

Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos

Jesús Prado-Gonjal, Emilio Morán

Resumen: La utilización de radiación microondas para la síntesis de sólidos inorgánicos presenta grandes beneficios: ahorro energético, tiempos cortos de procesado, mayor rendimiento, procedimiento económico y respetuoso con el medio ambiente, etcétera. En un proceso de síntesis por microondas existe un perfil inverso de temperatura comparado con los métodos convencionales: el calentamiento ocurre por conversión en lugar de por transferencia de energía. En este trabajo se muestran diferentes rutas de síntesis en las que se ha empleado radiación microondas: estado sólido con un microondas doméstico (NiO, LaMO₃, TRCrO₃,...), síntesis solvothermal empleando un aparato más sofisticado (γ -AlOOH, BiFeO₃). También se describen casos en los que se combina sol-gel o combustión con microondas.

Palabras clave: Síntesis, microondas, cerámicas, óxidos.

Abstract: The use of microwaves to produce inorganic solids is an attractive option because of potential benefits: energy saving, short processing times, increased product yields, economy and environment friendly, and so on. In a microwave process, there is an inverse heating profile as compared to conventional methods: the heating occurs by energy conversion rather than energy transfer. In this work different approaches to the synthesis of materials have been followed: direct solid state reaction, performed in a domestic set-up (NiO, LaMO₃, RECrO₃,...), solvothermal synthesis by using a more sophisticated apparatus (γ -AlOOH, BiFeO₃). Sol-gel and combustion methods combined with microwaves are also described.

Keywords: Synthesis, microwave, ceramics, oxides.

Introducción

La preparación de materiales inorgánicos –no moleculares– se lleva a cabo habitualmente mediante el llamado “método cerámico”, que consiste en mezclar, mediante molienda, de la manera más homogénea posible, los reactivos o precursores sólidos, en cantidades estequiométricas, que contienen los elementos que se desea que formen parte del material, sometiendo al sistema durante tiempos prolongados a elevadas temperaturas en una atmósfera controlada, normalmente a presión ambiente, consiguiendo así condiciones de equilibrio termodinámico. El éxito de esta metodología es innegable, sin embargo, la necesidad de emplear elevadas temperaturas de reacción limita bastante la utilización de este procedimiento. Su elevado consumo de energía, la volatilidad de ciertos reactivos a altas temperaturas o la necesidad de realizar moliendas intermedias son algunas de las principales desventajas de este método. Desde la década de 1970, los químicos Jacques Livage y Jean Rouxel establecieron la denominación de “Soft Chemistry” para aquellas nuevas rutas sintéticas en las cuales la temperatura a la que se realiza la síntesis no es muy elevada. En contraposición a estos métodos en los que se reduce la temperatura, en los últimos años están recibiendo cada vez

mayor atención una serie de procedimientos, a los que se les podría pasar a denominar métodos de “Química rápida” o “Fast Chemistry”, en los cuales la variable que se reduce es el tiempo de reacción. Entre ellos destacan la combustión, la sonoquímica, “spark plasma” así como –objeto de este trabajo– la síntesis asistida por microondas, método muy rápido, económico, eficaz y respetuoso con el medio ambiente.¹

El descubrimiento del calentamiento por medio de microondas ocurrió en 1940 durante la Segunda Guerra Mundial, después de que los científicos británicos John Randall y H. A. Boot inventaran una válvula magnetrón para generar microondas, componente fundamental de los sistemas de radar. En 1946, Percy Spencer, un ingeniero que trabajaba en la empresa Raytheon realizaba unas pruebas sobre magnetrón y tomó una chocolatina que tenía en su bolsillo, cuando la tocó percibió que ésta estaba derretida. Sabiendo que el magnetrón produce calor se cuestionó si había derretido el chocolate. Tras realizar distintos ensayos con otros alimentos se observó que las microondas los cocinaban de una forma mucho más rápida.² Sin embargo, fue en 1975 cuando Sutton observó que la radiación microondas calentaba los materiales cerámicos,³ algo que podría resultar sorprendente considerando que la región de microondas en el espectro electromagnético está situada por debajo del infrarrojo (en un intervalo de frecuencia de 0,3 a 300 GHz), lo que supone una zona de bajas energías (Figura 1). El calentamiento se produce debido a que el campo eléctrico de los microondas es alterno, provocando




E. Morán J. Prado-Gonjal

Universidad Complutense de Madrid.
Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas.
C. Universitaria s/n. 28040 Madrid.
C-e: emoran@quim.ucm.es

Recibido: 26/01/2011. Aceptado: 27/04/2011.

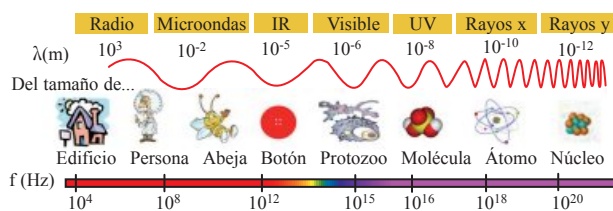


Figura 1. Espectro electromagnético. La región de microondas se sitúa en un intervalo de frecuencias de 0,3 a 300 GHz.

un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con el campo, la resistencia a dicho movimiento genera calor. Los hornos microondas convencionales trabajan a una frecuencia de 2,45 GHz y la energía asociada a dicha radiación es de 0,0016 eV, energía mucho menor que la que posee un enlace de hidrógeno (0,21 eV).

Distintos grupos de investigadores, sobre todo en química farmacéutica y química orgánica, comenzaron a preparar materiales por esta vía, sin embargo, la síntesis asistida por microondas no ha sido aun explotada en el campo de la química del estado sólido y quedan muchas cuestiones por resolver, especialmente acerca de los mecanismos implicados y de la cinética de las reacciones que tienen lugar.⁴

Los objetivos del presente trabajo son: **i)** comentar los aspectos fundamentales de la interacción de la materia con la radiación microondas, **ii)** estudiar las diferencias existentes en el calentamiento convencional y en el calentamiento mediante radiación microondas, **iii)** presentar la síntesis asistida por microondas en estado sólido y acoplada a otros métodos sintéticos como el método solvotermal, sol-gel o combustión, enumerando algunos ejemplos de materiales sintetizados por microondas con utilización en distintos áreas: materiales para la energía (pilas de combustible, baterías de litio), materiales multiferroicos, etc.

