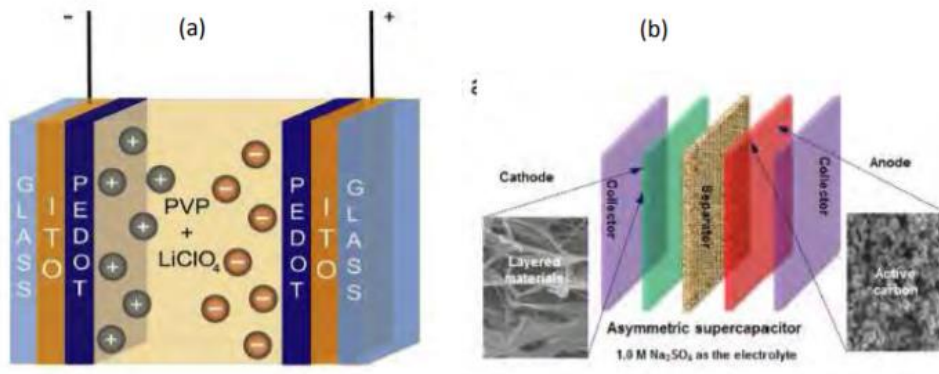


Figura 4- Esquemas de supercapacitores: a) simétrico y b) asimétrico (el cátodo está constituido por un compuesto de un polímero conductor y dos óxidos, V_2O_5 y MnO_2).^[6]

Los condensadores que almacenan la energía dentro de la doble capa electroquímica en la interfaz electrodo:electrolito se conocen bajo varios nombres que son marcas comerciales o nombres coloquiales establecidos como 'capacitores de doble capa',

'supercapacitores', 'ultracapacitores', 'capacitores de potencia', 'capacitores de oro' o 'caché de potencia'. 'Condensador electroquímico de doble capa' es el nombre que describe el principio fundamental de almacenamiento de carga de dichos capacitores. Sin embargo, debido al hecho de que en general hay contribuciones adicionales a la capacitancia que no sean efectos de doble capa, a lo largo de la presente memoria se les llamará capacitores electroquímicos (CE). Los capacitores electroquímicos se conocen desde hace muchos años. Las primeras patentes se remontan a 1957, donde Becker ^[7] describió un condensador basado en carbono de superficie alta. Más tarde en 1969 los primeros intentos de comercializar tales dispositivos fueron llevados a cabo por SOHIO.^[8]

Sin embargo, sólo en los años noventa los capacitores electroquímicos se hicieron famosos en el contexto de los vehículos eléctricos híbridos. En 1989 se inició un programa de desarrollo de ultracapacitores de DOE (Department Of Energy), y se definieron objetivos a corto plazo y a largo plazo para 1998-2003 y después de 2003, respectivamente.^[9] Se propuso que los CE permitirían aumentar la batería o la pila de combustible del vehículo eléctrico híbrido para proporcionar la potencia necesaria en la aceleración y, además, permitirían la recuperación de la energía de los frenos. Hoy en día varias empresas como Maxwell Technologies, Siemens Matsushita (ahora EPCOS), o Panasonic, entre otras, invierten en el desarrollo de capacitores electroquímicos para componentes de apoyo a las baterías, principalmente en vehículos eléctricos.

Además, las aplicaciones alternativas de CE que no compiten con baterías, sino con capacitores convencionales, muestran un considerable potencial de mercado.

1.1.3.- Materiales basados en silicio

El silicio pertenece al grupo IV de la tabla periódica y, por tanto, tiene cuatro electrones de valencia que enlazan cada átomo con cuatro átomos vecinos situados en las esquinas de un tetraedro. Este tipo de estructura se conoce como estructura diamante y se puede ver en la Fig. 5.

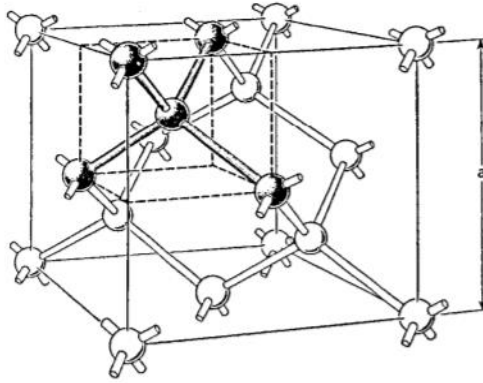


Figura 5- Estructura cristalina tipo diamante de Si y Ge, donde a es la constante de red.

A temperaturas por debajo de los 50K, los electrones compartidos en los enlaces covalentes permanecen enlazados, por lo que no hay conducción de corriente eléctrica. A temperaturas más altas, las vibraciones de red pueden romper los enlaces, liberando los electrones que los formaban y permitiendo, por tanto, la conducción. La liberación de un electrón deja atrás suya una carga neta positiva que puede migrar a través de la red cristalina si la ocupa un electrón de un enlace cercano. Esta carga se conoce como hueco y se puede considerar como una partícula con la misma carga que el electrón, pero de signo contrario, que es capaz de moverse bajo la influencia de un campo eléctrico en dirección opuesta a la del electrón.

En la actualidad, el material empleado en la mayor parte de los dispositivos electrónicos es el silicio. El silicio es el componente principal de la mayoría de los dispositivos semiconductores, dado que presenta unas características muy apropiadas, entre las cuales se encuentran:

- Una abundancia significativa del material (segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno).
- El germanio a una determinada temperatura tiene más electrones libres y mayor conductividad que el silicio, sin embargo, el más empleado es el silicio por que puede utilizarse a mayor temperatura que el germanio ($T_f(\text{Ge})= 937,4^\circ\text{C}$, $T_f(\text{Si})= 1410^\circ\text{C}$).
- Tiene una tecnología de fabricación muy desarrollada que consigue rendimientos superiores al 95% para “obleas” o “chips” de hasta 12 pulgadas de diámetro. Es un factor muy importante en la actualidad, dado que algunos fabricantes de dispositivos semiconductores fabrican simultáneamente varios tipos de

dispositivos en cada proceso de fabricación. En general, la producción de chips de mayor tamaño ofrece una mayor versatilidad, un mayor rendimiento del proceso de fabricación y permiten a los fabricantes de semiconductores reducir los costes de producción en un volumen mayor de productos terminados.

Con estas características, el silicio ocupa prácticamente la totalidad del mercado. Aun así, esto no quiere decir que con el silicio se consigan las mejores prestaciones óptimas, en comparación con otros materiales, como veremos a continuación.

1.1.4.- Materiales basados en germanio

El primer transistor, creado en los Laboratorios Bell en 1947, se hizo de un bloque de germanio, un elemento situado justo debajo del silicio en la tabla periódica. Se probó el germanio porque la carga fluye a través de él muy rápidamente, una característica clave para un transistor. Pero a medida que los ingenieros idearon cómo hacer circuitos integrados y fabricarlos a gran escala, el germanio se sustituyó por el silicio porque es más fácil trabajar con este último.

Ahora, a medida que los fabricantes van teniendo problemas con la continua miniaturización del silicio, el germanio está experimentando un renacimiento. Los transistores más pequeños que se producen hoy en día son de tan sólo 14 nanómetros de ancho, y están empaquetados muy juntos. La industria de los semiconductores se ha dado cuenta de que reducir aún más la escala presenta serios problemas de operatividad, y por ello se están buscando alternativas para sustituir al silicio.

Gracias a sus excelentes propiedades eléctricas, el germanio permitiría obtener circuitos más conductores que el silicio. Así que en los últimos años, se ha venido haciendo un esfuerzo en desarrollar nuevas estrategias para obtener materiales basados en Ge para su empleo como materiales electrónicos o capacitadores.

1.1.4.1.- Ventajas y desventajas respecto al silicio

Los materiales electrónicos basados en germanio presentan una conductividad eléctrica 10^4 veces mayor en comparación con los materiales basados en silicio.^{[10],[11]} Sin embargo, el uso de Ge metálico en dispositivos electrónicos tiene varios inconvenientes, incluyendo el mayor coste de las fuentes de Ge en comparación a las de Si, así como una

limitada estabilidad de los materiales electrónicos basados en Ge debido a su fácil oxidación.^{[12],[13]} Para eludir estas limitaciones deben desarrollarse métodos de síntesis más eficientes, no sólo para maximizar la utilización de Ge, sino también para proteger adecuadamente su superficie externa y así impedir la oxidación no deseada.^[14]

1.1.4.2.- Aplicación como baterías de litio: estado del arte

Entre los materiales considerados en la literatura como ánodo en su uso como capacitadores, el germanio (Ge) es un material prometedor por varias razones, tales como sus altas capacidades teóricas ($1600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), su elevada conductividad electrónica y una gran difusividad de los cationes de Li^+ .^{[15],[16]} Sin embargo, los ánodos basados en Ge suelen sufrir un gran cambio de volumen (más del 230%) durante los ciclos de litiación/deslitiación, lo que favorece su desestructuración, reduciendo su capacidad.

Recientemente, se ha descrito que la combinación de Ge nanoestructurado con materiales de carbono muy conductores (por ejemplo, nanoláminas de grafeno, nanofibras de carbono o carbono mesoporoso, entre otros) podría mejorar notablemente el rendimiento electroquímico de las baterías de litio (LIB: Lithium-Ion Battery) recargables.^{[17],[18]} Esto se puede atribuir principalmente a las dos razones siguientes:

- (1) las partículas nanoestructuradas de Ge tienen una mayor reactividad y mejoran el transporte de iones de Li; y
- (2) los materiales de carbono pueden mejorar la conductividad del ánodo y proporcionar un enorme espacio de alojamiento para aliviar el estrés interno inducido por la expansión volumétrica durante la litiación/deslitiación.^{[19],[20]}

Sin embargo, algunos de los precursores de Ge propuestos para la preparación del Ge estructurado, por ejemplo, GeCl_4 , GeBr_2 y GeI_4 , no sólo son caros, sino también altamente sensibles a la humedad, requiriendo condiciones de reacción inertes y costosas.^[21]

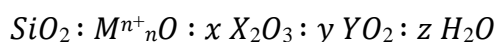
Recientemente, se ha descrito el uso de una fuente Ge de bajo costo y estable al aire, GeO_2 , para la preparación de compuestos basados en Ge en condiciones suaves.^{[22],[23]} Sin embargo, las prestaciones electroquímicas de estos materiales sintetizados son limitadas debido tanto a una distribución altamente heterogénea de tamaños de las partículas de Ge, así como a una dispersión desigual a lo largo de las matrices de carbono. Por lo tanto, la dispersión uniforme de partículas Ge en las matrices de carbono es un factor clave a

optimizar. También recientemente, se ha descrito un método eficiente de reducción “in-situ” para obtener Ge metálico en presencia de un polímero catiónico para la preparación de compuestos Ge/óxido de grafeno (GO) altamente uniformes utilizando GeO_2 , en lugar de GeX_n ($X=\text{Cl}$, Br e I), más caro y tóxico como fuente de Ge. Los ánodos basados en compuestos Ge/GO muestran un rendimiento electroquímico excepcional en capacidad y estabilidad cíclica, gracias a la distribución uniforme de nanopartículas de Ge (ca. 5 nm) y una alta conductividad eléctrica favorecida por las nanoláminas de GO. ^[21]

1.2.- Conceptos generales de zeolitas

1.2.1.- Definición y estructura

Las zeolitas son silicoaluminatos cristalinos pertenecientes a la familia de los tectosilicatos,^[24] cuya estructura está compuesta por una red tridimensional formada por tetraedros TO_4 , donde T puede ser un átomo de Si o un átomo de Al los cuales, están interconectados entre sí a través de átomos de oxígeno. En función de la conexión entre los distintos tetraedros individuales, se pueden obtener diferentes estructuras microporosas, con canales y cavidades de dimensiones y geometrías específicas. La fórmula estructural de una zeolita es:



donde M^{n+} es un catión orgánico o inorgánico de valencia n (normalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , y Ba^{2+}), que estabiliza la carga negativa generada por la incorporación isomórfica de metales trivalentes X (como Al^{3+} , B^{3+} o Ga^{3+}) en la red cristalina, y se localiza en los canales o cavidades de la estructura. Y hace referencia a metales tetravalentes (como Ge^{4+} , Ti^{4+} , Zn^{4+} o Sn^{4+}), los cuales se introducen en la red para dotar a las zeolitas de diferentes características. z representa el agua comprendida en el interior de las cavidades de la estructura, mientras que x/y representa normalmente la relación de $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$, la cual suele ir desde 1 hasta infinito. El límite inferior de la relación de Si/Al ($\text{Si}/\text{Al}=1$) viene determinado por la regla de Lowenstein,^[25] la cual establece que no pueden existir uniones Al-O-Al en la estructura zeolítica, y, por tanto, el aluminio siempre debe estar unido a un silicio por medio de un oxígeno.

1.2.2.- Clasificación de las zeolitas

La clasificación de las zeolitas se realiza en función de las características estructurales y de las propiedades fisicoquímicas.

Las unidades básicas o unidades primarias de construcción que permiten formar las estructuras zeolíticas son los tetraedros de AlO_4 y SiO_4 , éstos van formando agregados y uniones los unos con los otros dando lugar a las unidades de construcción secundarias (ver Figura 6).^[26]

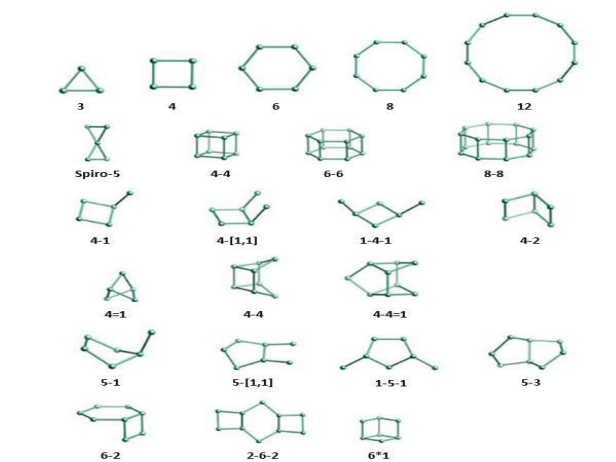


Figura 6- Unidades de construcción secundarias de las zeolitas.

La diferente manera de ensamblarse estas unidades permite la formación de diferentes estructuras zeolíticas que se pueden clasificar según su tamaño de poro y la dimensionalidad y disposición de sus canales.

1.2.2.1.- Clasificación de las zeolitas en función del tamaño de poro

Por un lado, las zeolitas se pueden clasificar en función del número de tetraedros que componen el diámetro libre del canal, el cual se denomina anillo o poro. El diámetro de poro es uno de los factores más determinantes de la capacidad del material zeolítico como tamiz molecular, ya que permite seleccionar las moléculas que pueden acceder al interior del sistema poroso por su forma y tamaño. Según el tamaño de poro y del número de tetraedros que componen los correspondientes anillos (ver Tabla 2), las zeolitas se clasifican en:

Tabla 2- Clasificación de las zeolitas en función del tamaño de poro.

Tipo de poro	MR	Diámetro de poro (Å)
Pequeño	8	~ 4
Mediano	10	~ 5,5
Grande	12	~ 7,5
Extragrande	>12	~ 7,5

1.2.2.2.- Clasificación de las zeolitas en función de la dimensionalidad y disposición de los canales

Por otra parte, las zeolitas también se pueden clasificar en función de la disposición espacial de sus canales. En este sentido, se pueden distinguir:

- Zeolitas monodireccionales, cuando la zeolita presenta un único sistema de canales, como la zeolita ZSM-12 (MTW).^[27]
- Zeolitas bidireccionales, cuando la zeolita presenta dos canales distintos, como la zeolita mordenita (MOR).^[28]
- Zeolitas tridireccionales, cuando la zeolita presenta tres canales distintos, como la zeolita Y (FAU).^[29]

Además, dichos canales pueden ser independientes (MWW),^[30] interconectados entre sí (BEC)^[31] o interconectados a través de grandes cavidades (LTA).

1.2.3.- Propiedades y aplicaciones de las zeolitas

1.2.3.1. Propiedades de las zeolitas

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales zeolíticos dependen del tipo de estructura microporosa y de su composición química. Las propiedades más importantes son: sus características ácido-base, su elevada capacidad de intercambio catiónico, y su capacidad de adsorción, que explican brevemente a continuación:

- Propiedades ácido-base: La sustitución isomórfica de parte de los átomos de silicio por átomos trivalentes, como el aluminio, genera un exceso de carga negativa en la red cristalina que se compensa con la presencia de cationes extra-red. Estos cationes de compensación pueden intercambiarse por iones amonio

(NH_4^+), que a su vez pueden transformarse fácilmente en protones (H^+) mediante un proceso de descomposición térmica. Este procedimiento permite obtener la zeolita en su forma ácida, con protones extra-red que actúan como centros ácidos de tipo Brønsted.^[32] La fuerza ácida de este tipo de centros ácidos depende del entorno que rodea al átomo trivalente al que están asociados, y aumenta cuanto mayor es el número de sustituciones de átomos de Si en la red.^[33] La acidez tipo Lewis en zeolitas puede deberse a especies oxihidróxido de aluminio extra-red, presentes en la superficie de la zeolita como consecuencia directa de procesos de desaluminización tras tratamientos térmicos del material.^[34] Estos centros ácidos de tipo Lewis son más débiles que los Brønsted.

Los materiales zeolíticos también pueden presentar basicidad de tipo Lewis, en función del catión de compensación inorgánico presente en la zeolita.^[35] Estas propiedades básicas están asociadas a los oxígenos reticulares unidos directamente a los elementos trivalentes, y su fortaleza dependerá directamente del número y las propiedades electronegativas de dichos cationes de compensación.

- Capacidad de intercambio catiónico: Otra propiedad que deriva de la presencia de cationes de compensación de carga es la capacidad de intercambio catiónico. Dichos cationes poseen elevada movilidad en el interior de los poros y cavidades de la zeolita, por lo que pueden ser intercambiados por otros. Como es lógico, las zeolitas con mayor capacidad de intercambio serán aquellas con mayor contenido de cationes de compensación, o lo que es lo mismo, con menor relación Si/Al. Esto es debido a que cuanto mayor es la cantidad de aluminio en red, mayor es el exceso de carga negativa, y se precisa un mayor contenido de cationes de compensación.^[36]
- Capacidad de adsorción: La naturaleza microporosa de las zeolitas y la variabilidad en las dimensiones de los canales y cavidades en el interior de su estructura, permite la adsorción selectiva de moléculas de distinta forma y tamaño, actuando como auténticos tamices moleculares inorgánicos, es decir, son capaces de discriminar entre moléculas con diferencias de tamaño menores de 1 Å. Por otro lado, la capacidad de adsorción del material zeolítico vendrá determinada por su composición química y la distribución de los átomos que conforman la

estructura cristalina, en función de la relación de hidrofilidad/hidrofobidad del material y las especies a adsorber. De esta manera, aquellas zeolitas puramente silíceas serán altamente hidrófobas, y presentarán una menor hidrofobicidad cuando mayor sea el número de defectos Si-OH en la red.^{[37],[38]}

1.2.3.2. Principales aplicaciones de las zeolitas

Como consecuencia de las principales propiedades de las zeolitas, descritas en el apartado anterior, este tipo de sólidos presentan múltiples aplicaciones industriales.

- **Adsorbentes:** Las zeolitas son materiales especialmente eficientes en procesos de separación y purificación de gases y líquidos. La naturaleza microporosa, el tamaño de poro, la dimensionalidad y la configuración de los sistemas de canales, así como su capacidad de adsorción en función de la polaridad, son claves en el tipo de separación que se desee realizar. Las separaciones pueden ser termodinámicas, basadas en las diferencias de tamaño de los distintos componentes de una mezcla, o cinéticas, por diferencias en las velocidades de difusión de los adsorbatos.^{[39],[40],[41]} De manera general, las zeolitas suelen emplearse como adsorbentes en procesos industriales de separación de gases sencillos (CO₂, N₂ o CH₄, entre otros...), en la separación de hidrocarburos lineales y ramificados, o en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) resultantes de emisiones industriales y de automoción.^{[39],[42],[43]}
- **Intercambiadores catiónicos:** El uso de las zeolitas como intercambiadores catiónicos se ve favorecido por la gran movilidad que presentan los cationes de compensación alojados en el interior de los canales y cavidades de su estructura. Esta capacidad de intercambio iónico permite el empleo de estos materiales en procesos de purificación de aguas, como por ejemplo aquellos destinados a disminuir la dureza (asociada a la presencia de iones de calcio, Ca²⁺, y de magnesio, Mg²⁺) de aguas para uso doméstico e industrial.^[44] Otras aplicaciones reconocidas son la eliminación de contaminantes de origen industrial en aguas residuales, como son los iones amonio, o especies iónicas radioactivas.^[42]
- **Catalizadores:** Es la principal aplicación de las zeolitas al presentar selectividad de tamaño y forma, así como elevadas conversiones de reactivos y selectividades hacia los productos deseados.

De entre las muchas aplicaciones descritas, es de gran importancia su papel en la industria del refinado del petróleo y la petroquímica. Los principales procesos catalíticos en el refinado son el craqueo catalítico (FCC→Fluid Catalytic Cracking) y el hidro craqueo (HDC→Hydro-cracking), basados en zeolitas tipo Y de la familia FAU, aunque otras zeolitas de importancia comercial son también las estructuras AEL, BEA, LTL, MFI, MOR, MWW y TON.^{[45],[46]} También se ha descrito el uso de zeolitas en la síntesis de productos de gran valor en procesos de química fina y derivados de la biomasa.^{[47],[48]} Algunos de los ejemplos de procesos catalizados por zeolitas llevados a cabo incluyen reacciones de hidroxilación, alquilación, oximación y epoxidación.

1.2.4. Síntesis hidrotermal de las zeolitas: etapas de cristalización y factores determinantes en la síntesis

1.2.4.1. Orígenes y evolución de la síntesis hidrotermal.

Las zeolitas normalmente se sintetizan bajo condiciones hidrotermales a partir de geles reactivos en medios alcalinos y a temperaturas comprendidas entre 80 y 200°C.^{[49],[50]} Barrer^{[51],[52]} y Milton^{[53],[54]} fueron los pioneros en el ámbito de la síntesis hidrotermal de zeolitas. En 1961 se introdujo por primera vez cationes de amonio cuaternario en la síntesis de zeolitas para que actuaran como agentes directores de estructura orgánica (ADEOs), lo que permitió la obtención de materiales zeolíticos con altas relaciones Si/Al.

1.2.4.2. Etapas de la cristalización.

La cristalización de una zeolita es un proceso complejo que se divide en cuatro pasos o etapas no diferenciados en el tiempo: periodo de inducción, nucleación, crecimiento cristalino y terminación; siendo las dos etapas fundamentales la nucleación y el crecimiento cristalino. El proceso de cristalización implica la presencia de al menos una fase líquida y fases amorfas y sólidas cristalinas. En la Fig. 7 puede apreciarse la curva de cristalización de una zeolita cualquiera. La curva tiene forma sigmoideal, donde se distingue el periodo de inducción, la velocidad de cristalización rápida y la disminución de velocidad.

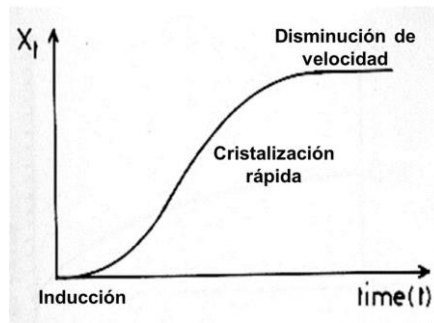


Figura 7- Curva de cristalización de una zeolita.

1. Periodo de inducción: es el tiempo transcurrido entre la disolución de las especies precursoras hasta la formación de los primeros núcleos. El tamaño de las partículas formadas es mínimo. En este periodo, los precursores de silicio y aluminio se reordenan formando oligómeros de silicato y/o aluminosilicato.
2. Nucleación: es el proceso inicial en la formación de un cristal donde una pequeña cantidad de átomos o moléculas se organizan siguiendo un patrón característico de un sólido cristalino, formando una superficie donde van adicionándose las partículas haciendo crecer el cristal. Durante este proceso se obtienen cristales de tamaños nanométricos, lo suficientemente grandes como para ser estables en el medio y así no redisolverse debido a la acción del agente movilizante.
3. Crecimiento cristalino: en esta etapa se lleva a cabo el crecimiento de los cristales formados en la etapa de nucleación, dando como resultado cristales de tamaño micrométrico y sub-micrométrico (varios órdenes de magnitud superiores a los núcleos iniciales) que pueden ser identificados y caracterizados empleando técnicas de difracción. Esta etapa es muy rápida y depende de varios factores como la composición del gel, la temperatura, la agitación o el envejecimiento del gel.
4. Terminación: es la etapa final de la cristalización zeolítica. En ésta se produce el agotamiento de todos o alguno de los reactivos necesarios para la formación de la zeolita, por lo que el crecimiento cristalino deja de ser posible, y se observa como la velocidad de cristalización va disminuyendo hasta ser nula.

