

Adela Eguizábal Alguacil

Desarrollo de membranas  
híbridas, densas y porosas, con  
materiales microporosos  
inorgánicos, para PEM de alta  
temperatura y aplicaciones  
catalíticas

Departamento  
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio  
Ambiente

Director/es  
Pina Iritia, María Pilar

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

DESARROLLO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS,  
DENSAS Y POROSAS, CON MATERIALES  
MICROPOROSOS INORGÁNICOS, PARA PEM DE  
ALTA TEMPERATURA Y APLICACIONES  
CATALÍTICAS

Autor

Adela Eguizábal Alguacil

Director/es

Pina Iritia, María Pilar

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2013





**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**



ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y

TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

**“Desarrollo de membranas híbridas,  
densas y porosas,  
con materiales microporosos inorgánicos,  
para PEM de alta temperatura y  
aplicaciones catalíticas”**

Memoria para optar al grado de Doctor por la  
Universidad de Zaragoza presentada por:

Dña. **Adela Eguizábal Alguacil**

Zaragoza, 2013





**Universidad  
Zaragoza**

**D<sup>a</sup>. María Pilar Pina Iritia**, Profesora Titular de Universidad, del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICA

Que la presente memoria titulada:

**“Desarrollo de membranas híbridas, densas y porosas, con materiales microporosos inorgánicos, para PEM de alta temperatura y aplicaciones catalíticas”**

en correspondencia con el proyecto de tesis aprobado el 28 de septiembre de 2012, se ha realizado bajo mi dirección en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente por **Dña. Adela Eguizábal Alguacil**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmo este certificado en Zaragoza a 15 de marzo de 2013

Fdo.: Dra. María Pilar Pina Iritia



## **ÍNDICE DEL CONTENIDO**





<b>RESUMEN Y OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
CONTEXTO Y RESUMEN .....	1
OBJETIVOS .....	4
ORGANIZACIÓN DE LA TESIS .....	5
<b>1. INTRODUCCIÓN GENERAL .....</b>	<b>9</b>
1.1. MOTIVACIÓN .....	9
1.2. PILAS DE COMBUSTIBLE .....	10
1.2.1. PEMFC.....	13
1.2.1.1. PEM de baja temperatura.....	14
1.2.1.2. Necesidad de pilas de combustible de alta temperatura .....	14
1.2.1.3. Desafíos de las pilas de combustible de electrolito polimérico de alta temperatura.....	15
1.3. TEORÍAS SOBRE EL TRANSPORTE PROTÓNICO.....	16
1.3.1. <i>Mecanismo vehículo</i> .....	18
1.3.1.1. Efectos protónicos en agua.....	19
1.3.2. <i>Mecanismo de Grotthus</i> .....	20
1.3.3. <i>Conductividad protónica de materiales nanoestructurados</i> .....	21
1.3.4. <i>Fenómenos de transporte protónico en membranas híbridas poliméricas</i> .....	23
1.4. MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA HTPEMFCs .....	23
1.4.1. <i>Estrategias para operar a altas temperaturas</i> .....	23
1.4.2. <i>Membranas de polibencimidazol dopadas con ácido</i> .....	25
1.4.3. <i>Síntesis del polímero</i> .....	26
1.4.4. <i>Fabricación de la membrana de PBI</i> .....	26
1.4.5. <i>Conductividad de las membranas de PBI impregnadas con ácidos</i> .....	27
1.4.6. <i>Mejoras de la membrana basada en PBI</i> .....	28
1.5. MATERIALES MICROPOROSOS: ZEOLITAS Y ZEOTIPOS.....	28
1.5.1. <i>Antecedentes</i> .....	28
1.5.2. <i>Generalidades de las zeolitas</i> .....	29
1.5.3. <i>Estructura</i> .....	30
1.5.4. <i>Síntesis de zeolitas</i> .....	31
1.5.5. <i>Modificación de las zeolitas y aplicaciones</i> .....	34
1.5.5.1. Encapsulación de líquidos iónicos.....	35
1.5.5.2. Funcionalización de zeolitas .....	36
1.5.5.3. Activación catalítica de zeolitas .....	40
1.5.6. <i>Selección de zeolitas y zeotipos</i> .....	41
1.5.6.1. Mordenita .....	41
1.5.6.2. ETS-10 .....	41
1.5.6.3. BEA.....	42
1.5.6.4. FAU .....	43
1.6. ESTADO DEL ARTE DE MEMBRANAS HÍBRIDAS Y POROSAS DE PBI.....	43
1.6.1. <i>Membranas híbridas basadas en polibencimidazol</i> .....	44
1.6.1.1. Fillers inorgánicos .....	44
1.6.1.2. Sólidos inorgánicos conductores .....	45
1.6.1.3. Nanotubos de carbono .....	46
1.6.2. <i>Membranas porosas basadas en polibenzimidazol</i> .....	46
1.7. OTRAS APLICACIONES DEL PBI .....	47
<b>2. MATERIALES SINTETIZADOS Y SISTEMAS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>51</b>
2.1. PREPARACIÓN DE MATERIALES INORGÁNICOS: ZEOLITAS Y ZEOTIPOS .....	51
2.1.1. <i>Síntesis</i> .....	51
2.1.1.1. Preparación del gel .....	51

2.1.1.2.	Síntesis hidrotermal .....	53
2.1.1.3.	Filtrado, lavado y secado .....	53
2.1.1.4.	Calcinación .....	54
2.2.	TRATAMIENTOS EN MATERIALES INORGÁNICOS .....	54
2.2.1.	<i>Intercambios del catión de compensación</i> .....	54
2.2.2.	<i>Enriquecimiento de M (M: Ti, Al)</i> .....	56
2.2.2.1.	Método 1: Enriquecimiento en solución .....	56
2.2.2.2.	Método 2: Enriquecimiento por recristalización .....	56
2.2.3.	<i>Funcionalización de materiales inorgánicos</i> .....	56
2.2.3.1.	Materiales y productos químicos .....	58
2.2.3.2.	Protocolo del método de grafting .....	59
2.2.3.3.	Protocolo del método de filming .....	60
2.2.4.	<i>Encapsulación de líquidos iónicos en materiales porosos</i> .....	62
2.2.4.1.	Método 1 .....	62
2.2.4.2.	Método 2 .....	62
2.2.5.	<i>Activación catalítica de zeolitas</i> .....	63
2.2.5.1.	Optimización del procedimiento de síntesis .....	67
2.3.	SISTEMAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y DE PERMEACIÓN .....	70
2.3.1.	<i>Permeación de metanol e H<sub>2</sub></i> .....	70
2.3.1.1.	Diseño de la celda de permeabilidad .....	70
2.3.1.2.	Planta experimental para el metanol .....	71
2.3.1.3.	Planta experimental para el H <sub>2</sub> .....	73
2.3.2.	<i>Conductividad protónica</i> .....	74
2.3.2.1.	Diseño de la celda de conductividad .....	75
2.3.2.2.	Variación de la temperatura y humedad .....	77
2.3.2.3.	Medidas de conductividad en función de la temperatura .....	78
2.3.3.	<i>Caracterización electroquímica</i> .....	80
2.3.3.1.	Limpieza del material y preparación de la muestra .....	80
2.3.3.2.	Dispositivos y configuraciones utilizadas .....	81
2.3.3.3.	Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad catalítica. ....	82
2.3.4.	<i>Ensayos en pila de combustible</i> .....	86
2.3.4.1.	Ensamblado de la MEA .....	86
2.3.4.2.	Banco de ensayos de MEA en H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .....	87
<b>3.</b>	<b>MEMBRANAS POLIMÉRICAS Y CONDUCTORES PROTÓNICOS .....</b>	<b>93</b>
3.1.	INTRODUCCIÓN .....	93
3.2.	MEMBRANAS POLIMÉRICAS .....	93
3.2.1.	<i>Polibencimidazol</i> .....	93
3.2.1.1.	Preparación de la disolución de PBI al 5%wt .....	95
3.2.1.2.	Preparación de diferentes configuraciones de membranas .....	95
3.2.1.3.	Dopado con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> de las membranas .....	101
3.2.2.	<i>Caracterización básica de las membranas preparadas</i> .....	102
3.2.2.1.	Caracterización morfológica de las membranas con poro aleatorio .....	104
3.2.2.2.	Caracterización morfológica de las membranas de poro recto .....	107
3.2.3.	<i>Advent</i> .....	108
3.2.3.1.	Preparación de la suspensión de polímero .....	108
3.2.3.2.	Preparación de las membranas: proceso de casting .....	109
3.2.3.3.	Proceso de dopado .....	109
3.2.4.	<i>SU8</i> .....	110
3.2.4.1.	Caracterización de la SU8 .....	111
3.3.	MATERIALES CONDUCTORES .....	112
3.3.1.	<i>Ácido fosfórico</i> .....	112
3.3.2.	<i>Líquidos iónicos</i> .....	112

3.3.2.1.	Caracterización básica de los líquidos iónicos .....	113
3.3.2.2.	Caracterización del H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> y sus mezclas con Li3 .....	115
<b>4.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES INORGÁNICOS.....</b>	<b>119</b>
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA SÍNTESIS.....	119
4.1.1.	<i>Rendimientos de las síntesis</i> .....	119
4.1.2.	<i>Análisis XRD</i> .....	119
4.1.3.	<i>Análisis FTIR</i> .....	120
4.1.4.	<i>Análisis termogravimétrico</i> .....	121
4.1.5.	<i>Adsorción de nitrógeno</i> .....	122
4.1.6.	<i>Análisis SEM y SEM-EDX</i> .....	122
4.1.7.	<i>Conductividad protónica</i> .....	125
4.1.8.	<i>Conclusiones de las síntesis</i> .....	126
4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS INTERCAMBIOS DEL CATION DE COMPENSACIÓN .....	126
4.2.1.	<i>Intercambios en zeolita BEA</i> .....	127
4.2.2.	<i>Intercambios en zeolita Na-MOR</i> .....	130
4.2.3.	<i>Comparación entre los intercambio de Na-MOR y NH<sub>4</sub>-BEA</i> .....	132
4.2.4.	<i>Conclusiones de los intercambios catiónicos</i> .....	133
4.3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS ENRIQUECIMIENTOS DE TI Y AL .....	133
4.3.1.	<i>Enriquecimiento de titanio en ETS-10</i> .....	133
4.3.2.	<i>Enriquecimiento de aluminio en Na-MOR</i> .....	134
4.3.1.	<i>Conclusiones de los enriquecimientos metálicos</i> .....	136
4.4.	CARACTERIZACIÓN DE LA FUNCIONALIZACIÓN.....	136
4.4.1.	<i>Análisis FTIR y TGA</i> .....	136
4.4.2.	<i>Análisis XPS</i> .....	141
4.4.3.	<i>Conductividad iónica</i> .....	141
4.4.4.	<i>Conclusiones de la funcionalización</i> .....	143
4.5.	CARACTERIZACIÓN DE LA ENCAPSULACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN ZEOLITA DE PORO GRANDE.....	144
4.5.1.	<i>Análisis FTIR</i> .....	145
4.5.2.	<i>Análisis termogravimétrico</i> .....	145
4.5.3.	<i>Conductividad</i> .....	146
4.5.4.	<i>Conclusiones de la encapsulación de Lis en zeolitas</i> .....	150
4.6.	CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVACIÓN CATALÍTICA DE ZEOLITAS .....	151
4.6.1.	<i>Resultados de la funcionalización</i> .....	152
4.6.2.	<i>Resultados de la activación catalítica de zeolitas</i> .....	155
4.6.2.1.	<i>Oxidación de monóxido de carbono</i> .....	165
4.6.2.2.	<i>Oxidación Metanol</i> .....	168
4.6.2.3.	<i>Cronoamperometría</i> .....	174
4.6.1.	<i>Conclusiones de la activación catalítica de zeolitas</i> .....	174
<b>5.</b>	<b>MEMBRANAS DENSAS HÍBRIDAS.....</b>	<b>179</b>
5.1.	MEMBRANAS HÍBRIDAS DENSAS CON ZEOLITA FUNCIONALIZADA .....	180
5.1.1.	<i>Caracterización de membranas híbridas basadas en PBI usando como filler ETS-10 y Na-MOR funcionalizadas</i> .....	181
5.1.1.1.	<i>Estudio del tamaño de cristal</i> .....	181
5.1.1.2.	<i>Estudio del procedimiento de dopado</i> .....	182
5.1.1.3.	<i>Estudio del tipo de funcionalización y de la carga inorgánica</i> .....	183
5.1.1.4.	<i>Morfología</i> .....	190
5.1.1.5.	<i>Análisis FTIR</i> .....	192
5.1.1.6.	<i>Permeabilidad a vapores de metanol e H<sub>2</sub></i> .....	193

5.1.2.	<i>Caracterización de membranas híbridas basadas en Advent usando como filler Na-MOR y ETS-10 funcionalizadas con grupos fenil-sulfónicos</i> .....	195
5.2.	MEMBRANAS HÍBRIDAS DENSAS CON ZEOLITA CON LÍQUIDO IÓNICO ENCAPSULADO.....	196
5.2.1.	<i>Caracterización de membranas híbridas basadas en PBI usando como filler zeolita con líquido iónico encapsulado</i> .....	198
5.2.1.1.	Efecto de la carga de filler .....	199
5.2.1.2.	Conductividad y mecanismo propuesto del sistema LI3/NaY+PBI .....	204
5.2.1.3.	Permeabilidad de hidrógeno y selectividad de transporte.....	207
5.2.1.4.	Ensayos en monocelda de H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> en condiciones anhidras. ....	208
5.3.	CONCLUSIONES .....	210
<b>6.</b>	<b>MEMBRANAS POROSAS .....</b>	<b>215</b>
6.1.	MEMBRANAS POROSAS CON H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> COMO CONDUCTOR .....	215
6.1.1.	<i>Membranas con poro aleatorio y poro aleatorio híbridas</i> .....	215
6.1.1.1.	Conductividad protónica .....	215
6.1.1.2.	Medidas de permeabilidad de metanol .....	226
6.1.2.	<i>Membranas con poro recto</i> .....	227
6.1.2.1.	Capturas de dopado .....	227
6.1.2.2.	Conductividad a través de las principales membranas .....	229
6.2.	MEMBRANAS CON LI COMO CONDUCTOR.....	231
6.2.1.	<i>Optimización del proceso de encapsulación</i> .....	232
6.2.2.	<i>Membranas de poro aleatorio con LI como conductor</i> .....	235
6.2.3.	<i>Membranas de poro recto con LI como conductor</i> .....	236
6.3.	MEMBRANAS CON MEZCLAS DE H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -LI3 COMO CONDUCTOR.....	238
6.4.	CONCLUSIONES .....	241
<b>7.</b>	<b>GENERACIÓN DE MICROSISTEMAS POLIMÉRICOS .....</b>	<b>245</b>
7.1.	INTRODUCCIÓN .....	245
7.2.	MODIFICACIÓN SUPERFICIAL Y FORMACIÓN DE CAPAS ZEOLÍTICAS SOBRE SOPORTES POLIMÉRICOS.....	246
7.2.1.	<i>Introducción</i> .....	246
7.2.1.1.	Soportes poliméricos.....	248
7.2.1.2.	Técnicas de preparación de capas zeolíticas en soportes poliméricos.....	248
7.2.2.	<i>Experimentos llevados a cabo con el PBI</i> .....	252
7.2.2.1.	Enlace a través de la amina .....	253
7.2.2.2.	Enlace por amida.....	253
7.2.2.3.	Enlace hidroxí amina .....	254
7.2.3.	<i>Experimentos llevados a cabo con la SU8</i> .....	256
7.2.3.1.	Modificación superficial de la SU8 .....	256
7.2.3.2.	Anclajes entre la superficie de la SU8 y las zeolitas/zeotipos .....	262
7.2.4.	<i>Conclusiones sobre modificación superficial y formación de capas zeolíticas</i> .....	268
7.3.	MICROSISTEMAS POLIMÉRICOS.....	269
7.3.1.	<i>MEA catalítica integrada en PBI</i> .....	269
7.3.1.1.	Propuestas de preparación de MEA catalítica integrada .....	270
7.3.1.2.	Análisis de la actividad hacia la reducción de oxígeno en semicelda .....	278
7.3.1.3.	Conclusiones sobre la MEA integrada .....	282
7.3.2.	<i>Microrreactor polimérico para la combustión de COVs</i> .....	282
7.3.2.1.	Introducción .....	282
7.3.2.2.	Descripción de la planta de combustión de COVs.....	283
7.3.2.3.	Ensayos de actividad catalítica en lecho fijo .....	284
7.3.2.4.	Reacciones en micromonolito.....	288
7.3.2.5.	Propuesta de microrreactor polimérico .....	295
7.3.2.6.	Conclusiones de la preparación del microrreactor polimérico.....	297

<b>8. CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>301</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>305</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>323</b>
ANEXO I: TABLA DE ASIGNACIÓN DE PICOS DE FTIR .....	323
ANEXO II: OTROS RESULTADOS DE LA FUNCIONALIZACIÓN .....	327
<i>Análisis FTIR para la Na/K ETS-10 funcionalizada.....</i>	<i>327</i>
<i>Análisis FTIR para la Na-MOR funcionalizada.....</i>	<i>331</i>
<i>Análisis termogravimétrico.....</i>	<i>335</i>
Análisis de TGA para K/Na ETS-10 .....	335
Análisis termogravimétrico para Na MOR.....	339
ANEXO III: OTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	343
<i>Microscopía .....</i>	<i>343</i>
Microscopía óptica .....	343
Microscopía electrónica de barrido (SEM, “Scanning Electron Microscopy”) .....	343
Microscopía electrónica de transmisión (TEM, “Transmisión Electron Microscopy”).....	343
<i>Cristalografía .....</i>	<i>344</i>
Difracción de rayos X (XRD, “X-Ray Diffraction”) .....	344
<i>Análisis térmico.....</i>	<i>344</i>
Análisis Termogravimétrico (TGA, “Thermogravimetric Analysis”) .....	344
Calorimetría diferencial de barrido (DSC, “Differential Scanning Calorimetry”) .....	344
<i>Propiedades texturales .....</i>	<i>345</i>
Superficie de adsorción de nitrógeno (BET) .....	345
Ángulo de contacto .....	345
<i>Espectroscopía .....</i>	<i>346</i>
Espectroscopía Infrarroja (IR, “Infrared Spectroscopy”) .....	346
Espectroscopía fotoelectrónica emitidos por rayos X (XPS, “X-Ray Photonelectron Spectroscopy”) ..	347
Espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX, “Energy Dispersión X-Ray Spectroscopy”) .....	347
Espectroscopía de Absorción Atómica (AA, “Atomic Absrtion”) .....	347



# RESUMEN Y OBJETIVOS

CONTEXTO Y RESUMEN  
OBJETIVOS  
ORGANIZACIÓN DE LA TESIS





## Resumen y objetivos

### Contexto y resumen

---

La presente tesis doctoral titulada “Desarrollo de membranas híbridas, densas y porosas, con materiales microporosos inorgánicos, para PEM de alta temperatura y aplicaciones catalíticas” se ha desarrollado dentro de departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la *Universidad de Zaragoza*. En estas dos entidades se ha trabajado dentro del grupo *Nanostructured Film and Particles (NFP)* en la línea de microsistemas basados en materiales nanoestructurados.

El NFP fue creado en 2007 por investigadores de diferentes áreas con el objetivo de concentrar esfuerzos en el desarrollo y aplicación de materiales nanoestructurados, haciendo un énfasis especial en nanopartículas, interfases microporosas y sistemas híbridos. Las principales líneas del grupo son: (i) nanocomposites basados en polímeros, (ii) desarrollo de sistemas basados en materiales nanoestructurados, (iii) microreactores estructurados, (iv) sistemas de liberación controlada de fármacos, (v) nanopartículas y (vi) nanoseguridad.

Más concretamente, esta tesis comenzó dentro del proyecto europeo del séptimo programa marco denominado ZEOCELL [1], del cual fue coordinador el INA. El proyecto llamado “*Nanostructured electrolyte membranes based on polymer/ionic liquid/ zeolites composites for high temperature fuel cell*” se encuadraba dentro de la temática de energía y en la investigación de materiales y procesos para las pilas de combustibles de electrolito polimérico. Esto permitió desarrollar los objetivos y definir las estrategias seguidas en la tesis para lograr esos objetivos.

El mercado energético en la actualidad demanda fuentes de energía fiables, de bajo coste, y con bajo impacto ambiental. El desarrollo de sistemas de conversión de energía más eficientes, viables económicamente y no contaminantes es una necesidad cada vez más acuciante y, también, uno de los grandes retos tecnológicos a los que se enfrenta la humanidad en el siglo XXI. Las pilas de combustible producen más energía con menor cantidad de combustible que los motores térmicos convencionales. En este contexto, se prevé que los sistemas de pilas de combustible jueguen un papel decisivo y contribuyan de forma efectiva a satisfacer la necesidad urgente de nuevos sistemas de conversión de energía. Por ello, se ha dedicado un importante esfuerzo investigador al campo de las pilas de combustible que se centra fundamentalmente, en la fabricación a un menor coste y en la disminución de tamaño y peso para su uso en aplicaciones portátiles y de transporte. El gran interés y espectacular crecimiento que han experimentado en las tres últimas décadas las actividades de investigación e industriales encaminadas al desarrollo y comercialización de sistemas de pilas de combustible son el resultado de las múltiples ventajas que estos sistemas presentan frente a las fuentes de energía en uso hoy en día.

Por ello, las pilas de combustible de intercambio de protones se encuentran en una situación muy favorable para ser introducidas en el mercado en un futuro muy próximo de acuerdo al mapa de carreteras establecido por la Plataforma Europea del Hidrógeno y Pilas de Combustible [2] para cumplir con los objetivos del 2050 de reducción de gases de efecto invernadero en un 20 %, aumentar el consumo de energías renovables en un 20 % y mejorar la

---

eficiencia energética en un 20 % marcados en la Agenda Estratégica Europea en Política Energética [3]. En particular, se prevee para el 2015 la instalación de más de 1 GW de potencia mediante PEMFC, SOFC y MCFC para aplicaciones de generación de potencia y generación combinada de potencia y calor para uso residencial e industrial; con especial énfasis en aplicaciones de PEM para viviendas y edificios mayores (colegios, hospitales...) También se contempla la producción de cerca de 20.000 unidades para el 2012 de este tipo de pilas para aplicaciones portátiles y microsistemas.

Las principales barreras a superar para la implantación masiva de PEMFCs en el mercado de generación de electricidad son el alto coste de los materiales necesarios para una operación eficiente, fiable, duradera y competitiva. En concreto, el coste tanto del material como del proceso de fabricación, debe ser inferior al correspondiente a las membranas poliméricas actuales (1400 €/m<sup>2</sup> [4]). Además, la conductividad iónica debe ser mejorada y no debe disminuir en exceso con la temperatura. Como electrolito polimérico en pilas de combustible de metanol directo se utilizan normalmente membranas basadas en ácido perfluorosulfónico (PFSA) como son las de Nafion® (DuPont), DOW (Dow Chemical) y Flemion (Asahi Glass). Además de su elevado precio, los inconvenientes principales para su uso son la deformación de la membrana debido a la deshidratación y la difusión del metanol a través de la membrana, lo que conlleva a una pérdida de la eficacia farádica de un 20 % en condiciones prácticas de operación de la pila ya que se produce una depolarización del cátodo por el paso de ese metanol. Así pues, las membranas de PFSA disminuyen su conductividad iónica 10 veces al elevar la temperatura de 60 a 80 °C [5]. Debido a que deben permanecer hidratadas para mantener la conductividad iónica, la operación en la pila no puede realizarse a temperaturas por encima del punto de ebullición del agua. De esta forma, algunos autores proponen un aumento de la temperatura de operación pero utilizando vapor presurizado para alcanzar temperaturas de hasta 120 °C a expensas de una drástica disminución de la vida útil de la membrana.

Sin embargo, para dar un salto cualitativo en el uso de esta tecnología, es primordial el desarrollo de nuevos materiales capaces de trabajar a temperaturas superiores a 100 °C en una PEMFC de alta temperatura [6]. De esta forma, es posible aumentar notablemente el rendimiento eléctrico del sistema al aumentar la cinética de las reacciones redox (posibilitando la reducción de la carga catalítica) y mejorar la transferencia de materia en la interfase electrodo-electrolito al trabajar en ausencia de agua líquida. Además, se simplifica la gestión del agua en la pila, se evita la necesidad de humidificar los gases y se facilita un aprovechamiento eficiente del calor generado. Otra característica diferenciadora con respecto a las PEMFCs convencionales es la versatilidad de los combustibles permitidos en cuanto a naturaleza y pureza facilitando la integración a vías renovables ya que la desactivación del ánodo por CO se reduce notoriamente con la temperatura de reacción y se mejora la utilización del electrocatalizador.

Si bien la investigación en membranas de alta temperatura es responsable del 90 % de los trabajos publicados en este campo, el estado de desarrollo actual de membranas para operar a alta temperatura, presión atmosférica y bajos niveles de humidificación es poco satisfactorio. Las estrategias utilizadas son muy diversas, destacando las membranas alternativas basadas en polímeros PFSA reforzados [7], en polímeros aromáticos sulfonados (SPEEK), en polímeros ácido-base [8] y en materiales compuestos orgánicos e inorgánicos. En particular, la modificación de polímeros conductores tipo PFSA y SPEEK con cargas inorgánicas del tipo óxidos de silicio, titanio

y zirconio, así como zeolitas; todos ellos materiales altamente hidrofílicos y embebidas en matrices poliméricas ha sido ampliamente estudiada [9], [10], [11], [12], [13], [14]. Dichas membranas presentan una mejora en la conductividad iónica y en el mantenimiento de la humedad de la membrana junto con la posibilidad de incrementar la temperatura de operación dando los materiales inorgánicos resistencia térmica a la membrana [15].

El empleo de membranas poliméricas ácido-base basadas en Polibenzimidazol (PBI) es una de las estrategias más investigadas para cumplir con los requisitos exigidos tal y como se pone de manifiesto en una revisión recientemente publicada [16]. De hecho existen MEAs, comercializadas actualmente por BASF [17], anteriormente era la compañía PEMEAS GmbH, basadas en este polímero (Celtec-1100) dopado con ácido fosfórico para las que el fabricante garantiza una vida media superior a 14.000 h a 160 °C con H<sub>2</sub> y aire a presión atmosférico cuyo coste es relativamente bajo (150-220 €/Kg), que presenta una excelente estabilidad en entornos reductores y oxidantes y una temperatura de transición vítrea en torno a los 425-435 °C. Al tratarse de un polímero básico ( $pK_a \approx 6.0$ ) capta ácidos con facilidad, lo que ayuda a su estabilización [18]. En general se ha llegado a la conclusión que el PBI necesita un aditivo que se comporte como ácido para poder conducir, y el ácido fosfórico y sus derivados han presentado mejores resultados respecto a conductividad protónica [19].

En esta línea, los nuevos avances se están centrado en la preparación de membranas de PBI dopado que incorporan sólidos ácidos inorgánicos [20] o líquidos iónicos [21] para mejorar la durabilidad a temperaturas elevadas manteniendo la conductividad elevada.

En referencia a los materiales inorgánicos se prepararon zeolitas y zeotipos de poro pequeño como la Na-MOR y la ETS-10 y zeolitas de poro grande como la zeolita NaY y Beta. Las zeolitas y zeotipos son materiales microporosos con propiedades especiales como la hidrofiliidad, tamiz molecular, alta estabilidad química y térmica, elevada superficie específica o propiedades de adsorción o catalíticas. Estos materiales han sido tratados con fin de mejorar algún tipo de propiedad como el aumento de su conductividad intrínseca o incrementar la afinidad por los polímeros aquí utilizados o han sido activadas catalíticamente. Estos materiales inorgánicos han sido incluidos en membranas de PBI y principalmente testeados para optimizar su uso en PEMFC. Las membranas preparadas en esta tesis han sido de dos tipos, densas y porosas, con objetivos y estrategias diferentes en cada una de ellas.

Las membranas densas han sido modificadas por la inclusión de los materiales inorgánicos mejorados. De esta forma ha sido posible la mejora de ciertas propiedades que posibilita su uso como membranas electrolíticas. Además se han desarrollado membranas integradas que autosoportan el catalizador de forma que se puede evitar el uso de ciertos componentes de la pila haciendo más barato el conjunto total y facilitando el ensamblaje de la membrana.

Las membranas porosas llevadas a cabo fueron preparadas con diversos tipos de poro y porosidad. El objeto de hacer las membranas de PBI porosas es que puedan albergar mayor cantidad de líquido conductor que una membrana densa y de este modo promocionar la conductividad a valores más elevados para mejorar el rendimiento en pila. Durante el desarrollo de este tipo de membranas se vio que gracias a las gratas propiedades del PBI, este se puede aplicar en otro tipo de dispositivos diferentes a las pilas de combustible. De hecho, la nueva línea

---

de aplicación de este polímero es su uso como microrreactor a altas temperaturas, pues es bien conocida su estabilidad térmica. Este material puede hacer de soporte de ciertos materiales catalíticos y aportar a los microrreactores propiedades típicas de polímeros como flexibilidad, facilidad de manejo y abaratamiento de costes, a diferencia de los materiales rígidos y quebradizos que habitualmente se usan, como cerámicas u obleas de silicio.

Por otro lado, también se hizo hincapié en la modificación de la química superficial y en la generación de capas zeolíticas sobre el material SU8. Este polímero permite crear microdispositivos para diversos fines como fluidodinámica, dispositivos biológicos o microrreacción, además de ser un material requerido para la formación del microrreactor para la combustión de COVs.

Por último señalar que la realización de esta tesis doctoral ha sido financiada principalmente por el proyecto ZEOCELL. Además de las numerosas colaboraciones con centros como CIDETEC, la Universidad de Twente, FIAT-CRF, it4ip, icb o LITEC.

## **Objetivos**

---

En este trabajo se plantean varios objetivos, todos ellos bajo el denominador común del uso de membranas poliméricas para su uso en pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) de alta temperatura y aplicaciones catalíticas. Se han realizado estudios básicos sobre la modificación del polímero PBI mediante la inclusión de materiales inorgánicos, así como su porosificación. Además, se han establecido las directrices para la preparación de MEAs integradas (membrane-electrode-assembly, corazón de la pila de combustible) incorporando recubrimientos zeolíticos con actividad electrocatalítica y para la generación de microsistemas basados en sustratos poliméricos microestructurados y zeolitas.

El plan de trabajo seguido en esta tesis se presenta en la Fig. 1. En ella se encuentran los objetivos y las interacciones entre cada uno de ellos, lo cual se resume en las siguientes líneas:

1. Síntesis y caracterización de zeolitas y zeotipos. Se prepararon materiales como ETS-10, Na-MOR, NaY o BEA. Estas sustancias inorgánicas fueron elegidas por sus propiedades en función del objetivo final. La ETS-10 y la Na-MOR son zeolitas de poro pequeño y de una morfología adecuada para su inclusión en matrices poliméricas, además de la posibilidad de funcionalización que presentan y la posibilidad de hacer capas zeolíticas. La NaY y la BEA son zeolitas de poro grande por lo que pueden albergar sustancias en su interior. Por último, la ETS-10 y la NaY fueron elegidas para su activación con metales nobles, la ETS-10 por la facilidad de funcionalización y la NaY por tener sitios activos en su propia estructura.

2. Modificación de las propiedades de las zeolitas. Se llevaron a cabo tratamientos como el intercambio iónico o el enriquecimientos en metal de la estructura zeolítica. Pero los tratamientos más relevantes y novedosos son la encapsulación de líquidos iónicos en los poros de las zeolitas preparadas, la funcionalización de la superficie para modificar la afinidad a ciertas sustancia y la activación catalítica para preparar electrodos de pilas de combustible y poder usarlas en microrreactores.

3. Síntesis y caracterización de materiales inorgánicos. A partir de polímeros comerciales se desarrollaron membranas densas y porosas (con poro aleatorio o recto) de polímeros como el PBI, Advent TPS® y SU8.

4. Desarrollo de membranas densas híbridas a partir de PBI y Advent TSP®, usando fillers funcionalizados o con líquido iónico encapsulado, para su uso en PEMFC. En la caracterización se hizo especial interés en las propiedades de conducción.

5. Desarrollo de membranas porosas y porosas híbridas y embebidas en líquidos iónicos o conductores. Se desarrollaron técnicas para la generación de poros de diversas formas, así como el procedimiento óptimo de encapsulación de los materiales conductores.

6. Desarrollo de capas zeolíticas sobre PBI y SU8, con el objetivo de poder generar dispositivos que combinen de forma sinérgica las propiedades de ambos materiales.

7. Microsistemas. Se plantearon dos microsistemas: MEA integrada y microrreactor polimérico, con la combinación de los resultados previos de la caracterización de las membranas y materiales de los capítulos anteriores.

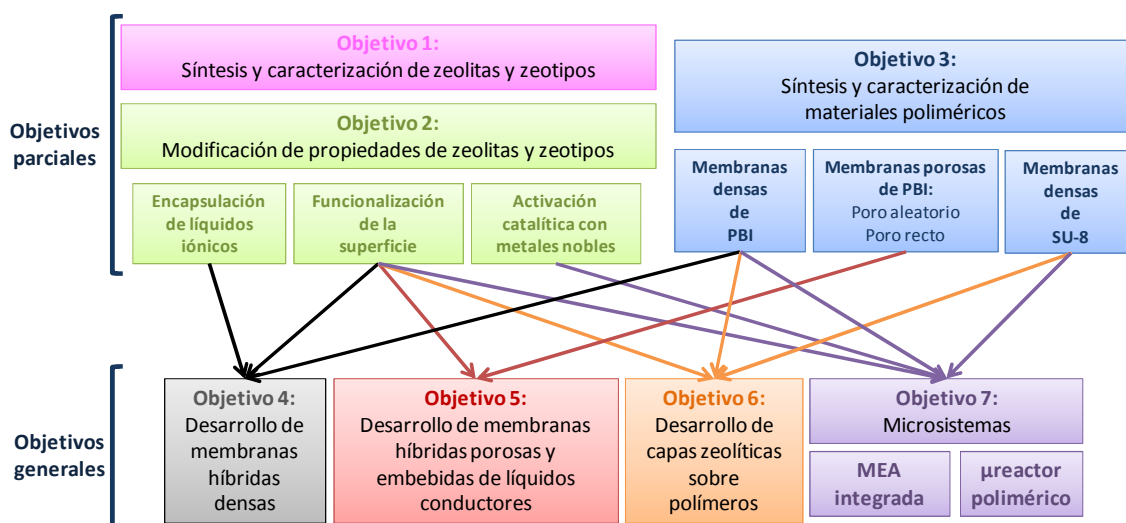


Fig. 1: Esquema general de los objetivos de la tesis doctoral

## Organización de la tesis

Además de este capítulo *Resumen y Objetivos* la memoria consta de ocho capítulos más la bibliografía.

El capítulo 1, *Introducción*, proporciona una extensa revisión bibliográfica del estado del arte de las membranas de pilas de combustible, así como de la parte de microsistemas más novedosa.

El capítulo 2, *Materiales y Sistemas Experimentales*, muestra los procedimientos y protocolos seguidos en síntesis de materiales inorgánicos, así como de preparación general de las membranas. También se comentan las principales técnicas de caracterización utilizadas.

---

El capítulo 3 describe los procedimientos de preparación de las membranas poliméricas y la caracterización básica tanto de polímeros como de líquidos iónicos conductores utilizados en esta tesis.

En el capítulo 4, se describen y comentan los resultados de la caracterización de la síntesis y tratamientos de los materiales inorgánicos.

El capítulo 5 y 6 propiedades de las membranas densas híbridas y de las membranas porosas activadas con diferentes conductores iónicos, respectivamente.

El capítulo 7 muestra las posibilidades y resultados de la generación de capas zeolíticas sobre soportes poliméricos, así como los resultados previos de los microsistemas planteados.

Por último, el capítulo 8 muestra las conclusiones generales de esta tesis doctoral.



# Capítulo 1:

## INTRODUCCIÓN GENERAL

### 1.1. MOTIVACIÓN

### 1.2. PILAS DE COMBUSTIBLE

#### 1.2.1. PEMFC

- 1.2.1.1. PEM de baja temperatura
- 1.2.1.2. Necesidad de pilas de combustible de alta temperatura
- 1.2.1.3. Desafíos de las pilas de combustible de electrolito polimérico de alta temperatura

### 1.3. TEORÍAS SOBRE EL TRANSPORTE PROTÓNICO

#### 1.3.1. Mecanismo vehículo

- 1.3.1.1. Efectos protónicos en agua
- 1.3.2. Mecanismo de Grotthus
- 1.3.3. Conductividad protónica de materiales nanoestructurados
- 1.3.4. Fenómenos de transporte protónico en membranas híbridas poliméricas

### 1.4. MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA HTPMFCS

- 1.4.1. Estrategias para operar a altas temperaturas
- 1.4.2. Membranas de polibencimidazol dopadas con ácido
- 1.4.3. Síntesis del polímero
- 1.4.4. Fabricación de la membrana de PBI
- 1.4.5. Conductividad de las membranas de PBI impregnadas con ácidos
- 1.4.6. Mejoras de la membrana basada en PBI

### 1.5. MATERIALES MICROPOROSOS: ZEOLITAS Y ZEOTIPOS

- 1.5.1. Antecedentes
- 1.5.2. Generalidades de las zeolitas
- 1.5.3. Estructura
- 1.5.4. Síntesis de zeolitas
- 1.5.5. Modificación de las zeolitas y aplicaciones
  - 1.5.5.1. Encapsulación de líquidos iónicos
  - 1.5.5.2. Funcionalización de zeolitas
  - 1.5.5.3. Activación catalítica de zeolitas
- 1.5.6. Selección de zeolitas y zeotipos
  - 1.5.6.1. Mordenita
  - 1.5.6.2. ETS-10
  - 1.5.6.3. BEA
  - 1.5.6.4. FAU

### 1.6. ESTADO DEL ARTE DE MEMBRANAS HÍBRIDAS Y POROSAS DE PBI

- 1.6.1. Membranas híbridas basadas en polibencimidazol
  - 1.6.1.1. Fillers inorgánicos
  - 1.6.1.2. Sólidos inorgánicos conductores
  - 1.6.1.3. Nanotubos de carbono
- 1.6.2. Membranas porosas basadas en polibenzimidazol

### 1.7. OTRAS APLICACIONES DEL PBI



# 1. Introducción general

## 1.1. Motivación

---

La necesidad de obtener recursos energéticos sostenibles que sean fácilmente accesibles a todas las naciones, respetuosos con el medio ambiente y a un coste competitivo frente a los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) es uno de los mayores desafíos del siglo 21. Además, a medida que más países se industrializan, el consumo de las reservas de combustibles fósiles aumenta. El agotamiento de los combustibles fósiles por sí solo constituye una razón para buscar combustibles alternativos. La generación de energía a partir de estos ha llevado al aumento significativo de gases de efecto invernadero de la atmósfera (por ejemplo, CO, CO<sub>2</sub>), así como de otros subproductos (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, partículas, hidrocarburos, etc.).

En una visión de futuro se propone la utilización de H<sub>2</sub> como vector energético en paralelo a las fuentes de energía renovables dominantes. El término acuñado como "Economía del hidrógeno" es una economía hipotética en la que se obtiene energía para el transporte de vehículos y electricidad a partir de la reacción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>). Dependiendo de la fuente de hidrógeno, un cambio hacia una economía del hidrógeno puede disminuir el uso de combustibles fósiles y las emisiones de gases de efecto invernadero. Pero una tecnología clave para que la economía del hidrógeno despegue es la pila de combustible.

Las tecnologías de las pilas de combustible han recibido mucha atención en los últimos años, por su alta eficiencia y bajas emisiones. Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química almacenada en los combustibles, como el hidrógeno, en energía eléctrica. Su eficacia puede llegar hasta un 60 % de conversión de energía eléctrica y 80 % en general en la cogeneración de energías eléctrica y térmica con una reducción mayor del 90 % de los principales contaminantes [22]. Una de las tecnologías más atractivas son las pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) que se construyen utilizando membranas poliméricas (especialmente Nafion®) como conductor de protones y materiales basados en platino como catalizador. Sus características más notables incluyen la baja temperatura de operación, alta densidad de potencia, y de fácil escalabilidad, por lo que las pilas de combustible tipo PEM son un prometedor candidato a ser las fuentes de energía de próxima generación para el transporte, aplicaciones estacionarias y portátiles.

La primera pila de combustible fue inventada en 1839 por Sir William Robert Grove (un abogado Inglés y posteriormente científico) [23]. La compañía General Electric (GE) comenzó a desarrollar pilas de combustible en la década de 1950 y en 1962 obtuvo un contrato para la misión espacial *Gemini*. La pila de combustible de 1 kW de *Gemini* tenía una carga de platino de 35 mg Pt·cm<sup>-2</sup> y un rendimiento de 37 mA·cm<sup>-2</sup> a 0,78 V [24]. En 1960 se hicieron mejoras de fabricación mediante la incorporación de teflón en la capa de catalizador directamente adyacente al electrolito. Las mejoras considerables se hicieron desde principios de los años 1970 en adelante con la incorporación de una membrana de Nafion® totalmente fluorada. Sin embargo, la investigación y el desarrollo de las PEMFC no fue especialmente destacado debido a la escasa financiación del gobierno, en particular el Departamento de Energía de EE.UU. (DOE), y de la industria. Hasta hace tan sólo un par de décadas, gracias a los avances en la reducción de la cantidad de platino requerida para PEMFC, conseguidos por Los Alamos National

Laboratory (LANL) y otros. En particular, el profesor Raistrick de LANL desarrolló una técnica para la fabricación de tinta de catalizador para los electrodos [25]. Este método mejoró la utilización de catalizador activo y al mismo tiempo reducir la cantidad de metal precioso necesario. Aunque muchos avances técnicos fundamentales se han alcanzado durante el último par de décadas, muchos de estos desafíos como la reducción de costes y la mejora de la durabilidad, manteniendo el rendimiento, siguen siendo una barrera para la comercialización de las pilas de combustible PEM [26].

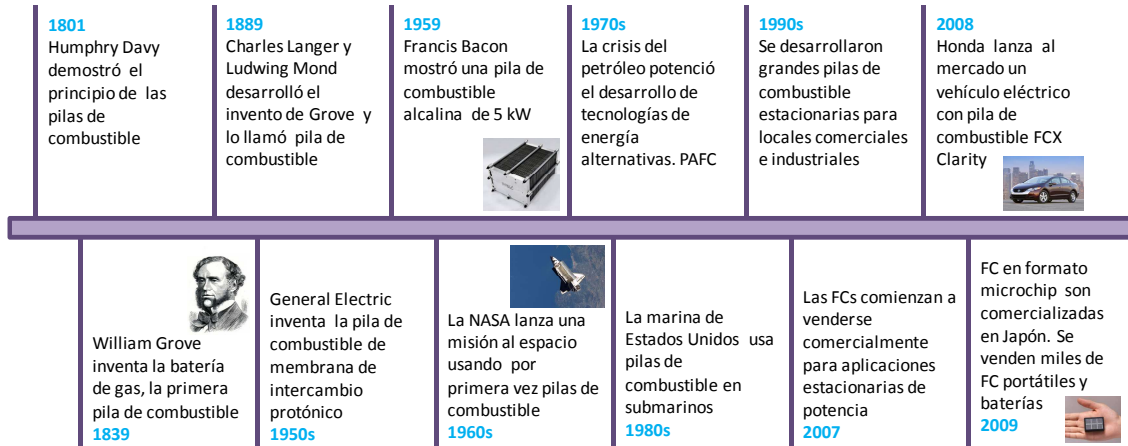
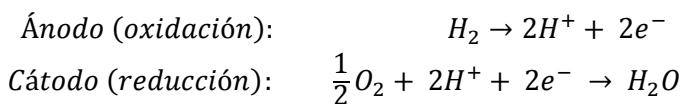


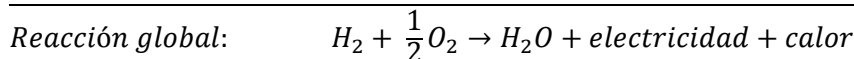
Fig. 2: Cronograma adaptado de la evolución de las pilas de combustible de la referencia [26]

## 1.2. Pilas de combustible

Como ya se ha comentado, las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos, formados por varias celdas interconectadas, que convierten directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica de tipo continua y calor [27]. En una celda de combustible, formada por una capa de electrolito en contacto con dos electrodos porosos, el combustible gaseoso (generalmente  $H_2$ ) se alimenta continuamente al compartimento anódico y el comburente ( $O_2$  o aire) al compartimento catódico. Las celdas de combustible son un dispositivo de conversión de energía que teóricamente tiene la capacidad de producir energía eléctrica indefinidamente mientras se le suministre combustible y comburente a los electrodos, pero la degradación, corrosión o mal funcionamiento de los componentes limitan la vida útil de operación. Las reacciones electroquímicas (Ec. 1), que varían dependiendo del tipo de pila de combustible considerado, tienen lugar en los electrodos.



Ec. 1



Existen diferentes tipos de pilas de combustible pero todas ellas se basan en un diseño central. Una unidad de pila de combustible consiste de un stack, que se compone de un número individual de celdas o pilas. Cada celda del stack tiene dos electrodos, uno positivo y uno negativo, llamados cátodo y ánodo respectivamente. Todas las pilas de combustible tienen un electrolito sólido o líquido o membrana que transporta los iones desde un electrodo a otro, y un

catalizador, que acelera las reacciones en los electrodos. El electrolito juega un papel clave, ya que únicamente debe permitir el paso de iones entre los electrodos. Si los electrones libres u otras sustancias atraviesan el electrolito, la reacción química es interrumpida y baja la eficiencia de la pila [26]. Esta parte de la pila formada por la unión entre los electrodos y la membrana o electrolito es comúnmente denominada MEA (Membrane-Electrode-Assembly). La MEA es la parte más importante de la pila y por tanto donde se centran la mayor parte de las investigaciones. El conjunto total de la pila está formado además por dos placas bipolares selladas convenientemente, por donde se abastece a la MEA de combustible y comburente; y dos colectores de corriente.

Las pilas de combustible generalmente se clasifican de acuerdo a la naturaleza de su electrolito (excepto las de metanol directo que se llaman así por el uso de metanol como combustible). Cada tipo de pila requiere un material y un combustible particular. Cada pila de combustible tiene a su vez unas características propias de operación, ofreciendo ciertas ventajas según la aplicación particular. Esto hace que las pilas de combustible sean una tecnología muy versátil. En la Tabla 1 se muestra un resumen de las principales diferencias de tecnologías de pilas de combustible.

Tabla 1: Tipos de pilas de combustible

Tipos de pila	Membrana polimérica (PEMFC)		Alcalina (AFC)	Ácido fosfórico (PAFC)	Carbonatos fundidos (MCFC)	Óxidos sólidos (SOFC)
	Baja T	Alta T				
Electrolito	Polímero sólido (Ej: Nafion®)	Polímero sólido (Ej: PBI)	Solución acuosa de hidróxido de potasio	Ácido fosfórico líquido inmovilizado	Sal fundida de litio, sodio y potasio	Oxido de Zr sólido con adiciones de Itrio
T operación (°C)	50-80	140-230	90-100	175-200	600-900	600-1000
Densidad de potencia (mW·cm <sup>-2</sup> )	350	300	100-200	200	100	240
Eficiencia del combustible (química a eléctrica)	45-60	80	40-60	55	60-65	55-65
Tiempo de vida (h)	>40000	≈14000	>10000	>40000	>40000	>40000
Coste (\$/kW)	>200	214	>200	3000	1000	1500
Aplicaciones	Generación estacionaria, Portátiles, Vehículos.	Generación estacionaria	Espacio, Militar.	Generación estacionaria, Portátiles.	Generación estacionaria.	Generación estacionaria.
Ventajas	Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento. Arranque rápido.	Sin humidificación externa. Co-generación de energía y calor. Catalizadores menos sensibles	Reacción catódica más rápida en electrolito alcalino. Mayor eficiencia	65 % eficiencia en cogeneración. Acepta H <sub>2</sub> impuro.	Alta temperatura: mayor eficiencia, catalizadores más baratos.	Alta temperatura. Electrolito sólido
Inconvenientes	Catalizadores costosos. Sensible a impurezas en H <sub>2</sub> u otro combustible.	Corrosión por altas T	Sensible a impurezas	Catalizador de Pt. Baja corriente y potencia. Gran peso y volumen.	Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil.	Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil.

En la Fig. 3 se puede observar el tipo de ión de intercambio que tienen los distintos tipos de pila de combustible.

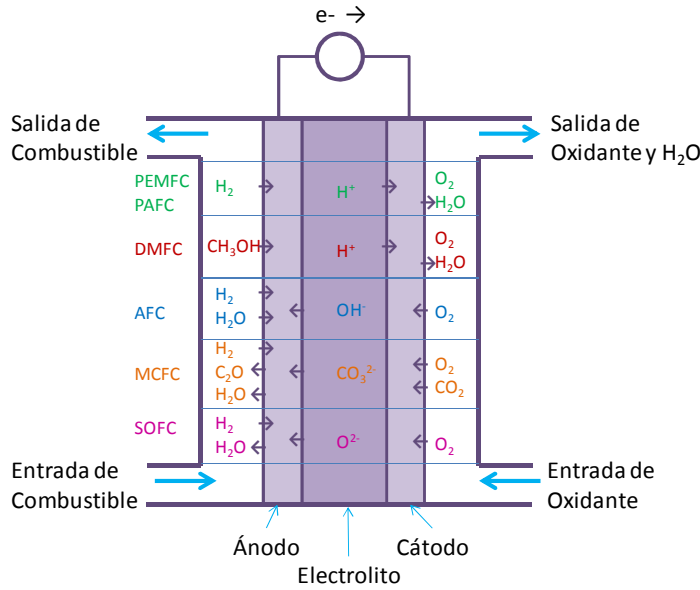
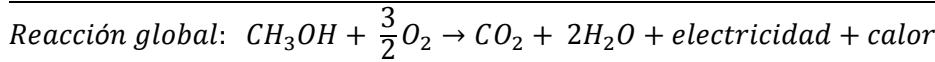
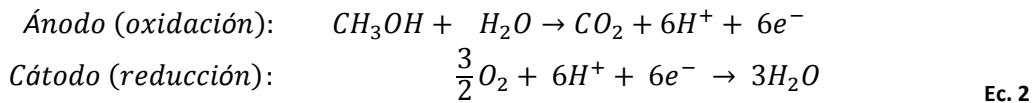


Fig. 3: Esquema y funcionamiento de los distintos tipos de pila de combustible

El tipo de pilas que interesa en este trabajo son las pilas de combustible con electrolito de membrana polimérica de intercambio de protones de alta temperatura (HTPEMFC), similares a las pilas de membrana polimérica (PEMFC) sólo con temperatura de operación entre de 120-200 °C. En este tipo de pilas se puede incluir las de metanol directo (DMFC) en las que el combustible utilizado es metanol y las reacciones que tendrían lugar en la pila son las de la Ec. 2.



