

Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición

*Luz Amparo Palacio Santos**

(Recibido el 13 de agosto de 2003. Aceptado el 31 de agosto de 2004)

Resumen

El tema principal de este artículo es la síntesis de sólidos porosos con metales de transición en su estructura y la evolución de las técnicas involucradas, mostrando inicialmente una corta pero ilustrada conceptualización sobre los metales de transición, resaltando la importancia de los óxidos en la obtención de materiales de alta tecnología. Posteriormente, se abordarán los métodos de síntesis con sus características más generales. Esta revisión puede ser de gran utilidad para el lector interesado en síntesis en estado sólido, debido a la escasa y fragmentada información que se halla en la literatura abierta.

----- *Palabras clave:* métodos de síntesis, estado sólido, metales de transición, nuevos materiales, sólidos inorgánicos.

Synthesis methods of new transition metal materials

Abstract

The main subject of this manuscript is the synthesis of porous solids with transition metals and the evolution of the techniques involved, first, a short but illustrated concepts about transition metals is introduced, emphasizing the importance of oxides in obtaining high technology materials. Subsequently, methods of synthesis and general characteristics are presented. This review can be of great use for the reader interested in solid state synthesis, because the information found in the open literature is very little and fragmented.

----- *Keywords:* methods of synthesis, solid state, transition metals, new materials, inorganic solids.

* Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. lpalacio@udea.edu.co.

Introducción

En los tiempos actuales podemos percatarnos de que a medida que aumentan las necesidades humanas impuestas por un estilo de vida, mayor es la utilización que se da a todo tipo de materiales. En su afán de usar y manufacturar materiales, el hombre ha enfrentado su raciocinio y curiosidad a la problemática de sustituir materiales agotados, optimizar las propiedades de los ya existentes y reducir los efectos nocivos de los que tiene en uso. Bajo este esquema el desarrollo de su cultura material ha producido las modificaciones necesarias para continuar aceleradamente hasta la etapa actual del hombre contemporáneo.

Durante épocas anteriores, la creación de materiales se había desarrollado en forma más práctica que teórica; en la actualidad la situación se ha invertido debido al avance en el conocimiento de las propiedades, las características y las aplicaciones de la materia, de manera que se correlaciona la materia con sus propiedades microscópicas de acuerdo con los principios de la física y de la química.

Se ha podido mostrar que el entendimiento de las propiedades fisicoquímicas de cualquier material es resultado de su microestructura o sea de la manera ordenada o desordenada en la que se acomodan los átomos que lo constituyen. Así mismo, se ha fundamentado que las propiedades que se observan y se aprovechan son el resultado del efecto conjunto de los átomos y no de las propiedades aisladas de los mismos. Por lo tanto, la ciencia de materiales trata de controlar esos parámetros de la manera más precisa y reproducible posible, lo cual se ha logrado exitosamente en muchos materiales.

La ciencia de materiales y la ingeniería, están moduladas en alcances y pretensiones por los factores del mundo moderno: la ecología, la economía y las necesidades humanas de más exigencia. Hay que tener en cuenta que la materia sin uso no constituye un “material”. Algunos ejemplos que demuestran esta aseveración son los plásticos, los semiconductores, los combustibles nucleares y los fármacos [1].

El diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales es uno de los grandes desafíos científicos y técnicos en este nuevo siglo. Se pueden hallar muchas aplicaciones importantes de los materiales en las industrias electrónicas, de comunicaciones e información, de materiales estructurales, ambientales, de energía aeroespacial, médicas y de procesamiento de alimentos. Al igual que los materiales desarrollados en el siglo pasado, los nuevos materiales inevitablemente continuarán teniendo un profundo impacto en la economía mundial.

La selección de un material que tenga las propiedades necesarias y el potencial para ser fabricado y convertido, de manera económica y con seguridad en un producto útil, es un proceso complicado, que involucra el conocimiento de la relación estructura-propiedades-procesamiento. Para ello, siempre pueden considerarse varias familias de materiales [2]:

- Los metales tienen buena resistencia, buena ductilidad y formabilidad, buena conductividad eléctrica y térmica.
- Los cerámicos sirven como aislantes eléctricos y térmicos; a menudo son resistentes al daño por ambientes corrosivos y de temperaturas altas, pero son frágiles.
- Los polímeros tienen resistencia relativamente baja, no son adecuados para uso a altas temperaturas, tienen buena resistencia contra la corrosión y, al igual que los cerámicos, proporcionan un buen aislamiento eléctrico y térmico. Los polímeros pueden ser dúctiles o frágiles, dependiendo si se ha seleccionado un polímero termoplástico o termoestable.
- Los semiconductores poseen propiedades eléctricas y ópticas únicas que hacen de ellos componentes esenciales en dispositivos electrónicos y de comunicación.
- Los compuestos son mezclas de materiales que proporcionan combinaciones únicas de propiedades mecánicas y físicas que no

pueden encontrarse en ningún material por sí solo.