1.2.4.3. Factores que influyen en la síntesis de zeolitas.

- Naturaleza de los reactivos y composición del gel: En la síntesis de zeolitas influye un gran número de factores, siendo los más importantes los que se muestran a continuación:
 - La fuente de sílice escogida, incluyendo desde especies aisladas de sílice hasta grandes oligómeros → sílice coloidal (LUDOX), sílice amorfa (Aerosil), fuente mineral (formas alotrópicas de sílice), haluros de sílice (SiCl_4) o alcóxidos de silicio (SiOR_4 , siendo $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{etc.}$).
 - La fuente del heteroátomo que se desea incorporar en la red (aluminio, germanio, boro, zinc, galio, berilio, titanio, estaño, fosforo, etc.).
 - El disolvente adecuado para la síntesis hidrotermal, que normalmente es agua, pero se pueden emplear otros co-disolventes, como por ejemplo alcoholes ($\text{MeOH}, \text{EtOH}, \text{etc.}$).
 - Agentes directores de estructura (ADEs), que pueden ser cationes orgánicos o inorgánicos, o moléculas orgánicas neutras (aminas).
 - El agente mineralizante (OH^- o F^-) escogido, que inicia la disolución de las especies reactantes mediante reacciones de solvólisis y cataliza la ruptura y formación de enlaces Si-O-Si.
- Agente mineralizante y pH de síntesis: El agente mineralizante es una especie que permite el incremento de la solubilidad de las especies silicato o aluminosilicato, entre otras, en el gel de síntesis mediante procesos de disolución y precipitación. Ese agente actúa como un catalizador en esos procesos, siendo consumido durante la disolución de las especies y recuperado después de la cristalización de la zeolita.^[55] El agente mineralizante más extendido es el OH^- , que incrementa la solubilidad de las fuentes de silicio y aluminio, dirigiendo la formación de aniones silicato y aluminosilicato solubles. En 1978 Flanigen y Patton ^[56] emplearon por primera vez aniones F^- para sintetizar la zeolita ZSM-5, formándose en el gel de síntesis complejos fluorados y oxofluorados. Usando F^- como agente mineralizante, Guth y Kessler también demostraron que las zeolitas pueden cristalizarse a partir de geles con valores de pH entre 6 y 8, presentando cristales extraordinariamente grandes y con menos defectos.^{[57],[58]}

Estudios de Corma y colaboradores ^{[59],[60]} demostraron que la síntesis en medio F^- es un método efectivo para preparar zeolitas silíceas con menos defectos internos silanol/siloxi que aquellas preparadas en medio OH^- . El anión F^- queda ocluido en el interior de la estructura de la zeolita para compensar la carga del catión del ADEO. En algunos casos el F^- ejerce un efecto director de estructura al posicionarse en el interior de pequeñas cajas, siendo la mayoría dobles anillos de 4 miembros (D4R), que raramente se han observado en zeolitas pura sílice sintetizadas en medio OH^- , ya que estos D4R requieren ángulos de enlace T-O-T más pequeños que los tradicionales en estructuras SiO_2 .^[61] Sin embargo, la pentacoordinación del silicio altera los ángulos T-O-T de un tetraedro ideal y las longitudes del enlace Si-O-Si aumentan, lo que permite ángulos de enlace T-O-T más pequeños en las unidades D4R.

- Agentes Directores de Estructura Orgánicos (ADEOs): La introducción de moléculas orgánicas como ADEOs ha sido uno de los principales avances en la síntesis de nuevas estructuras zeolíticas. En 1961, Barrer ^[62] introdujo por primera vez ADEOs en la síntesis de zeolitas, y desde entonces se han descrito un gran número de nuevas metodologías de síntesis de zeolitas basadas en el uso de ADEOs. Para utilizar una molécula orgánica como ADEO en la síntesis de zeolitas, deberemos considerar distintos factores, entre los que destacan su polaridad, carga, tamaño y forma:
 - Polaridad: Los agentes directores de estructura orgánicos deben ser moderadamente hidrófobos mientras sean solubles en agua y tener poca tendencia a formar complejos con el disolvente. De acuerdo con esto, las moléculas orgánicas con amonios cuaternarios son buenas candidatas. Lobo, Zones y Davis ^[63] estudiaron el efecto que tiene sobre la cristalización de las zeolitas la relación C/N^+ de las moléculas orgánicas y concluyeron que la relación óptima para la síntesis de materiales porosos altamente silíceos está entre 11 y 16, siendo los ADEs moderadamente hidrófobos los más adecuados. Para obtener zeolitas de poro grande, tradicionalmente se ha descrito en la literatura el uso de ADEOs más grandes. Sin embargo, se debe tener en cuenta que a medida que aumenta el tamaño de la molécula orgánica su hidrofobicidad aumenta (disminuye

su polaridad), lo cual limita su solubilidad en medios acuosos y su capacidad para formar cationes solvatados. Para ser soluble en agua se necesita una cierta polaridad (relación C/N⁺ adecuada). Además de los amonios cuaternarios, se han descrito otros cationes como ADEOs, tales como éteres macrocíclicos,^[64] complejos metálicos y cationes fosfonio,^{[65],[66],[67]} entre otros.

- Tamaño y carga: El ADEO juega un papel importante en la síntesis de zeolitas, tanto al rellenar los poros como al compensar las cargas. El volumen total de la molécula orgánica debe ser menor o, a lo sumo, igual al volumen vacío de la estructura. Además, la carga total positiva aportada por los ADEOs debe compensar la carga negativa de la estructura, al menos cuando la síntesis se lleva a cabo en presencia de aniones OH⁻.^[68] Para una zeolita específica, la densidad de carga final viene determinada por un compromiso entre la relación tamaño/carga del ADEO y la presencia de aniones fluoruro y átomos T^{III}. Cada ADEO tiene una relación tamaño/carga fija, así que el volumen total del ADEO viene determinado por el número de moléculas orgánicas presentes que se corresponde con la densidad de carga en la estructura. Esto fue indicado por Burton y Zones,^{[69],[70]} que mostraron que cuando se utiliza un mismo ADEO, la densidad de carga disminuye (o el volumen de poro aumenta) al aumentar el nivel de sustitución T^{III} en la red.
- Tamaño y forma: Davis y Lobo^[71] clasificaron a las moléculas orgánicas en tres tipos dependiendo del papel desempeñado en la síntesis de zeolitas:
 - Especies rellenas de poros: Son moléculas orgánicas con baja selectividad, donde una misma estructura zeolítica puede ser obtenida por diferentes moléculas orgánicas. Por ejemplo, la ZSM-5 puede ser obtenida por al menos 22 moléculas distintas.^[72]
 - Agentes directores de estructura: Dirigen la formación de un producto específico. Existen verdaderos casos de dirección de estructura en la síntesis de zeolitas, siendo dos ejemplos clásicos la síntesis de ITQ-27^[65] y MCM-68.^[73]

- Verdadero efecto plantilla: actúan como una plantilla y hacen que la estructura adopte unas configuraciones geométricas y electrónicas únicas que sólo aporta la molécula orgánica. Uno de los pocos ejemplos descritos hasta la fecha es la zeolita ZSM-18,^{[71],[74],[75]} en cuya síntesis el catión trispirrolidinio actúa como plantilla.

1.2.4.4. Siembra.

La adición de cristales de siembra a la mezcla de reacción de una zeolita es una práctica que permite aumentar la velocidad de cristalización y reducir el tiempo requerido para que se complete la cristalización.^[76] El aumento de la velocidad de cristalización a través de la introducción de siembra fue estudiado por primera vez por Kerr,^[77] quien determinó que el periodo de inducción para obtener la zeolita A (LTA) se puede reducir considerablemente al introducir una siembra de los cristales de esa misma fase, ya que éstos se comportaban como centros de nucleación preferencial.^{[78],[79]}

1.2.4.5. Temperatura de cristalización.

Es un parámetro muy importante, ya que su variación puede afectar a la reacción de polimerización entre el polisilicato y los aniones aluminosilicatos contenidos en la fase líquida del gel; al estado polimérico de los silicatos; a la formación, disolución y transformación del gel, así como a la nucleación y el crecimiento cristalino.^[80] Además, la temperatura también puede influir sobre el tipo de producto finalmente cristalizado.^[81]

1.2.4.6. Tiempo de cristalización.

Las zeolitas son fases metaestables termodinámicamente inestables con respecto a fases densas de óxidos. Por lo tanto, está claro que la formación de materiales zeolíticos se puede racionalizar en base a la termodinámica, pero la cinética también juega un papel importante en determinar qué fases particulares se forman. El tiempo, por tanto, es un factor importante que gobierna los productos formados. Tiempos de síntesis cortos pueden conducir a la transformación parcial del gel en un tipo de zeolita y tiempos demasiado largos pueden dar lugar a la formación de fases termodinámicamente más estables y no deseadas.^[82]

1.3. Zeolitas tipo germanosilicato

1.3.1.- Conceptos generales: estabilización de unidades secundarias pequeñas

Como se ha mencionado previamente, el control de la composición química de los materiales zeolíticos permite su aplicación en cantidad de procesos químicos. Existe la posibilidad de elaborar estructuras cuyo elemento T, de la unidad primaria de construcción, no sea solamente silicio y aluminio. Como ejemplos de materiales zeolíticos cuyo elemento T tenga heteroátomos diferentes al silicio y aluminio, se encuentran los aluminofosfatos o silicoaluminofosfatos, que incluyen la presencia de fósforo. También se ha descrito la incorporación del germanio en la red cristalina de las zeolitas, lo cual ha permitido la síntesis de un gran número de silicogermanatos nuevos, particularmente con la presencia de poros grandes o extra-grandes.^[83] De manera interesante, se ha comprobado que el propio Ge tiene un papel activo como agente director de estructura inorgánico en el proceso de síntesis, ya que es capaz de estabilizar determinadas unidades de construcción secundarias, como los dobles anillos de cuatro (DA4), tal y como se describirá a continuación.^[84]

La introducción del germanio en el medio de síntesis no provoca ningún cambio en las cargas de la estructura. Además, el germanio, a diferencia del silicio, resulta un elemento que favorece la formación de las unidades de construcción conocidas como dobles anillos de cuatro (D4R, ver Fig. 8). Los heteroátomos están coordinados de manera tetraédrica, tal y como se muestra en la Fig. 8, donde las esferas de color rojo corresponden a los oxígenos y las esferas de color amarillo representan el elemento T (tanto silicio como germanio).

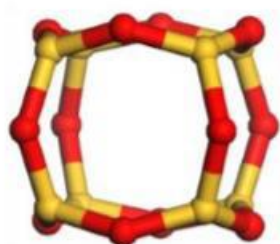


Figura 8- Estructura D4R.

El motivo de que el germanio presente una mayor afinidad por este tipo de estructuras (D4R), se debe a que es un átomo de mayor tamaño que el silicio, y como consecuencia, favorece la formación de enlace menores (Germanio-Oxígeno-Germanio, entre 120-130°)

que los formados por el silicio (Silicio-Oxígeno-Silicio, entre 140-145°).^[85] De esta manera, el ángulo de formación de los D4R se encuentra más “relajado” en presencia del germanio. Teóricamente, se demostró que las estructuras zeolíticas con menor densidad de red, y por tanto estructuras más abiertas, requieren de la presencia de anillos de 4 y 3 miembros en su red cristalina.^[86] Por ello, la introducción de germanio favorece la cristalización de estructuras con grandes poros.

1.3.2.- Prueba de concepto: Síntesis de la zeolita BEC (ITQ-17)

La zeolita Beta es una zeolita formada por dos polimorfos intercrecidos, el polimorfo A y el polimorfo B. Además de dichos polimorfos, se propuso teóricamente un tercer polimorfo a partir de una lámina cristalográfica presente en los polimorfos A y B de la zeolita Beta, pero empaquetada de manera distinta, dando lugar al polimorfo C. La estructura cristalina propuesta para el polimorfo C, presenta una densidad elevada de DA4. Por tanto, teniendo esto en cuenta, Corma et al. consiguieron preparar dicho material de manera sintética en el laboratorio, llamándolo ITQ-17, al introducir átomos de Ge en el medio de síntesis,^[87] incluso en ausencia de F.^[88] Éste resultado es interesante ya que demuestra que el flúor no es absolutamente necesario para obtener estructuras que contengan unidades DA4. Además, es altamente interesante resaltar que la zeolita ITQ-17 se puede obtener con un gran número de moléculas orgánicas distintas al introducir el Ge en el medio de síntesis, indicando un mayor efecto director de dicho heteroátomo hacia la cristalización del polimorfo C de la Beta que las distintas moléculas orgánicas empleadas como ADEOs.^[87]

1.3.3.- Síntesis de zeolitas con poros grandes y extra-grandes

En los últimos años se ha conseguido sintetizar un elevado número de nuevas zeolitas gracias a la introducción de un elemento tetravalente en el gel de síntesis como es el germanio.^{[89],[90]} La mayoría de estas nuevas zeolitas presenta una topología de red con canales grandes o extra-grandes. En especial, se ha observado que los átomos de Ge dirigen preferentemente hacia estructuras que presentan un tipo de caja con dobles anillos de cuatro átomos (D4R), localizándose preferentemente los átomos de Ge en ellas. Esto se explica por el hecho que los ángulos Si-O-Ge son menores que los ángulos Si-O-Si, permitiendo estabilizar estructuras que sin Ge estarían muy tensionadas. Una zeolita

interesante obtenida con Ge es la ITQ-21.^[91] Esta zeolita se obtiene utilizando un agente director de estructura (ADE) grande y rígido como el N(16)-metilesparteinio y con átomos de Ge en el gel de síntesis, tanto en medio OH⁻ como F⁻. Este material presenta una topología de red, formada por grandes cavidades esféricas de 1.18 nm de diámetro, conectadas a otras seis cavidades vecinas por canales circulares de anillos de 12 miembros con una apertura de 0.74 nm. Como resultado, se obtiene un sistema tridireccional de canales completamente interconectado por grandes cavidades. Además, presenta unas propiedades catalíticas únicas que hacen a la zeolita ITQ-21 muy interesante desde el punto de vista industrial.

Los materiales zeolíticos de tamaño de poro extra-grande son muy importantes porque permiten la reactividad de moléculas voluminosas, disminuyendo los problemas de difusión de reactivos y productos. El número de zeolitas con canales tridimensionales y poros extra-grandes, es realmente escaso, y en la actualidad sólo cumplen estas características 10 zeolitas, entre las que se encuentra la ITQ-33^[89]. La mayoría de este tipo de estructuras, contiene germanio en su red cristalina, y por tanto, la estabilidad de la estructura frente a distintos tratamientos se ve comprometida.

La zeolita ITQ-33 presenta unas excelentes propiedades estructurales para su aplicación como catalizador en la reacción de craqueo catalítico de gasoil. Hasta el momento, la zeolita generalmente utilizada en el craqueo catalítico es la conocida zeolita Y, la cual, mediante distintos métodos, ha sido mejorada progresivamente para aumentar su actividad y selectividad hacia los productos deseados, principalmente productos en el rango de la gasolina y diésel. La zeolita ITQ-33 es interesante puesto que la estructura que presenta es óptima para la formación tanto de diésel, que se ve favorecido por la presencia de poros de 18-T, como de olefinas ligeras, principalmente propileno, que se favorece por los poros 10-T. No obstante, su aplicación industrial se ve limitada debido a la baja estabilidad hidrotérmica que presenta.

Muy recientemente, se ha presentado una zeolita con un sistema de canal mesoporoso tridimensional (ITQ-37),^[92] que contiene DA4 y una baja densidad de red (10,3 T / 1000 Å³). También se ha demostrado recientemente la síntesis y estructura de una zeolita de poro extragrande (16 × 15 × 15) (ITQ-40), cuya estructura se construye a partir de unidades de construcción secundarias tipo DA4 y DA3 (dobles anillos de 4 y 3 átomos, respectivamente). Éste es el primer ejemplo que muestra la posibilidad de construir

DA3 en una estructura de zeolita, lo que ha dado como resultado la zeolita de silicato con la densidad de estructura más baja jamás reportada ($10,1 \text{ T} / 1.000 \text{ \AA}^3$).^[93] Entre los nuevos silicogermanatos descubiertos recientemente, cabe destacar la zeolita ITQ-43,^[90] que se caracteriza por presentar un sistema de microporos y mesoporos conectados.

1.3.4.- Limitada estabilidad de Ge en red: nuevas oportunidades

La introducción de elementos diferentes al silicio en las redes zeolíticas es fundamental para modificar sus propiedades físico-químicas. La introducción de un elemento distinto del silicio requiere que el estado de oxidación sea compatible con los tetraedros TO_4 de la red.

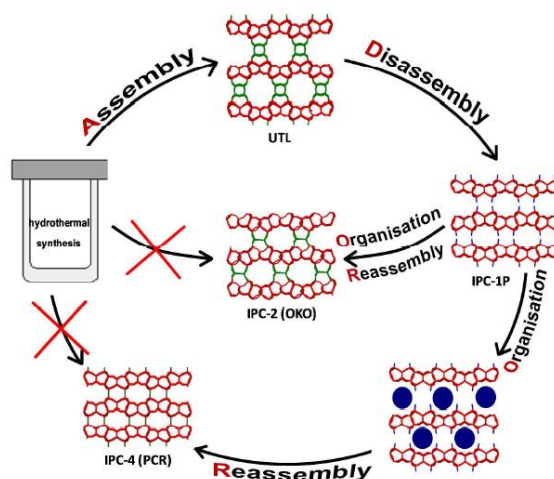
La presencia del Ge en coordinación tetraédrica presenta una limitada estabilidad hidrotermal debido a que, en presencia de moléculas de agua, el Ge tiende a salirse de la red cristalina de una zeolita. En aquellos materiales zeolíticos con alto contenido en Ge, la masiva extracción de los átomos de Ge puede comprometer la estabilidad cristalina del material, pudiendo colapsar la estructura. Esto es un gran problema cuando se quiere preservar la integridad de la red cristalina de la zeolita, por ejemplo, para su aplicación como catalizador en procesos químicos. No obstante, esta limitación puede transformarse en una virtud, y se puede aprovechar para diseñar nuevos materiales. A continuación, vamos a mostrar dos ejemplos recientes, como son la transformación interzeolítica tipo ADOR, que ha permitido la obtención de nuevas zeolitas, y la preparación de nuevos materiales conductores basados en Ge a partir de germanosilicatos.

1.3.4.1.- Transformación interzeolítica: el caso ADOR

La estrategia ADOR (Assembly–Disassembly–Organization–Reassembly) recientemente desarrollada,^{[94],[95]} se basa conceptualmente en la preparación de una zeolita padre, que luego se desensambla y el material resultante se organiza de tal manera que permita el reensamblaje final en un nuevo sólido. Por tanto, esta metodología hace uso de una zeolita inicial que presenta una inestabilidad inherente incorporada en su estructura, que puede aprovecharse para transformarla en otro material zeolítico con estructura distinta y mayor estabilidad.^[96]

Si vemos el ejemplo donde se emplea como material de partida la zeolita UTL, observamos que está limitada estabilidad deriva de la incorporación de átomos de

germanio hidrolíticamente inestables que se encuentra preferentemente formando parte de las unidades DA4. De manera interesante, en la zeolita UTL, estos DA4 se encuentran selectivamente situados en el espaciado interlaminar entre capas adyacentes ricas en sílice (ver átomos en verde en la estructura UTL en el Esquema 1). La estabilidad de la zeolita padre UTL con alto contenido de Ge es limitada, colapsando la estructura cristalina en el tiempo cuando se deja expuesta a la atmósfera. La incorporación de germanio crea un grado de inestabilidad hidrolítica, que muchas zeolitas de poro grande ricas en Ge también sufren (por ejemplo, ITV, ITT, IRY, IRR, etc.). Se ha demostrado que el método ADOR utiliza esta inestabilidad inherente en su beneficio creando nuevas zeolitas que contienen muy poco germanio y sus estabilidades se mejoran en gran medida. Estas unidades DA4 se pueden eliminar selectivamente utilizando un tratamiento ácido relativamente suave, que permite transformar la zeolita padre en otras zeolitas nuevas gracias a distintos tratamientos químicos del material intermedio.^[94]



Esquema 1- El método ADOR en un esquema de que muestra el mecanismo de síntesis de dos nuevas zeolitas, IPC-2 (OKO) e IPC-4 (PCR), que no habían sido preparadas hasta ahora por síntesis hidrotérmica directa. Los enlaces entre capas se resaltan en verde, los grupos silanoles terminal en azul.

En el proceso ADOR la etapa final de formación de la estructura (Reensamblaje) es una condensación irreversible de las capas a alta temperatura. La clave para obtener materiales finales altamente cristalinos es entonces el paso de la Organización, donde los intermedios en capas están dispuestos en las posiciones relativas correctas para permitir que la condensación irreversible en nuevas estructuras ocurra de la manera más óptima.

Como se ha comentado, el caso clásico de transformación ADOR es a partir de la zeolita UTL,^{[97],[98]} El primer paso será el ensamblaje (Assembly) de la zeolita padre UTL utilizando un catión orgánico como agente de dirección de estructura (ADEO). La clave del éxito de este protocolo es la ubicación del germanio en lugares específicos de la zeolita, lo que permite desmontar y organizar el material precursor Ge-UTL, utilizando un proceso de hidrólisis mediante tratamientos ácidos para producir el intermedio deslaminado IPC-1P. Este intermedio puede entonces ser tratado de diferentes maneras. El reensamblaje directo del material IPC-1P a alta temperatura conduce a una zeolita con la estructura IPC-4, cuya topología recibe el código PCR de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA). Sin embargo, el IPC-1P se puede organizar de manera diferente a través de la intercalación de una especie que contiene silicio entre las capas, resultando el material IPC-2P. El tratamiento a alta temperatura de este material IPC-2P intercalado y organizado conduce a una nueva zeolita llamada IPC-2, cuya topología recibe el código IZA OKO (ver Fig. 9).

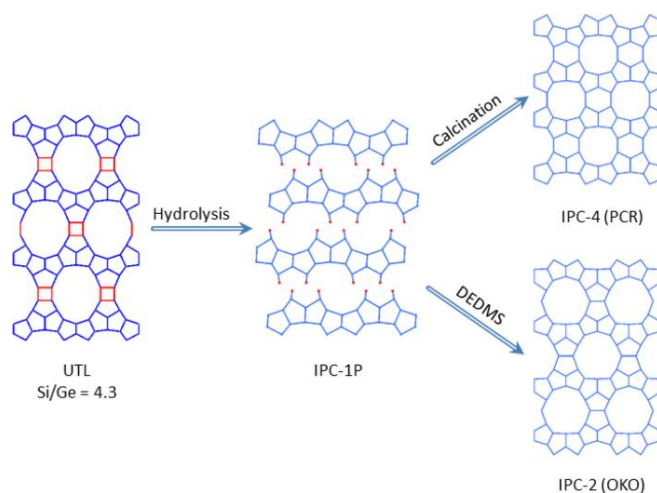


Figura 9- Esquema propuesto del mecanismo desde la zeolita UTL original hasta las zeolitas finales IPC-2 y -4. La unidad DA4 de UTL principal se resalta en rojo ^[99].

La diferencia entre las topologías OKO (IPC-2) y PCR (IPC-4) es que IPC-2 contiene subunidades de sílice basadas en un solo anillo de cuatro entre láminas, mientras que IPC-4 no presenta esas unidades basadas en anillos de cuatro.

1.3.4.2.- Diseño de materiales conductores a partir de Ge-zeolitas

Como hemos mencionado en los puntos anteriores, los materiales electrónicos basados en germanio han recibido una gran atención en los últimos años, debido a que poseen una conductividad eléctrica mucho mayor que los basados en silicio. Pero el uso de Ge en dispositivos electrónicos presenta varios inconvenientes, como son su alto coste y una baja estabilidad causada por su fácil oxidación.

Las estrategias de vanguardia para hacer frente a estos desafíos incluyen obtener nanoestructuras de Ge basadas en nanopartículas^{[100],[101]} o nanohilos (NWs),^[102-104] que suelen ser dispersadas en soportes con altas superficies,^{[105],[106]} o encapsuladas en matrices porosas.^{[107],[108]} La síntesis controlada de nanopartículas de Ge con tamaño por debajo de 20 nm es importante para mejorar su rendimiento electrónico en diferentes aplicaciones. Por ejemplo, cuando se utilizan como electrodos en baterías de litio, las partículas Ge pequeñas pueden aliviar las tensiones físicas asociadas con la aceptación/liberación de Li.^{[101],[102],[109]} Desafortunadamente, la aglomeración irreversible de las nanopartículas de Ge en las condiciones de trabajo es un problema grave que compromete gravemente su capacidad electrónica global, dificultando así su rendimiento en estos dispositivos.^[109]

En general, los dispositivos híbridos óptimos basados en Ge requieren nanopartículas Ge metálicas uniformes dispersas sobre una fuente C aromática policíclica conductiva, como especies grafénicas o grafiticas, para favorecer el transporte de electrones y el contacto eléctrico entre las nanopartículas Ge. En este sentido, el uso de zeolitas cristalinas que contienen Ge podrían ser precursores ideales para sintetizar compuestos híbridos basados en Ge con una conductividad y estabilidad excepcionales. En primer lugar, la amplia gama de relaciones Si/Ge accesibles junto con la naturaleza lábil de los átomos Ge coordinados tetraédricamente en el marco de zeolita permitiría la liberación controlada de cantidades Ge específicas mediante tratamientos postsintéticos simples. En segundo lugar, la topología microporosa de la zeolita automáticamente podría confinar especies germánicas extra-red sin necesidad de protocolos de encapsulación adicionales. En tercer lugar, la presencia de moléculas orgánicas utilizadas como agentes orgánicos de dirección de estructura (ADE) en los poros de las zeolitas ricas en Ge^[110] podría ser aprovechado para preparar compuestos de matriz orgánica conductora inorgánica homogéneas, que

contienen carbonos aromáticos policíclicos bien dispersos que pueden complementarse aún más con tratamientos térmicos post-sintéticos en presencia de olefinas.^[111]

Teniendo en cuenta todo esto, recientemente se ha propuesto el diseño de materiales híbridos altamente conductores y estables a partir de zeolitas con elevado contenido en germanio.^[14] Para ello, se propuso aprovechar la baja estabilidad del Ge en coordinación tetraédrica, y realizar tratamientos post-sintéticos de los materiales en su forma sin calcinar en distintas atmósferas (O₂ y/o N₂), incluso en presencia de olefinas ligeras. Los materiales híbridos formados consisten en una matriz gráfica dentro y fuera de los cristales, resultado de la degradación térmica del agente director de estructura orgánico (ADEO) dentro de los poros y la polimerización de la olefina ligera a altas temperaturas. Estas condiciones de reacción favorecen la salida del Ge de la red cristalina, resultando en la formación de nanopartículas de Ge metálico con una distribución bimodal de tamaños, incluyendo nanopartículas de ~5 nm encapsulados en la matriz de sílice, y nanopartículas de ~30 nm recubiertas de carbono en la superficie externa del compuesto híbrido.

Tanto el tamaño de las partículas de Ge, como su dispersión, y el contenido orgánico del compuesto híbrido dependen de la topología de la zeolita empleada como precursor. Los materiales precursores de partida fueron la zeolita de poro grande ITQ-22 y la zeolita de poro extra-grande ITQ-33. A pesar de los resultados prometedores obtenidos, y con el fin de maximizar la dispersión y estabilidad de las especies nanoparticuladas de Ge, en el presente proyecto se propondrá tanto la síntesis de distintos materiales zeolíticos de poro pequeño con Ge, como distintos tratamientos post-sintéticos, con el fin de mejorar las propiedades conductoras de los materiales resultantes.