En este caso, la utilización de metanol conlleva la presencia de CO<sub>2</sub> en el ánodo, si en su lugar se produce una reacción incompleta aparece CO, el cual envenena el catalizador de platino, el cual, favorece las reacciones de oxidación y reducción en la pila [28]. Se ha estudiado que a elevadas temperaturas (superiores a los 100 °C) el envenenamiento del catalizador por CO disminuye, ya que se trata de una reacción exotérmica, además de incrementar las reacciones cinéticas.

Cada reacción electroquímica está caracterizada por el potencial en equilibrio termodinámico descrito en la ecuación de Nernst (Ec. 3).

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(K) \tag{Ec. 3}$$

Donde E<sup>0</sup> es el potencial en condiciones estándar, R y F son constantes (de los gases ideales y de Faraday, respectivamente), n es el número de moles de electrones involucrado en la reacción, T es la temperatura y K es la constante del equilibrio químico. En una celda el potencial resultante viene dado por la diferencia entre el potencial de cátodo y el potencial de ánodo (Ec. 4).

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \tag{Ec. 4}$$

Incluso cuando no circula corriente eléctrica, el potencial de una pila de combustible puede ser inferior al valor termodinámico correspondiente, debido a la formación de un potencial mixto y a la presencia de otros procesos parásitos. Cuando fluye corriente eléctrica, la desviación del potencial respecto al circuito abierto se debe además al trabajo eléctrico desarrollado por la pila. Esta desviación se denomina sobrepotencial y suele expresarse con el símbolo  $\eta$ . Uno de los motivos de este sobrepotencial es el carácter finito de la velocidad de reacción en los electrodos. En un electrodo, la densidad de corriente de una reacción redox viene descrita por la ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación se cumple cuando la transferencia de carga domina la reacción, es decir, valores bajos de corriente y sobrepotencial.

Otro factor limitante es la resistencia a la transferencia de materia, que también conlleva una disminución del potencial, especialmente a altos valores de corriente donde el flujo de reactantes por difusión no es suficiente para abastecer las reacciones electroquímicas. A modo de ejemplo en la Fig. 4 se representan las curvas típicas para una PEMFC.

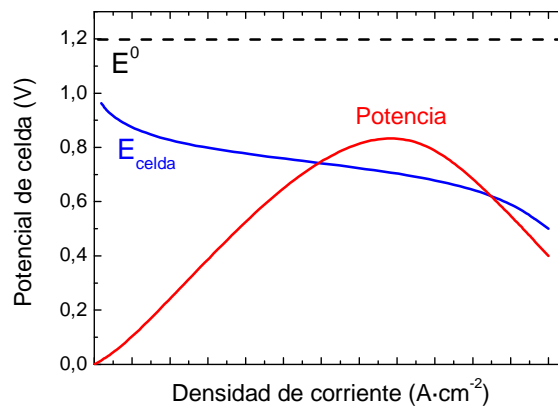


Fig. 4: Curvas de polarización y potencia de una pila de combustible.

Además de las pérdidas por activación (a bajas corrientes) y por transferencia de materia (a altas corrientes) la celda experimenta pérdidas debido a la resistencia de carácter óhmico ( $R_e$ ), cuyo origen se encuentra tanto en la conducción electrónica en los electrodos y en las resistencias de contacto, como en la conducción protónica del electrolito entre ambos electrodos.

### 1.2.1. PEMFC

Las pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) requieren de una membrana polimérica ácida o de intercambio protónico como electrolito con electrodos basados en platino. Las PEMFCs operan a relativamente baja temperatura (por debajo de 100 °C) y pueden modular la energía eléctrica para los requerimientos de potencia. Por ello, la relativa baja temperatura y el uso de electrodos basados en metales preciosos, hace que se deba operar con hidrógeno puro [26].

Una variante de las PEMFC son las pilas que operan a alta temperatura conocidas como HTPMFC (High Temperature PEMFC). Estas pilas que pueden operar en condiciones de hasta 200 °C de temperatura utilizan otro tipo de electrolito que no está únicamente en condiciones



alta humedad. Esto hace que se puedan superar algunas limitaciones, por ejemplo, en cuanto a la pureza del combustible, pudiendo tener el combustible de hidrógeno trazas de CO.

### 1.2.1.1. PEM de baja temperatura

Las típicas pilas de combustible de electrolito polimérico utilizan membranas de ácido pefluorosulfonado cuyo nombre comercial es Nafion®. Este polímero es comercializado por DuPont. La estructura de este polímero se muestra en la Fig. 5, la cual presenta varias fases: una fase hidrofóbica que es la fase continua y una fase de grupos ácidos sulfónicos que puede actuar como fase hidrofílica. La fase hidrofóbica es esencial para la integridad estructural de la membrana y la fase hidrofílica actúa de reservorio de agua [29, 30]. El agua es esencial para asegurar la conductividad protónica debido a que promueve la disociación de protones desde los grupos ácidos sulfónicos, y proporciona alta movilidad entre los protones hidratados. Además, la hidratación es un factor clave para mantener el rendimiento óptimo de la membrana. Para conservar la hidratación de la membrana, una o ambas corrientes de reactantes debe ser humidificada.

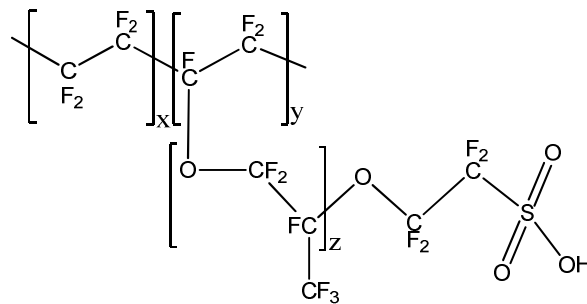


Fig. 5: Estructura del Nafion®

### 1.2.1.2. Necesidad de pilas de combustible de alta temperatura

Las membranas de intercambio protónico de baja temperatura tienen ciertas desventajas que pueden reducir la efectividad de las aplicaciones de este tipo de pilas de combustible (ver Tabla 2). Esta laguna puede ser contrarrestada por la adopción de altas temperaturas de operación de la membrana. La necesidad de obtener membranas que operen a alta temperatura es una consecuencia de los siguientes puntos:

- Envenenamiento del catalizador por CO: la concentración del monóxido de carbono afecta al rendimiento de la membrana a bajas temperaturas. Si la concentración de CO es excesiva (~10 ppm), este se adsorbe fuertemente sobre la superficie del platino y envenena el electrocatalizador de platino [31-34]. De hecho, la adsorción de CO en el platino está favorecida a bajas temperaturas, y desfavorecida a altas temperaturas [35]. Además, la tolerancia al CO aumenta con el ascenso de temperatura y es casi despreciable a altas temperaturas (140°C).
- Gestión del calor: Durante la baja temperatura de operación, las principales desventajas de las PEMFCs es el enfriamiento del sistema. Una PEMFC que opera a 80 °C con una eficiencia del 40-50 % puede producir una gran cantidad de calor que necesita ser eliminada por un sistema que mantenga la temperatura de trabajo. El exceso de calor puede ser eliminado como vapor, lo cual puede ser utilizado como calor directo, o vapor

a alta presión. En esta línea, la eficiencia general del sistema bajo operaciones de alta temperatura puede ser incrementada significativamente, lo que es esencial en aplicaciones de transporte. Un incremento en la temperatura puede reducir el área del radiador, lo que es muy importante para aplicaciones automovilísticas. Además, un alto % de calor generado puede ser integrado en el procesado del combustible [36].

- Hidrógeno directo: el rango de temperatura de 100 a 200 °C es el primer requisito para la desorción de hidrógeno desde un tanque de alta capacidad de hidruros metálicos. Por ello, un tanque de hidrógeno no puede ser usado en condiciones de bajas temperaturas.
- Humidificación: en el escenario de baja temperatura, la alta humidificación ambiental es esencial para alcanzar las condiciones óptimas de uso de la membrana. Sin embargo, en atmósferas con alta humidificación no existe una resistencia del catalizador a las impurezas del combustible. Las membranas que son capaces de operar a humedad reducida no requieren presurización e incluso pueden ser efectivas, resistiendo al daño provocado por las impurezas del combustible. A altas temperaturas de operación no se requiere humedad y los problemas de la gestión del agua pueden ser reducidos eficazmente.
- Aumento en la velocidad de difusión: la difusión entre las diferentes capas mejora con la temperatura. Además, a altas temperaturas la evaporación de las moléculas de agua permite un aumento del área expuesta, lo que permite que los reactantes difundan en la capa de reacción.
- Costes de la tecnología: los potenciales ahorros por la reducción del nivel de carga del catalizador usado y la pureza del combustible puede proporcionar una fuerte conducción económica para el desarrollo de las pilas de combustible que pueden operar a altas temperaturas.

**Tabla 2: Principales características de las PEMFCs de alta temperatura**

<b>Ventajas PEMFC</b>	<b>Desventajas PEMFC</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Los electrolitos sólidos reducen la corrosión y los problemas de gestión</li> <li>• Baja temperatura</li> <li>• Rápida puesta en marcha</li> <li>• Combustibles basados en hidrógeno</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se requieren catalizadores caros (a baja temperatura son necesarios metales nobles)</li> <li>• Alta sensibilidad a impurezas del combustibles</li> <li>• Calor residual a baja temperatura</li> </ul>
<b>Beneficios de ↑T</b>	<b>Problemas y desafíos específicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento de la velocidad de reacción</li> <li>• Aumento a la tolerancia de CO</li> <li>• Aumento del voltaje de operación</li> <li>• Reducción del efecto de operación</li> <li>• Posibilidades de cogeneración</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosión</li> <li>• Sinterización del electrocatalizador y recritalización</li> <li>• Pérdida del electrolito por evaporación</li> <li>• Cross-over del combustible</li> </ul>

### **1.2.1.3. Desafíos de las pilas de combustible de electrolito polimérico de alta temperatura.**

Las pilas de combustible de electrolito polimérico que operan a alta temperatura son consideradas como una de las potenciales soluciones para afrontar los desafíos tecnológicos de

la operación a baja temperatura. El término “alta temperatura” se refiere al rango de temperatura entre 100-200 °C, lo que no supone un grave problema desde el punto de vista ingenieril. Sin embargo, en la corriente del estado del arte, desarrollar membranas de electrolito polimérico que operen a alta temperatura es muy importante en la ciencia de materiales y la ingeniería. Las membranas poliméricas más usadas hasta ahora, como el Nafion<sup>®</sup>, son incapaces de operar a alta temperatura debido a que el agua de la membrana se evapora resultando la pérdida de la conductividad protónica [37]. Realmente, las pilas de combustible de alta temperatura de electrolito polimérico operan sin humidificación lo que causa una gran caída óhmica disminuyendo el voltaje, potencia y eficiencia de operación de la membrana a la corriente dada. Como resultado, la deshidratación a alta temperatura podría potenciar la pérdida de funcionamiento de la membrana. La alta conductividad protónica es esencial para alcanzar una alta densidad de potencia en las pilas de combustible. La deshidratación de la membrana a alta temperatura puede provocar el descenso de los valores de conductividad protónica dificultando el proceso de funcionamiento de la misma. Sin embargo, la susceptibilidad a la degradación química y el alto coste de la membrana son también factores determinantes en el funcionamiento de la membrana. Estos factores pueden afectar adversamente al funcionamiento de la pila. Para un elevado rendimiento a alta temperatura, las membranas deberían poseer las siguientes características: (i) bajo coste del material, (ii) alta conductividad protónica por encima de 100 °C, y (iii) durabilidad durante al menos 10 años.

### 1.3. Teorías sobre el transporte protónico

En los metales, la transferencia protónica ocurre entre los intersticios octaédricos y tetraédricos, resultando el transporte protónico por medio del fenómeno de difusión. Sin embargo, en los medios no metálicos, la movilidad protónica requiere, no solo de las reacciones de transferencia protónica en los enlaces de hidrógeno sino también de la reorganización estructural.

Uno de los parámetros clave de una PEM es su capacidad de conducir protones a través de la membrana. Este parámetro está íntimamente ligado con la acidez y el contenido en agua de la membrana, y también se ve afectado por la estructura química y la morfología de la misma, además de la temperatura. Entendiendo como todas estas propiedades afectan a la conductividad protónica, es posible la obtención de métodos más efectivos para desarrollar nuevos materiales para PEM.

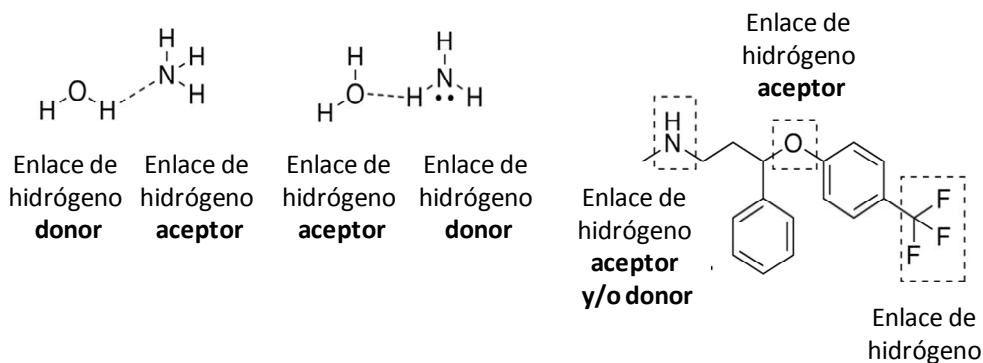


Fig. 6: Tipos de puentes de hidrógeno [38]

La mayor parte de las investigaciones realizadas sobre materiales conductores de protones apunta a que existen dos mecanismos de conducción: mecanismo vehículo y mecanismo de salto. Ambos son debidos a los puentes de hidrógeno que un protón  $H^+$  puede formar con electrones de una molécula electronegativa. En un puente de hidrógeno, un átomo de hidrógeno unido a un átomo relativamente electronegativo es un átomo donante del enlace de hidrógeno [38]. Este átomo electronegativo suele ser flúor, oxígeno o nitrógeno. Un átomo electronegativo tal como el flúor, oxígeno o nitrógeno es un aceptor de enlace de hidrógeno, sin importar si está enlazado covalentemente o no a un átomo de hidrógeno. Un ejemplo de un donante de enlace de hidrógeno es el etanol, que tiene un átomo de hidrógeno enlazado covalentemente al oxígeno; un ejemplo de aceptor de enlace de hidrógeno que no tiene un átomo de hidrógeno enlazado covalentemente a él es el átomo de oxígeno en el éter dietílico.

El enlace de hidrógeno suele ser descrito como una interacción electrostática dipolo-dipolo. Sin embargo, también tiene algunas características del enlace covalente: es direccional, fuerte, produce distancias interatómicas menores que la suma de los radios de Van der Waals, y usualmente involucra un número limitado de compañeros de interacción, que puede ser interpretado como un tipo de valencia. Estas características covalentes son más significativas cuando los aceptores se unen a átomos de hidrógeno de donantes más electronegativos.

La naturaleza parcialmente covalente de un enlace de hidrógeno da origen a las preguntas de a qué molécula pertenece el núcleo de hidrógeno, y cuál debería ser etiquetado como “donante” y cuál como “aceptor”. Generalmente, es fácil determinar esto basándose simplemente en las distancias interatómicas del sistema  $X-H\cdots Y$ : típicamente, la distancia  $X-H$  es  $\sim 1,1$  Å, mientras que la distancia  $H\cdots Y$  es  $\sim 1,6$  a  $2,0$  Å. Los líquidos que muestran enlace de hidrógeno se llaman líquidos asociativos [39]. Los enlaces de hidrógeno pueden variar en fuerza, desde muy débiles ( $1-2$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a extremadamente fuertes ( $>155$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), como en el ion  $\text{HF}_2^-$ . Algunos valores típicos son [40]:  $F-H\cdots F$  ( $155$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $O-H\cdots N$  ( $29$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $O-H\cdots O$  ( $21$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $N-H\cdots N$  ( $13$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $N-H\cdots O$  ( $8$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $HO-H\cdots OH_3^+$  ( $18$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [40]) (Información obtenida usando dinámica molecular como se detalla en la referencia, y debería ser comparada con  $7,9$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para agua en bruto, obtenida también usando la misma dinámica molecular).

La longitud de los enlaces de hidrógeno depende de la fuerza del enlace, temperatura, y presión. La propia fuerza del enlace es dependiente de la temperatura, presión, ángulo de enlace y ambiente (generalmente caracterizado por la constante dieléctrica local). La longitud típica de un enlace de hidrógeno en agua es  $1,97$  Å ( $197$  pm). El ángulo de enlace ideal depende de la naturaleza del donante del enlace de hidrógeno. Los resultados experimentales del donante fluoruro de hidrógeno con diversos aceptores muestran los ángulos indicados en la Tabla 3 [38].

Tabla 3: Simetría y ángulo de los distintos puentes hidrógenos formados por el flúor

Aceptor $\cdots$ Donante	Simetría	Ángulo (°)
$\text{HCN}\cdots\text{HF}$	lineal	180
$\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{HF}$	trigonal plana	110
$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$	piramidal	46
$\text{H}_2\text{S}\cdots\text{HF}$	piramidal	89
$\text{SO}_2\cdots\text{HF}$	trigonal plana	145

### 1.3.1. Mecanismo vehículo

Se refiere al medio por el cual es transportado un protón  $H^+$  a un sitio cargado negativamente. Estos medios transportadores son sustancias capaces de formar puentes de hidrógeno con el protón, es decir, que contengan en su estructura una molécula electronegativa con un par de electrones libres (F, O, N) y un hidrógeno (H) para que pueda ser aceptado el protón  $H^+$ . Las sustancias que generalmente presentan esta capacidad de vehículo de protones son sustancias anfóteras, es decir, que se pueden comportar como ácido-base, es decir aceptor-donador de protones, para que se pueda completar el transporte. Las sustancias que generalmente presentan este comportamiento son el agua, ácidos orgánicos e inorgánicos débiles, bases orgánicas débiles (aminas) y los líquidos iónicos.

El medio de transporte más común en las pilas de combustible es el agua, y de allí la importancia que la membrana de intercambio protónico esté hidratada. Por esta misma razón se buscan inmovilizar en las membranas otras sustancias anfóteras, como líquidos iónicos [41, 42], y algunas bases y ácidos orgánicos débiles [42]. En trabajos recientes, se ha obtenido con éxito inmovilizar solventes anfóteros que actúen como medio de vehículo, basados en imidazoles [43], triazoles y sus derivados [44], ya que las aminas secundarias  $-NH-$  que contienen estos compuestos nitrogenados los hace tener un carácter anfótero [43]. El puente de hidrógeno formado por el nitrógeno es muy débil, como se ha discutido anteriormente, lo que hace que la movilidad sea alta, debido a la fácil ruptura de este puente de hidrógeno [42]. En el transporte de protones a través del agua, la movilidad del protón es mucho más alta de la que se puede esperar basado en el tamaño de su estructura solvatada, indicando así que el transporte del protón implica un mecanismo de vehículo debido a los puentes de hidrógeno que forma con el protón, con excepción de la difusión iónica que se da en redes metálicas. Actualmente, la naturaleza de este mecanismo es el tema de investigaciones teóricas y experimentales extensas [45]. El transporte del protón en agua se crea para obtener principalmente dos estructuras hidratadas,  $[H_9O_4]^+$  (estructura 'Eigen') y  $[H_5O_2]^+$  (estructura 'Zundel'), las cuales se muestran en la Fig. 7.

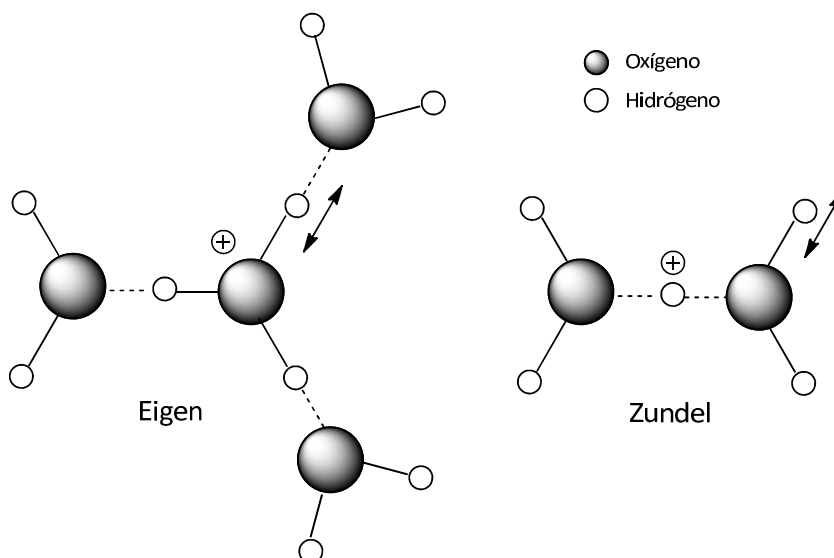


Fig. 7: Estructuras de Eigen y Zundel del agua en el transporte de protones  $H^+$

### 1.3.1.1. Efectos protónicos en agua

El grado de hidratación es el principal factor que gobierna la conductividad protónica en una membrana polimérica de baja temperatura. Como se ha dicho, el mecanismo de transporte protónico puede ser descrito por el mecanismo de salto o vehículo [46]. Sin embargo, el mecanismo de transporte protónico a través de una PEM es básicamente a través de la conducción de agua. Las interacciones de los dominios intermoleculares en agua son los puentes de hidrógeno. La introducción de un protón extra permite el defecto protónico, resultando una contracción de los enlaces de hidrógeno en la vinculación de estos defectos. Esto también permite la relajación con los enlaces de hidrógeno vecinos como responsables de la formación y ruptura de ellos. Cuando un enlace de hidrógeno se forma, los enlaces de alrededor se debilitan pero sin provocar la ruptura de los enlaces de hidrógeno. Esta energía de enlace de la molécula depende del número de enlaces de hidrógeno involucrados. Esto también permite la relajación en los enlaces de hidrógeno vecinos como una respuesta a la formación y ruptura de estos enlaces. Cuando un enlace de hidrógeno se forma, el resto de enlaces que existen alrededor se debilitan pero la ruptura de los enlaces de hidrógeno fortalece los enlaces vecinos [29, 42, 47]. Por ello, los defectos causados por la incorporación del exceso de protones debilitan la interacción intermolecular cuyo significado es la ruptura y formación de enlaces en combinación con grandes longitudes de enlace [29, 48-50].

El exceso de protones puede formar por una parte un dímero (ion 'Zundel') o un ion hidronio hidratado (ion 'Eigen'). El enlace central de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ( $\approx 250$  pm) es notablemente contraído en comparación con la longitud promedio del enlace de hidrógeno en agua ( $\approx 280$  pm) pero alargado en comparación con el dímero aislado ( $\approx 240$  pm).

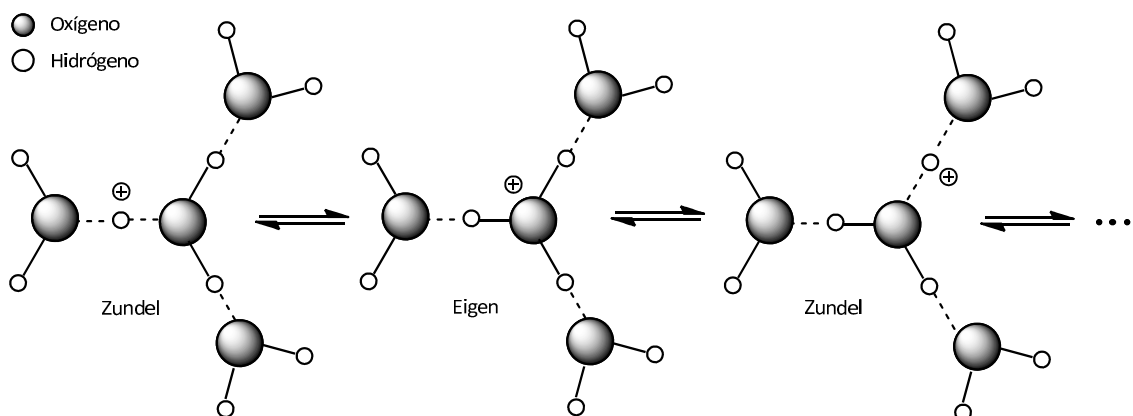


Fig. 8: Procesos simultáneos y reversibilidad de las estructuras de Eigen y Zundel.

Sin embargo, en el caso de  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ , el enlace central está menos contraído ( $\approx 260$  pm) que  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . Por lo tanto, ambas configuraciones aparecen con comparable probabilidad y ambas son termodinámicamente estables [49]. Para el ion 'Zundel', la posición del exceso de protones coincide con el centro de simetría del patrón de coordinación, pero en el ión 'Eigen', el centro del patrón de simetría coincide con el oxígeno del ión hidronio. La Fig. 8 muestra la formación de ión 'Eigen' desde un ion 'Zundel' y el cambio de la carga protónica desde uno a otro. En una membrana de intercambio protónico, en ambiente hidratado, parcialmente acidificada, actuaría como un solvente por la difusión de los iones hidronio y dímero formados. En muchos experimentos y trabajos recientes [51] se ha llegado a la conclusión que las estructuras de Eigen

y Zundel ocurren simultáneamente cuando el agua transporta los protones y son estructuras reversibles.

Entender la química de la migración de defectos protónicos es muy importante. Los protones oxidados catalíticamente, actúan como defectos, migrando a través de la membrana desde el ánodo hasta el cátodo, y llevan con ellos las moléculas de agua. El promedio de moléculas de agua llevadas por cada protón se llama coeficiente electro-osmótico de arrastre. El agua arrastrada acumulada en la interfase cátodo/membrana es debida al arrastre electro-osmótico.

El agua puede ser eliminada a través del cátodo o a través de una membrana y ser eliminada en el ánodo. El flujo de agua desde el cátodo hasta el ánodo es conocido como retrodifusión.

Tanto en las estructuras de Eigen y Zundel la unidad transportadora de un protón es  $H_3O^+$ , por lo tanto, generalmente se representa de esa forma el transporte de protones por moléculas de agua, como muestra en la Fig. 9 obtenida del trabajo de T. Chou [45].

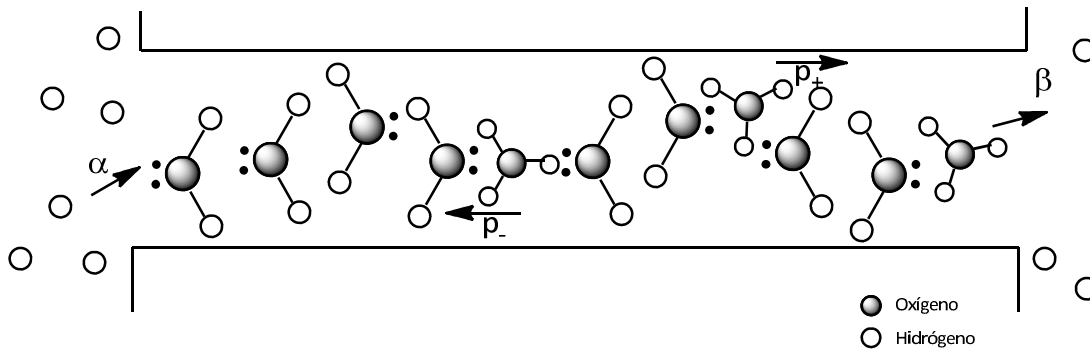


Fig. 9: Representación del transporte de protones  $H^+$  por vehículo de moléculas de  $H_2O$

### 1.3.2. Mecanismo de Grotthus

El mecanismo de salto o mecanismo de Grotthus [52] se refiere al transporte de un protón debido a saltos de éste en sitios cargados negativamente. Los saltos de un sitio a otro se deben al arranque del protón por la solvatación de una sustancia capaz de hacer puentes de hidrógeno con el protón, tal como el agua, líquidos iónicos etc. Aunque para transportar de un sitio cargado negativamente a otro es necesario el mecanismo de vehículo, por esta razón ambos mecanismos son imprescindibles para que el transporte protónico se lleve a cabo. El mecanismo de Grotthus explica la difusión inusualmente de los protones, como la difusión iónica típica de los cationes como muestra la Tabla 4 que se debe simplemente al movimiento térmico browniano al azar [47].

Tabla 4: Movilidad de distintos cationes	
Catión	Movilidad ( $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ )
$NH_4^+$	$0,763 \cdot 10^{-3}$
$Na^+$	$0,519 \cdot 10^{-3}$
$K^+$	$0,762 \cdot 10^{-3}$
$H^+$	$3,62 \cdot 10^{-3}$

La Tabla 4 muestra que el protón que se mueve más rápidamente y con mucha diferencia de los demás estudiados es el  $H^+$  debido a que éste puede ser solvatado y formar múltiples puentes de hidrógeno formando los cationes de Eigen y Zundel, mientras los demás cationes de la tabla sólo pueden ser solvatados.

Los sitios cargados negativamente donde el protón puede saltar puede ser cualquier elemento electronegativo de la Tabla Periódica de los elementos, y mientras más electronegativo sea, la atracción será más fuerte para saltar a ese sitio. Por eso se han estudiado muchas membranas fluoradas como el Nafion®, que han resultado ser buenos transportadores de protones [53]. El oxígeno es un excelente sitio de salto y ha sido estudiado en muchas aplicaciones, como óxido [54] y como sal ácida en membranas poliméricas [55].

Los grupos  $SO_3^-$  en membranas poliméricas han dado buenos resultados también, donde el oxígeno cargado negativamente actúa como un excelente sitio de salto para los protones. Esto se debe a que el oxígeno tiene menos electronegatividad que el flúor, y es más fácil arrancarle el protón por solvatación para ser llevado a otro sitio cargado negativamente. La rapidez del transporte será proporcional a la facilidad que tenga el agua o la sustancia anfótera de arrancar los protones de los sitios cargados negativamente. Por eso las sales de ácidos débiles han dado buenos resultados ya que se disminuye la electronegatividad, tal como hacen los sistemas formados por fosfatos y las sales del ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) [56].

La Fig. 10, muestra un esquema general del mecanismo por salto y vehículo de las membranas poliméricas [57].

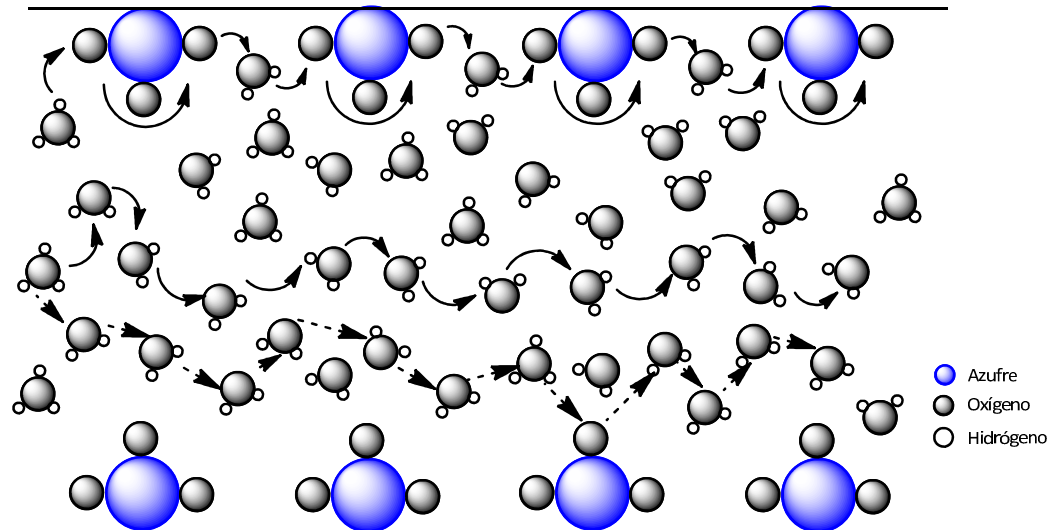


Fig. 10: Mecanismos de salto y vehículo en el transporte de protones en membranas poliméricas.

### 1.3.3. Conductividad protónica de materiales nanoestructurados

Entre los principales materiales nanoestructurados que se han estudiado para ser utilizados en la preparación de membranas electrolíticas de pilas de combustible están los óxidos metálicos [54], zeolitas [58], zeotipos [59] y algunos cristales de sales de ácidos orgánicos e inorgánicos [42].



La ETS-10 se sintetiza generalmente con cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  para compensar las cargas negativas de los oxígenos unidos al titanio [60]. Los cationes de compensación se ubican en las zonas donde se encuentran en forma transversal los dímeros de  $\text{TiO}_6$ , que puede ser: entre los anillos de cinco miembros de  $\text{SiO}_4$ , en la caja de 7 miembros de  $\text{SiO}_4$  y en la supercaja de 12 miembros de  $\text{SiO}_4$ , como muestra la Fig. 11 [61]. Aunque muchos estudios han demostrado que los únicos cationes móviles durante la hidratación del titanosilicato son los de la supercaja [62], por lo tanto es donde se pueden mover los protones  $\text{H}^+$  en el caso que el cristal fuese parte de una membrana electrolítica de una PEMFC.

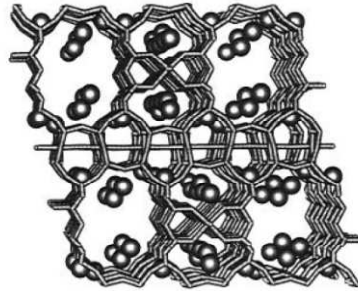


Fig. 11: Distribución de cationes de compensación (bolitas) en la estructura cristalina de ETS-10 [61].

Si se imagina un corte transversal de la supercaja de la ETS-10 en estado hidratado, se podría representar el transporte de protones de acuerdo a la Fig. 12, el cual involucra un mecanismo de vehículo, donde el agua es el medio transportador y un mecanismo de salto donde cada oxígeno cargado ( $\text{O}^-$ ), actúa como sitios cargados de salto.

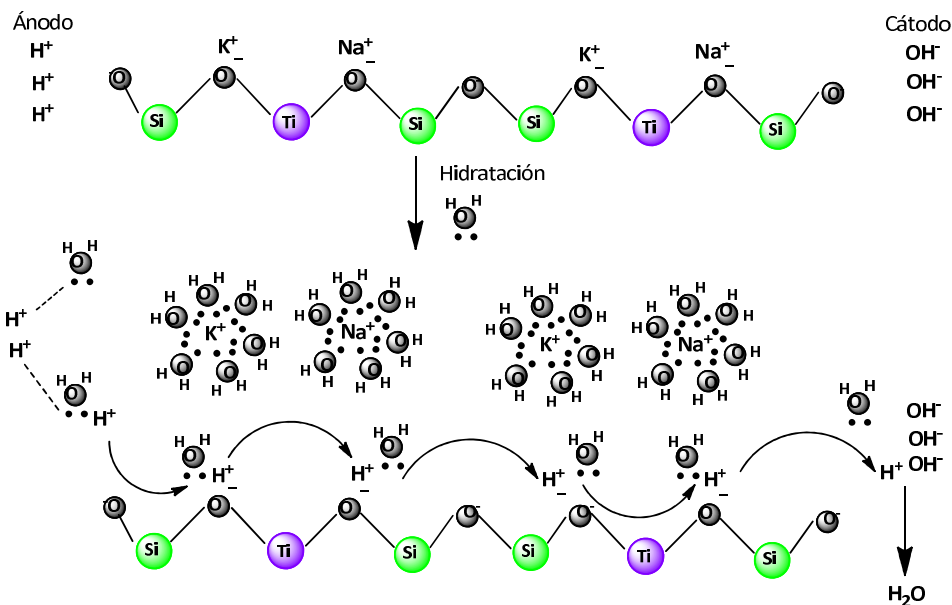


Fig. 12: Mecanismo de transporte de protones en el titanosilicato ETS-10

Se han hecho muchos estudios sobre la localización y distribución de los cationes de compensación de la ETS-10 y su movilidad dentro de la red cristalina. Entre ellos el más representativo fue hecho por T.C. Wei and H.W. Hillhouse [63]. A pesar de ello, hay muy pocos trabajos publicados sobre la aplicación de este material para preparar una membrana electrolítica de una pila de combustible tipo PEMFC [28, 59], si bien, se han obtenido resultados muy alentadores.

### **1.3.4. Fenómenos de transporte protónico en membranas híbridas poliméricas**

---

Las siguientes líneas resumen las aproximaciones utilizadas para mejorar el transporte protónico a través de composites. (i) Composites higroscópicos: la incorporación de un filler inorgánico puede dar un incremento debido al hinchazón de la membrana, disminuyendo la humedad relativa, y ofreciendo resistencia al crossover de los reactantes. Por ello, el transporte de protones a través de la membrana se ve facilitado y se disminuye la permeabilidad de metanol o hidrógeno. (ii) Composites conductores: una especie conductora puede ser introducida en un polímero, lo que reduciría la cantidad de agua y la permeabilidad de metanol significativamente. La especie conductora reforzaría los espacios entre cadenas del polímero, lo que inhibiría la migración molecular de las especies no deseadas a través de la membrana. (iii) Composites que sustituyan al agua: basados en una matriz polimérica y un transportador de protones alternativo. El objetivo es inmovilizar materiales altamente conductores en el polímero por lo que la conducción protónica es independiente de la hidratación y el arrastre electroosmótico se vería reducido.

## **1.4. Membranas poliméricas para HTPEMFCs**

---

Las PEMFCs tradicionalmente se han basado en el uso de membranas de polímero perfluorado [64-67]. Estos polímeros contienen una estructura perfluorada similar al politetraetileno (PTFE, Teflon®), con cadenas ramificadas y perfluoradas que se unen por enlaces éter y que como grupos terminales contienen grupos sulfónicos. Entre las membranas perfluorosulfonadas, las más ampliamente estudiadas son las de la familia del Nafion® desarrollado por Dupont [68].

Las PEMFCs basadas en Nafion® y otras membranas perfluorosulfonadas presentan dos limitaciones. La primera es el alto coste. Y la segunda es que tiene que estar altamente hidratada para alcanzar elevada conductividad protónica. Para mantener esta alta conductividad, los reactantes alimentados tienen que estar humidificados. La gestión de esta humedad es muy importante para mantener la membrana hidratada pero al mismo tiempo hay que evitar la inundación de los electrodos. Esto limita la temperatura de trabajo por debajo de 100 °C [36, 66]. Sin embargo, recientes desarrollos en autohumidificar el polímero usando platino nanométrico y/o óxidos metálicos proporcionan resultados prometedores al respecto [69, 70].

Pero, como se ha visto, es primordial el desarrollo de materiales y sistemas que puedan operar a alta temperatura (>120 °C), donde el cuello de botella hoy en día reside en obtener una membrana con alta conductividad protónica, baja permeabilidad a los reactantes, bajo coste y alta durabilidad.

### **1.4.1. Estrategias para operar a altas temperaturas**

---

Como consecuencia de los beneficios de operar a alta temperatura, se han abierto varios frentes de investigación. Por un lado, se han diseñado nuevas membranas perfluorosulfonadas que son capaces de retener el agua por encima de 100 °C. También se han preparado nuevos copolímeros y materiales híbridos orgánico-inorgánicos para avanzar en esta línea. Y por supuesto, por otro lado, se han investigado nuevos polímeros capaces de operar a altas temperaturas en una HTPEMFC [71].

Muchas membranas no perfluoradas han sido estudiadas como alternativa al Nafion® [69-72]. La mayoría de ellas están basadas en polímeros sulfonados térmicamente estables, como polisulfona (PSU), poli(etersulfona) (PES), poli(éter ketona) (PEK), poli(éter éter ketona) (PEEK), poli(fenil sulfide) (PPS), poliimida (PI), entre otros muchos [5, 15, 19, 73, 74]. También los polibencimidazoles [75], polibenzoxazoles [76] y polibenzotiazoles [77] han sido sulfonados o fosfonados para su uso como conductores protónicos.

Sin embargo, todas estas membranas sulfonadas, perfluoradas, o no fluoradas, todavía requieren ser ampliamente hidratadas para mantener la conductividad protónica y la máxima temperatura de trabajo aún es baja. En la última década, las membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico (sistema ácido-básico) han sido ampliamente estudiadas como membranas para PEMFC [78]. Estas membranas poseen muy buenas propiedades y permiten ser usadas en PEMFC de hasta 200 °C sin humidificación [79].

**Tabla 5: Conductividad superficial de las membranas protónicas de alta temperatura (adaptado de [80, 81])**

Tipo de membrana	Temperatura de operación (°C)	Humedad relativa (%)	Conductividad protónica superficial (mS·cm <sup>-1</sup> )	Ref.
PDMS funcionalizado (APP 414)	130	100	72	[82]
Composite SPES/BPO <sub>4</sub>	120	-	38	[83]
Membrana híbrida SPFEK-SiO <sub>2</sub> -HPMC	120	50	19,8	[84]
Composite de sulfona de poli(arileno éter) disulfonada/ZrP	130	100	130	[85]
Poliimida sulfonada	140	10-20	0,5	[86]
	160	5-12	2	
Composite de Nafion®/ZrSPP	110	50	≥5	[87]
	110	98	≤50	
Composite PBI/ZrP	200	5	96	[88]
S-polioxadiazol/MCM-41	120	25	34	[89]
Membrana híbrida Krytox-Si-Nafion®	130	Condiciones ambientales	0,172	[90]
Nanocomposite de Nafion®/ poli(fenilsilsesquioxano) sulfonado (SPPSQ)	120	100	157	[91]
Nafion®/silica (SBA-15)	140	10	0,852	[92]
Composite heteropolíácido (HPA)/sulfonado BPSH	130	-	150	[93]
Poliimida con Sulfofenoxipropoxi	120	100	1000	[94]
Grupos de poli(benzimidazo-co-anilina)	120	100	167	[95]
PPO/ácido de poli(estireno-b-vinilbencilfosfónico)	140	100	280	[96]
Perfluorociclobutil con polibencimidazoles	140	Sin humidificación	120	[97]
Polibencimidazol (PBI) con grupos básicos de bencimidazol	180	Sin humidificación	160	[98]
Imidazol intercalado en membranas de SPEK	120	Sin humidificación	10	[99]
	200	Sin humidificación	20	
PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /(40%)SiWA	150	Sin humidificación	177	[100]
CF <sub>6</sub> -PBI	175	10	120	[101]
SiO <sub>2</sub> -PBI	180	20	120	[102]
PBI/SPAES	200	Sin humidificación	45	[103]

En este nuevo escenario de alta temperatura, el desafío más importante es el rendimiento del electrolito y la durabilidad, y también el tipo de combustible utilizado. La Tabla 5 resume la conductividad protónica del estado del arte de las potenciales membranas para ser utilizadas en pila de combustible de alta temperatura.

### 1.4.2. Membranas de polibencimidazol dopadas con ácido

Los sistemas ácido-base representan un efectivo sistema para desarrollar membranas conductoras de protones. Los polímeros que contienen sitios básicos en grupos como éter, alcohol, imina, amida o imida reaccionan con ácidos fuertes o medio-fuertes. En las primeras investigaciones utilizaron polímeros como óxido de polietileno (PEO), poliacrilamida (PAAM), poli(vinilpirrolidona) (PVP), polietilenimina (PEI) y otros, tal y como resume Lasségués [104]. Parece ser que la alta conductividad solo puede ser obtenida con ácidos anfóteros, especialmente con el ácido fosfórico y fosfórico.

Desde el punto de vista de la conductividad protónica, los ácidos fosfórico y fosforoso son interesantes debido a que son muy anfóteros, teniendo ambos grupos donores (ácidos) y aceptores (básicos) de protones, para formar enlaces de hidrógeno dinámicos, en donde el protón puede ser transferido en procesos de ruptura y formación de enlaces de hidrógeno, recientemente comprobado por Kreuer y colaboradores [105-107]. Otro importante hecho de estos ácidos son su excelente estabilidad térmica y baja presión de vapor a altas temperaturas.

La mayoría de estas combinaciones ácido-polímero de trabajos recientes exhiben baja conductividad protónica a temperatura ambiente. Si el contenido en ácido es elevado, la plastificación debido al exceso de ácido, forma una suave pasta que dificulta el procesamiento de la membrana. Una forma de evitar esto es procesar primero la membrana y a continuación proceder al proceso de dopado [108]. Desde entonces las membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico han sido exitosamente desarrolladas y sistemáticamente caracterizadas. La primera patente publicada fue por Savinell y Litt [109], seguido de otras numerosas patentes sobre membranas de PBI y pilas de combustible del grupo de Savinell [110-112], Hoechst Celanese y Aventis [113-117], Honda [118-120], Motorola [121, 122], Danish Power Systems [123], Plug Power [124, 125], entre otras. Propiedades como alta conductividad [88, 126-129], buenas propiedades mecánicas [130] y excelente estabilidad térmica [131] han sido publicadas a temperaturas por encima de 200 °C bajo condiciones de presión. Las pilas de combustibles y tecnologías relacionadas han sido desarrolladas operando a baja humidificación [132], alta tolerancia al CO [133], mejor gestión del calor [134, 135], y una posible integración con las unidades de procesamiento del combustible [136, 137]. También se han llevado a cabo estudios de modelado de celdas de PBI simulando los fenómenos de transferencia de materia y de polarización [138-142] combinando sistemas dinámicos y diferentes diseños [143-145].

En los últimos años se han realizado numerosos esfuerzos de investigación que han permitido grandes progresos en esta área. Desde el punto de vista de la aplicación tecnológica, las pilas de combustible basadas en PBI parecen orientarse hacia aplicaciones de potencia estacionaria, por ejemplo, basadas en el reformado de gas natural y cogeneración de calor y energía [146]. Para aplicaciones móviles todavía existen más desafíos debido al tiempo de arranque y a los ciclos de carga y a los ciclos térmicos. Sin embargo, una unidad de potencia auxiliar podría solucionar estos problemas. Volkswagen en Los Angeles Motor Show de 2007 presentó un concepto de coche híbrido con un stack de PBI como carga para la batería para ampliar la autonomía de conducción. Con las unidades de potencia tan pequeñas, las celdas basadas en PBI tienen el potencial de integrar con un simple reformador de metanol o tanque de hidruro metálico. Además, este electrolito polimérico conductor de protones podría abrir las

puertas a otras aplicaciones electroquímicas que podrían beneficiarse de los requerimientos de alta temperatura [147], como sensores electroquímicos [148-150], electrolisis de agua y permeación selectiva.

### 1.4.3. Síntesis del polímero

El término PBI es usado en dos líneas. En la definición amplia PBI se refiere a la familia de polímeros aromáticos heterocíclicos que contienen unidades de benzimidazol. El PBI puede ser sintetizado con diferentes estructuras desde cientos de combinaciones de tetraaminas y diácidos (ver Fig. 13). En una línea más específica PBI se refiere al producto comercial bajo la marca Celazole®, poli 2,2-m-fenil-5,5'-bibenzimidazol. En el contexto de PBI con diferentes estructuras, este PBI específico es también llamado como mPBI debido a que el anillo fenílico se encuentra en coordinación meta.

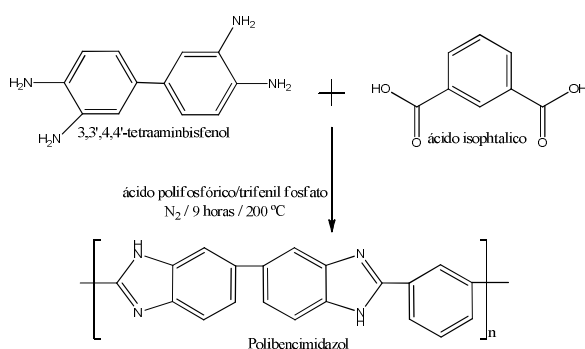


Fig. 13: Esquema de la síntesis de PBI (adaptado de [151])

Como polímero termoplástico amorfo que es, el PBI posee alta estabilidad térmica, excelente resistencia química en ambientes oxidantes y reductores, buenas propiedades mecánicas, durabilidad, bajo coste, es duro y rígido, y poco procesable [152, 153]. Primeramente fue usado en la industria textil como fibra, debido a la solubilidad del monómero en disolventes para la extrusión de fibras. Un polímero especial de PBI también ha sido preparado por el moldeo de la resina por compresión, materiales conductores eléctricos por impregnación de por ejemplo sulfuros metálicos [154, 155], film de PBI mediante el proceso de casting y el recubrimiento de líquidos [156-162] y gases [163-165] para propuestas de separación [166-170].

Para los usos de pilas de combustible, se han llevado a cabo acciones para modificar la estructura del polímero, para aumentar el peso molecular, mejorar la conductividad, la solubilidad y la procesabilidad. Las modificaciones se han realizado sobre los monómeros de partida o sobre el polímero ya sintetizado. Los recursos más habituales en copolimerización han sido la introducción de grupos sulfónicos, aminas, ácidos carboxílicos y fenoles [71] para aumentar la deslocalización de carga electrónica en la molécula de PBI, dotarlas de nuevos sitios de anclaje de dopantes y en consecuencia mejorando la conductividad.

### 1.4.4. Fabricación de la membrana de PBI

Se han desarrollado membranas de PBI semipermeables para electrodiálisis, osmosis y ultrafiltración [158]. Recientemente las membranas de PBI han sido investigadas como separadoras de gases [163-165] de mezclas como O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Como resultado de la compactación de sus cadenas, su estructura rígida y los fuertes puentes de

hidrógeno que se crean, las membranas de PBI son densas, por lo que presentan baja permeabilidad. Para mejorar el rendimiento en separación, el PBI se usa como membrana semi-permeable, preparada mediante coagulación con agua debido al medio no solvente.

En una pila de combustible, una membrana actúa como conductor iónico, como barrera física que impide el contacto entre los electrodos de reacción y como un efectivo separador de los reactantes a la vez que de soporte del catalizador/electrodo. Es por ello que es esencial que la membrana exhiba propiedades de transporte de  $H^+$ ,  $e^-$ , reactantes y  $H_2O$  ajustados.

La forma más habitual de preparar membranas densas es mediante el método de casting a través de una disolución del polímero en N,N-Dimetilacetamida (DMAc), que va seguido de una etapa de dopado con ácido para dotar a la membrana de propiedades conductoras. Existen variantes sobre el método de preparación de las membranas. En uno de ellos, el polímero se solubiliza en ácido trifluoroacético y en ácido fosfórico [110-117], para evitar la segunda etapa de dopado, pero las propiedades mecánicas de la membrana son inferiores a las obtenidas mediante el método convencional. Otra técnica de preparación de membranas densas consiste en la elaboración de un sol-gel que contiene PBI una vez sintetizado disuelto en ácido fosfórico [171, 172], con el cual se obtienen membranas con un alto grado de dopado y el consecuente aumento de la conductividad.

#### 1.4.5. Conductividad de las membranas de PBI impregnadas con ácidos

Los primeros valores de conductividad publicados sobre el PBI puro fueron contradictorios. Mientras que algunos autores daban valores tan altos como  $2\text{-}8\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a una humedad relativa de entre 0 % y 100 %, otros daban valores tan bajos como  $10^{-12} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para el PBI puro. Más tarde estos valores se aceptaron como correctos ya que el PBI sin dopar no es un conductor protónico [71].

