

ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DE ZEOLITAS LTA Y FAU

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSPY ANALYSIS OF LTA AND FAU ZEOLITES

Murrieta-Rico F.N^{1*}, Antúnez-García J.², Yocupicio-Gaxiola R. I.³, Reyes-Serrato A.², Petranovskii V.²

¹Universidad Politécnica de Baja California, Ingeniería Mecatrónica

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

³Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico Superior de Guasave

*fnmurrieta@upbc.edu.mx

RESUMEN

Las zeolitas son materiales que, debido a sus diversas aplicaciones, tienen una alta relevancia en la actualidad. Algunas de sus aplicaciones incluyen suavizantes de aguas, tratamiento de aguas residuales, desarrollo de fertilizantes, construcción de sensores, etc. Las zeolitas son materiales cristalinos con poros unidos por canales, esto permite que dichos materiales tengan una alta relación entre su área superficial y su volumen. Además, las zeolitas tienen una composición química a base de Si, Al, y O. Por otra parte, las zeolitas pueden someterse a un proceso de intercambio iónico, con lo cual adquieren otras propiedades de interés. Es debido a estas razones, que es de interés analizar las propiedades de las zeolitas. En este trabajo, con el objetivo de elucidar las diferencias entre las propiedades

eléctricas exhibidas por las zeolitas sintéticas LTA y FAU, se utiliza la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica para analizar la respuesta eléctrica de dichos materiales. Como resultado se encuentra que la morfología y composición química de estos materiales define como ocurren los procesos de conductividad iónica característicos de cada material y en consecuencia sus posibles aplicaciones.

Palabras clave: Espectroscopía de impedancia, Nanomateriales, Zeolitas.

ABSTRACT

Zeolites are materials that, due to their various applications, have a high relevance today. Some of its applications include water softeners, wastewater treatment, fertilizer development, sensor construction, etc. Zeolites are crystalline

materials with pores joined by channels, this allows such materials to have a high ratio between their surface area and volume. In addition, zeolites have a chemical composition based on Si, Al, and O. On the other hand, zeolites can undergo an ion exchange process, which acquires other properties of interest. It is because of these reasons, that it is of interest to analyze the properties of zeolites. In this work, with the aim of elucidating the differences between the electrical properties exhibited by the synthetic zeolites LTA and FAU, the electrochemical impedance spectroscopy technique is used to analyze the electrical response of these materials. As a result, it is found that the morphology and chemical composition of these materials defines how the ionic conductivity processes characteristic of each material occur and consequently their possible applications.

Keywords Impedance spectroscopy, Nanomaterials, Zeolites.

INTRODUCCION

Las zeolitas son materiales porosos cristalinos, que tienen una composición química a base de sodio, aluminio y silicio. Los poros de las zeolitas son de dimensiones nanométricas y están

conectados por canales, los cuales les dan a las zeolitas una gran área superficial en relación con su volumen. A la fecha, hay aproximadamente 255 tipos diferentes de zeolitas [1], cada una con una distribución de poros única. En la **Figura 1** se muestran algunos tipos de zeolitas.

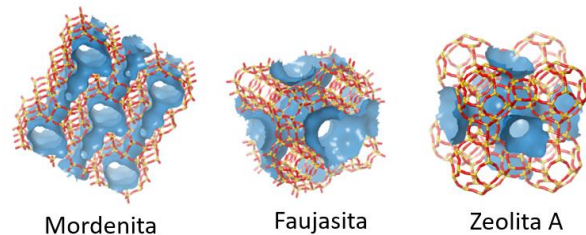


Figura 1.- Diferentes tipos de zeolitas

Las aplicaciones de las zeolitas incluyen liberación controlada de fertilizantes para agricultura [2], soportes para catalizadores [3], desarrollo de sensores [4,5], etc. Las propiedades de las zeolitas pueden ser ajustadas a través de su composición química – lo cual también puede influir en las propiedades asociadas al intercambio iónico – y consecuentemente pueden ser ajustadas para el diseño de dispositivos con aplicaciones prácticas muy específicas. En este trabajo se estudian las propiedades eléctricas de las zeolitas sintéticas, LTA y FAU. Para esto, se preparan y sintetizan materiales, los cuales se estudian a través de la técnica de espectroscopía de impedancia. Como resultado, se obtiene la respuesta en

frecuencia de cada material y se compara el comportamiento observado para cada zeolita.