Algunos ejemplos de nuevos materiales de alta tecnología son [3]:

- Ferritas: $(\text{Cd}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, usadas en memorias de computadores.
- Lasers: Rubí, YAG (Yttrium Aluminate Glass, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$.
- Termistores: Óxidos mixtos que pueden ser usados como detectores.
- Diodos de emisión de luz (LED): GaAsP, usados para lectura numérica en calculadoras.
- Fibras ópticas: Para comunicación y transmisión de datos.
- Semiconductores: Si o Ge dopados con P, B o compuestos semiconductores tales como CuFeS_2 .
- Materiales piezoeléctricos: como detectores de sonido o sensores en balanzas electrónicas.
- Nitrocerámicas: Si_3N_4 reemplaza metales en turbinas de gas y motores de automóviles.
- Biocerámicos: Fosfato tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$), apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$).
- Superconductores: Óxido de itrio bario y cobre ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$).
- Compuestos: Polímeros + cerámicos + metales u otras matrices con rellenos reforzados.
- Carburos: Carburo de boro (BC) y carburos de silicio (SiC).
- Catalizadores: Pt-Rh para hidrogenación selectiva de hidrocarburos.

Más de la mitad de los materiales que se presentaron anteriormente poseen en su composición metales de transición, de allí la importancia de encontrar nuevas rutas sintéticas o mejorar las tradicionales para obtener materiales basados en metales de transición con una gran aplicación tecnológica.

Los elementos de transición

El hierro, el cobre, la plata y el oro forman parte de los elementos conocidos por el hombre primitivo. En la actualidad los clasificamos entre los llamados elementos de transición, un extenso grupo de metales que tienen propiedades químicas y físicas emparentadas entre sí, y que incluye el níquel, cromo, titanio y platino, además de los ya nombrados. La mayoría de los elementos de transición son mucho menos familiares que los anteriores, y no hace muchos años eran todavía considerados como curiosidades de laboratorio. La necesidad de hallar materiales con cualidades especiales para las aplicaciones nucleares y espaciales, ha dirigido la atención sobre las propiedades de estos elementos, y para muchos de ellos ya se conocen usos de gran importancia técnica [4].

En general, los elementos de transición son más densos y tienen puntos de fusión superiores a los elementos metálicos restantes, como el calcio y el sodio. Forman muchas aleaciones y compuestos binarios y ternarios, como óxidos, nitruros y carburos, algunos de los cuales funden a temperaturas muy elevadas y son muy resistentes a la corrosión. Estos elementos se encuentran en estados de oxidación inferior, tienen propiedades catalíticas y se emplean en síntesis orgánica. También poseen la propiedad de formar muchos complejos con gran variedad de ligandos orgánicos y de desempeñar un papel importante en procesos biológicos.

Los óxidos mixtos de metales de transición forman una serie de compuestos con un rango muy amplio de propiedades electrónicas, lo cual los convierte en materiales útiles en diversas aplicaciones. Ellos han proporcionado sólidos que ameritan estudios experimentales y teóricos de fenómenos importantes tecnológicamente. Estos sólidos han recibido una gran atención con el descubrimiento de cupratos superconductores de alta Tc. La variedad y complejidad de los óxidos recientemente descubiertos y la evaluación de los factores que influyen y controlan las propiedades estructurales y físicas han motivado el estudio de óxidos de metales de transición.

Cuando se preparan estos compuestos queda abierta la posibilidad de descubrir materiales que exhiban ferromagnetismo, transiciones metal-semiconductor, magnetorresistencia gigante, ferroelectricidad, conductividad combinada iónica/eléctrica o aun, superconductividad.

Síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición

Los materiales basados en metales de transición existen en varias formas y su preparación involucra diferentes metodologías con una multitud de posibles esquemas de preparación, en ocasiones tan grande como el número de materiales conocidos, ya que estos métodos dependen de las propiedades que se requieran para el material y por ende de su aplicación. Por ejemplo, en materiales catalíticos es importante: (i) la composición química global y superficial, la microestructura local y la composición de fase para determinar directamente la actividad catalítica y la selectividad y, (ii) propiedades como la estabilidad térmica y mecánica, la porosidad, la forma y las dimensiones de las partículas del catalizador, las cuales aseguran su implementación exitosa. Para cubrir estos requerimientos, se han implementado diversos métodos de preparación, cada uno con múltiples variaciones dependiendo del material obtenido, esos métodos de síntesis se pueden resumir como: precipitación, coprecipitación, complejación, gelación, método cerámico, mezclado sólido-líquido (extrusión), impregnación, deposición homogénea, adsorción electrostática y síntesis hidrotérmica.

Los métodos de síntesis tradicionales en los cuales se obtienen nuevos compuestos que posteriormente son caracterizados, con frecuencia son exitosos, pero pueden consumir tiempo por algunos problemas muy importantes relacionados con la química, que quedan aún sin resolver, y esto es, que generalmente no es posible predecir la estructura de un sólido dada solamente su composición ni predecir muchas propiedades basándose únicamente en la información estructural.

Por otro lado, han surgido familias de estructuras a través de un inventario de nuevos compuestos y reacciones; sin embargo, aparentemente las sustituciones isomórficas inocentes en compuestos conocidos pueden conducir a materiales inesperados. Un buen caso para ilustrar esta aseveración es el descubrimiento del primer superconductor con $T_c > 77K$, el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1987), el cual se obtuvo en el intento de hacer una sustitución isomórfica del superconductor $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, que adopta la estructura relativamente simple del K_2NiF_4 , sin embargo, subsecuentes experimentos en muchos laboratorios revelaron que la estequiometría de la nueva fase superconductora era muy diferente a la del compuesto La-Sr-Cu-O y este hecho representó una estructura completamente nueva [5].

Aunque este es un ejemplo espectacular, no es inusual en el sentido de que todo el tiempo son halladas estructuras completamente nuevas a partir de combinaciones relativamente simples de elementos en reacciones en estado sólido. Estos métodos son guiados mucho más por la intuición que por la clase de principios definitivos que se usarían en la planeación de síntesis molecular u orgánica. Este estilo de síntesis es frecuentemente difícil de justificar en propuestas grandes; sin embargo, esto asegura una medida considerable de la excitación y el gozo de descubrir por quienes exploran en el campo de fases en estado sólido.

Las reacciones en estado sólido son reacciones en las que al menos interviene un sólido. Es decir, pueden ser reacciones sólido-sólido, sólido-líquido o sólido-gas. Este es el tipo de reacciones con las que se obtienen materiales basados en metales de transición.

Los procedimientos de síntesis de compuestos orgánicos difieren de las rutas de reacción sólido-sólido en dos aspectos importantes: el primero, se remueven las limitaciones de difusión por que los reactivos moleculares están dispersos en un medio apropiado, tal como un solvente, así que ellos siempre están íntimamente mezclados y, el segundo, que las reacciones proceden por

transformaciones de solamente una parte de la molécula (los grupos funcionales), dejando intacto las relaciones de enlace entre la mayoría de los átomos. Se han tomado en cuenta estos conceptos de la síntesis molecular para tratar de hacer una extrapolación para el diseño y síntesis de nuevos sólidos.

En el intento de simular los procesos de síntesis de compuestos orgánicos, se ha conseguido un mezclado íntimo de reactivos usando precursores moleculares que puedan reaccionar ya sea en fase de vapor o en fase líquida o disolviendo reactivos refractarios en metal fundido o sal (método flux) o en un solvente molecular (método hidrotérmico). Un acercamiento más elegante al mezclado de reactivos, la “chimie douce”, consiste en hacer precursores sólidos en una sola fase de estequiometría apropiada y convertirlos térmicamente al producto, todos a temperaturas relativamente bajas. El análogo en estado sólido de la química orgánica de grupos funcionales está surgiendo, especialmente a temperaturas bajas.

A continuación se presentan los métodos más relevantes para la síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición, comenzando por el más tradicional, el método cerámico, posteriormente se trata las síntesis a condiciones más suaves como los métodos flux, “chimie douce”, sol-gel, hidrotérmico, reacciones de intercalación y electroquímico, finalmente se mencionan otros métodos menos notables como el de presión alta y el del precursor.