La combinación de grandes cavidades y ventanas pequeñas en numerosas zeolitas de poro pequeño puede favorecer la estabilización de nanopartículas o clústeres de una manera uniforme a lo largo de los cristales. De entre las distintas zeolitas de poro pequeño descritas, proponemos la síntesis de las estructuras LTA y CHA para este estudio porque ambas zeolitas poseen un sistema tridireccional de poros pequeños interconectados (anillos 8x8x8), grandes cavidades internas y además, para ambos materiales se han descrito distintas metodologías de síntesis que permiten su preparación con distintas composiciones químicas y tamaños de cristal. Para efectos comparativos, se propone también la preparación de la zeolita tipo BEC, la cual presenta mayor tamaño de poros

(anillos 12x12x12) que la LTA y CHA, pero se puede preparar fácilmente en su forma silicogermanato con distintas relaciones Si/Ge.

2.- OBJETIVOS

En el presente trabajo final de máster se exponen metodologías de síntesis para la obtención de zeolitas de poro pequeño ricas en Ge con topologías de red, composición química y propiedades texturales controladas, en concreto aquellas cuya estructura presenta además cavidades grandes. El objetivo principal es favorecer la estabilidad de las zeolitas durante los distintos tratamientos post-sintéticos necesarios para generar los materiales híbridos para aplicaciones electrónicas. De manera más específica, se han perseguido los siguientes objetivos:

- Preparación de los materiales zeolíticos de poro pequeño tipo CHA y LTA con distintos contenidos de Ge en su estructura utilizando distintas estrategias de síntesis, incluyendo tanto procedimientos de síntesis directos o transformaciones interzeolíticas, y el uso de distintas moléculas orgánicas como ADEOS.
- Caracterizar los materiales sintetizados con el objetivo de conocer sus propiedades físico-químicas.
- Llevar a cabo distintos tratamientos post-sintéticos con el fin de favorecer la formación de materiales conductores eficientes y estables, generando una buena distribución de germanio a lo largo de los cristales.
- Evaluar las capacidades de los materiales obtenidos como materiales conductores.

3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- Técnicas de Caracterización

Las zeolitas que se estudian en este trabajo se han caracterizado por diversas técnicas fisicoquímicas que se describen con detalle a continuación.

3.1.1. Difracción de Rayos X (DRX) en polvo.

Constituye el mejor método para verificar la estructura cristalina de una zeolita, basándose en el hecho de que cada material cristalino tiene su propio patrón de DRX. Además de identificar la fase que hemos obtenido, esta técnica permite determinar la cristalinidad de la muestra a partir de la intensidad de los picos de difracción, así como el porcentaje de cada fase presente en la mezcla.

Las medidas de DRX llevadas a cabo a lo largo de esta tesis doctoral se han realizado según el método de polvo en un difractómetro Philips modelo X'Pert de geometría Bragg-Brentano, que está equipado con un monocromador de grafito y una rendija de divergencia automática, utilizando la radiación K_{α} del Cu. Se usa radiación de rayos X de Cu K_{α} ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $2/I_1 = 0.5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm, y se utiliza una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5mm. El rango de medida es de 2.0° a 40.0° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. El equipo de difracción consta además de una plataforma con movimiento en los ejes x-y-z, pudiéndose preparar múltiples muestras en paralelo en una placa, la cual se depositará sobre la plataforma móvil (Fig. 10).



Figura 10- Plataforma x-y-z del difractómetro.

3.1.2. Análisis químico mediante Acoplamiento de Plasma Inducido (ICP)

La espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES), es una técnica que permite determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Los materiales sintetizados, han sido analizados en un equipo Varian 715- ES, con el fin de determinar los diferentes elementos (tales como Al, Si, P, Cu, Na, entre otros) presentes en estos materiales y determinar su concentración. Para realizar las medidas de análisis químico las muestras sólidas (30-40 mg aproximadamente) se disgregan en una mezcla de HNO_3 :HF:HCl con proporciones volumétricas 1:1:3. En todos los casos, la curva de calibrado se adecuó a la concentración aproximada prevista de analito y se determinó utilizando disoluciones patrón comerciales (Aldrich).

3.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo (FESEM)

Esta técnica permite obtener información acerca de la forma y tamaño de los cristales. También resulta útil para determinar la presencia de pequeñas impurezas provenientes de otras fases. La diferencia con respecto a la microscopía electrónica de barrido convencional es que mediante FE-SEM podemos obtener una mayor resolución y, por tanto, distinguir tamaños de cristal en la escala nanométrica. Además, esta técnica permite trabajar a bajos potenciales (0.02-5 KV), evitando así problemas asociados a la carga y daños en las muestras sensibles.

Las imágenes de microscopia electrónica de las muestras obtenidas en el presente proyecto se han obtenido utilizando un microscopio Ultra 55 (Zeiss), operando a un voltaje de 2.0 KV, y empleando muestras en polvo dispersas sin ningún tipo de recubrimiento sobre una cinta adhesiva de doble cara adherida al portamuestras.

Por otra parte, el mismo equipo también permite analizar la composición de las muestras mediante un detector de rayos X (EDX). Dado que la energía de cada Rayos X es característica para cada elemento, es posible obtener información analítica, cualitativa y cuantitativa de las áreas deseadas. Esta técnica se conoce como microanálisis por EDX.

3.2.- Preparación de los materiales zeolíticos

3.2.1. Agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs)

Los agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) utilizados para la síntesis de los materiales LTA, CHA y BEC; corresponden a 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3,2,1-ij]quinolinio (CP-F102), 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo(8,8,8)hexacosano (Kryptofix222), tris[2-(isopropilamino)etil]amina (TEAm), N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda), tetraetilamina (TEA) y metil trietilendiamina (DABCOMe); todos en forma de hidróxido. (ver Fig. 11).

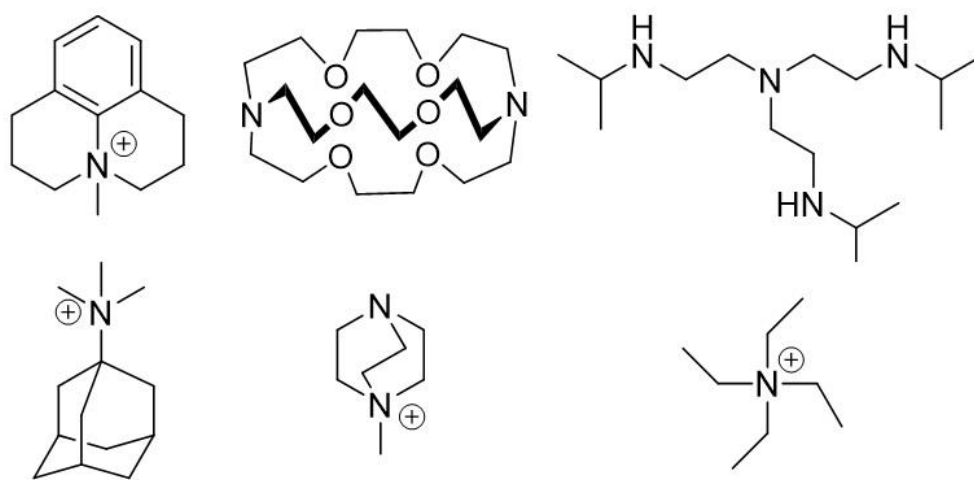


Figura 11- ADEOs empleados en el trabajo, empezando por arriba de izquierda a derecha: CP-F102, K222 y TEAm, En la fila de debajo de izquierda a derecha: TMAda, DABCOMe y TEA.

El Kryptofix222, TEAm, TEA y TMAda son reactivos comerciales, mientras que las moléculas CP-F102 y DABCOMe deben ser preparados mediante una etapa de alquilación de la amina correspondiente con yoduro de metilo. Para obtener la forma hidróxido de los distintos productos orgánicos, se utiliza una resina de intercambio aniónico (aniones hidroxilo, OH⁻, resina AMBERLITE)

3.2.2. Síntesis de zeolitas

3.2.2.1. Reactivos empleados

A continuación, se expone la lista de los reactivos empleados en la síntesis de los materiales microporosos descritos en el presente trabajo.

- Sílice coloidal (Ludox 40%, Sigma Aldrich)
- TEOS (98%, Sigma Aldrich)

- Faujasita comercial: CBV-720 (90%)
- Faujasita comercial: CBV-760 (90%)
- Óxido de germanio (GeO_2 , 98%, Sigma Aldrich)
- Ácido bórico (H_3BO_3 , 5%, Sigma Aldrich)
- Hidróxido de Aluminio [$\text{Al}(\text{OH})_3$, 63.41 %, Sigma Aldrich]
- Fluoruro de amonio (NH_4F , 20%, Sigma Aldrich)
- Ácido nítrico (HNO_3 , $\geq 65\%$, Sigma Aldrich)
- Hidróxido sódico (NaOH , 20%)
- Agua milliQ (Millipore)
- Disoluciones acuosas de los ADEOs en forma hidróxido.

3.2.2.2. Condiciones de síntesis de los materiales zeolíticos

Los reactivos correspondientes en cada caso se mezclan en diferentes relaciones dando lugar a la formación de geles homogéneos, manteniéndolos en agitación tras la adición de cada reactivo. Estos geles se preparan en fundas de teflón que se introducen en autoclaves de acero, los cuales se calientan a temperaturas comprendidas entre 140 y 175°C, a la presión autógena del sistema. Transcurrido el tiempo necesario de tratamiento hidrotermal, tiene lugar la cristalización de los sólidos microporosos. Finalmente, los autoclaves se enfrían, y el contenido se lava con agua desionizada. El sólido final se seca y caracteriza mediante difracción de rayos X en polvo. A los materiales obtenidos de interés, realizamos un análisis químico mediante acoplamiento de Plasma Inducido (ICP) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) para obtener información acerca de la forma y tamaño de los cristales.

3.2.2.3. Procedimientos experimentales de síntesis de los materiales estudiados

A continuación, se describen los procedimientos de síntesis de algunos de los materiales zeolíticos obtenidos durante el desarrollo del presente proyecto final de master.

- **Síntesis de material zeolítico tipo BEC usando TEA como ADEO y TEOS como fuente de Si (BEC-1,2,...,8)**

La síntesis del material BEC-1 usando el catión tetraetilamina (TEA) como ADEO, se lleva a cabo de la siguiente manera: a 7.85 g de una disolución acuosa de TEA en su forma

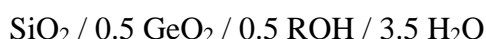
hidróxido (35% en peso), se le añaden 0.83 g de TEOS y 0.73 g de GeO₂. El etanol formado por la hidrólisis del TEOS se evapora a temperatura ambiente con agitación. Finalmente, se añaden 2.89 g de una disolución acuosa de NH₄F (20% en peso), controlando por evaporación el contenido total de agua. La composición molar del gel correspondiente es:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 140°C durante 4 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C. Las síntesis correspondientes al resto de materiales tipo BEC (BEC-2,3,...,8) se realizan siguiendo el mismo procedimiento, pero cambiando las relaciones molares de Si/Ge en 2, 4, 8 y 15, respectivamente.

- **Síntesis de material zeolítico tipo BEC usando DABMe(OH) como ADEO y TEOS como fuente de Si (BEC-9,10,...,12)**

La síntesis del material BEC-9 usando el catión DABMe(OH) como ADEO, se lleva a cabo de la siguiente manera: a 9.7871 g de una disolución acuosa de DABMe(OH) (10% en peso) se añaden 0.564 g de TEOS y 0.46 g de GeO₂. El etanol generado por la hidrólisis del TEOS se evapora a temperatura ambiente en agitación. Finalmente, el contenido de H₂O también se controla mediante evaporación mientras el gel se mantiene en agitación. La composición molar del gel correspondiente es:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 150°C durante 12 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Las síntesis correspondientes del resto de materiales tipo BEC (BEC-9,10,...,12) se realizan siguiendo el mismo procedimiento, pero cambiando la relación molar de Si/Ge (2, 4, 8 y 15).

- **Síntesis de material zeolítico tipo LTA usando CP-F102 como ADEO y TEOS como fuente de Si (LTA-1/2/3)**

La síntesis del material LTA-1 (Si/Ge = 2) se lleva a cabo utilizando el catión 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolinio como ADEO, y el siguiente

procedimiento: en primer lugar, se mezclan 0.56 g de TEOS con 15.10 g de una disolución acuosa del catión CP-F102 en forma de hidróxido (9.21% en peso de la disolución) y 0.483 g de óxido de germanio. La mezcla resultante se deja en agitación durante 24 horas para asegurar la hidrólisis del TEOS. A continuación, se deja evaporar en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS, y después se añade 1.79 g de una disolución de fluoruro de amonio (20% en peso de la disolución), dejando evaporar la cantidad necesaria de agua hasta alcanzar la composición final deseada. La composición final del gel es:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 150°C durante 5 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C. Las síntesis correspondientes a los materiales LTA-2/3, se realizan siguiendo el mismo procedimiento, pero fijando la relación de Si/Ge en 4 y 8 respectivamente.

- **Síntesis de material zeolítico tipo LTA usando Kryptofix®222 como ADEO y TEOS como fuente de Si (LTA-4/5)**

Para la preparación del material LTA-4 (Si/Ge = 2) usando K222 como ADEO, se mezclan 0.193 g de TEOS con 0.5262 g de una disolución acuosa de K222 en su forma hidróxido (99% en peso de la disolución) y 0.164 g de óxido de germanio. La mezcla resultante se deja en agitación 24 h para asegurar la hidrólisis del TEOS, y el etanol formado se evapora a temperatura ambiente en agitación. Posteriormente se añaden 0.44 g de una disolución acuosa de NH₄F (20% en peso), manteniendo en agitación hasta alcanzar la composición de gel deseada. El gel luego se transfiere a una funda de teflón y luego se coloca en el autoclave. La composición molar del gel correspondiente es:



El autoclave se calienta durante 4 días a 170°C en un horno en dinámico. Después de la filtración, el producto se lava con agua destilada y se seca a 70°C. La síntesis correspondiente al material LTA-5, se realiza siguiendo el mismo procedimiento, pero cambiando la relación molar de Si/Ge a 4.

- **Síntesis de material zeolítico tipo LTA usando TEAm como ADEO y TEOS como fuente de Si (LTA-7/8/9)**

La síntesis del material LTA-7 (Si/Ge = 2) usando el catión Tris[2-(isopropilamino)etil]amina (TEAm) como ADEO, se lleva a cabo de la siguiente manera: Se mezclan 0.22 g de TEOS con 0.41 g de una disolución acuosa del catión TEAm en su forma hidróxido (90% en peso), y 0.187 g de óxido de germanio. La mezcla se deja en agitación para favorecer la hidrólisis del TEOS y la posterior evaporación del etanol formado. Posteriormente se agregan 0.5 g de una disolución acuosa de NH₄F (20% en peso), y se mantiene en agitación para la evaporación de agua hasta alcanzar a composición final deseada. La composición molar del gel correspondiente es:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 150°C durante 21 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Las síntesis correspondientes del LTA-8/9 se realizan siguiendo el mismo procedimiento, pero cambiando la relación molar de Si/Ge a 4 y 8, respectivamente.

- **Síntesis de material zeolítico tipo CHA usando TMAda como ADEO y Ludox como fuente de Si (CHA-1/2/.../16)**

La síntesis del material CHA-1 usando el catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) como ADEO, se lleva a cabo empleando suspensión coloidal de sílice en agua (Ludox, 40% en peso) como fuente de Si. Se mezcla 0.217 g de GeO₂ junto a 2.66 g de una disolución acuosa de TMAda en su forma hidróxido (20% en peso). Después se añadiría la cantidad necesaria de ácido bórico si fuera necesario (no en el caso de la síntesis del material CHA-1). Posteriormente, se añaden 0.654 g de Ludox y, tras agitar, finalmente se agregaría una disolución acuosa de NH₄F (que tampoco es necesaria para la síntesis del material CHA-1). Se ajusta la relación final de H₂O por evaporación. La composición molar del gel correspondiente es:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 160°C durante 10 días en condiciones dinámicas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C. Las síntesis correspondientes al resto de materiales tipo CHA (CHA-2/.../16), se realizan

siguiendo el mismo procedimiento, pero cambiando las relaciones molares de los geles de partida en los siguientes rangos: Si/Ge = 4, 15, ∞; F/Si = 0, 0.4; (Si+Ge)/B = 15,∞.

- **Síntesis de material zeolítico tipo CHA usando TMAda como ADEO y CBV720 DeAl como fuente de Si (CHA-17/18/.../30)**

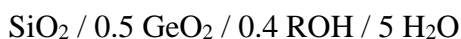
La síntesis del material CHA-17 usando el catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) como ADEO, se lleva a cabo empleando CBV720 previamente desaluminizada con ácido nítrico, como fuente de Si. Se añaden 0.216 g de GeO₂ y 0.278 g de CBV720 DeAl a 2.634 g de una disolución acuosa de TMAda (20% en peso). Posteriormente, se añadiría tanto el ácido bórico como el NH₄F si fuera necesario. Se ajusta la relación final de H₂O por evaporación. La composición molar del gel correspondiente es:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 160°C durante 10 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C. Las síntesis correspondientes del resto de CHA-18/19.../30, se realizan siguiendo el mismo procedimiento, pero cambiando las relaciones molares de los geles de partida en los siguientes rangos: Si/Ge = 4, 15, ∞; F/Si = 0, 0.4; (Si+Ge)/B = 15, ∞.

- **Síntesis de material zeolítico tipo CHA usando TMAda como ADEO y CBV720 DeAl y CBV760 DeAl como fuentes de Si (CHA-49/50/.../54)**

La síntesis del material usando el catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) como ADEO, se lleva a cabo empleando CBV720 o CBV760 previamente desaluminizadas con ácido nítrico, como fuente de Si. En el caso de la CHA-49 se mezclan 2.844 g de una disolución acuosa de TMAda en su forma hidróxido (20% en peso) con 0.233 g de GeO₂ y 0.3 g de CBV720 DeAl. Ajustamos el H₂O evaporando y agitando mientras se forma una pasta homogénea. Se ajusta la relación final de H₂O por evaporación. La composición molar del gel correspondiente es:

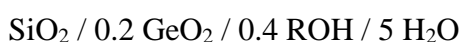


El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 175°C durante 9 días en condiciones dinámicas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C. Las síntesis correspondientes del resto de materiales tipo CHA (CHA-50/51.../54), se

realizan siguiendo el mismo procedimiento, pero cambiando las relaciones molares Si/Ge=4 y 15 y empleando la fuente de Si que corresponda.

- **Síntesis de material zeolítico tipo CHA usando TMAda como ADEO y CBV720/760 DesAl como fuente de Si (CHA-63,64,...,70)**

La síntesis del material CHA-63 (Si/Ge=5) usando el catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) como ADEO, se lleva a cabo empleando CBV720 previamente desaluminizada con ácido nítrico, como fuente de Si. Se mezcla 0.35 de GeO₂ junto a 8.43 g de una disolución acuosa de TMAda en su forma hidróxido (20% en peso). Tras agitar, se añaden 1.12 g de CBV720 DeAl y se ajusta la relación final de H₂O. La composición molar del gel correspondiente es:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 175°C durante 3 días en condiciones dinámicas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C. Las síntesis correspondientes del resto de materiales tipo CHA (CHA-64,65,..70) se realizan siguiendo el mismo procedimiento, pero cambiando las relaciones molares del gel: Si/Ge = 1, 5; H₂O/Si = 5, 15.

3.3.- Tratamiento post-sintéticos para generar los materiales híbridos

El objetivo de estos tratamientos post-sintéticos es el de controlar tanto la formación de las partículas metálicas de germanio en el interior de los poros/cavidades de las zeolitas, como el de generar las especies carbonosas de naturaleza grafénica/grafítica tanto en el interior como en la superficie de las partículas de las zeolitas para favorecer la conductividad electrónica. Con este doble objetivo se proponen dos tipos de tratamientos post-sintéticos:

A. Tratamientos térmicos en atmosfera inerte (N₂) a elevadas temperaturas (580-700°C).

Se pretende estudiar el efecto de la temperatura tanto en la formación de las partículas metálicas de Ge como en la formación de coque en el interior de los poros/cavidades de las zeolitas sintetizadas. El tratamiento térmico propuesto se resume en la Fig. 12.

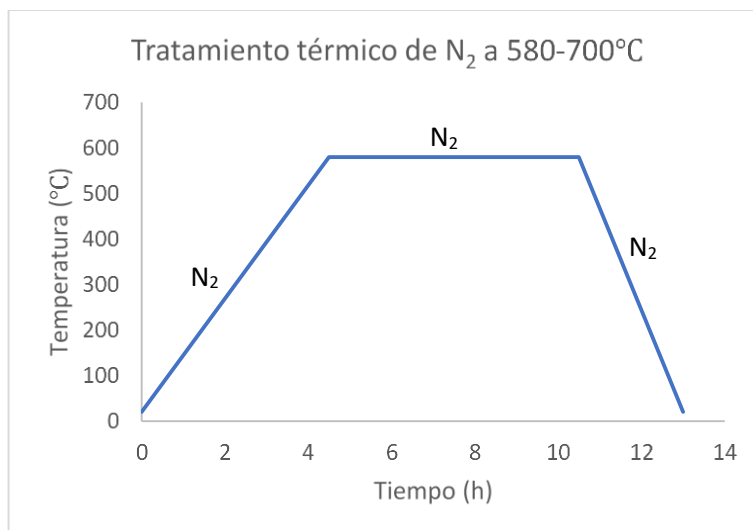


Figura 12- Esquema del tratamiento térmico en atmósfera inerte (N₂) a 580°C (mismo esquema para 700 °C)

B. Tratamiento de oligomerización.

Con el fin de mejorar el contenido de orgánico en el interior de los poros de las zeolitas, también se propone un tratamiento alternativo. Después de tratar térmicamente la zeolita en una atmósfera inerte como en el tratamiento anterior, se plantea introducir una olefina ligera a alta temperatura para favorecer su oligomerización en el interior de los cristales zeolíticos. El tratamiento de oligomerización se podría llevar a cabo a distintas temperaturas (580 y/o 700°C) y con varias olefinas ligeras (propileno o buteno). En la Fig. 13 se puede observar el esquema propuesto para el tratamiento de oligomerización.

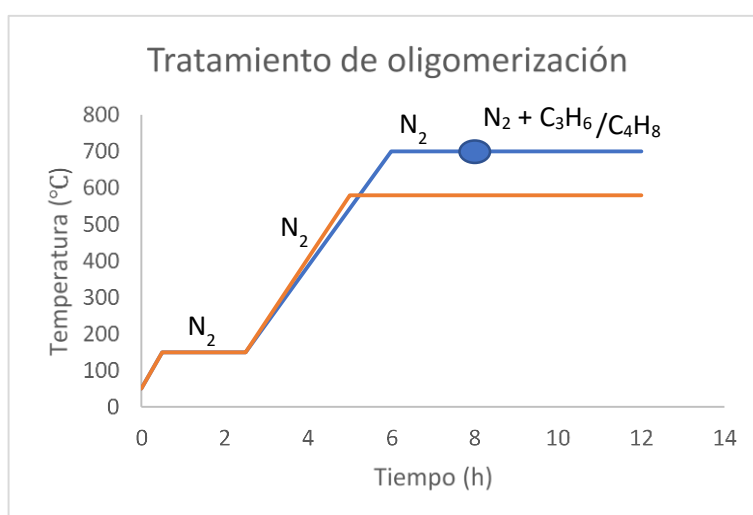


Figura 13- Esquema del tratamiento térmico en atmósfera inerte (N₂) y presencia de olefina a 700°C

Desafortunadamente, el período de obligada cuarentena por motivo de la pandemia mundial del COVID-19 ha imposibilitado la realización de estos tratamientos post-sintéticos en los materiales germanosilicatos preparados a lo largo del presente proyecto final de máster (ver resultados experimentales en el apartado 4.1 de la presente memoria). Cabe destacar que, dado la diversa naturaleza de composición, tamaño de cristal y estructura cristalina de los materiales sintetizados, se espera que los tratamientos post-sintéticos propuestas permitan confinar de distinta manera tanto las especies metálicas de Ge como las especies de C, resultando en distintos comportamientos como materiales conductores.

3.4.- Medidas de conductividad

3.4.1.- Optimización del método

Los resultados de las pruebas deben ser repetibles y coincidir con los de otros lugares y grupos de investigación. En este momento, los métodos de medición para determinar el rendimiento de un material no están bien estandarizados y, como resultado, es difícil evaluar el verdadero desempeño reportado en la literatura.

La metodología para la prueba de materiales de electrodos se puede agrupar en procedimientos de *configuración del dispositivo de prueba* y *medición de accesorios de prueba*. La configuración del dispositivo de prueba incluye el tipo de accesorio de prueba junto con directrices para la masa y el grosor del electrodo, y otros componentes de la celda, incluidos el electrolito, separador, colectores de corriente y aglutinante. Los procedimientos de medición incluyen mediciones electroquímicas y parámetros junto con los cálculos para reducir los datos a las métricas deseadas.

a) **Configuración del dispositivo de prueba**

Una celda típica de la unidad ultracapacitor se compone de dos electrodos que están aislados del contacto eléctrico por un separador poroso. El separador y los electrodos están impregnados con un electrolito, lo que permite que la corriente iónica fluya entre los electrodos mientras evita que la corriente electrónica descargue la celda. Un módulo ultracapacitor empaquetado, dependiendo del tamaño y voltaje deseados, está construido de múltiples celdas de unidad repetitivas.

Una configuración de prueba que imita de cerca la configuración de la celda de la unidad coincidirá más estrechamente con el rendimiento de una celda empaquetada. Los accesorios de prueba de dos electrodos están disponibles comercialmente o se pueden fabricar fácilmente a partir de dos placas de acero inoxidable, como se muestra en la Fig. 14.

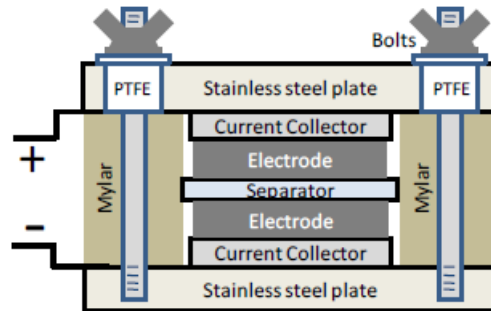


Figura 14- Configuración de la celda de prueba de dos electrodos.