MATERIALES Y MÉTODOS

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

Para poder analizar un material utilizando la técnica de EIS, se siguió la metodología reportada en la literatura [6-11]. En particular, con cada zeolita se crearon pastillas. Para esto se comprimió cada polvo con una presión de 10 toneladas en un área circular con 1 cm de diámetro. No se utilizaron aglutinantes, para que de esta manera, la respuesta eléctrica observada corresponde a la generada por el material puro. Cada pastilla se colocó

entre dos electrodos de cobre, con pulido de espejo. Cada electrodo tiene un espesor menor de 1 mm. Asimismo, cada pastilla tiene un espesor de 3 mm y se estudió utilizando un barrido en frecuencia desde 100 Hz hasta 2 MHz. Se consideró un voltaje de amplitud de 1 mV por cada milímetro de espesor de la pastilla bajo análisis. La respuesta en frecuencia fue obtenida utilizando un medidor LCR de precisión E4980A. Utilizando las ecuaciones reportadas en la literatura [11], se estudió como la respuesta eléctrica observada a través de EIS es definida por los parámetros físicos y químicos de los materiales bajo estudio.

Síntesis de zeolita LTA. La síntesis de la zeolita LTA fue realizada de acuerdo con las instrucciones de la receta de la IZA [1]. Para la síntesis se utilizó agua desionizada, hidróxido de sodio, aluminato de sodio y metasilicato de sodio. Se mezclaron 80 ml de agua y 0.723 g de hidróxido de sodio, hasta que el NaOH fue completamente disuelto. La mezcla se dividió en dos volúmenes iguales en viales de polipropileno, a esta se le denominó la mezcla AA. Posteriormente la mitad de la mezcla AA fue mezclada con 8.259 g de aluminato de sodio y se mezcló en el vial cerrado hasta que se observó que las

sustancias estaban completamente homogenizadas, esta es la mezcla BA.

En la otra mitad de la mezcla AA, se integraron 15.48 de sodio metasilicato. Se agito en un vial cerrado hasta que se observó una homogenización completa. A esta se le etiqueto como mezcla CA. Las mezclas BA y CA se mezclaron hasta que el gel se homogenizó. Para la cristalización de la zeolita LTA, el gel homogenizado de la mezcla fue dividió en 4 viales separados. Se sellaron los viales y se mantuvieron a 99 °C en un horno durante 3 horas. Después, el vial fue retirado del horno y se dejó enfriar hasta que alcanzo una temperatura por debajo de 30 °C. Se enjuago el contenido del vial por separado en agua desionizada y se filtró para recuperar los sólidos. Finalmente, fue secado el polvo a 100 °C durante 12 horas.

Para la síntesis de la zeolita FAU se mezclaron y agitaron hasta disolución 50 g de agua y 50 g de hidróxido de sodio. La solución resultante se combinó con 48.75 g de trihidrato de alúmina y se agitó a 100 °C hasta que se disolvió, luego se enfrió a 25 °C. La solución resultante se mezcló con 101.25 g de agua. Luego se combinaron 50 g de esta solución con 306 g de agua y 26.56 g de hidróxido de sodio.

Esta solución se agitó hasta homogeneizar. De esta forma se obtuvo la solución precursora AX. La solución precursora BX se preparó mezclando 109.85 g de solución de silicato de sodio, 306 g de agua, 29.56 g de hidróxido de sodio, hasta que la mezcla se disolvió por completo. Después se combinaron las soluciones AX y BX, y se agito hasta que se homogenizo la mezcla. Entonces, el gel se depositó en un vial cerrado y fue cristalizado durante 8 horas a 90 °C. Posteriormente se dejó enfriar y se recuperaron los sólidos después de filtrar. El polvo se dejó secando de manera similar que para la zeolita LTA.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis por espectroscopía de impedancia son mostrados en la **Figura 2**. Al estudiar la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase (**Figura 2a, b**), se observa que la magnitud para ambas muestras decrece al incrementar la frecuencia, pero hay un comportamiento marcadamente diferente a baja frecuencia, lo que indica que hay diferentes efectos ocurriendo al interior del material. Esto se verifica en la **Figura 2b**, donde se muestra el ángulo de fase entre la parte real e imaginaria de la impedancia.