Interacción de las microondas con la materia

Como es sabido, una onda electromagnética tiene una componente eléctrica y una componente magnética. La componente eléctrica de una onda electromagnética puede ser reflejada, transmitida o absorbida por los materiales. En función de la interacción de las microondas con la materia encontramos los siguientes grupos (Figura 2):⁵

i) **Materiales reflectantes:** Materiales conductores con electrones libres, como los metales, que reflejan la radiación y no permiten que la onda electromagnética atraviese el material. ii) **Materiales transparentes:** Materiales con una baja pérdida dieléctrica o aislantes, como el vidrio, que permiten que la onda atraviese el material con una pequeña atenuación. iii) **Materiales absorbentes:** Es el caso de los materiales dieléctricos, son capaces de absorber la onda electromagnética y transformarla en calor.

La interacción entre las componentes eléctrica y magnética de las microondas y la materia puede dar como resultado pérdidas dieléctricas y magnéticas, originando un calentamiento.¹ Las pérdidas dieléctricas se pueden atribuir a una redistribución de las cargas o a una polarización. La pérdida por polarización dieléctrica (α_t) incluye: polarización electrónica (α_e), polarización dipolar (α_d), polarización atómica (α_a) y polarización interfacial (α_i)⁶ (Figura 3):

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_d + \alpha_a + \alpha_i$$

La contribución de los mecanismos de polarización es dependiente de la frecuencia. En la Figura 4 se muestra dicha dependencia para los distintos mecanismos.

La rotación dipolar ocurre en materiales que contienen moléculas polares, las cuales tienen un momento dipolar eléctrico que se alinea con el campo magnético (por ejemplo, agua). Puesto que el campo electromagnético es alterno en un microondas, dicho momento cambia de dirección continuamente.⁷ En los materiales con una alta conductividad,

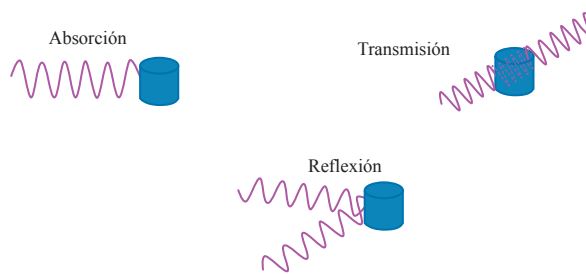


Figura 2. Tipos de interacción del campo electromagnético con los materiales.

		Mecanismos de polarización			
		Electrónica	Atómica	Dipolar	Interfacial
E=0					
E≠0					

Figura 3. Diferentes mecanismos de polarización. Reordenamiento de las cargas al aplicar un campo eléctrico.

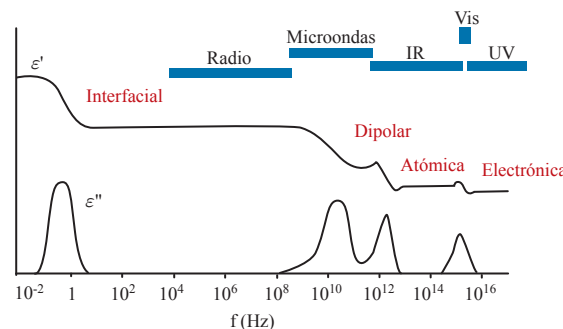


Figura 4. Dependencia de la frecuencia en los mecanismos de polarización de dieléctricos.⁵

como los metales, el calentamiento depende fundamentalmente de pérdidas por conducción. Se ha comprobado que pequeñas adiciones de polvo metálico pueden incrementar la absorción de las microondas y de esa forma, incrementar la temperatura dando lugar a reacciones de estado sólido. Que un material pueda o no calentarse por microondas dependerá de cuánta energía y cómo de rápido pueda absorber dicha energía. La velocidad de absorción de la energía de microondas, en términos de potencia por unidad de volumen se expresa como:

$$P_a \text{ (W/m}^3\text{)} = \text{pérdidas eléctricas} - \text{pérdidas magnéticas} = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{ef}'' \cdot E_{rms}^2 + \omega \cdot \mu_0 \cdot \mu_{ef}'' \cdot H_{rms}^2$$

$\omega \equiv$ frecuencia angular = $2\pi f$
 $\epsilon_0 \equiv$ permitividad eléctrica del vacío
 $\epsilon_{ef}'' \equiv$ factor de pérdida dieléctrica relativa efectiva (ϵ polarización + ϵ'' conducción)

E_{rms} \equiv valor eficaz del campo eléctrico interno
 μ_0 \equiv permitividad magnética del vacío
 μ_{ef} \equiv factor de pérdida magnética relativa efectiva
 H_{rms} \equiv valor eficaz del campo magnético interno

Los materiales con $\epsilon''_{ef} < 10^{-2}$ tienen una gran dificultad para calentarse, mientras que con $\epsilon''_{ef} > 5$ presentan la mayor parte del calentamiento en la superficie y no en el grano. Los materiales con $10^{-2} < \epsilon''_{ef} < 5$ son buenos candidatos para calentar por microondas.^{1,5,8,9}

La habilidad de un material para incrementar su temperatura cuando es sometido a microondas, se conoce como “ángulo de pérdida” ($\tan\delta$):

$$\tan\delta = (\epsilon'' / \epsilon')$$

Este factor da información sobre la capacidad del material de convertir la energía electromagnética en calor. Se relaciona con la permitividad (ϵ') que indica el grado de penetración de las microondas en el material, y el factor de pérdida (ϵ'') que indica la habilidad de un material para almacenar energía. El factor $\tan\delta$ en medios acuosos y en la mayoría de los medios de reacción orgánicos disminuye cuando se incrementa la temperatura, es decir, el acoplamiento con la energía de microondas es peor a altas temperaturas.¹⁰