Las celdas electroquímicas de tres electrodos se utilizan comúnmente en la investigación electroquímica y consisten en un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo de contador. Las celdas de tres electrodos difieren de las celdas empaquetadas y de prueba de dos electrodos en varios aspectos importantes, la mayor sensibilidad de la configuración de tres electrodos puede conducir a grandes errores al proyectar la capacidad de almacenamiento de energía de un material de electrodo para el uso de ultracapacitor. La Figura 15 muestra la forma de los voltamperogramas cíclicos (CV) para configuraciones de dos electrodos.

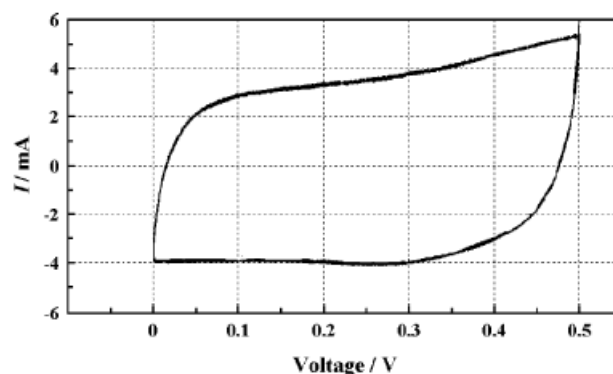


Figura 15- Ejemplo de CV de un electrodo comercial utilizando una celda de dos electrodos.

La masa del material activo y el espesor de los electrodos también influye en los resultados medidos. Dependiendo de si un ultracapacitor está construido para optimizar

la densidad de energía o la densidad de potencia, los espesores de los electrodos de celda comercial van desde aproximadamente 10 μm de espesor (alta densidad de potencia) hasta varios cientos de micras de espesor (alta densidad de energía). Los electrodos de prueba deben tener espesores comparables y los que sean extremadamente delgados y/o que contengan cantidades muy minúsculas de material pueden conducir a una exageración del rendimiento de un material.

La señal del ruido también es una preocupación. La capacitancia del material en los electrodos debe ser significativamente mayor que la aportada por otros componentes celulares como la superficie de soporte del electrodo, el colector y otras superficies conductoras dentro del accesorio de prueba. Además, los errores de medición de masa pueden ser significativos al manipular y pesar electrodos de tamaño microgramo. Para mediciones confiables, una celda de prueba debe tener una capacitancia de 0.25 o más Faradays con la masa del material activo en el orden de 10 o más miligramos. Es importante utilizar espesores y masas de electrodos adecuados para que cualquier significado se adhiere a los valores reportados de capacitancia específica y densidad de energía.

Los electrolitos orgánicos más comunes son tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF_4) en carbonato de propileno (PC) o acetonitrilo (AN). Los electrolitos acuosos comunes incluyen KOH y H_2SO_4 . Dado que la energía almacenada está relacionada con el cuadrado de voltaje, los electrolitos orgánicos se utilizan actualmente en los ultracapacitores comerciales debido a su ventana electroquímica más amplia (alrededor de 2,7 voltios) en comparación con aproximadamente 1 voltio para electrolitos acuosos. El rendimiento de un material con un electrolito acuoso normalmente producirá capacitancias específicas más altas y no indica su rendimiento con un electrolito orgánico. Otros componentes de celda, como los enlazadores, los selectores de corriente y los separadores, también afectan al rendimiento de la celda. Sin embargo, cuando proviene de una fuente comercial, su impacto en los valores medidos es relativamente pequeño.

b) Procedimientos de medición

La velocidad de carga, los rangos de voltaje y los métodos para el cálculo de métricas también afectan a los resultados notificados y, cuando sea posible, deben coincidir con

los procedimientos actualmente establecidos y aceptados utilizados para las celdas empaquetadas.

Las principales métricas de rendimiento de los ultracapacitores empaquetados incluyen densidades de energía y potencia gravimétricas, y pruebas de ciclo de vida. A su vez, la densidad de energía de un ultracapacitor (Watio*hora/kg) viene determinada principalmente por el material del electrodo de la celda y la ventana de voltaje electroquímico. Con la densidad de energía actual, la métrica más importante para un material de electrodo es su capacitancia específica (F/g).

La potencia de un ultracondensador se escala con el cuadrado del voltaje dividido por su resistencia en serie equivalente (ESR). El ESR medido de una celda de prueba (así como el de un condensador empaquetado a escala completa) se debe a todos los componentes celulares (plomos, colectores de corriente, electrodos, electrolito, separador) y por lo tanto sólo una parte de la resistencia medida se puede atribuir al material del electrodo en sí. Otras métricas, como la energía y la densidad de potencia de un material de electrodo, tampoco se correlacionan directamente con las de una celda empaquetada y deben incluir información como las dimensiones del paquete y la masa de los demás componentes celulares para que sean significativos. La capacitancia específica es la capacitancia por unidad de masa para un electrodo (ecuación 4):

$$C_{sp} \text{ (F/g)} = 4 * C / m \quad (4)$$

donde C es la capacitancia medida para la celda de dos electrodos y m es la masa total del material activo en ambos electrodos. El multiplicador de 4 ajusta la capacitancia de la celda y la masa combinada de dos electrodos a la capacitancia y masa de un solo electrodo. Si el volumen es más importante para la aplicación dirigida, el volumen del material del electrodo puede sustituirse por la masa. La capacitancia celular se determina mejor a partir de curvas de descarga galvanostáticas o de corriente constante (CC) utilizando la ecuación 5 con la corriente de descarga i y

$$C * I / (dV/dt) \quad (5)$$

dV/dt calculado a partir de la pendiente de la curva de descarga CC. El mismo rango de voltaje debe utilizarse para las pruebas que se utiliza para las celdas comerciales y debe reflejar la ventana electroquímica del electrolito - de 0 V a aproximadamente 1 V para acuoso y de 0 V a 2.5-2.7 V para electrolitos orgánicos. Los voltajes máximos para celdas híbridas dependerán de los materiales de los electrodos y los electrolitos. La parte inicial

de una curva de descarga exhibe una caída IR debido a la resistencia interna y el resto de la curva será típicamente lineal para materiales no farádicos. Los sistemas pseudocapacitivos e híbridos pueden exhibir grandes desviaciones en la linealidad basadas en la capacidad variable con el voltaje. La Figura 16 muestra las curvas CC de descarga de carga (100 mA/g) de un ultracapacitador de óxido de manganeso asimétrico/carbono activado en 2 mol/L de electrolito de KNO_3 a diferentes voltajes máximos de celda.

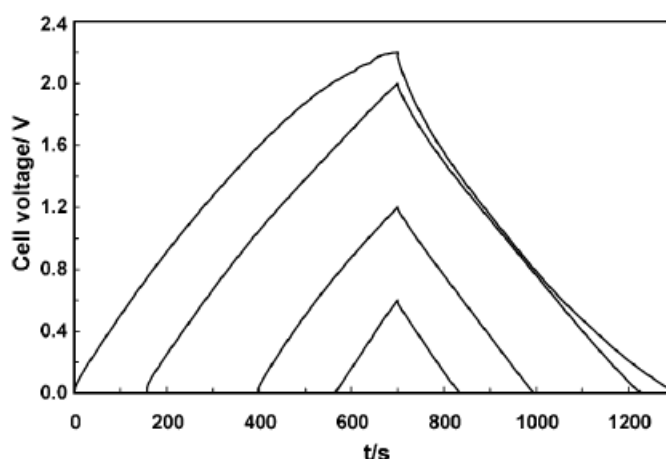


Figura 16- Curvas carga-descarga CC (100 mA / g) de un ultracondensador asimétrico de óxido de manganeso/carbón activado en un electrolito KNO_3 de 2 mol / L.

Cuando el voltaje máximo está a 2,2 V, la curva CC ya no es simétrica que indica un comportamiento no capacitivo. El método utilizado para calcular la pendiente (dV/dt) también puede introducir errores significativos. Como se indicó anteriormente, la capacitancia varía con el voltaje, especialmente para celdas híbridas y pseudocapacitivas, y es importante calcular la capacitancia utilizando el rango de voltaje de funcionamiento típico para la aplicación que se utilizará el dispositivo. La mayoría de los ultracapacitores serán operados en el rango de V_{max} a aproximadamente $1/2 V_{max}$ y el método recomendado es utilizar dos puntos de datos de la curva de descarga con $dV/dt (V_{max} - 1/2 V_{max}) / (T_2 - T_1)$. Incluir la mitad inferior del rango de voltaje en los cálculos puede distorsionar la capacitancia aparente por encima de la que es prácticamente realizable para una aplicación real.

Las tasas muy bajas de descarga también conducen a grandes errores, especialmente cuando se combina con pequeñas masas de electrodos, con fugas celulares o capacitancia

de otros componentes distorsionando significativamente las contribuciones reales de capacitancia del material del electrodo. Las velocidades de carga y descarga deben especificarse en unidades de corriente por masa de electrodo con la duración de carga y descarga correspondientes a aplicaciones típicas de ultracapacitor. La corriente debe ajustarse para proporcionar tiempos de carga y descarga de aproximadamente 5 a 60 segundos. Por ejemplo, una celda de prueba con dos electrodos de 10 mg compuestos de 100 material de capacitancia específico F/g tendrá una capacitancia de 0,5 F. Con una corriente de descarga de 40 mA, correspondiente a una densidad de descarga de 4 A/g, el tiempo de descarga de 2,7 a 0 voltios será de aproximadamente 34 segundos.

Si bien se recomiendan datos para CC, los CV pueden usarse para calcular la capacitancia. Usando los datos de la ecuación 2 y CV, I es la corriente promedio durante la descarga (de V_{max} a cero voltios) y dV/dt es la velocidad de escaneo. Al igual que con las curvas CC, la capacitancia depende de la velocidad de escaneo, el rango de voltaje y el método de cálculo. La celda debe ser ciclo durante 20 o más ciclos antes de registrar los datos y sólo debe ser un ciclo de 0 voltios a la tensión máxima. Al igual que con las curvas CC, la velocidad de descarga debe reflejar la de una aplicación ultracapacitor típica. Se necesitan velocidades de escaneo de tensión de al menos 20 a 40 mV/seg para mantener los tiempos de descarga en el orden de un minuto y reflejar adecuadamente el rendimiento de un material.

La potencia y la vida útil específicas de una celda empaquetada dependen de todos los componentes de la celda, así como de la arquitectura de la celda. El indicador principal para la capacidad de potencia de una celda empaquetada se basa en su resistencia de corriente directa o ESR. Para las celdas empaquetadas, el ESR se determina típicamente a partir de las pruebas CC usando la caída IR al principio de la curva de descarga y el mismo método se debe utilizar para las celdas de prueba. Cuando la corriente de descarga (I) se inicia al principio del ciclo de descarga, el ESR es el valor calculado a partir del cambio de tensión (caída IR) dividido por el paso en corriente.

La ESR depende del tamaño de la celda y también se debe notificar la capacitancia de la celda de prueba. La vida útil de la celda también depende de todos los componentes celulares y una potencia constante simple o ciclo de corriente constante es adecuado para un medidor inicial de la estabilidad de un material. Uno debe tener en cuenta que dado que la degradación de un sistema de materiales-electrolitos se produce principalmente a

mayor voltaje, cualquier prueba del ciclo de vida debe incluir la tensión nominal máxima en cada ciclo.

c) Resumen de recomendaciones

Mientras que una celda de tres electrodos es valiosa para determinar las características de material electroquímicos específicos, una celda de prueba de dos electrodos imita la configuración física, voltajes internos y transferencia de carga que se produce en un ultracapacitor empaquetado y por lo tanto proporciona la mejor indicación del rendimiento de un material de electrodo. Para una buena señal de ruido y para minimizar los errores de medición, la celda de prueba debe tener una capacidad de más de 0,25 faradays con la masa del material activo en el orden de 10 o más mg. Los espesores de los electrodos deben estar en el orden de las celdas comerciales empaquetadas (>15 m de espesor) y deben ser probados con los mismos electrolitos que se utilizarían en un condensador real. Las tasas de carga y descarga ($> 2 \text{ A/g}$ y $> 20 \text{ mV/seg}$) y las tensiones de funcionamiento ($>2,5 \text{ V}$ para electrolitos orgánicos) deben coincidir con las de las aplicaciones típicas de ultracapacitor. Los cálculos para la capacitancia y el ESR deben coincidir con los recomendados actualmente para los ultracapacitores comerciales.

Por lo tanto, cualquier notificación de densidades de energía y potencia debe hacerse en el contexto de un ultracapacitor empaquetado de tamaño completo. Dado que el espesor del electrodo afecta al rendimiento medido, las mediciones de ESR solo deben realizarse utilizando electrodos de prueba con los mismos espesores de las celdas comerciales. Los cálculos de densidad de energía y potencia deben incluir la masa de todos los componentes, incluido el paquete. Las pruebas de tiempo de vida deben realizarse utilizando un ciclo que incluya la tensión nominal máxima.

d) Pruebas para optimizar el método

Nos basamos en experimentos electroquímicos realizados por compañeros del laboratorio con la misma celda de trabajo, los cuales se realizaron utilizando una estación de trabajo electroquímica Versastat 3. Se emplearon como electrodos dos mallas de acero inoxidable AISI-304 de 1 cm^2 , malla número 300 y diámetro de alambre 0.035 mm, recubiertas con una suspensión del material (20% en peso de material activo y 3.6% en peso de polivinilpirrolidona en EtOH; usando $125 \mu\text{g}$ de material activo en cada electrodo, 250

μg en total). Estos estudios se realizaron en $300\ \mu\text{L}$ de disolución de perclorato de litio 1M en carbonato de propileno y empleando una celda electroquímica comercial ELCELL PAT-CELL (Figura 17) en un electrodo de configuración de dos electrodos colectores de oro, ambos separados por un filtro de membrana de vidrio Whatman de 21mm GF/A. Los voltamperogramas cíclicos (CV) los registraron a una velocidad de exploración de $50\ \text{mV/s}$ y las curvas de carga/descarga galvanostática (GCD) para EDLC fueron obtenidas a $2\ \text{A/g}$.



Figura 17- Electrodo comercial utilizado en el trabajo (izquierda), esquema de las partes internas del electrodo (medio) y esquema de los anillos que forman el electrodo (derecha).

Tras varias pruebas para habituarnos e ir optimizando al método obtuvimos una serie de resultados, relativamente reproducibles, empleando como material activo carbón activo Norit. El principal problema reside en lograr la misma cantidad de material activo sobre las mallas de acero, en cada electrodo. Por ello, sonicamos a ultrasonidos la disolución de material activo en EtOH preparada exclusivamente para realizar las medidas y evitar que el EtOH se evapore concentrándose el carbon activo en el fondo del recipiente. Por tanto, una vez preparadas las disoluciones necesarias montamos el filtro Whatman y le añadimos $50\ \mu\text{L}$ de electrolito que es la cantidad suficiente para mantener todo el filtro húmedo sin llegar a tocar las paredes (causa de cortocircuito). Sacamos de los ultrasonidos la disolución de material activo en EtOH y añadimos $20\ \mu\text{L}$ en cada malla de acero, la cual secamos unos segundos con el secador a $80\ ^\circ\text{C}$ para evaporar el EtOH y conseguir una masa de $75\ \mu\text{g}$ aproximadamente en cada electrodo. Montamos las mallas de acero centradas en cada electrodo en el sentido del separador y cerramos la celda. Vamos al ordenador previamente preparado para solamente conectar la celda en el modo

de operación 1 vs R y medimos CV y CC. Los resultados obtenidos de capacitancia específica, por triplicado, se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3- Resultados obtenidos de capacitancia específica por triplicado optimizando el método.

mass of two electrodes (g)	0,0016026	0,0015305	0,0015074
Current density (A/g)	0,0624	0,0653	0,0663
Discharge Current applied (mA)	0,1	0,1	0,1
Discharge Current applied (A)	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04
Vf (Volt.)	0	0	0
Vi (Volt)	2	2	2
dV (Vi-Vf) (Volt.)	2	2	2
dt time to Vf (s)	7,6	9,3	7,9
Current (Ah), (2V to V=0)	2,14E-07	2,60E-07	2,22E-07
Amount of charge (Coulombs or A.h)	7,69E-04	9,37E-04	7,98E-04
Total Current (A) C/dt	1,01E-04	1,01E-04	1,01E-04
dV/dt (slope discharge curve)	2,63E-01	2,15E-01	2,53E-01
Capacitance (I/(dV/dt))	3,84E-04	4,68E-04	3,99E-04
Specific capacitance Csp(F/g)	0,96	1,22	1,06

3.4.2.-Experimentos de conductividad

Por motivo de la pandemia mundial del COVID-19 no ha sido posible la realización de los experimentos de conductividad de los apartados 3.4.2.1 y 3.4.2.2., empleando los materiales germanosilicatos preparados a lo largo del presente proyecto final de máster. Tal y como se ha comentado anteriormente, teniendo en cuenta la distinta composición, tamaño de cristal y estructura cristalina de los materiales sintetizados, se espera que los tratamientos post-sintéticos propuestas permitan confinar de distinta manera tanto las especies metálicas de Ge como las especies de C, resultando en distintos comportamientos como materiales conductores.

3.4.2.1.- Voltametría cíclica

3.4.2.2.- Curvas carga/descarga

3.4.3.- Experimentos con celda de Li

Por motivo de la pandemia mundial del COVID-19 no ha sido posible la realización de estos experimentos con celda de Li en los materiales germanosilicatos preparados a lo largo del presente proyecto final de máster.

4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1.- Síntesis y caracterización de zeolitas

4.1.1.- Zeolita de poro grande tipo BEC con distintos contenidos de Ge

La zeolita Beta fue descrita por primera vez por la compañía Mobil Oil en 1967, y fue el primer ejemplo de una zeolita con un sistema tridimensional de canales de poro grande y bajo contenido en aluminio.^[112] Este trabajo inició posteriores investigaciones en la síntesis de estructuras zeolíticas con poros de tamaño grande y extra-grande.^[113] La estructura de la zeolita Beta fue determinada en 1988 por Treacy y Newsam,^[114] como un intercrecimiento de dos polimorfos, llamados polimorfo A y B, presentes en una razón de 60:40. Además de los polimorfos A y B, se propusieron diversos polimorfos pertenecientes a la familia de la zeolita Beta. Entre ellos, el polimorfo C, que es el único que presenta cajas de dobles anillos de cuatro (DA4) como unidades de construcción secundaria en su estructura, así como un sistema de canales tridireccional interconectado, formado por canales rectos delimitados por anillos de 12 miembros (ver Figura 18).

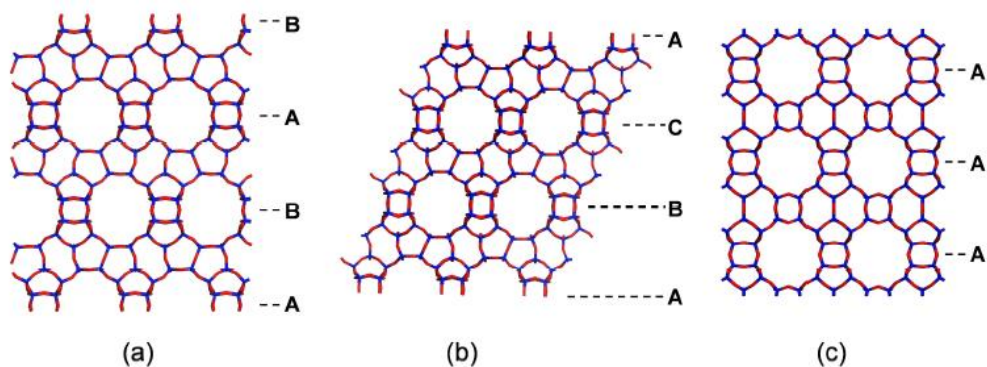


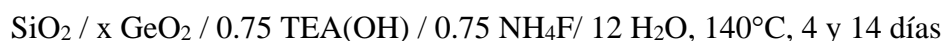
Figura 18- Representación de las estructuras del polimorfo A (a), polimorfo B (b), y polimorfo C (c) de la zeolita Beta.

Gracias a la introducción de Ge en el medio de síntesis, se consiguió sintetizar el polimorfo C puro de la zeolita Beta (BEC, código asignado por la Asociación Internacional de Zeolitas) por Conradson et al. como puro germanato (FOS-5)^[115], y por Corma et al. en forma de silicogermanato (ITQ-17), utilizando un gran número de moléculas orgánicas como ADEOS.^[116] Recientemente, gracias a la utilización de ADEOS rígidos y voluminosos, se ha conseguido sintetizar la estructura cristalina BEC

en su forma pura sílice en ausencia de germanio.^{[117],[118]} Teniendo en cuenta la versatilidad a la hora de preparar el material con estructura cristalina BEC en cuanto a composición química, y en particular en cuanto a las relaciones Si/Ge, junto a su topología de red de poro grande y multidimensional, proponemos la preparación de la ITQ-17 (BEC) con distintos contenidos de Ge para evaluar su comportamiento como material conductor tras los correspondientes tratamientos post-sintéticos. Como punto de partida, se seleccionan dos moléculas orgánicas sencillas, como son el TEA y DABMe, con las que se ha descrito la preparación de la zeolita BEC con distintos contenidos de Ge en la literatura.

4.1.1.1.- Resultados obtenidos utilizando el catión TEA con distintas relaciones de Si/Ge:

Las condiciones de síntesis iniciales seleccionadas para llevar a cabo la preparación de los materiales BEC con Ge utilizando TEA fueron las siguientes:



Donde $x = 0.067, 0.125, 0.25$ y 0.5 (Si/Ge = 15, 8, 4 y 2, respectivamente).

Cabe indicar que los procesos de síntesis llevados a cabo para la preparación de los materiales se encuentran detallados en la sección procedimiento experimental de la presente memoria (ver apartado 3.2.2.3).

En la Fig. 19, se detalla el diagrama de fases de los materiales obtenidos utilizando las condiciones de síntesis expuestas anteriormente utilizando TEA como ADEO.

	H ₂ O/(Si+Ge)=12				
	Si/Ge=2	Si/Ge=4	Si/Ge=8	Si/Ge=15	
F/(Si+Ge)=0,75	BEC-1/5	BEC-2/6	BEC-3/7	BEC-4/8	OH/(Si+Ge)=0,75

Figura 19- Diagrama de fases de los materiales obtenidos utilizando las condiciones de síntesis expuestas anteriormente utilizando TEA como ADEO.

La síntesis de los BEC-5, 6, 7 y 8 se realizan igual que los BEC-1, 2, 3 y 4 pero en vez de dejar la síntesis hidrotermal 4 días la dejamos 14 días debido a que se nos formó la fase beta previa a la formación del polimorfo C. Como vemos en la Figura 20, pese a dejar la síntesis más tiempo no conseguimos sintetizar el BEC en ningún caso, en las BEC 1, 3 4 7 y 8 tenemos fase beta y en la BEC-6 mezcla entre BEC y fase beta. En ningún caso

hemos logrado la síntesis de BEC puro así que no se procedió a caracterizar ninguno de los materiales obtenidos ni por ICP ni por microscopía electrónica.

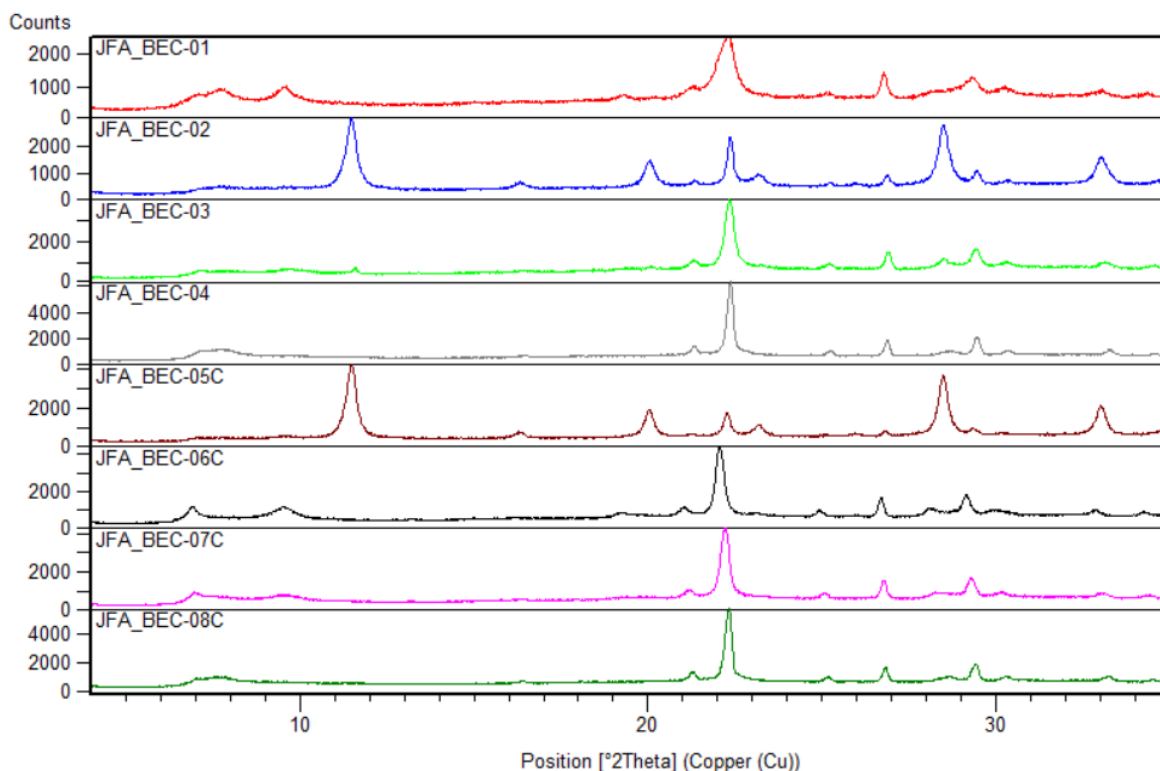


Figura 20- Patrones de DRX de las zeolitas sintetizadas empleando TEA como ADEO.

4.1.1.2.- Resultados obtenidos utilizando el catión DABMe con distintas relaciones de Si/Ge:

Las condiciones de síntesis iniciales seleccionadas para llevar a cabo la preparación de los materiales BEC con Ge utilizando DABMe fueron las siguientes:



Donde $x = 0.067, 0.125, 0.25$ y 0.5 ($\text{Si/Ge} = 15, 8, 4$ y 2 , respectivamente).