Como se puede apreciar, la variación del ángulo es diferente al comparar ambas muestras, esto se manifiesta en el máximo relativo mostrado por la zeolita LTA que ocurre aproximadamente a la misma frecuencia que ocurre el mínimo absoluto mostrado por la zeolita FAU.

De acuerdo con lo observada en la **Figura 2a**, cuando la frecuencia se incrementa por arriba de 10 kHz, la magnitud de la impedancia de ambas muestras converge a un mínimo absoluto, lo que indica que a baja frecuencia los procesos reactivos son más significativos, esto se comprueba con la **Figura 2b**, donde la diferencia entre el comportamiento de los ángulos de fase indica que la reactancia varía diferente en comparación con la resistencia eléctrica para cada material.

Considerando los datos medidos que son mostrados en la **Figura 2a y 2b**, los datos de conductividad e impedancia fueron calculados utilizando las ecuaciones previamente reportadas [11]. A través de la conductividad en la **Figura 4c**, se puede ver que la conductividad total σ_T aumenta conforme el nivel de cristalización de las muestras aumenta, esto coincide con los procesos de conductividad iónica reportados para otras zeolitas [12, 13]. Esto se puede entender como que los

cristales de zeolita FAU presentan tamaños “más uniformes” que los de la zeolita LTA, lo que propicia que los efectos de la conductividad iónica sean más uniformes y menos significativos que los efectos capacitivos y resistivos inducidos internamente en la muestra debido a la conductividad a través y entre los cristales. En particular, por debajo de 10 kHz se observa que ambas muestras exhiben conductividad de corriente directa y por arriba de 1 MHz existe un comportamiento asintótico en la conductividad, lo cual indica que la naturaleza de la conductividad es de corriente alterna. La zona entre estas dos regiones es la zona de transición descrita por la ley de potencia de Johnsher [6], por lo que al analizar los datos generados por la ecuación de Johnsher, se puede concluir que los procesos de conductividad observados corresponden a los que son característicos de un conductor iónico.

Finalmente, en el diagrama de Nyquist (**Figura 4d**) se observa que aparecen arcos o semicírculos, los cuales son dependientes de la fuerza de la relajación en el intervalo de frecuencia usado para el análisis.