Calentamiento por microondas

Las principales características del calentamiento por microondas son las siguientes:

- a. Radiación penetrante: En un tratamiento térmico convencional, la energía es transferida al material mediante conducción y convección creando gradientes térmicos. Sin embargo, en el caso del calentamiento por microondas, la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético (Figura 5). Esta diferencia en la forma de transferencia de energía es crucial en la síntesis de los materiales.¹¹

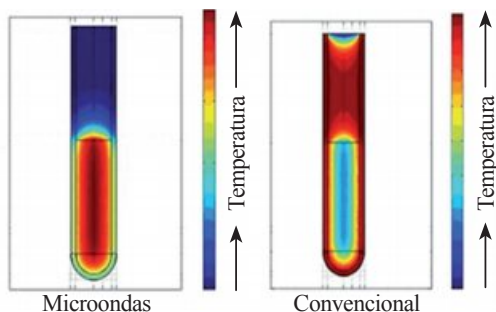


Figura 5. Comparación de la distribución de la temperatura durante un calentamiento microondas y uno convencional.

La profundidad que alcanza la radiación varía en función del material y de otros factores como las propiedades dieléctricas y magnéticas, la frecuencia y potencia del microondas, la temperatura, la conductividad, el tamaño y la densidad del material.

- b. Calentamiento rápido: El empleo de microondas reduce significativamente el tiempo de procesado respecto a las síntesis convencionales, manteniendo las propiedades e incluso muchas veces mejorándolas. Sin embargo, hay que tener cuidado para prevenir la creación de puntos

calientes durante un calentamiento tan rápido.^{12,13} Algunos autores aseguran que las reacciones se aceleran entre 10 y 1.000 veces cuando se realizan asistidas por microondas.¹⁴

- c. Calentamiento selectivo de los materiales: Las microondas se pueden emplear para efectuar un calentamiento selectivo, algo que no es posible en los tratamientos convencionales. Dependiendo de las características del material empleado (propiedades dieléctricas, tamaño y estructura molecular) y su habilidad para acoplarse con el campo eléctrico y/o magnético de las microondas, el calentamiento se localiza en ciertas regiones. Muchos materiales, como Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 o AlN no se acoplan bien con las microondas de 2,45 GHz (las más frecuentes) a temperatura ambiente, por lo tanto, es necesario adicionar un susceptor de la radiación (como SiC, grafito o carbón activo) que se acople fuertemente con la radiación, provocando un aumento considerable de temperatura, suficiente para permitir el auto-calentamiento de los materiales.^{5,14}

Algunos materiales alcanzan altas temperaturas en pocos minutos al ser sometidos a la radiación microondas, tal y como viene reflejado en la Tabla 1:

Tabla 1. Elementos y compuestos activos a las microondas.⁸

Material	t (min) Microondas	T (°C)	Material	t (min) Microondas	T (°C)
Al	6	580	NiO	6	1305
C (amorfo)	1	1280	V ₂ O ₅	11	714
C (grafito)	2	1100	WO ₃	6	1270
Co	3	700	Ag ₂ S	5	652
Fe	7	768	Cu ₂ S	7	746
Mo	4	660	CuFeS ₂	1	920
V	1	557	Fe _{1-x} S	2	886
W	6	690	FeS ₂	7	1019
Zn	3	581	MoS ₂	7	1106
TiB ₂	7	843	PbS	1	1024
Co ₂ O ₃	3	1290	CuBr	11	722
CuO	6	1012	CuCl	13	619
Fe ₃ O ₄	3	1258	ZnBr ₂	7	574
MnO ₂	6	1287	ZnCl ₂	7	609

- d. Efectos no-térmicos: Muchos grupos investigadores están estudiando actualmente una serie de anomalías que se han denominado “efectos no-térmicos” y que incluyen todo aquello que es distinto al calentamiento de los métodos convencionales y que no puede ser predicho ni explicado fácilmente basándose en la diferencia de perfil de temperaturas entre el calentamiento por microondas y el convencional.¹⁵ El debate actual radica en la presencia de algún tipo de efecto entre el campo eléctrico y las interfases de las partículas, la posible formación de un plasma causado por la radiación microondas o el aumento de la difusión en los sólidos por efectos de segundo orden.^{16,17}

Síntesis asistida por microondas

1) Síntesis en estado sólido

Son muchos los materiales con interesantes aplicaciones que se han sintetizado por microondas en estado sólido en los últimos años. El procedimiento sintético más frecuente consiste en mezclar los precursores, compactarlos en una pastilla que se deposita en un crisol de porcelana e introducirlos en un microondas (a veces doméstico) donde tiene lugar la reacción (Figura 6). En algunos casos, se necesita la presencia de un susceptor de la radiación, como se ha comentado en el apartado anterior, que se acopla con la radiación microondas generando un aumento de temperatura.¹⁸

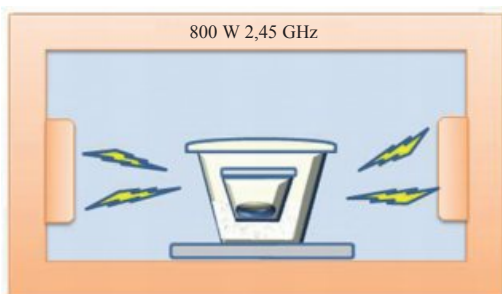


Figura 6. Esquema del montaje seguido para una reacción asistida por microondas en estado sólido.