Cabe indicar que los procesos de síntesis llevados a cabo para la preparación de los materiales se encuentran detallados en la sección procedimiento experimental de la presente memoria (ver apartado 3.2.2.3).

En la Figura 21, se detalla el diagrama de fases de los materiales obtenidos utilizando las condiciones de síntesis expuestas anteriormente utilizando DABMe como ADEO.

H2O/T4=3,5				
Si/Ge=2	Si/Ge=4	Si/Ge=8	Si/Ge=15	
BEC-9	BEC-10	BEC-11	BEC-12	OH/T4=0,5

Figura 21- Diagrama de fases de los materiales obtenidos utilizando las condiciones de síntesis expuestas anteriormente utilizando DABME como ADEO.

Los patrones de rayos X de estos materiales presentan mayoritariamente la formación de Beta y material amorfo, no habiéndose obtenido satisfactoriamente la formación del material tipo BEC deseado. Teniendo en cuenta que las síntesis se han llevado a cabo en medio OH, parece lógico pensar que su preparación en medio F podría ayudar en la cristalización del material tipo BEC, debido a la presencia de DA4 en su estructura.

Estos estudios preliminares para sintetizar la zeolita tipo BEC en su forma germanosilicato no han sido satisfactorios, requiriéndose por tanto realizar un segundo diseño de experimentos para dirigir la formación de la fase deseada. Entre las distintas variables que se plantean estudiar podemos destacar la presencia de aniones fluoruro, la dilución de los geles, así como la temperatura de cristalización.

4.1.2.- Zeolita de poro pequeño tipo LTA con distintos contenidos de Ge

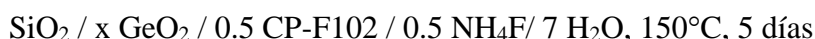
4.1.2.1.- Metodología basada en auto-ensamblaje π - π

En general, la síntesis de zeolitas o zeotipos con poros grandes o grandes cavidades, requiere preferentemente el uso de moléculas orgánicas de gran tamaño y rigidez, que normalmente presentan una elevada hidrofobicidad debido a su elevada relación C/N. No obstante, determinadas moléculas orgánicas muy voluminosas con un marcado carácter hidrófobo, pueden presentar problemas de solubilidad en el medio de síntesis y, por tanto, no actuar como ADEOs en la síntesis de los materiales zeolíticos.

Recientemente, se ha descrito el diseño de moléculas orgánicas voluminosas basadas en el auto-ensamblaje molecular de moléculas orgánicas aromáticas.^[119] Este nuevo concepto permite la formación de dímeros a través del auto-ensamblaje de dos moléculas aromáticas mediante interacciones de tipo π - π . Estas entidades supramoleculares son solubles en el medio de síntesis, y actúan como verdaderos ADEOs en la síntesis de los materiales microporosos.

Mediante este método se puede preparar la zeolita con estructura LTA con bajo contenido en Al e incluso en ausencia total de éste.^[119] La preparación se lleva a cabo en presencia de aniones fluoruros como agente movilizante de las especies precursoras y comprende un tratamiento térmico a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 100 y 200°C, de una mezcla de reacción que contiene obligatoriamente una fuente de SiO₂ (como por ejemplo TEOS, que es el empleado en el trabajo). La mezcla de reacción puede contener una fuente de GeO₂ (como óxido, alcóxido o haluro). Opcionalmente, la mezcla de síntesis puede contener una fuente opcional de elementos trivalentes como Al o B. El ADEO utilizado para la síntesis de la LTA con alta relación de silicio es el catión metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolinio (CP-F102, ver Figura 11), que se adiciona a la mezcla en forma de sal o hidróxido.

Las condiciones de síntesis iniciales seleccionadas para llevar a cabo la preparación de los materiales LTA con Ge utilizando CP-F102 como ADEO y TEOS como fuente de Si fueron las siguientes:



Donde $x = 0.125, 0.25$ y 0.5 (Si/Ge = 8, 4 y 2, respectivamente).

Cabe indicar que los procesos de síntesis llevados a cabo para la preparación de los materiales se encuentran detallados en la sección procedimiento experimental de la presente memoria (ver apartado 3.2.2.3).

En la Figura 22, se detalla el diagrama de fases de los materiales obtenidos utilizando las condiciones de síntesis expuestas anteriormente utilizando CP-F102 como ADEO.

$\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Ge})=7$			
Si/Ge=2	Si/Ge=4	Si/Ge=8	
JFA_LTA-1	JFA_LTA-2	JFA_LTA-3	OH/(Si+Ge)=0,5

LTA
LTA+impurezas
GeO ₂ +LTA

Figura 22- Diagrama de fases de los materiales obtenidos utilizando las condiciones de síntesis expuestas anteriormente utilizando CP-F102 como ADEO.

La muestra sintetizada con un mayor contenido de Ge (LTA-01, Si/Ge = 2) ha resultado en la formación de una fase densa tipo cuarzo (ver patrón de DRX para la fase LTA-01 en la Figura 23).

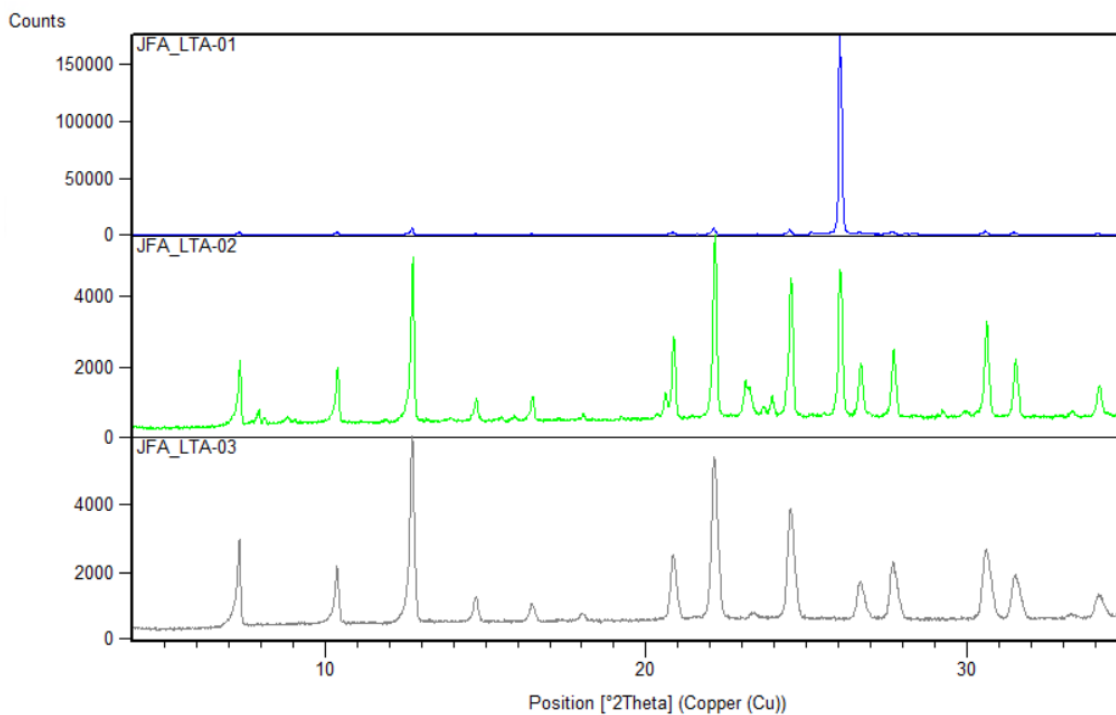


Figura 23- Patrones de DRX de las zeolitas tipo LTA sintetizadas empleando CP-F102 como ADEO.

Al incrementar la relación Si/Ge, se ve claramente la formación de la fase cristalina LTA, observándose todavía la presencia de una impureza en el sólido obtenido a partir de un gel con un contenido de Si/Ge = 4 (ver LTA-02 en la Figura 23). No obstante, la zeolita obtenida con la mayor relación Si/Ge estudiada, Si/Ge = 8, presenta la formación exclusiva de la zeolita tipo LTA (ver patrón de DRX para LTA-03 en la Figura 23).

Con el fin de determinar el contenido real de Ge en el sólido final, dicha muestra se ha caracterizado mediante ICP, observándose una relación final molar final de Si/Ge en el sólido de 2.1. Como la Si/Ge obtenida por ICP difiere bastante de la teórica (Si/Ge=8), realizamos mediante EDX un estudio más exhaustivo. El equipo empleado permite analizar la composición de las muestras utilizando un detector de rayos X (técnica de microanálisis por EDX). Los rayos X generados son característicos de cada elemento, lo que posibilita obtener información analítica, cualitativa y cuantitativa de áreas puntuales o globales de la muestra. Con el fin de evaluar la homogeneidad de la composición

química de la muestra, se caracterizan distintos cristales por EDX (ver Figura 24), obteniéndose en todas las medidas una composición química similar a la obtenida por análisis químico (ver Figura 25), una Si/Ge = 2.76. Por tanto, se podría concluir que la distribución química es homogénea a lo largo de la muestra.

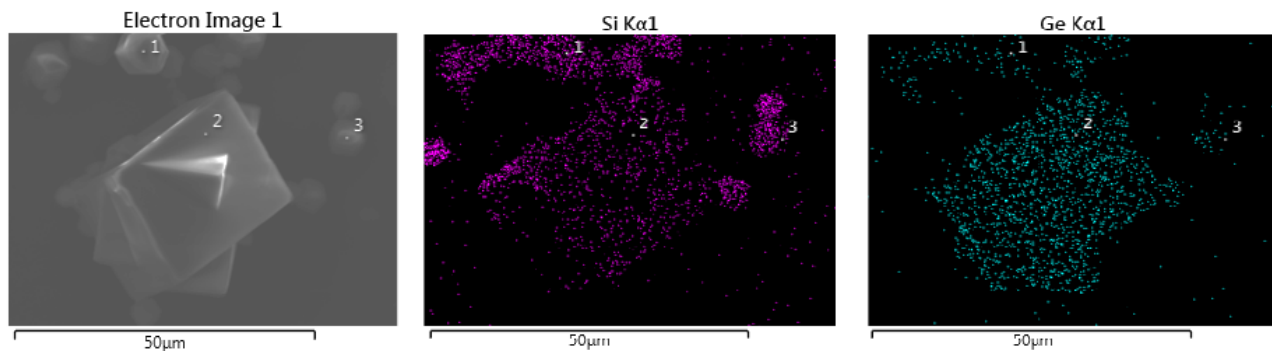


Figura 24- Mapas obtenidas por EDX de la zeolita LTA-03.

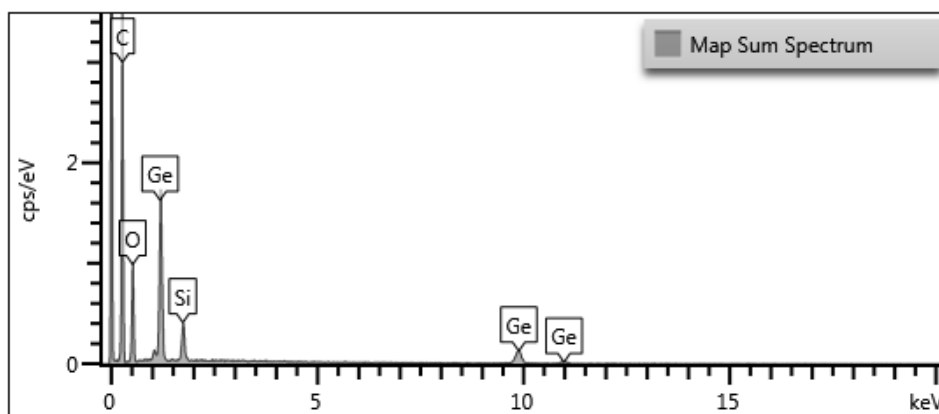


Figura 25- Espectro EDX de la muestra de LTA-03 estudiada.

Además, la muestra LTA-03 se ha caracterizado por microscopía FE-SEM con el fin de determinar la morfología de sus cristales. La técnica de caracterización FESEM permite averiguar la forma y tamaño de los cristales de las muestras analizadas. En la Figura 26, se exponen las imágenes obtenidas mediante FESEM de la zeolita LTA-03. En dichas imágenes se observa la formación homogénea de agregados de cristales longitudinales a lo largo de toda la muestra, con un tamaño de promedio comprendido entre 2 y 3 μm .

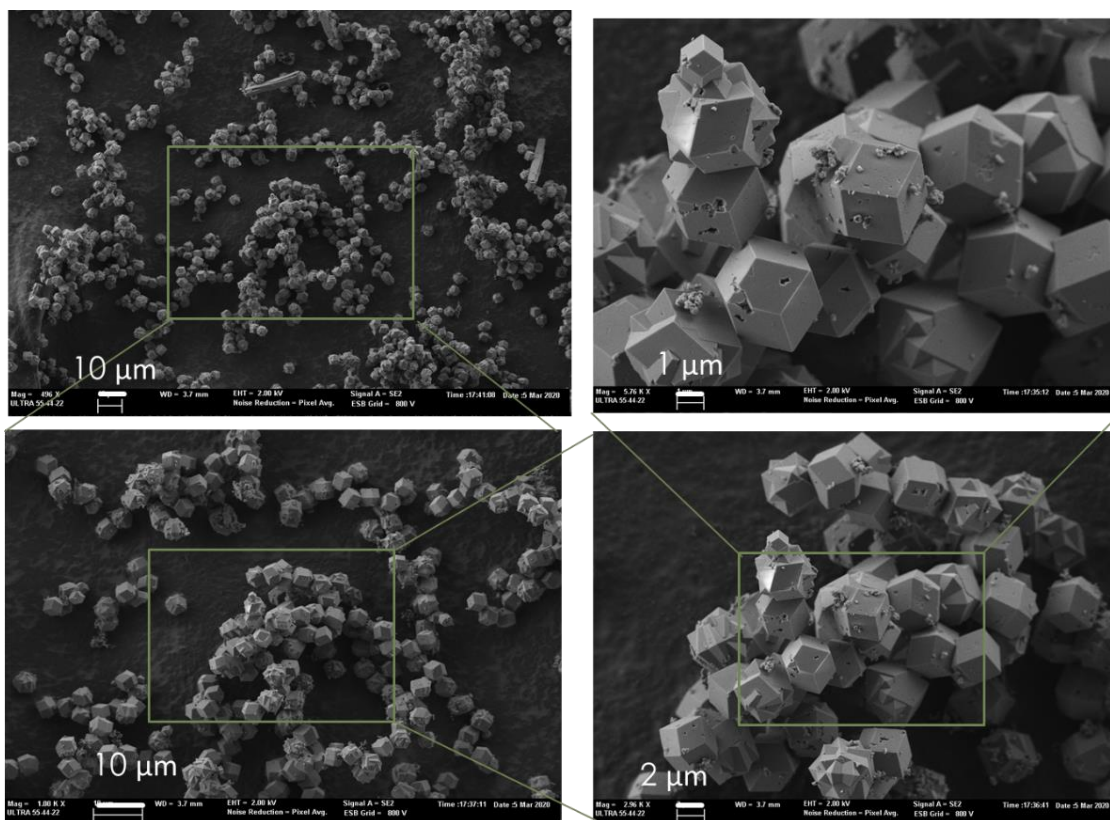


Figura 26- Imágenes FESEM de la zeolita LTA-03.

4.1.2.2.- Metodología basada en éteres corona

Tal y como se ha comentado anteriormente, Corma et al. describieron la síntesis de la zeolita tipo LTA en ausencia de Al, material ITQ-29, mediante el uso de moléculas supramoleculares auto-ensambladas con el agente director de estructura orgánica aromático (ver CP-F102 en la Figura 11). Además de los trabajos pioneros de Corma et al., más recientemente en la literatura se ha descrito la síntesis de la zeolita LTA en ausencia de Al, utilizando como ADEO otra molécula voluminosa y rígida capaz de adaptarse y estabilizar muy bien las grandes cavidades presentes en la LTA, como es el caso del éter corona Kryptofix 222.^[120]

Los macrociclos se identifican como excelentes nuevos ADEOs para la síntesis de materiales porosos debido a sus propiedades de tamaño/forma y composiciones, especialmente los macrociclos que contienen nitrógeno poseen muchos de los atributos de los ADEOs "tradicionales". Se puede esperar, por lo tanto, que los macrociclos puedan tener un papel de directores de estructura interesantes. Una serie de zeolitas y análogos de zeolitas, que son difíciles de sintetizar mediante el uso de las aminas orgánicas

tradicionales como ADEO, se han sintetizado mediante el uso de macrociclos como nuevos ADEO.^[121]

En particular, el éter corona "Kryptofix 222" (C₁₈H₃₆N₂O₆) se ha utilizado con éxito en la síntesis de AlPO₄^[122] y GaPO₄^[123] con estructura LTA. Se observa que los iones Kryptofix 222 encajan perfectamente en la cavidad de la estructura LTA. Por lo tanto, junto con las especies TMA⁺, Si, Ge y F, se puede esperar que Kryptofix 222 forme una estructura LTA neutra, como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 27. Recientemente, Kryptofix 222 también se ha propuesto como ADEO en una patente estadounidense para la síntesis de IM-11,^[120] que es un material mixto de silicio/germanio con estructura LTA.

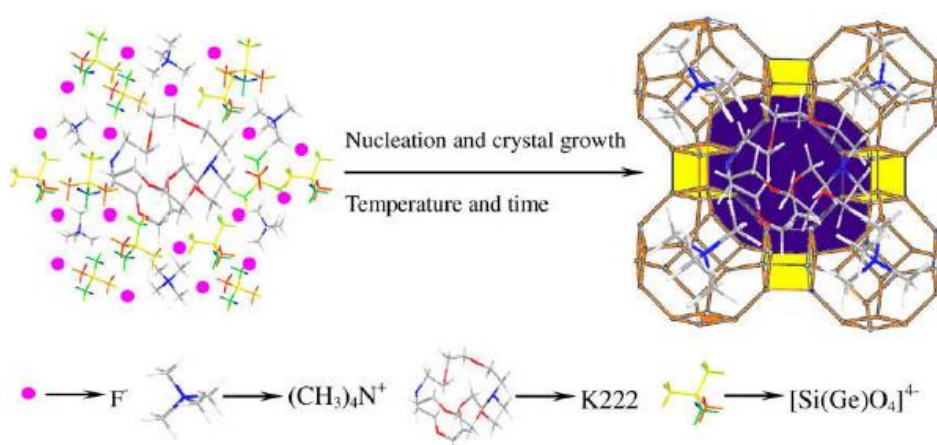
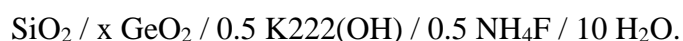


Figura 27- Esquema de la formación de la estructura LTA utilizando de K222 como ADEO junto con (CH₃)₄N⁺, Si, Ge y F.

En el presente proyecto final de máster, se ha intentado la síntesis de material zeolítico con estructura tipo LTA en las siguientes condiciones de reacción:



Donde $x = 0.25$ y 0.5 (Si/Ge = 4 y 2, respectivamente)

Los geles se prepararon mezclando TEOS en una disolución acuosa de K222, añadiendo la cantidad requerida de dióxido de germanio. Para una adecuada hidrólisis del TEOS, la mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, con la posterior evaporación del EtOH formado y el exceso de agua para alcanzar la composición correcta del gel una vez añadida la fuente de F. La síntesis hidrotérmal de los materiales se llevó a cabo durante 4 días a 170°C en un horno en condiciones estáticas, recuperándose los sólidos tras ese período por filtración.

En la Figura 28, se detalla el diagrama de fases de los materiales obtenidos utilizando las condiciones de síntesis expuestas anteriormente utilizando K222 como ADEO.

H ₂ O/(Si+Ge)=10		
Si/Ge=2	Si/Ge=4	
JFA_LTA-4	JFA_LTA-5	OH/(Si+Ge)=0,5

Figura 28- Diagrama de fases de los materiales obtenidos utilizando las condiciones de síntesis expuestas anteriormente utilizando K222 como ADEO.

Como vemos a continuación en la Figura 29, las fases obtenidas presentan la estructura cristalina de la Sodalita.

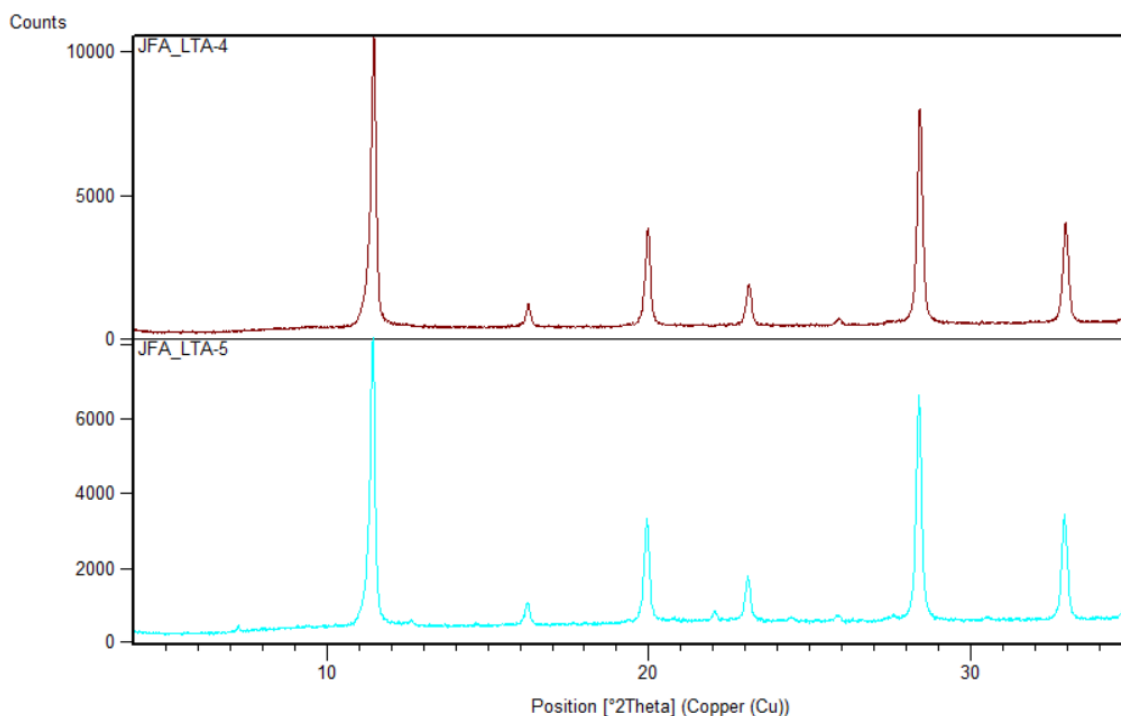


Figura 29- Patrones de DRX de las zeolitas tipo LTA sintetizadas empleando K222 como ADEO.

Tal y como se observa, en ninguna de las dos condiciones de síntesis estudiadas se ha podido obtener la fase cristalina tipo LTA. La fase cristalina obtenida es la sodalita (SOD), que es una fase densa tipo clatrasil. La ausencia de poros en este material hace que estos materiales obtenidos no sean de interés para el presente proyecto. Con el fin de conseguir la fase cristalina deseada, LTA, se deberían estudiar otras condiciones de síntesis con el fin de favorecer su cristalización. Entre las nuevas condiciones a estudiar,

se propone bajar la temperatura de síntesis (135 o 150°C) y cambiar la dilución de los geles.

4.1.2.3.- Metodología basada en aminas

Recientemente se ha descrito la síntesis de la zeolita tipo LTA utilizando un ADEO mucho más sencillo y económico que las moléculas orgánicas o tipo éter corona descritos anteriormente. Este nuevo ADEO es la amina tris[2-(isopropilamino)etil]amina.^[124] La síntesis del material zeolítico LTA usando el catión tris[2-(isopropilamino)etil]amina (TEAm) como ADEO, se llevó a cabo utilizando TEOS como fuente de Si con las siguientes composiciones molares de gel:



Donde $x = 0.125, 0.25$ y 0.5 (Si/Ge = 8, 4 y 2, respectivamente)

Los geles se prepararon mezclando TEOS en una disolución acuosa de TEAm, añadiendo la cantidad requerida de dióxido de germanio. Para una adecuada hidrólisis del TEOS, la mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, con la posterior evaporación del EtOH formado y el exceso de agua para alcanzar la composición correcta del gel una vez añadida la fuente de F. La síntesis hidrotermal de los materiales se llevó a cabo durante 21 días a 150°C en un horno en condiciones estáticas, recuperándose los sólidos tras ese período por filtración. El diagrama de fases de los materiales obtenidos se presentan a continuación en la Figura 30.

H2O/(Si+Ge)=10			
Si/Ge=2	Si/Ge=4	Si/Ge=8	
JFA_LTA-7	JFA_LTA-8	JFA_LTA-9	OH/(Si+Ge)=0,25

Figura 30- Diagrama de fases de los materiales obtenidos utilizando las condiciones de síntesis expuestas anteriormente utilizando TEAm como ADEO.

Los sólidos obtenidos tras la síntesis muestran los patrones de difracción de rayos X en polvo representados en la Figura 31. Las muestras con mayor contenido de Ge, LTA-07 (Si/Ge = 2) y LTA-08 (Si/Ge = 4) presentan una mezcla de LTA con otra fase cristalina, que parece la fase SOD (ver Figura 31). Por el contrario, la fase tipo LTA no aparece en

el patrón de DRX de la muestra LTA-09, indicando claramente que la formación de la LTA se ve favorecida al introducir Ge en el medio de síntesis.