Método cerámico

Este método también se conoce como *síntesis en estado sólido*. Es la técnica tradicional de preparación en estado sólido que produce compuestos estables termodinámicamente.

Es un método de síntesis a altas temperaturas ($> 1.300 \text{ K}$), en el cual se ponen en contacto los reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero o en un molino de bolas ($> 20 \text{ g}$), y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir interdifusión y reacciones de

estado sólido. El método tiene la ventaja de su extrema simplicidad, y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos como es el caso de las perovskitas con morfologías especiales tales como monocristales o capas delgadas. Entre los defectos del método cerámico están la falta de homogeneidad de los materiales preparados, ya que las reacciones de estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, ocasionando un gran consumo de energía [6].

A pesar de las limitaciones de este método, no hay duda de que siempre quedarán reacciones y procesos en estado sólido muy importantes y útiles a altas temperaturas, un ejemplo de esto es la fabricación de AlN, un material importante tecnológicamente, ya que es muy demandado por la industria electrónica debido a sus propiedades de aislante eléctrico y conductor térmico [7].

Síntesis flux

Teniendo como antecedente el método cerámico, se implementa el método *flux* (*fluxes* de sales fundidas) cuyo objetivo es solubilizar los reactivos que conlleven mejor difusión y a una reducción de la temperatura de reacción.

La síntesis en un solvente es la aproximación más común para sintetizar compuestos orgánicos y organometálicos. Este concepto no se usa ampliamente en síntesis de estado sólido, ya que muchos sólidos inorgánicos no son solubles en agua o solventes orgánicos. Sin embargo, las sales fundidas se convierten en buenos solventes para muchos sólidos.

En el método *flux* el medio es una sal fundida usualmente en un rango de temperaturas desde 200 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. En este método se pierde la diferencia entre “solvente” y “soluto”, en el sentido de que el *flux* debe suministrar átomos o unidades de construcción estructural que acaben en un producto final cristalino. Además, las propiedades químicas del *flux*, como la acidez y el potencial redox, tienen una influencia controlante en la naturaleza de los productos.

Estas síntesis se deben realizar a temperaturas donde el *flux* es un líquido. Se pueden originar problemas de pureza, debido a la incorporación de los iones de la sal fundida en el producto. Esto se puede vencer usando una sal que contenga cationes y aniones o ambos que estén presentes en el producto deseado (p. e. la síntesis de $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ en un flux de SrCl_2) o usando sales donde los iones son de tamaños diferentes al de los iones en el producto deseado (p. e. síntesis de PbZrO_3 en un flux de B_2O_3).

En la reacción $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{KOH} \rightarrow \text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{CuO}_4$, se usa un *flux* de KOH y una temperatura de 380 °C. En el método cerámico la reacción se complica por la volatilidad del potasio. En muchos casos el producto se separa del *flux* por un lavado con ácido.

Una clase de compuestos que ilustran estas ideas son los calcogenuros de metales de transición y alcalino. Los calcógenos (azufre, selenio y telurio) tienen buenas propiedades químicas en compuestos orgánicos e inorgánicos por su habilidad de ligarse a centros de metales múltiples. Estos compuestos son interesantes como fotoconductores y semiconductores.

Otra aplicación de este método es la fabricación de gemas sintéticas basada en el principio de “disolución” del material por obtener (berilo impuro, alúmina, etc.) en una sustancia adecuada a temperatura muy alta (molibdato de litio, óxido de vanadio, fluoruro y óxido de plomo, etc.). Posteriormente, se produce la cristalización muy lentamente y se pueden conseguir cristales muy similares a los naturales si se controla adecuadamente el proceso, con unas propiedades de pureza y color muy apreciadas. El método *flux* se usa sobre todo para la fabricación de *rubi*, *esmeralda* y *zafiro* sintéticos [8].

Química suave

Teniendo en cuenta las limitaciones del método cerámico como una técnica para la producción de materiales avanzados se han incrementado

los esfuerzos por desarrollar métodos químicos más manejables que ocurran a baja temperatura. Esos métodos se han agrupado libremente bajo el nombre de “chimie douce” (química suave), que presta atención a la estructura, estabilidad y mecanismos de la formación del producto [9].