Síntesis de nanopartículas de Ni/NiO: Es bien conocido que los materiales nanométricos pueden exhibir propiedades muy distintas a las que presenta un mismo material en forma de monocristal, microcristalina o en película delgada. Uno de los materiales que varía en gran medida sus propiedades en función del tamaño de partícula, especialmente las propiedades eléctricas y magnéticas, es el óxido de níquel. Se ha estudiado que un monocristal de NiO es antiferromagnético, sin embargo, cuando el tamaño del cristal es de unos pocos nanómetros se vuelve superparamagnético,^{14,19,20} lo que le hace de gran interés para aplicaciones tecnológicas. La síntesis asistida por microondas permite obtener este tipo de partículas de tamaño nanométrico (Figura 7) en tiempos muy

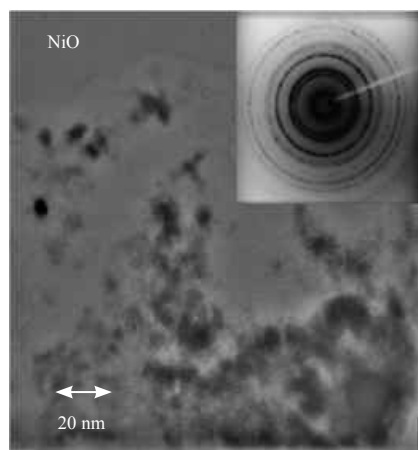


Figura 7. Imagen TEM y SAED de las nanopartículas de NiO obtenidas en la síntesis por microondas.¹⁴

cortos (5–30 minutos) partiendo de sales orgánicas de níquel (formiatos y acetatos).²¹

Síntesis de perovskitas: Se ha demostrado que la síntesis asistida por microondas es un método muy rápido y efectivo para la producción de materiales con estructura perovskita. Es bien sabido que la perovskita tiene como fórmula química básica el patrón ABO_3 , donde A y B son cationes de diferentes tamaños. A es un catión grande y puede ser un metal alcalino, alcalinotérreo o lantánido, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente con un metal de transición. Se han sintetizado por microondas distintas perovskitas de lantano $LaMO_3$ (M = metal de transición).²² Estos materiales tienen muy diversas aplicaciones tecnológicas como componentes de pilas de combustible de óxido sólido (acrónimo en inglés: SOFCs), membranas de separación, materiales magneto-ópticos y magnetorresistentes, sustratos de películas delgadas, etc.²³⁻²⁵ El esquema sintético se presenta en la Figura 8:

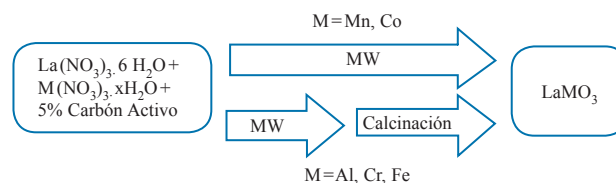


Figura 8. Ruta de síntesis para la producción de perovskitas de lantano.

En el caso de $LaAlO_3$ y $LaFeO_3$ tras introducir los reactivos en el microondas se produce un material amorfo en tan solo 10 minutos, que tratándolo a 500 °C –temperatura mucho más baja que la empleada en el método cerámico (≥ 1000 °C)– se origina la perovskita. En la cromita $LaCrO_3$ se puede seguir el mecanismo de reacción puesto que a 500 °C se forman fases con estructura conocida y aumentando la temperatura tiene lugar la perovskita. Cabe destacar que en $LaCoO_3$ y $LaMnO_3$ un tratamiento de 30 minutos de microondas es suficiente para obtener el producto puro y cristalino. Esto se debe al comportamiento metálico de estos materiales, que hacen que en el momento que se originan las primeras partículas del producto, éstas actúen como susceptor de la radiación –tal y como hace el carbón activo– acelerando la reacción.²² Los difractogramas de rayos X (Figura 9) muestran la pureza de estos materiales.

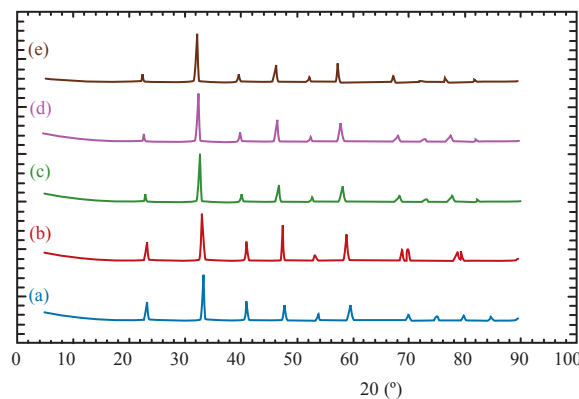


Figura 9. Difractogramas de rayos X de las perovskitas de lantano sintetizadas por microondas. $LaMO_3$ M: a) Al, b) Co, c) Cr, d) Mn, e) Fe.

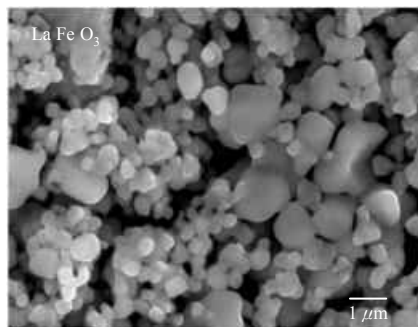


Figura 10. Micrografía de barrido SEM de LaFeO₃ obtenido por microondas.

En la Figura 10 se muestra la micrografía de barrido electrónico correspondiente a la muestra LaFeO₃. Dicha micrografía muestra claramente la aglomeración de partículas de diverso tamaño.