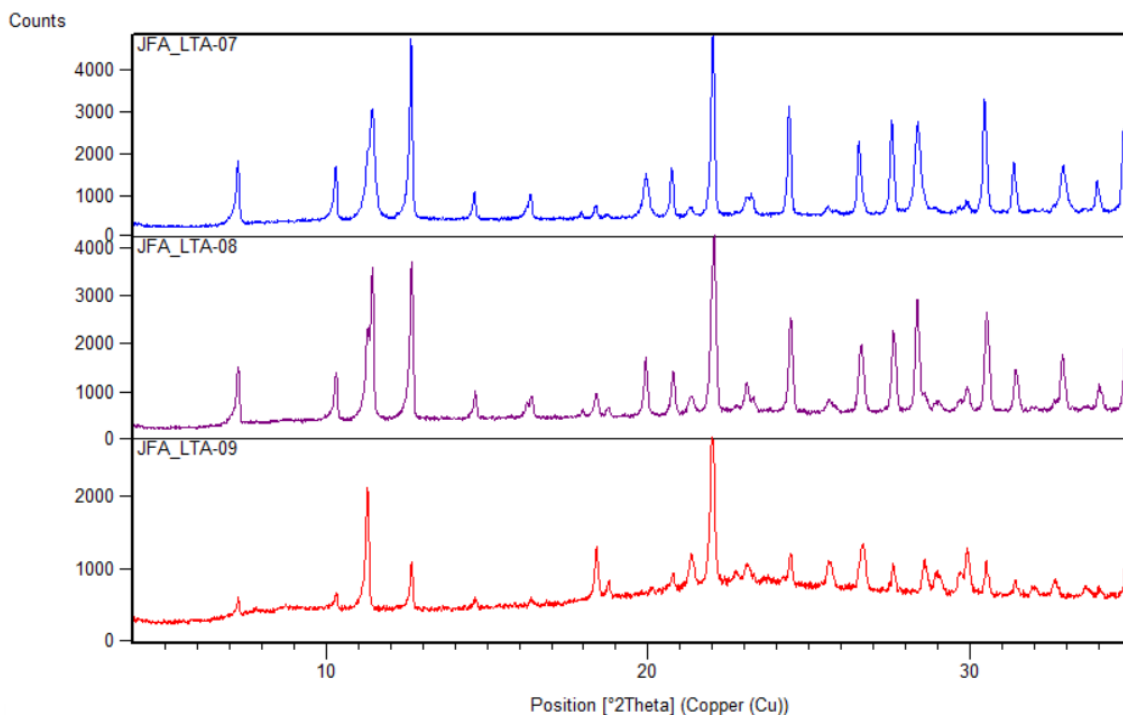


Figura 31- Patrones de DRX de las zeolitas tipo LTA sintetizadas empleando TEAm como ADEO.

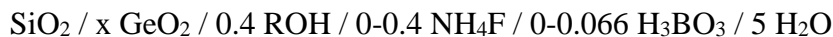
Las condiciones de síntesis deben ser optimizadas con el fin de reducir la presencia de la fase sodalita en las muestras LTA-07 y LTA-8. Entre las condiciones de optimización de la fase LTA con TEAm se pretende reducir la temperatura de síntesis y la concentración del gel.

4.1.3.- Zeolita de poro pequeño tipo CHA con distintos contenidos de Ge

4.1.3.1.- Metodología basada en TMA_A y fuentes amorfas

El procedimiento preferido para la síntesis de la zeolita SSZ-13 (tipo CHA) utiliza el catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMA_A) en presencia de sodio en el medio de síntesis, empleando hidróxido de aluminio y sílice como fuentes amorfas de aluminio y silicio.^[124] Siguiendo esta metodología de síntesis, la zeolita SSZ-13 cristaliza con un tamaño de cristal promedio entre 2-5 μm , tal y como confirma la “Comisión de síntesis de la IZA” (ver SSZ-13 en <http://www.iza-online.org/synthesis/>). Tomando como referencia el procedimiento descrito por Zones para la síntesis de la zeolita CHA, en este apartado se propone el estudio sistemático de distintas variables, incluyendo distintas

relaciones de Si/Ge con el fin de obtener la zeolita tipo CHA en su forma germanosilicato. Así pues, la síntesis del material zeolítico con estructura tipo CHA utilizando TMAda como ADEO y Ludox como fuente de sílice amorfa, se probó en las siguientes condiciones de reacción:



Donde $x = 0, 0.066, 0.25$ y 0.5 ($\text{Si/Ge} = \infty, 15, 4$ y 2 , respectivamente)

El procedimiento de síntesis seguido para obtener los materiales zeolíticos se detalla en el apartado 3.2.2.3.

El diagrama de fases con las fases cristalinas obtenidas en el estudio expuesto anteriormente se resume en la Figura 32, mientras que los patrones de DRX de los sólidos obtenidos presentando exclusivamente la fase cristalina tipo CHA se muestran en la Fig. 33.

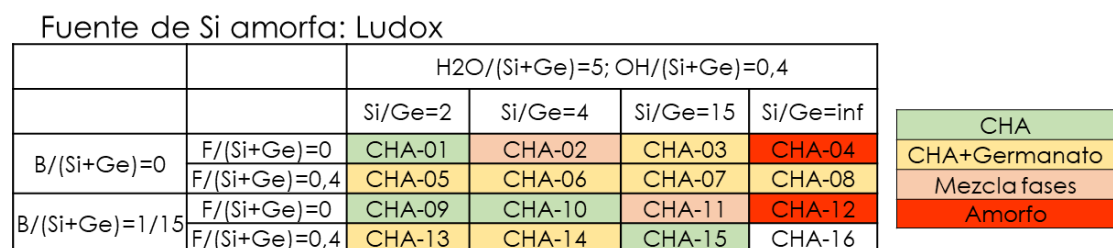


Figura 32- Diagrama de fases obtenido mediante síntesis de CHA basada en TMAda y fuentes amorfas. Las condiciones de cristalización fueron $T=160^\circ\text{C}$ y 10 días.

Como se observa en la Fig. 32, el material zeolítico tipo CHA se ha obtenido en cuatro de los experimentos preliminares propuestos (CHA-01, CHA-09, CHA-10 y CHA-15). De manera interesante, se ha podido obtener al menos una zeolita tipo CHA a partir de geles con distintas relaciones Si/Ge: Si/Ge=2 (CHA-01 y CHA-09), Si/Ge=4 (CHA-10), y Si/Ge=15 (CHA-15). Tal y como se observa en el diagrama de fases, las condiciones preferidas para obtener la forma germanosilicato de la zeolita CHA en su forma pura es en ausencia de aniones fluoruro ($\text{F/Si}=0$). En muchos de los experimentos llevados a cabo en presencia de aniones fluoruro se observa la formación de un germanato denso, indicando claramente que los aniones fluoruros en estas condiciones con alto contenido en Ge favorecen su formación. Dado que estos sólidos presentarían una clara segregación del Ge hacia este germanato, a priori nos indica que el contenido de Ge en el interior de los cristales de la zeolita CHA será considerablemente menor del deseado, y es por ello

que decidimos proceder a caracterizar sólo aquellos cuatro sólidos donde se ha obtenido la zeolita tipo CHA de forma pura.

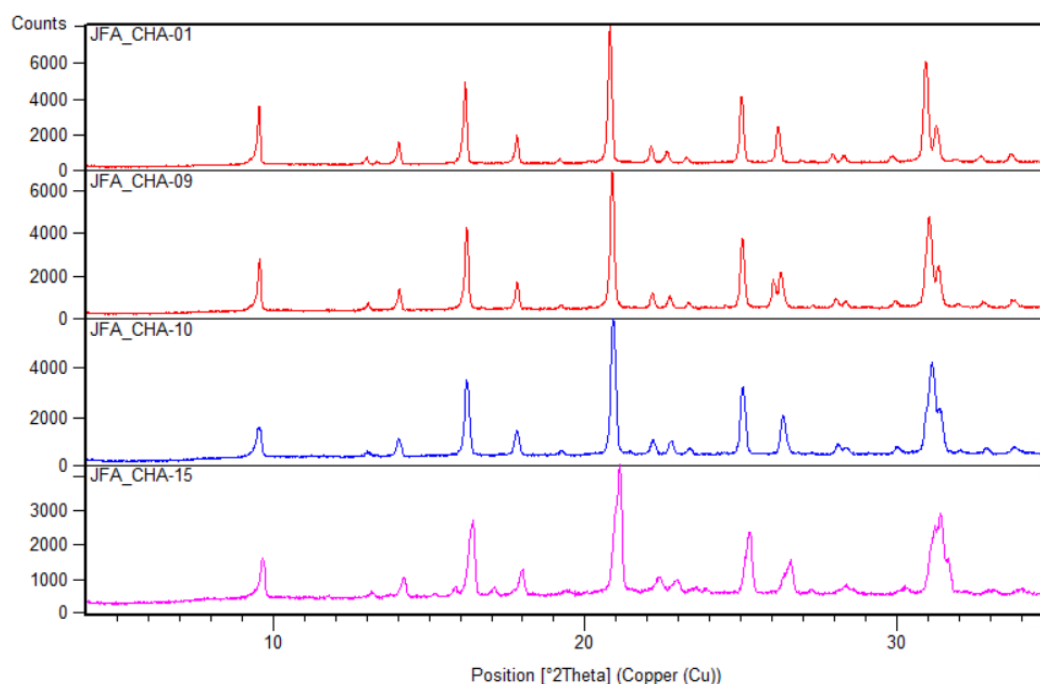


Figura 33- Patrones de DRX de las zeolitas CHA sintetizadas correctamente con TMAda y fuentes amorfas.

Las muestras CHA-01, 09, 10 y 15, en las que se ha obtenido la fase CHA pura, se han caracterizado por ICP para conocer su composición química y por microscopía FESEM para evaluar la morfología y tamaño de las partículas. En la Tabla 4 se muestra la composición química de las cuatro CHA obtenidas utilizando TMAda y Ludox como ADEO y fuente de Si, respectivamente. En general, se observa que los sólidos finales presentan unas relaciones Si/Ge más altas que las teóricas introducidas inicialmente en los geles (ver Tabla 4). No obstante, las mayores diferencias entre los valores teóricos y reales se observan para las muestras sintetizadas a partir de geles con relaciones de Si/Ge más bajas (Si/Ge=2, ver CHA-01 y CHA-09 en Tabla 4). Esto sugiere, que al menos en las condiciones estudiadas, parece que existe un óptimo máximo de contenido de Ge que puede incorporarse en la estructura cristalina de CHA, que para valores de Si/Ge próximos a 4, debería ser de ~2-3 átomos de Ge por cavidad de CHA (teniendo en cuenta que cada celda unidad de CHA presenta 36 átomos T y cada celda unidad presenta 3 cavidades tipo CHA). Pero, además, se observa una ligera diferencia en la cantidad de Ge incorporado entre las muestras CHA-01 y CHA-09, siendo el valor total de 2.1 y 2.7

átomos de Ge por cavidad, respectivamente, sugiriendo una mejor incorporación de Ge en la muestra sintetizada en presencia de B (ver Tabla 4). A pesar que, no tenemos todavía una explicación para este hecho, la presencia de B en el medio de síntesis, podría influir a la incorporación del Ge en la estructura cristalina CHA.

Tabla 4- ICP de los materiales zeolíticos tipo CHA obtenidos.

CHA	Si/Ge		B/(Si+Ge)	
	Teórico	Real	Teórico	Real
1	2	4.50	-	-
9	2	3.51	0,0667	0,0086
10	4	6.79	0,0667	0,0085
15	15	18.10	0,0667	0,0061

En cuanto a la evaluación de las morfología y tamaño de los cuatro germanosilicatos tipo CHA por FE-SEM, se observa en todos los casos la formación homogénea de cristales cúbicos con tamaños comprendidos entre 6 y 10 μm (ver muestras CHA-01, CHA-09, CHA-10 y CHA-15 en las Figuras 34-37).

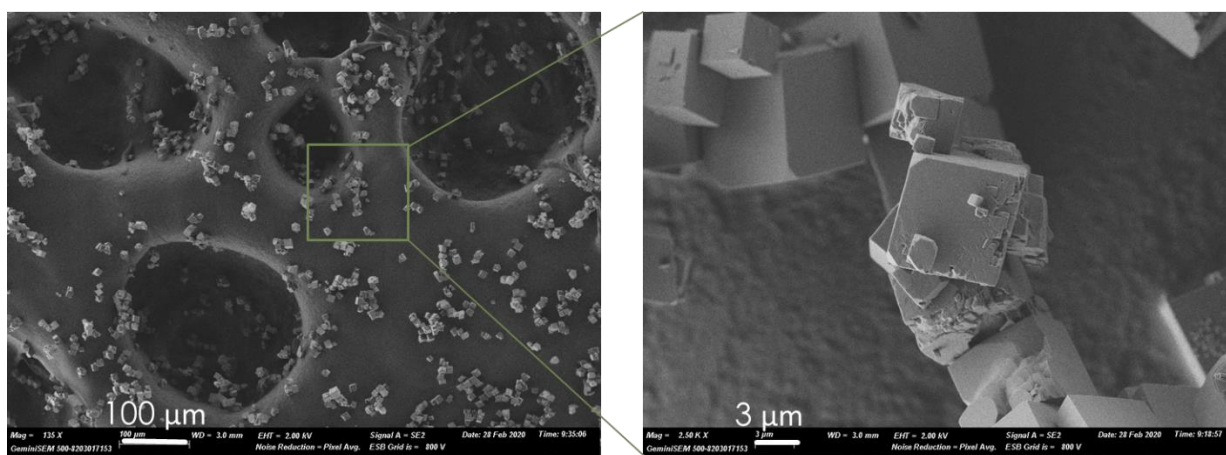


Figura 34- Imágenes FESEM de la zeolita CHA-01.

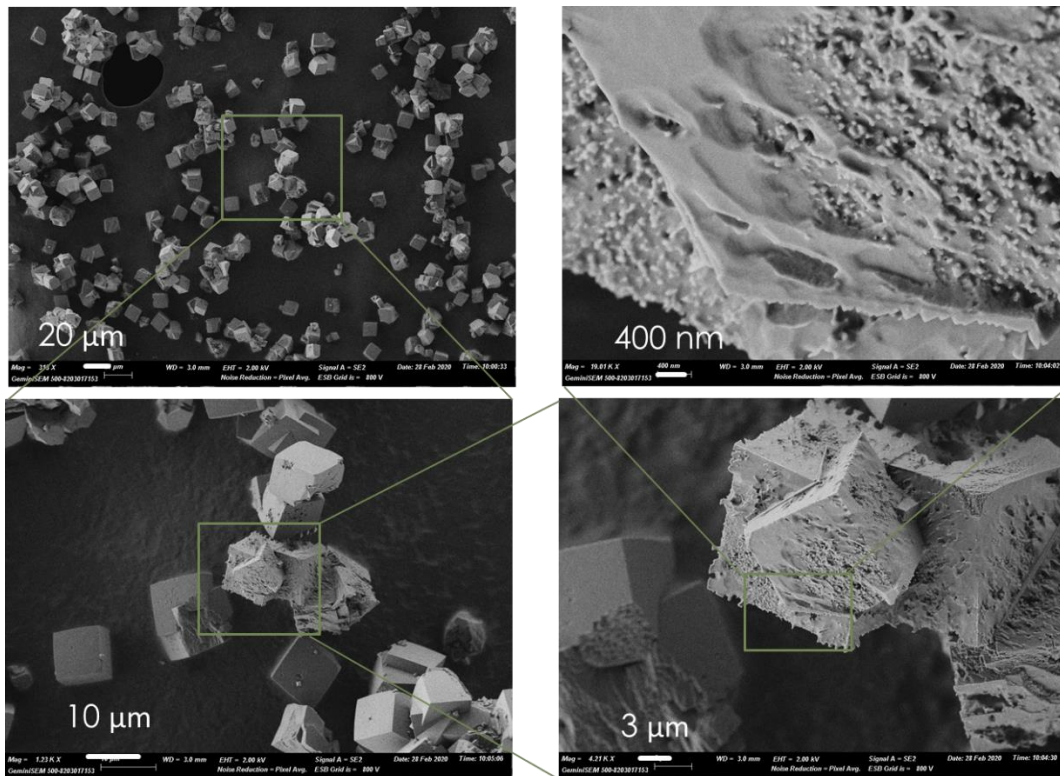


Figura 35- Imágenes FESEM de la zeolita CHA-09.

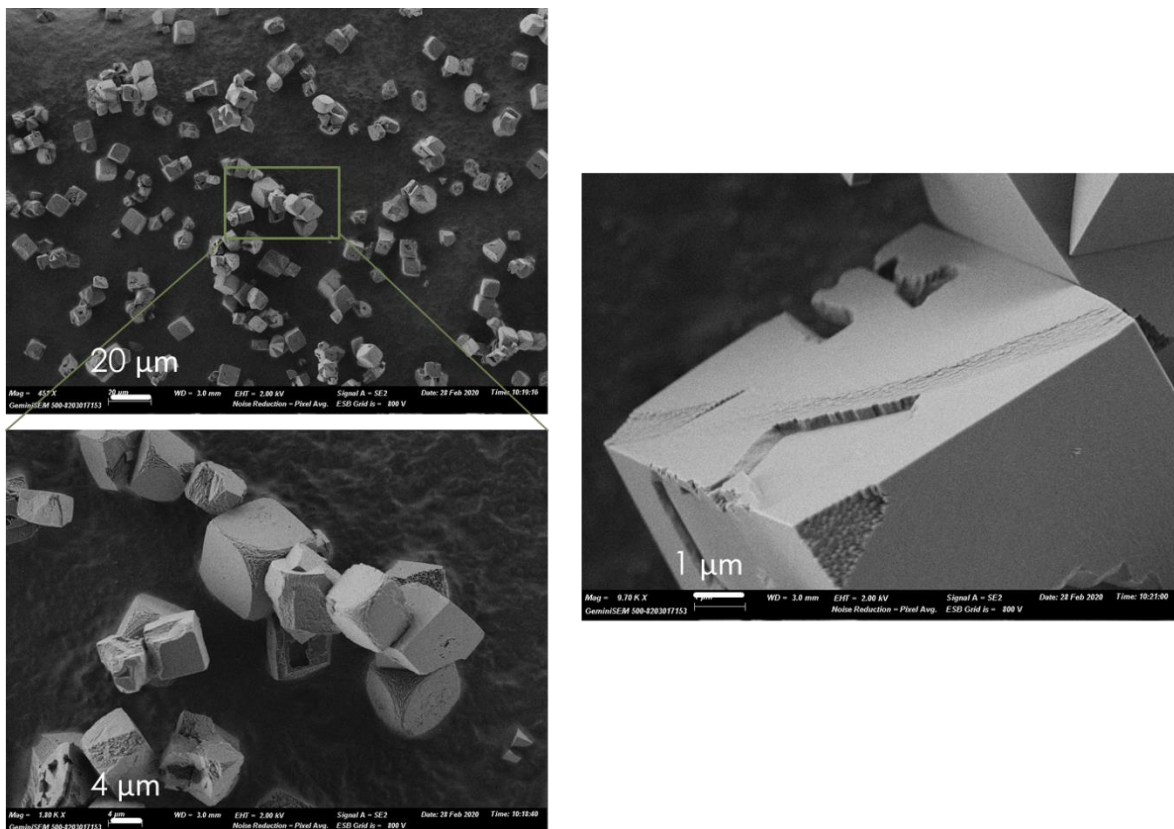


Figura 36- Imágenes FESEM de la zeolita CHA-10.

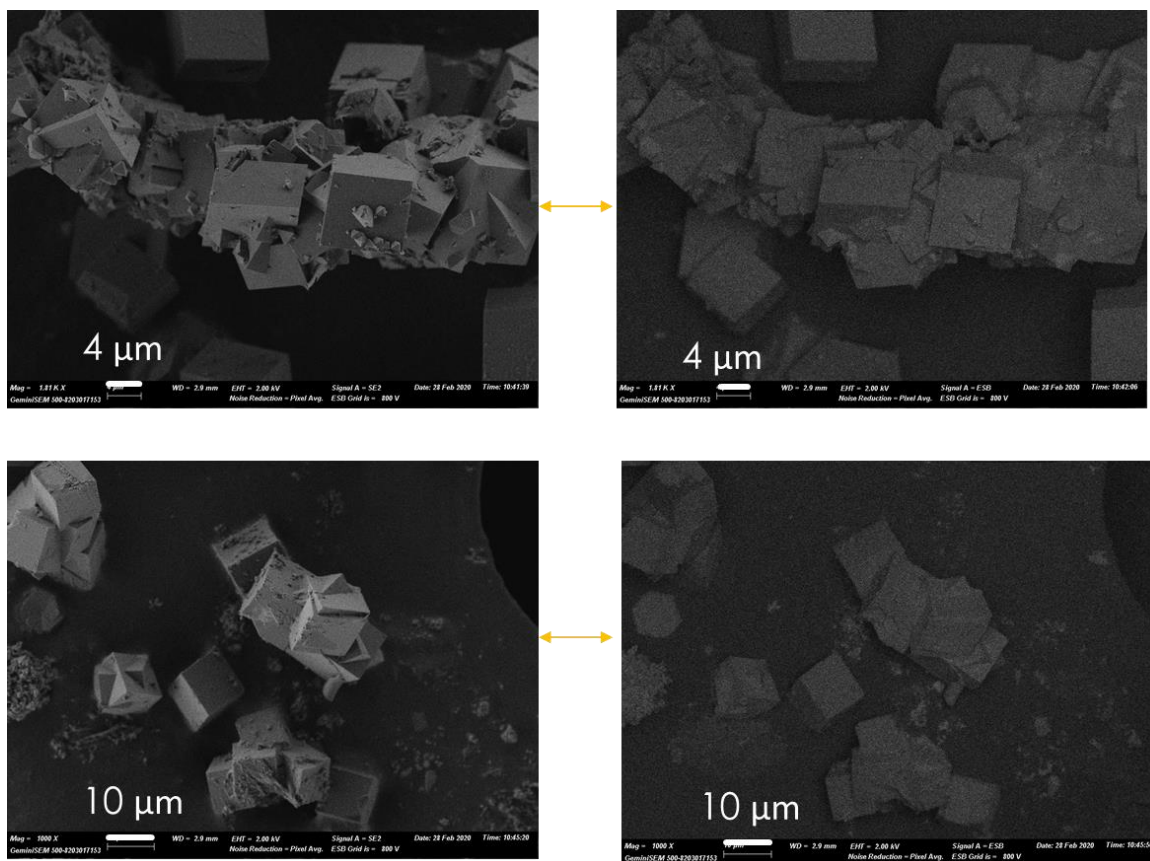


Figura 37- FESEM de la zeolita CHA-15.

Con la presente metodología combinando TMAda y Ludox como OSDA y fuente de Si, ha sido posible la síntesis de la zeolita tipo CHA con un contenido controlado de Ge en su red cristalina. No obstante, los tamaños de cristal obtenidos son muy grandes, entre 6-10 μm , siendo ésta una gran limitación para su aplicación como materiales conductores eléctricos. Teniendo esto limitación en cuenta, habría que buscar un procedimiento de síntesis alternativo con el objetivo de reducir considerablemente su tamaño de cristal.

4.1.3.2.- Metodología basada en TMAda y fuentes precursoras cristalinas

La síntesis de zeolitas en su forma nanocrystalina, es decir, con tamaños de cristal < 100 nm, es altamente deseable para innumerables procesos. Por ejemplo, en procesos catalíticos que involucran moléculas de gran tamaño, permiten mejorar la eficiencia del proceso al disminuir los problemas asociados a la difusión de los reactivos y productos voluminosos.^[125] En el caso de materiales conductores, con el fin de mejorar la conductividad electrónica, también será altamente recomendable reducir el tamaño

promedio de los cristales zeolíticos. No obstante, la preparación de una determinada zeolita en su forma nanocrystalina, de una manera eficiente y general, es decir, con amplios rangos de composición química, buenos rendimientos de síntesis (>80%), y con tamaños de partícula homogéneos con un tamaño de partícula promedio inferior a los 100 nm, es una tarea complicada.

Una línea de trabajo importante en la síntesis de zeolitas nanocrystalinas en los últimos años, y en particular, en la síntesis de zeolitas de poro pequeño, se centra en el desarrollo de nuevas metodologías de síntesis basadas en el empleo de zeolitas cristalinas como fuente de elementos T (T = Si, Al u otros heteroátomos). En general, durante el proceso de síntesis hidrotérmal convencional de una zeolita, se pueden generar estructuras cristalinas intermedias cinéticamente estables, por lo que usar una zeolita cristalina de partida, puede favorecer la formación de una determinada estructura frente a otras.^[126] El mecanismo exacto a través del cual tiene lugar la transformación de una zeolita en otra durante la síntesis hidrotérmal no es perfectamente conocido. Sin embargo, la hipótesis más aceptada se basa en la similitud estructural entre la zeolita de partida y la zeolita final. Durante el proceso hidrotérmal, la zeolita inicial se puede descomponer parcialmente en fragmentos estructurales más sencillos, que posteriormente se pueden reordenar dando lugar a una nueva zeolita (ver Figura 38).^[126] Un claro ejemplo es la transformación de la zeolita precursora con estructura FAU en otras zeolitas, demostrando que existen unidades de construcción secundarias comunes (por ejemplo, dobles anillos de seis, D6R) entre la zeolita precursora y las obtenidas al final del proceso (ver Figura 38).^{[127]. [128]}



Figura 38- Esquema del proceso de descomposición/disolución de la zeolita precursora (FAU) en fragmentos estructurales y reordenamiento de los mismos para generar una nueva estructura (CHA).

a) Preparación de las zeolitas precursoras tipo FAU desaluminizadas

En general, la síntesis de las zeolitas tipo FAU, requieren de la presencia de una gran cantidad de Al en su estructura. De hecho, la metodología comercial para obtener la zeolita FAU requiere de una relación Si/Al \sim 2.6 (p.e. material CBV100 de la casa comercial Zeolyst). Los materiales tipo FAU con altas relaciones Si/Al se obtiene por tratamientos ácidos y con vapor, pudiéndose obtener relaciones Si/Al \sim 15 (CBV720, Zeolyst) o Si/Al \sim 30 (CBV760, Zeolyst).

Dado que a priori, nuestro objetivo es preparar la zeolita tipo CHA con tamaños de cristal pequeño, y con bajo contenido (o libre) de Al, nos plateamos realizar un pequeño estudio de desaluminización de las zeolitas comerciales tipo FAU (CBV720 y CBV760) con la intención de conseguir materiales altamente silíceos que mantengan la estructura cristalina tipo FAU intacta.

Para ello, realizamos varios experimentos de desaluminización con ambas zeolitas comerciales (CBV720 y CBV760) introduciendo por cada gramo de la correspondiente zeolita, 40 mL de HNO₃. El procedimiento experimental consiste en la preparación previa de la disolución de HNO₃ a la concentración correspondiente (0.5M, 1M y también se probó la comercial al 65%) a partir de la disolución comercial al 65%. Después se prepara el sistema de reflujo en silicona en la vitrina. Introducimos 1 g de zeolita en el balón seguido de 40 mL de la disolución correspondiente de HNO₃ y el imán. Introducimos el balón en el sistema a reflujo y lo dejamos agitando durante 16 h con el baño de silicona a 80°C. Una vez transcurrido el tiempo dejamos enfriar y filtramos a vacío los sólidos obtenidos lavando con H₂O, y por último, con acetona. Los sólidos resultantes de caracterizaron mediante DRX, comprobando que la estructura cristalina se mantiene intacta en la mayoría de los casos (ver Fig. 39).