En las membranas dopadas con ácido fosfórico, una molécula de ácido fosfórico es inmovilizada protonando un anillo del benzimidazol. La adición de ácido en exceso queda libre con lo que puede ser evacuado más fácilmente por lavados [173]. El mecanismo de conducción protónica del PBI dopado con ácido es principalmente mediante el mecanismo de Grotthuss [126, 129, 135], especialmente a temperaturas por debajo de 100 °C [174]. En este mecanismo, el protón va saltando de un sitio libre a otro siguiendo este orden publicado por Ma [129]:  $H_3PO_4$  ( $H_2PO_4^-$ )  $\cdots$   $H-O-H$   $>$   $H_3PO_4$   $\cdots$   $H_2PO_4^-$   $>$   $N-H^+$   $\cdots$   $H_2PO_4^-$   $>$   $N-H^+$   $\cdots$   $H-O-H$   $>$   $N-H^+$   $\cdots$   $N-H$ . Este mecanismo se representa en la Fig. 14.

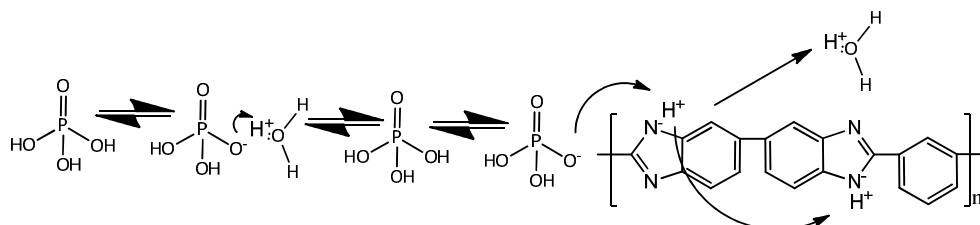


Fig. 14: Esquema de los sitios por donde puede saltar el protón

El límite superior de conductividad es la conductividad del ácido fosfórico en si mismo, puro o en mezcla ( $H_3PO_4/H_2O$ ). Esto concuerda con una mayor velocidad de transferencia protónica del ácido y el agua [129]. Este mecanismo de conductividad hace que el PBI pueda

operar a temperaturas de hasta 200 °C sin humidificar, sólo hidratada por el agua que se produce en el cátodo de una PEMFC [79].

#### **1.4.6. Mejoras de la membrana basada en PBI**

---

La conductividad del PBI generalmente aumenta con el incremento del nivel de dopado de ácido. Al mismo tiempo la bondad de las propiedades mecánicas disminuye con el nivel de dopado. Por ello el nivel de dopado óptimo estaría en compromiso entre estos dos efectos. Diferentes métodos han sido investigados para aumentar la conductividad de las membranas sin sacrificar las propiedades mecánicas o viceversa. Estos métodos incluyen “cross-linking” iónico o covalente del polímero, la preparación de composites con materiales inorgánicos o la porosificación.

La tendencia más usual en la técnica del cross-linking ha estado enfocada a la introducción de conectores con grupos amina lo que ha provocado la disminución de sitios protónicos por donde pasa el protón. Pero más allá de estos intentos y más recientemente se están incluyendo conectores con grupos imidazol que desde el punto de vista conductor son más eficaces.

En el desarrollo de este trabajo no se ha planteado el “crosslinking” pero si otras estrategias, como son la preparación de membranas densas híbridas con diferentes fillers y la preparación de membranas porosas con el objeto de albergar varios líquidos conductores.

### **1.5. Materiales microporosos: zeolitas y zeotipos**

#### **1.5.1. Antecedentes**

---

El término zeolita, acuñado por el gemólogo y químico Axel Fredrick Cronstedt en 1756, se utiliza para designar a una familia de minerales que poseen la capacidad del intercambio iónico y la adsorción reversible del agua. Cronstedt investigando un nuevo mineral procedente de una mina de cobre identificado como estilbita, observó que al calentar a la llama este desprendía violentamente agua. Pero cuando el mismo mineral se enfriaba volvía a hidratarse, de manera que se podían realizar ciclos sucesivos de hidratación y secado de manera reversible. Esta propiedad dio origen a su nombre, en griego: “zeo”, que ebulle, y “lithos”, piedra.

Desde entonces hasta dos siglos después, se identificaron sólo unos pocos especímenes nuevos de esta familia de minerales estudiados con un enfoque meramente geológico. El despegue de la identificación y estudio de nuevas zeolitas viene asociado a los avances en las técnicas instrumentales de caracterización, especialmente a la difracción de rayos X, que permite conocer la estructura cristalina propia de cada familia zeolítica. En la década de los años treinta, debido al descubrimiento de sus propiedades como tamices moleculares se empiezan a estudiar en detalle sus características únicas para determinadas aplicaciones industriales. Es en 1950 cuando fue sintetizada la primera zeolita por la Unión Carbide Corporation de Estados Unidos para su utilización como intercambiador iónico [175]. El empuje definitivo se realiza en los años 70 coincidiendo con la crisis del petróleo. La búsqueda de catalizadores mejores y más selectivos por el proceso de reformado catalítico del petróleo (FCC) dio como resultado la aparición la zeolita ZSM-5 de la Mobil Oil Company [176]. Durante esta década se descubrieron y

sintetizaron muchas de las zeolitas convencionalmente utilizadas y disponibles comercialmente [177], y se estudiaron en detalle sus propiedades particulares y posibles aplicaciones.

Es a partir de finales de la década de los 80 cuando se comienzan a desarrollar capas policristalinas zeolíticas para el desarrollo de membranas microporosas aprovechando no sólo sus propiedades específicas de adsorción sino también sus propiedades como tamiz molecular [178, 179]. En 1995, el grupo de investigación en catálisis del profesor Dalmon del CNRS [180] desarrollan, a nivel de laboratorio, el primer reactor de membrana catalítica para aplicaciones en reacciones de deshidrogenación, el cual combina las propiedades de separación con la aplicación catalítica de las zeolitas. En 2001 la empresa Mitsui Company construye, a nivel industrial, la primera planta de deshidratación de alcoholes mediante pervaporación utilizando módulos de membrana de zeolita A [181].

El interés en el desarrollo de la síntesis de nuevas zeolitas y materiales relacionados no ha cesado hasta nuestros días como demuestra la reciente publicación por el grupo del profesor Corma de la síntesis de una nueva zeolita natural muy escasa, la boggsita [182]. Esta zeolita, con un topología de tamaño de poro y canales entrecruzados muy característica, abre nuevas e interesantes oportunidades en el campo de la catálisis, los nuevos estudios se han centrado en el sentido de aumentar el tamaño de poro de las estructuras, que ha venido de la mano de la utilización de nuevos tipos de agentes estructurantes o de la incorporación/sustitución de nuevos átomos coordinados en la estructura (O, Ti, Al...). De esta manera aparecen nuevos materiales, por ejemplo con estructuras octa-penta-tetra coordinadas (OPTs) [183] como la familia de los titanisilicatos (ETS-10 [184, 185], ETS-4 [186], JDFL1 [187, 188]), los materiales delaminados [189, 190], estructuras porosas metal-orgánicos (MOFs) [191], aluminofosfatos (ALPOs) [192], galofosfatos (GaPOs) [193], y materiales mesoporosos tipo M41S [194] y SBA [195] de poro muy grande (hasta 20 nm). En este último caso las paredes no son cristalinas y la periodicidad viene dada por la distribución uniforme de los sistemas de poros y cavidades.

El término zeolita actualmente engloba no solamente a las naturales sino también a los minerales sintéticos que presentan comunes características estructurales. Existen 201 tipos diferentes de zeolitas según la "Internacional Zeolite Association" [196].

### **1.5.2. Generalidades de las zeolitas**

---

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos IA y IIA, con estructura microporosa en donde se alojan moléculas de agua [197]. Una definición más amplia es la que da el subcomité en zeolitas de IMA CNMMN (International Mineralogical Association. Commission on New Minerals and Mineral Names):

"Las zeolitas se definen como sustancias cristalinas con una estructura caracterizada por una red de tetraedros constituidos por cuatro átomos de oxígeno alrededor de un catión. Esta estructura contiene cavidades abiertas en forma de jaulas y canales. Estas se ocupan usualmente por moléculas de agua y cationes extra-estructurales que comúnmente son intercambiables. Los canales son suficientemente grandes para permitir el paso de otras especies. En las fases hidratadas, la deshidratación ocurre a temperaturas por debajo de los 400 °C y es, en gran parte, reversible. La estructura puede ser alterada por grupos (OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>) que ocupan el vértice de un tetraedro no compartido con los tetraedros adyacentes" [198].



Las unidades primarias de construcción de la red tridimensional de la estructura son tetraedros en cuyo centro se encuentran los átomos T (T = Si<sup>4+</sup> o Al<sup>3+</sup>, y en menor medida P<sup>4+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, etc.) y en los vértices átomos de oxígeno. Los tetraedros se unen entre sí formando estructuras que vendrán determinadas por el ángulo T-O-T que presenta más flexibilidad que el que forma el tetraedro unidad. La densidad estructural de este tipo de materiales microporosos puede definirse como el número de tetraedros por cada 1000 Å, de tal manera que sólo se consideran de tipo zeolítico aquellas estructuras que tienen una densidad estructural inferior a 21 y superior a 11,1.

### 1.5.3. Estructura

La estructura zeolítica consta de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO<sub>4</sub> (T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co...), generalmente Si o Al, unidos entre sí a través de átomos de oxígeno (Fig. 15). Este esqueleto cristalino forma canales de tamaño nanométrico en los que se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. La superficie interna de estos materiales es mucho mayor que la externa debido a la presencia de microporos; éstos son abiertos y permiten la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que le rodea. Esta transferencia se ve limitada por el diámetro de poro, ya que no pueden entrar en el espacio intraporo aquellas moléculas que superen cierto valor de tamaño de poro, el cual es distinto para cada tipo de zeolita.

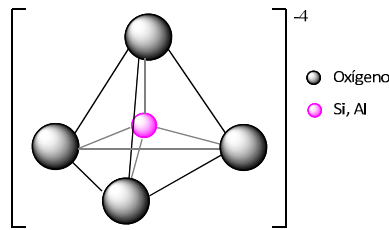
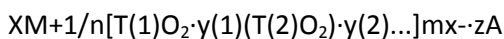


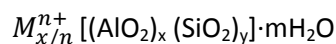
Fig. 15: Tetraedro TO<sub>4</sub>

La fórmula química general de las zeolitas es:



donde M es el catión de valencia n (x>0), T son los elementos del material cristalino y A, pares iónicos, moléculas de agua u otras (z>0).

En las zeolitas más comunes, T representa a los elementos silicio y aluminio. Al ser este último trivalente, los tetraedros AlO<sub>4</sub> inducen cargas negativas en la estructura que son neutralizadas por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando los espacios intracristalinos de estos aluminosilicatos. Para este caso la fórmula estructural de las zeolitas se basa en la celdilla unidad cristalográfica representada como [197]:



donde M es un catión que compensa la carga dentro de la estructura (generalmente Na), x e y son el número de moléculas de AlO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> y m es el número de moléculas de agua por celdilla unidad.

Todas las estructuras zeolíticas se pueden construir ensamblando una unidad de construcción básica, el tetraedro ( $TO_4$ ), con un patrón periódico para formar unidades de construcción más complejas. El anillo es el grupo de estas unidades más sencillo. El número de átomos (T) coordinados en el anillo que conforman las cavidades está relacionado con el tamaño de poro de las zeolitas: poro extragrande ( $d_{\text{poro}} > 9 \text{ \AA}$ , anillos de 14, 18 o 20 T), grande ( $6 \text{ \AA} < d_{\text{poro}} < 9 \text{ \AA}$ , anillos de 12 T), mediano ( $5 \text{ \AA} < d_{\text{poro}} < 6 \text{ \AA}$ , anillos de 10 T) y pequeño ( $d_{\text{poro}} < 5 \text{ \AA}$ , anillos de 6, 8 o 9 T) [199]. Los anillos más comunes contienen 4, 5, 6, 8, 10 o 12 tetraedros, mientras que los de 3, 7 o 9 tetraedros son muy escasos. Aunque también se han preparado materiales con estos anillos e incluso con formaciones de 14, 18 y de hasta 20 o 30 tetraedros como han demostrado recientes investigaciones con las nuevas zeolitas ITQ-33, ITQ-37 e ITQ-44 [200-202].

El siguiente nivel jerárquico se obtiene construyendo grandes unidades compuestas a partir de anillos que dan lugar a un diverso conjunto de estructuras. Los elementos más significativos de estas estructuras son los que se describen a continuación. Las jaulas son poliedros cuyos anillos más grandes son demasiado estrechos para permitir el paso de moléculas mayores que el agua, considerándose los anillos de 6 tetraedros el tamaño límite para formarlas. Las cadenas se consideran poliedros unidimensionales que se encuentran frecuentemente entre las estructuras de las zeolitas. Las cavidades son unidades poliédricas cuya extensión es limitada y que difieren de las jaulas en que contienen ventanas que permiten el paso de moléculas por el interior de la cavidad. Los canales son poros que se extienden infinitamente en al menos una dimensión con un mínimo tamaño de apertura (el anillo) que permite la difusión de moléculas a lo largo del poro. En muchas zeolitas los canales se entrecruzan formando sistemas microporosos bi y tridimensionales. Las dimensiones del canal o cavidad constituyen una de las propiedades críticas de los materiales zeolíticos, ya que determinan el tamaño máximo de las moléculas que pueden difundir desde el exterior de los cristales zeolíticos a sus microporos.

Los distintos sistemas de poros y cavidades [203] que componen las redes están ordenados por un código de tres letras dado por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas [196]. Cada código describe las variantes de una estructura con un topología determinada: conectividad de los átomos tetracoordinados, tamaño y forma del poro, dimensiones del sistema de canales, volumen y ordenación de las cajas estructurales y tipo de sitios de intercambio iónico disponibles.

#### **1.5.4. Síntesis de zeolitas**

Los primeros trabajos de síntesis de zeolitas en el laboratorio consistían en imitar las condiciones naturales a las que estas se forman, empleando temperaturas elevadas de unos 200 °C y altas presiones. En estos trabajos únicamente se utilizaban compuestos inorgánicos en los geles de síntesis como precursores de la fase zeolítica. Es a partir del año 1961 cuando se introducen como reactivos cationes de amonio cuaternario [204]. Estos agentes directores de la estructura o compuestos plantilla permitieron obtener zeolitas de alto contenido en sílice como la zeolita beta (estructura BEA) [205] o la silicalita (estructura MFI), isomorfo de la ZSM-5 pero con relación  $Si/Al = \infty$  [206]. Con la utilización de estos compuestos plantillas el número de zeolitas sintéticas obtenidas en laboratorio ha aumentado enormemente.

La síntesis convencional de estos materiales se realiza en condiciones hidrotermales, es decir, utilizando agua como disolvente, a altas temperaturas que pueden llegar a ser superiores a 200 °C y bajo presión autógena. También existen protocolos de síntesis en los que el agua se sustituye por líquidos iónicos (síntesis ionotermal) [207] u otros solventes. Otra técnica habitual es la síntesis asistida por vapor o también llamada de gel seco [208, 209]. En este caso el soporte se siembra con los precursores de la síntesis, y son los vapores del disolvente condensado sobre ellos los que inducen la cristalización del material. En los últimos años se está estudiando ampliamente la síntesis hidrotermal por calentamiento con microondas [210-212]. Esta permite la reducción del tiempo y temperatura de síntesis y una mejor distribución de tamaños de cristal y uniformidad en la estructura obtenida, ya que se aumenta en varios órdenes de magnitud la cinética del proceso.

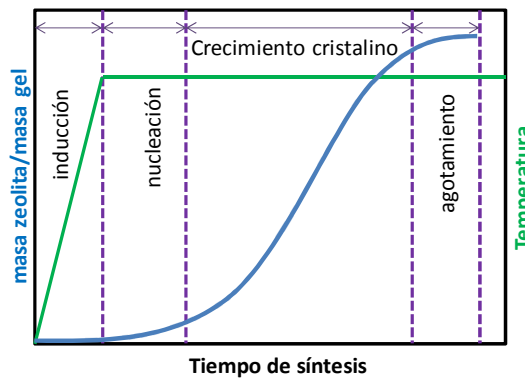


Fig. 16: Curva típica de las etapas de cristalización en la síntesis hidrotermal de zeolitas.

En paralelo a la aparición de nuevos materiales y estructuras, se ha estado estudiando ampliamente los mecanismos de nucleación y crecimiento que tienen lugar durante la síntesis hidrotermal; si bien hoy en día no están claros todos los procesos que intervienen. En la Fig. 16 se muestran las etapas generales que se dan durante la síntesis hidrotermal de zeolitas. Las curvas típicas de cristalización de materiales zeolíticos tienen forma sigmoidal. Se distinguen cuatro etapas diferenciadas: inducción es el periodo inicial en la cual los nutrientes se reorganizan en el gel, se van formando núcleos y se van disolviendo, nucleación donde el tamaño de los núcleos se hace lo suficientemente grande como para que sean estables en la disolución, crecimiento cristalino de los núcleos formados y finalmente la fase de agotamiento en donde por la falta de nutrientes se detiene el crecimiento y la formación de nuevos núcleos.

Los mecanismos químicos a través de los cuales se produce el ordenamiento del material amorfo del gel a través de la formación y ruptura de los enlaces T-O-T se basan en el papel que juegan los cationes presentes en el sistema. En la Fig. 17 se muestra un esquema del mecanismo de síntesis de las zeolitas. El gel inicial generalmente está formado por una disolución de aluminato de sodio, silicato de sodio e hidróxido de sodio. En el seno de este gel se produce una reacción de polimerización formando moléculas grandes (cadenas y ciclos) a partir de moléculas más pequeñas de los aluminatos y silicatos. El tamaño y la estructura de las especies que polimerizan están controlados por la composición y la estructura del gel, de forma que los cambios en la composición química y en el peso molecular de las especies iniciales en las disoluciones silicato conducen a diferencias en las estructuras del gel y, por tanto, a diferencias en las zeolitas producidas.

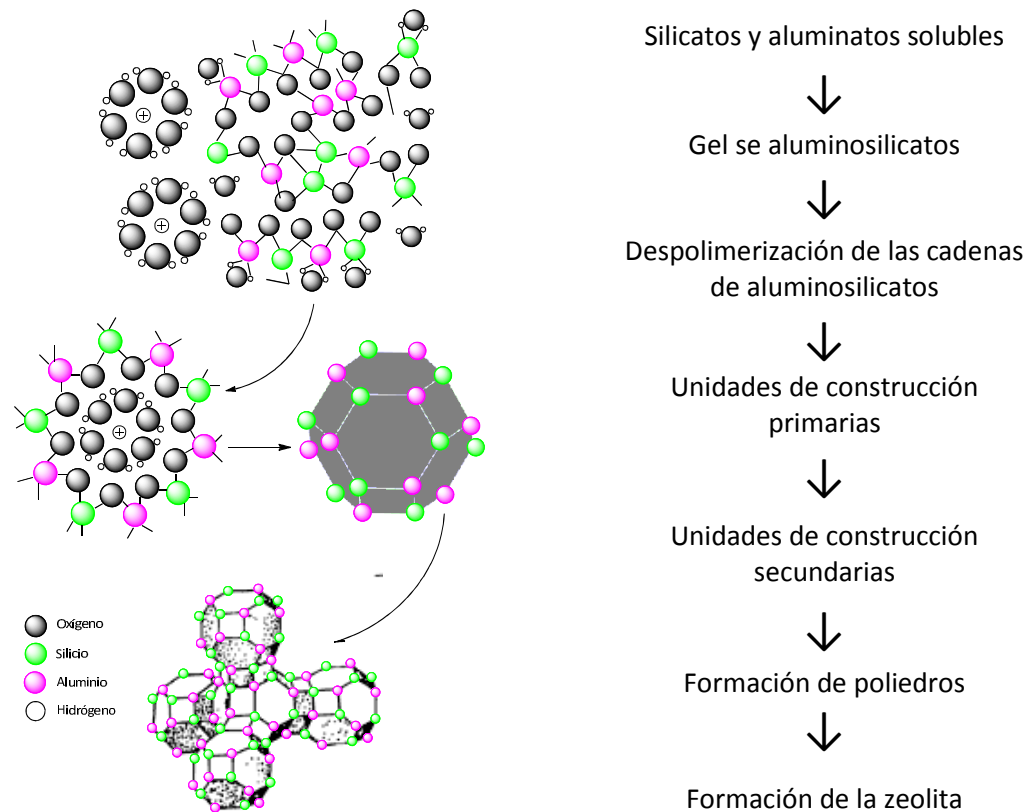


Fig. 17: Esquema del mecanismo de síntesis de zeolitas [213]

Posteriormente los iones sodio y los componentes aluminato y silicato se unen ordenadamente formando un cristal. Este proceso es posible gracias a la despolimerización del gel por medio de los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) y por el calentamiento de la mezcla. Como resultado se obtienen las unidades de construcción primarias que se reordenan en torno a las especies hidratadas para dar las unidades de construcción secundarias. Seguidamente los poliedros se polimerizan obteniéndose los núcleos, pequeños cristales a partir de los cuales se forman los cristales más grandes de zeolitas. Como producto final se obtiene un polvo de zeolita de unas pocas micras de tamaño. El proceso de nucleación depende de las condiciones de operación (principalmente concentración de los precursores y temperatura), y puede tener lugar homogéneamente (en el seno del gel, cuando la concentración de cristales es aún despreciable), o heterogéneamente, cuando existe una cantidad suficiente de superficie sólida (ya sean cristales u otros sólidos como pueden ser soportes), en contacto con el gel.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, es decir, el tipo de precursores utilizados, sus concentraciones, pH, duración de la síntesis, temperatura y concentración de los promotores que se introduzcan. La zeolita resultante se debe separar en el momento apropiado y lavar cuidadosamente hasta eliminar de la estructura porosa los elementos que no hayan reaccionado. Dependiendo de la relación de molaridad inicial  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se puede predecir el tipo de zeolita que se obtiene. En muchos casos, se añade un agente estructurante, el cual se sitúa en las intersecciones de los poros dando lugar a un ordenamiento característico y por lo tanto, a una estructura cristalina determinada [214]. Burkett y Davis [215-217] estudiaron ampliamente este proceso.

Para favorecer el crecimiento cristalino y ayudar en la etapa de nucleación se pueden introducir nanocristales [218] de la zeolita a sintetizar en el seno del gel, acción que habitualmente se denomina sembrado [219-221]. Esta adición es fundamental en la consecución de capas o membranas zeolíticas soportadas sobre diferentes sustratos con una orientación preferencial. En estos casos se siembra el soporte para favorecer el crecimiento cristalino de la capa soportada frente a la nucleación-crecimiento en el seno del gel. Los métodos de siembra más comunes son: (i) el de inmersión-recubrimiento “dip-coating” [222] especialmente indicado para soportes tubulares y porosos como son los tubos de alúmina sobre los que se sintetizan membranas de zeolitas para aplicaciones clásicas en reacción y/o separación, (ii) el de recubrimiento por centrifugación “spin-coating” [223] que está indicado para superficie planas, y enlace covalente cuando existe la posibilidad de provocar un enlace químico entre el soporte y la zeolita.

Los autoclaves donde se lleva a cabo la síntesis hidrotermal de zeolitas son los esquematizados en la Fig. 18, fabricados en acero inoxidable con interior de teflón, con el fin de soportar altas presiones y disoluciones altamente corrosivas respectivamente.

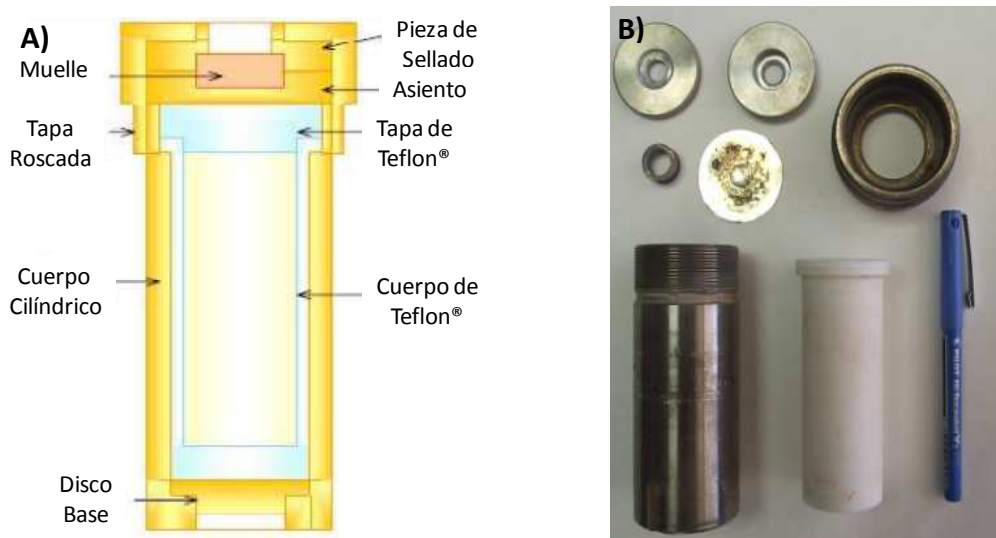


Fig. 18: A) Esquema del autoclave; B) Imagen de las piezas del autoclave

El recipiente de teflón de 43 cm<sup>3</sup> es el que se encuentra en contacto con el gel de síntesis. Las piezas metálicas son: recipiente cilíndrico que contiene el vaso de teflón con base móvil para la fácil extracción del vaso; tapa roscada para el sellado del autoclave, disco metálico de ruptura y otro anticorrosión y dos piezas que encierran un muelle que permite soportar una sobrepresión máxima de 120 bares.

### 1.5.5. Modificación de las zeolitas y aplicaciones

En general los materiales zeolíticos se caracterizan por un tamaño de poro similar al de las moléculas, por lo que pueden actuar de tamiz molecular, una alta estabilidad química y térmica, que va desde 200 °C a más de 1000 °C, alta capacidad de intercambio iónico (hasta 650 meq/100 mg), elevada superficie específica y propiedades de adsorción y catalíticas. Además de la posibilidad de funcionalización y de encapsulación de diversos compuestos. Todas estas inusuales propiedades han permitido ampliar las aplicaciones más allá de las tradicionales, en áreas que van desde los microsistemas (microrreactores [224, 225], sensores [226-228]),

pasando por la encapsulación de diferentes compuestos [229, 230], hasta los diagnósticos médicos [231, 232].

### **1.5.5.1. Encapsulación de líquidos iónicos**

La estructura porosa y estructurada de las zeolitas las hace interesantes para albergar sustancias de interés o incluso para llevar a cabo en su interior reacciones controladas. El hecho de poder tener una molécula dentro de sus poros permite modificar o potenciar propiedades que pueden dar lugar a sistemas atractivos. En esta tesis se propone la encapsulación de líquidos iónicos (sales muy conductoras) con el objeto de favorecer nuevos caminos de conducción protónica en las zeolitas, a parte del camino provocado por el agua adsorbida en el interior de los poros.

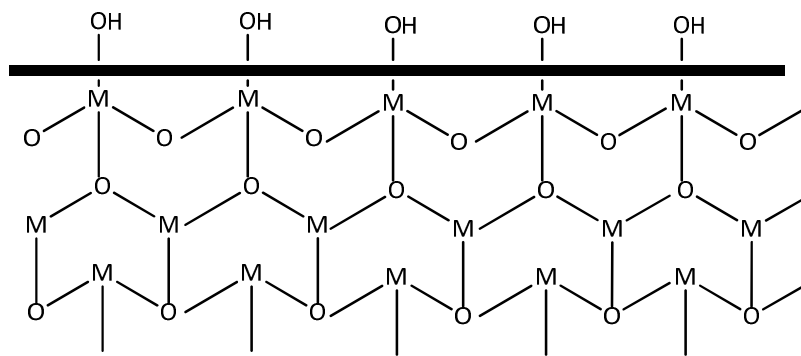
Las zeolitas que contienen bajo ratio Si/Al son hidrofílicas y tienen una potencial aplicación como filler en membranas conductoras por aumentar el contenido en agua a altas temperaturas. Además, si se incorpora en la matriz polimérica podría reducir el cross over de los reactantes debido a su propiedad de tamiz molecular. Estudios previos sobre zeolitas atribuyen las propiedades de conducción a la migración del catión de compensación [233]. Como resultado, se podría decir que sólo las zeolitas con protones intercambiados podrían ser beneficiosas para las PEM. Sin embargo, se ha visto que las zeolitas intercambiadas con protones presentan una conductividad dos órdenes de magnitud por debajo de las zeolitas intercambiadas con  $\text{Na}^+$  [234]. Esta observación es causada por la mayor interacción de los protones con los átomos de hidrógeno de la estructura zeolítica. Incluso la adsorción de agua aumenta significativamente la conductividad iónica en valores del orden de  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [235]. Debido a esto, es de esperar que las zeolitas con baja conductividad tengan un efecto negativo en el conjunto de una PEM.

Por otro lado, los líquidos iónicos son sales con un bajo punto de fusión que se caracterizan por su buena estabilidad térmica y su nula volatilidad e inflamabilidad. Cationes orgánicos con baja simetría como el catión amonio, sulfónico o imidazol se suelen combinar con aniones poli o mononucleares. Estas propiedades así como el número ilimitado de líquidos iónicos han llamado la atención de muchos investigadores, no sólo para el estudio fundamental sino también para el desarrollo de nuevas aplicaciones basadas en estos materiales. Por ejemplo para separación [236, 237], catálisis [238] o electroquímica [239, 240]. Los líquidos iónicos próticos están formados por la mezcla de ácidos y bases de Bronsted. Recientemente se ha demostrado que este tipo de líquidos iónicos pueden ser sometidos a reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno en ausencia de moléculas de agua, y por tanto, podrían ser usados como portadores de protones en una pila de combustible que opere en condiciones anhidras [241, 242]. Prometedores resultados han sido reportados por Lojoiu et al [243], el cual estudió el rendimiento de las membranas de Nafion® impregnadas con dos tipos de líquidos iónicos próticos (triflate trietilamonio metano sulfonato trietilamonio). Ye et al. [21] estudió la conducción protónica membranas compuestas de PBI,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y el líquido iónico prótico 1-propil-3-metilimidazol dihidrogeno fosfato. Finalmente, Lee et al. [244] probó el rendimiento de membranas de poliimida sulfonada que contenía dietilmetilamonio trifluorometanesulfonato como líquido iónico prótico. La conductividad iónica de estas membranas fue mayor de  $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La combinación de estos dos tipos de materiales mencionados (zeolitas y líquidos iónicos) podría dar un compuesto aplicable a la tecnología PEM. Durante la última década, los líquidos iónicos han sido inmovilizados en sustratos microporosos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ). De Castro [245] inmovilizó cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolium y  $\text{AlCl}_3$  en diferentes soportes porosos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and H-BEA zeolite) para preparar catalizadores de reacciones de acilación de compuestos aromáticos. Valkenberg et al. [246] presentó tres diferentes formas de inmovilizar los líquidos iónicos en zeolitas y otros soportes porosos para la preparación de un nuevo catalizador para la reacción de Friedel-Crafts. Pietschmann et al. [247] impregnó un líquido iónico en zeolita BEA y sílica mesoporosa usando el método de humedad incipiente y metanol como disolvente. Los cristales son separados por filtración y el exceso de líquido iónico es eliminado por soxhlet.

### 1.5.5.2. Funcionalización de zeolitas

Otra característica importante de las zeolitas que las hace verdaderamente versátiles es la composición de su superficie externa. En general, la superficie de materiales inorgánicos [248, 249] (zeolitas, zeotipos, óxidos, metales, sales inorgánicas terciarias, vidrio inorgánico, mesoporosos) se compone principalmente de grupos hidroxilo (Fig. 19) con el fin de minimizar la energía libre del sistema. Por lo tanto, la unión de grupos orgánicos en la superficie comúnmente se basa en la reactividad y flexibilidad de los grupos hidroxilos. Los grupos hidroxilo superficiales aparecen como hidróxidos metálicos M-OH ( $\text{Si-OH}$ ,  $\text{OH-Al}$ ,  $\text{Ti-OH}$  etc) susceptibles de la química orgánica de R-OH, (sustitución nucleofílica de halogenuros de alquilo y compuestos alcoxi, la hidrólisis, la adición nucleofílica de isocianatos y esterificación) y de las interacciones moleculares como se muestra esquemáticamente en la Fig. 20.



M = Si, Al, Ti, Sn, Sb, Zn, Te, Ge, V, P, etc.

Fig. 19: Esquema de la superficie del cristal microporoso

En particular, las reacciones de sustitución y de adición (es decir, uniones covalentes) son los mejores candidatos por el valor de las energías de enlace [250] y por asegurar la estabilidad química a largo plazo en condiciones de explotación de la pila de combustible.

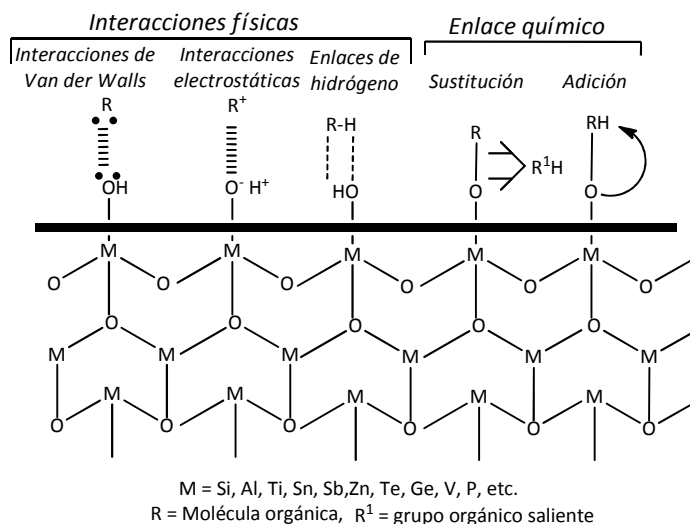


Fig. 20: Interacciones orgánico-inorgánico por los grupos hidroxilos superficiales

La Tabla 6 incluye un gran número de procedimientos de funcionalización en el que se usan organosilanos [251], [252] como conectores químicos para unir un grupo funcional (R) a los grupos hidroxilo de la superficie del cristal.

Tabla 6: Posibilidades de funcionalización orgánica de la superficie de cristales microporosos por interacciones físicas y químicas

Tipo de unión	Interacción	Conector orgánico	Medio	Tipo de unión entre la superficie y el conector orgánico	Ejemplo de conectores	Ref.
Física	Interacciones de Van de Walls	-	Disolvente orgánico	-		[250]
	Interacciones electrostáticas	-	Disolvente orgánico	-		[250]
	Enlaces de hidrógeno	Prótico R-H, R-O, R-N, R-F	Agua y disolventes próticos	Enlaces de hidrógeno -M-OH- -H-R		[253]
Química	Enlace covalente: sustitución nucleofílica por halógenos	Halogenuros R-X (X:Cl, Br, I)	Disolventes apróticos	Eter -M-O-R	alquil halides, Halide silanes, (Cloro-silanos) Sales halogenadas.	[254]
	Enlace covalente: sustitución nucleofílica por alcoxi	alcoxi R-OR	Disolventes apróticos	Eter -M-O-R	alquil -alcoxi alcoxi -silanos Aciloxi-silanos Acetoxi-silanos	[254] [255] [251]
	Enlace covalente: Hidrólisis	Moléculas hidrolizables (alcoxi, Acetoxi, cloro y aminas)	Agua y disolventes próticos	Eter -M-O-R	alquil alcoxi, acetoxi, cloro y aminas. alcoxi, acetoxi aciloxi y amino-silanos	[251] [252]
	Enlace covalente: adición de isocianatos	Isocianatos R-N=C=O	Disolventes apróticos	Uretane -M-O-(C=O)-NH-	diisocianatos, isocianato silanos	[256]
	Enlace covalente: esterificación en medio ácido o catalizado	Ester y epoxi R-O-R	Disolventes próticos o apróticos	Hidroxy eter -M-O-CH <sub>2</sub> -(HC-OH)-	Alquil and acil esters, alquil and acil epoxidos. Ésteres y Epoxi-silanos.	[257]



• **Funcionalización con organosilanos**

Los productos químicos basados en silicio (monómeros y polímeros) presentan importantes diferencias físicas y químicas en comparación con sus análogos químicos a base de carbono. En particular, los agentes de acoplamiento del silano, responden a la fórmula general que se muestra en la Fig. 21. Por lo general presenta dos tipos de grupos funcionales como se expone a continuación. “X” indica un grupo hidrolizable normalmente alcoxi, aciloxi, halógeno o una amina. Cuando la hidrólisis se lleva a cabo, los grupos silanoles susceptibles a la condensación reaccionan con la superficie de los cristales formando un enlace siloxano (ver Fig. 22). A pesar de que los silanos haluro (es decir, normalmente clorosilanos) son más reactivos que alcoxi-silanos, los últimos son preferidos por su estabilidad química a la hidrólisis en presencia de vapores de agua, incluso a niveles traza [252]. Los alcoxi-silanos han sido bien investigados y comercializados ampliamente. Se pueden presentar uno, dos o tres grupos alcoxi hidrolizables (mono, di y tri-alkoxysilanes), y el grupo R puede estar unido a uno o dos (silano dipodal) átomos de silicio (ver Fig. 23).

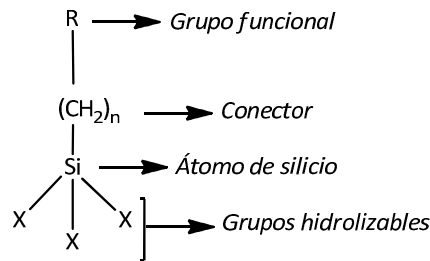


Fig. 21: Fórmula general de un organosilano

Por otra parte, el grupo R es un radical orgánico no hidrolizable que normalmente posee la funcionalidad que ofrece las propiedades deseadas [252]. Como resultado final, la superficie del sustrato inorgánico puede ser completamente modificada (características de adherencia, propiedades catalíticas, los coeficientes de partición) [251], [258]. Para la aplicación deseada, la modificación de la superficie con grupos orgánicos permite, entre otros, el enlace covalente con materiales poliméricos específicos, o el incremento intrínseco de la conductividad

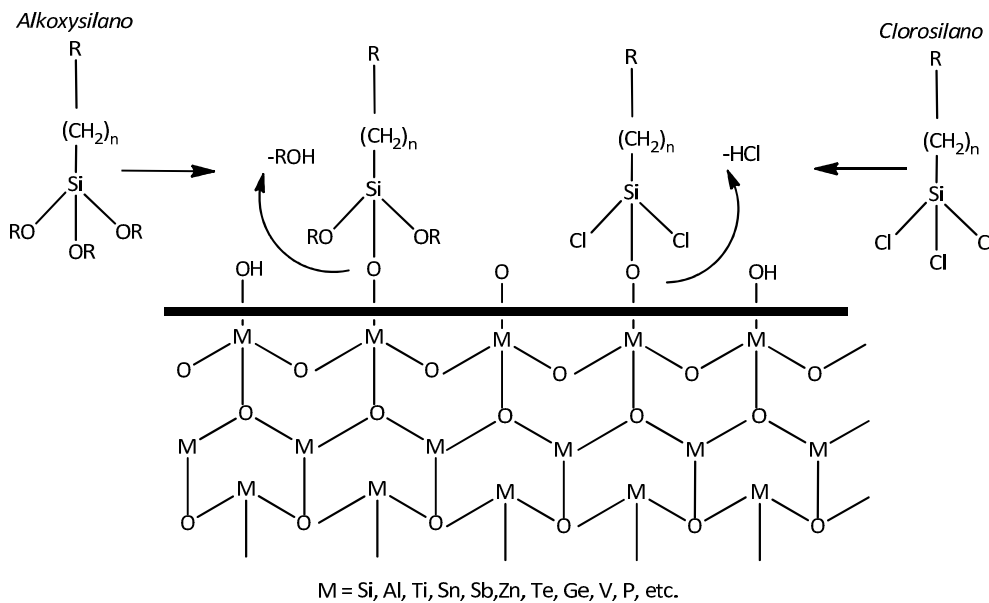
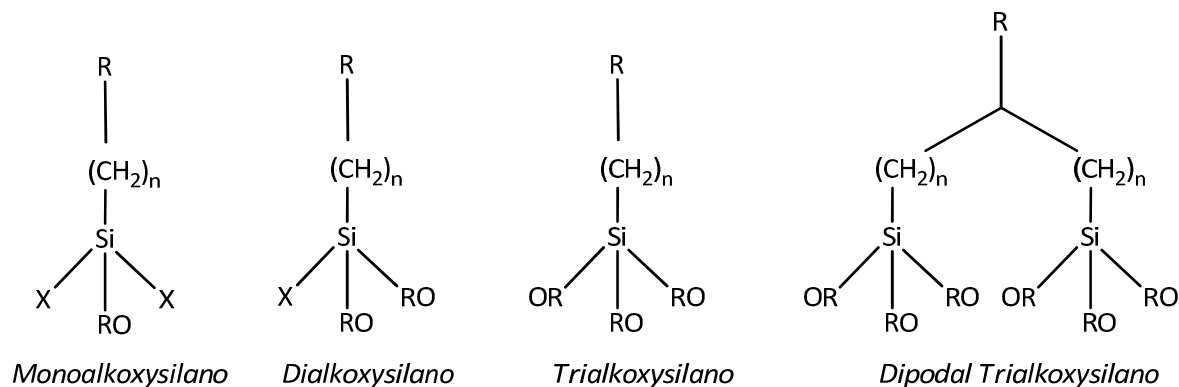


Fig. 22: Organosilanos capaces de unirse con los grupos hidroxilos de la superficie de sólidos inorgánicos

Los alcoxisilanes y trialkoxisilanes se utilizan principalmente debido a la simplicidad de síntesis y su alta reactividad [259]. En particular, 3-methyltrialkoxysilane y 3-ethyltrialkoxysilane (ver Fig. 24) han sido ampliamente citados en la literatura para la funcionalización de superficies de materiales que contienen grupos hidroxilo terminales (vidrio, óxidos metálicos, metales, sales inorgánicas, polímeros, etc)



R = Alkyl, acyl, grupo funcional orgánico, halogeno, hidrógeno o metal

X = Alkyl, acyl, grupo funcional orgánico, halogeno, hidrógeno o metal

Fig. 23: Tipos de alcoxisilanos

El acoplamiento de alcoxisilanes en materiales inorgánicos puede llevarse a cabo en condiciones anhidro (es decir, método de grafting o método en seco [260]) o en presencia de agua (es decir, método de filming o método húmedo [260]).

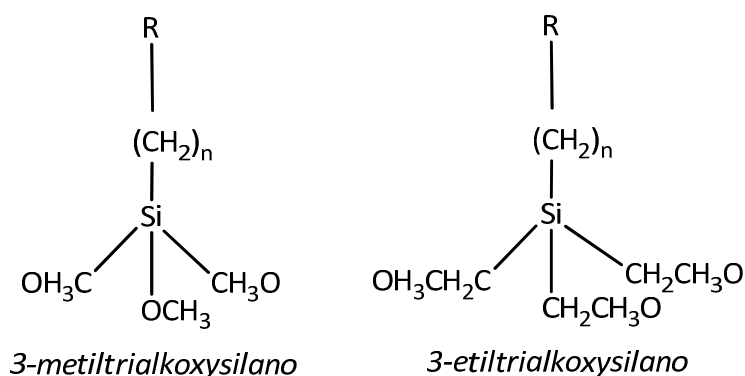


Fig. 24: Estructuras químicas del 3-metil y 3-etil trialkoxysilane

- **Método de grafting**

El método de grafting o sustitución nucleofílica directa ocurre cuando se forma el enlace siloxano para producir un alcohol en condiciones anhidras. La principal ventaja sobre el método húmedo es que no hay riesgo de polimerización del organosilano.

- **Método de Filming**

El acoplamiento por medio del método de filming se produce debido a la presencia de agua (humedad, pureza solvente, la superficie de absorción) en el medio de reacción que provoca la hidrólisis de los grupos alkylalcoxy [261]. El grado de polimerización del organosilano (por hidrólisis-condensación) se determina por la cantidad de agua disponible y el sustituyente orgánico. Si el silano se agrega al agua y poseen una baja solubilidad, se favorece un alto grado de polimerización. Por otro lado, la presencia de grupos butilo terciario o fenilo favorece la

formación de grupos estables silanol monomérico. El espesor de la capa de poli-siloxano también está determinado por la concentración del organosilano. Aunque una sola capa es generalmente deseada, los resultados de varias capas de adsorción de las soluciones de uso común. La orientación de los grupos funcionales es generalmente horizontal, pero no necesariamente plana, en la superficie del sustrato. La formación de enlaces covalentes presentan un cierto grado de reversibilidad.

La hidrólisis y la etapa de condensación se realizan generalmente a valores de pH entre 4 y 7, para controlar el grado de polimerización del organosilano. Las interacciones moleculares por los puentes de hidrógeno entre ambos tipos de grupos silanol están sometidas a una serie final de curado para la formación de enlaces de Si-O-Si o M-O-Si.

El método de *filming* presenta las siguientes ventajas frente al método de *grafting* como: (i) se pueden usar muchos disolventes polares y no polares; (ii) la formación de enlaces de hidrógeno a temperatura ambiente puede tener lugar bajo determinadas condiciones, con la consiguiente reducción en el consumo de energía; (iii) la red de siloxano envuelve la superficie inorgánica que la hace más difusa determinadas condiciones, por ello se puede cargar una cantidad mayor de grupos orgánicos; (iv) las estructuras finales son relativamente libres de defectos y auto-curación porque las estructuras de destino son termodinámicamente más estables en el sistema, por lo tanto se logra una mayor reproducibilidad con esta técnica [261], si las condiciones de reacción están bien controladas.

Estos métodos de funcionalización ya han sido probados en materiales mesoporosos y zeolitas [262, 263]. En particular la funcionalización de zeolita BEA, MCM-48 y MCM-41 con ácido fenil sulfónico o mercaptopropil sulfónico ácido con el objeto de aumentar la conductividad de los polvos, cuya mejora fue de dos órdenes de magnitud [262], respecto a las zeolitas o mesoporosos puros.

### ***1.5.5.3. Activación catalítica de zeolitas***

---

El estado del arte de los electrocatalizadores para PEMFCs proporciona hoy en día materiales basados en platino con un rendimiento aceptable. El desafío que se plantea es reducir la cantidad de metal noble para disminuir el coste del sistema completo.

Es conocido que las zeolitas son capaces de intercambiar su catión de compensación para modular sus propiedades. En esta línea, varios tipos de zeolitas han sido intercambiadas con metales nobles para su uso en catálisis de reacciones como la conversión de metanol a olefinas, reacciones orgánicas, craqueo de petróleo, isomerización o síntesis de combustible. Pero su uso como electrocatalizador se ve limitado por la baja conductividad eléctrica que presentan. Esto no debe suponer un problema ya que se conocen técnicas para mejorar su conductividad intrínseca, como la deposición de carbono.

Otra forma de activar las zeolitas y zeotipos es mediante la deposición de metales nobles sobre la superficie de la misma de forma que los puntos activos queden en la parte externa. Esto permitiría, en el caso de los electrocatalizadores, evacuar de forma fácil los electrones que se generan durante una reacción redox. De este modo, han sido activados y utilizados como electrocatalizadores materiales como la sílice [264].

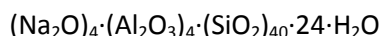
## 1.5.6. Selección de zeolitas y zeotipos

En este apartado se van a presentar los materiales zeolíticos utilizados en el desarrollo de esta tesis, los cuales han sido debidamente modificados para conseguir potenciar diferentes propiedades.

### 1.5.6.1. Mordenita

La Mordenita fue sintetizada por primera vez por R.J. Leonard en 1927 aunque no fue hasta 1948 cuando R.M. Barrer logró obtener una Mordenita de alta calidad. Ésta fue obtenida a partir de una disolución acuosa de aluminato de sodio con carbonato de sodio más gel de ácido con sílice y alcanzando temperaturas superiores a 300 °C. Desde entonces se han realizado números estudios acerca de este mineral, siendo una de las zeolitas más estudiadas.

Cada celda unidad se representa por la siguiente fórmula química:



Su estructura microporosa presenta dos tipos de canales orientados en la misma dirección con distintas dimensiones (0,70 x 0,65 nm y 0,57 x 0,26 nm), pero tan sólo el de mayores dimensiones presenta accesibilidad para separación molecular (Ver Fig. 25).

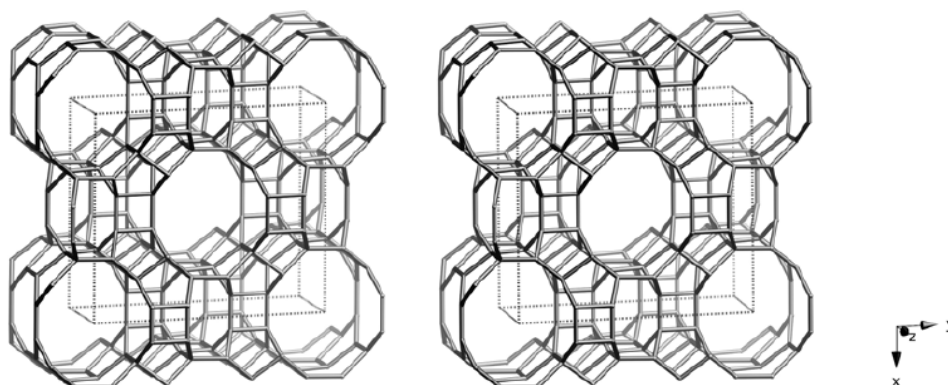


Fig. 25: Estructura tridimensional de Mordenita

Las aplicaciones de la Mordenita son amplias, aunque destaca su uso como material para intercambio iónico y tamiz molecular.

### 1.5.6.2. ETS-10

La ETS-10 es un titanosilicato microporoso descubierto por Engelhard Corporation. y sintetizado por primera vez por S. M. Kuznicky en 1989 [184]. Está compuesta por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y octaedros de  $\text{TiO}_6$ , perteneciente a la familia de OPT (octahedral-tetrahedral framework oxides) unidos a través de átomos de oxígeno. Está constituido por cadenas O-Ti-O-Ti-O infinitamente largas que definen filas rodeadas de anillos de  $\text{SiO}_4$ . Estas filas se empaquetan de forma perpendicular una a otra, resultando generalmente en la formación de poros de doble tamaño como defectos. La estructura porosa tridimensional está definida por anillos de 12 miembros (12 átomos de Si), generando un sistema de canales paralelo al eje [100] de 0,49 x 0,76 nm [265] (Fig. 26).

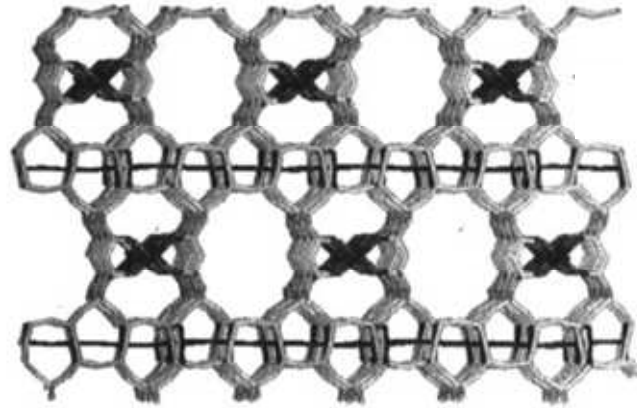


Fig. 26: Estructura microporosa de ETS-10

Cada octaedro de titanio genera dos cargas negativas, que son compensadas con cationes sodio y potasio. Su fórmula empírica puede definirse como  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$ .