Las reacciones químicas suaves se llevan a cabo bajo condiciones moderadas (típicamente $T < 500$ °C). Estas reacciones son topotácticas, lo cual significa que los elementos estructurales de los reactivos se preservan en el producto, pero la composición cambia. Este método es muy útil en las siguientes aplicaciones:

- Modificación de estructuras electrónicas de sólidos (dopaje).
- Diseño de nuevos compuestos metaestables.
- Preparación de reactivos y materiales o de ambos de área superficial alta usados en catálisis heterogénea, baterías y sensores.

La síntesis vía “chimie douce” se desarrolló ampliamente en la década pasada, y por lo general involucra métodos químicos húmedos como la coprecipitación, método sol-gel o síntesis hidrotérmica; con frecuencia conduce a fases metaestables con estructuras abiertas. La presencia de una fase líquida, usualmente en solución acuosa, favorece la difusión de pequeñas especies iónicas o moleculares. Entonces, se obtiene un mezclado homogéneo de los precursores en la solución en las moléculas tal que se pueden formar materiales multicomponentes a temperaturas mucho más bajas.

Una de las principales ventajas de este método es que las interacciones (enlaces de hidrógeno, van der Waals, interacciones hidrofílico-hidrofóbico, etc.) no se destruyen a bajas temperaturas [10].

Las desventajas de este método son la dificultad de hallar el precursor adecuado para llevar a cabo la “chimie douce”; y la frecuente inestabilidad de los productos metaestables que se pueden obtener por este método en aplicaciones donde se usan altas temperaturas o se necesitan monocristales [11].

Recientemente se ha reportado la síntesis de hidruros, los cuales son muy útiles por sus propiedades altamente reductoras. Este método se lleva a cabo en condiciones moderadas (normalmente menores de 500 °C) para preservar los elementos estructurales de los reactivos en estado sólido, pero cambiando su composición.

Método sol-gel

Una definición corriente establece que sol-gel es la preparación de materiales cerámicos a partir de un sol que se transforma en un gel, del cual se extraen luego los solventes. Un sol es una dispersión de partículas sólidas en un líquido con tamaño suficientemente pequeño (1-100 nm) para permanecer en suspensión. Un gel es un sólido consistente en al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida (un sol concentrado).

Para sintetizar sólidos a partir del método sol-gel, se prepara en primer lugar un sol de los reactivos. El sol se trata o bien se deja que forme un gel, que se calienta para: (i) eliminar el disolvente, (ii) descomponer aniones precursores y (iii) permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización.

Las ventajas del procedimiento sol-gel son:

- Control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas).
- La posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas.
- Otra importante innovación que aporta el procedimiento sol-gel es la de poder preparar, a temperaturas bajas, materiales muy puros con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

Las posibilidades tecnológicas son inmensas, pero se requiere más estudio básico del fenómeno,

especialmente en lo que se refiere a la transición sol-gel. Algunos de los temas de estudio son típicamente del área química, mientras que otros lo son del ámbito de la física.

Las características suaves ofrecidas por el proceso sol-gel permiten la introducción de moléculas orgánicas en una red inorgánica. Los componentes inorgánicos y orgánicos se pueden mezclar a escala nanométrica en, virtualmente, cualquier relación que conduzca a los así llamados nanocompuestos híbridos inorgánico-orgánico. Estos híbridos son extremadamente versátiles en su composición, procesamiento y propiedades ópticas y mecánicas [12]. Por este método se preparan: niobatos de litio, dopado de óxido de estaño SnO₂, biosensores, etc.

Síntesis hidrotérmica

La química hidrotérmica es el mayor modo geológico de formación de una variedad de minerales que parecen tener la propiedad de que su estructura se puede descomponer (al menos conceptualmente) dentro de bloques de construcción comunes. Una clase particularmente interesante de tales minerales es la familia de las zeolitas, las cuales son aluminosilicatos microporosos metaestables. Las estructuras de las zeolitas se pueden agrupar de acuerdo con las llamadas unidades de construcción secundarias, tales como prismas hexagonales o cuadrados, compuestos de anillos (-Si, Al-O-)_n (n = 4, 5, 6, etc.).

Este es el método más utilizado para preparar sólidos microporosos. Típicamente, se preparan bajo condiciones solvotérmicas (temperatura entre 80 y 200 °C, presión autógena entre 30 y 910 bar) en autoclaves de acero inoxidable recubiertas internamente con teflón y con un tiempo de calentamiento que va desde unas pocas horas a aproximadamente treinta días. Las temperaturas son inferiores a las necesarias en el proceso cerámico y en el sol-gel. Algunos ejemplos de productos obtenidos por este método son: cuarzo, dióxido de cromo (CrO₂), zeolitas, granate de Y-Al (Y₃Al₅O₁₂).