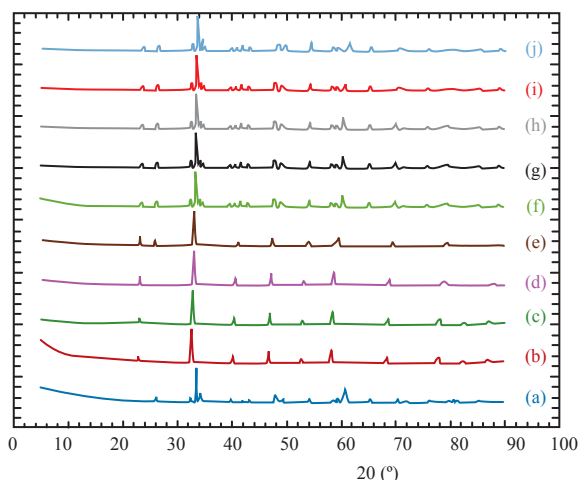


Figura 11. Difracción de rayos X de TRCrO₃ TR: (a) Y, (b) La, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Tb, (g) Dy, (h) Ho, (i) Er, (j) Lu.

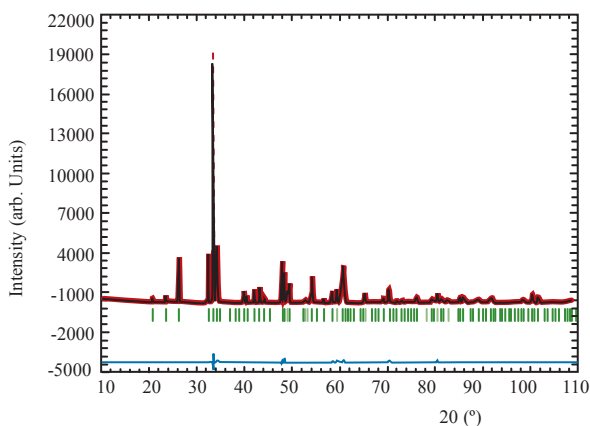


Figura 12. Refinamiento Rietveld de YCrO₃: Patrones de difracción de rayos X observado-calculado. Grupo espacial Pbnm. Parámetros de red: a = 5,24376(5) Å; b = 5,52267(6) Å; c = 7,53555(8) Å. Rp = 4,02 χ² = 1,07.



Figura 13. Micrografía de barrido electrónico de YCrO₃ obtenido por microondas.

Otros materiales con estructura perovskita que se pueden obtener por esta vía sintética son las cromitas de tierras raras, materiales de gran actualidad por las recientes predicciones teóricas de acoplamiento magnetoelectrónico entre las tierras raras y los iones Cr³⁺.^{26,27} El procedimiento sintético es el mismo al comentado anteriormente para LaCrO₃, obteniendo los cromatos (TRCrO₄ TR: tierra rara) que evolucionan a cromitas (TRCrO₃) tras calentar a temperaturas moderadas (~ 650 °C). Los difractogramas de algunas de las cromitas de tierras raras se muestran en la Figura 11.

La buena cristalinidad de estos materiales permite realizar un refinamiento Rietveld ajustando con precisión tanto los parámetros de red como las posiciones atómicas de cada uno de los materiales sintetizados. Como ejemplo se muestra en la Figura 12 el refinamiento realizado para la muestra YCrO₃ (grupo espacial Pbnm).

La micrografía de barrido electrónico (Figura 13) muestra la aglomeración de partículas de YCrO₃ con formas redondeadas constituidas por partículas de menor tamaño.

Síntesis de niobatos y titanatos: K. J. Rao *et al.* muestran en su trabajo²⁸ la síntesis de algunos niobatos y titanatos, muchos de ellos con estructura perovskita y materiales de gran importancia en avances tecnológicos (ferroeléctricos, piezoeléctricos, aislantes), pasando de tratamientos sintéticos de horas (incluso días) a minutos aplicando radiación microondas. La Tabla 2 muestra las diferencias en cuanto a tiempo en las distintas síntesis.

Tabla 2. Comparación de las condiciones de síntesis entre el método convencional y la síntesis por microondas para algunos niobatos y titanatos.

Material	Reactivos	Microondas	Convencional
LiNbO ₃	Li ₂ CO ₃ , Nb ₂ O ₅	15 minutos 800 W	12 h, 500 °C
NaNbO ₃	Na ₂ CO ₃ , Nb ₂ O ₅	17 minutos 800 W	t>>> moliendas, 1250 °C
KNbO ₃	K ₂ CO ₃ , Nb ₂ O ₅	12 minutos 800 W	30 h, 1000 °C
BaTiO ₃	BaCO ₃ , TiO ₂	25 minutos 1000 W	t>>> moliendas, 1400 °C
PbTiO ₃	PbNO ₃ , TiO ₂	9 minutos 600 W	8 h, 360 °C

El último material, obtenido por esta vía, que se presenta con estructura perovskita es el $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), con grupo espacial $\text{Im}\bar{3}$, que ha atraído recientemente gran atención debido a su constante dieléctrica extremadamente alta.²⁹⁻³¹ Sus propiedades únicas lo hacen un material muy adecuado para aplicaciones en condensadores, así como para dispositivos microelectrónicos. Se ha publicado que, aparte de la reducción en cuanto a tiempo de procesado, cuando se sintetiza el CCTO por microondas los valores de la constante dieléctrica obtenidos para dicho material son más elevados que los obtenidos cuando se sintetiza por un tratamiento cerámico convencional.^{32,33}

Síntesis de espinelas: Son óxidos de fórmula ideal AB_2O_4 , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente, su estructura se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos con los iones situados en la posición A de la espinela ocupando 1/8 de las posiciones tetraédricas y los iones B en 1/2 de las posiciones octaédricas. Es bien conocido que las ferritas (AFe_2O_4), con estructura espinela, se utilizan en la fabricación de inductores, transformadores y otros dispositivos electrónicos. A. S. Vanetsev *y col*³⁴ analizan en su trabajo la síntesis de algunas ferritas (NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4) mediante radiación microondas, partiendo de nitratos como precursores, requiriendo un tiempo de síntesis de tan solo 10 minutos. También es posible sintetizar por esta ruta distintas manganitas, por ejemplo la manganita de níquel NiMn_2O_4 , material muy empleado en la industria para la fabricación de sensores de temperatura y que puede sintetizarse en 30 minutos de irradiación microondas a partir de los nitratos de los respectivos metales.³⁵ M. Harish Bhat *y col*³⁶ muestran en su trabajo la síntesis por microondas en estado sólido de LiMn_2O_4 , electrodo de baterías de litio, partiendo de Li_2CO_3 y MnO_2 y carbón activo, y de CuBi_2O_4 partiendo de los óxidos CuO y Bi_2O_3 , con tiempos de irradiación de 5 minutos aunque con la necesidad de una posterior calcinación a 450 °C.