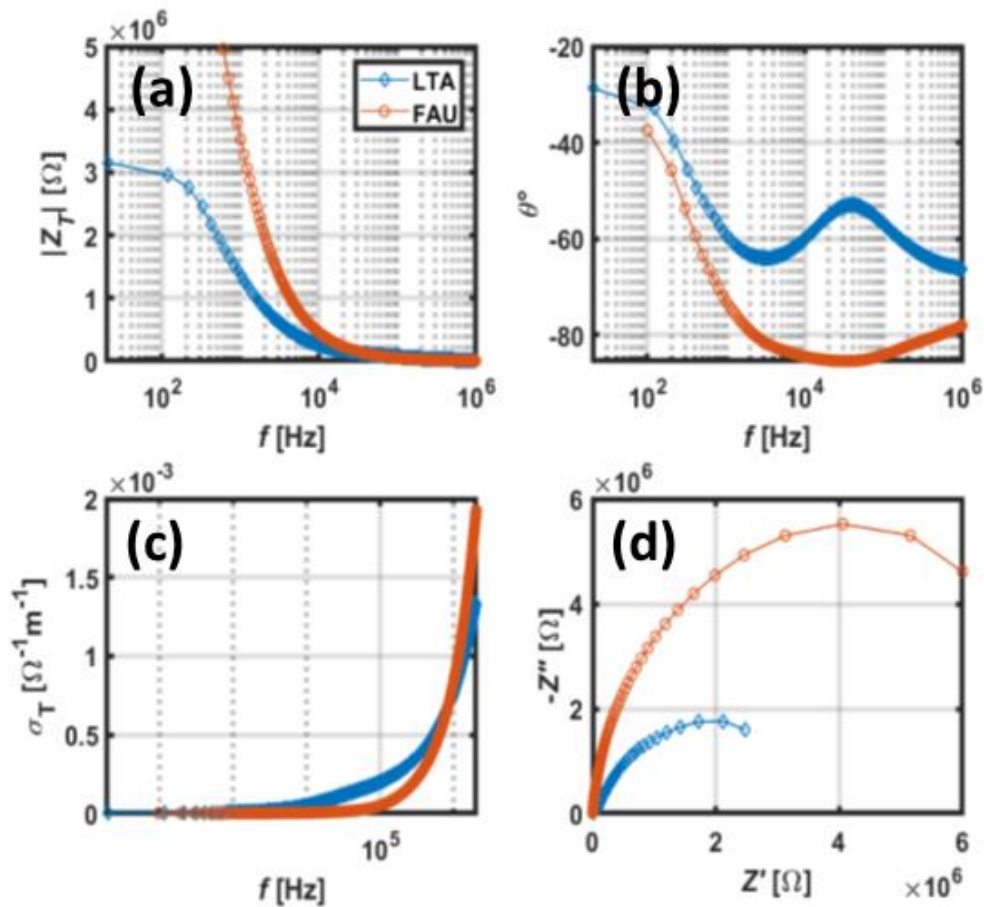


Figura 2. Resultados de caracterización eléctrica: magnitud de impedancia (a), ángulo de fase (b), conductividad total (c), diagrama de Argand (d).

Como se puede observar, al incrementar la frecuencia, la parte real e imaginaria de la impedancia, Z' y Z'' respectivamente, decrecen, lo cual coincide con el comportamiento previamente observado, es decir, a altas frecuencia la impedancia decrece. Si se desea plantear la parte imaginaria de la impedancia como una función de la parte real, se observa como son funciones no lineales, lo que confirma

que hay efectos reactivos en los materiales. Además, debido a que no existe un cruce por cero de Z'' , se deduce que la reactancia es una función de la capacitancia del material, y debido al que el comportamiento de los semicírculos es diferente, se deduce que los mecanismos de conducción son diferentes entre las zeolitas. En el caso de la zeolita FAU, al considerar su ángulo de fase, se puede

proponer el circuito de Randles $R_s + (R_p || CPE)$ como modelo para la impedancia mostrada; en el caso de la zeolita LTA, al considerar la fase, se puede proponer un circuito $(R_1 || CPE_1) + (R_2 || CPE_2)$ [14-16].

Al ajustar la curva de cada material mostrada en el diagrama de Argand (Figura 2d), se obtienen los parámetros calculados para estos materiales y que son mostrados en la **Tabla 1 y 2**.

Tabla 1. Valores de los parámetros ajustados para la zeolita FAU.

Parámetro	Valor
R_s	1462
R_p	1.41×10^7
CPE_T	5.87×10^{-11}
CPE_P	0.95398

Tabla 2. Valores de los parámetros ajustados para la zeolita LTA.

Parámetro	Valor
R_1	57776
CPE_{1T}	1.023×10^{-10}
CPE_{1P}	0.90556
R_2	3.7769×10^6
CPE_{2T}	5.68×10^{-10}
CPE_{2P}	0.81504

A partir de los parámetros mostrados en las **Tablas 1 y 2**, se observa que en el

caso de la zeolita FAU se tienen cristales más pequeños que en la zeolita LTA, y por tanto, los procesos de conducción ocurren a través de la partícula considerando solo las uniones entre partículas como fuente de los efectos reactivos. En el caso de la zeolita LTA, los efectos de conductividad a través y entre las partículas genera los procesos reactivos observados en el diagrama de fase y por tanto, se puede concluir que se tienen partículas más grandes.

CONCLUSIONES

En este trabajo se describió el procedimiento para la síntesis de zeolita LTA y FAU, así como su caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica. Como resultado del estudio, se observó una diferencia entre los procesos de conductividad iónica que ocurren cuando se tienen diferentes estructuras cristalinas. Los resultados mostraron que cada zeolita tiene un mecanismo de conducción específico, el cual está definido por las propiedades fisicoquímicas de cada material. Los parámetros reportados en este trabajo coinciden en los datos experimentales reportados en la literatura, pero a diferencia de otros reportes, en este se

realizaron los estudios comparativos de los procesos conductivos para dos zeolitas diferentes.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue apoyada por los proyectos DGAPA-PAPIIT IG101623 y CONACYT Ciencia Básica A1-S-33492.