Hay numerosas variables en la síntesis hidrotérmica que se pueden alterar para producir diferentes materiales, como los reactivos de partida con los cuales se va a formar el material microporoso, la solubilidad de esos compuestos de partida, el solvente, el pH de la mezcla de síntesis, tiempo de añejamiento, temperatura y presión de la reacción, agitación, la presencia de agentes mineralizantes, la presencia y tipo de iones compensantes de carga y el tiempo de reacción. Este último parámetro es particularmente importante ya que las síntesis son, en general, cinéticamente controladas, a partir de diferentes fases metaestables que se forman en el tiempo. Los materiales microporosos también se forman fuera de esas condiciones generales. Por ejemplo, algunos materiales se forman a temperatura y a presión ambiente, mientras que otros a condiciones más severas.

Una estrategia particularmente útil en la formación y diseño de nuevos materiales microporosos ha sido la inclusión de iones cuaternarios de amonio (iones hidróxidos o sales de haluro) o aminas orgánicas en la mezcla de síntesis. Esas moléculas huésped orgánicas actúan como agentes directrices de estructuras y se incorporan al producto final, reemplazando el catión metálico que usualmente compensa la carga y otras moléculas fuera del armazón. Es la forma y el tamaño de las moléculas orgánicas lo que puede conducir a la formación de nuevas estructuras microporosas que frecuentemente no se producen por otros métodos [13].

La síntesis hidrotérmica de materiales microporosos, hasta hace algunos años, estaba dirigida exclusivamente a las zeolitas, pero la tendencia actual es la de obtener este mismo tipo de materiales usando metales de transición para que conformen el armazón estructural, aprovechando las virtudes de este tipo de compuestos.

Algunos materiales microporosos basados en metales de transición, preparados por el método hidrotérmico [14] son: TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , ZrO_2 y Nb_2O_5 .

Por ejemplo, el MnO_2 es un sólido microporoso que exhibe canales de hasta 7 Å de diámetro en los minerales hollandita, cryptomelane y todorokita. Se han hallado análogos sintéticos de esos minerales en presencia de cationes metálicos (M) como Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . Su estructura está basada en unidades octaédricas $[\text{MnO}_6]$ y cationes metálicos en los canales. La estequiometría es $\text{M}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [15].

Reacciones de intercalación

Las reacciones de intercalación son técnicas para la preparación de materiales avanzados que incorporan o generan iones, átomos y moléculas huésped en el espacio disponible de estructuras sólidas, las cuales se preparan típicamente a altas temperaturas.

Un ejemplo interesante, otra vez en el área de superconductividad a alta temperatura, es la síntesis de superconductores cuprato. Los materiales que contienen bismuto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{n+1}\text{O}_x$ tienen dos capas Bi-O que están unidas por fuerzas interlaminares muy débiles. Esas capas se pueden separar para admitir especies huésped tales como I_2 . Aunque la reacción causa expansión significativa de la estructura a lo largo del eje laminar, la Tc se afecta levemente.

Hay un tipo de materiales con propiedades porosas que utiliza el método de intercalación: las arcillas pilareadas. Estos materiales muestran aplicaciones potenciales como catalizadores, adsorbentes y separadores de gases. Los que involucran metales de transición son aquellos conocidos como LDH (Layered Double Hydroxides), los cuales son intercambiadores de aniones con láminas cargadas positivamente, separadas entre sí por aniones interlaminares. La fórmula general de las capas LDH es $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]_x^+$, donde $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} , y $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Ga^{3+} y otros. Los aniones interlaminares incluyen CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- y OH^- . Esta clase de materiales pueden pilarse por polioxometalatos.

Algunas de sus características comunes son la falta de estabilidad térmica, tanto del material

laminar como del huésped, y la sensibilidad a su ambiente químico. Por lo tanto, recientemente se ha enfocado la investigación a mejorar los métodos de preparación para obtener materiales altamente cristalinos y microporosos [15].