Otros materiales: Se han sintetizado por microondas algunos materiales empleados como electrodos de baterías de litio como LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ³⁷ a través de óxidos, nitratos o carbonatos de los respectivos metales empleados como precursores.

II) Síntesis solvotermal asistida por microondas

En los años 90, el investigador Sridhar Komarneni de la universidad de Pensilvania comenzó a estudiar las diferencias de la síntesis hidrotermal cuando la combinaba con microondas³⁸ y desde entonces se ha explorado el mundo de la síntesis hidrotermal asistida por microondas en numerosos materiales de gran interés.

Hay que recordar que J. Muller estableció en 1977 bajo la denominación genérica de “Síntesis Hidrotermal” a todo proceso consistente en elevar la presión y la temperatura de una disolución acuosa a fin de aumentar así su capacidad de disolución y hacer reaccionar más rápida y cuantitativamente los componentes del sistema. En la síntesis hidrotermal asistida por microondas, además de los parámetros que hay que tener en cuenta por el empleo de las microondas y que ya se han ido comentando a lo largo de este trabajo, no hay que olvidar el papel fundamental que tienen el medio de reacción, el pH de la disolución, la temperatura y la presión, como en cualquier síntesis hidrotermal.

Este tipo de síntesis ha sido empleada con éxito en numerosos materiales, desde óxidos binarios, oxihidróxidos, óxidos ternarios, etcétera hasta estructuras más complejas como son las zeolitas u otros materiales mesoporosos. Además, es un eficaz método para controlar la síntesis de nanopartículas así como el tamaño de partícula de los materiales mediante la distinta cinética de los mecanismos de nucleación y crecimiento.

Síntesis de óxidos binarios y oxi-hidróxidos: Existe una gran variedad de óxidos binarios producidos por síntesis hidrotermal asistida por microondas, muchos de ellos de tamaño nanométrico: ZnO ,³⁹ CuO ,⁴⁰ PdO ,⁴¹ CoO ,⁴² MnO ,⁴² TiO_2 ,⁴³ CeO_2 ,⁴⁴ SnO_2 ,⁴⁵ HfO_2 ,⁴⁶ ZrO_2 ,³⁸ Nd_2O_3 ,⁴⁷ In_2O_3 ,⁴⁸ Tl_2O_3 ,⁴⁸ Fe_2O_3 ,³⁸ Fe_3O_4 ,⁴² Mn_3O_4 .⁴² El empleo de esta técnica además de reducir el tiempo de síntesis (minutos) aumenta el rendimiento del proceso y es totalmente reproducible.

También es posible la síntesis de oxi-hidróxidos: La bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) se ha sintetizado empleando un microondas Milestone Ethos One⁴⁹ con control de temperatura y presión. Este material, de tamaño nanométrico (~ 20 nm), se obtiene partiendo de isopropóxido de aluminio en agua destilada, tratando estos reactivos a 200 °C durante 30 minutos. La presión generada es la propia del disolvente a 200 °C (~ 19 bars) y la potencia se limita a 500 W.

En la Figura 14a se puede observar el patrón de difracción de la bohemita, las reflexiones obtenidas son muy anchas, típico de materiales nanométricos, algo que se confirma mediante microscopía de transmisión TEM y difracción de electrones SAED (Figura 14b).

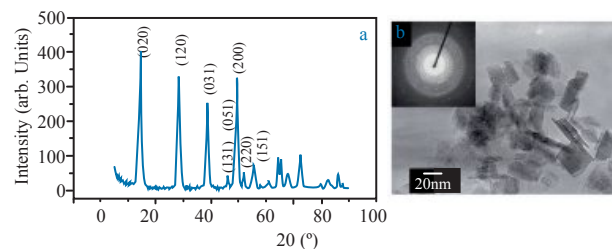


Figura 14. $\gamma\text{-AlOOH}$ (a) Difractograma de Rayos X y (b) Micrografía TEM. Las partículas obtenidas tienen forma de plaquetas. En el interior se muestra la difracción SAED observándose los anillos de Debye típicos de muestras policristalinas.

J. G. Parsons *y col* muestran en su trabajo la síntesis de nanopartículas de FeOOH ,⁵⁰ en este caso el microondas empleado es Perkin-Elmer Multiwave 2000 system y se estudia la síntesis en el intervalo de temperatura entre 100 y 250 °C, partiendo de cloruro de hierro como reactivo y empleando NaOH 1M como mineralizante.

Síntesis de perovskitas: El BiFeO_3 es un material de gran interés por sus propiedades multiferroicas (orden ferroeléctrico y magnético en la misma fase) a temperatura ambiente, lo que le confiere potenciales aplicaciones en el campo de la espintrónica y en dispositivos electrónicos. Este interesante material puede ser sintetizado –cristalino y puro– por microondas en menos de 5 minutos y sin necesidad de emplear reactivos de alta pureza.⁵¹ Se parte de la mezcla de nitrato de bismuto y de hierro en KOH 8M. Los reactivos se introducen en los autoclaves del microondas Milestone Ethos One y se establece un límite de presión de 15 bars

y una potencia de 500 W. Las muestras se caracterizan por difracción de rayos X mostrando todas las reflexiones características del BiFeO_3 (trigonal, R3c), tal y como se muestra en el refinamiento Rietveld de la Figura 15a. Los parámetros de red obtenidos son $a = 5,5799(1) \text{ \AA}$ y $c = 13,8692(4) \text{ \AA}$. Se ha realizado un detallado estudio microestructural del material mediante HRTEM (Figura 15b) confirmando la información obtenida por difracción de rayos X.