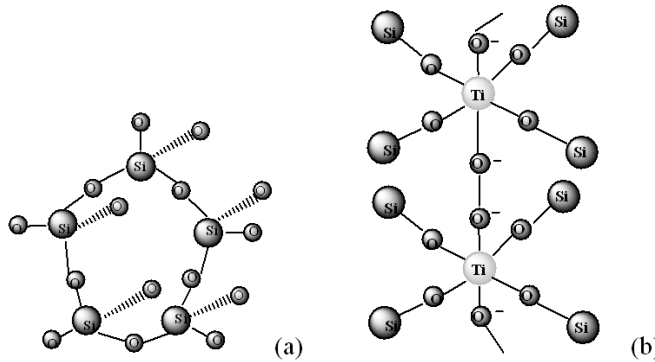


Fig. 27: Principales grupos en la estructura de ETS-10: a) Anillo de 5 miembros de octaedros SiO<sub>4</sub>, b) Dímero del octaedro de TiO<sub>6</sub>.

Este tipo de red, le proporciona una excepcional capacidad como adsorbente de iones de metales pesados en soluciones acuosas. Además de presentar un excelente comportamiento en aplicaciones fotocatalíticas, como protector contra la fotodegradación de moléculas más pequeñas que difunden dentro de su estructura porosa.

### 1.5.6.3. BEA

Propiedades características de la zeolita BEA son: (i) Tamaño de poro: la zeolita BEA pertenece al grupo de zeolitas de poro grande ( $6 \text{ \AA} < D_{\text{poro}} < 9 \text{ \AA}$ , en función del catión de compensación); (ii) Volumen de poro: aproximadamente  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$  zeolita. (Ver Fig. 28 cavidades de la zeolita BEA); (iv) Relación Si/Al: en este estudio se ha tomado la relación  $\text{Si}/\text{Al}=12,5$  que favorece el paso de  $\text{H}^+$  al tener las zonas de deficiencia electrónica más próximas y al tener mayor concentración de cationes de compensación; (v) Naturaleza del catión de compensación: se tiene el  $\text{NH}_4^+$  como catión de compensación en la zeolita BEA comercial.

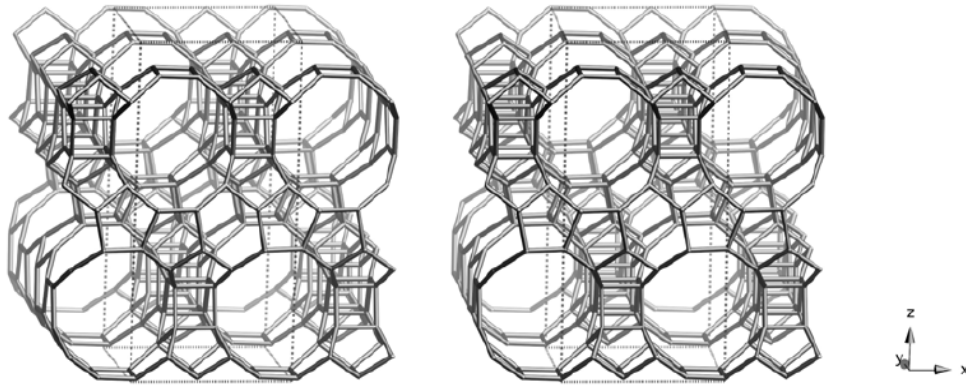


Fig. 28: Estructura de los canales de zeolita BEA

#### 1.5.6.4. FAU

La Faujasita fue descrita por primera vez en 1842 por su aparición en las canteras de Limberg, Sasbach, Kaiserstuhl, Baden-Württemberg, Alemania. La faujasita modificada con sodio (Na) fue añadida continuando con los descubrimientos de fases de faujasita ricas en magnesio y calcio en la década de 1990. Su nombre se debe a Barthélemy Faujas de Saint-Fond (1741-1819), geólogo y vulcanólogo francés.

La fórmula estructural básica es  $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{3.5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$  y puede ser descrita con las unidades de construcción secundarias 4, 6, 6-6. Los cuadrados y los hexágonos forma el octaedro truncado, también llamado caja sodalita o caja  $\beta$  y los prismas hexagonales unen las cajas  $\beta$ , formando una gran cavidad interna, llamada caja  $\alpha$ , que está formada por poros de 12 miembros, quedando una cavidad de 0,74 nm de tamaño.

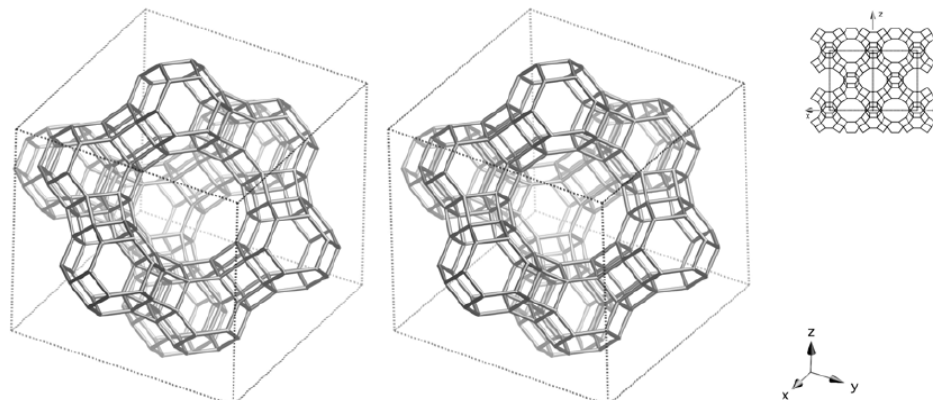


Fig. 29: Estructura de la zeolita con estructura FAU

## 1.6. Estado del arte de membranas híbridas y porosas de PBI

Con el objetivo de obtener membranas que puedan operar a altas temperaturas en una pila de combustible, durante los últimos años se han llevado a cabo varias estrategias: (i) la síntesis de nuevos polímeros con mejores prestaciones; (ii) la modificación de las propiedades y la estructura de polímeros ya existentes; (iii) la combinación de varios polímeros en la misma membrana; (iv) la preparación de membranas híbridas; (v) o la preparación de membranas porosas que puedan albergar materiales conductores. En este trabajo nos hemos centrado en desarrollar las dos últimas estrategias.

### **1.6.1. Membranas híbridas basadas en polibencimidazol**

---

Para muchos de los materiales poliméricos que existen, las membranas producidas a partir de los polímeros puros se caracterizan por unas propiedades físicas que los hacen inadecuados o poco competitivos para su aplicación en una pila de combustible. Sin embargo, ha habido una significativa investigación en la mejora de estas membranas mediante la incorporación de una carga o agente de dopado en la membrana. Las propiedades físicas de estos materiales híbridos no son la simple suma de las contribuciones individuales, sino que dependen de las propiedades originales y las interacciones que se producen en la interfase entre ambos componentes del sistema. Existen muchos tipos de aditivos que se han incorporado en la matriz de membranas poliméricas, tales como materiales inorgánicos, materiales inorgánicos modificados, carga conductoras de protones, líquidos iónicos, heteropoliácidos, o nanotubos de carbono [266].

Además de las membranas híbridas preparadas por la dispersión molecular de compuestos inorgánicos en polibenzimidazol, existen otras categorías híbridas basadas en la formación de nanocomposites en el que ambos, el polímero y el componente inorgánico conservan sus propias fases. Este tipo de materiales es diferente de los “blends” o copolímeros ya que el tamaño de los diferentes dominios orgánicos e inorgánicos es tan pequeño que al menos una de ellas alcanza la dimensión nanométrica y consecuentemente la interfase crece en importancia y directamente modula las propiedades de los materiales [71]. Por tanto, en este trabajo, cuando nombramos las membranas híbridas, nos referimos a este último concepto.

Varios tipos de composites orgánicos-inorgánicos se han desarrollado estos últimos años para conseguir membranas de intercambio protónico [267]. La adición de un material higroscópico en un material polimérico, por ejemplo, podría incrementar la retención de agua y también hacer el material más rígido. En el caso de que el material inorgánico sea un conductor protónico sólido como los fosfatos de zirconio o los heteropoliácidos, se podría observar una mejora en la conductividad del material compuesto. Además de las propiedades mecánicas y conductoras, un compuesto inorgánico podría también mejorar la estabilidad térmica, la absorción de agua, la resistencia al crossover de los reactantes, y otras propiedades de las membranas poliméricas.

#### **1.6.1.1. Fillers inorgánicos**

---

Los sólidos inorgánicos, tales como sílice, zirconia, titania, óxidos de otros metales, y fosfato de circonio por nombrar unos pocos, han sido ampliamente usados como relleno en muchos tipos diferentes de matrices de polímeros [268]. La incorporación de estos sólidos insolubles se destina a mejorar las características de la membrana. En general, una interacción más fuerte a lo largo de la interfase entre la matriz huésped y las partículas de relleno dan como resultado una mejor modificación de las propiedades originales de la membrana [269]. El uso de micro y nanopartículas aumenta el área de superficie de la carga, lo que aumenta la interacción de la interfase y maximiza la modificación de las propiedades [71, 269]. Una amplia variedad de óxidos metálicos se han incorporado en las membranas híbridas para determinar que sólidos producen los mejores materiales [270, 271]. La incorporación de cargas inorgánicas ha resultado en membranas que muestran conductividades ligeramente más bajas que Nafion® a altas

humedades relativas, pero conductividades más altas a altas temperaturas y humidades relativas bajas [272]. Además de la utilización de sólidos inorgánicos puros, "core-shell" y rellenos orgánicos funcionalizados inorgánicos también se han estudiado [273].

En este campo de los materiales y membranas nanocompuestas, Hsu [274] publicó un PBI fluorado tratado con TEOS y un agente de enlace (organosilano) para producir una nueva membrana híbrida donde tanto las propiedades mecánicas y la permeabilidad al metanol mejoran, con un detrimento bajo de la conductividad, con respecto a las membranas de PBI puro.

A pesar de la formación in situ de una fase inorgánica, varios laboratorios han publicado membranas de PBI con fases inorgánicas. Por ello, Hsu [275] publicó la adición de arcillas de montmorillonita modificada en PBI para preparar una nueva membrana híbrida con la mejora de la inhibición del efecto de plastificación por el dopado con ácido con una ligera disminución de la conductividad. Unos pocos años después, Seckin [276] añadió bentonita con el mismo propósito y consiguió mejor estabilidad térmica que con las arcillas. Recientemente, se han publicado membranas híbridas con silicalita [277] para mejorar la capacidad de separación de gases de estas membranas. Además también se han preparado membranas híbridas con silicalita modificada con imidazol para minimizar la fuga de ácido manteniendo la conductividad por debajo de los 160 °C [278].

Otros autores como Lobato et al. [279] han utilizado materiales hidrofílicos que se han añadido a las matrices de PBI. Este sólido inorgánico es el óxido de titanio, el cual tiene por objetivo mantener la hidratación de la membrana para favorecer la conducción.

### **1.6.1.2. Sólidos inorgánicos conductores**

Uno de los caminos para aumentar la conductividad protónica y la estabilidad térmica de las membranas conductoras de protones es la adición de sólidos inorgánicos conductores de protones [280], donde se han estudiado ampliamente los heteropoliácidos. Los heteropoliácidos (HPA) son un tipo de polioxometales, los cuales son un cluster nanométrico bien conocido en una molécula inorgánica. Estos sólidos son muy higroscópicos y en el estado de máxima hidratación son muy buenos conductores próticos. Además, la estabilidad térmica de los HPAs es mayor que la del ácido fosfórico. Por ello, HPA son buenos candidatos como alternativas a los habituales agentes dopantes de las membranas intercambiadoras de protones. En principio, los polibencimidazoles dopados con HPA podrían trabajar a temperaturas mayores que las membranas dopadas con ácido fosfórico. HPAs han sido estudiados en muchas membranas sulfonadas como agentes dopantes [281]. Sin embargo, las membranas a base de estos materiales pueden sufrir la lixiviación del ácido. Una innovación reciente para evitar la lixiviación ha sido inmovilizar el HPA mediante la incorporación de los restos de ácidos directamente en la matriz de la membrana. Estas membranas se producen polimerizando el HPA con diversos enlaces de hidrocarburos, aromáticos o parcialmente fluorados [282, 283].

Los compuestos de PBI han sido preparados con materiales inorgánicos conductores como fosfatos de zirconio ( $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ , ZrP) [32], ácido fosfotungsténico ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , PWA) [284]; ácido silicotungsténico ( $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , SiWA) [131] y fosfonato de boro ( $BPO_4$ )



[285]. Cuando estas membranas han sido dopadas con ácido fosfórico, se han obtenido altos valores de conductividad del orden de  $90 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  con un 5 % HR a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  [286].

Los ácidos fosfotusgénicos (PWA) y silicotusgénicos (SiWA) también han sido estudiados como agentes dopantes en membranas de PBI/PWA-SiO<sub>2</sub> y PBI/SiWA-SiO<sub>2</sub> [287]. Estas membranas son preparadas por la dispersión de las partículas en la disolución de casting de PBI en DMAc. Se observó que se podían alcanzar altas cargas de material inorgánico pero que la conductividad del material híbrido no era lo suficientemente buena para operar en una pila de combustible [287]. Lo que se alcanzó más tarde es que si además se dopan con ácido fosfórico, estos valores si mejoraban respecto a la membranas pura de PBI con el mismo nivel de ácido fosfórico.

Otro sólido bien conocido como conductor protónico es CsHSO<sub>4</sub>. Las sales de cesio y otros hidrogenosulfatos presentan fases de transición en torno a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  a fases superprotónicas. Por encima de estas temperaturas su conductividad aumenta bruscamente de  $10^{-3}$  a  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [288]. Estas sales han sido usadas como conductores protónicos en forma de pellet puros [288] o como aditivo en polímeros [71].

Otras membranas híbridas han sido preparadas con tricarboxybutilfosfonato de zirconio como filler inorgánico, alcanzando conductividades moderadas bajo condiciones de saturación de agua. Estas membranas híbridas dopadas con ácido conseguían aumentar la conductividad protónica, pero no lo suficiente. Alternativamente, composites de PBI con ZrP fueron preparados [88], con lo que se obtuvieron conductividades más elevadas con sólo un 5% HR a  $200^\circ\text{C}$ .

### **1.6.1.3. Nanotubos de carbono**

---

Los nanotubos de carbono de pared simple y múltiple han sido estudiados como un relleno anisotrópico. Sin embargo, su mayor desventaja es que la incorporación de una cantidad demasiado grande de nanotubos de carbono aumenta el riesgo de un cortocircuito dentro de la pila debido a la conductividad electrónica inherente del material. Para reducir la probabilidad de corto-circuito, sólo pequeñas cantidades de nanotubos de carbono se utilizan, lo que resulta en poca mejora de la conductividad y el rendimiento de la pila [289]. Una posible solución es la funcionalización de la superficie de nanotubos de carbono de pared múltiple, con lo que se obtiene una superficie no-eléctrica de protección [289]. La funcionalización de los nanotubos de carbono con grupos de ácido sulfónico además tiene el beneficio de aumentar la capacidad de intercambio iónico [290]. La funcionalización de nanotubos de carbono mejora la compatibilidad con la matriz polimérica y resulta en un aumento de la conductividad en comparación con el polímero desnudo [290].

Membranas basadas en PBI con nanotubos de carbono como filler fueron fabricadas por Fujigaya y Nakashima [291], en sustratos de vidrio y mica sin agregados macroscópicos en la disolución de DMAc.

### **1.6.2. Membranas porosas basadas en polibenzimidazol**

---

Otra de las estrategias seguidas para obtener una membrana con buenas propiedades, capaces de operar en una pila de combustible de alta temperatura, es la preparación de

membranas porosas, que puedan albergar en sus poros ciertos materiales que potencien las características de conducción protónica de la membrana.

Como material de soporte, continuando en la línea de esta tesis, nos hemos centrado en PBI por sus propiedades de alta estabilidad térmica, además de ser un buen conductor protónico. Algunos trabajos llevados a cabo sobre la porosificación del PBI fueron publicados por Mecerreyes [292], cuyo objetivo era conseguir mayores niveles de dopado, ya que se relacionaba directamente con la conductividad. La técnica de porosificación empleada consiste en la introducción de un porógeno que es fácilmente extraíble mediante algún disolvente.

Otros autores [293] también han preparado membranas porosas de PBI mediante la técnica de la fase inversa. Esta técnica consiste en la preparación de la membrana mediante coagulación con un disolvente que no es soluble con el disolvente inicial del PBI. Es necesario remarcar que la aplicación de estos trabajos estaba orientada a la separación de gases, en el que los poros se rellenaban con materiales líquidos.

La incorporación de líquidos iónicos (LI) en las membranas ofrece una alternativa interesante al agua para mejorar la conductividad de membrana, particularmente cuando los LIs son conductores de protones. Los LIs conductores de protones (LICPs) son similares a los líquidos iónicos tradicionales, pero los componentes iónicos se forman cuando un protón se transfiere durante la reacción de un ácido de Bronsted con una base de Bronsted [294, 295]. En los LICPs, lo más interesante es que la transferencia del protón es muy energética y, por lo tanto, el ácido original no se regenera antes de que los componentes orgánicos se descompongan por calentamiento [295]. Esto da como resultado un protón móvil y hace que los LICPs sean de interés para mejorar la conductividad de la membrana en condiciones anhidras a temperaturas elevadas [289].

La inclusión de estos materiales se ha llevado a cabo principalmente mediante polimerización in situ con el PBI o mediante impregnación como si se tratase de un agente dopante. Prueba de ello son los trabajos realizados por Ye et al. [21], en el que preparan membranas mediante la mezcla de PBI, ácido fosfórico y un líquido iónico protónico, o por Zhao [296], el cual las utiliza con fines de separación de gases.

## **1.7. Otras aplicaciones del PBI**

---

Los polibencimidazoles representan una clase única de polímeros con excepcionales propiedades térmicas y mecánicas y buena estabilidad frente a diferentes ataques químicos. Estas altas prestaciones permiten que su aplicabilidad en los últimos años vaya más allá de electrolito polimérico.

Entre sus nuevas aplicaciones se encuentra la purificación de gases [297], la eliminación de CO y CO<sub>2</sub> en corrientes de combustible [298], la separación de H<sub>2</sub> de corrientes gaseosas [299, 300], la separación y purificación de disolventes [301], la pervaporación [302-304], la recuperación de fármacos de diferentes solventes y en catálisis homogénea [305], como separadores de baterías de litio [306] o como PBI microestructurado para micropilas de combustible [307].



# Capítulo 2:

## MATERIALES SINTETIZADOS Y SISTEMAS EXPERIMENTALES

### 2.1. PREPARACIÓN DE MATERIALES INORGÁNICOS: ZEOLITAS Y ZEOTIPOS

- 2.1.1. Síntesis
  - 2.1.1.1. Preparación del gel
  - 2.1.1.2. Síntesis hidrotermal
  - 2.1.1.3. Filtrado, lavado y secado
  - 2.1.1.4. Calcinación

### 2.2. TRATAMIENTOS EN MATERIALES INORGÁNICOS

- 2.2.1. Intercambios del catión de compensación
- 2.2.2. Enriquecimiento de M (M: Ti, Al)
  - 2.2.2.1. Método 1: Enriquecimiento en solución
  - 2.2.2.2. Método 2: Enriquecimiento por recristalización
- 2.2.3. Funcionalización de materiales inorgánicos
  - 2.2.3.1. Materiales y productos químicos
  - 2.2.3.2. Protocolo del método de grafting
  - 2.2.3.3. Protocolo del método de filming
- 2.2.4. Encapsulación de líquidos iónicos en materiales porosos
  - 2.2.4.1. Método 1
  - 2.2.4.2. Método 2
- 2.2.5. Activación catalítica de zeolitas
  - 2.2.5.1. Optimización del procedimiento de síntesis

### 2.3. SISTEMAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y DE PERMEACIÓN

- 2.3.1. Permeación de metanol e H<sub>2</sub>
  - 2.3.1.1. Diseño de la celda de permeabilidad
  - 2.3.1.2. Planta experimental para el metanol
  - 2.3.1.3. Planta experimental para el H<sub>2</sub>
- 2.3.2. Conductividad protónica
  - 2.3.2.1. Diseño de la celda de conductividad
  - 2.3.2.2. Variación de la temperatura y humedad
  - 2.3.2.3. Medidas de conductividad en función de la temperatura
- 2.3.3. Caracterización electroquímica
  - 2.3.3.1. Limpieza del material y preparación de la muestra
  - 2.3.3.2. Dispositivos y configuraciones utilizadas
  - 2.3.3.3. Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad catalítica.
- 2.3.4. Ensayos en pila de combustible
  - 2.3.4.1. Ensamblado de la MEA
  - 2.3.4.2. Banco de ensayos de MEA en H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>



## 2. Materiales sintetizados y sistemas experimentales

En este capítulo se van a presentar los materiales que se han sintetizado a lo largo de esta tesis doctoral. Los materiales inorgánicos microporosos sintetizados son zeolitas y zeotipos, los cuales han sido posteriormente modificados mediante intercambio iónico, digestión en medio básico, funcionalización de su superficie, encapsulación de líquidos iónicos o activación catalítica, para cambiar su química superficial, mejorar la conductividad intrínseca del material o proporcionarles un valor añadido.

### 2.1. Preparación de materiales inorgánicos: Zeolitas y zeotipos

En este trabajo se han utilizado tres tipos de zeolitas como la mordenita sódica (Na-MOR), la beta amónica (NH<sub>4</sub>-BEA), la zeolita Y sódica (Na-Y); y un tipo de zeotipo que es el titanosilicato ETS-10 sódico-potásico (Na/K-ETS-10) y sódico (Na-ETS-10). Los materiales porosos utilizados se pueden clasificar según su tamaño de poro en materiales de poro grande ( $6 \text{ \AA} < d_{\text{poro}} < 9 \text{ \AA}$ ), como NH<sub>4</sub>-BEA y Na-Y, y de poro pequeño ( $d_{\text{poro}} < 5 \text{ \AA}$ ) como Na/K-ETS-10. Según la aplicación y/o el tratamiento post-síntesis serán más adecuados unos frente a otros. En la Tabla 7 se muestran las principales características de las zeolitas comerciales que también se han usado en esta tesis. Aunque todas, excepto la zeolita BEA fueron sintetizados según los procedimientos que se relatan en las siguientes líneas.

Tabla 7: Zeolitas comerciales

Zeolita	Proveedor	Nombre comercial	Si/Al	Na <sub>2</sub> O (% wt)
NH <sub>4</sub> -BEA	Zeolyst	CP814E*	12,5	0,05
Na-MOR	Zeolyst	CBV 10A	6,5	6,5
Na-Y	Sigma-Aldrich	Faujasite Type Zeolite	2,8	-

#### 2.1.1. Síntesis

El protocolo de síntesis es similar en todos los casos y consta de etapas como la preparación del gel, la síntesis hidrotérmica y el lavado del material obtenido. Y sólo en el caso de que la síntesis de los cristales requiera de agente estructurante, será necesaria una etapa adicional de calcinación para su eliminación.

Se prepararon diferentes geles para obtener diferentes tipos de zeotipos y zeolitas. También se sintetizó ETS-10 con dos tipos de cationes de compensación. El objetivo es preparar materiales con bajo tamaño de cristal para que posteriormente puedan incluirse en una matriz polimérica o para hacer una capa fina de material microporoso sobre la misma.

##### 2.1.1.1. Preparación del gel

###### 2.1.1.1.1. Síntesis de ETS-10

Para preparar ETS-10 se utilizaron dos fuentes de titanio diferentes: TiCl<sub>3</sub> en medio básico y anatasa (TiO<sub>2</sub>). Se intentó obtener ETS-10 sódica con el objetivo de tener un material más conductor, puesto que el catión sodio es pequeño y tiene mayor movilidad. Pero esta forma de ETS-10 es difícil de obtener por el hecho de que se hace muy sensible al pH y a la presencia de

impurezas dando como resultado otras formas cristalinas como AM-1 y AM-3 [308]. La influencia de la fuente de titanio nos ofrece la opción de cambiar la morfología y el tamaño de los cristales obtenidos, siendo los de anatasa más pequeños que los obtenidos con  $TiCl_3$ , aunque con la morfología menos definida.

- **Síntesis Na-ETS-10 partir de  $TiCl_3$  en medio básico**

Para preparar un gel de composición molar  $5,22 Na_2O / TiO_2 / 5,88 SiO_2 / 123 H_2O$ , se prepara una solución acuosa compuesta de 14,18 g de  $TiCl_3$  (al 15 % en HCl) (Merck) y 17,26 g de agua destilada, se agregan 1,89 g de  $H_2O_2$  (al 30 %) bajo agitación continua. Este primer paso muestra un cambio de coloración en la disolución desde el violeta, propio del  $TiCl_3$ , hacia el rojo debido a la oxidación producida por el peróxido sobre el  $Ti^{3+}$ . A esta mezcla se añaden 1,58 g de NaF (Aldrich) y 1,01 g de NaOH al 99 % (Merck), nuevamente se produce un cambio de coloración, hacia el naranja, y el gel se vuelve denso. Finalmente se agregan 4,88 g de silicato de sodio (8 w/w %  $Na_2O$ , 27 w/w %  $SiO_2$ , de BDH Merck) pasando a ser de color amarillento. En total se obtienen 40,8 g de gel

- **Síntesis K/Na-ETS-10 a partir de  $TiCl_3$  en medio básico**

Para preparar un gel de composición molar  $4,7 Na_2O / 1,5 K_2O / TiO_2 / 5,5 SiO_2 / 122 H_2O$  [308], se utiliza como fuente de titanio  $TiCl_3$  disuelto en HCl al 15 % (Merck), como fuente de sodio NaOH al 99 % (Merck), como fuente de potasio KCl al 99 % (Aldrich); y como fuente de silicio se utiliza una solución de silicato de sodio (8 w/w %  $Na_2O$ , 27 w/w %  $SiO_2$ , de BDH Merck).

A una solución acuosa compuesta de 6,5 g de  $TiCl_3$  y 27,5 g de agua destilada, se agregan 0,85 g de  $H_2O_2$  (al 30 %) bajo agitación continua. Este primer paso muestra un cambio de coloración en la disolución desde el violeta, propio del  $TiCl_3$ , hacia el rojo debido a la oxidación producida por el peróxido sobre el  $Ti^{3+}$ . A esta mezcla se añaden 1,1 g de KCl y 1,3 g de NaOH, nuevamente se produce un cambio de coloración, hacia el naranja, y el gel se vuelve denso. Finalmente se agregan 7,8 g de silicato de sodio pasando a ser de color amarillento. En total se obtienen unos 40 g de gel.

- **Síntesis de K/Na-ETS-10 a partir de anatasa**

Para preparar un gel de composición molar  $4,4 Na_2O / 1,4 K_2O / TiO_2 / 5,5 SiO_2 / 125 H_2O$  [309], se usa como fuente de silicio una solución de silicato sódico 25,5-28,5 %  $SiO_2$ , 7,5-8,5 %  $Na_2O$  (Merck), como fuente de titanio, anatasa, 99,9 % (Aldrich), y como sales NaCl, 99 % (Panreac), KCl, 99 % (Panreac) y KF, >99% (Aldrich). Se pesan 23,22 g de agua y luego se agregan 5,06 g de NaCl y 1,23 g KCl, se agita hasta que se disuelvan. Luego se agregan a la solución anterior 17,69 g de solución de silicato sódico, poco a poco para que el gel no se vuelva duro, e incrementando la agitación hasta que la solución sea homogénea. Se deja agitando durante 3 h o hasta que se obtiene una solución transparente. Entonces se agregan 1,57 g de KF y se agita hasta que se disuelva, unos 20 min. Por último se agregan 1,22 g de  $TiO_2$  y se agita por 1 hora más hasta obtener un gel de color blanco. En total se obtienen unos 50 g de gel.

#### 2.1.1.1.2. Síntesis de Na-MOR

---

Se prepara un gel cuya composición molar es  $6 Na_2O / 2 Al_2O_3 / 30 SiO_2 / 780 H_2O$  [310]. Como fuente de silicio se usa *Silica Gel Davisil* (99 %) 100-200 mesh (Aldrich), como fuente de

aluminio se usan virutas (99 %) 0,6 mm (Aldrich), y como fuente de sodio NaOH, 99 % (Merck). La cantidad requerida de hidróxido de sodio se divide en dos partes para formar dos disoluciones:

- *Disolución A:* Se disuelve la silica gel (5,6 g) con agitación vigorosa en una solución acuosa de hidróxido de sodio (10 g agua destilada más 0,84 g NaOH) durante 16 h en un recipiente cerrado.

- *Disolución B:* se adiciona el aluminio (0,33 g Al) muy despacio sobre una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5,0 g agua destilada, 0,7 g NaOH). Esta reacción es muy exotérmica y produce H<sub>2</sub>. Después se adicionan 16,8 g de agua destilada.

El gel se forma cuando ambas disoluciones se mezclan y se añaden 0,4 g de semillas de mordenita ácida comercial con una relación Si/Al = 5,1 y 0,1-0,5 µm de tamaño de cristal (suministrado por Tosoh Corp.). El gel se agita durante 1 h.

#### 2.1.1.1.3. Síntesis de Na-Y

La composición del gel preparado es 0,04 Na<sub>2</sub>O / 2,46 (TMA)<sub>2</sub>O / 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 3,4 SiO<sub>2</sub> / 370 H<sub>2</sub>O. Debido a la frecuencia de la cristalización de zeolita LTA como subproducto es necesario el uso de reactivos puros. Se utilizó Ludox AS40 (6,329 g), como precursor de silicio, y como precursor de aluminio se utilizó isopropóxido de aluminio (>98 % Aldrich) (3,030 g). De agente estructurante se usó hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH, 97 % Sigma) (12,677 g) y otros reactivos como hidróxido de sodio (97 %, Sigma-Aldrich) (0,038 g, se extrae de una disolución 0,1 M y el agua añadida se resta del agua total) y agua (27,926 g).

Primero se prepara una disolución con agua, NaOH y TMAOH hasta mezcla completa. Sobre esta disolución se añade el precursor de aluminio y por último el precursor de silicio. La cantidad de gel total es 50 g. Los reactivos se mantienen en agitación hasta mezcla completa y se introducen en un balón que se adapta al rotavapor. En el rotavapor se mantiene a 80 rpm, 100 °C y más de 12 h, hasta observar un cambio de color de transparente a blanquecino.

#### 2.1.1.2. Síntesis hidrotermal

El gel se introduce en un autoclave y se somete a las condiciones que se muestran en la Tabla 8, en función del material deseado.

Tabla 8: Condiciones de síntesis hidrotermal

Zeotipo/Zeolita	Fuente de M*	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Si/M* (nominal)
Na-ETS-10	TiCl <sub>3</sub>	230	72	5,88
K/Na-ETS-10	TiCl <sub>3</sub>	230	36	5,5
K/Na-ETS-10	anatasa	230	24	5,5
Na-MOR	Láminas de Al	150	24	6,5
Na-Y	Isopropóxido de Al	100	≈144 [311].	1,7

\*M = metal; Aluminio en el caso de zeolitas y Titanio en el caso de zeotipos.

#### 2.1.1.3. Filtrado, lavado y secado

Se enfría y abre el autoclave, se elimina el licor madre sobrenadante, y se recoge el contenido sólido. El sólido se lava con agua por centrifugación en ciclos de 20 min a 10.000 rpm.



Después de cada ciclo el agua se elimina del vial de centrifugación por decantación volviendo a poner agua limpia antes de comenzar el nuevo ciclo. Este proceso se repite hasta que el agua decantada tiene un pH entre 9 y 10. El sólido se seca a 100 °C en una placa calefactora y se retira con ayuda de una espátula. El sólido seco se muele en un mortero de ágata y se guarda en un vial de vidrio para ser caracterizado.

#### **2.1.1.4. Calcinación**

---

Las síntesis de NaY es la única que implica agente estructurante en la preparación del gel, por lo tanto requiere de una etapa más que es la calcinación del mismo, para liberar la estructura microporosa. La temperatura de calcinación es 420 °C, la cual se mantiene unas 4 horas con una rampa de calentamiento es de 0,5 °C·min<sup>-1</sup> en flujo de aire.

## **2.2. Tratamientos en materiales inorgánicos**

---

Los materiales inorgánicos sintetizados y algunos comerciales fueron sometidos a varios tratamientos para modificar o mejorar ciertas propiedades. Estos tratamientos son el intercambio del catión de compensación, el enriquecimiento de Ti o Al, la funcionalización de la superficie, la encapsulación de líquidos iónicos en los microporos de zeolitas o la activación catalítica mediante metales nobles.

### **2.2.1. Intercambios del catión de compensación**

---

La presencia de tetraedros de aluminio en la estructura zeolítica o de octaedros de titanio en zeotipos, produce un balance de cargas que genera sitios de compensación catiónica intercambiables, ya que la zeolita es eléctricamente neutra, facilitando así la incorporación de diferentes elementos altamente dispersos. La localización de los mismos y su interacción con los oxígenos de la red definen su actividad y la accesibilidad de los reactantes.

Los tratamientos para cambiar el catión de compensación se han realizado sobre Na-MOR y NH<sub>4</sub>-BEA, ambas comerciales.

Los tratamientos realizados para conseguir el catión deseado se describen en las siguientes líneas.

- **Intercambio catiónico ácido**

La zeolita en la forma amónica se convierte a su forma ácida por calcinación de la muestra en corriente de N<sub>2</sub> (20 mL·min<sup>-1</sup>) utilizando una rampa de temperatura de 10 °C·min<sup>-1</sup> hasta 500 °C. Se mantuvo la temperatura final de calcinación durante 2 horas, a esta temperatura se genera NH<sub>3</sub> quedando la zeolita en su forma ácida [312]. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente: Zeolita-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\xrightarrow{\Delta}$  Zeolita-H<sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>

La zeolita ácida se molió con un mortero de ágata previo a su almacenamiento.

- **Intercambio catiónico sódico**

La zeolita ácida fue utilizada en este intercambio disolviendo 1 g de esta zeolita en una disolución de 100 mL de NaCl 1M y calentando a 50 °C con agitación vigorosa durante 24 horas [312]. Una vez realizado el intercambio se filtró la disolución, se secó el filtro en una estufa a 100

°C y se centrifugó la muestra a 8.000 rpm durante 20 minutos hasta pH en torno a 9, decantando después de cada ciclo. Por último, al igual que en el caso anterior, se filtró el sólido, se secó y se molió antes de depositarlo en un vial.

- **Intercambio catiónico amónico**

Se coloca un gramo de zeolita sódica en un erlenmeyer y se adicionan 100 ml de una disolución 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . El erlenmeyer se coloca en una placa calefactora y la mezcla se agita vigorosamente y se calienta hasta 80 °C durante 24 h. La mezcla se filtra con un papel de filtro de 3-5  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro. El sólido depositado en el papel se seca a 100 °C y se retira del papel con ayuda de una espátula. El sólido se lava con agua en una centrifuga hasta que la mezcla alcanza un pH neutro, decantando para eliminar el agua después de cada ciclo de lavado y colocando agua limpia. En cada ciclo de lavado se centrifuga a 8.500 rpm, 15 min. El sólido se filtra y se seca del mismo modo que se ha explicado anteriormente, se muele en un mortero de ágata y se guarda en un vial de vidrio.

- **Intercambio catiónico de cobalto**

Se disolvió un gramo de zeolita en la forma sódica en 100 mL de una disolución 0,025 M de acetato de cobalto. Para la zeolita BEA la mezcla se calienta a 80°C agitando fuertemente durante 4 horas [313]. Y para la MOR, la mezcla se agita vigorosamente y se calienta hasta 60 °C durante 24 h. La mezcla se filtra con un papel de filtro de 3-5  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro. El sólido depositado en el papel se seca a 100 °C y se retira del papel con ayuda de una espátula. El sólido se lava con agua en una centrifuga hasta que la mezcla alcanza un pH en torno a 9, decantando para eliminar el agua después de cada ciclo de lavado y colocando agua limpia. En cada ciclo de lavado se centrifuga a 8.500 rpm, 15 min. El sólido se filtra y se seca del mismo modo que se ha explicado anteriormente, se muele en un mortero de ágata y se guarda en un vial de vidrio.

- **Intercambio catiónico de estaño**

Este intercambio se realizó del mismo modo que el anterior, con la diferencia de que la disolución utilizada fue 0,025 M de acetato de estaño.

En la Tabla 9 se muestran las rutas de intercambio catiónico llevadas a cabo sobre las zeolitas, así como los materiales de partida y finales

Tabla 9: Rutas de intercambios catiónicos

Tipo de intercambio	Material de partida	Procedimiento/ precursor	Material final	Ruta de intercambio para la MOR / Ruta de intercambio para la BEA
Ácido	$\text{NH}_4\text{-Z}$	Calcinación en flujo/-	H-Z	$\text{Na-MOR} \rightarrow \text{NH}_4\text{-MOR} \rightarrow \text{H-MOR}$ $\text{NH}_4\text{-BEA} \rightarrow \text{H-BEA}$
Sódico	H-Z	Disolución/ $\text{NaCl}$	Na-Z	Zeolita madre $\text{NH}_4\text{-BEA} \rightarrow \text{H-BEA} \rightarrow \text{Na-BEA}$
Amónico	Na-Z	Disolución/ $\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4$	$\text{Na-MOR} \rightarrow \text{NH}_4\text{-MOR}$ Zeolita madre
Cobáltico	Na-Z	Disolución/ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$	Co-Z	$\text{Na-MOR} \rightarrow \text{Co-MOR}$ $\text{NH}_4\text{-BEA} \rightarrow \text{H-BEA} \rightarrow \text{Na-BEA} \rightarrow \text{Co-BEA}$
Estánnico	Na-Z	Disolución/ $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$	Sn-Z	$\text{Na-MOR} \rightarrow \text{Sn-MOR}$ $\text{NH}_4\text{-BEA} \rightarrow \text{H-BEA} \rightarrow \text{Na-BEA} \rightarrow \text{Co-BEA}$

### **2.2.2. Enriquecimiento de M (M: Ti, Al)**

---

Al aumentar la cantidad de titanio en la estructura de los zeotipos o de aluminio en las zeolitas, se incrementa el número de cargas negativas debido a que los oxígenos enlazados al titanio o al aluminio se quedan cargados negativamente. De este modo se generan más sitios donde un protón puede saltar aumentando así la conductividad iónica. Al tener más titanio o aluminio en la red, se disminuye la relación  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  o  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del material, por lo que debería aumentar la conductividad intrínseca del mismo. Lo que se describe en este apartado son los tratamientos para aumentar la carga de titanio en zeotipos o de aluminio en zeolitas.

El enriquecimiento tanto de titanio como de aluminio se llevó a cabo utilizando metodologías para enriquecer con aluminio zeolitas descritos en la literatura [314] [315]. Dos métodos fueron ensayados para el enriquecimiento metálico sobre Na-MOR y Na/K-ETS-10 ( $\text{TiCl}_3$ ) sintetizadas. Estos métodos se describen en las siguientes líneas.

#### **2.2.2.1. Método 1: Enriquecimiento en solución**

---

Se preparan soluciones acuosas 0,05 M de metatitanato de sodio (99,9% Aldrich, mesh 200), para los zeotipos y 0,05 M de aluminato de sodio (99,9% Carlo Erba Reagenti), para las zeolitas. Los cristales son agregados a cada una de la solución preparada con una relación 1:60  $\text{g}:\text{cm}^3$ , y agitando por 10 minutos. Posteriormente se añaden escamas de hidróxido, cuidadosamente a la solución para alcanzar un valor de  $\text{pH} = 13$ . La solución final es calentada para alcanzar  $90^\circ\text{C}$  y agitada durante 12 horas. El licor madre es separado del sólido, y se lava por primera vez mediante centrifugación con una solución de 0,05 M de NaOH para disolver posibles restos de aluminio/titanio. Los lavados siguientes se realizan con agua destilada hasta alcanzar un valor de  $\text{pH} = 10$ . El sólido se seca en una estufa a  $120^\circ\text{C}$ .

#### **2.2.2.2. Método 2: Enriquecimiento por recristalización**

---

Se preparan soluciones acuosas 0,05 M de metatitanato del sodio (99,9% Aldrich, mesh 200), para los zeotipos y una solución 0,05 M de aluminato de sodio (99,9% Carlo Erba Reagenti) para las zeolitas respectivamente. Se agregan cristales a la solución preparada en relación 1:20  $\text{g}:\text{cm}^3$ , agitando por 10 minutos. Posteriormente se añaden escamas de hidróxido de sodio, cuidadosamente a la solución para alcanzar un valor de  $\text{pH}$  igual a 13. La solución final se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Entonces, la solución se introduce en un autoclave para llevar a cabo la recristalización en una estufa a  $170^\circ\text{C}$  por 12 horas. Se saca el autoclave del horno y se separa el licor de madre de la recristalización del sólido, se lava por la centrifugación, primero con la solución de 0,05 M del NaOH para disolver restos de titanio/aluminio, los lavados siguientes son hechos con agua destilada para alcanzar un valor de  $\text{pH}$  igual a 10. El sólido se seca en una estufa a  $120^\circ\text{C}$ .

### **2.2.3. Funcionalización de materiales inorgánicos**

---

La funcionalización de superficies de cristales microporosos consiste en la adhesión de los grupos orgánicos por medio de interacciones físicas o vínculos químicos. Esos grupos orgánicos capacitarán de funciones específicas, tales como hidrofiliicidad o hidrofobicidad,

mejora de reacciones químicas, funciones biológicas o capacidad de adsorción selectiva, entre otros [316].

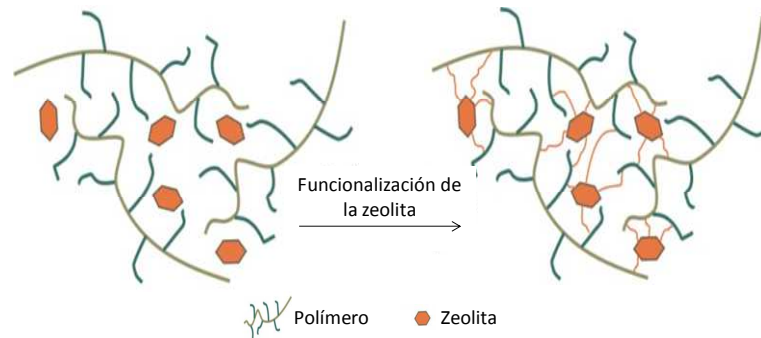


Fig. 30. Esquema de la interacción entre la membrana con la zeolita y zeolita funcionalizada

El objetivo de la funcionalización de los cristales de zeolita en este trabajo, es mejorar la interacción polímero-zeolita (ver Fig. 30). El grupo funcional introducido jugará el papel de enlace entre el polímero y la zeolita; participará en el transporte de los protones de la membrana híbrida, y contribuirá a la disminución del cross over del metanol. Por otro lado, la modificación de la superficie zeolítica facilitará los recubrimientos sobre polímeros ya que se podrá modular la reactividad e interacciones entre la superficie polimérica y zeolítica.

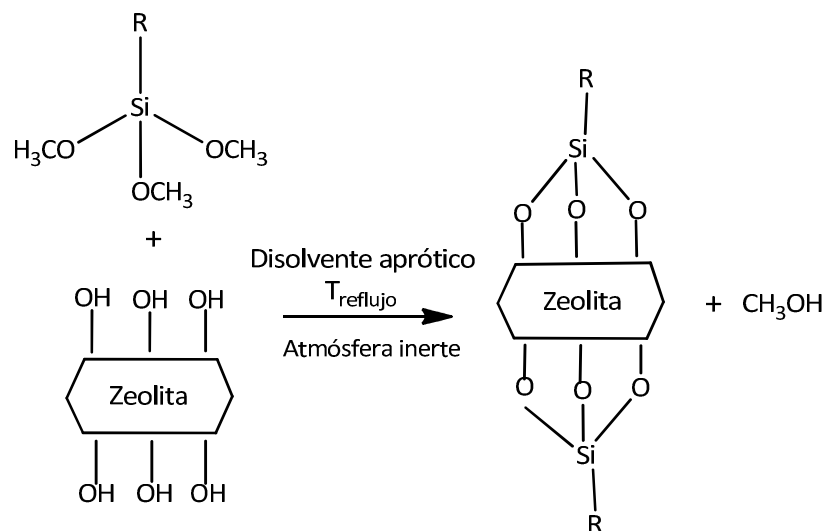


Fig. 31: Etapa de la reacción de funcionalización sobre materiales inorgánicos por el método de grafting.

Los materiales inorgánicos estudiados se funcionalizaron a través de dos métodos, grafting (Fig. 31) y filming (Fig. 32). La principal diferencia entre un método y otro, es el grado de funcionalización y la forma de adhesión del organosilano. Con el método de filming es posible crear una película orgánica sobre el soporte a funcionalizar y con el método de grafting los grupos funcionales quedan aislados en la superficie del soporte facilitando su acceso. Los procedimientos de grafting y filming se describen en los siguientes apartados.

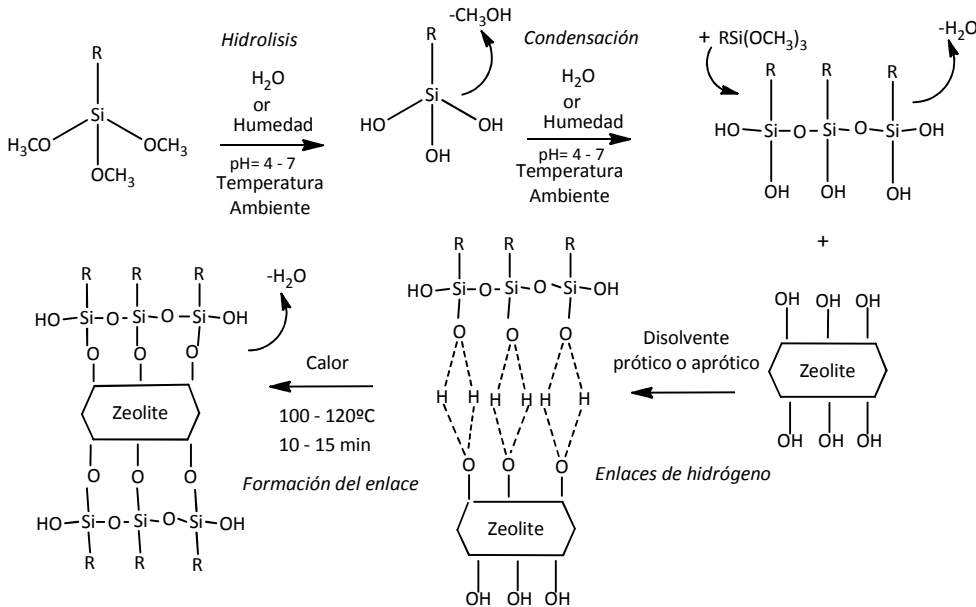


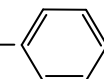
Fig. 32: Etapas de la reacción de funcionalización por el método de filming

### 2.2.3.1. Materiales y productos químicos

Los principales materiales utilizados para llevar a cabo la funcionalización son: (i) disolventes: Tolueno anhidro (Aldrich, 99,8 wt.%), etanol absoluto (Panreac, 99,9 wt.%), cumeno (Aldrich, 98,0 wt.%) y N,N-Dimetilformamida (Aldrich, 99,0 wt.%), 2-propanol (Aldrich, 99,5 wt.%); (ii) agentes oxidantes: ácido clorhídrico (Panreac, 37,0 wt.%), ácido acético glacial (Merck, 99,9 wt.%), y peróxido de hidrógeno (Panreac, 33,0 wt.%), y (iii) organosilanos: 3-Aminopropiltriethoxisilano (Aldrich, 99,0 wt.%), 3-aminopropiltrimetoxisilano (Aldrich, 97,0 wt.%), 3-(Mercaptopropil)trimetoxisilano (Aldrich, 98,0 wt.%), Feniltrimetoxisilano (Aldrich, 98,0 wt.%), 3-(2,3-epoxi-propoxy)propiltriethoxisilano (Aldrich, 99,0 wt.%), 3-(2-Imidazolin-1-yl)propiltriethoxisilano (Aldrich, 98,0 wt.%), 3-cianopropiltriethoxisilano (Aldrich, 98,0 wt.%), 3-cloropropiltriethoxisilano (Aldrich, 98,0 wt.%), 3-cloropropiltrimetoxisilano (Aldrich, 98,0 wt.%) y 3-(trimetoxisilil)propilamonio bis(trifluorometanosulfonyl)imida (solvionic 98,0 wt.%).

La Tabla 10 presenta el esquema de los principales organosilanos utilizados.

Tabla 10: Esquema de los organosilanos utilizados

Grupo funcional	Nombre (Acronimo) (Punto de ebullición)	Estructura química
Amino	3-Aminopropil triethoxisilano (APTES) (217°C)	$\text{H}_3\text{CH}_2\text{C-O}$ $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C-O}$ $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C-O}$ Si- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
	3-Aminopropil trimetoxisilano (APTMS) (92°C)	$\text{H}_3\text{C-O}$ $\text{H}_3\text{C-O}$ $\text{H}_3\text{C-O}$ Si- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Sulfónico	3-Mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) (215°C)	$\text{H}_3\text{C-O}$ $\text{H}_3\text{C-O}$ $\text{H}_3\text{C-O}$ Si- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
Aromático	Fenil-trimetoxisilano (PTMS) (233°C)	$\text{H}_3\text{C-O}$ $\text{H}_3\text{C-O}$ $\text{H}_3\text{C-O}$ Si- 

<b>Epoxi</b>	3-(2,3-epoxi-propoxi) propil trimetoxisilano (EPTMS) (120°C)	
<b>Ciano y carboxílico</b>	3-Cianopropil trietoxisilano (CNPTMS) (100°C)	
<b>Haluro</b>	3-cloropropil trietoxisilano (CPTES) (100°C)	
	3-cloropropil trimetoxisilano (CPTMS) (195°C)	
<b>Amonio</b>	[3-(trimetoxisilil)propil] amonio bis(trifluorometanesulfonil) imida (setLI4)	
<b>Imidazol</b>	3-(2-Imidazolin-1-il) propiltriethoxisilano (IPTES) (134°C)	
	Imidazolin-1-yl-glicidil propiltriethoxisilano (IGPTES)	

### 2.2.3.2. Protocolo del método de grafting

- **Pretratamiento de la muestra**

El material inorgánico que se va a funcionalizar, se seca a 200 °C y vacío durante 3 h, con el fin de eliminar el agua superficial para mantener libres los grupos –OH superficiales. Posteriormente, la muestra se introduce de inmediato en un matraz redondo de tres bocas y se evacua durante 20 min. Por último, se hace pasar argón por el matraz redondo de tres bocas para crear una atmósfera inerte.