Síntesis electroquímica

Las reacciones electrosintéticas se pueden dividir en dos grandes grupos: directas e indirectas. En las reacciones directas, el intercambio electrónico se hace directamente en la interfase electrodo-disolución (sustancia electroactiva), y son reacciones heterogéneas. La diferencia con respecto a las reacciones heterogéneas clásicas es que la interfase electródica presenta campos de hasta 10^7 V cm^{-1} , lo que permite llevar a cabo a temperaturas moderadas y presión atmosférica procesos inviables por vía química.

En las reacciones indirectas la transferencia se realiza entre el electrodo y el mediador que posteriormente reacciona químicamente en el seno de la disolución con el producto inicial para rendir el producto deseado, regenerándose el mediador en el electrodo. Estas reacciones se realizan tanto en el modo *in-cell* como en el *ex-cell*. En el modo *in-cell*, la reacción entre el sustrato y el mediador y la electrorregeneración se efectúan dentro del reactor electroquímico. En el caso del modo *ex-cell*, la reacción química entre sustrato y el mediador se lleva a cabo en un reactor químico convencional.

Las ventajas de la síntesis electroquímica son:

- Los procesos transcurren con alta selectividad.
- Sustituyen oxidantes y reductores químicos clásicos y pueden realizar pasos de síntesis muy complejos por otras vías clásicas.
- Son procesos que se realizan a temperatura ambiente y baja presión atmosférica. Por tanto se trata de procesos seguros y con nulo riesgo industrial.
- Son procesos muy económicos desde el punto de vista energético.

- Son tecnologías limpias, su impacto ambiental es nulo.
- El reactivo, el electrón (energía eléctrica), no se almacena.
- Son procesos patentables (innovadores).

La electrosíntesis ha experimentado un crecimiento importante en las últimas dos décadas debido a que la tecnología ha ofrecido mayor diversidad en los materiales que forman la técnica, como son mejores diseños de reactores industriales, nuevos materiales electródicos y nuevas membranas con mejor comportamiento fisicoquímico. Se puede afirmar que es una tecnología joven y que necesita de más investigación y desarrollo.

Recientemente, se han desarrollado nuevos materiales por vía electroquímica, compuestos por vanadio y otros metales de transición como Zn y Co [16, 17], con un gran potencial en su aplicación como materiales catódicos en las baterías de litio y dispositivos electroquímicos. Las cuales se han obtenido de una manera exitosa usando el método de electrosíntesis.

En las últimas décadas, importantes compañías han mostrado su interés por esta tecnología y la han incorporado a su fabricación; se pueden mencionar compañías como Monsanto, 3M, Dow Chemical, Olin, ICI, Isochem, Sorapec, Basf, Hoechst, entre otras.

Síntesis a presión alta

La alta presión es una herramienta especialmente eficaz en la preparación de nuevos compuestos de baja estabilidad o de carácter metaestable. La aplicación de altas presiones en la química del estado sólido permite, en un rápido esbozo, la producción de estados de oxidación intermedios o elevados en metales de transición, la generación de nuevas fases cristalográficas, la investigación de transformaciones estructurales y, en suma, la síntesis de nuevos materiales de posible interés básico o aplicado [18]. El comportamiento metálico en óxidos es el resultado de un equilibrio delicado que exige que los elementos de transi-

ción involucrados adopten estados inusuales de valencia que requieren condiciones especiales de síntesis, fundamentalmente el empleo de altas presiones.

Cuando se prepara bajo condiciones ambientales los compuestos Na_2MTeO_6 ($\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{Si}^{4+}$) cristalizan con la estructura de la ilmenita. Pero, si se hace un tratamiento a alta temperatura (100 °C) y presión (40-70 kbar), estos compuestos se transforman a estructuras perovskitas, las cuales corresponden a una de las estructuras de óxidos ternarios más eficientemente empacada [19]. Entre los materiales que se pueden preparar por este método están: superconductores $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{CuO}_2$, perovskitas RNiO_3 , $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ y derivadas, pirocloros derivados de $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. Las desventajas de este método son la robustez y costo de los equipos de síntesis, y en ocasiones, los relativamente pequeños volúmenes de producto obtenido, lo que dificulta la caracterización y la aplicación.

Método del precursor

El objetivo es mezclar los componentes a nivel atómico formando un sólido precursor en el que los metales se encuentran ya en la estequiometría del sólido que se pretende obtener.

El método consiste básicamente en mezclar los reactivos de partida en una solución, luego se remueve el solvente, quedando una mezcla amorfa o nanocristalina de cationes y uno o más de los siguientes aniones: acetato, citrato, hidróxido, oxalato, alcóxido, etc. Finalmente, se calienta el gel o polvo resultante para inducir la reacción al producto deseado.