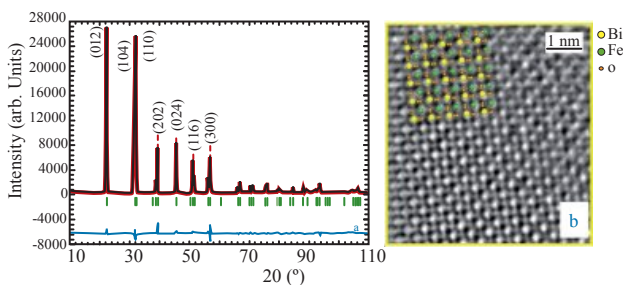


Figura 15. a) Refinamiento Rietveld de BiFeO_3 ; Patrones de difracción de rayos X observado-calculado. $\chi^2 = 3,1$ b) HRTEM (mejorada con software McTempas) superpuesta con el modelo atómico BiFeO_3 R3c.

Otra perovskita de gran interés tecnológico que se puede sintetizar por microondas-hidrotermal es el BaTiO_3 ,¹² partiendo de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y TiCl_4 , empleando KOH como mineralizante y calentando a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ en un microondas modelo MDS-2000 CEM.

Síntesis de zeolitas: La primera patente para la síntesis de una zeolita por microondas la realizó el equipo investigador de Mobil en 1988, quienes sintetizaron dos tipos de zeolitas denominadas NaA y ZSM-5.⁵² En la última década al menos una docena de estas estructuras de aluminosilicatos se han sintetizado combinando la síntesis hidrotermal con la síntesis por microondas. Los distintos estudios muestran que al emplear las microondas se incrementa la nucleación y el crecimiento en un orden de magnitud. En el artículo publicado por G. A. Tompsett y col,⁵³ se presenta un gran número de estas estructuras de aluminosilicatos y aluminofosfatos sintetizadas por microondas-hidrotermal: MFI, sodalita, NaY(FAU), LSX(FAU), Analcima, Na-P1 (Gis), Ti-ZSM-5(MFI), AIPO, SAPO, Cloverita, MgAPO-5, VAPSO-44, MnAPO-5, MCM-41, SBA-15, FDU-1, PSU-1, etcétera.

III) Síntesis sol-gel o combustión asistida por microondas

Sol-gel + Microondas: El método sol-gel es un proceso que se descubrió a finales del siglo XIX, aunque no se estudió de manera intensa hasta que, en 1931, Steven. S. Kistler consiguió demostrar que un gel contenía una red sólida y continua del mismo tamaño y forma que un gel húmedo. La aplicación de radiación microondas al gel obtenido se emplea para la síntesis de materiales utilizados como electrodos de batería de litio. En el artículo publicado por K. Suryakala y R. Venckatesh⁵⁴ se analiza la síntesis asistida de LiMn_2O_4 y $\text{LiNd}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ empleando ácido cítrico como agente complejante y acrilamida como agente gelificante. Por esta vía, combinando la síntesis por microondas con el sol-gel, también se pueden obtener materiales que actúen como cátodos para pilas de combustible de tipo SOFC, como el caso de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$.²²

Combustión + microondas: La reacción de combustión se puede realizar en estado sólido mezclando las cantidades adecuadas de nitratos metálicos y de combustible sólido (urea, glicina, sacarosa) en las cantidades adecuadas y aplicando la energía necesaria para el inicio de la reacción (ignición). Esto se puede hacer aportando dicha energía en forma de radiación de microondas. La alta velocidad del proceso junto con la producción de grandes cantidades de gas provoca que se obtengan partículas de sólidos de escala nanométrica. Como ejemplo de síntesis por esta vía combinada se puede obtener $\text{Ce}_{0,8}(\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_{1,90}$, material empleado como electrolito en las pilas de combustible de tipo SOFC⁵⁵ o MgAl_2O_4 , espina empleada como material refractario.⁵⁶

Conclusiones

El uso de las microondas como vía de síntesis en el campo de la Química del Estado Sólido está siendo cada vez más explorado. La interacción de la materia con la radiación microondas, y las diferencias existentes en el calentamiento microondas respecto al convencional, tal y como se ha detallado en el presente trabajo, permiten la síntesis de numerosos materiales en tiempos entre 10 y 1.000 veces inferiores a los necesarios cuando se realiza la síntesis a través del método convencional. La posibilidad de combinar las microondas con otros métodos como el hidrotermal, sol-gel o la combustión posibilita un mayor control en las propiedades de los materiales, así como en el tamaño de partícula, en muchos casos nanométrico.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Comunidad de Madrid (Materiyener S2009/PPQ-1626) y del Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT-2007-64006), y las valiosas contribuciones de la Dra. C. Parada (UCM), Dra. M. E. Villafuerte-Castrejón (UNAM-México), Dr. L Fuentes (CIMAV-México), Dr. D. Ávila (UCM), J. L. Conde Román (UCM) y de A. L. Martín Rodríguez.

Referencias

1. H. M Kingston, S. J. Haswell, *Microwave-enhanced Chemistry*, American Chemical Society Publication **1997**, pp. 3–20.
2. B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM publishing **2002**, pp. 11–27.
3. W. H. Sutton, *Ceram. Bull.* **1989**, 68, 376–386.
4. D. E. Clark, D. C. Folz, C. Folgar, M. Mahmoud, *Microwave Solutions for Ceramic Engineers*, The American Ceramics Society, Inc., Westerville, OH **2005**, pp. 5–30.
5. M. Gupta, W. W. Leong, *Microwaves and Metals*, John Wiley & sons (Asia) **2007**, 35–60.
6. D. M. P. Mingos, D. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1–47.
7. J. Zhao, W. Yan, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* **2011**, 8, 173–195.
8. K. J. Rao, B. Vaidyanathan, M. Ganduli, P. A. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 882–895.
9. R. K. Sahu, M. L. Rao, S. S. Manoharan, *Journal of Materials Science* **2001**, 36, 4099–4102.