- **Suspensión coloidal con disolvente anhidro**

El disolvente anhidro se inyecta en el balón de tres bocas manteniendo la atmósfera de argón. La suspensión coloidal se sonica durante 15 min manteniendo la atmósfera de argón para evitar la hidratación de la muestra.

- **Reacción a reflujo del organosilano**

Se coloca la columna de reflujo en el cuello central del balón de tres bocas (ver Fig. 33), y un termopar en una boca secundaria para controlar la temperatura. El cuello libre se utiliza para introducir la cantidad necesaria de organosilano y para mantener el flujo de argón. Se calienta todo el sistema hasta la temperatura de reflujo del disolvente y se vierte la cantidad necesaria de organosilano manteniendo la agitación y la atmósfera inerte.

- **Lavado y recuperación del producto**

El sólido recuperado se centrifuga varias veces con etanol a 8.000 rpm durante 10 minutos (tres veces) para eliminar el exceso de organosilano y el disolvente anhidro empleado. A continuación el sólido se seca a 100 °C durante 24 h. El producto sólido se muele y se almacena.

El sistema experimental para llevar a cabo el método de grafting se muestra en la Fig. 33.A

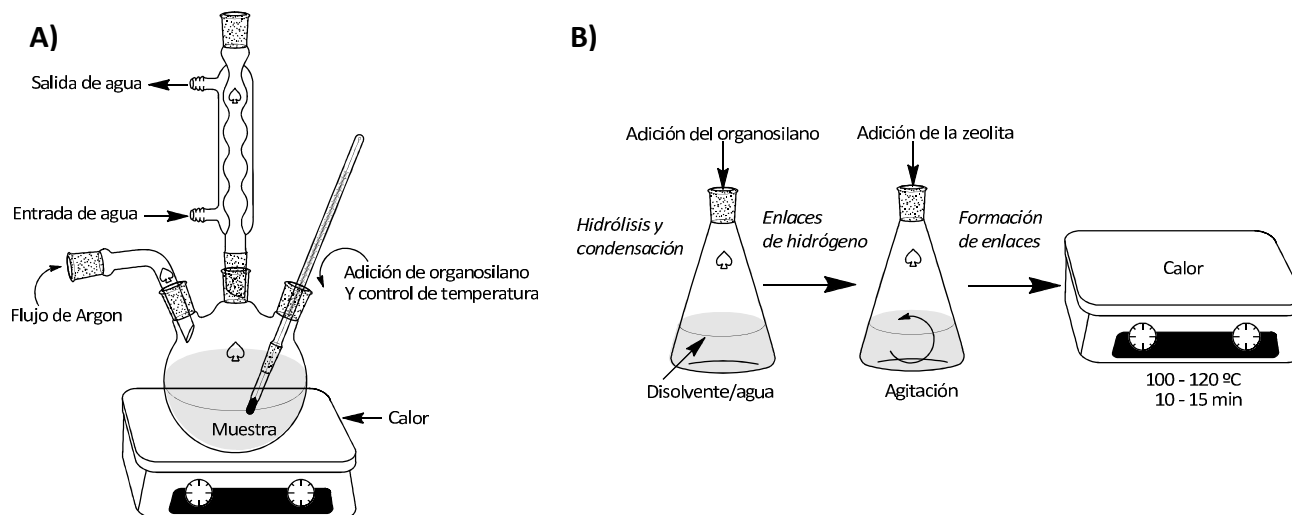


Fig. 33: A) Sistema experimental del método de grafting; B) Sistema experimental del método de filming

### 2.2.3.3. Protocolo del método de filming

- **Pretratamiento de la muestra**

El pretratamiento de la muestra sólida es igual que en el método de grafting.

- **Hidrólisis del organosilano**

Se añade organosilano y agua sobre el disolvente elegido, previamente ajustado a un pH = 4 con ácido acético, hasta obtener una disolución al 2 % wt de organosilano y 5 % wt de agua. Para disolventes no miscibles con agua, el contenido de agua del organosilano o la humedad de la atmósfera ambiente es suficiente para los propósitos de hidrólisis. La solución preparada se mantiene en agitación durante 3 h en condiciones ambientales.

- **Organosilación por el método de filming**

La muestra seca del material a funcionalizar se añade a la solución manteniendo la proporción de organosilano/zeolita siguiente: 1 g zeolita por 20 mL de solución organosilano y mantenido bajo sonicación durante 30 min. Posteriormente, la suspensión coloidal se agita durante 24 h a temperatura ambiente o temperatura de reflujo de disolvente.

- **Lavado y curación de la muestra**

Después de la organosilación, la suspensión coloidal se centrifuga durante 10 min a 1000 rpm, para eliminar el exceso de solvente y organosilano. El sólido se seca a 120 °C durante 15 min para curar la muestra y completar la formación de enlaces en las superficies de cristal por eliminación del agua. El producto sólido seco se muele y se almacena.

El sistema experimental para realizar el método de filming se muestra en la Fig. 33.B.

La Tabla 11 resume las principales funcionalizaciones de materiales microporosos (Na-MOR y Na/K-ETS-10 (anatasa) sintetizados) realizados en esta tesis.

**Tabla 11: Condiciones de los experimentos de funcionalización**

Grupo funcional	Acronimo	Zeolita(g)/ organosilano(mL)/ Disolvente(mL)	Método/disolvente/ /Temperatura/tiempo de reacción	Observaciones y comentarios	Ref.
Amino	APTES	1/10/150	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Tolueno/T <sub>amb</sub> /24h	El exceso de organosilano y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a 100 °C.	[317] [318]
	APTMS	1/10/100	Grafting/Diclorometano/Reflujo/24h Filming/Tolueno/ T <sub>amb</sub> /24h Filming/Etanol/ T <sub>amb</sub> /24h	El exceso de organosilano y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a 100 °C.	[319]
Sulfónico	MPTMS	1/2/20	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Etanol/ T <sub>amb</sub> /24h	El grupo mercapto de la superficie se oxida a grupos sulfónicos con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30 % wt a 25 °C durante 24 h. 1:20 → zeolita:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Relación másica. El exceso de organosilano y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a 100 °C.	[317] [320]
	PTMS	1/2/20	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Tolueno/ T <sub>amb</sub> /24h	Para producir grupos sulfónicos en la superficie se trata con ácido sulfúrico a 80 °C durante 24 h. 4:1 → zeolita:ácido sulfúrico Relación másica El exceso de organosilano y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a 100 °C.	[320] [262]
Ciano y carboxílico	CPTMS	1/1/60	Grafting/Diclorometano/Reflux/24h Grafting/Acetona/Reflux/24h Filming/Tolueno/T <sub>amb</sub> /24h Filming/Etanol/T <sub>amb</sub> /24h Filming/Agua/T <sub>amb</sub> /24h	Para hidrolizar los grupos ciano (-CN) en grupos -COOH, se añade HCl 1M al sólido lavado y se mantiene en agitación durante 4 h. El sólido se lava por centrifugación con etanol anhidro y se seca en una estufa de vacío para <b>eliminar completamente el disolvente.</b>	[317] [262]
	CPTES	1/1/100	Grafting/Dioxane/Reflux/24h Filming/Ethanol/40°C/24h	El exceso de organosilano se extrae con etanol (o dietileter si se usa 1,4 dioxano) por centrifugación. El sólido se seca en la estufa de vacío. En este caso, el método de filming es necesario llevarlo a cabo bajo atmósfera de argón para evitar la polimerización descontrolada del organosilano.	[321]
Haluro	CPTMS	1/1/100	Grafting/Toluene/Reflux/24h Grafting/Dioxane/Reflux/24h Filming/Ethanol/40°C/24h	Igual que el anterior.	[321] [317]
	EPTMS	1/2/30	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Grafting/Dioxano/Reflujo/24h	El exceso de organosilanos y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a vacío.	[322]
Amonio	setL14	1/1/50	Filming/Agua/T <sub>amb</sub> /24h		[317] [321]
Imidazol	IPTES	5,26 / 2,22 moles/ 250	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Acetona/T <sub>amb</sub> /24h	El exceso de organosilanos y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a 100 °C.	[9]
	IGPTES	5,26/ 2,22 moles/ 250	Grafting/Cumeno/Reflujo/24h	El organosilano se prepara mezclando 1,65 g de imidazol (22,2 mmol) en 50 mL of DMF. Se añade gota a gota, 5,26 g de 3-glycidopropyl triethoxysilane (GPTS) y se agita durante 20 min a temperatura ambiente. El exceso de organosilano se extrae mediante soxhlet con 2-propanol como disolvente. El sólido se seca en una estufa a 100 °C.	[323]



### 2.2.4. Encapsulación de líquidos iónicos en materiales porosos

Se desarrollaron dos métodos de encapsulación de líquidos iónicos en zeolita de poro grande, como son la zeolita  $\text{NH}_4$ -BEA comercial y la zeolita NaY, también comercial. Los líquidos iónicos seleccionados para ser encapsulados poseen cationes de la familia de los amonios y del imidazol. En concreto se han usado líquidos iónicos como (2-hidrometil) trimetilamonio dimetil fosfato (LI1), N,N-dimetil-N-(2-hidroxietil) amonio bis(trifluorometanesulfonil)imida (LI2) y 1-H-3-metilimidazol bis(trifluorometanesulfonil)imida (LI3). Las principales características de estos líquidos iónicos se muestran más adelante en la sección 3.3.2.

La encapsulación de materiales conductores en los poros de la zeolita trata de mejorar la conductividad intrínseca del material. El hecho de estar encapsulados dentro de una matriz porosa permite, en principio, ralentizar los procesos de extracción y drenaje de las cavidades en las condiciones de operación.

#### 2.2.4.1. Método 1

El método 1 (Fig. 34) envuelve las siguientes etapas: (i) la zeolita se evacua a 100 °C y 1 mmHg durante 20 minutos; (ii) se prepara una disolución del líquido iónico en un disolvente no polar como el dicloroetano en una relación en peso 1:9; (iii) la zeolita evacuada se añade a la disolución preparada en una relación en peso 1:1 LI/Z; (iv) la mezcla se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante 24 h; (v) a través de extracción soxhlet con metanol a la temperatura de reflujo (65 °C) durante 2 h, se extrae el líquido iónico en exceso que no ha sido encapsulado y el solvente apolar; y (vi) finalmente, el material es secado en una estufa a 100 °C durante toda la noche.

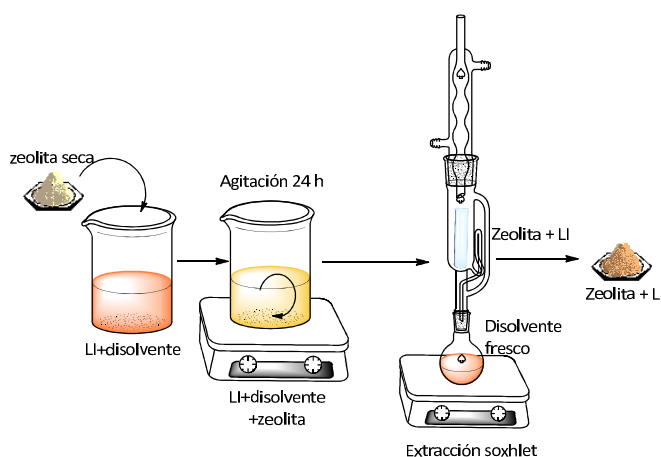


Fig. 34: Sistema experimental de la encapsulación de LI en zeolita (Método 1)

#### 2.2.4.2. Método 2

De forma similar se desarrolló el método 2 (ver Fig. 35) que consta de las etapas siguientes: (i) la zeolita se desgasifica durante 24 h a 300 °C bajo vacío; (ii) se prepara una disolución de líquido iónico en metanol (99,9 %) (la relación másica LI: Solvente es 1:9); (iii) el polvo de zeolita seco se añade a la disolución, siendo la relación  $\text{LI/Z} = 1$ ; (iv) la suspensión se calienta a 90 °C para la evaporación del disolvente y se mantiene durante toda una noche; y (v)

finalmente el material se seca a 130 °C durante 8 h. Este procedimiento se llevó a cabo en una caja de guantes con una corriente de Ar.

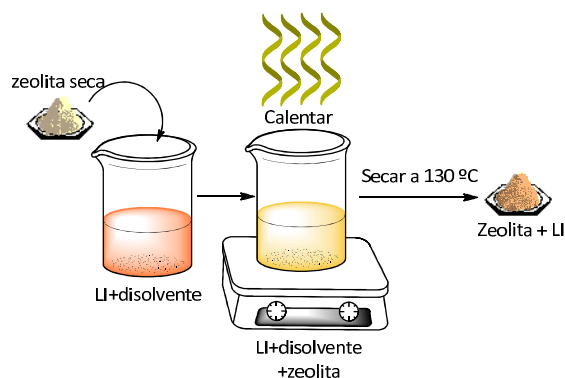


Fig. 35: Sistema experimental de la encapsulación de LI en zeolita (Método 2)

### 2.2.5. Activación catalítica de zeolitas

Las zeolitas han sido ampliamente estudiadas en aplicaciones catalíticas por su propia actividad intrínseca y por la posibilidad de albergar en su estructura metales nobles capaces de llevar a cabo reacciones, como la combustión de VOCs [225]. Con este fin, se han desarrollado métodos para activar y/o potenciar las propiedades catalíticas de las zeolitas en las que, además se ha aprovechado la posibilidad de funcionalización externa para poder conseguir un catalizador más eficaz. Por otro lado, el hecho de que la aplicación más inmediata en el marco de trabajo, sea la de electrocatalizador, nos impone unas condiciones de contorno particulares y nada desdeñables. Los requerimientos básicos para un electrocatalizador son: (i) que sea buen conductor eléctrico (asociado al soporte), (ii) que posea actividad y selectividad para la reacción redox (asociado a la fase activa), y (iii) que presente resistencia a la desactivación por impurezas de la alimentación o productos de reacción o procedentes de la degradación de la membrana (ie:  $H_3PO_4$ ). En primer lugar, las zeolitas se caracterizan por sus propiedades dieléctricas [324] por lo que su uso estará condicionado a la presencia de un conductor eléctrico. Por ello, en esta tesis, se han propuesto varias técnicas de deposición/unión de las zeolitas a carbón Vulcan® que nos permita la evacuación de los electrones generados en el proceso redox.

Para el anclaje covalente del metal en la superficie zeolítica se propone la modificación con grupos amino de la superficie externa de la misma. Crooks et al. [325] demostraron que las partículas más grandes de metal (2-3 nm) pueden ser protegidas por estos grupos amino externos que actúan de estabilizadores de las nanopartículas. Por otro lado, la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas y materiales relacionados también ha sido explotada para este fin.

La práctica habitual en la tecnología de catálisis aplicada a  $H_2$  PEMFCs, consiste en la preparación de nanopartículas de Pt (normalmente 2-3 nm) soportados en una superficie carbonosa de alta área superficial, donde la carga en peso de platino está comprendida entre 40-60 % wt [326]. La preparación de electrocatalizadores comerciales que contienen Pt, se lleva a cabo a través de métodos de precipitación-deposición sobre el soporte de carbono a través de la modificación del pH de la disolución o por reducción química. Una de las principales desventajas que presentan estos métodos es que la dispersión del metal está condicionada por las características de la superficie del soporte. Por ello, a menudo, las altas cargas están limitadas

por las bajas áreas superficiales o por la baja densidad de sitios de anclaje del metal disponibles en la superficie del soporte.

En el trabajo desarrollado en esta tesis, se plantea el uso de zeolitas y materiales relacionados como soporte de Pt, para superar las limitaciones que se han planteado anteriormente. Los intentos para reemplazar los materiales carbonosos como soporte de catalizadores de Pt por materiales cerámicos, óxidos, carburos o nitruros no es una nueva actividad; aunque, más recientemente, se está impulsando por la inestabilidad termodinámica que presenta el carbón Vulcan® a altas tensiones. Particularmente, Pt soportado en las formas reducidas del TiO<sub>2</sub> ha sido aplicado como catalizadores [327]. Un enfoque alternativo para superar las características aislantes de TiO<sub>2</sub>, es mezclar con negro de carbón el catalizador de Pt/TiO<sub>2</sub> [328] para darle propiedades conductoras. La ausencia de contacto directo entre el Pt y el carbono alivia cualquier proceso de corrosión de este carbono promovido por las altas temperaturas y/o tensiones. Por lo tanto, en el trabajo propuesto en esta tesis, se ha utilizado un enfoque similar para mejorar las propiedades eléctricas de soportes microporosos como NaY y Na/K-ETS-10.

La activación catalítica de las zeolitas se ha llevado a cabo mediante dos procesos generales: (i) intercambio iónico de los cationes de compensación de la estructura zeolítica con iones de platino y (ii) anclaje superficial de nanopartículas de platino sobre la superficie externa de la zeolita funcionalizada por grupos amino. Estos procedimientos han sido optimizados siguiendo el criterio de actividad catalítica medida por la técnica electroquímica de voltametría cíclica.

Los materiales microporosos activados a través del anclaje superficial de platino han sido de la familia de los titanosilicatos ETS-10 y de zeolitas tipo NaY. Además, los mismos materiales han sido activados mediante el procedimiento convencional de intercambio iónico [329], denominados Pt-ETS-10 y Pt-NaY, respectivamente.

Los materiales y reactivos utilizados para la activación catalítica de materiales microporosos se pueden clasificar en varios: precursores metálicos, agentes reductores, disolventes, agentes de funcionalización y carbón. Como precursores metálicos se usó ácido hexacloroplatínico (Aldrich, 8 % wt en agua), nitrato de tretaminoplatino (Aldrich, 99,995 %) y tetracianoplatinato de potasio (Aldrich). Como agentes reductores se empleó citrato de sodio mono básico (Aldrich, 99 %), borohidruro de sodio (Aldrich, 99 % wt) Como disolventes se utilizó: Tolueno anhidro (Aldrich, 99,8 % wt), etanol absoluto (Panreac, 99,9 % wt), metanol anhidro (Aldrich, 99,8 %wt), ácido nítrico (Aldrich, 70 % wt) y ácido sulfúrico (Merck, 95-98 % wt). Como agentes de funcionalización: 3-aminopropiltrimetoxisilano (Aldrich, 97,0 % wt), [3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (Aldrich, 98 % wt), metil acrilato (Aldrich, 99 % wt), etilendiamina (FLuka, 99,5 % wt). Como carbón se usó carbón Vulcan® XC-72 suministrado gratuitamente por Cabot Corporation. Y por último los materiales microporosos ya comentados.

El procedimiento experimental de *intercambio iónico* convencional se esquematiza en la Fig. 36. Esta técnica se fundamenta en el equilibrio de la reacción de intercambio entre los cationes de compensación de la estructura microporosa por los del precursor correspondiente, de forma similar a los tratamientos de la sección 2.2.1. En este caso lo que se quiere conseguir es intercambiar los cationes monovalentes (Na en NaY y Na/K en ETS-10) por el catión del metal

deseado. El procedimiento experimental [329] consiste en poner la zeolita en una disolución del precursor  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  0,1 mM (15 mg de zeolita por 50 mL de disolución), en agitación suave durante 24 h a temperatura ambiente. A continuación, la zeolita se lava con agua destilada por centrifugación hasta obtener una conductividad del sobrenadante de 20  $\mu\text{S}$ , para eliminar las sales que no han sido intercambiadas. Finalmente, la zeolita se seca a 60  $^\circ\text{C}$  en una estufa.

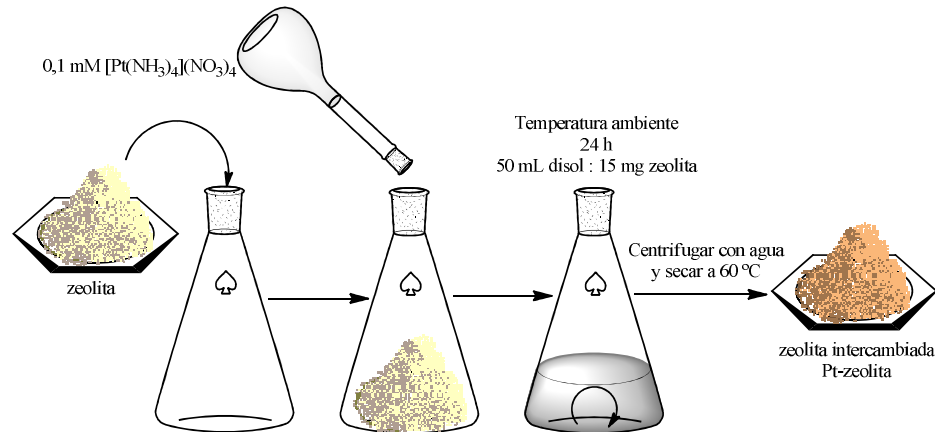


Fig. 36: Esquema del procedimiento general de intercambio iónico

Los siguientes métodos que se van a describir son técnicas de anclaje superficial de Pt utilizando como soportes los materiales microporosos: ETS-10, Pt-ETS-10, NaY y Pt-NaY. Los tres métodos que se van a presentar constan de una etapa previa que consiste en la funcionalización superficial con grupos amino. Los grupos amino en la superficie externa del soporte microporoso sirven de punto de anclaje inicialmente para los iones de Pt y después para las cristalitas de Pt metálico generadas tras la reducción. Por tanto, de la funcionalización del soporte va a depender la distribución del Pt en superficie y, por tanto, la actividad catalítica. El esquema de funcionalización se describe en la Fig. 37.

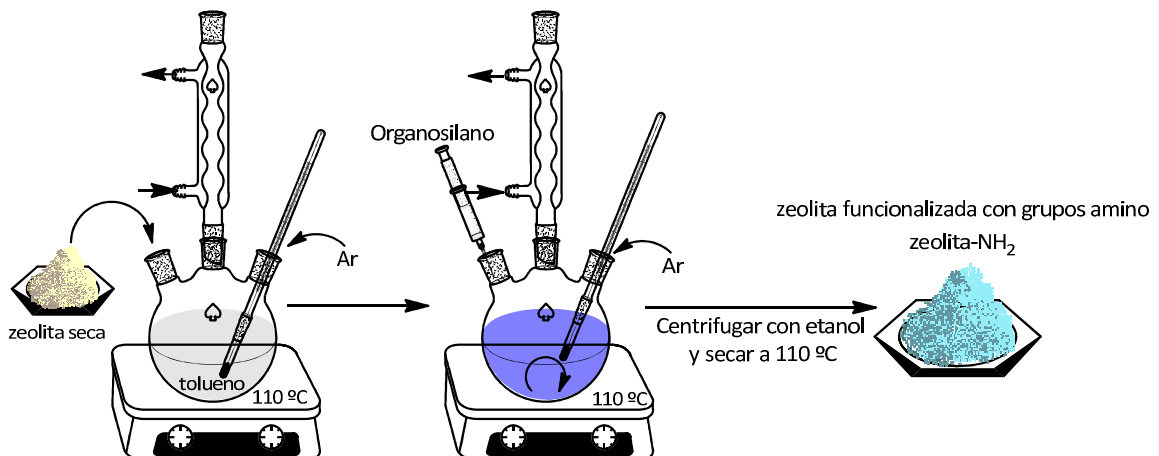
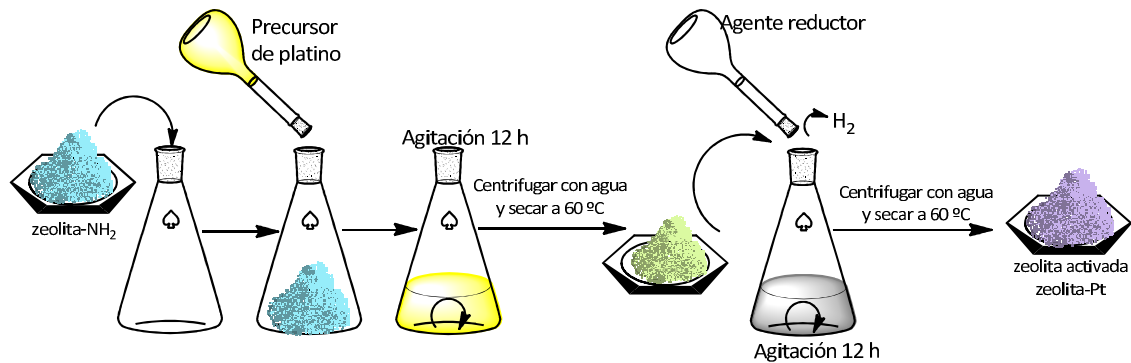


Fig. 37: Esquema de la funcionalización de la superficie externa de los materiales microporosos mediante grupos amino

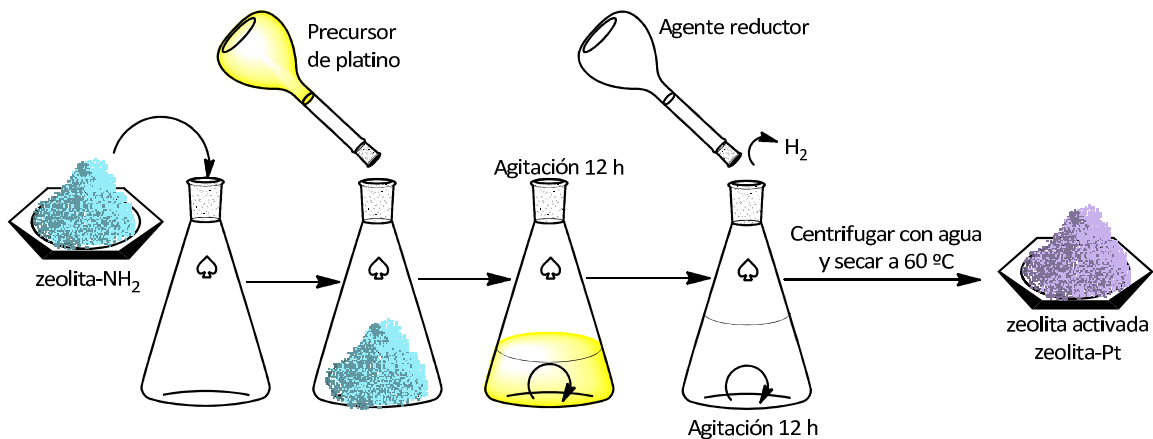
Por otro lado, el anclaje de Pt superficial se puede llevar a cabo de muchas formas tal y como relatan algunos autores [264, 330-332], pero la mayoría se basan en procedimientos que constan de dos etapas: (i) la impregnación del soporte funcionalizado con el precursor de platino y (ii) la reducción del mismo.

El *método 1* consiste en poner en contacto la zeolita funcionalizada con grupos amino con la disolución del precursor de Pt (25 mg Zeolita/25 mL de disolución del precursor de Pt 2 mM), para que el platino, a través de interacciones electrostáticas, se ancle en la superficie zeolítica. La disolución de platino con la zeolita se mantiene en agitación, a temperatura ambiente durante 12 h. A continuación la zeolita se lava con agua por centrifugación para eliminar el exceso de platino que no se ha anclado a la superficie. La zeolita se pone de nuevo en suspensión acuosa, a la que se añade el agente reductor (25 mg Zeolita/25 mL de disolución del agente reductor 10 mM) y se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante otras 12 h. La zeolita activada se lava, de nuevo, con agua por centrifugación y se seca a 60 °C en una estufa durante toda una noche. El esquema de la síntesis de catalizadores por el método 1 se muestra en la Fig. 38.



**Fig. 38:** Esquema del método 1 de preparación de catalizadores basados en soportes microporosos con Pt anclado en la superficie externa

El método 2 es idéntico al método 1, pero sin eliminar el exceso de platino por centrifugación antes de la etapa de reducción. De este modo se evita que parte del platino que se había unido en la etapa de impregnación de platino, se pierda durante el lavado intermedio. El esquema del método 2 se muestra en la Fig. 39.



**Fig. 39:** Esquema del método 2 de preparación de catalizadores basados en soportes microporosos con Pt anclado en la superficie externa

Por último, el *método 3* se basa en la adición a baja velocidad, tanto del precursor de platino como del agente reductor, para obtener una muestra más homogénea y con un tamaño de cristalita de platino más controlada que con la adición total al inicio del proceso. Por tanto, el método 3 mantiene las mismas condiciones que el método 2 presentando dos diferencias: (i) el soporte microporoso aminado se suspende en 25 mL de agua antes de la adición del precursor

metálico; (ii) el precursor de platino y el agente reductor se vierten a una velocidad de  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  y manteniendo el matraz en el ultrasonidos para mejorar el anclaje y la dispersión del platino. La síntesis a través del método 3 se muestra en la Fig. 40.

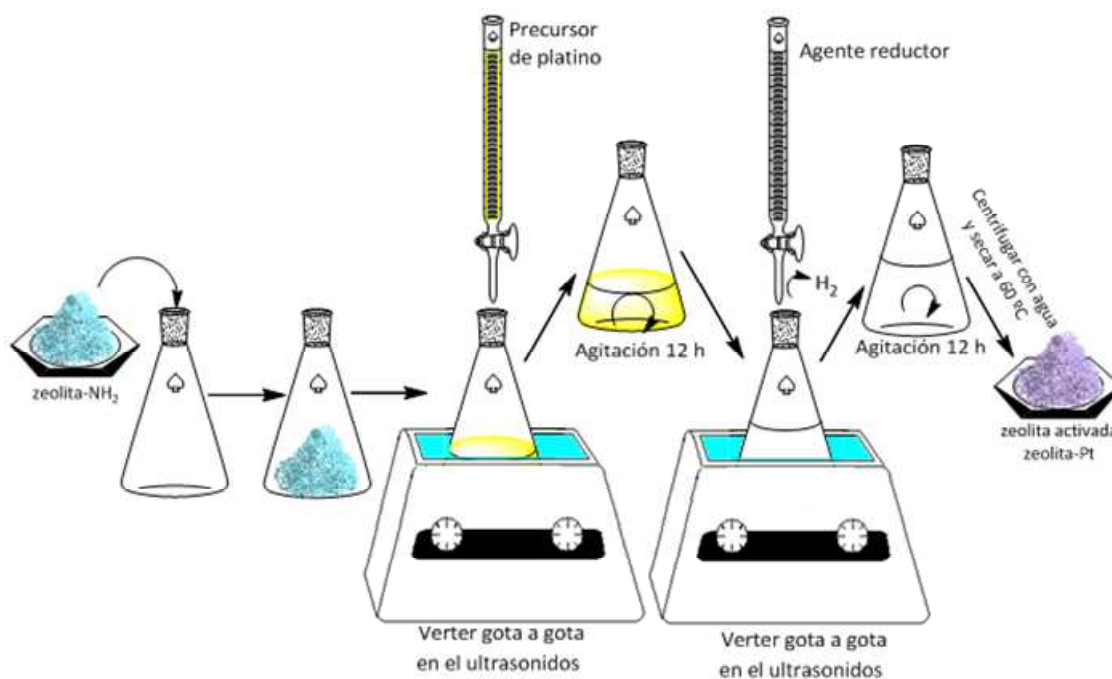


Fig. 40: Esquema del método 3 de preparación de catalizadores basados en soportes microporosos con Pt anclado en la superficie externa

De los resultados experimentales (discutidos en la sección 4.6) se llegó a la conclusión de que el método 3 es el más adecuado para obtener muestras homogéneas y con cargas adecuadas de metal. Por ello, se procedió a la optimización de ciertos parámetros de reacción que se describen a continuación.

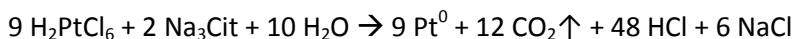
### 2.2.5.1. Optimización del procedimiento de síntesis

Con el fin de mejorar la actividad del catalizador en la reacción de oxidación de metanol se estudió la influencia de variables del método de preparación como: el precursor de platino, el agente reductor, la forma de incorporar el carbón Vulcan® y el tipo de organosilano utilizado en la funcionalización del material microporoso.

El precursor de platino más utilizado en este trabajo ha sido  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , disponible comercialmente en disolución. Este precursor genera un anión de platino ( $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) en medio ácido, capaz de interactuar electrostáticamente con grupos cargados positivamente. Por ello, la etapa previa de funcionalización con grupos amino es necesaria para que la superficie microporosa en medio ligeramente ácido esté cargada positivamente ( $-\text{NH}_3^+$ ) y se puedan colocar y dispersar adecuadamente los aniones de platino alrededor de la superficie zeolítica. También se han utilizado otros precursores de platino como el  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ , que actuaría del mismo modo que el  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , generando un anión ( $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ ) y por tanto el principio de unión al soporte zeolítico sería el mismo. Por último, se ha utilizado el  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ , el mismo precursor del proceso de intercambio iónico de los cationes de compensación. A diferencia de los anteriores, este genera un catión en disolución ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) por lo que el procedimiento de síntesis se modificó para poder enlazar el precursor a la superficie. En este caso, se procedió a aumentar el

pH para generar cargas negativas en la superficie de la zeolita ( $-\text{NH}^-$ ). El pH se modificó con una disolución de NaOH diluida.

Como agentes reductores se estudiaron el  $\text{NaBH}_4$  y Na-citrato. El citrato de sodio es un agente reductor débil. Si además está en exceso puede actuar como agente reticulante para evitar que las partículas de platino generadas se agregen como ya han demostrado ciertos autores [333]. La relación molar entre el platino y el agente reductor es 9:2, por lo que la concentración de este agente reductor se incremento a 15 mM para asegurar el exceso del mismo. La reacción entre el citrato de sodio y el precursor de platino es la siguiente [334]:



Por otro lado, el borohidruro de sodio es un agente reductor fuerte. La ecuación para conseguir platino metálico a través del borohidruro de sodio se muestra en la siguiente reacción [264]:

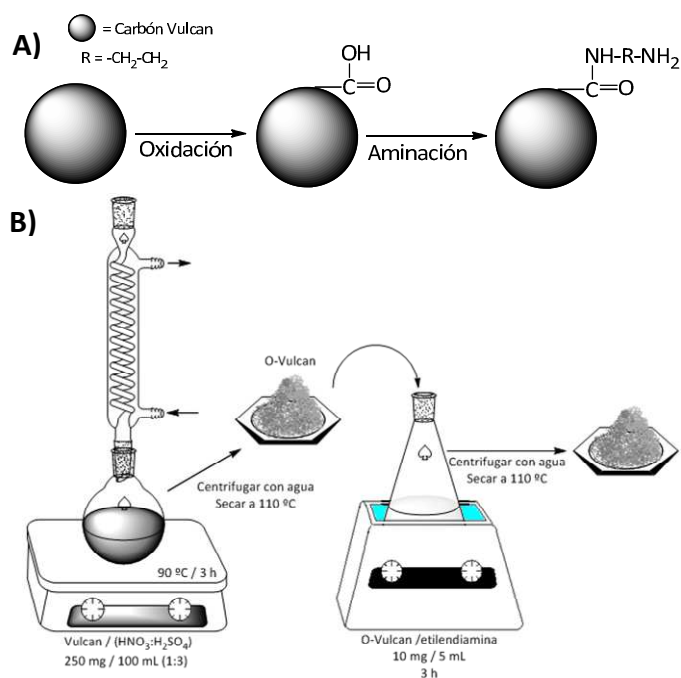
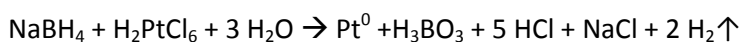


Fig. 41: A) Esquema de reacción de aminación del Vulcan®. B) Esquema del procedimiento experimental de la aminación del Vulcan®.

El transporte de los electrones generados durante la reacción redox está garantizado por el carbón Vulcan® añadido en proporción 1:1 en peso con respecto al material microporoso. Se propusieron dos técnicas de incorporación del carbón a la muestra: mezcla mecánica e in situ. El procedimiento de mezcla mecánica consiste en mezclar el carbón, tal cual se recibe, en el mortero de ágata con el soporte ya activado y moler hasta obtener un polvo homogéneo. El procedimiento in situ consta de más etapas, ya que se incorpora el carbón en la propia ruta de síntesis. El método consiste en aminar previamente el carbón ( $\text{Vulcan}^{\circledR}\text{-NH}_2$ ) para hacerlo soluble en agua y al mismo tiempo generar puntos de unión con la zeolita y las cristalitas de platino [335]. Este  $\text{Vulcan}^{\circledR}\text{-NH}_2$  es introducido en la ruta de activación una hora antes de la reducción

del Platino. El Vulcan<sup>®</sup>-NH<sub>2</sub> está en continua agitación y en contacto con la zeolita-Pt (Z:V, 1:1). El esquema de reacción y procedimiento experimental de la aminación se muestra en la Fig. 41.

Por último, la última variable que se estudió fue la funcionalización, necesaria para generar grupos amino en la superficie externa del material microporoso. Esta se hace generalmente a través del método de grafting y utilizando 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) como organosilano de acoplamiento. En este caso, cada molécula de organosilano que se adhiere a la superficie aporta un grupo amino primario. El hecho de que las sales de platino interaccionen con estos grupos amino lleva a pensar que organosilanos con mayor cantidad de grupos amino puedan estabilizar y fijar mayor cantidad de platino en la superficie [335]. Por ello, en este trabajo se ha propuesto el uso de organosilanos comerciales como el [3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (EPTES) que contiene dos grupos amino (uno primario y otro secundario) y ramificar el APTES con más grupos del mismo tipo. En este último caso, se lleva a cabo una reacción en dos etapas en la que a partir del APTES se generan hasta cinco grupos amino, siendo uno terciario, dos secundarios y otros dos primarios. La ruta de síntesis de este organosilano ramificado se muestra en la Fig. 43 y el organosilano generado se denomina, en esta tesis, *acrilato*, debido a que la ramificación se realiza con un reactivo que contiene este grupo.

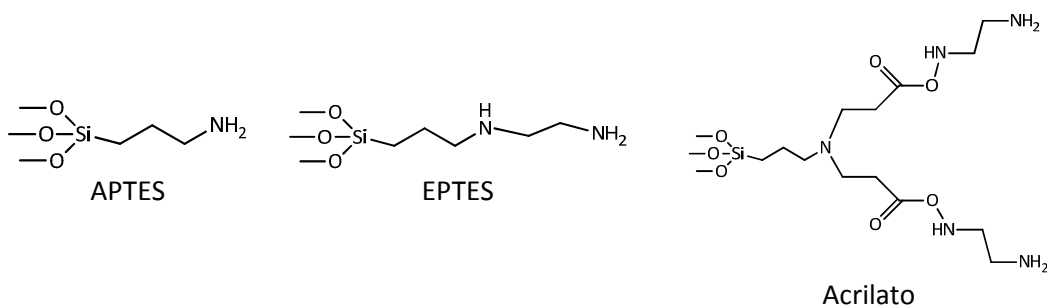


Fig. 42: Organosilanos utilizados para la funcionalización con grupos amino

Las condiciones para obtener el organosilano ramificado [331] se describen a continuación. Se parte de la zeolita ya funcionalizada con APTES y seca. 1 g de zeolita funcionalizada se suspende en 78 mL de etanol bajo flujo de N<sub>2</sub>, a temperatura ambiente y en agitación. A la suspensión se añaden 15,6 mL de metilacrilato y se mantienen las condiciones durante tres días. Una vez transcurrida la reacción 1, se lava el polvo con etanol mediante centrifugación y se seca en una estufa de vacío durante 12 h a 110 °C. La reacción 2 consiste en suspender la zeolita en 116 mL de metanol y añadir 87,7 mL de etilendiamina bajo las mismas condiciones que en la reacción 1. Y de nuevo, se lava el polvo con etanol por centrifugación y se seca del mismo modo.

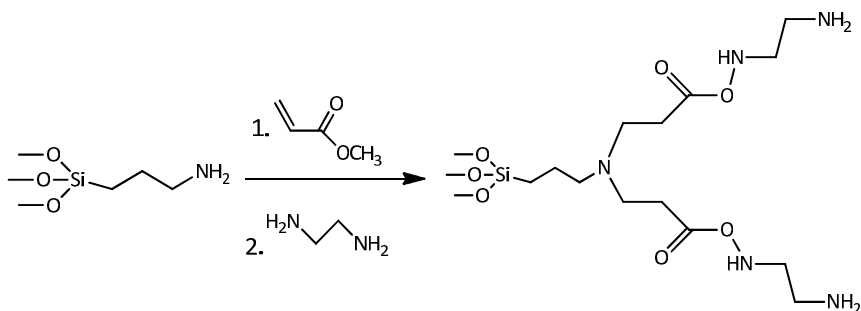


Fig. 43: Síntesis del organosilano "acrilato" a partir de APTES



## 2.3. Sistemas experimentales de caracterización electroquímica y de permeación

---

Las principales técnicas de caracterización que se han utilizado en este trabajo son la medición de la conductividad protónica y la permeabilidad a vapores de metanol e H<sub>2</sub> de las membranas, que son las técnicas que se van a explicar detalladamente en la memoria. Además, se puso a punto la técnica de voltametría cíclica para la caracterización de la activación de zeolitas. También se utilizaron otras técnicas como XRD, para comprobar la estructura de los materiales sintetizados; ATR-FTIR, para confirmar la funcionalización de las zeolitas; TGA y DSC, para cuantificación y propiedades térmicas; SEM-EDX y TEM, para observar la morfología y composición de los cristales sintetizados y el aspecto de las membranas; BET, para conocer el área superficial de los materiales; XPS y AA para composición y estado de oxidación de las distintas especies. Unas pinceladas sobre estas técnicas se dan en los anexos.

### 2.3.1. Permeación de metanol e H<sub>2</sub>

---

Como la membrana electrolítica actúa como separación física en la pila de combustible, la permeación de los gases alimentados a través del polímero es importante. Por tanto, una de las características requeridas en las membranas de las pilas de combustible de metanol directo o de H<sub>2</sub> es una baja permeación al metanol o H<sub>2</sub> para garantizar el buen funcionamiento del sistema.

#### 2.3.1.1. *Diseño de la celda de permeabilidad*

---

La celda de permeación se presenta en la Fig. 44. En el interior existe un módulo, en el que se inserta la membrana, formado por tres piezas. Los tubos que dan acceso al flujo están provistos de unos difusores próximos a la membrana que aseguran la buena distribución del gas por todo el compartimento y un barrido de toda la superficie de la membrana.

La celda de permeación está diseñada para que la membrana que va a ser ensayada no esté soportada en ningún difusor y que todo el área expuesta al flujo sea efectiva. Por ello, se diseñaron estas piezas donde la membrana descansa, y no se somete a movimientos de torsión cuando es introducida en la celda. El diámetro del área de permeación es de 18 mm, y el diámetro de la muestra es de 23 mm.

En el interior de la celda sin los tubos de difusión existe un orificio para la junta de estanqueidad, los orificios externos para atornillar ambas partes de la celda y los orificios internos donde se atornilla el módulo donde se sitúa la membrana.

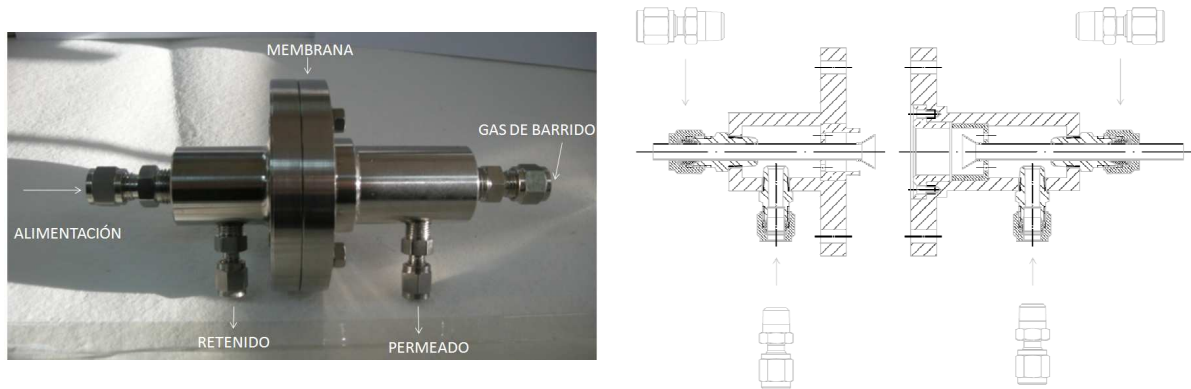


Fig. 44. Celda de permeación de gases y vapores

### 2.3.1.2. Planta experimental para el metanol

El esquema del sistema experimental utilizado se muestra en Fig. 45.

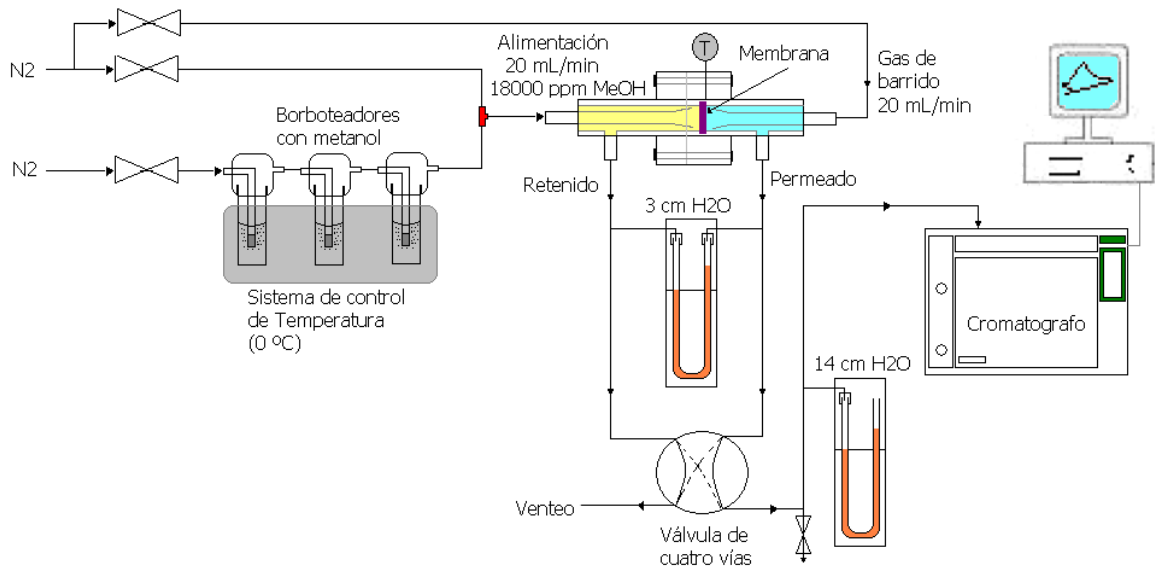


Fig. 45. Esquema de la planta de permeación de vapores de metanol

La planta consta de una celda de permeación donde se coloca la membrana que va a ser ensayada. A la celda se alimenta una corriente de nitrógeno saturada en metanol a 0 °C. De este modo se consigue, según la ecuación de Antoine, una presión de vapor de 0,04030 bar de metanol por la corriente principal. Esta corriente se diluye con nitrógeno seco para conseguir una concentración en la alimentación de 18.000 ppmV de metanol. A la cámara de permeado se alimenta nitrógeno como gas de barrido. Se mide y se mantiene la diferencia de presión total entre retenido y permeado (3 cm de H<sub>2</sub>O). Ambas corrientes van a una válvula de cuatro vías, que permite analizar en el cromatógrafo, o el retenido, o el permeado, para cuadrar los balances de materia. La Ec. 5 permite calcular la permeación de metanol ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ), donde: S es la superficie permeable en  $\text{m}^2$ ,  $Q_{\text{MeOH(Permeado)}}$  es el caudal molar de metanol en el permeado en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ , el cual, se calcula según la ecuación de los gases ideales (Ec. 6), y  $\Delta P_m$  es la fuerza impulsora media logarítmica para la permeación de metanol expresada en Pa, como se puede ver en la Ec. 7.

$$\text{Permeación} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}} \right] = \frac{Q_{\text{MeOH(Permeado)}}}{S\cdot\Delta P_m} \quad \text{Ec. 5}$$

$$Q_{\text{MeOH(Permeado)}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = \frac{Q_{\text{MeOH(Permeado)}} \left[ \frac{\text{L}}{\text{s}} \right] \cdot P_{\text{permeado}} [\text{atm}]}{R \left[ \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot T [\text{K}]} \quad \text{Ec. 6}$$

$$\Delta P_m [\text{Pa}] = \frac{\Delta P_{x=0} - \Delta P_{x=L}}{\text{LN} \left[ \frac{\Delta P_{x=0}}{\Delta P_{x=L}} \right]} \quad \text{Ec. 7}$$

El sistema dispone de unas mantas térmicas para trabajar temperaturas de hasta 200 °C y obtener los diferentes valores de permeación en función de la temperatura de operación.

### 2.3.1.2.1. Características técnicas de los equipos

La planta de permeación cuenta con tres medidores-controladores de flujo másico, una válvula de cuatro vías, dos manómetros en U, tres borboteadores, un sistema de enfriamiento de los borboteadores, un sistema de calentamiento de la celda, un cromatógrafo, un sistema de recogida de datos y la celda de permeación.

Los medidores-controladores de flujo másico permiten fijar el caudal de los gases que se alimentan a la celda de permeación. Dos de ellos son de la marca Brooks instruments que están calibrados para operar en el rango de 0-100 mL·min<sup>-1</sup> y se conectan a una caja de control. El tercero de ellos es de la marca Alicat Scientific Instruments calibrado para operar en el rango de 0-5 mL·min<sup>-1</sup>.

La válvula de cuatro vías es alimentada por el permeado y el retenido y sus flujos de salida van al venteo y al cromatógrafo. Con este dispositivo, se pueden analizar tanto el flujo de permeado como el flujo de retenido, teniendo la posibilidad de comprobar los balances de materia.

El sistema de enfriamiento es un baño termostático de 4,5 L de capacidad Julabo MV que se mantiene a 0 °C. En este caso el aceite utilizado es polietilenglicol. En él se introducen los borboteadores con metanol para la saturación de nitrógeno.

El sistema de calentamiento de la celda de permeación consiste en dos mantas térmicas con forma cónica. Este sistema permite alcanzar temperaturas de hasta 450 °C. La potencia suministrada a la manta para el control de temperatura se lleva a cabo desde un potencióstato de la marca Selecta.

El sistema de análisis cuenta con un cromatógrafo Hewlett Packard, 5890 series II, que contiene una columna empaquetada de separación sílice fundida, dentro del horno que se encuentra a 180 °C, con un detector FID (detector de ionización de llama), que analiza el metanol a 270 °C. El análisis del metanol se lleva a cabo a temperatura constante.

### 2.3.1.2.2. Calibración

El método de calibración se ha basado en la utilización de una botella patrón de 1.000 ppm de concentración de metanol en N<sub>2</sub>, lo cual se usó para conocer la relación entre dicha concentración y la señal recogida por el cromatógrafo. De este modo, se prepararon mezclas conocidas partiendo de 1.000 ppm de concentración con diferentes proporciones de nitrógeno puro. Las concentraciones de metanol que se usaron para el calibrado a baja concentración

fueron: 50, 100, 250, 500 y 1.000 ppm, con el fin de obtener la relación lineal entre el área ofrecida por el cromatógrafo y la concentración. El sistema experimental para el calibrado en baja concentración se muestra en la Fig. 46.A.

La calibración en concentraciones superiores como 38.000 ppm se realizó con los borboteadores utilizados en las medidas de permeación. El baño termostático donde se alojan los borboteadores, permite mantener la temperatura a 0 °C, y así obtener un flujo de nitrógeno de 38.800 ppm (suponiendo saturación) de concentración de metanol. El esquema experimental se muestra en la Fig. 46.B.