REFERENCIAS

- [1] Baerlocher, C. and McCusker, L.B.(2020). Database of zeolite structures. <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [2] Hermassi, M., Valderrama, C., Font, O., Moreno, N., Querol, X., Batis, N. H., & Cortina, J. L. (2020). Phosphate recovery from aqueous solution by K-zeolite synthesized from fly ash for subsequent valorisation as slow release fertilizer. *Science of The Total Environment*, 139002.
- [3] Derakhshan-Nejad, A., Rangkooy, H. A., Cheraghi, M., & Yengejeh, R. J. (2020). Removal of ethyl benzene vapor pollutant from the air using TiO₂ nanoparticles immobilized on the ZSM-5 zeolite under UVradiation in lab scale. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 1-9.
- [4] Murrieta-Rico, F. N., Mercorelli, P., Sergiyenko, O. Y., Petranovskii, V., Hernandez-Balbuena, D., & Tyrsa, V. (2015). Mathematical modelling of molecular adsorption in zeolite coated frequency domain sensors. *IFAC PapersOnLine*, 48(1), 41-46.
- [5] Murrieta-Rico, F. N., Petranovskii, V., Yocupicio-Gaxiola, R. I., & Tyrsa, V. (2019). Zeolite-Based Optical Detectors. In *Optoelectronics in Machine Vision-Based Theories and Applications* (pp. 1-16). IGI Global.
- [6] Murrieta-Rico, F. N., Antúnez-García, J., Yocupicio-Gaxiola, R. I., Zamora, J., Reyes-Serrato, A., Pestryakov, A., & Petranovskii, V. (2022). Study of Electric and Magnetic Properties of Iron-Modified MFI Zeolite Prepared by a Mechanochemical Method. *Materials*, 15(22), 7968.
- [7] Murrieta-Rico, F. N., Luque, M., Romo-Cárdenas, G., & Luque, P. A. (2021). Evaluation of naturally synthesized ZnO for sensing applications using EIS. *Materials Today: Proceedings*, 47, 1676-1681.
- [8] Nava, O., Murrieta-Rico, F. N., Martínez-Rosas, M. E., Chinchillas-Chinchillas, M. J., Garrafa-Galvez, H. E., Vilchis-Nestor, A. R., & Luque, P. A. (2020). Evaluation of electrochemical properties of zinc oxide based semiconductor nanoparticles biosynthesized with *Mentha spicata* for optoelectronic applications. *Materials Letters*, 275, 128101.
- [9] Martínez-Rosas, M. E., Garrafa-Gálvez, H. E., Nava, O., Murrieta-Rico, F. N., Chinchillas-Chinchillas, M. J., Carrillo-Castillo, A., & Luque, P. A. (2021). Electrochemical impedance characterization of ZnO semiconductor nanoparticles

- biosynthesized with *Verbascum thapsus*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 10510-10519.
- [10] Garrafa-Gálvez, H. E., Cardoza-Avendaño, L., López-Gutiérrez, R. M., Martínez-Rosas, M. E., Murrieta-Rico, F. N., & Luque, P. A. (2023). Use of Tilia extract to improve the optical and electrochemical properties of ZnO semiconductor nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(1), 14.
- [11] Murrieta-Rico, F. N., Petranovskii, V., Antúnez-García, J., Galvánd, D. H., Yocupicio-Gaxiola, R. I., & Lindner, L. Analysis of LTA zeolite using EIS. *Jornada de Ciencia y Tecnología Aplicada* 4(1), 230-234.
- [12] Jordan, E., Bell, R. G., Wilmer, D., & Koller, H. (2006). Anion-promoted cation motion and conduction in zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 128(2), 558-567.
- [13] Kalogeras, I. M., & Vassilikou-Dova, A. B. (1998). Electrical properties of zeolitic catalysts. In *Defect and diffusion forum* (Vol. 164, pp. 1-36). Trans Tech Publications Ltd.
- [14] Brabants, G., Lieben, S., Breynaert, E., Reichel, E. K., Taulelle, F., Martens, J. A., ... & Kirschhock, C. E. A. (2016). Monitoring early zeolite formation via in situ electrochemical impedance spectroscopy. *Chemical Communications*, 52(31), 5478-5481.
- [15] Dubbe, A., Hagen, G., & Moos, R. (2006). Impedance spectroscopy of Na⁺ conducting zeolite ZSM-5. *Solid State Ionics*, 177(26-32), 2321-2323.
- [16] Singh, A., Kumar Singh, A., & A Quraishi, M. (2010). Dapsone: a novel corrosion inhibitor for mild steel in acid media. *The Open Electrochemistry Journal*, 2(1).