10. P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225–9283.
11. S. Balaji, D. Mutharasu, N. S. Subramanian, K. Ramanathan, *Ionics* **2009**, *15*, 765–777.
12. S-F. Liu, I. R. Abothu, S. Komarneni, *Mater. Lett.* **1999**, *38*, 344–350.
13. S. Komarneni, H. Katsuki, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *9*, 1537–1543.
14. C. Parada, E. Morán, *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 2719–2725.
15. M. A. Herrero, J. M. Kreamsner, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 36–47.
16. R. Wroe, A. T. Rowley, *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 2019–2026.
17. A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164–178.
18. S. Chandrasekaran, T. Basak, S. Ramanathan *J. Mater. Proc. Technol.* **2011**, *211*, 482–487.
19. S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, A. E. Berkovich, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 5561–5563.
20. V. Biju, A. M. Khadar, *Mater. Sci. Eng.* **2001**, 304–306, 814–817.
21. M. T. Hutchings, E. J. Samuelsen, *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 3447–3461.
22. J. Prado-Gonjal, A. M. Arévalo-López, E. Morán, *Mat. Res. Bull* **2011**, *46*, 222–230.
23. M. Backhaus-Ricoult, *Solid State Sci* **2008**, *10*, 670–688.
24. Y. Choi, D. S. Mebane, M. C. Lin, M. Liu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1690–1699.
25. S. Petrovic, A. Terlecki-Baricevic, L. Karanovic, P. Kirilov-Stefanov, M. Zdujic, V. Dondur, D. Paneva, I. Mitov, V. Rakic. *Appl. Catal., B* **2008**, *79*, 186–198.
26. J. R. Sahu, C. R. Serrao, N. Ray, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 42–44.
27. C. R. Serrao, A. K. Kundu, S. B. Krupanidhi, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B.* **2005**, *72*, 220101–220104.
28. B. Vaidhyanathan, P. Raizada, K. J. Rao, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 2022–2025.
29. M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 323–325.
30. S-Y. Chung, I-D. Kim, S-J. Kang, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 774–778.
31. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, A. P. Ramirez, *Science* **2001**, *293*, 673–676.
32. H. Yu, H. Liu, D. Luo, M. Cao, *J. Mater. Proces. Tech.* **2008**, *208*, 145–148.
33. S. D. Hatagalung, M. I. M. Ibrahim, Z. A. Ahmad, *Ceram. Int.* **2008**, *34*, 939–942.
34. A. S. Vanetsev, V. K. Ivanov, Yu. D. Tret'yakov, *Dokl. Chem.* **2002**, *387*, 332–334.
35. A. Diez, R. Schmidt, A. E. Sagua, M. A. Frechero, E. Matesanz, C. Leon, E. Morán, *J. Eur. Cer. Soc.* **2010**, *30*, 2617–2624.
36. M. H. Bhat, B. P. Chakravarthy, P. A. Ramakrishnan, A. Levasseur, K. J. Rao, *Bull. Mater. Sci.* **2000**, *23*, 461–466.
37. E. C. Gonzalo, E. Morán, C. Parada, H. Ehrenberg, *Mat. Chem. Phys.* **2010**, *121*, 484–488.
38. S. Komarneni, R. Roy, Q. H. Li, *Mat. Res. Bull.* **1992**, *27*, 1393–1405.
39. J. F. Huang, C. K. Xia, L. Y. Cao and X. R. Zeng, *Mater. Sci. Eng., B.* **2008**, *150*, 187–193.
40. Y. Zhao, J. J. Zhu, J. M. Hong, N. S. Bian and H. Y. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4072–4080.
41. M. Wang, T. Huang, H. F. Liu, Y. X. Zhao, H. M. Liu and C. T. Sun, *Colloids Surf. A.* **2008**, 325, 21–25.
42. I. Bilecka, I. Djerdj and M. Niederberger, *Chem. Commun.* **2008**, 886–888.
43. S. Komarneni, R. K. Rajha, H. Katsuki *Mat. Chem. Phys.* **1999**, *61*, 50–54.
44. M. Godinho, C. Ribeiro, E. Longo and E. R. Leite, *Cryst., Growth Des.* **2008**, *8*, 384–386.
45. J. Jouhannaud, J. Rossignol and D. Stuerger, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1439–1444.
46. S. A. Eliziario, L. S. Cavalcante, J. C. Sczancoski, P. S. Pizani, J. A. Varela, J. W. M. Espinosa and E. Longo, *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 1371–1379.
47. M. Zawadzki, *J. Alloys Compd.* **2008**, *451*, 297–300.
48. C. R. Patra and A. Gedanken, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1060–1065.
49. a) L. Favretto, *Mol. Diversity* **2003**, *7*, 287–291; b) <http://www.milestonesrl.com/analytical/products-microwave-digestion-ethos-one.html>.
50. J. G. Parsons, C. Luna, C. E. Botez, J. Elizalde, J. L. Gardea-Torresdey, *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70*, 555–560.
51. J. Prado-Gonjal, M. E. Villafuerte-Castrejón, L. Fuentes, E. Morán, *Mat. Res. Bull* **2009**, *44*, 1734–1737.
52. B. Panzarella, G. A. Tompsett, K. Sigfrid Yngvesson, W. C. Conner, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 12657–12667.
53. G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, *Chem. Phys. Chem* **2006**, *7*, 296–319.
54. K. Suryakala, R. Venckatesh, *E-Journal of Chemistry* **2007**, *4*, 487–495.
55. Y-P. Fu, *Ceram. Int.* **2008**, *34*, 2051–2057.
56. I. Ganesh, R. Johnson, G. V. N. Rao, Y. R. Mahajan, S. S. Madavendra, B. M. Reddy, *Ceram. Int.* **2005**, *31*, 67–74.