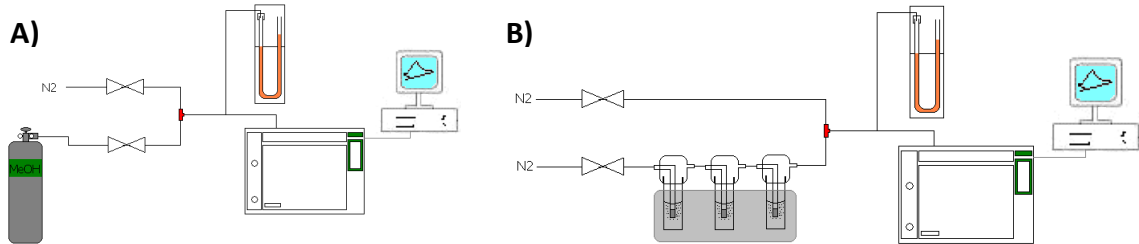


Fig. 46. Esquema del sistema experimental A) en baja y B) en alta

Las rectas de calibrado se muestran en la Fig. 47.

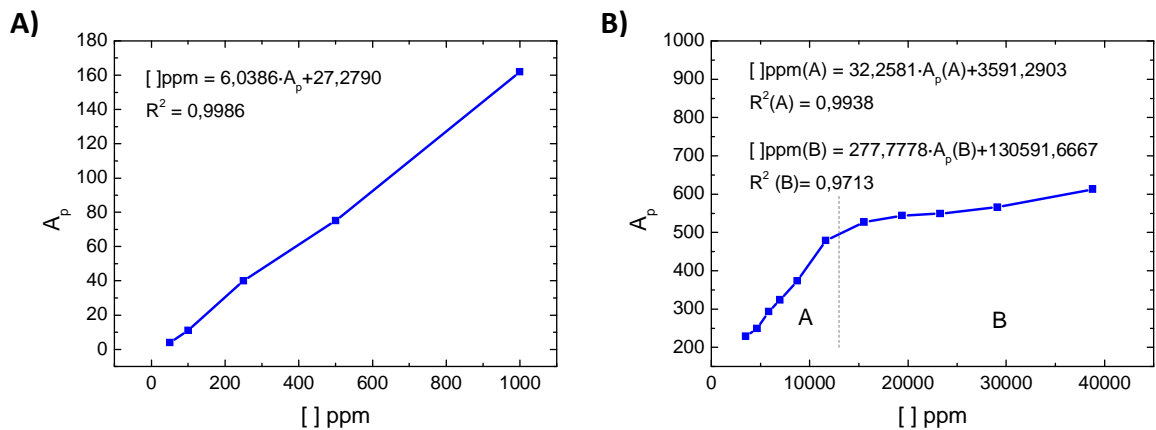


Fig. 47. Calibrado de metanol mediante cromatografía de gases a: A) baja concentración; B) alta concentración

En la Fig. 47.B es posible diferenciar dos comportamientos diferentes. La primera es una progresión rápida desde 3.000 ppm a 11.640 ppm, que es lineal. Y, por otro lado, se observa una estabilización en los valores que van desde el 15.500 ppm hasta el valor máximo 38.800 ppm. Conocida su tendencia, se han utilizado factores de respuesta diferentes en función de la señal registrada en el cromatógrafo de gases.

### 2.3.1.3. Planta experimental para el H<sub>2</sub>

En la Fig. 48 se muestra el diagrama de flujo del sistema experimental para la medida de la permeación de H<sub>2</sub>. Mediante dos medidores-controladores de flujo másico (Alicat Scientific; rango 0-20 mL·min<sup>-1</sup> y 0-10 mL·min<sup>-1</sup>) se ajustan los caudales de entrada tanto de la alimentación (H<sub>2</sub>) como del gas de barrido (Ar), respectivamente. La celda se calorífuga del mismo modo que en el sistema experimental de la permeación de metanol. El controlador de temperatura permite distintos programas de calentamiento a rampa controlada. Se dispone de una electro-válvula (Valco) de cuatro vías con actuación externa programable que permite seleccionar la corriente

(permeado o retenido) que va al micro-cromatógrafo ( $\mu$ GC) de gases Varian CP4900 de dos canales. Para la medida de la concentración de  $H_2$  se utiliza el canal para moléculas apolares.

En la línea del retenido se ha colocado una válvula de aguja para la regulación de la presión total y poder trabajar a presión diferencial mayor que cero (3 cm de  $H_2O$ ). Esta diferencia de presión a ambos lados de la membrana se mide mediante un sensor de presión diferencial que tiene un rango de medida de 4 bar, con precisión de 0,01 bar.

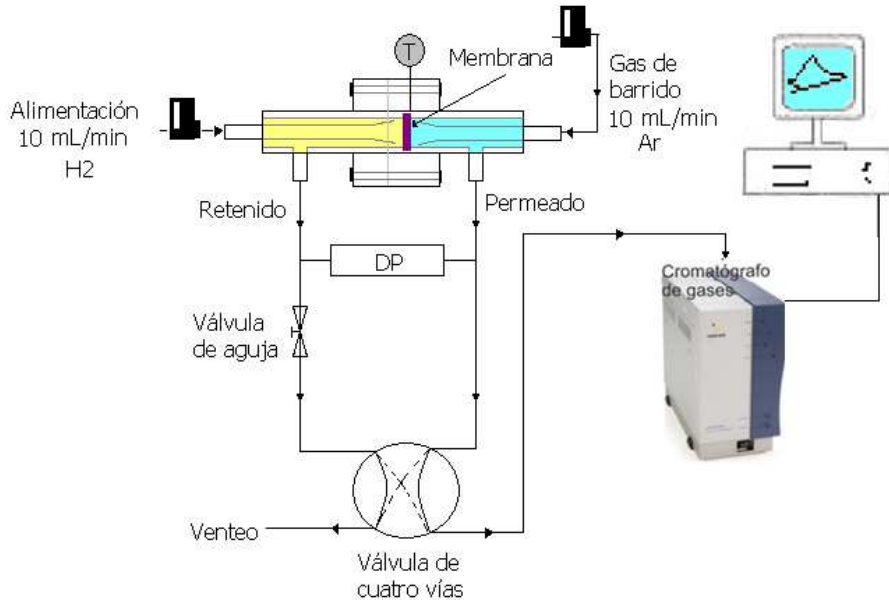


Fig. 48: Esquema del sistema experimental de permeación de  $H_2$

### 2.3.2. Conductividad protónica

Las propiedades de transporte de protones (como  $H^+$ ) o conductividad protónica son las más importantes en la concepción y diseño de una membrana electrolito en una pila de combustible tipo PEM. Por lo tanto, este ha sido el criterio de selección dominante en este trabajo. Bajo este prisma y a la vista de los mecanismos de conducción protónica de los distintos materiales que la poseen se van decidir los materiales que conforman la membrana, se proponen las configuraciones más adecuadas, así como los post-tratamientos necesarios para mejorar sus prestaciones.

Las medidas de conductividad de las zeolitas estudiadas y de las membranas preparadas, se han realizado en una celda diseñada previamente por el grupo [59], basada en el modelo de *M.J. Sumner y cols.*[336], y *Y.S Kim y cols.* [337] pero ligerametne modificada (ver Fig. 49). La principal diferencia es que existe la posibilidad de hacer medidas en flujo de gas para simular diferentes condiciones experimentales.

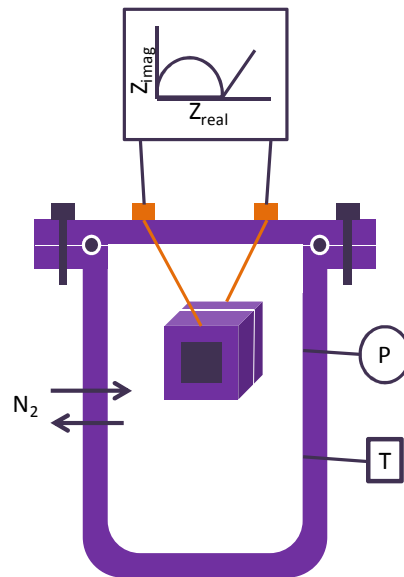


Fig. 49. Esquema de la celda de conductividad

### 2.3.2.1. *Diseño de la celda de conductividad*

El autoclave consta de un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable con un vaso de teflón en su interior donde se añade agua o sales para controlar la humedad; y una tapa (Fig. 50), también de acero inoxidable, de la que se suspende el bloque electroquímico y donde se alojan los componentes que se enumeran a continuación:

- Una válvula de alivio que soporta un rango de presión de entre 75 a 350 PSI. La válvula puede ser reemplazada por una espiga que permite introducir una corriente gaseosa a la celda. Por tanto, las condiciones de ensayo pueden ser bajo presión autógena o en flujo gas con humedad deseada.
- Un termopar para controlar la temperatura de la muestra.
- Dos conectores BNC, marca POMONA modelo 4159 característicos por resistir altas temperaturas y por ser herméticos evitando las fugas de vapor, cuando se trabaja a presión autógena. Se usan para conectar el autoclave con el equipo de medida por medio Agilent Impedance Analyzer (40 Hz – 110 MHz) de cables coaxiales de 1 m de longitud.



Fig. 50. Diseño y accesorios de la tapa de la autoclave

Como se ha comentado anteriormente, el bloque electroquímico se sitúa en la parte interior de la tapa. El diseño de esta parte varía en función de la naturaleza de muestra que se va a analizar, según si el material está en estado sólido, como la zeolita y las membranas (ver Fig. 51), o si el material es líquido, como el caso de los ácidos minerales y líquidos iónicos (ver Fig. 53).

### 2.3.2.1.1. Muestras en estado sólido

La muestra se ubica entre dos electrodos que se presionan por medio de dos bloques de teflón cuadrados de 5 x 5 cm, perforados en el centro con un diámetro de 7 mm para permitir que la muestra esté en equilibrio con la atmósfera de la cámara. El centro de las dos piezas se ha rebajado en forma circular para poder introducir otra pieza de teflón, en cada uno, donde van alojados los electrodos. Las dos piezas circulares donde van alojados los electrodos tienen 13 mm de diámetro externo y 7 mm de diámetro interno. Por el medio se ha realizado un canal de 1 mm de ancho por el que se introdujo un hilo de oro que va soldado por el extremo al conector que lo une con el equipo de medida.

El electrodo está hecho todo de una pieza para evitar las soldaduras y los problemas de corrosión. Se hicieron dos electrodos de oro de 18 kilates bañados en oro de 24 kilates para evitar la posible oxidación del cobre que compone el oro base. Las dimensiones de la superficie de contacto con la muestra fueron 11 mm de diámetro externo, y 6,5 mm de diámetro, lo que le proporciona un área de contacto de  $0,618 \text{ cm}^2$ . La soldadura del hilo a los conectores BNC se hizo con una aleación estaño-plata que aguanta altas temperaturas. En la Fig. 51 se pueden observar los detalles del electrodo en los bloques de teflón.

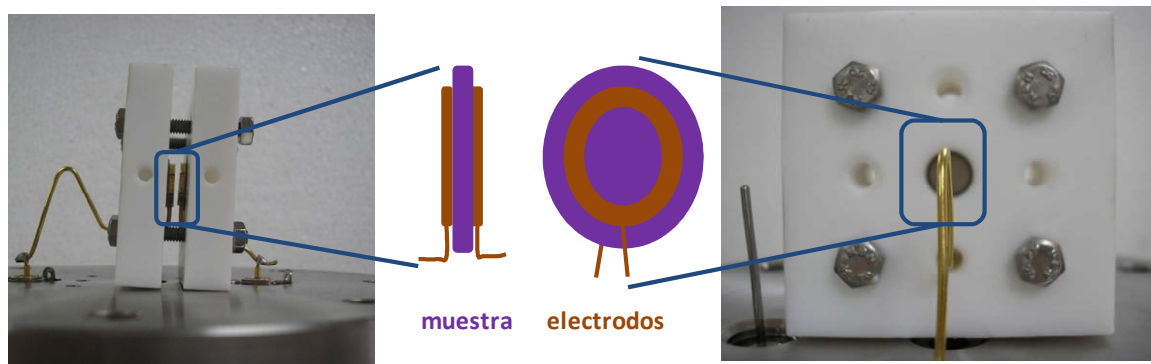


Fig. 51: Vistas del bloque de teflón donde se aloja la muestra sólida

- *Preparación de pastillas*

Cuando la muestra es sólida pero esta granulada o en polvo es necesario preparar una pastilla en la que el material esté compactado para asegurar la continuidad en la muestra a la hora de medir. Se elaboraron pastillas de 13 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor de 200 mg, (90 % de la zeolita correspondiente y 10 % en peso de ligante fluoruro de polivinilideno (PVDF (Fluka))). Las pastillas se compactaron en una prensa hidráulica con 10 Ton de presión, durante 5 minutos (Fig. 52).



Fig. 52. Muestra de una pastilla de 13 mm de diámetro y 1 mm de espesor de zeolita

#### 2.3.2.1.2. Muestras en estado líquido

La disposición de los electrodos es diferente cuando lo que se desea medir es la conductividad de un líquido. En este caso los electrodos son dos hilos del mismo tipo que los utilizados para sólidas, con la diferencia de que la superficie de contacto con la muestra en este caso es rectangular. El líquido se coloca en el interior de un vaso de cuarzo donde se sumergen los electrodos perfectamente enfrentados tal y como se muestra en la Fig. 53. El área expuesta de cada electrodo es  $0,170 \text{ cm}^2$ .

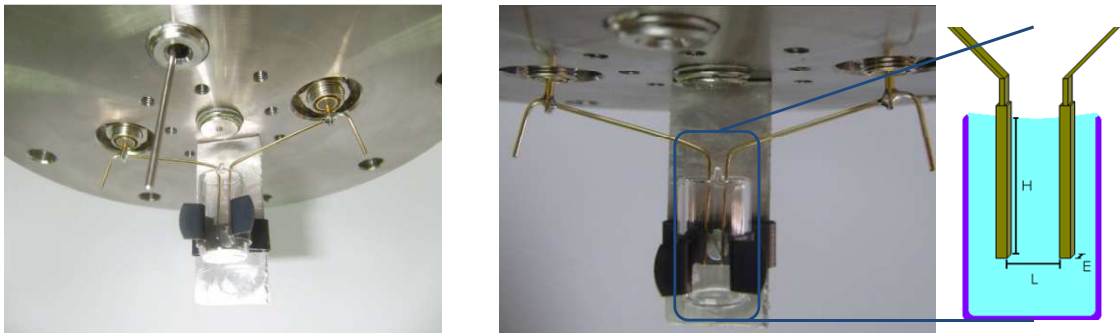


Fig. 53. Tapa de la celda de conductividad para la medida de muestras en estado líquido

#### 2.3.2.2. Variación de la temperatura y humedad

La pastilla, membrana o líquido conductor se monta en el bloque electroquímico y se suspende en la tapa del autoclave diseñado y en función de las condiciones de humedad se procede del siguiente modo:

- Si la medida es al 100% de saturación de agua se introducen 100 mL de agua destilada en el fondo del autoclave y se trabaja bajo presión autógena.
- Si las medidas son en seco se deja la celda abierta durante toda la noche en la estufa (80 °C) para evitar tener trazas de agua.
- La operación en pila de combustible se ha simulado mediante un flujo con una fracción molar del 5% de agua. La válvula de seguridad se sustituye por una espiga, por la que se hace pasar una corriente de nitrógeno saturada en agua a 33 °C para obtener, según la ecuación de Antoine, una presión parcial del 5% de agua, que barre todo el interior de la celda de conductividad.

El autoclave se cierra y se introduce en la cubeta de 27 L de capacidad del baño termostático Lauda Proline P26. El aceite calefactor es una silicona que permite trabajar a



temperaturas de hasta 400 °C sin degradarse. De este modo se han realizado las medidas de conductividad desde temperatura ambiente hasta 200 °C.

En algunos casos la temperatura se ha variado de forma continua siguiendo una rampa de calentamiento de 0,5 °C·min<sup>-1</sup>. Esta forma de medida se podría decir que es en estado pseudo-estacionario. En otros casos, la rampa de temperatura no ha sido continua, sino que se ha hecho de forma escalonada, dejando que la muestra llegue al equilibrio (1 hora en cada escalón) en cada una de las temperaturas. En la Fig. 54 se puede ver un ejemplo de conductividad en cada uno de los modos utilizados para una membrana de Nafion® en condiciones de saturación de agua.

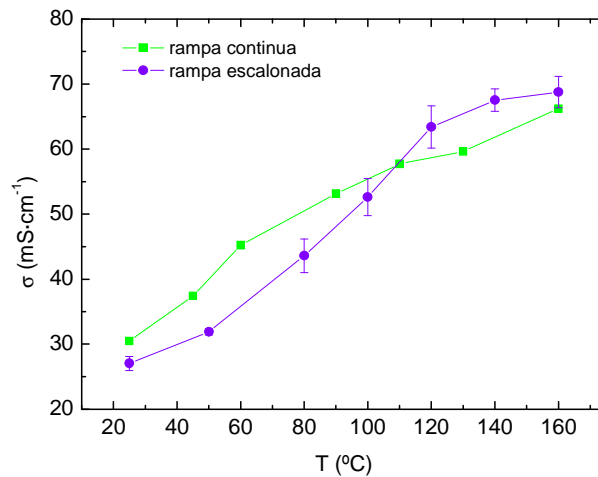


Fig. 54: Conductividad del Nafion® 117 en modo continuo y escalonado a 100 % de humedad

### 2.3.2.3. Medidas de conductividad en función de la temperatura

Antes de explicar cómo se ha calculado la conductividad, parece oportuno presentar los fundamentos de la espectroscopía de impedancia compleja para entender el tratamiento que se hace a los datos experimentales obtenidos.

#### 2.3.2.3.1. Espectroscopía de impedancia compleja

Las medidas eléctricas para evaluar el comportamiento electroquímico de un electrodo y/o material electrolítico, son normalmente realizadas con celdas que constan de dos electrodos idénticos conectados o depositados sobre ambas caras de la muestra, tal y como en la celda de conductividad que se ha utilizado en este trabajo. El modo de operación general consiste en aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o intensidad de corriente conocida) a los electrodos y observar su respuesta. Se asume que estas propiedades son invariables con el tiempo y para determinar estas propiedades se estudian sus interrelaciones y sus dependencias con variables controlables como la temperatura o presión.

Una gran cantidad de procesos microscópicos tienen lugar a través de la celda cuando es estimulada eléctricamente y, por lo tanto, dan lugar a la respuesta eléctrica final. Estos procesos incluyen el transporte de electrones a través de los conductores electrónicos y la transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito. La tasa de flujo de partículas cargadas (corriente) depende de la resistencia óhmica de los electrodos, electrolito y de la interfase de

éstos. Esta corriente puede estar impedida por anomalías en la estructura o por defectos en el seno de los materiales. Se asume que la interfase electrodo/electrolito es perfectamente lisa, con una orientación cristalográfica determinada. Pero en la práctica existen defectos estructurales, límites de grano, cortocircuitos y circuitos abiertos y, a menudo, contienen especies químicas ajenas adsorbidas que influyen en el campo eléctrico.

Existen tres tipos de estímulos eléctricos que se usan en la espectroscopia de impedancia compleja. El utilizado en este estudio es el más común y estándar. Consiste en medir la impedancia directamente en función de la frecuencia aplicada obteniéndose los valores de su parte real e imaginaria para cada frecuencia. Los equipos comerciales miden la impedancia en función de la frecuencia automáticamente en rangos desde 1 mHz hasta 100 MHz. La ventaja de estos instrumentos consiste en su facilidad de manejo además de que se puede controlar el rango de frecuencia para examinar el dominio que más interese.

La impedancia ( $Z$ ) es por definición un valor complejo que se define según la Ec. 8, donde  $R$  es la resistencia y  $X$  es la reactancia. Se observa en las Ec. 9 y Ec. 10, que la impedancia sólo es real cuando la fase ( $\theta$ ) es igual a 0. Es entonces cuando se tiene un comportamiento totalmente resistivo e independiente de la frecuencia.

$$\begin{array}{lll} Z = R + Xj & & \text{Ec. 8} \\ R = |Z| \cos \theta & \text{resistencia} & \text{Ec. 9} \\ X = |Z| \sin \theta & \text{reactancia} & \text{Ec. 10} \end{array}$$

En las medidas de impedancia compleja para sólidos y líquidos, a menudo se obtiene como respuesta un circuito RC en paralelo. Cualquier sistema formado por dos electrodos y un material a medir en una celda de conductividad, tiene una capacidad geométrica  $C$  y una resistencia  $R$  en paralelo con ella. Se puede decir por lo tanto, que se comporta como un circuito equivalente RC en paralelo. Este tipo de circuitos tienen una representación en el diagrama de Nyquist como la mostrada en la Fig. 55. El diagrama de Nyquist consiste en la representación de la parte real de la impedancia en el eje de abscisas frente a la parte imaginaria cambiada de signo en el eje de ordenadas. De este diagrama se obtiene el valor de  $R$  en el punto en el que el semicírculo corta el eje de abscisas ( $-Z \text{ imag} = 0$ ).

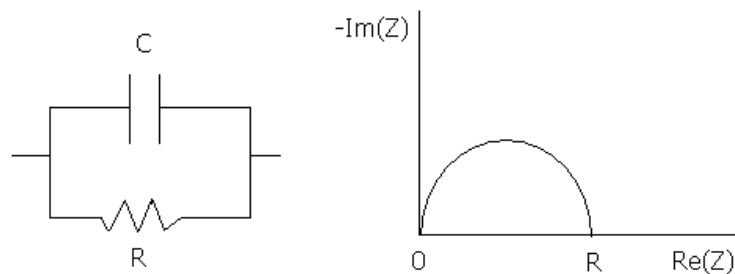


Fig. 55. Circuito RC paralelo y su diagrama de Nyquist

En las medidas de conductividad de zeolitas y sistemas compuestos se obtiene el diagrama de la Fig. 56. Donde la recta, que corresponde al intervalo de bajas frecuencias, es debida a la resistencia Warburg causada por los efectos de difusión en la interfase electrodo-electrolito; y el semicírculo, obtenido a altas frecuencias, es debido a las propiedades eléctricas

del sistema como se ha explicado anteriormente. La flecha indica la dirección en la que aumenta la frecuencia. La respuesta teórica y la respuesta experimental difieren en que en la zona de altas frecuencias no se obtiene un semicírculo perfecto. Por tanto la forma de obtener el valor de la resistencia cambia en función del diagrama de Nyquist obtenido según muestran las gráficas de la Fig. 56.B.

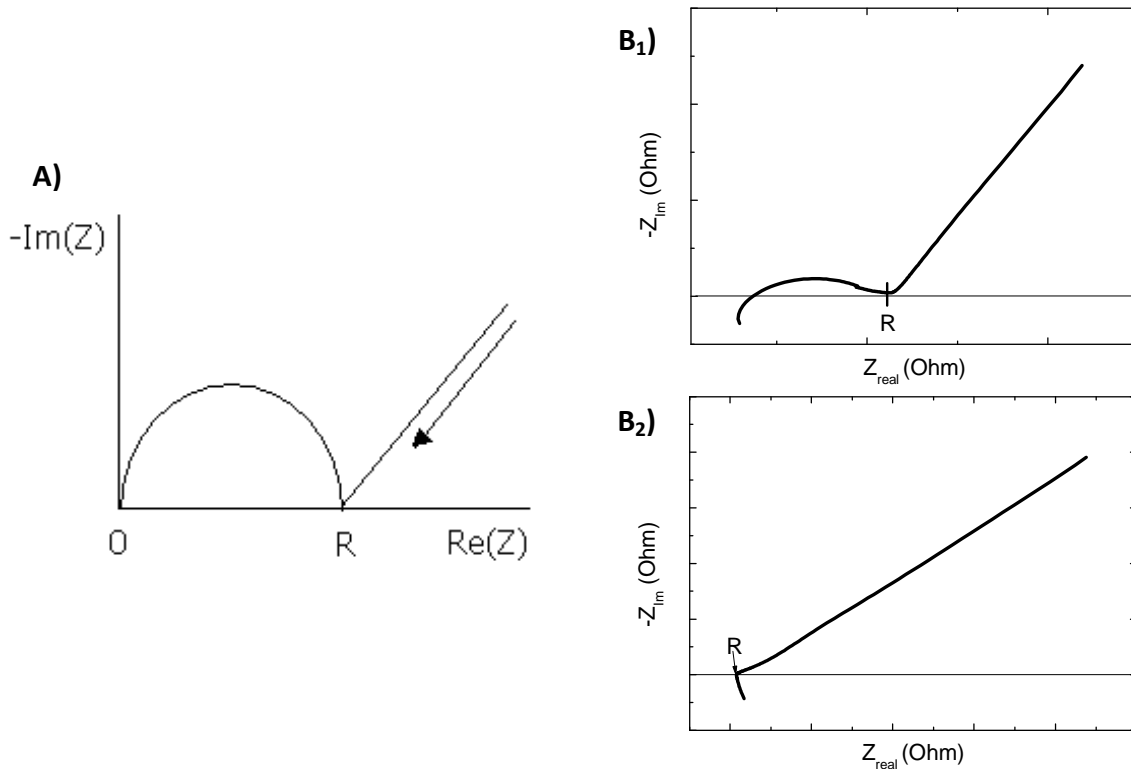


Fig. 56. Diagrama de Nyquist para las muestras estudiadas en este trabajo: A) esperado teóricamente; B) obtenido de datos experimentales

#### 2.3.2.3.2. Equipo y medidas

Las medidas de conductividad iónica se llevaron a cabo mediante un equipo *Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer* en un rango de frecuencias de 40 Hz a 15 MHz. Se midió la conductividad a distintas temperaturas, obteniéndose el valor de la resistencia en  $\Omega$  representando la parte real de la impedancia  $Z$  frente a la imaginaria, según el diagrama de Nyquist para obtener la resistencia  $R$ . Una vez obtenida la resistencia  $R$ , la conductividad se calculó a partir de la Ec. 11, donde  $\sigma$  es la conductividad ( $S \cdot cm^{-1}$ ),  $R$  resistencia (ohm),  $z$  es el espesor de la muestra (cm) y  $S$  la superficie de contacto con el electrodo ( $cm^2$ ).

$$\sigma = \frac{z}{R \cdot S} \quad \text{Ec. 11}$$

### 2.3.3. Caracterización electroquímica

#### 2.3.3.1. Limpieza del material y preparación de la muestra

El material de vidrio es necesario dejarlo dentro de una disolución de permanganato de potasio para eliminar cualquier impureza al menos durante una noche. Las piezas se aclaran

primero con agua destilada, segundo con una disolución al 50 % de agua oxigenada y al final otra vez con agua. El material de vidrio se deposita en un papel secante hasta ser usado.

La muestra a analizar se prepara en un eppendorf donde se ponen: 2 mg de catalizador preparado, 15  $\mu\text{L}$  de Nafion<sup>®</sup> (Aldrich, 15 % wt en  $\text{H}_2\text{O}$ ) y 500  $\mu\text{L}$  agua MiliQ. La mezcla se deja al menos 15 minutos en el ultrasonidos o hasta ser usada. La función que tiene el Nafion<sup>®</sup>, que es un polímero conductor, en esta suspensión es la de adhesivo para que la unión sea íntima, entre la muestra que se va a estudiar y el electrodo de trabajo.

### 2.3.3.2. Dispositivos y configuraciones utilizadas

Para el análisis de la actividad electroquímica de las zeolitas activadas se llevaron a cabo ensayos en una celda electroquímica convencional de tres electrodos. En la Fig. 57 se puede observar un esquema de la misma.

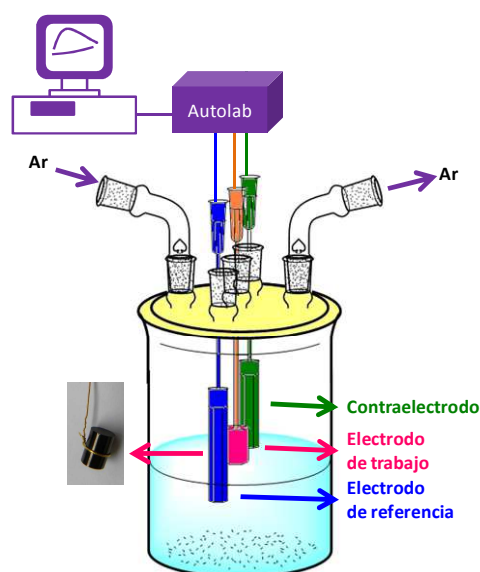
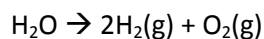


Fig. 57: Esquema de la cubeta electroquímica

El electrodo de trabajo consiste en un disco de carbón vítreo (GCWE), de 7 mm de diámetro con pulido "a espejo" (ver Fig. 57) con una dispersión de alúmina en agua, sobre el que se deposita la cantidad deseada de la muestra que se va a analizar, que generalmente es una alícuota de 40  $\mu\text{L}$ . Durante las medidas de actividad, el disco de carbón vítreo se dispone en forma de menisco con la disolución electrolítica, de forma que sólo la superficie cubierta de la muestra entra en contacto con la misma.

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo reversible de hidrógeno fabricado en platino en un tubo de vidrio, cerrado por un extremo, y que se prepara en el momento de la medición, haciendo burbujear hidrógeno en una disolución externa de electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. La forma de generar hidrógeno (ver Fig. 58) es través de la reacción de hidrólisis del agua generada por la aplicación de una corriente de 9 V, según esta reacción:



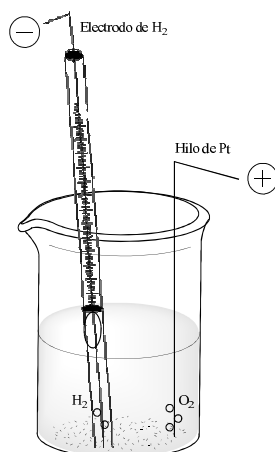


Fig. 58: Esquema de generación de la burbuja de H<sub>2</sub>

Como contraelectrodo se utilizó una barra de carbón vítreo de 2 mm de diámetro y 65 mm de longitud.

El equipo utilizado fue un potenciostato/galvanostato AUTOLAB-METROHM modelo PGSTAT101, cuyo rango de potencial se encuentra en +/- 10 V y de intensidad en +/- 100 mA. El software de adquisición y tratamiento de datos es NOVA 1.8.

### 2.3.3.3. *Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad catalítica.*

Se utilizaron diversas técnicas en la caracterización electroquímica de las muestras activadas: voltametría cíclica (CV) y cronoamperometría. Los valores de potencial se refieren al electrodo reversible de hidrógeno (vs. RHE). Una completa descripción de los fundamentos y aplicaciones de todas estas técnicas se puede encontrar en bibliografía especializada [338-340]. Los procedimientos para caracterizar la actividad electrocatalítica de un material son estándar para las reacciones de metanol y etanol. Estos métodos siguen siendo válidos aún cuando la aplicación final sea para una pila alimentada con hidrógeno y no con alcoholes, ya que los requerimientos de operación de alta temperatura limitan el uso de alcoholes como combustible. A continuación se resumen los distintos procedimientos utilizados.

#### 2.3.3.3.1. Activación

Antes de estudiar la actividad catalítica de la muestra, es necesario limpiar la superficie del electrodo de trabajo electroquímicamente a través de un ciclo de potencial entre -0,01 y 1,2 V vs. RHE en la disolución electrolito desaireada, a una velocidad de barrido, relativamente alta, de  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , hasta lograr un voltograma que no muestre cambios y sea estable. Este procedimiento requiere entre 10 y 75 scans. La Fig. 59 muestra, a modo de ejemplo, un voltamperograma de un proceso de limpieza electroquímica de una muestra de zeolita activada. Se puede observar cómo conforme avanza el número de ciclos aumenta el área de desorción de hidrógeno hasta que se logra una situación estable. Se pueden apreciar diferentes eventos, los cuales se explican más adelante cuando se lleva a cabo el blanco de la muestra, es decir, la respuesta en presencia de únicamente electrolito y a una velocidad inferior a la limpieza, donde se definen de forma clara los eventos del proceso.

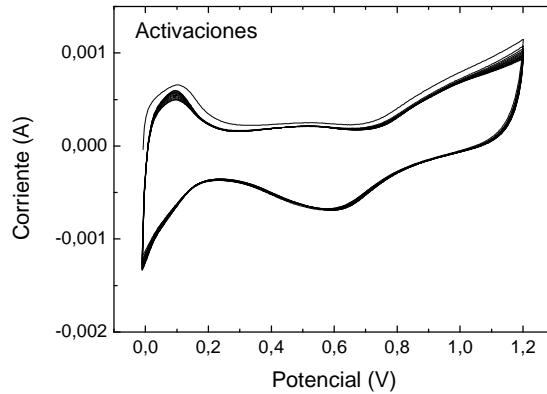


Fig. 59: Ejemplo de voltametría cíclica obtenida de la "limpieza electroquímica" de una zeolita activada

### 2.3.3.3.2. Voltamperometría cíclica

Después de hacer la activación se hace un "blanco", que consiste en hacer dos ciclados a menor velocidad ( $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), en el electrolito base desaireado, registrando la corriente (ver Fig. 60).

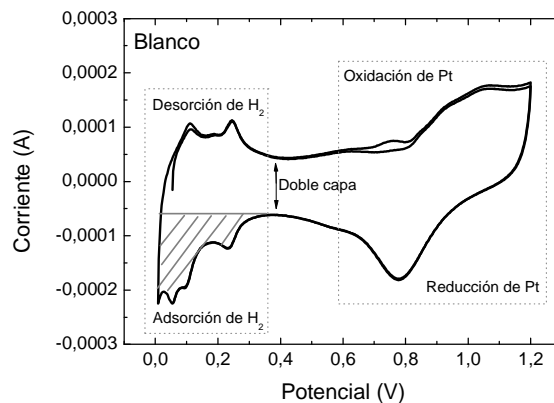


Fig. 60: Ejemplo de voltamperograma de una zeolita activada con el electrolito base a  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Los valores de potencial entre los que tiene lugar el ciclado son entre  $0,05 \text{ V}$  y  $1,20 \text{ V}$  vs. RHE. En las muestras con platino, este voltamperograma permite el cálculo del área electroactiva ( $\text{cm}^2$ ), denotado como  $EAS_{\text{H}_2}$ , a partir de los picos de adsorción-desorción de hidrógeno, que aparecen entre  $0,05 \text{ V}$  y  $0,4 \text{ V}$ , aproximadamente, según la Ec. 12.

$$EAS_{\text{H}_2}(\text{cm}^2) = \frac{\text{Área sombreada (A} \cdot \text{V)}}{\text{Scan rate } \left(\frac{\text{V}}{\text{s}}\right) \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{C}}{\text{cm}^2}\right)} \quad \text{Ec. 12}$$

- **Oxidación de monóxido de carbono (o stripping de CO)**

Para hacer el stripping de CO, se burbujea CO durante 15 minutos en la disolución electrolítica a un voltaje constante de  $0,2 \text{ V}$ , con el fin de adsorber una monocapa de CO sobre el platino que tenemos disponible. El valor de voltaje seleccionado es el que maximiza la adsorción de la monocapa de CO sobre Pt. A continuación se vuelve a borbotear  $\text{N}_2$  en la disolución de electrolito durante 30-45 minutos para eliminar el CO que se ha quedado en la disolución. Para hacer la medida del stripping de CO se hacen 2 scans, a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . El primer ciclo comienza en  $0,2 \text{ V}$  (que es el potencial de adsorción de CO) hasta  $1,2 \text{ V}$  vs. RHE y el

segundo desde 0,05 V hasta 1,2 V vs. RHE. En el primer ciclo se obtiene el pico de oxidación de CO, mientras que los siguientes ciclos presentan la misma forma que el voltamperograma en el electrolito base, es decir, igual que el blanco (ver Fig. 61).

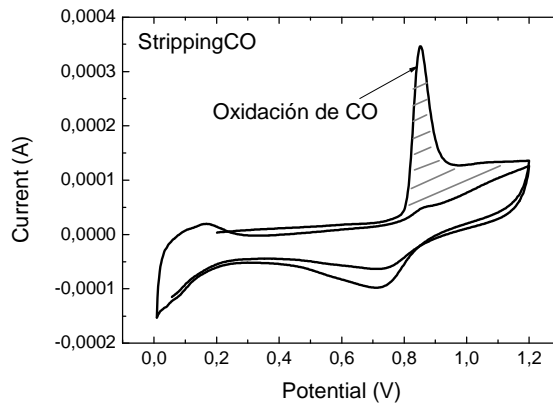
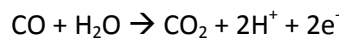


Fig. 61: Ejemplo de voltametría obtenida a partir de un stripping de CO

El estudio de la reacción de oxidación de CO resulta de especial interés en el campo de las pilas de combustible de electrolito polimérico. Esta técnica es habitual en la determinación del área superficial electroquímica ( $EAS_{CO}$ ) de un electrodo y ofrece información sobre la actividad de catalizador hacia la oxidación de CO y sobre su estructura superficial. Como se ha indicado anteriormente, el CO es un veneno para el platino en ánodos alimentados con hidrógeno. En ánodos alimentados con alcoholes, la oxidación de CO a  $CO_2$  suele constituir la etapa limitante de la velocidad. La oxidación electroquímica de CO a  $CO_2$  en medio acuoso ácido sigue la siguiente reacción:



El área sombreada se corresponde con la oxidación de una monocapa de CO, para la cual son necesarios 4,2 culombios por cada  $m^2$  de área de metal en el caso de adsorción lineal de CO (Pt-CO), considerando una densidad atómica superficial de  $1,3 \cdot 10^{19}$  átomos  $\cdot m^{-2}$ . En cambio puede suceder también una adsorción puente del CO si una molécula ocupa dos átomos metálicos (2Pt-CO), con lo que la carga necesaria para oxidar  $1 m^2$  de metal se reduce a la mitad. En general, el tipo de adsorción más común es la lineal cuando el CO ha sido adsorbido a potenciales cercanos a 0 V vs. RHE y el recubrimiento es del 100 % ( $\theta_{CO} = 1$ ), como es nuestro caso. Se este modo podemos calcular la denominada área superficial electroquímica o electroactiva con la Ec. 13.

$$EAS_{CO}(cm^2) = \frac{\text{Área bajo la curva } (A \cdot V)}{\text{Scan rate } \left(\frac{V}{s}\right) \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} \left(\frac{C}{cm^2}\right)} \quad \text{Ec. 13}$$

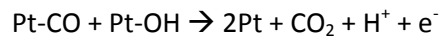
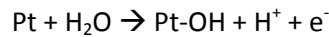
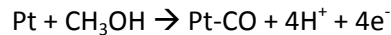
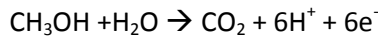
Es necesario hacer notar aquí que la Fig. 61 muestra los valores de intensidad de corriente, de donde se obtiene el área electroactiva. Pero los resultados se muestran corregidos para obtener la densidad de corriente (o corriente específica), esto es, la corriente dividida por el área electroactiva de metal ( $m^2$ ), calculada a partir de la Ec. 13, lo que nos permite comparar la posición y forma de los picos de oxidación de CO para catalizadores con  $EAS$  muy distintas.

- **Voltametría en presencia de alcoholes**

Para medir la actividad del catalizador en la reacción de oxidación del metanol se utiliza como electrolito una disolución 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 M CH<sub>3</sub>OH, en la que primero se desairea la disolución de ácido y después se añade el metanol para evitar que éste sea arrastrado por el flujo de N<sub>2</sub>. El rango de potencial es de 0,05 a 1,2 V a una velocidad de barrido de 35 mV·s<sup>-1</sup>, durante 2 scans.

La oxidación de metanol es la principal reacción en el ánodo de las pilas de combustible de metanol directo (DMFC). El platino es el mejor elemento para la adsorción y deshidrogenación del metanol. Sin embargo, la formación de especies intermedias como el monóxido de carbono, ácido fórmico o formaldehído conllevan una considerable pérdida de eficiencia para la oxidación completa a CO<sub>2</sub>. Entre ellos el de mayor importancia es el CO adsorbido a la superficie del platino, que para ser oxidado a CO<sub>2</sub> debe reaccionar con especies oxigenadas adsorbidas a la misma superficie del metal. En el intervalo de potenciales de interés técnico para DMFC (< 0,6 V vs. RHE), la disociación de agua para dar lugar a dichas especies oxigenadas es la etapa limitante de la velocidad. Una posible solución es la incorporación de un metal promotor, como el rutenio, en el que la disociación del agua ocurre a potenciales menos positivos. Este comportamiento no se ha tenido en cuenta en este trabajo, ya que nos hemos centrado en los catalizadores basados en platino.

El mecanismo de reacción general de oxidación del metanol es:



La Fig. 62 muestra un ejemplo obtenido de la oxidación de metanol de una zeolita activada donde se pueden ver los dos picos de oxidación de metanol. El primer pico que se obtiene del barrido de subida (pico catódico) que se corresponde con la adsorción del metanol y la formación de especies intermedias como el CO o el ácido fórmico. Después de esta subida la corriente baja por la formación de hidróxido en la superficie. Durante el segundo pico, obtenido en el barrido de bajada del potencial (pico anódico), tiene lugar la oxidación a CO<sub>2</sub> de todas las especies intermedias formadas durante la primera oxidación. En este caso se muestran los datos crudos de intensidad, pero al igual que con el stripping de CO, las gráficas son corregidas, pero no por el EAS, sino por la cantidad de platino para obtener actividad másica y poder comparar catalizadores con cargas muy distintas de metal activo.



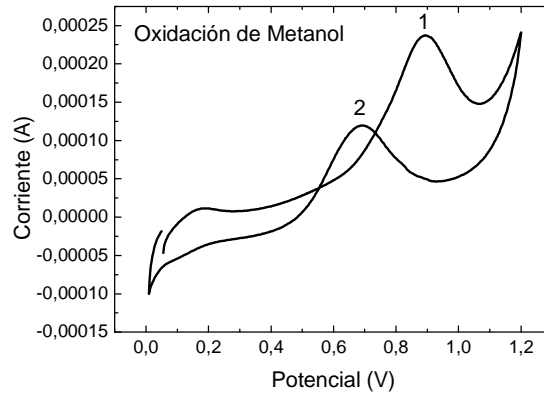


Fig. 62: Ejemplo de voltametría de oxidación de metanol

### 2.3.3.3. Cronoamperometría en presencia de metanol

La estabilidad en el tiempo del catalizador en la reacción de oxidación de metanol se evaluó mediante cronoamperimetría. Esta técnica consiste en aplicar un potencial constante durante un determinado tiempo y registrar la corriente derivada de la oxidación del metanol.

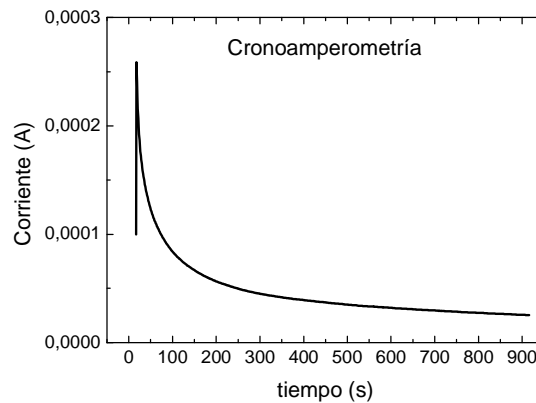


Fig. 63: Ejemplo de cronoamperometría de la oxidación de metanol

Las cronoamperometrias se obtuvieron a valores de potencial cercanos a la zona de inicio de la oxidación de metanol, en 0,6 V. La corriente disminuye paulatinamente con el tiempo, lo cual indica la estabilidad de la muestra frente a la oxidación de metanol en unas condiciones dadas.

## 2.3.4. Ensayos en pila de combustible

Los experimentos en pila fueron llevados a cabo en las instalaciones LITEC (Laboratorio de Investigación en Tecnologías de la Combustión). En este instituto disponen de maquinaria y utensilios, tanto para la preparación de la MEA como para su ensayo en condiciones reales.

### 2.3.4.1. Ensamblado de la MEA

El ensamblado de la MEA consiste la unión de los electrodos a la membrana con una conexión íntima que asegure la continuidad del sistema. Para llevar a cabo el ensamblado existen dos técnicas: (i) CCS (Catalyst coated substrate), donde el catalizador es soportado en los electrodos; y (ii) CCM (Catalyst coated membrane), donde el catalizador es soportado en la membrana.

Para los ensayos de las membranas híbridas, densas y porosas, se utilizó el método CCS. Los electrodos fueron preparados y suministrados por Cidetec. Para ello utilizaron papel de carbono comercial de Freudenberg H2315 CX165 para aplicaciones de alta temperatura, los cuales fueron activados con platino obteniendo unas cargas de  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  para los ánodos y  $0,7 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  para los cátodos. Cada membrana ( $2,9 \times 2,9 \text{ cm}^2$ ) entre sus dos electrodos fue sometida a "hot pressing". Las condiciones de prensado se modificaron en función del tipo de membrana testada. Para mayor seguridad las MEAs se sellaron con kapton adhesivo.

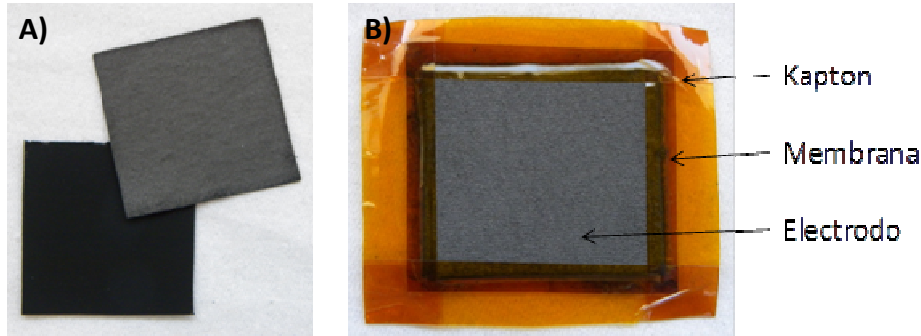


Fig. 64: A) Electrodo; B) MEA

Una vez preparada la MEA se introdujo entre dos placas bipolares utilizando sellos de silicona para asegurar la estanqueidad del sistema. Las placas bipolares son de aluminio y tienen una forma cuadrada con un área efectiva tota de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  [341]. La configuración de los canales de flujo es en serpentin con dos canales en paralelo.

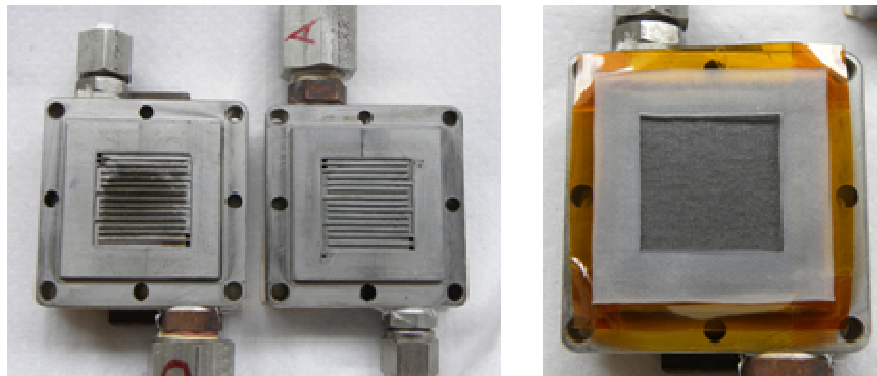


Fig. 65: Imágenes de las placas bipolares

#### 2.3.4.2. Banco de ensayos de MEA en $\text{H}_2/\text{O}_2$

Para la caracterización experimental de las pilas de combustible es necesario disponer de una instalación capaz de aportar los caudales necesarios de hidrógeno y oxígeno para la reacción, así como los sistemas de control apropiados que garanticen la precisión de los valores de todas las variables. El banco de ensayos del que dispone el LITEC integra los principales sistemas de control, regulación y adquisición de datos necesario para poder ensayar pilas de combustible de hasta 3 kW con fiabilidad.

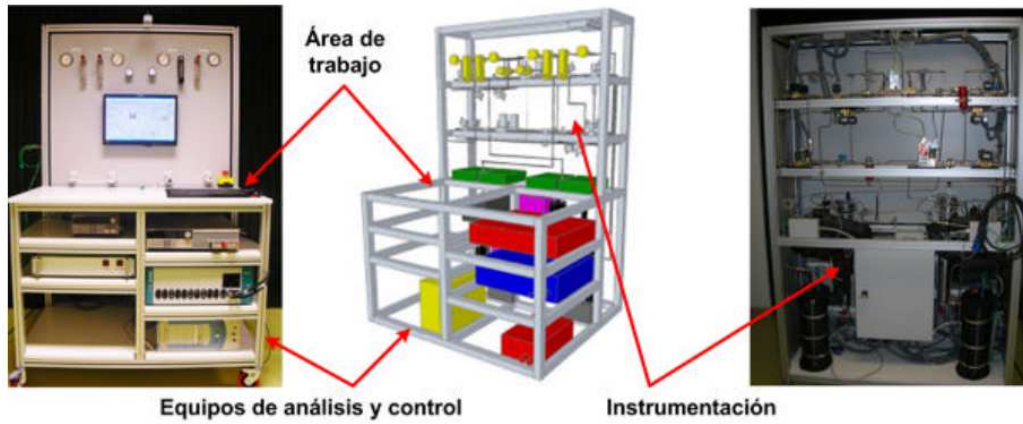


Fig. 66: Banco de ensayos para pilas de combustibles del LITEC

Este banco de ensayos implementa: (i) un sistema de control por ordenador mediante interfaz basado en Labview; (ii) sistema de seguridad integrado, con consignas en el interfaz y/o actuado manualmente; (iii) medida, control y monitorización de caudal, temperatura, presión y humedad relativa, mediante un sistema basado en tarjetas de adquisición de datos; (iv) sistema de control de presión y purgado; (v) sistema de control de potencia mediante cargas electrónicas dinámicas; y, (vi) sistema independiente e integrado de una estructura ligera, móvil, versátil y accesible.