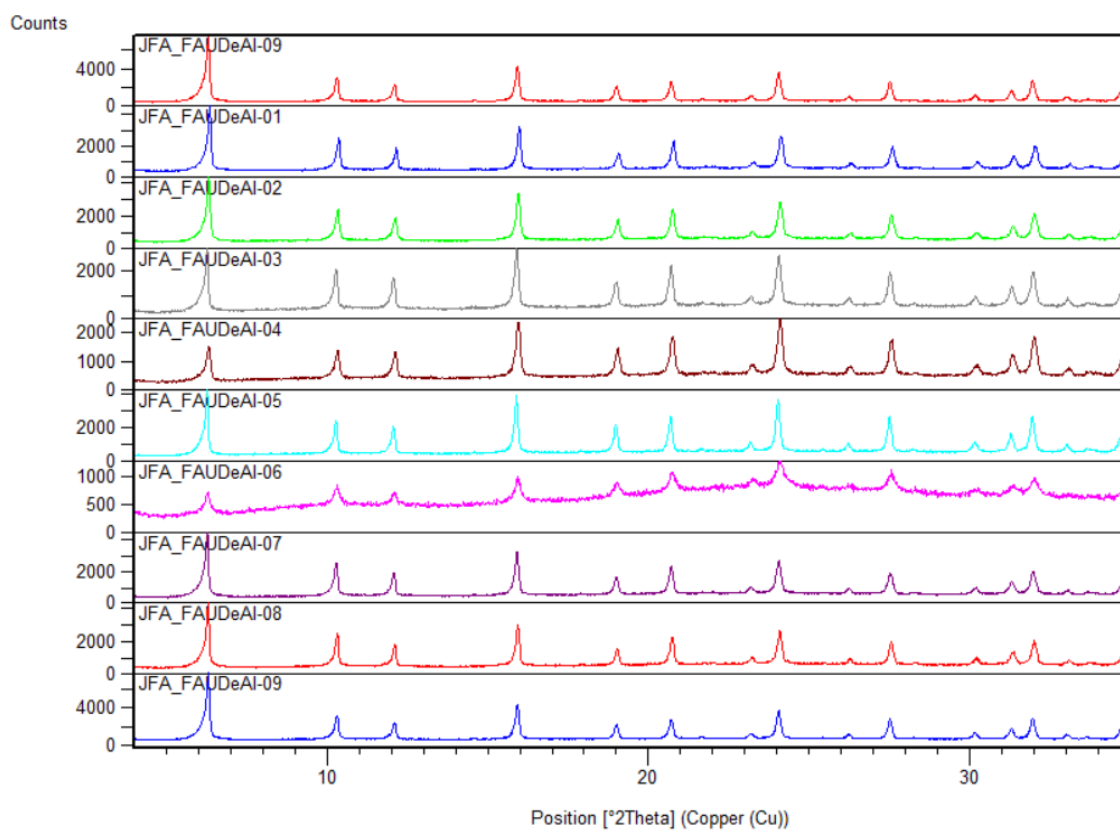


Figura 39- Patrones de DRX de las muestras de FAU DesAl.

Las muestras obtenidas, también se caracterizaron mediante ICP para saber el contenido en Al en los sólidos finales.

Tabla 5- Resultados obtenidos de Si/Al en las desaluminizaciones realizadas en el laboratorio.

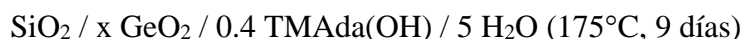
Experimento	FAU	[HNO3]	Si/Al
1	720	1 M	59,37
2	720	0.5 M	53,57
3	760	1 M	72,46
4	760	0.5 M	55,53
5	720	65%	66,52
6	760	65%	58,16
1 (2ª DesAl)	720 DesAl (1M)	1 M	72,35
3 (2ª DesAl)	760 DesAl (1M)	1 M	79,30
5 (2ª DesAl)	720 DesAl (65%)	65%	68,87

Tal y como se muestra en la Tabla 5, se observa una desaluminación importante de las muestras iniciales CBV720 y CBV760, llegándose tras determinados tratamientos ácidos a relaciones Si/Al superiores a 70. Por tanto, para las posteriores síntesis de la estructura cristalina CHA, se propone el uso de las muestras CBV720 DesAl y CBV760 DesAl con los valores Si/Al más altos (72.3 y 79.3, respectivamente).

b) Transformación interzeolítica de la zeolita FAU en la zeolita CHA

Teniendo en cuenta los materiales desaluminizados óptimos tipo FAU anteriores, tanto para la zeolita CBV720 como para la zeolita CBV760, se plantea su uso como fuentes precursoras para dirigir la cristalización de la zeolita tipo CHA en su forma germanosilicato con tamaños de cristales nanométricos.

Las condiciones de síntesis iniciales han sido fijadas basadas en los resultados preliminares del grupo en la síntesis de la zeolita CHA nanocristalina en su forma aluminosilicato.^[130] Así pues, la síntesis del material zeolítico con estructura tipo CHA utilizando TMAda como ADEO y materiales FAU como fuente de sílice, se estudió en las siguientes condiciones de reacción:



Donde $x = 0.066, 0.25$ y 0.5 ($\text{Si}/\text{Ge} = 15, 4$ y 2 , respectivamente)

Los materiales obtenidos se resumen en el diagrama de fases de la Figura 40 y los patrones de DRX en la Figura 41. Tal y como se observa en los patrones de DRX, la zeolita CHA se ha obtenido en un gran número de condiciones de síntesis, pero en todas ellas aparece una impureza, la cual ha sido identificada como la fase MTN (ver Figura 41).

Fuente de Si cristalina: cbv720 y cbv760

	H ₂ O/(Si+Ge)=5; OH/(Si+Ge)=0,4			
	Si/Ge=2	Si/Ge=4	Si/Ge=15	
cbv720DeAl	CHA-49	CHA-50	CHA-51	Mezcla CHA+MTN
cbv760DeAl	CHA-52	CHA-53	CHA-54	Más CHA que MTN
				Más MTN que CHA

Figura 40- Diagrama de fases obtenido mediante síntesis de CHA basada en TMAda y fuentes de Si cristalinas. Las condiciones de cristalización fueron $T=175^\circ\text{C}$ y 9 días.

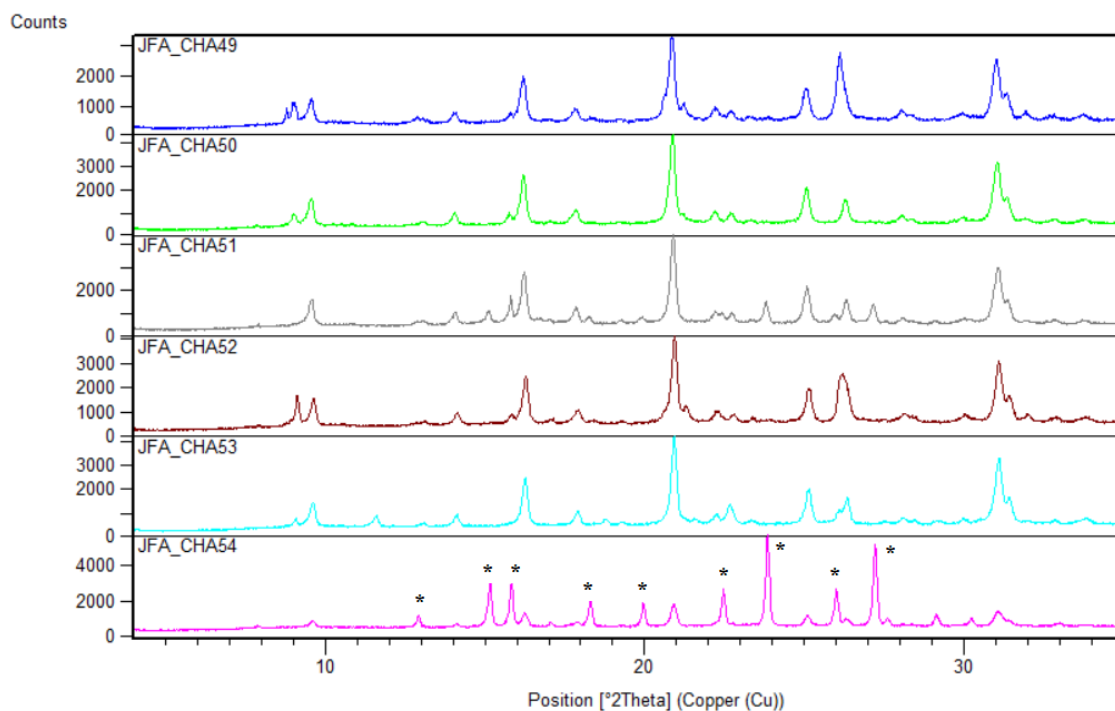


Figura 41- Patrones de DRX de las zeolitas sintetizadas con TMAda y fuentes cristalinas (marcado con * los picos correspondientes a la fase MTN en la CHA-54 pero tenemos mezcla en las seis).

Con el fin de favorecer la cristalización de la zeolita tipo CHA como fase pura, se propuso un segundo barrido de experimentos con las siguientes condiciones:



Donde $x = 0.066$ y 0.2 ($\text{Si}/\text{Ge} = 15$ y 4 , respectivamente).

En el siguiente barrido obtuvimos las fases identificadas mediante difracción en polvo de rayos X que se pueden observar en la Figura 42, en las cuales hemos obtenido CHA pura en las 8 síntesis del barrido.

Fuente de Si cristalina: cbv720 y cbv760

		OH/(Si+Ge)=0,4	
		Si/Ge=5	Si/Ge=15
cbv720DeAl	H ₂ O/(Si+Ge)=5	CHA-63	CHA-64
	H ₂ O/(Si+Ge)=15	CHA-65	CHA-66
cbv760DeAl	H ₂ O/(Si+Ge)=5	CHA-67	CHA-68
	H ₂ O/(Si+Ge)=15	CHA-69	CHA-70

Figura 42- Diagrama de fases obtenido mediante síntesis de CHA basada en TMAda y fuentes de Si cristalinas. Las condiciones de cristalización fueron $T=175^\circ\text{C}$ y 3 días.

En todos los casos se ha obtenido CHA pura, como puede observarse en la Fig. 43, las cuales hemos estudiado con más detenimiento por FESEM para ver si tienen un tamaño de partícula adecuado y uniforme, además de realizar ICP, obteniendo los valores que se observan en la Tabla 6.

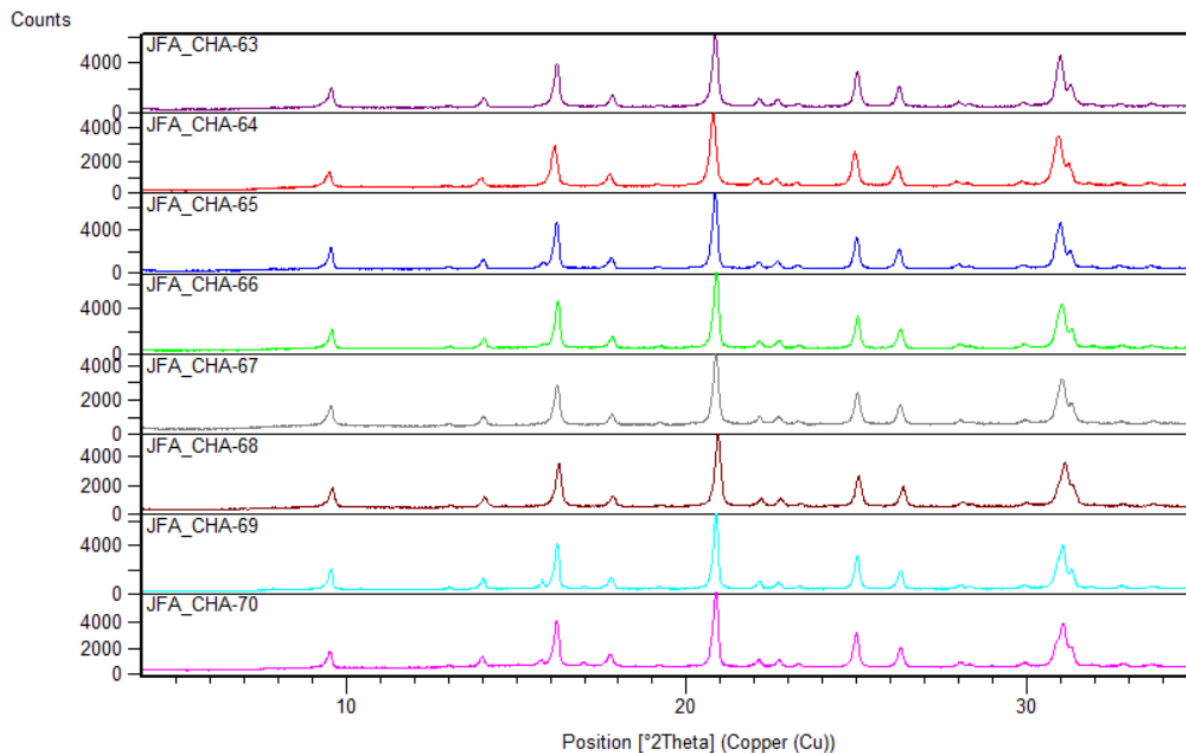


Figura 43- Patrones de DRX de las zeolitas sintetizadas con TMA y fuentes cristalinas.

Tabla 6- ICP del material zeolítico tipo CHA obtenido.

CHA	Si/Ge	
	Teórico	Real
63	5	16,08
64	15	20,11
67	5	6,72
68	15	21,54

No tenemos datos de ICP del resto ni de EDX debido a la repentina cuarentena por el COVID-19, pero estudiamos mediante FESEM estas cuatro. El FESEM es una técnica de caracterización permite averiguar la forma y tamaño de los cristales de las muestras analizadas. A continuación (Fig. 44 - 47), se exponen las imágenes obtenidas mediante FESEM de las zeolitas sintetizadas.

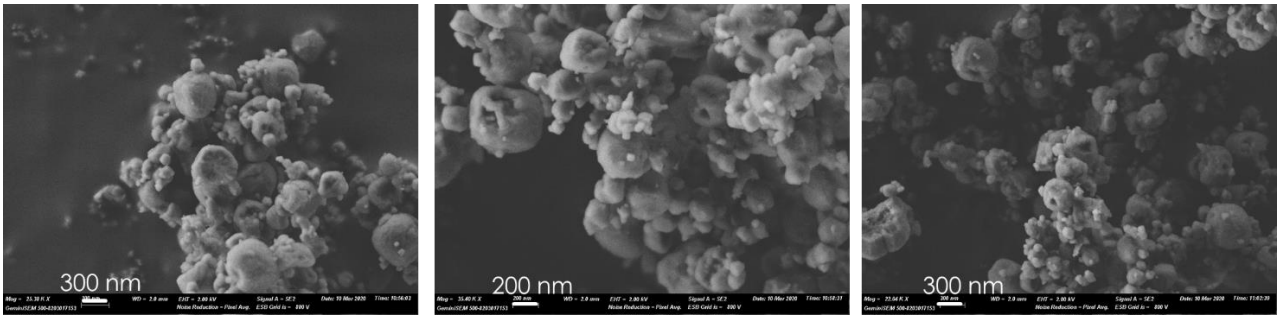


Figura 44- Imágenes FESEM de la zeolita CHA-65.

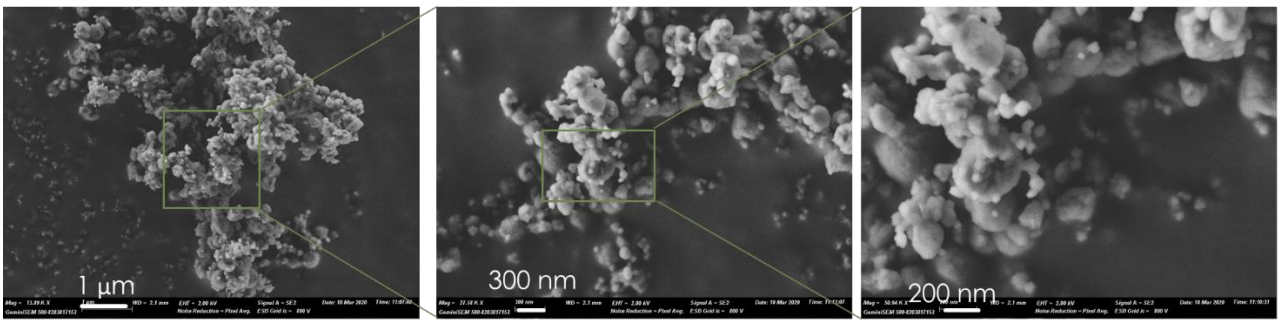


Figura 45- Imágenes FESEM de la zeolita CHA-66.

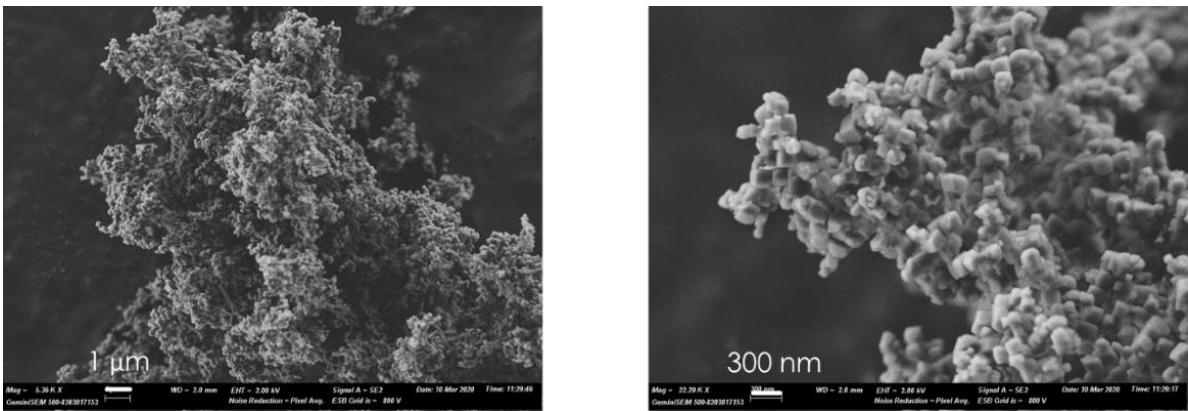


Figura 46- Imágenes FESEM de la zeolita CHA-69.

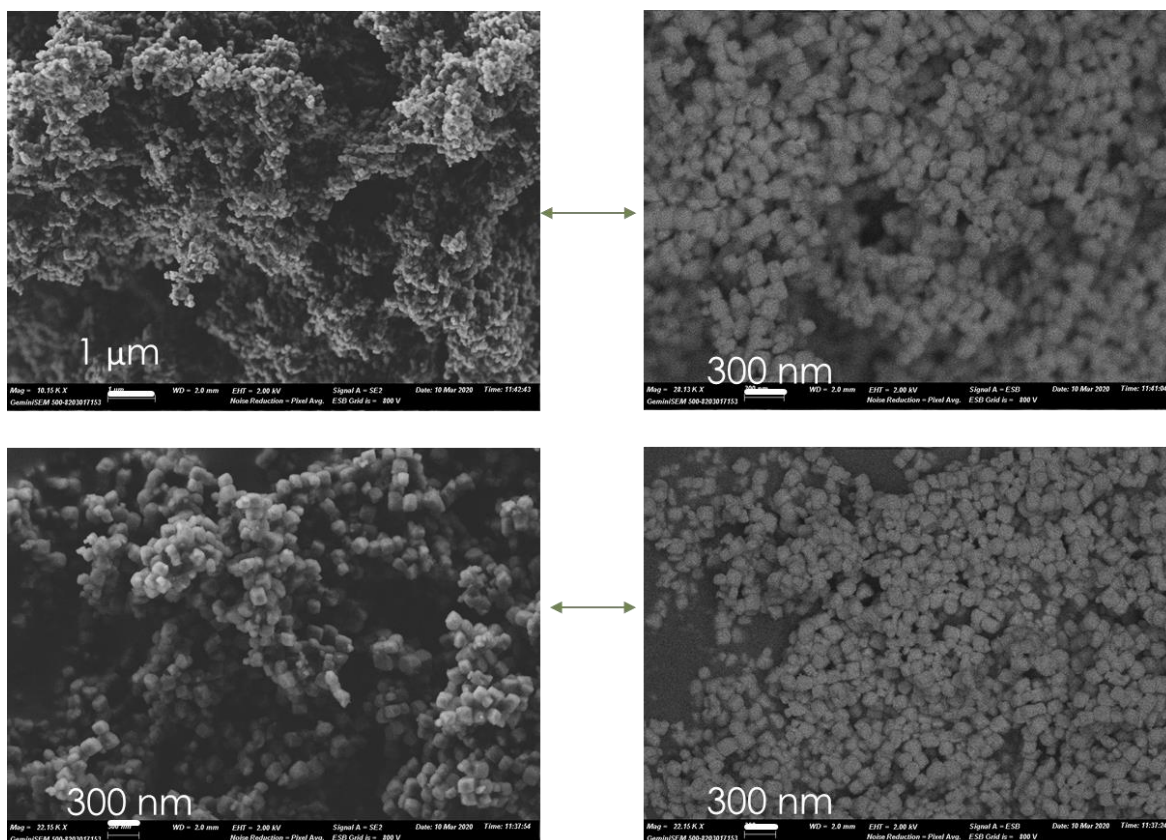


Figura 47- Imágenes FESEM de la zeolita CHA-70.

En dichas imágenes se observa la formación homogénea de agregados de nanocristales con tamaños inferiores de los 100 nm en todas las muestras tipo CHA sintetizadas a partir de los precursores tipo FAU desaluminizados, tal y como se había propuesto al principio de esta investigación.

4.2.- Medidas de conductividad

Desafortunadamente, el período de obligada cuarentena por motivo de la pandemia mundial del COVID-19 ha imposibilitado la realización de las correspondientes medidas de conductividad ha realizar en los apartados 4.2.1 y 4.2.2.. Cabe destacar que, dado la diversa naturaleza de composición, tamaño de cristal y estructura cristalina de los materiales sintetizados, se espera que los tratamientos post-sintéticos propuestas permitan confinar de distinta manera tanto las especies metálicas de Ge como las especies de C, resultando en distintos comportamientos como materiales conductores.

4.2.1.-Experimentos de conductividad

4.2.1.1.- Voltametría cíclica

4.2.1.2.- Curvas carga/descarga

4.2.2.- Experimentos con celda de Li

5.- CONCLUSIONES

En el presente trabajo final de máster se han expuesto distintas metodologías de síntesis para la obtención de zeolitas de poro pequeño ricas en Ge con topologías de red, composición química y propiedades texturales controladas. El objetivo principal era el de favorecer la estabilidad de las zeolitas durante los distintos tratamientos post-sintéticos necesarios para generar los materiales híbridos para aplicaciones electrónicas. Dicho objetivo no se ha llegado a alcanzar por la presente situación que vivimos respecto al COVID-19, se detalla a continuación cada uno de los objetivos perseguidos con su respectiva conclusión:

- La preparación de los materiales zeolíticos de poro pequeño tipo CHA y LTA con distintos contenidos de Ge en su estructura utilizando distintas estrategias de síntesis, incluyendo tanto procedimientos de síntesis directos o transformaciones interzeolíticas, y el uso de distintas moléculas orgánicas como ADEOS, ha llevado a la síntesis de zeolitas con unas características y tamaño de partícula interesantes para aplicaciones electrónicas.

En las zeolitas obtenidas de tipo LTA tenemos la LTA-3 obtenida usando CP-F102 como ADEO, con una $Si/Ge \approx 2$. El análisis por FE-SEM nos permite observar un tamaño de partícula homogéneo de unos 4 μm .

En el caso de las zeolitas de tipo CHA se han obtenido diversos materiales utilizando TMAda como ADEO y distintas fuentes de silicio. Por un lado, empleando una fuente de Si amorfa (Ludox), se han obtenido los materiales CHA-1, CHA-9, CHA-10 y CHA-15 con relaciones de Si/Ge de 4.5, 3.5, 6.8 y 18.1, respectivamente, tras llevar a cabo un tratamiento de síntesis hidrotermal de 10 días a 160°C. El estudio por FE-SEM nos ha permitido observar que los tamaños de cristal obtenidos son muy grandes, entre 6-10 μm , siendo ésta una posible limitación para su aplicación como materiales conductores eléctricos. Teniendo esto limitación en cuenta, habría que buscar un procedimiento de síntesis alternativo con el objetivo de reducir considerablemente su tamaño de cristal.

Empleando fuentes de Si cristalinas (CBV720 DesAl y CBV760 DesAl), se realiza un tratamiento hidrotermal de 3 días a 175°C, obteniendo con éxito las siguientes materiales tipo CHA: CHA-63, CHA-64, CHA-65, CHA-66, CHA-67, CHA-68, CHA-69 y CHA-70. Las medidas de ICP realizadas para algunos de los materiales

obtenidos, presenta una variación de las relaciones Si/Ge interesante, con valores de 16.1, 20.1, 6.7 y 21.5 para los materiales CHA-63, CH-64, CHA-69 y CHA-70, respectivamente.

- Desafortunadamente, no ha sido posible realizar distintos tratamientos post-sintéticos con el fin de favorecer la formación de materiales conductores eficientes y estables, generando una buena distribución de germanio a lo largo de los cristales.
- Se ha conseguido optimizar el método de medida conductimétricas para poder realizar voltamperogramas cíclicos (CV) y las curvas de carga/descarga galvanostática (GCD), pero no ha sido posible evaluar las capacidades de los materiales obtenidos como materiales conductores.

En definitiva, los resultados preliminares obtenidos en el presente proyecto final de máster son muy interesantes desde el punto de vista de la síntesis de materiales de naturaleza zeolítica y queda abierto un campo de investigación muy interesante que se continuará desarrollando en los próximos años, como era el objetivo de este trabajo.