Un ejemplo es la síntesis de ZnFe_2O_4 , para la cual se mezclan oxalatos de zinc y de hierro (disueltos en agua) en una relación 1:1. Se calienta la mezcla para evaporar el agua, a medida que disminuye la cantidad de agua precipita un acetato mixto de Zn/Fe. Cuando la mayor parte del agua se evapora, se filtra el precipitado y se calcina (1.000 °C).

Entre las ventajas del método se encuentra la eliminación de problemas de difusión y falta de homogeneidad del producto, la obtención de productos a menor temperatura que las del método cerámico, posibilidad de obtención de fases metaestables, eliminación de fases intermedias impuras, producción de compuestos con pequeños cristalitos (alta área superficial).

Las desventajas del método consisten en la dificultad, en ciertos casos, de controlar la estequiometría exacta, ya que algunas veces no es posible hallar reactivos compatibles (por ejemplo, los iones tales como Ta^{5+} y Nb^{5+} inmediatamente hidrolizan y precipitan en solución acuosa).

Conclusiones

En las décadas pasadas las síntesis de nuevos materiales que involucraban metales de transición fueron emprendidas con la única razón de preparar materiales con nuevas estructuras y composiciones. Hoy hay una creciente necesidad de estructuras con aplicaciones diseñadas para desplegar un conjunto específico de propiedades físicas. Los éxitos recientes en la síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición, como los presentados en este trabajo, estimulan la búsqueda incesante de técnicas sintéticas que provean nuevos materiales de alto interés tecnológico.

Referencias

1. Rangel, C. *Los materiales de la civilización*. Fondo de Cultura Económica. 2.ª ed. México, 1994.
2. Askeland, D. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 3.ª ed. International Thomson Editores. México, 1998.
3. Kizilyalli, M. *Solid-state chemistry: review and development of teaching materials and definition of terms*. IUPAC Congress. 2001.
4. Larsen, E. *Elementos de transición*. Ed. Reverté S. A. Barcelona, 1972.
5. Stein, A.; Keller, S. y Mallouk, T. "Turning down the heat: design and mechanism in solid-state synthesis". En: *Science*. N.º 259. 1993. pp. 1558-1564.

6. Schwarz, J.; Contescu, C. y Contescu, A. "Methods for preparation of catalytic materials". En: *Chemical Reviews*. N.º 95. 1995. pp. 477-510.
7. <http://mesun4.wustl.edu/ME7apsl/hpright.htm>.
8. <http://www.uned.es/cristamine/gemas/sintesis/flux.htm>.
9. <http://python.rice.edu/~arb/chemcontrol.htm>.
10. Livage J. "Synthesis of polyoxovanadates via *chimie douce*". En: *Coordination Chemistry Reviews*. N.º 178-180. 1980. pp. 999-1018.
11. http://www.chemistry.ohio-state.edu/~woodward/ch754/syn_cd.htm.
12. <http://www.solgel.com/hybrids/hybrids.htm>.
13. Attfield, M. "Microporous materials". En: *Science Progress*. No. 85. 2002. pp. 319-345.
14. Ma, Y. *et al.* "A review of zeolites-like porous materials". En: *Microporous and mesoporous materials*. N.º 37. 2000. pp. 243-252.
15. Cheetham, A.; Férey, G. and Loiseau, T. "Open-framework inorganic materials". En: *Angew. Chem. Int. Ed.* N.º 38. 1999. pp. 3268-3292.
16. Wan, X.; Liu, L. y Jacobson, A. "Electrochemical-hydrothermal synthesis and structural characterization of $Zn_2(OH)VO_4$ ". En: *Z. anorg. Allg. Chem.* N.º 624. 1998. pp. 1.977-1.981.
17. Wan, X.; Liu, L.; Jacobson, A. y Ross, K. "Electrochemical-hydrothermal synthesis and structural characterization of $[N(CH_3)_4]_2[Co(H_2O)_4V_{12}O_{28}]$ ". En: *J. Mater. Chem.* N.º 9. 1999. pp. 859-861.
18. Badding, J., Meng, J. and Plvani, D. "Pressure tuning in the search of new and improved solid state materials". En: *Chemistry of Materials*. N.º 10. 1998. pp. 2889-2894.
19. <http://www.icmm.csic.es/jaalonso/preesion.htm>.