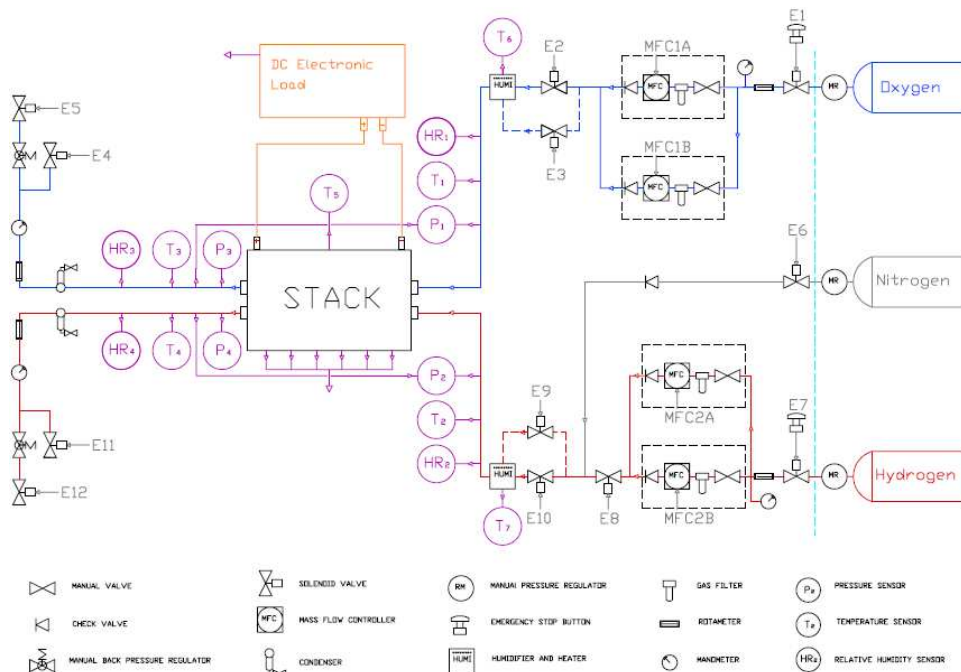


Fig. 67: Esquema del banco de ensayos de pilas de combustible disponible en el LITEC

Los parámetros básicos que se quieren controlar son el caudal, la presión, la temperatura, el purgado, la tensión, la intensidad y la potencia. En la Fig. 67 se presenta un esquema del diseño del banco de ensayos, en el que se muestra la instrumentación electromecánica y de control fundamental.

Todos los detalles de esta planta se encuentran en la siguiente referencia [342].

Las MEAs preparadas fueron testeadas en una celda simple en la planta de ensayos mostrada. La celda fue introducida en un horno con el control de temperatura conectado a una de las placas bipolares. En cada uno de los compartimentos de la pila se alimentó oxígeno (en el cátodo) e hidrógeno (en el ánodo) sin ningún pretratamiento. Los caudales alimentados fueron  $0,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para ambos gases.

Los datos para obtener las curvas de polarización fueron tomados, fijando la tensión, es decir el voltaje de la pila, y recogiendo datos de intensidad con los valores estables. Para cada una de las MEAs se hicieron ciclos de subida y bajada de tensión para activar la membrana y se tomaron datos desde temperatura ambiente hasta  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



# Capítulo 3:

## MEMBRANAS POLIMÉRICAS Y CONDUCTORES PROTÓNICOS

### 3.1. INTRODUCCIÓN

### 3.2. MEMBRANAS POLIMÉRICAS

#### 3.2.1. Polibencimidazol

3.2.1.1. Preparación de la disolución de PBI al 5%wt

3.2.1.2. Preparación de diferentes configuraciones de membranas

3.2.1.3. Dopado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de las membranas

#### 3.2.2. Caracterización básica de las membranas preparadas

3.2.2.1. Caracterización morfológica de las membranas con poro aleatorio

3.2.2.2. Caracterización morfológica de las membranas de poro recto

#### 3.2.3. Advent

3.2.3.1. Preparación de la suspensión de polímero

3.2.3.2. Preparación de las membranas: proceso de casting

3.2.3.3. Proceso de dopado

#### 3.2.4. SU8

3.2.4.1. Caracterización de la SU8

### 3.3. MATERIALES CONDUCTORES

#### 3.3.1. Ácido fosfórico

#### 3.3.2. Líquidos iónicos

3.3.2.1. Caracterización básica de los líquidos iónicos

3.3.2.2. Caracterización del H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y sus mezclas con LI3



### 3. Membranas poliméricas y conductores protónicos

#### 3.1. Introducción

---

Las membranas de intercambio de protones son uno de los componentes clave en las pilas de combustibles de electrolito polimérico, y por lo tanto un área importante de investigación. Para que el rendimiento de una PEMFC sea efectivo, una membrana debería:

- Poseer alta conductividad protónica;
- Ser impermeable a los gases y/o combustibles;
- Alcanzar un balance en el transporte de agua;
- Poseer alta estabilidad termomecánica y química en la condiciones de operación;
- Ser aislante eléctrico.

En este capítulo se van a presentar los materiales poliméricos conductores y los conductores protónicos, que han sido utilizados en el desarrollo de las membranas para su principal aplicación en PEMFC de alta temperatura y otras aplicaciones.

#### 3.2. Membranas poliméricas

---

El material polimérico que más se ha usado en el desarrollo de esta tesis es el Polibencimidazol para la preparación de membranas con diferentes fines, como el uso en pilas de combustible o de microrreactor en combustión de COVs. Por otro lado, también se han usado polímeros comerciales como Advent TPS® para preparar membranas densas e híbridas y resina tipo epoxi SU8 para la fabricación de microsistemas.

##### 3.2.1. Polibencimidazol

---

El polibencimidazol (poli[2,2-(*m*-fenilen)-5,5-bibencimidazol]) comúnmente llamado PBI, fue fabricado por Hoechst –Celanese para su uso en la fabricación de materiales y ropa ignífuga [343]. El PBI es un polímero que posee una cadena larga aromática con grupos imidazol en una parte de la cadena. Este polímero se suele preparar en dos etapas que consisten en, una primera de policondensación de un polímero de bajo peso molecular, el cuál, en una segunda etapa se vuelve a someter a policondensación para obtener el polímero de alto peso molecular.

Como principales propiedades presenta un peso molecular alto de 190 kDa, una temperatura de transición vítrea elevada alrededor de 450 °C y una temperatura de descomposición por encima de 600 °C debido a su estructura totalmente aromática. Esto le permite ser muy estable térmicamente y desde el punto de vista químico. Además, también posee buenas propiedades mecánicas. Este polímero pertenece a la familia de los polímeros termorrígidos (también denominados termoestables) ya que una vez está procesado, si se vuelve a calentar el propio material se endurece.

El PBI puro es aislante eléctrico e iónico [343, 344], que puede llegar a ser muy buen conductor iónico cuando es modificado por ácidos bajo las condiciones apropiadas. El grupo benzimidazol posee un pKa en torno a 5,5, lo que le facilita la adsorción de ácidos.



Las aminas secundarias –NH– de este polímero, tienen más tendencia a ser aceptores de protones, es decir una base de Lewis, de manera que los resultados de conductividad no han sido satisfactorios, pues no hay un movimiento efectivo de los protones. Por esa razón, el PBI se debe dopar con alguna sustancia que actúe como un ácido para compensar este problema. El PBI se ha dopado con grupos ácidos tales como sulfónico y fosfórico. Los mejores resultados se han obtenido al dopar con ácido fosfórico, ya que éste es un ácido más débil, facilitando así la donación de su protón  $H^+$  para ser aceptado por las aminas secundarias formando grupos  $-NH^+$ - que aumenta considerablemente la conductividad protónica en la membrana cuando está hidratada [19], convirtiéndose en una membrana ácido-base que es capaz de transportar protones por los mecanismos vehículo y de salto [16].

En todos los trabajos se ha llegado a la conclusión que el PBI necesita un aditivo que se comporte como ácido para poder conducir, y el ácido fosfórico y sus derivados han presentado mejores resultados respecto a conductividad protónica [19]. Sin embargo, el dopado con ácidos reduce la vida útil de las membranas ya que hace que cambien sus propiedades mecánicas [345]. Se han probado muchas formas para dopar el PBI así como cambios en la estructura del PBI para mejorar su conductividad y prescindir del dopado del ácido fosfórico [16].

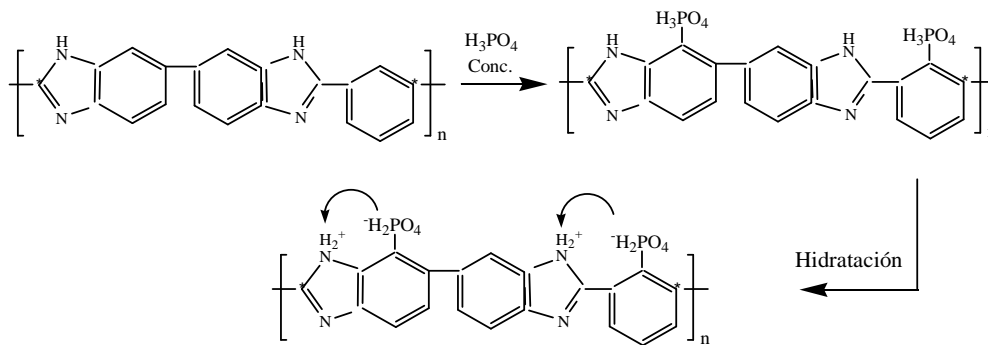


Fig. 68: Esquema del PBI dopado

La preparación de membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico suele hacerse mediante un proceso de “casting” del polímero seguido de una posterior inmersión en el ácido [346]. La concentración del baño de ácido fosfórico y el tiempo de inmersión afectan a las propiedades físicas y químicas de la membrana [151]. Así, para una concentración de 11 M se alcanza la máxima concentración de ácido en el interior. A partir de ese valor no se produce un incremento de concentración ya que aumenta también la cantidad de agua incorporada. Este hecho provoca un drástico empeoramiento de la resistencia mecánica de la membrana [78] debido al proceso de hinchazón que tiene lugar y que ocasiona la separación de las cadenas de polímero con la consiguiente reducción de las fuerzas intermoleculares [345]. Una seria limitación para este tipo de membranas se debe al hecho de que el ácido fosfórico comienza a autodeshidratarse a 140 °C, generando oligómeros como el ácido pirofosfórico que tiene una conductividad más baja [284].

El PBI, propuesto por Litt [344] e investigado por Wainright et al. [8], ha sido estudiado como un prometedor electrolito para pilas de combustible de PEM de alta temperatura cuando el material es dopado con un oxoácido fuerte (por ejemplo: ácido fosfórico o ácido sulfúrico). Con el ácido fosfórico exhibe buenos resultados de conductividad protónica [347, 348], presenta baja permeabilidad al metanol [131], coeficiente electro-osmótico casi cero para agua y

metanol, excelente estabilidad térmica y en atmósferas oxidativas [131] y buena flexibilidad mecánica a elevadas temperaturas [131].

El PBI utilizado en este trabajo no se ha sintetizado, ha sido suministrado por Fumatech (fumion® APH, ultra high molecular weight, Lot No: P1003-085). El polímero se suministra en polvo con un tono dorado oscuro.

Para poder ser procesado es necesario disolverlo a altas temperaturas en disolventes polares apróticos como N-N-dimetilacetamida (DMAc), N-metilpirrolidona (NMP) o dimetilsulfóxido (DMSO).

### 3.2.1.1. Preparación de la disolución de PBI al 5%wt

El polímero en polvo (Fig. 69.A) se disuelve en un autoclave, semejante al utilizado en la síntesis hidrotérmal de zeolitas, a presión autógena, a 240 °C durante 24 h. Para un autoclave de 40 mL se mezclan: 0,5 g de PBI en polvo, 0,01 g de LiCl y 9,3 g de DMAc.

El cloruro de litio actúa de estabilizante de disolución de PBI para evitar la segregación y/o precipitación del polímero.

Se obtiene una disolución viscosa al 5 % wt en peso de PBI (Fig. 69.B), la cuál es filtrada para eliminar los sólidos insolubles que son el 8-10 % del polímero en polvo.

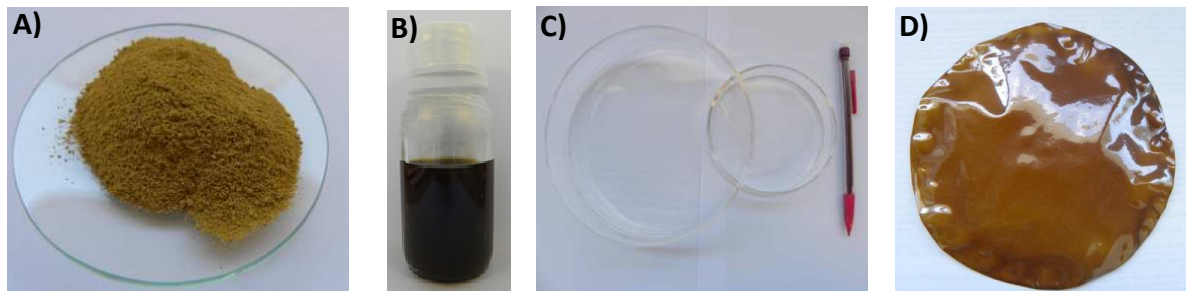


Fig. 69: A) PBI en polvo; B) Disolución de PBI al 5 % wt; C) Placas de vidrio donde se realiza el casting; y D) Fotografía de una membrana de PBI de 14 cm

### 3.2.1.2. Preparación de diferentes configuraciones de membranas

En función de la configuración de membrana que se quiere obtener se pueden diferenciar varios procedimientos de preparación. En el esquema de la Fig. 70 se presentan las rutas de preparación que además se amplían en las siguientes líneas.

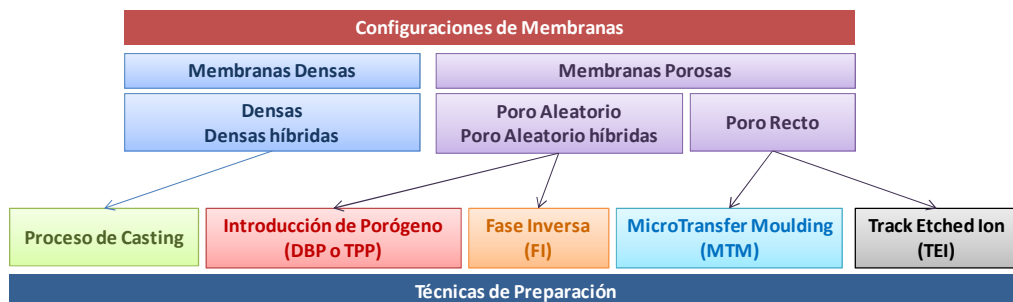


Fig. 70: Esquema de las técnicas de preparación de las diferentes configuraciones de membranas

#### 3.2.1.2.1. Preparación de las membranas densas

La preparación de membranas densas de PBI se ha llevado a cabo mediante un proceso de casting. El proceso consta de diferentes etapas que se describen a continuación.

Con 10 g de disolución de PBI al 5%wt se pueden conseguir membranas de 95 cm<sup>2</sup> de un espesor de 50 µm. La disolución preparada de PBI se vierte sobre una placa de vidrio de 14 o 6 cm de diámetro (Fig. 69.C), precalentada a 60 °C en una estufa sin convección y se somete a una rampa de calentamiento a 10 °C·h<sup>-1</sup> hasta 90°C, temperatura que se mantiene durante 12 h para la coagulación de la membrana por evaporación del disolvente.

Las membranas, una vez evaporado todo el disolvente, se despegan de la placa de vidrio adicionándoles agua destilada.

A continuación se elimina el estabilizante (LiCl) mediante el lavado de las membranas en agua destilada hirviendo durante cuatro horas, con renovación de agua.

### 3.2.1.2.2. Preparación de membranas densas híbridas

En primer lugar se seca el material inorgánico que se va a utilizar como filler en una estufa a 120 °C durante al menos 24 h a vacío (50 mbar). En general, los materiales inorgánicos microporosos que se han utilizado en este trabajo se caracterizan por su alto carácter hidrofílico y presentan agua adsorbida en su estructura. Esta agua es necesario eliminarla del filler antes de ser introducido en la disolución de polímero, para que el PBI no coagule en contacto con el agua y aparezcan diferentes fases en la membrana final.

Una vez secos los fillers, se mezclan con la disolución de PBI (5%) en DMAc y con el estabilizante (LiCl) en las proporciones deseadas para obtener una carga inorgánica concreta.

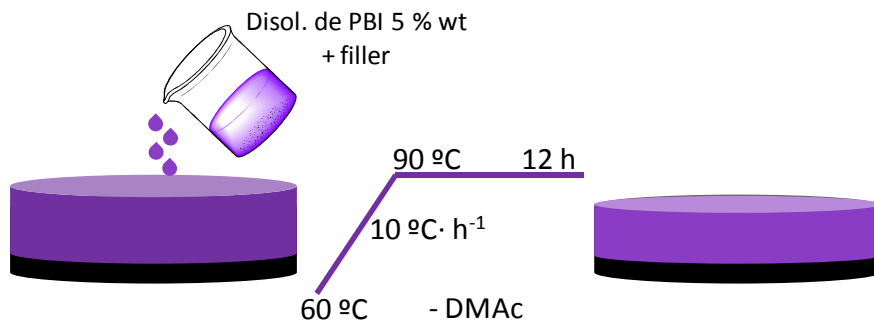


Fig. 71: Esquema del proceso de casting para la preparación de membranas densas híbridas

La suspensión obtenida se introduce en el ultrasonidos durante al menos 1 h para obtener una mezcla homogénea y se mantiene en agitación hasta el proceso de casting, al menos 24 h, con varios intervalos de sonicación. En algunas ocasiones, ha sido necesaria la adición de disolvente fresco en la suspensión para disminuir su viscosidad y mejorar la homogeneidad de la mezcla.

### 3.2.1.2.3. Preparación de membranas porosas y porosas híbridas

En este apartado se van a presentar diferentes estructuras de PBI poroso. La arquitectura de los poros surgirá en función de la técnica utilizada en el proceso de

porosificación y se podrán diferenciar, principalmente, entre poros aleatorios y poros rectos perpendiculares a la superficie de la membrana.

En las siguientes líneas se presentan los procedimientos llevados a cabo para la obtención dos tipos de diseños de membrana. En las membranas de poro aleatorio se hará especial hincapié en la preparación de las membranas híbridas porosas.

- **Métodos de preparación de membranas con poro aleatorio e híbridas**

Las membranas porosas de PBI se pueden conseguir a través de dos métodos: el método de la fase inversa, cuyo principio se basa en la solubilidad del polímero en ciertos disolventes, y el método de introducción del porógeno, que consiste en introducir un material que al extraerlo deje el hueco que ocupaba generando los poros. Ambos métodos se explican en los siguientes apartados

- **Método de fase inversa**

El objetivo de este método es conseguir microporos en la estructura polimérica. Este procedimiento consiste en la separación de fases, a partir de una disolución homogénea: una fase rica en polímero y otra fase empobrecida en el mismo o enriquecida en el no solvente. En concreto, para mejorar la conectividad de los poros y reducir su tamaño, se lleva a cabo una separación de fases más lenta denotada como “delayed de-mixing” (lo que quiere decir, mezcla retardada). Se suele utilizar esta técnica porque el uso de agua únicamente como agente coagulante provoca la aparición indeseada de macroporos en la estructura.

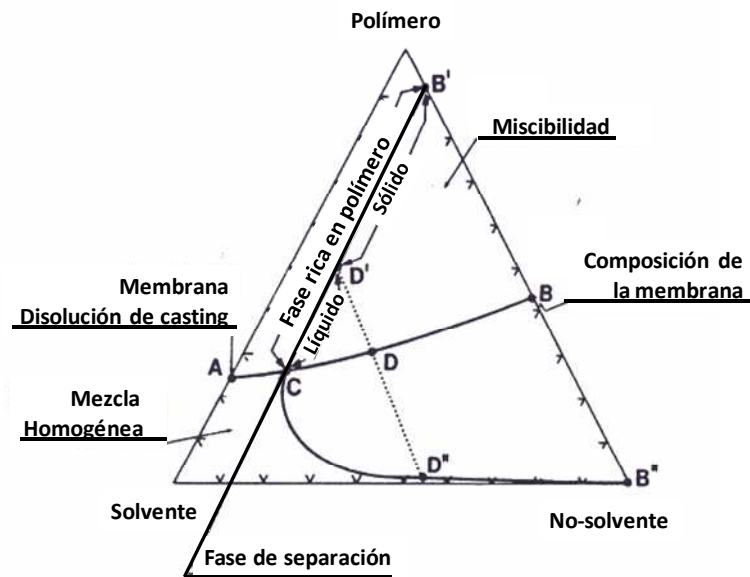


Fig. 72: Formación de la membrana microporosa por la adición de un no-solvente en la disolución de polímero homogénea (A) hasta la composición final de la membrana (D)

Para llevar a cabo este método [349] no se parte la disolución habitual de PBI en DMAc al 5 % wt, sino que es necesaria la preparación de otra disolución en N-metil-pirrolidona (NMP). Esta nueva disolución, además, contiene LiCl y dos tipos de polivinilpirrolidona (PVP) de diferente peso molecular. La disolución nominal de polímero contiene PBI (12%) / PVP K30 (2%) / PVP K90 (2%) / NMP (82%) / LiCl (2%). El cloruro de litio se utiliza como estabilizante, al igual que en la disolución en DMAc, para que la disolución de polímero sea estable al menos durante

dos semanas antes de usarlo. El PVP K30 y PVP K90 se usan como aditivos tanto para la estabilización de la disolución de PBI en NMP, como para la generación de poros interconectados. El PVP es un polímero lineal no iónico que permite controlar el tamaño del poro debido a la generación de coloides solubles. Estos coloides migran hacia disolvente saliendo del PBI, con el que no interactúa, y generando los poros. La formación de coloides también permite la estabilización de la disolución entre el NMP y el agua debido a que no contiene cargas. La mezcla se prepara en un balón de tres bocas con agitación continua a 160 °C durante 24 horas. El casting se realiza a temperatura ambiente sobre un vidrio limpio y con un rodillo de acero inoxidable se extiende la disolución para conseguir un espesor de 50-15 µm.

De acuerdo al método “delayed de-mixing”, la separación de fases se realiza en dos etapas para evitar la aparición de macroporos. Primero, el vidrio con la disolución de polímero se sumerge en una disolución NMP/Agua (50/50) durante 30 minutos. Después de que la membrana se ha formado por completo el vidrio con la membrana se introduce en un segundo baño que contiene agua destilada pura durante una hora. Finalmente, la membrana se lava bien con agua destilada para eliminar las posibles trazas de disolvente y se almacena en agua.

Cuando la membrana va a ser usada es necesario secarla. Para ello es importante ir eliminando poco a poco el agua para no romper la estructura porosa. La forma de evacuar estos poros de agua es ir pasando la membrana por diferentes baños con disolvente de menor polaridad cada uno. Los baños son de acetona, luego etanol y por último hexano. A continuación, la membrana se coloca entre dos vidrios para evitar que se doble y se introduce en la estufa a 120 °C para su completo secado.

- *Método de introducción de porógeno*

El proceso de preparación de membranas que se describe a continuación fue presentado por Mecerreyes et al [292] en un trabajo anterior. Las membranas porosas preparadas por este método se obtuvieron a través del procedimiento de casting del polímero en DMAc al 5 wt%. Cuando se tiene la disolución de polímero se añade la cantidad apropiada de dibutilftalato (DBP) o trifenil fosfato (TPP) como porógeno para conseguir la porosidad deseada. Las estructuras de los porógenos se muestran en la Fig. 73. El film se seca 1 h a temperatura ambiente, 2 h a 80 °C, 4 h a 120 °C y finalmente 2 h a 180 °C. La membrana obtenida se separa del vidrio con ayuda de agua. A continuación se generan los poros por inmersión de la membrana en un baño de etanol como disolvente selectivo para extraer el porógeno. Por ello, cada membrana se lava tres veces con etanol a 50 °C por una hora.

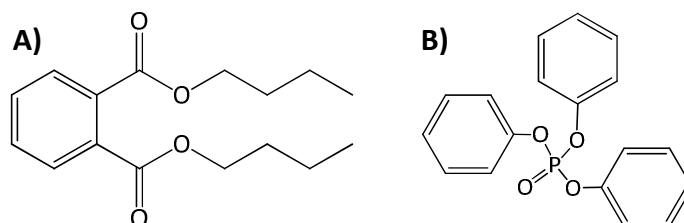


Fig. 73: Esquema de las estructuras químicas de los porógenos: A) DBP y B) TPP.

Las membranas obtenidas por este método tienen unos espesores comprendidos entre 45 y 100 µm. En la Fig. 74 se representa la ruta de obtención de estas membranas.

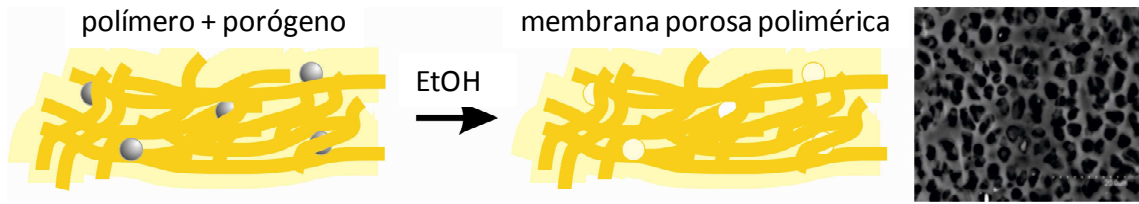


Fig. 74: Esquema de obtención de membranas porosas por el método de introducción del porógeno

- *Método de introducción de porógeno e híbridas*

Las membranas porosas híbridas se prepararon mediante el proceso de introducción del porógeno, en el cual se añade una etapa nueva de inclusión del material inorgánico en la cantidad deseada. El filler se añade a la vez que el agente porosificante y la suspensión se agita y sonica hasta conseguir una suspensión homogénea. El resto del procedimiento es idéntico al de las membranas porosas.

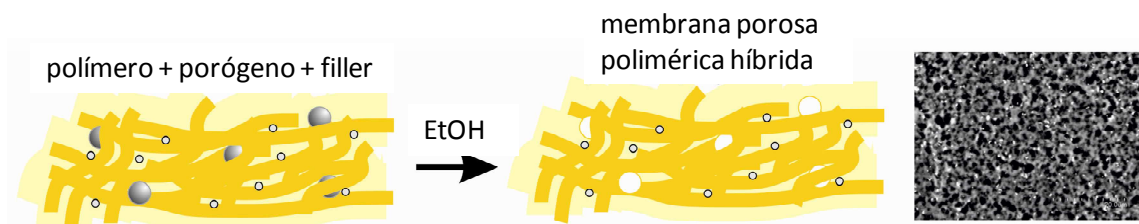


Fig. 75: Esquema de obtención de membranas porosas híbridas por el método de introducción del porógeno

- *Métodos de preparación de membranas con poro recto*

Para conseguir membranas basadas en PBI con poros rectos, se proponen dos potenciales tecnologías emergentes y factibles: el proceso de “microtransfer moulding” y el de “track-etching”. Ambos métodos han sido desarrollados con éxito en la preparación de membranas porosas de materiales como policarbonato o poliéster, pero es en este trabajo, donde por primera vez se aplican en un material como el PBI.

- *Microtransfer moulding*

La técnica de microtransfer moulding [350], permite el desarrollo de réplicas de materiales poliméricos sobre sustratos planos o no, mediante el uso de un patrón en relieve en un molde flexible, común a todas las técnicas litográficas blandas. Por lo general, un molde de polidimetilsiloxano (PDMS) se llena con un precursor de pre-polímero o cerámica, colocado sobre un sustrato. El material se cura y el molde se elimina (ver Fig. 76). La técnica genera motivos tan pequeñas como 250 nm y es capaz de generar sistemas multicapa [351].

Para el caso de la fabricación de membranas de PBI de poro recto se parte de una oblea de SU8 en la que han grabado poros rectos por las técnicas habituales de litografía. Primero se prepara una capa densa de SU8 mediante la técnica de spin coating. La SU8 al ser una resina negativa, se cubre con una máscara de acetato, en este caso con motivos circulares de diámetro 10  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$  de pitch, de forma que las zonas expuestas comprendan los motivos que queremos obtener en el PBI. Previamente se hicieron varias pruebas con diferentes dimensiones, siendo estas la que mejores resultados de reproducibilidad proporcionaron.

Una vez que se han conseguido los poros rectos en SU8, se utiliza PDMS (sylgard® 184 silicone elastomer kit suministrado por Dow Corning) para generar un molde con pilares. Se

requiere un material diferente a la SU8, ya que el PBI y la SU8 son muy afines por la reactividad de sus grupos funcionales, amino y epoxi, respectivamente. El PDMS es un material muy utilizado en litografía blanda, por la facilidad para generar moldes y por la poca afinidad por el PBI, lo que facilitará el casting de la membrana de este material. Se prepara una mezcla entre el agente de curado y la base (1:10) y se desairea con vacío. La mezcla se vierte sobre el molde de SU8 con los agujeros y se desairea de nuevo con vacío varias veces. Finalmente, se deja curar a 80 °C durante una hora.

Por último, sobre el PDMS con los pilares se procede al casting de la disolución del PBI en DMAc del mismo modo que en la preparación de las membranas densas. En este caso la disolución de PBI se diluye hasta una concentración de 1,6 % wt para conseguir un mejor mojado con el soporte de PDMS.

La Fig. 76 muestra el esquema del proceso de fabricación de las membranas de PBI de poro recto por la técnica de microtransfer moulding.

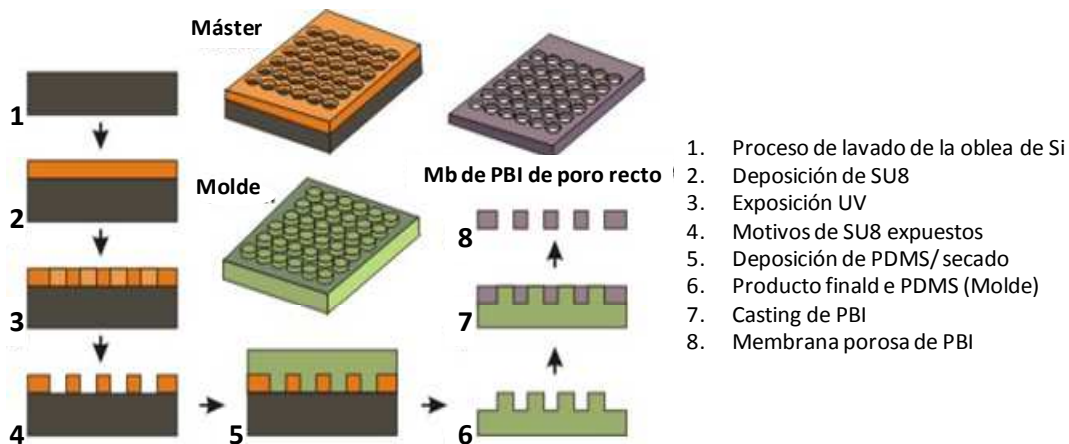


Fig. 76: Proceso de fabricación a través de microtransfer moulding de poros ordenados 2D en membranas de PBI.

- *Track etching*

Este método consiste en la generación de pistas rectas creadas por iones pesados acelerados que penetran a través de una membrana densa de PBI. Con este tratamiento se pueden conseguir zonas atacadas de pocos nanómetros en diámetro que pueden ser selectivamente grabadas en la membrana mediante un posterior ataque químico. Esta tecnología es ampliamente utilizada en la industria para la preparación de filtros (Whatman, Trackpore), impresiones de circuitos (IST), y otros dispositivos. Este método supone una ruta de bajo coste en la micro y nanotecnología como una herramienta de corte vertical, permitiendo preparar estructuras de alta relación de aspecto, distribuyendo una densidad de poro aleatoria y arbitraria [352]. Comercialmente se pueden encontrar membranas poliméricas de poro recto de materiales como policarbonato (PC), poliéster (PET) y poliimida (PI). Con el polivinilfluoruro (PVDF) [353], que es un polímero perfluorado con excelente estabilidad térmica y química, también se obtuvieron buenos resultados en la aplicación de esta técnica.

La aplicación de esta técnica a membranas de PBI se pudo llevar a cabo gracias a una colaboración con CRF-FIAT (Italia) y it4ip (Bélgica), que se llevó a cabo dentro del proyecto ZEOCELL, donde se pudo hacer un estudio preliminar de las posibles aplicaciones.

Concretamente, la técnica del track etched ion se basa en los siguientes pasos. A partir de una membrana densa de PBI de no más de 25  $\mu\text{m}$ , se hace primero un ataque físico. Este tratamiento consiste en el bombardeo de la superficie con iones de  $\text{Ar}^{9+}$  acelerados a 200 MeV, los cuales generan pistas de polímero degradado a lo largo del espesor de la membrana. El flujo fue fijado en  $9,5 \cdot 10^7$  iones- $\text{cm}^{-2}$  durante 2 minutos. En función de la intensidad del bombardeo se pueden conseguir diferentes densidades de poro. Este tratamiento se llevó a cabo en el Ciclotrón de Louvain la Neuve (Bélgica). A continuación, la membrana bombardeada de PBI se somete a radiación ultravioleta para mejorar la selectividad durante el ataque químico. El tercer paso consiste en un ataque químico, en el cual se define el diámetro de poro en función del tiempo de exposición. Este ataque químico consiste en sumergir la membrana en un baño alcalino (KOH 2M) que vaya disolviendo el polímero que se ha atacado en la etapa previa durante un tiempo determinado (1 h, 80  $^{\circ}\text{C}$ ). Por último, la membrana se lava bien con agua y se almacena hasta ser usada.

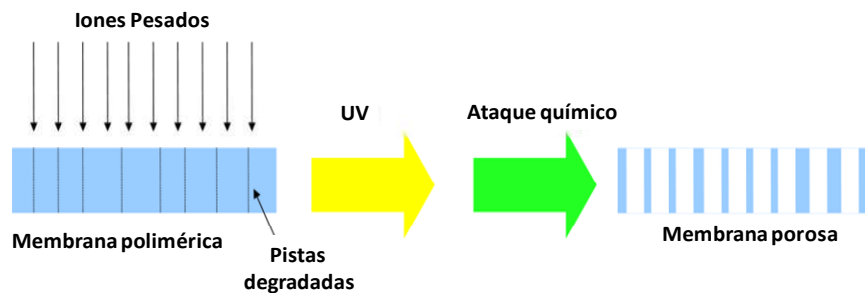


Fig. 77: Esquema del proceso de track etching

### 3.2.1.3. Dopado con $\text{H}_3\text{PO}_4$ de las membranas

Las membranas, que tienen un aspecto semejante al mostrado en la Fig. 69, se secan en una estufa de vacío a 80  $^{\circ}\text{C}$  y 50 mbar para eliminar el agua y posibles restos de solvente.

Las membranas preparadas se pesan para conocer su masa inicial ( $m_0$ ) y calcular el porcentaje de dopado (expresado como porcentaje de aumento de masa con respecto a la masa inicial).

Las membranas son sumergidas en una disolución 11 M de ácido fosfórico durante un periodo superior a 12 h (máximo 4 días) a temperatura ambiente para un correcto dopaje de la membrana.

Después de estar sumergida en el ácido, se extrae la membrana y se elimina el exceso de ácido sobre ambas caras con papel secante y se procede a la pesada de la membrana (cuantificación del agua y fosfórico captados).

Las membranas se vuelven a introducir en la estufa de vacío a 80  $^{\circ}\text{C}$  y 50 mbar para evacuar el agua y se vuelven a pesar ( $m_{\text{dopada}}$ ) (cuantificación del fosfórico captado).

La ganancia de fosfórico se puede calcular de dos formas principalmente. En la primera, la ganancia de ácido se calcula como la diferencia de peso entre la membrana dopada (después de sumergir la membrana en ácido fosfórico y secarla a vacío) y sin dopar (después de eliminar el LiCl y secar la membrana a vacío), tal como se observa en la Ec. 14, donde,  $m_{\text{dopada}}$  es la masa de la membrana dopada y  $m_0$  es la masa de la membrana sin dopar.



$$\% \text{ Dopado} = \frac{m_{\text{dopada}} - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad \text{Ec. 14}$$

La segunda manera aplica la relación entre la masa molecular del PBI y del ácido fosfórico. Es decir, el valor obtenido es la relación molar o número de moléculas de ácido que se insertan en la membrana por molécula de PBI. La Ec. 15 muestra cómo se calcula esta relación molar.

$$\text{Relación molar} = \frac{\% \text{ Dopado}}{100} \frac{MW(\text{PBI})}{MW(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{\% \text{ Dopado}}{100} \frac{308}{98} \quad \text{Ec. 15}$$

Además, se decidió modificar las condiciones de dopaje para facilitar la penetración del ácido fosfórico a través de la membrana con el fin de lograr un mejor dopaje de la membrana de PBI y un aumento de la ganancia de fosfórico. Para tales efectos, se modificó el protocolo de dopaje mediante la introducción de agitación mecánica y calefacción (80 °C) o sonicación durante el proceso de impregnación con solución de ácido fosfórico 11 M durante al menos 24 h (a excepción de sonicación que se extiende sólo hasta 4 h).

### 3.2.2. Caracterización básica de las membranas preparadas

Los espectros de FTIR de las membranas con diferentes porosidades de PBI contienen las bandas características del polímero polibenzimidazol [354], de acuerdo a la Tabla 66 del anexo. Además se observa claramente la presencia de los grupos NH superficiales (3.000 y 1.500 cm<sup>-1</sup>), que son los que determinan su química superficial. Los espectros muestran que la estructura del PBI se mantiene a pesar del método de preparación de membrana utilizado. Se muestra el espectro de membranas de PBI denso y con poro aleatorio preparado por el método de fase inversa, obtenidas mediante casting de disoluciones de polvo de Fumion.

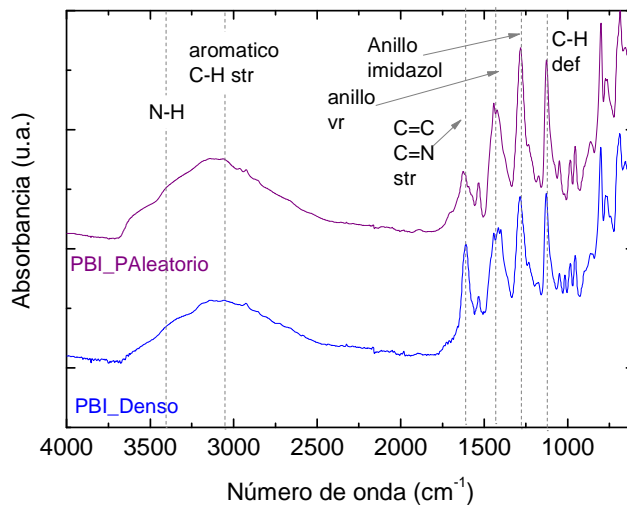


Fig. 78: Espectro de FTIR spectra del PBI denso y poroso aleatorio preaprado por la técnica de fase inversa

Las Fig. 79 y Fig. 80 muestran las curvas del análisis térmico de algunas de las membranas preparadas. El análisis termogravimétrico muestra que las membranas de PBI densas y porosas (sin dopar) son estables hasta 550 °C. Las muestras porosas son capaces de retener mayor cantidad de agua que las muestras densas, ya sea captando agua del ambiente o cuando son estabilizadas en una atmósfera saturada de agua.

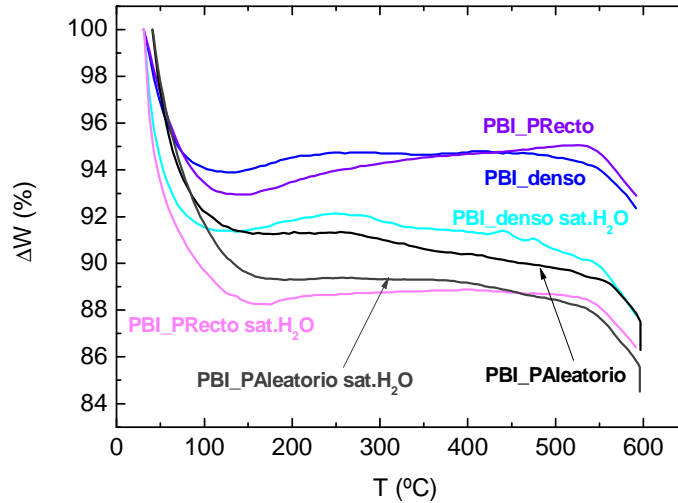


Fig. 79: Análisis termogravimétrico de algunas membranas de PBI preparadas (sin dopar) y saturadas en agua. (Flujo de  $N_2$ ,  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

La curva de DSC muestra la desorción de esa agua a  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , como se puede observar en el primer pico endotérmico y que coincide con los datos de TGA. Además también se puede observar la alta temperatura de transición vítrea que comienza en torno a  $370 - 400\text{ }^\circ\text{C}$  y la temperatura de descomposición en  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Esto demuestra la alta estabilidad térmica del polímero PBI que se ha usado en este trabajo.

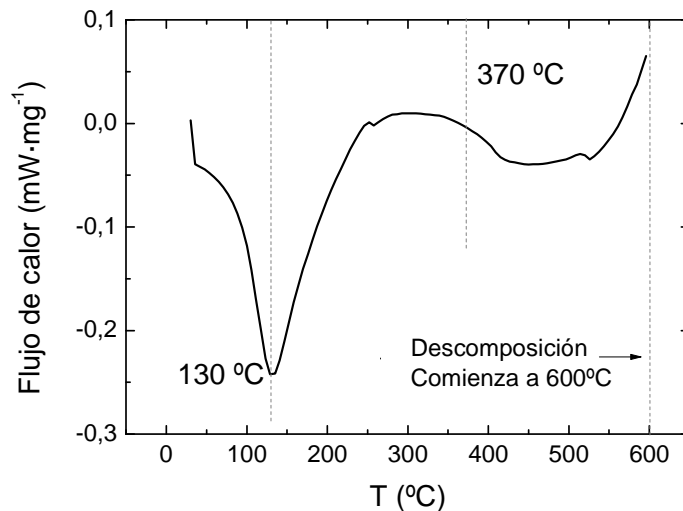


Fig. 80: Análisis de DSC de la membrana de PBI denso sin dopar.

Las curvas de conductividad de las membranas sin dopar de PBI denso y con poro aleatorio se muestran en la Fig. 81. Se observa que los valores de conductividad de las muestras sin dopar son muy bajos, del orden de  $10^{-4}\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  en condiciones de saturación de agua y del orden de  $10^{-6}\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  en condiciones secas. La membrana densa tanto bajo condiciones de saturación como en condiciones secas es más conductora que la membrana porosa. Esto puede ser explicado mediante la continuidad que presenta la membrana densa frente a la membrana porosa, debido a que esta última al tener poros huecos dificulta los caminos de conducción. Por otro lado, existe un efecto diferente en la conductividad de la membrana densa en condiciones seca, se observa la presencia de un pico de conductividad en torno a  $40^\circ\text{C}$ , lo que se puede atribuir a la pérdida de agua fisisorbida en la superficie. Este hecho no se observa en la

membrana porosa debido a que la fisiorción de agua es más paulatina por el hecho de que esta agua se puede encontrar en los poros.

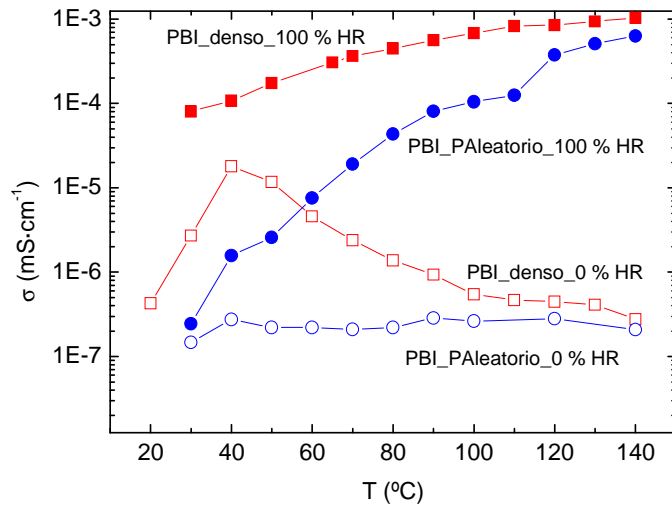


Fig. 81: Conductividad vs. Temperatura de las membranas de PBI denso y con poro aleatorio sin dopar

### 3.2.2.1. Caracterización morfológica de las membranas con poro aleatorio

Las membranas porosas con poro aleatorio suministradas por CIDETEC y la U. Twente fueron caracterizadas morfológicamente para observar la arquitectura porosa generada y el tamaño de los poros. El objetivo de este estudio es ver cómo cambian las propiedades de conductividad con el tipo de poro y la porosidad total de la membrana, además del tipo de líquido conductor que se muestra en el capítulo 6. En la Tabla 12 se muestran las membranas que han sido estudiadas.

Tabla 12: Membranas porosas y porosas híbridas con poro aleatorio

Muestra	Suministrador	Procedimiento	Porogeno	Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)	Espesor (μm)
PBI_PAleatorio_30DBP	Cidetec	Introducción Porógeno	DBP	30	2-5	60-90
PBI_PAleatorio_45DBP	Cidetec		DBP	45	2-5	
PBI_PAleatorio_60DBP	Cidetec		DBP	60	2-5	
PBI_PAleatorio_75DBP	Cidetec		DBP	75	2-5	
PBI_PAleatorio_60TTP	Cidetec		TPP	60	2-4	
PBI_PAleatorio_75TTP	Cidetec		TPP	75	2-4	
PBI_PAleatorio_30DBP + 1%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	Cidetec		DBP	30	2-5	
PBI_PAleatorio_30DBP + 3%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	Cidetec		DBP	30	2-5	
PBI_PAleatorio_30DBP + 5%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	Cidetec		DBP	30	2-5	
PBI_PAleatorio_30DBP + 10%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	Cidetec		DBP	30	2-5	
PBI_PAleatorio_45DBP + 3%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	Cidetec		DBP	45	2-5	
PBI_PAleatorio_65FI	U. Twente	Fase inversa		65	≈0,5	15-25
PBI_PAleatorio_85FI	U. Twente			85	≈0,5	
PBI_PAleatorio_65FI + 3%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	U. Twente			65	≈0,5	

Las Fig. 82, Fig. 83 y Fig. 84 muestran las imágenes SEM de las membranas porosas preparadas para este estudio, donde se pueden ver las diferentes estructuras generadas por cada tipo de poro y proceso de porosificación. Y la Fig. 85 muestra las imágenes SEM de las membranas porosas híbridas.

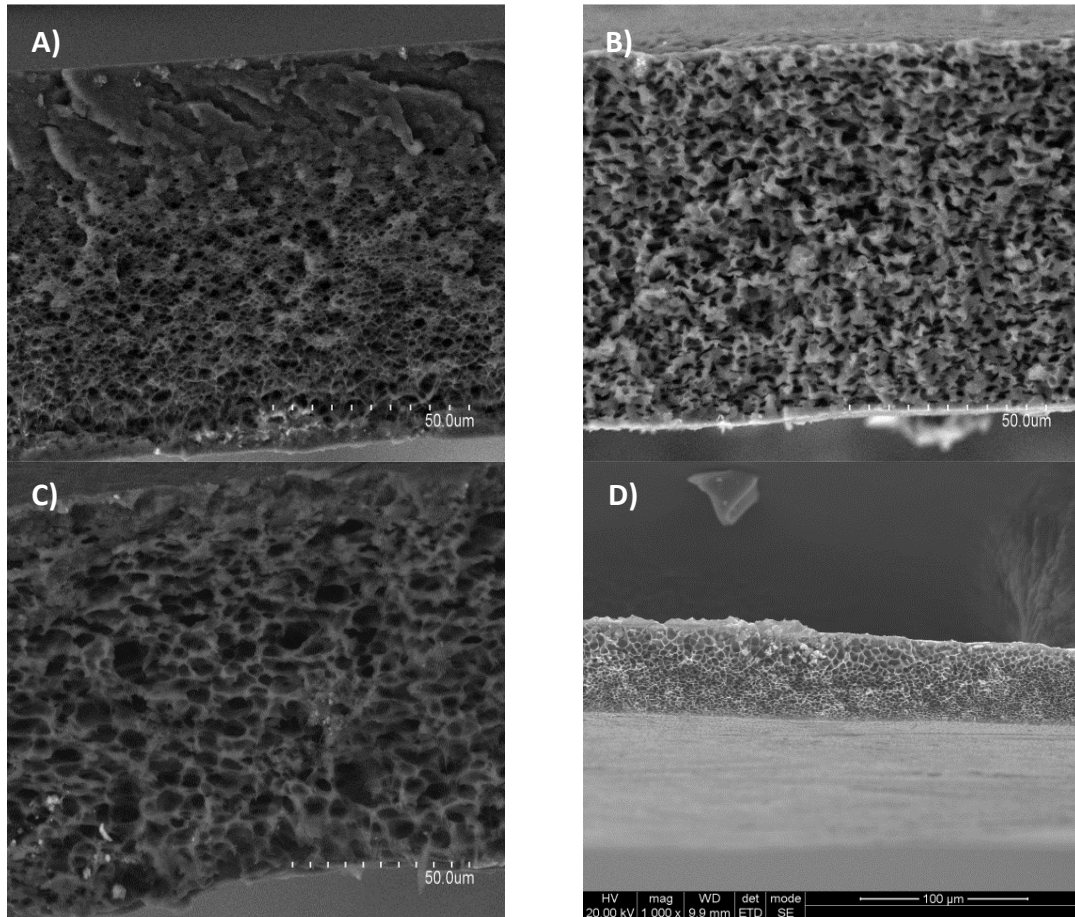


Fig. 82: Imágenes SEM de las membranas porosas preparadas con DBP: A) 30 %; B) 45 %; C) 60 % y D) 75 %

En las membranas preparadas con el porógeno DBP se obtienen macroporos que pueden ser observados en la Fig. 82. Además, se puede ver como a través del espesor de la membrana los poros van cambiando de tamaño. Esto se debe al método de preparación, donde la membrana al ser introducida en metanol, para extraer selectivamente el porógeno por solubilidad, este va difundiendo a través de la membrana y creciendo debido a que se va uniendo a nuevas moléculas de porógeno. También se puede ver una fina capa densa de PBI que correspondería con la cara inferior de la membrana en contacto con el vidrio.

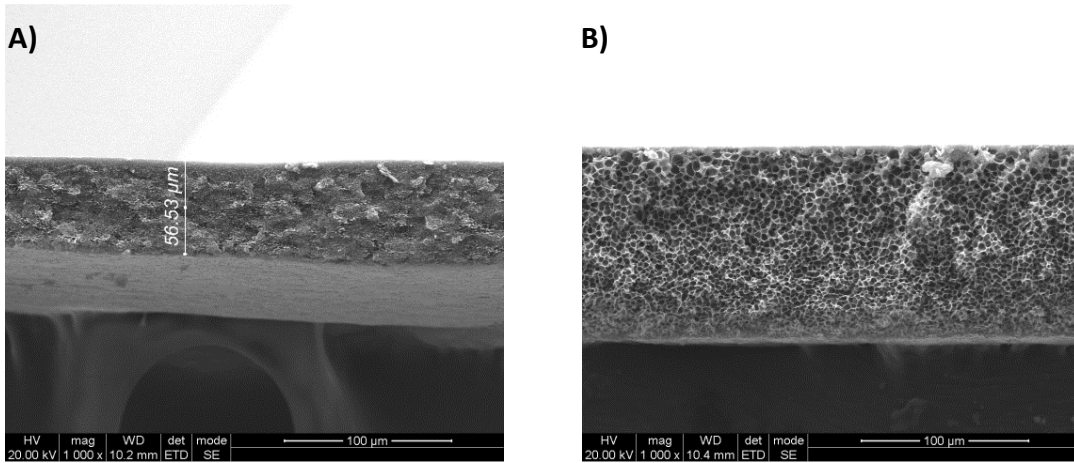


Fig. 83: Imágenes SEM de las membranas porosas preparadas con TPP: A) 60 %; B) 75 %

En las membranas preparadas por el porógeno TPP se puede observar el mismo tipo de distribución del tamaño de los poros a lo largo del espesor de la membrana debido al método de preparación, pero con un tamaño de poro inferior al obtenido con el porógeno DBP, debido a que el porógeno DBP tiende más a aglomerarse que el TPP (ver Fig. 83).