6.- BIBLIOGRAFÍA

- [1]- Casanovas J., Alemán C. “*Introducción a la ciencia de los materiales*” Manuales básicos Ed. Cálamo. Producciones editoriales. Barcelona 2002; p. 66 y 242.
- [2]- Sperling L.H. “*Introduction to Physical Polymer Science*” 4th ed. Ed. John Wiley and sons. USA, 2006; p. 10 y 783.
- [3]- Wise D.L., Wnek G.E., Trantolo D.J., Cooper T.M, Gresser J.D. “*Electrical and Optical polymer systems*”. Ed. Marcel Dekker, Inc. USA, 1998. p. 365.
- [4]- Halper M.S., Ellenbogen J. C. Supercapacitors : A Brief Overview. **2006**, N.º March.
- [5]- Miller. A brief history of supercapacitors. *Batter. + Energy* **2007**, ISSN521452, 61-78.
- [6]- Guo, C. X.; Yilmaz, G.; Chen, S.; Chen, S.; Lu, X. Hierarchical nanocomposite composed of layered V₂O₅/PEDOT/MnO₂ nanosheets for high-performance asymmetric supercapacitors. *Nano Energy* **2015**, 12, 76-87.
- [7]- Becker, H. I. US2800616 Low voltage electrolytic capacitor patent. **1954**.
- [8]- Boos, D. L.; Heights, G. Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes. *US Pat. 3,536,963* **1970**.
- [9]- Murphy T.C., Wright R. B., Sutula R.A., Delnick F.M., Ingersoll D., Andrieu X., Naoi K. (Eds.), *Electrochemical Capacitors II*, Proceedings, vols. 96–25, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1997**, p. 258.
- [10]- Wang, D.; Chang, Y. L.; Wang, Q.; Cao, J.; Farmer, D. B.; Gordon, R. G.; Dai, H. Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11602–11611.
- [11]- Kennedy, T.; Mullane, E.; Geaney, H.; Osiak, M.; O’Dwyer, C.; Ryan, K. M. High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through in Situ Formation of a Continuous Porous Network. *Nano. Lett.* **2014**, 14, 716–723.
- [12]- Wang, D.; Chang, Y. L.; Liu, Z.; Dai, H. Oxidation Resistant Germanium Nanowires: Bulk Synthesis, Long Chain Alkanethiol Functionalization, and Langmuir-Blodgett Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11871–11875.
- [13]- Tabet, N.; Al-Sadah, J.; Salim, M. Growth of oxide layer on germanium (011) substrate under dry and wet atmospheres. *Surf. Rev. Lett.* **1999**, 6, 1053–1060.

- [14]- Rodríguez-Fernández, A.; Atienzar, P.; Martínez, C.; Román-Leshkov, Y.; Moliner, M. Ge-Based Hybrid Composites from Ge-Rich Zeolites as Highly Conductive and Stable Electronic Materials. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (18), 7723-7731.
- [15]- Pantò, F.; Fan, Y.; Stelitano, S.; Fazio, E.; Patanè, S.; Frontera, P.; Antonucci, P.; Pinna, N.; Santangelo, S. Are Electrospun Fibrous Membranes Relevant Electrode Materials for Li-Ion Batteries? The Case of the C/Ge/GeO₂ Composite Fibers. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (23), 1-14.
- [16]- Seng, K. H.; Park, M.-H.; Guo, Z. P.; Liu, H. K.; Cho, J. Self-Assembled Germanium/Carbon Nanostructures as High-Power Anode Material for the Lithium-Ion Battery. *Angew. Chemie* **2012**, *124* (23), 5755-5759.
- [17]- Hao, J.; Pan, L.; Zhang, H.; Chi, C.; Guo, Q.; Zhao, J.; Yang, Y.; Liu, X.; Ma, X.; Li, Y. A general method for high-performance Li-ion battery Ge composites electrodes from ionic liquid electrodeposition without binders or conductive agents: The cases of CNTs, RGO and PEDOT. *Chem. Eng. J.* **2018**, *346*, 427-437.
- [18]- Liu M.X., Ma X.M., Gan L.H., Xu Z.J., Zhu D.Z., Chen L.W., A facile synthesis of novel mesoporous Ge@C sphere anode: stable and high capacity for lithium ion batteries *J. Mater. Chem.*, **2014**, *2*, 17107-17114.
- [19]- Liu, H.; Liu, X.; Li, W.; Guo, X.; Wang, Y.; Wang, G.; Zhao, D. Porous Carbon Composites for Next Generation Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (24), 1-24.
- [20]- Schmitt, K. D.; Kennedy, G. J. Toward the rational design of zeolite synthesis: The synthesis of zeolite ZSM-18. *Zeolites* 1994, *14* (8), 635-642
- [21]-Yao Chen, Lianbo Ma, Xiaoping Shen, Zhenyuan Ji, Aihua Yuan, Keqiang Xu, Sayyar Ali Shah . *Journal of Alloys and Compounds* (2019), *801*, 90-98.
- [22]- Qin, J.; Wang, X.; Cao, M.; Hu, C. Germanium quantum dots embedded in N-doping graphene matrix with sponge-like architecture for enhanced performance in lithium-ion batteries. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (31), 9675-9682.
- [23]- Wang, B.; Jin, J.; Rui, K.; Zhu, C.; Wen, Z. Scalable synthesis of hierarchical porous Ge/rGO microspheres with an ultra-long cycling life for lithium storage. *J. Power Sources* **2018**, *396*, 124-133.
- [24]- Barrer, R. M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Londres y Nueva York (Academic Press), 1982.

- [25]- Lowenstein. Apparatus for Separating Fluorine from Aluminosilicates by Pyrohydrolysis. *Am. Mineral.* / **1954**, 39, 92.
- [26]- McCusker, L. B.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. *Atlas of Zeolite Framework Types*; 2007.
- [27]- Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* **2006**, 106 (9), 4044-4098.
- [28]- Stöcker M., Methanol to Olefins (MTO) and Methanol to Gasoline (MTG). In *Zeolites and Catalysis*, Wiley **2010**, 687.
- [29]- Li, J.; Wei, Y.; Liu, G.; Qi, Y.; Tian, P.; Li, B.; He, Y.; Liu, Z. Comparative study of MTO conversion over SAPO-34, H-ZSM-5 and H-ZSM-22: Correlating catalytic performance and reaction mechanism to zeolite topology. *Catal. Today* **2011**, 171 (1), 221-228.
- [30]- Yarulina, I.; Bailleul, S.; Pustovarenko, A.; Martinez, J. R.; Wispelaere, K. De; Hajek, J.; Weckhuysen, B. M.; Houben, K.; Baldus, M.; Van Speybroeck, V.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Suppression of the Aromatic Cycle in Methanol-to-Olefins Reaction over ZSM-5 by Post-Synthetic Modification Using Calcium. *ChemCatChem* **2016**, 8 (19), 3057-3063.
- [31]- Chen, J. Q.; Bozzano, A.; Glover, B.; Fuglerud, T.; Kvisle, S. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catal. Today* **2005**, 106 (1), 103-107.
- [32]- Umansky, B.; Engelhardt, J.; Hall, W. K. On the strength of solid acids. *J. Catal.* **1991**, 127 (1), 128-140.
- [33]- Beaumont, R.; Barthomeuf, D. X, Y, aluminum-deficient and ultrastable faujasite-type zeolites: I. Acidic and structural properties. *J. Catal.* **1972**, 26 (2), 218-225.
- [34]- Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (3), 559-614.
- [35]- Schoonheydt, R. A.; Geerlings, P.; Pidko, E. A.; Van Santen, R. A. The framework basicity of zeolites. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (36), 18705-18717.
- [36]- Yang, G.; Wei, Y.; Xu, S.; Chen, J.; Li, J.; Liu, Z.; Yu, J.; Xu, R. Nanosize-enhanced lifetime of SAPO-34 catalysts in methanol-to-olefin reactions. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (16), 8214-8222.

- [37]- Camblor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite- β free of connectivity defects. *Chem. Commun.* **1996**, N.º 20, 2365-2366.
- [38]- Flanigen E.M., *Zeolites: Science and Technology*. Ed.: Ribeiro F.R., A. E. R., Rollman L.D., Naccache C., NATO ASI Series E. **1984**, 80, 3.
- [39]- Lok, B. M.; Cannan, T. R.; Messina, C. A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. *Zeolites* **1983**, 3 (4), 282-291.
- [40]- Climent, M. J.; Corma, A.; Velty, A. Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, 263 (2), 155-161.
- [41]- Ramamurthy, V.; Corbin, D. R.; Eaton, D. F. Modification of photochemical reactivity by zeolites: Consequences of rotational restriction on Norrish type II reaction of alkanophenones. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, N.º 17, 1213-1214.
- [42]- Climent, M. J.; Corma, A.; Velty, A.; Susarte, M., Zeolites for the production of fine chemicals: Synthesis of the fructose fragrances. *J. Catal.* **2000**, 196 (2), 345
- [43]- Miller. In search of low-k dielectrics. *Sci.* / **1999**, 286 (5439), 421.
- [44]- Balkus, KJ; Bresinska, I.; Kowalak, S.; Young, SW La aplicación de tamices moleculares como agentes de contraste de imágenes de resonancia magnética. **1991**, 233, 225.
- [45]- Vermeiren, W.; Gilson, J. P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry. *Top. Catal.* **2009**, 52 (9), 1131-1161.
- [46]- Millini, R. Zeolites and Ordered Porous Materials: Fundamentals and Applications. *Zeolites in Refining and Petrochemistry.*; C. Martinez, Perez-Pariente, J., Eds. Valencia (Spain), **2011**, p 211.
- [47]- Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (6), 2411-2502.
- [48]- Moliner, M. State of the art of Lewis acid-containing zeolites: Lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes. *Dalt. Trans.* **2014**, 43 (11), 4197-4208.
- [49]- Cundy, C. S.; Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chem. Rev.* **2003**, 103 (3), 663-701.

- [50]- Cundy, C. S.; Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 82 (1), 1-78.
- [51]- Barrer, R. M.; Riley, D. W. Sorptive and Molecular-sieve Properties of a New Zeolitic Mineral. *J. Chem. Soc.* **1948**, 133.
- [52]- Barrer, R. M.; Marcilly, C. Hydrothermal Chemistry of Silicates. Part XV. Synthesis and Nature of Some Salt-bearing Aluminosilicates. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2735.
- [53]- Milton, R. M., US 2882243, *Molecular-sieve adsorbents*, Union Carbide Corp. **1959**.
- [54]- Milton, R. M. *Zeolite synthesis*; Royal Society of Chemistry,: Cambridge, **1989**, 398, 1.
- [55]- J. L. Guth; Kessler, H. Synthesis of Aluminosilicate Zeolites and Related Silica-Based Materials. *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications.*; Springer, **1998**, 1, 1-52.
- [56]- Flanigen, E. M.; Patton, R. L., US4073865A, *Silica polymorph*, Union Carbide Corp., USA. **1978**.
- [57]- Guth, J. P.; Kessler, H.; Caullet, P.; Hazm, J.; Merrouche, A.; Patarin, J. F.-: A multifunctional tool for microporous solids a) mineralizing, structure directing and templating effects in the synthesis; Eds.; Butterworth-Heinemann, **1993**; 1, 215-222.
- [58]- Kessler, H.; Patarin, J.; Schott-Daric, C., Advanced Zeolite Science and Applications. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 75.
- [59]- Cambor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite- β free of connectivity defects. *Chem. Commun.* **1996**, N.º 20, 2365-2366.
- [60]- Cambor, M. A.; Barrett, P. A.; Díaz-Cabañas, M.-J.; Villaescusa, L. A.; Puche, M.; Boix, T.; Pérez, E.; Koller, H. High silica zeolites with three-dimensional systems of large pore channels. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 48 (1), 11-22.
- [61]- Geisinger, K. L.; Gibbs, G. V.; Navrotsky, A. Un estudio orbital molecular de la longitud del enlace y las variaciones de ángulo en las estructuras del marco *Phys. Chem. Miner.* **1985**, 11, 266-283.
- [62]- Barrer, R. M.; Denny, P. J. Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part IX. Nitrogenous Aluminosilicates. *J. Chem. Soc.* **1961**, 971.

- [63]- Lobo, R. F.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 47.
- Lobo, R.F., Zones, S.I. & Davis, M.E. Structure-direction in zeolite synthesis. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* **21**, 47–78 (1995).
- [64]- Delprato, F.; Delmotte, L.; Guth, J. L.; Huve, L. Synthesis of new silica-rich cubic and hexagonal faujasites using crown-etherbased supramolecules as templates. *Zeolites* **1990**, *10* (6), 546-552.
- [65]- Dorset, D. L.; Kennedy, G. J.; Strohmaier, K. G.; Diaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Corma, A. P-derived organic cations as structure-directing agents: Synthesis of a high-silica zeolite (ITQ-27) with a two-dimensional 12-ring channel system. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (27), 8862-8867.
- [66]- Corma, A.; Diaz-Cabanias, M. J.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Sastre, G.; Strohmaier, K. G. A zeolitic structure (ITQ-34) with connected 9- and 10-ring channels obtained with phosphonium cations as structure directing agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16482-16483.
- [67]- Dorset, D. L.; Strohmaier, K. G.; Kliewer, C. E.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Gilmore, C. J. Crystal structure of ITQ-26, a 3D framework with extra-large pores. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (16), 5325-5331.
- [68]- Jiang, J.; Jorda, J. L.; Diaz-Cabanias, M. J.; Yu, J.; Corma, A. The Synthesis of an Extra-Large-Pore Zeolite with Double Three-Ring Building Units and a Low Framework Density. *Angew. Chemie* **2010**, *122* (29), 5106-5108.
- [69]- Burton, A. W.; Zones, S. I.; Elomari, S. The chemistry of phase selectivity in the synthesis of high-silica zeolites. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10* (5), 211-219.
- [70]- Burton, A. W.; Lee, G. S.; Zones, S. I. Phase selectivity in the syntheses of cage-based zeolite structures: An investigation of thermodynamic interactions between zeolite hosts and structure directing agents by molecular modeling. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90* (1), 129-144.
- [71]- Davis, M. E.; Lobo, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (4), 756-768.
- [72]- Franklin, K. R.; Lowe, B. M. Hydrothermal crystallization of (hexane-1, 6-diamine)-silicalite-1. *Zeolites* **1988**, *8* (6), 495-500.

- [73]- Dorset, D. L.; Weston, S. C.; Dhingra, S. S. Crystal structure of zeolite MCM-68: A new three-dimensional framework with large pores. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (5), 2045-2050.
- [74]- Lawton, S. L.; Rohrbaugh, W. J. The Framework Topology of ZSM-18, a Novel Zeolite Containing Rings of Three (Si,Al)-O Species. *Science*, **1990**, *247*, 1319-1322.
- [75]- Schmitt, K. D.; Kennedy, G. J. Toward the rational design of zeolite synthesis: The synthesis of zeolite ZSM-18. *Zeolites* **1994**, *14* (8), 635-642.
- [76]- Gonthier. Effects of seeding on zeolite crystallisation, and the growth behavior of seeds. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 43.
- [77]- Kerr, G. T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. I. Factors affecting the formation of zeolite A. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70* (4), 1047-1050.
- [78]- Edelman, R. D.; Kudalkar, D. V.; Ong, T.; Warzywoda, J.; Thompson, R. W. Crystallization phenomena in seeded zeolite syntheses. *Zeolites* **1989**, *9* (6), 496-502.
- [79]- Gora, L.; Thompson, R. W. Investigaciones de nucleación secundaria por reproducción inicial en sistemas de zeolita NaA en solución clara. *Zeolites* **1995**, *15*, 526.
- [80]- Xu, R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure. *Chem. Zeolites Relat. Porous Mater. Synth. Struct.* **2010**, *7* (1), 73-75.
- [81]- Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology, Technology for Crystal Growth and Materials Processing*; 2001.
- [82]- Francis, R. J.; O'Hare, D. La cinética y los mecanismos de cristalización de materiales microporosos. *J. Chem. Soc.* **1998**, 3133.
- [83]- Jiang, J.; Jorda, J. L.; Diaz-Cabanas, M. J.; Yu, J.; Corma, A. The Synthesis of an Extra-Large-Pore Zeolite with Double Three-Ring Building Units and a Low Framework Density. *Angew. Chemie* **2010**, *122* (29), 5106-5108.
- [84]- Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J. y Fornés, V. Síntesis, caracterización y actividad catalítica de una zeolita tridireccional de poros grandes, H - ITQ - 7. *Angewandte Chemie*, **2000**, *39*(13), 2346-2349.
- [85]- Millini, R. *Zeolites and Ordered Porous Materials: Fundamentals and Applications. Zeolites in Refining and Petrochemistry.*; C. Martinez, Perez-Pariente, J., Eds. Valencia (Spain), **2011**, p 211.

- [86]- Brunner, G. O., Meier, W. M., Distribución de la densidad del marco de redes tetraédricas de tipo zeolita". *Naturaleza*. **1989**, 337, 146-147.
- [87]- Corma, A.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Rius, J.; Valencia, S. Pure polymorph C of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, 40 (12), 2277-2280.
- [88]- Corma, A.; Navarro, T.; Rey, F.; Valencia, S. Synthesis of pure polymorph C of Beta zeolite in a fluoride-free system. *Chem. Commun.* **2001**, 1 (16), 1486-1487.
- [89]- Corma, A., Diaz-Cabanas, M.J., Jorda, J.L., Martinez, C., Moliner, M. *High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings*, Nature, 443, 842-845 (**2006**).
- [90]- Jiang, J.; Jorda, J. L.; Yu, J.; Baumes, L. A.; Mugnaioli, E.; Diaz-Cabanas, M. J.; Kolb, U.; Corma, A. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2011**, 333, 1131.
- [91]- Corma, A.; Diaz-Cabañas, M. J.; Martínez-Triguero, J.; Rey, F.; Rius, J. A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst. *Nature* **2002**, 418 (6897), 514-517.
- [92]- Sun, J.; Bonneau, C.; Cantín, Á.; Corma, A.; Díaz-Cabãas, M. J.; Moliner, M.; Zhang, D.; Li, M.; Zou, X. The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite. *Nature* **2009**, 458 (7242), 1154-1157.
- [93]- Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jiang, J.; Afeworki, M.; Dorset, D. L.; Soled, S. L.; Strohmaier, K. G. Extra-large pore zeolite (ITQ-40) with the lowest framework density containing double four- And double three-rings. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, 107 (32), 13997-14002.
- [94]- Roth, W.J., *et al.* A family of zeolites with controlled pore size prepared using a top-down method. *Nat. Chem.* **5**(7), 628-633 (2013).
- [95]- Chlubná-Eliášová, P.; Tian, Y.; Pinar, A. B.; Kubů, M.; Čejka, J.; Morris, R. E. The Assembly-Disassembly-Organization-Reassembly Mechanism for 3D-2D-3D Transformation of Germanosilicate IWW Zeolite. *Angew. Chemie* **2014**, 126 (27), 7168-7172.
- [96]- Morris, R. E.; Cejka, J. Exploiting chemically selective weakness in solids as a route to new porous materials. *Nat. Chem.* **2015**, 7 (5), 381-388.

- [97]- Paillaud, J. L.; Harbuzaru, B.; Patarin, J.; Bats, N. Extra-Large-Pore Zeolites with Two-Dimensional Channels Formed by 14 and 12 Rings. *Science* (80-.). **2004**, *304* (5673), 990-992.
- [98]- Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Nicolopoulos, S.; Boulaya, K. ITQ-15: The first ultralarge pore zeolite with a bi-directional pore system formed by intersecting 14- and 12-ring channels, and its catalytic implications. *Chem. Commun.* **2004**, *4* (12), 1356-1357.
- [99]- S. I. Zones, Y. Nakagawa, S. T. Evans, G. S. Lee. Zeolite SSZ-39. US5958370, **1999**.
- [100]- Cui, G.; Gu, L.; Zhi, L. J.; Kaskhedikar, N.; van Aken, P. A.; Müllen, K.; Maier, J. A Germanium–Carbon Nanocomposite Material for Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3079–3083.
- [101]- Li, W.; Yang, Z.; Cheng, J.; Zhong, X.; Gu, L.; Yu, Y. Germanium nanoparticles encapsulated in flexible carbon nanofibers as selfsupported electrodes for high performance lithium-ion batteries. *Nanoscale* **2014**, *6*, 4532–4537.
- [102]- Wang, D.; Chang, Y. L.; Wang, Q.; Cao, J.; Farmer, D. B.; Gordon, R. G.; Dai, H. Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11602–11611.
- [103]- Kennedy, T.; Mullane, E.; Geaney, H.; Osiak, M.; O’Dwyer, C.; Ryan, K. M. High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through in Situ Formation of a Continuous Porous Network. *Nano. Lett.* **2014**, *14*, 716–723.
- [104]- Seo, M. H.; Park, M.; Lee, K. T.; Kim, K.; Kim, J.; Cho, J. High performance Ge nanowire anode sheathed with carbon for lithium rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 425–428.
- [105]- Hwang, I. S.; Kim, J. C.; Seo, S. D.; Lee, S.; Lee, J. H.; Kim, D. W. A binder-free Ge-nanoparticle anode assembled on multiwalled carbon nanotube networks for Li-ion batteries. *Chem. Commun.* *2012*, *48*, 7061–7063.
- [106]- Xue, D. J.; Xin, S.; Yan, Y.; Jiang, K. C.; Yin, Y. X.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. Improving the Electrode Performance of Ge through Ge@ C Core–Shell Nanoparticles and Graphene Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2512–2515.

- [107]- Yang, C.; Jiang, Y.; Liu, X.; Zhonga, X.; Yu, Y. Germanium encapsulated in sulfur and nitrogen co-doped 3D porous carbon as an ultra-long-cycle life anode for lithium ion batteries. *J Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 18711–18716.
- [108]- Mo, R.; Rooney, D.; Sun, K.; Yang, H. Y. 3D nitrogen-doped graphene foam with encapsulated germanium/nitrogen-doped Graphene yolk-shell nanoarchitecture for high-performance flexible Li-ion battery. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, No. 13949.
- [109]- Mathur, S.; Shen, H.; Donia, N.; Rügamer, T.; Sivakov, V.; Werner, U. One-Step Chemical Vapor Growth of Ge/SiC_xN_y Nanocables. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9746–9752.
- [110]- Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A. Towards the Rational Design of Efficient Organic Structure-Directing Agents for Zeolite Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 13880–13889.
- [111]- Kim, K.; Lee, T.; Kwon, Y.; Seo, Y.; Song, J.; Park, J. K.; Lee, H.; Park, J. Y.; Ihee, H.; Cho, S. J.; Ryoo, R. Lanthanum-catalysed synthesis of microporous 3D graphene-like carbons in a zeolite template. *Nature* **2016**, *535*, 131–135.
- [112]- Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Township, L.; County, M.; Edward, J.; Oil, M. United States Patent 3308069. **1967**, 0-5.
- [113]- Villaescusa, L. A.; Barrett, P. A.; Cambor, M. A. ITQ-7: A new pure silica polymorph with a three-dimensional system of large pore channels. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1999**, *38* (13-14), 1997-2000.
- [114]- Treacy, M., Newsam, J. Dos nuevos marcos de zeolita de doce anillos tridimensionales de los cuales la zeolita beta es un intercrecimiento desordenado. *Nature.* **1988**, *332*, 249-251.
- [115]- Conradsson T., Dadachov M. S., Zou X. D., Óxido de germanio mesoporoso con paredes de poros cristalinas y su derivado quiral. *Nature.* **2000**, *41*, 183.
- [116]- Corma, A.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Rius, J.; Valencia, S. Pure polymorph C of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40* (12), 2277-2280.
- [117]- Cantín, Á.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jordá, J. L.; Moliner, M.; Rey, F. Synthesis and Characterization of the All-Silica Pure Polymorph C and an Enriched Polymorph B Intergrowth of Zeolite Beta. *Angew. Chemie* **2006**, *118* (47), 8181-8183.

- [118]- Moliner, M.; Serna, P.; Cantín, Á.; Sastre, G.; Díaz-Cabanas, M. J.; Corma, A. Synthesis of the ti-silicate form of BEC polymorph of β -zeolite assisted by molecular modeling. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (49), 19547-19554.
- [119]- Corma, A.; Rey, F.; Rius, J.; Sabater, M. J.; Valencia, S. Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature* **2004**, *431* (7006), 287-290.
- [120]- Schreyeck L., Stumbe J., Caullet P., Mougengel J.C., Marler B., in: M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins (Eds.), *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, vol. 3, MRS, Warrendale, **1999**.
- [121]- Villaescusa, L. A.; Lightfoot, P.; Morris, R. E. Synthesis and structure of fluoride-containing GeO₂ analogues of zeolite double four-ring building units. *Chem. Commun.* **2002**, *2* (19), 2220-2221.
- [122]- Villaescusa, L. A.; Wheatley, P. S.; Bull, I.; Lightfoot, P.; Morris, R. E. The location and ordering of fluoride ions in pure silica zeolites with framework types IFR and STF; implications for the mechanism of zeolite synthesis in fluoride media. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (36), 8797-8805.
- [123]- Villaescusa, L. A.; Lightfoot, P.; Morris, R. E. Synthesis and structure of fluoride-containing GeO₂ analogues of zeolite double four-ring building units. *Chem. Commun.* **2002**, *2* (19), 2220-2221.
- [124]- Zones, S. I. Zeolite SSZ-13 and Its Method of Preparation. *U S Pat.* **1985**, N.º 4544538A, 4,544,538.
- [125]- Fang, Y.; Hu, R.; Liu, B.; Zhang, Y.; Zhu, K.; Yan, J.; Ye, K.; Cheng, K.; Wang, G.; Cao, D. MXene-derived TiO₂/reduced graphene oxide composite with an enhanced capacitive capacity for Li-ion and K-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (10), 5363-5372.
- [126]- Li, C.; Moliner, M.; Corma, A. Building Zeolites from Precrystallized Units: Nanoscale Architecture Angewandte. **2018**, 15330-15353.
- [127]- Martín, N.; Boruntea, C. R.; Moliner, M.; Corma, A. Efficient synthesis of the Cu-SSZ-39 catalyst for DeNO_x applications. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (55), 11030-11033.
- [128]- Gallego, E. M.; Li, C.; Paris, C.; Mart, N.; Boronat, M.; Moliner, M.; Corma, A. Making Nanosized CHA Zeolites with Controlled Al Distribution for Optimizing Methanol-to-Olefin Performance. **2018**, 14631-14635.