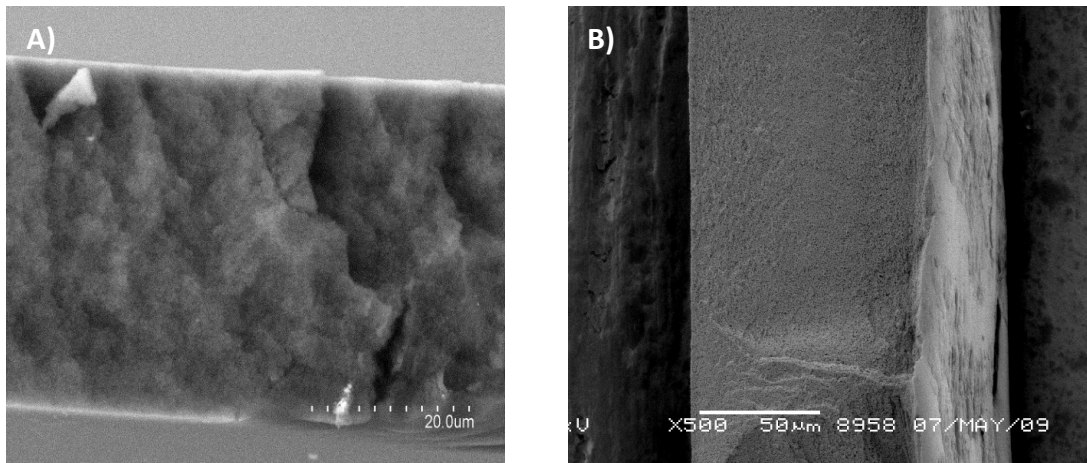


Fig. 84: Imágenes SEM de las membranas porosas preparadas por el método de la fase inversa: A) 65 %; B) 85 %

Las membranas con poro aleatorio preparadas por el método de fase inversa muestran una distribución de poros más homogénea en todo el espesor de la membrana, Además, los poros conseguidos si son de tamaño micrométrico que es lo deseado (ver Fig. 84).

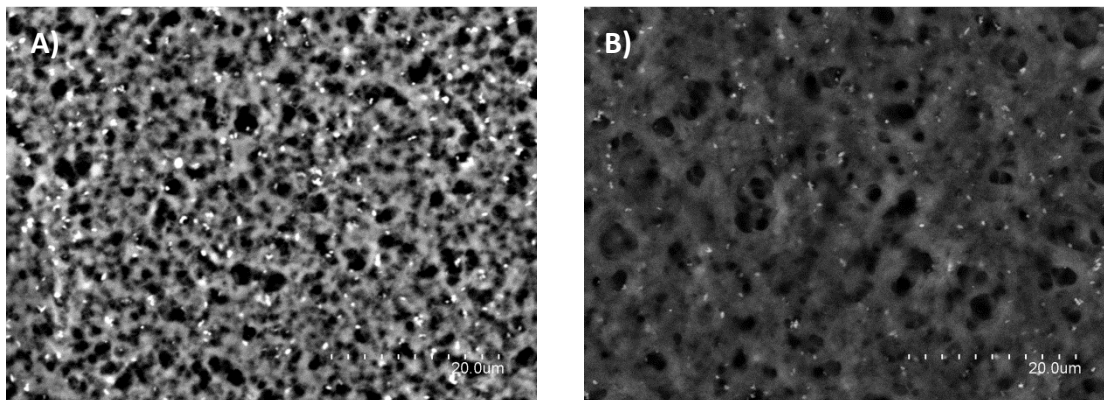


Fig. 85: Imágenes SEM de las membranas porosas híbridas suministradas por Cidetec, preparadas con DBP: A) 45 % DBP + 3 %wt ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H; B) 30 % DBP + 3 %wt ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H

Por último, en la Fig. 85, se puede ver el perfil de dos membranas porosas con poro aleatorio híbridas donde se puede ver la distribución homogénea de los cristales de zeolita.

### 3.2.2.2. Caracterización morfológica de las membranas de poro recto

Las membranas de poro recto obtenidas con la técnica del micro-transfer moulding fueron preparadas en las instalaciones del INA. A través de esta ruta de preparación se consiguieron membranas con una porosidad del 25 %, un espesor de 12  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro y 30  $\mu\text{m}$  de pitch. Las muestras de estas membranas se denominan PBI\_PRecto\_25MTM. En la Fig. 86 se pueden ver las micrografías SEM de una de las membranas preparadas.

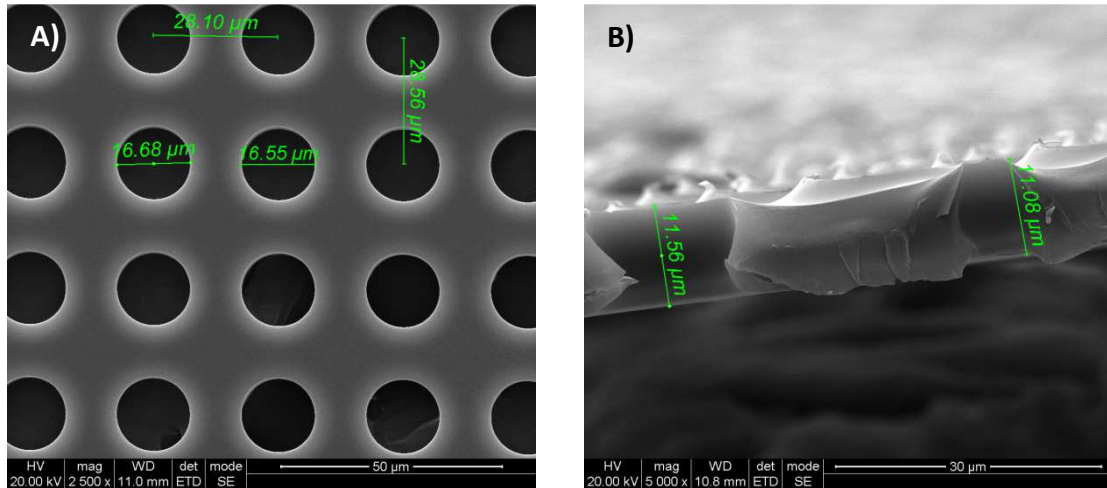


Fig. 86: Micrografías SEM de las membranas de poro recto preparadas mediante microtransfer moulding: A) Planta y B) Perfil.

En este caso la relación de aspecto de la membrana obtenida mediante microtransfer moulding, definida como espesor/diámetro de poro, es  $\approx 0,5$ , valor un orden de magnitud por debajo de lo que se había obtenido hasta ahora con mediante esta técnica con otros polímeros.

Las membranas preparadas por el procedimiento de track etching fueron porosificadas en it4ip. Se prepararon membranas con diferente densidad de poros y diferentes tamaños de poro lo que da lugar a varias porosidades. En la Tabla 13, se muestran las membranas obtenidas.

Tabla 13: Membranas de PBI de poro recto reparadas por la técnica track etching

Muestra	Densidad de poros ( $\text{cm}^{-2}$ )	Tamaño de poro (nm)	Porosidad (%)
PBI_PRecto_0,7TEI	1E9	30	0,7
PBI_PRecto_3,5TEI	5E9	30	3,5
PBI_PRecto_10TEI	5E9	50	10

La Fig. 87 muestra las imágenes SEM de las membranas preparadas por el método del track-etching con diferentes porcentajes de porosidad.



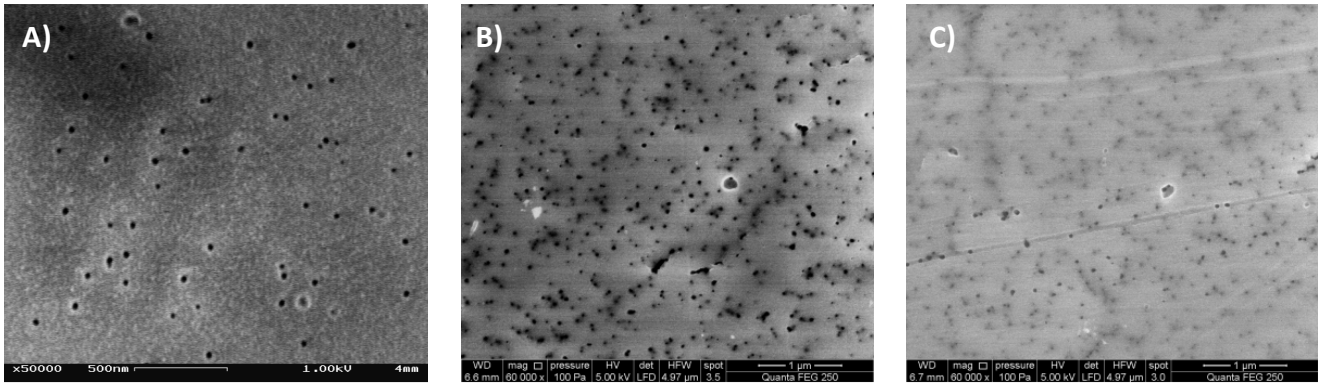


Fig. 87: Imágenes SEM de las membranas de los recto preparadas por el método del track etching: A) PBI\_PRecto\_0,7TEI, B) PBI\_PRecto\_3,5TEI y C) PBI\_PRecto\_10TEI.

La relación de aspecto de las membranas obtenidas mediante la técnica de track etching es mayor que para las obtenidas a través de microtransfer moulding, siendo 40 vs 0,5 respectivamente.

### 3.2.3. Advent

Advent TPS® es un polímero comercializado por Advent Technologies S.A. [355] en Patras (Grecia). Este polímero está basado en la estructura de la piridina y libre de polibenzimidazol, tal y como muestra la Fig. 88. Las membranas obtenidas son robustas y resistentes aún después de dopadas con ácido fosfórico. Presenta una alta conductividad superficial protónica ( $8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Se caracteriza por tener una estabilidad oxidativa y térmica excelente ( $>400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y una alta temperatura de transición vítrea ( $250\text{-}255 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Además es fácil de producir a gran escala y tiene un coste menor que el PBI.

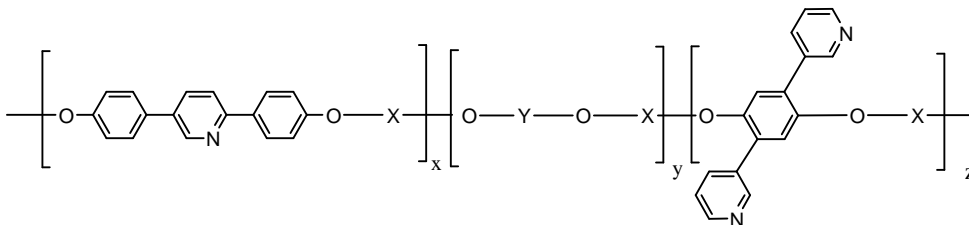


Fig. 88: Estructura química del polímero Advent TPS®

#### 3.2.3.1. Preparación de la suspensión de polímero

El polímero se presenta en forma granulada (Fig. 89) y por ello es necesaria su disolución en N-metilpirrolidona. Se prepara una disolución al 3 % wt. Para ello se añaden 3 g de polímero en un balón de tres bocas de 250 mL con un agitador magnético. A continuación se añaden 100 mL de N-metilpirrolidona. La suspensión se coloca en un baño de aceite y se sube la temperatura hasta  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  conservando la agitación. La suspensión se mantiene a esa temperatura al menos durante una hora o hasta disolución completa.



Fig. 89: Aspecto físico del material Advent TPS®

### 3.2.3.2. Preparación de las membranas: proceso de casting

Con la cantidad de polímero en disolución preparada se tiene una superficie de membrana de 500 cm<sup>2</sup> de un espesor de 50-60 μm. La disolución se vierte en una placa de vidrio precalentada a 100 °C situada en una estufa. La temperatura se mantiene a 100 °C durante 72 h para evaporar la mayor parte del disolvente. La placa de vidrio con la membrana se traslada a una estufa de vacío y se mantiene durante tres días a 180 °C y 50 mbar de presión para eliminar las trazas restantes de N-metilpirrolidona. La membrana se separa de la placa adicionándole un poco de agua y con ayuda de una espátula.

### 3.2.3.3. Proceso de dopado

La membrana se pesa previamente al proceso de dopado para la posterior cuantificación de la ganancia de ácido fosfórico. Se prepara una disolución de ácido fosfórico 14 M y se calienta a 120 °C. La membrana se sumerge en la disolución de ácido a temperatura durante 48 horas. A continuación se eleva la temperatura del ácido con la membrana a 140 °C y se mantiene durante 24 horas más. Después se disminuye la temperatura del baño a 60 °C y se saca la membrana de la disolución de ácido. El exceso de ácido se elimina con un papel secante. A continuación, la membrana se introduce en una estufa de vacío donde se mantiene 24 horas a 50 mbar y 80 °C.

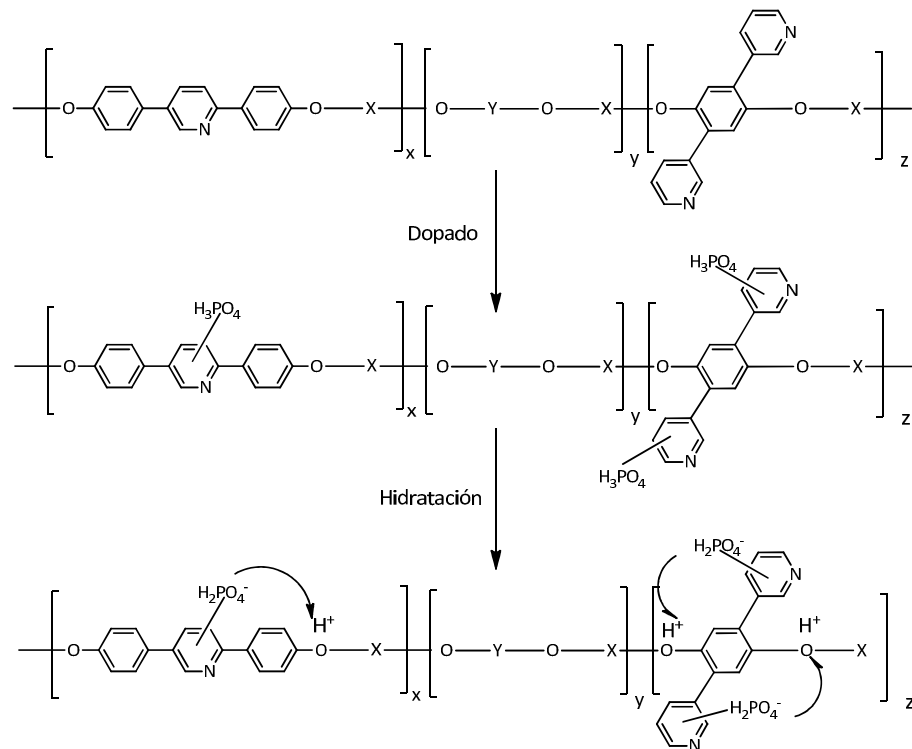


Fig. 90: Esquema de las interacciones entre el polímero Advent TPS® y el ácido fosfórico

La cantidad de ácido absorbida por el material se calcula a partir de las Ec. 14 y Ec. 15 sustituyendo el peso molecular del PBI por el peso moléculas de Advent TPS®.

En la Tabla 14 se presentan algunas propiedades de estas membranas dadas por el fabricante, donde se observa que son aptas para su uso a alta temperatura, ya que su temperatura de descomposición y de transición vítrea se encuentra por encima de 200 °C.



Tabla 14: Propiedades de las membranas Advent TPS®

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>descomposición</sub> (°C)	σ <sub>b</sub> (resistencia a la tracción) (MPa)	ε <sub>b</sub> (elongación) (%)
Membrana seca	260	445	74 ± 4	11 ± 3
Membrana dopada (200 %wt)	-	-	12 ± 2	133 ± 23

### 3.2.4. SU8

SU8 es una resina polimérica de tipo epoxi (Fig. 91) constituida por cadenas de glicidil éter bisfenol A. El significado de las siglas de su nombre se debe a: "8" ya que posee 8 grupos epoxi por cada monómero, "S" hace referencia al fabricante que es *Shell Chemical*, y la "U" proviene de *Unión Carbide Corporation*. Es un polímero muy viscoso que puede ser extendido sobre una superficie, en un rango de espesor desde 1 μm hasta 2 mm y es procesado por litografía estándar. La resina SU8 puede ser usada como patrón en estructuras de alta relación de aspecto (>20) definida como la relación longitud/diámetro [356]. Su máxima absorción se encuentra dentro del rango de la luz UV en una longitud de onda de 365 nm. Cuando la SU8 se expone a esta radiación, las largas cadenas comienzan a entrecruzarse provocando la solidificación del material.

El polímero SU8 tiene excelentes propiedades mecánicas, estabilidad térmica (hasta 200 °C), y presenta resistencia a procesos de etching debido a su estabilidad química frente a ácidos y bases [357, 358]. Es altamente transparente bajo la luz del cercano UV y la luz visible y su uso en aplicaciones ópticas está muy extendida [359].

Finalmente, su solubilidad en una gran variedad de disolventes permite la preparación de disoluciones con alta concentración del polímero, lo que significa que se podrían unir capas finas en una etapa. En términos de radiación, el material se endurece por el aumento de densidad debido al entrecruzamiento y el curado del material, dejando en la superficie grupos funcionales epoxi que facilitan la adhesión entre capas.

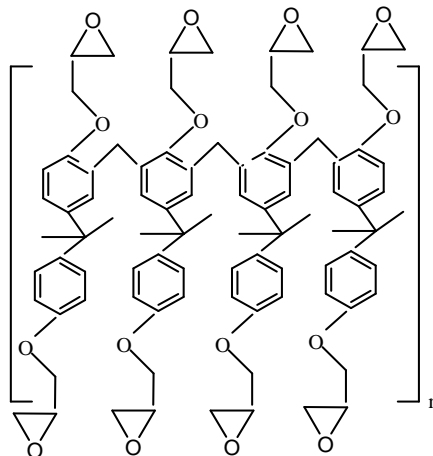


Fig. 91: Estructura molecular del monómero de SU8

La versatilidad para obtener diferentes microestructuras de SU8 permite tener un amplio abanico de aplicaciones como sensores químicos basados en microcantilevers [360, 361], chip de microfluidica [362-364] o microagujas [365, 366] y en aplicaciones "bio" debido a su

biocompatibilidad [367, 368]. Las relaciones de aspecto conseguidas con esta resina son elevadas, aunque depende del tipo de estructura. Estos valores están en torno a 20. Por otro lado, cabe mencionar es bajo coste que supone la fabricación de estos dispositivos en masa [358].

La preparación de estas membranas fue llevada a cabo en colaboración con el Dr. Luis Fernández del grupo i3A en la sala blanca que pertenece al INA.

### 3.2.4.1. Caracterización de la SU8

La Fig. 92 muestra la pérdida en peso de una muestra de SU8. El contenido en agua por la pérdida en peso hasta 200 °C es del 1,5 %, confirmando que este material es poco hidrofílico. La temperatura de descomposición de este material según la curva diferencial está en torno a 350 °C.

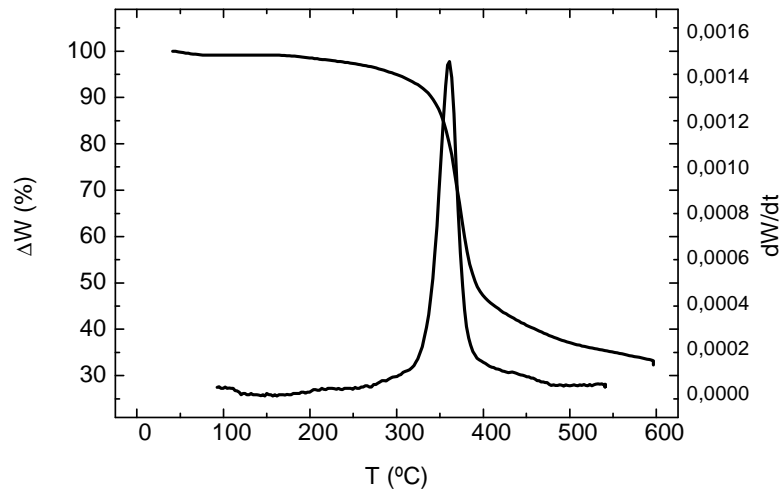


Fig. 92: Análisis termogravimétrico de SU8 (1°C·min<sup>-1</sup>, flujo de N<sub>2</sub>)

El espectro de FTIR se muestra en la figura donde se pueden observar las bandas características de los enlaces que forman la estructura de la resina [368-370], recopilados en la Tabla 67 de los anexos.

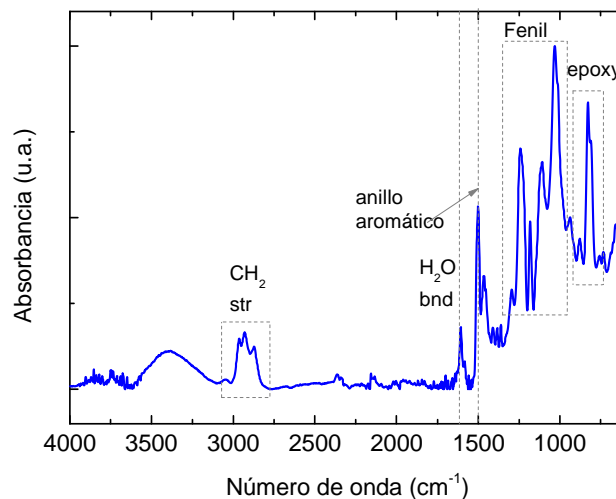


Fig. 93: Espectro de FTIR del polímero SU8

El ángulo de contacto de la SU8 fue medido mediante la técnica de medición de fuerza (Whilhelmy 1863) o conocido por el método de la placa, de una membrana rectangular perfectamente conocida (ver anexo). La Fig. 94 muestra la gráfica del ángulo de contacto frente a la profundidad, donde se puede observar que el ángulo de entrada es prácticamente 90 ° y el ángulo de salida de 40 °, lo cual quiere decir que el SU8 es un material hidrofóbico y que repele el agua. Esto datos concuerdan con la poca hidrofiliidad demostrada en análisis termogravimétrico.

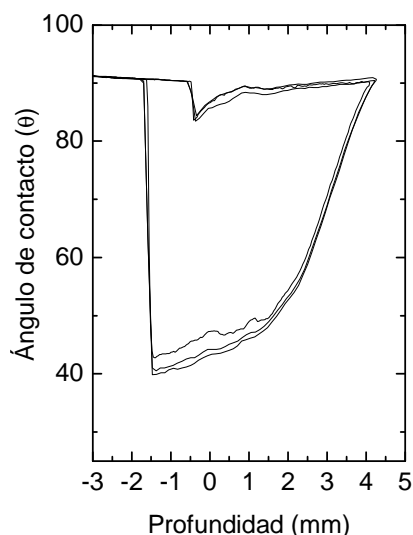


Fig. 94: Ángulo de contacto de una membrana de SU8

### 3.3. Materiales conductores

#### 3.3.1. Ácido fosfórico

La función del ácido fosfórico, dentro de este trabajo, es la de dopar las membranas cuyo mecanismo de conducción es ácido-base. Este uso se describe por primera vez en los 90's con los trabajos de Savinell [108, 109]. En concreto, este ha sido, el agente dopante de las membranas de PBI y de las membranas de Advent. Es un ácido triprótico, cuyas constantes de ácida (pKa) son 2,12, 7,21 y 12,67.

La solubilidad en agua del ácido fosfórico es muy elevada. Su temperatura de ebullición es 158 °C y su temperatura de fusión de 42 °C. Su uso es en forma de disolución en agua a partir de la disolución comercial que es del 85 % wt.

#### 3.3.2. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son sales que a temperatura ambiente se encuentran fundidas debido a que están formados por aniones y cationes muy voluminosos. Entre sus principales propiedades se encuentran que tienen una muy baja, casi nula, presión de vapor, presentan muy buena conductividad protónica, y tienen un poder solvente elevado.

Debido a su potencial propiedad como electrolito por su excelente conductividad [371, 372], la aplicación de los líquidos iónicos en este trabajo ha sido la de material conductor

soportado en membranas porosas para mejorar la conductividad protónica e intentar reemplazar el ácido fosfórico por los problemas de durabilidad que presenta.

En este trabajo se han utilizado mayoritariamente los siguientes líquidos iónicos: (2-hidrometil) trimetilamonio dimetilfosfato (LI1), N,N-dimetil-N-(2-hidroxi) etil amonio bis(trifluorometanesulfonil)imide (LI2), 1-H-3-metilimidazol bis(trifluorometanesulfonil)imide (LI3), y 1-etil-3-metilimidazol etil-fosfonato (LI4). Los esquemas de sus estructuras se muestran en la Fig. 95.

Los dos primeros líquidos iónicos pertenecen a la familia de los cationes basados en amonios que tienen un tamaño de molécula de 6 – 8 Å. El LI1 está comercializado por *Solvent Innovation* y el LI2 lo suministra *Solvionic*.

Los líquidos iónicos LI3 y LI4 están basados en el catión imidazol y su tamaño es 8 Å. Estos líquidos también fueron suministrados por *Solvionic*.

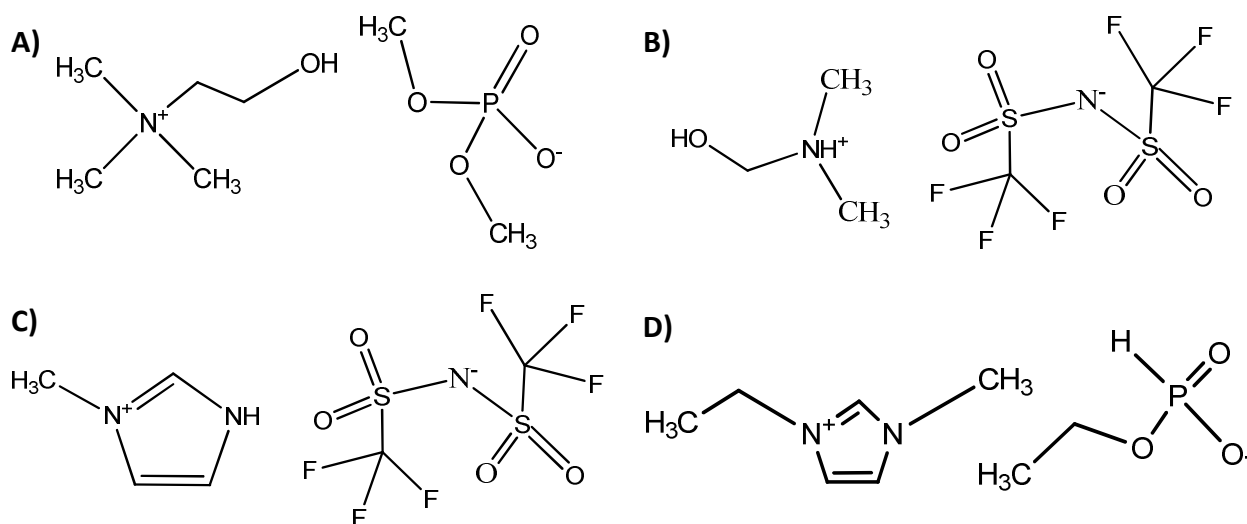


Fig. 95: Líquidos iónicos utilizados en este trabajo: A) (2-hidroximetil) trimetilamonio dimetil fosfato, B) N,N-dimetil-N-(2-hidroxi) etil amonio bis(trifluorometanesulfonil)imide, C) 1-H-3-metilimidazol bis(trifluorometanesulfonil)imide y D) 1-etil-3-metilimidazol etil-fosfonato

### 3.3.2.1. Caracterización básica de los líquidos iónicos

Para mostrar las principales propiedades de los líquidos iónicos utilizados se han hecho experimentos de TGA, para conocer la temperatura de descomposición, de FTIR, para identificar la comprobación de las principales bandas de sus enlaces y la conductividad iónica.

En la Tabla 15 se muestran algunos datos característicos de los líquidos iónicos utilizados. Los datos de la temperatura de descomposición y de contenido de agua han sido obtenidos a través del análisis termogravimétrico. Se observa que las temperaturas de descomposición son superiores a 200 °C, demostrando la buena estabilidad térmica que presentan. Cabe destacar el valor tan elevado de la temperatura de descomposición del LI3 siendo superior a 400 °C. El resto de los datos han sido obtenidos de las especificaciones ofrecidas por el distribuidor.

Tabla 15: Propiedades de los líquidos iónicos

Líquido iónico-Nomenclatura		Contenido de agua (%)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	μ @25 °C (cP)	Afinidad al agua
(2-hidrometil) trimetilamonio dimetil-fosfato	LI1	23,3	225	40	-	hidrofílico
N,N-dimetil-N-(2-hidroxi)etil) amonio bis(trifluorometanesulfonyl)imide	LI2	18,6	378	-	-	hidrofílico
1-H-3-metilimidazol bis(trifluorometanesulfonyl)imide	LI3	2,1	420	9	81	hidrofóbico
1-etil-3-metilimidazol etil-fosfonato	LI4	8,2	275	-	140	hidrofílico

Los espectros de FTIR de los líquidos iónicos se presentan en la Fig. 96. Las principales bandas se muestran en la zona de 500 a 1500 cm<sup>-1</sup>, donde están los grupos aromáticos, como el imidazol, o los compuestos nitrogenados o de fósforo.

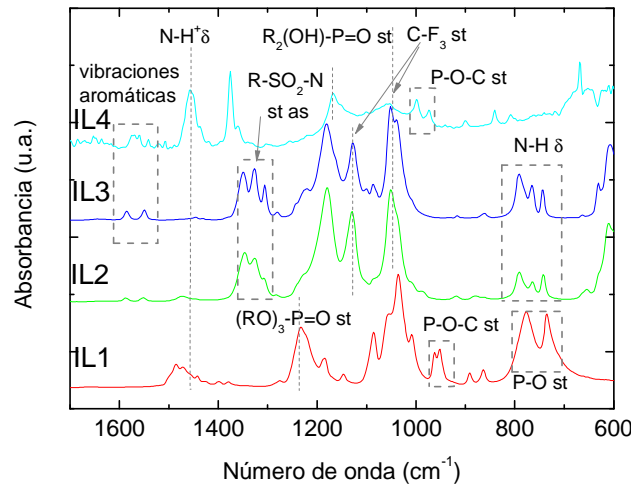


Fig. 96: Espectro de FTIR de los líquidos iónicos

Por último, en la Fig. 97 se muestran los datos de conductividad respecto a la temperatura en condiciones de saturación de humedad y en atmósfera seca. Es destacable, la conductividad elevada que presentan en general superior a 100 mS·cm<sup>-1</sup> a temperaturas por encima de 120 °C, como era de esperar debido a la propia naturaleza iónica de estos líquidos.

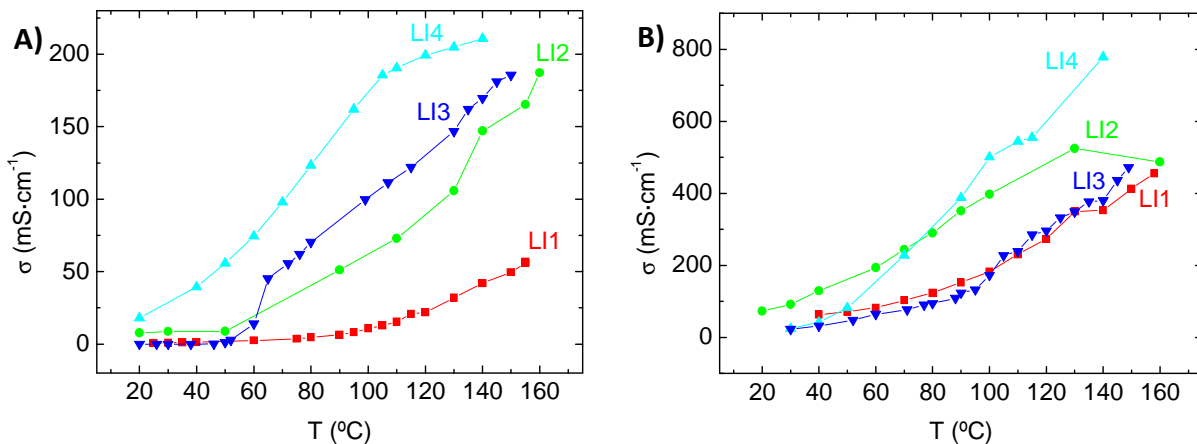


Fig. 97: Conductividad frente a la temperatura de los líquidos iónicos a: A) 0 %; y B) 100 % de humedad

En general, los valores de conductividad obtenidos en condiciones saturadas son mayores debido a que la presencia de agua proporciona caminos adicionales para transportar el protón. Sin embargo, se observa una diferencia de comportamiento entre la familia basada en el catión amonio (LI1, LI2) y la familia basada en el catión imidazol (LI3, LI4), según los valores estimados de energía activación tipo Arrhenius (ver Tabla 16). En el caso de los LIs basados en amonio, con la presencia de agua, la  $E_a$  para el transporte de protones disminuye debido a la hidrofiliidad que presentan. Por otro lado, la menor hidrofiliidad de la familia de los imidazol hace que los valores de  $E_a$  aumenten en presencia de agua de acuerdo con la coexistencia de una fase hidrofílica y una fase hidrofóbica.

**Tabla 16: Energías de activación tipo Arrhenius de los datos de conductividad protónica y datos de conductividad**

Líquidos iónicos	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )		Conductividad (mS·cm <sup>-1</sup> )			
	Cond. secas	Cond. saturadas	@ 50 °C		@ 100 °C	
			secas	saturadas	secas	saturadas
LI1	40,0	23,1	0,2	9	72	184
LI2	29,3	18,7	9	63	159	401
LI3	22,4	30,7	2	100	44	173
LI4	23,7	36,8	56	173	86	502

### 3.3.2.2. Caracterización del H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y sus mezclas con LI3

Como se ha reflejado en las páginas anteriores, los materiales poliméricos utilizados requieren ser dopados con algún líquido conductor que les confiera las propiedades de transporte protónico. En el caso de materiales porosos, sus cavidades van a ser utilizadas como contenedores para albergar el conductor protónico. En este punto vale la pena mencionar la diferencia entre dopar y confinar. El dopado incluye la interacción con el polímero ya que es incluido en su estructura, sin embargo, al confinar sólo una pequeña capa límite interactúa con el polímero siendo de gran importancia la conectividad de los poros para asegurar la continuidad de la conducción. En concreto el ácido fosfórico puede dopar y ser confinado mientras que los líquidos iónicos principalmente serán confinados.

Los líquidos conductores estudiados en este apartado son el ácido fosfórico, el líquido iónico LI3 y algunas de sus mezclas. Con el fin de caracterizar las propiedades de conductividad de estos materiales se muestra la Fig. 98. Como era de esperar, el ácido fosfórico es el material más conductor. Su naturaleza completamente iónica hace que sea el más conductor, además se observa como en torno a 140 °C hay una leve caída de la conductividad debido a la formación de nuevo el ácido pirofosfórico que es menos conductor. Si nos fijamos en la mezclas de ácido y líquido iónico, cuanto mayor es la cantidad de ácido, mejores propiedades de conducción presenta el material para cada una de las temperaturas estudiadas. Por último, el líquido iónico puro es el menos conductor, aunque su conductividad es elevada.

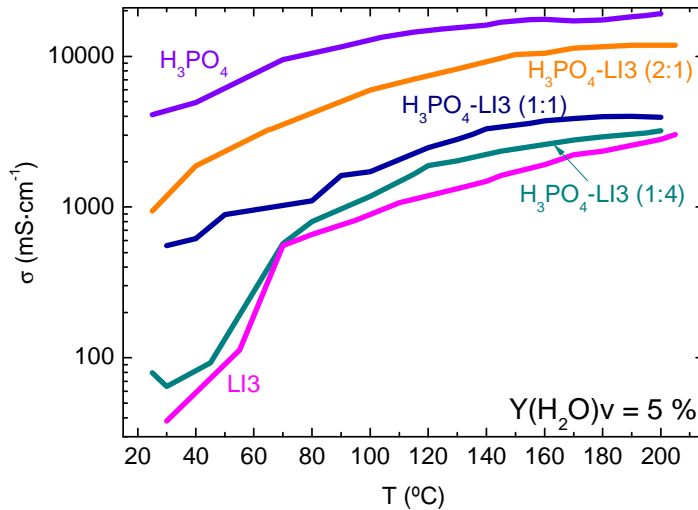


Fig. 98: Conductividad de los materiales conductores puros y sus combinaciones.

Para evaluar la idoneidad de los conductores para aplicaciones de PEMFC de alta temperatura (> 180 °C), se ha realizado el análisis termogravimétrico de los mismos en atmósfera inerte. El ácido fosfórico presenta dos picos claramente observables, que corresponden con la eliminación del agua y la 2ª deshidratación, a 90 y 595 °C, respectivamente. Según los valores de la literatura [108, 373], la primera deshidratación de ácido fosfórico ocurre a partir de 120 °C. Este pico que se tendría que observar en el análisis termogravimétrico pero queda enmascarado por el pico del agua. Pero, si se hace la deconvolución de esta curva es posible encontrar este evento. La reacción que tiene lugar es:

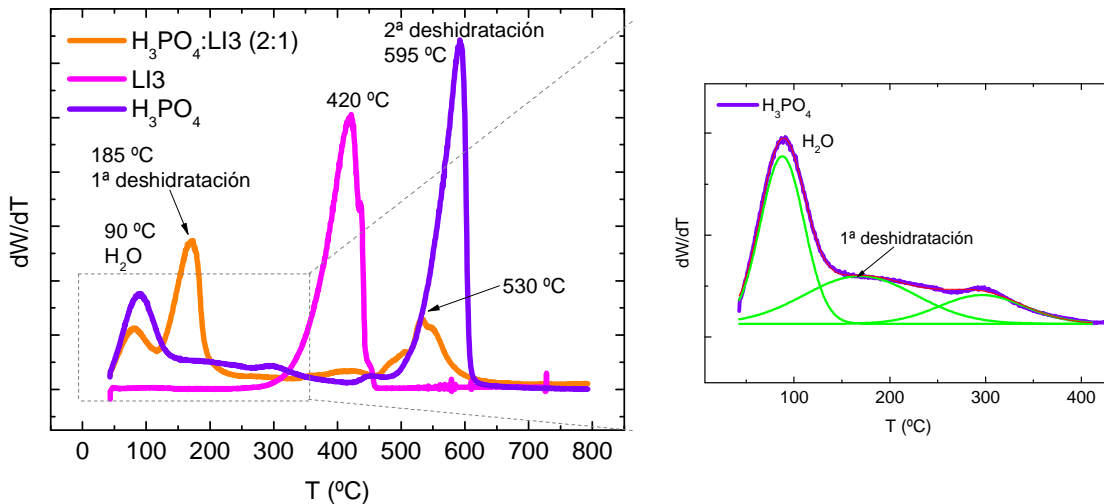
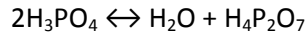


Fig. 99: Análisis de TGA de los materiales conductores

Por otro lado, el líquido iónico puro presenta un solo pico a 420 °C, que corresponde con su temperatura de descomposición. La muestra combinada (2:1 wt ratio) exhibe dos picos a 185 °C y 530 °C, desplazados con respecto a los picos de los compuestos puros. Esta observación podría explicarse mediante la reacción de intercambio iónico entre ambos conductores (ver Fig. 100).

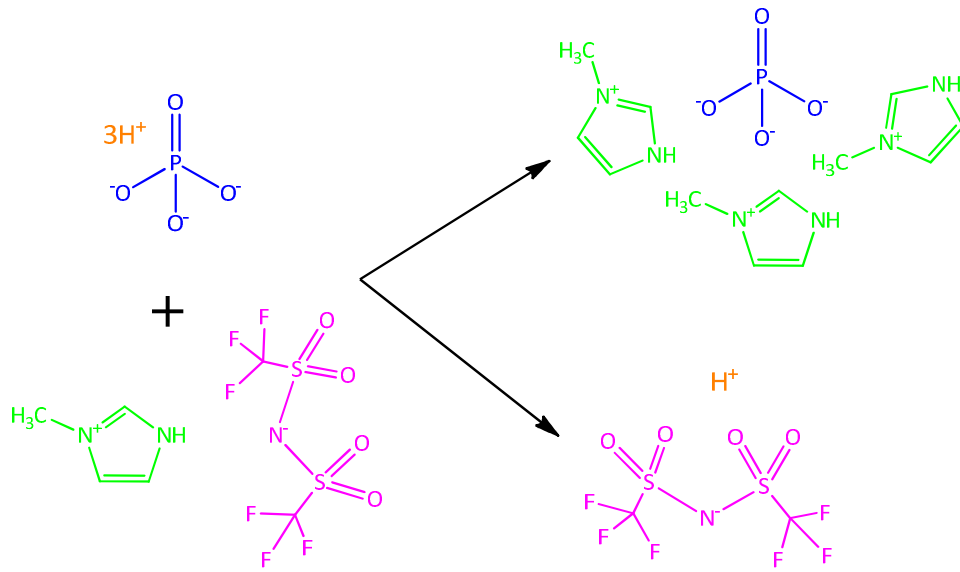


Fig. 100: Intercambio de iones entre el líquido iónico y el ácido fosfórico



# Capítulo 4:

## CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES INORGÁNICOS

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA SÍNTESIS

- 4.1.1. Rendimientos de las síntesis
- 4.1.2. Análisis XRD
- 4.1.3. Análisis FTIR
- 4.1.4. Análisis termogravimétrico
- 4.1.5. Adsorción de nitrógeno
- 4.1.6. Análisis SEM y SEM-EDX
- 4.1.7. Conductividad protónica
- 4.1.8. Conclusiones de las síntesis

### 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS INTERCAMBIOS DEL CATION DE COMPENSACIÓN

- 4.2.1. Intercambios en zeolita BEA
- 4.2.2. Intercambios en zeolita Na-MOR
- 4.2.3. Comparación entre los intercambio de Na-MOR y NH<sub>4</sub>-BEA
- 4.2.4. Conclusiones de los intercambios catiónicos

### 4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ENRIQUECIMIENTOS DE Ti Y Al

- 4.3.1. Enriquecimiento de titanio en ETS-10
- 4.3.2. Enriquecimiento de aluminio en Na-MOR
- 4.3.1. Conclusiones de los enriquecimientos metálicos

### 4.4. CARACTERIZACIÓN DE LA FUNCIONALIZACIÓN

- 4.4.1. Análisis FTIR y TGA
- 4.4.2. Análisis XPS
- 4.4.3. Conductividad iónica
- 4.4.4. Conclusiones de la funcionalización

### 4.5. CARACTERIZACIÓN DE LA ENCAPSULACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN ZEOLITA DE PORO GRANDE

- 4.5.1. Análisis FTIR
- 4.5.2. Análisis termogravimétrico
- 4.5.3. Conductividad
- 4.5.4. Conclusiones de la encapsulación de LIs en zeolitas

### 4.6. CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVACIÓN CATALÍTICA DE ZEOLITAS

- 4.6.1. Resultados de la funcionalización
- 4.6.2. Resultados de la activación catalítica de zeolitas
  - 4.6.2.1. Oxidación de monóxido de carbono
  - 4.6.2.2. Oxidación Metanol
  - 4.6.2.3. Cronoamperometría
- 4.6.1. Conclusiones de la activación catalítica de zeolitas

## 4. Caracterización de materiales inorgánicos

### 4.1. Caracterización de la síntesis

#### 4.1.1. Rendimientos de las síntesis

Los rendimientos de la síntesis de los cristales obtenidos se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17: Rendimientos de síntesis hidrotermal de materiales preparados

Material	Fuente de M*	Cantidad de gel (g)			Sólido seco obtenido (g)	Rend. <sup>1</sup> (%)	Rend. <sup>2</sup> (%)	Rend. <sup>3</sup> (%)
		Reactivos**	H <sub>2</sub> O	Total				
Na-ETS-10	TiCl <sub>3</sub>	23,54	17,26	40,80	5,22	73,06	72,28	22,18
Na/K-ETS-10	TiCl <sub>3</sub>	17,54	27,50	45,04	4,34	83,18	84,75	24,74
Na/K-ETS-10	Anatasa	26,77	23,22	49,99	1,97	-	-	7,36
Na-MOR	Láminas de Al	7,47	43,80	51,27	2,14	46,32	-	28,65
Na-Y	Isopropóxido de Al	22,07	27,93	50	0,28	-	-	1,27

\*M=Fuente de metal: titanio para titanosilicato y aluminio para aluminosilicato

\*\*Reactivos con agua incluida para los que están en disolución acuosa.

1 Calculado como la razón de silicio atómico del sólido cristalino y el silicio incorporado en el gel.

2 Calculado como la razón de titanio/aluminio atómico del sólido cristalino y el titanio/aluminio incorporado en el gel

3 Calculado como la razón de sólido seco obtenido tras lavado y secado de los cristales y la cantidad de reactivos\*\* utilizados para preparar el gel.

Los rendimientos obtenidos para la ETS-10 a partir de TiCl<sub>3</sub> son elevados y bastante superiores al rendimiento obtenido en la síntesis con anatasa. Esto puede deberse a la dificultad de disolución de la anatasa que como etapa limitante que es, hace que el rendimiento de la síntesis sea bajo.

El rendimiento de la síntesis de la mordenita también es elevado. Sin embargo, en la síntesis de Na-Y, son muy pocos los cristales obtenidos. Esto es debido a que la síntesis de esta zeolita es muy sensible al tiempo. Esta reacción no se puede alargar ya que existe el riesgo de obtener otra fase y contaminar la zeolita deseada. Por ello se corta la síntesis según aparece el color ligeramente blanquecino.

#### 4.1.2. Análisis XRD

Los análisis de difracción de rayos X de los materiales microporosos obtenidos por síntesis hidrotermal coinciden de forma satisfactoria con los patrones correspondientes registrados en datos de IZA [196] o publicados en la literatura.

Los análisis de XRD indican que tanto Na/K-ETS-10 como Na-ETS-10 fueron sintetizados con éxito ya que se ajustan al patrón obtenido de la bibliografía [374].

Por otro lado, el análisis de XRD muestra que la síntesis de ETS-10 con anatasa como precursor de titanio produce cristales de ETS-10 porque todo el espectro coincide con el patrón, excepto un pequeño pico señalado con un (\*) que es debido a impurezas de anatasa residual en los cristales [308, 375]. Esto puede ser debido, de nuevo, a que la etapa limitante en esta síntesis es la propia disolución del TiO<sub>2</sub>.

El pico mayor ampliación de mordenita sintética (Fig. 101.B) se debe a la presencia de cristales pequeños. Por otra parte, una orientación cristalográfica preferencial (CPO) inducida por la siembra se puede observar claramente al comparar las intensidades de difracción de una selección de planos cristalográficos, en el caso de la mordenita son considerados [376], [020] y [200] a las  $2\theta = 8,7$  y  $9,8$ , respectivamente. El  $CPO_{020/200}$  indica una dirección preferencial "b" con respecto a "a" para la mordenita sintética.

El análisis de XRD de la zeolita Na-Y respecto al patrón obtenido de la IZA muestra que esta síntesis se ha llevado a cabo de forma satisfactoria ya que todos los picos coinciden (Fig. 101.C).

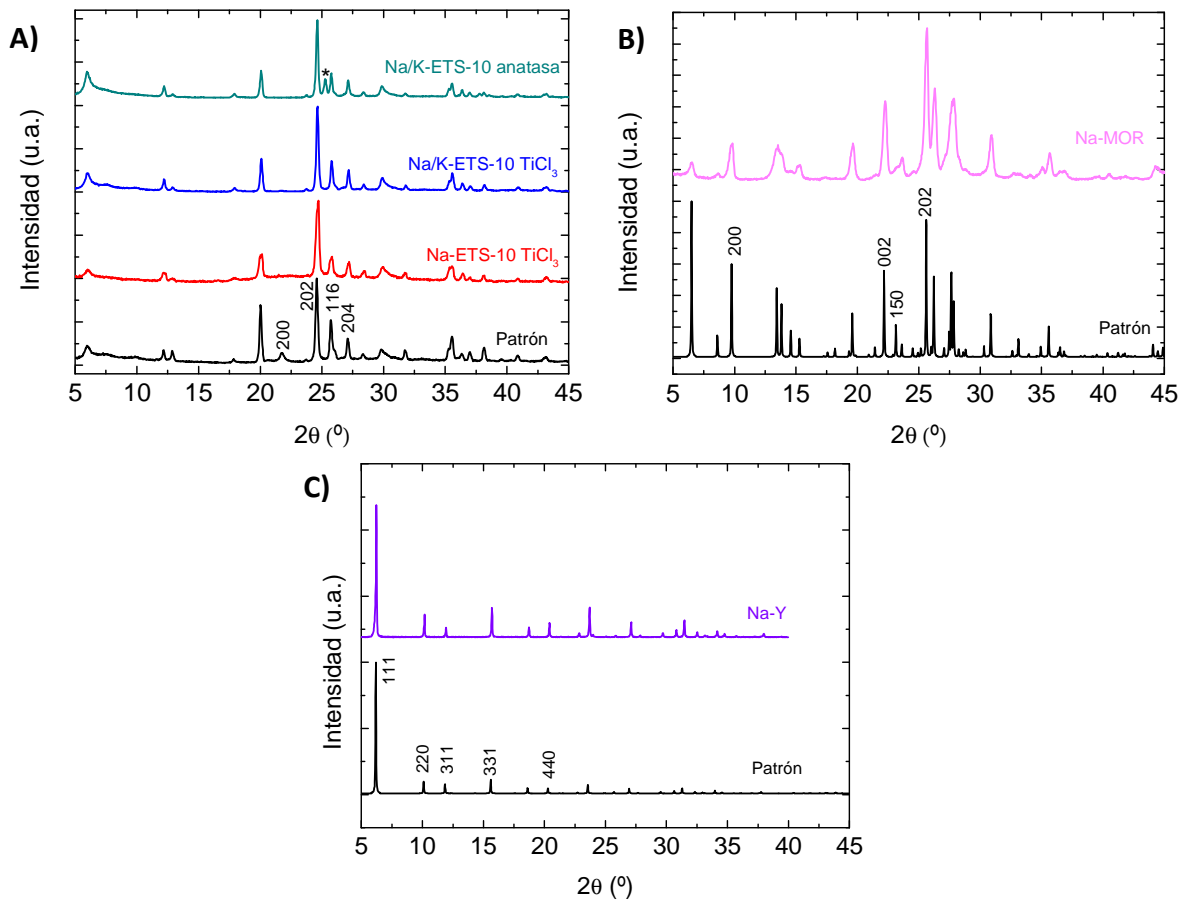


Fig. 101: XRD de los materiales sintetizados y su patrón correspondiente. A) ETS-10 (Patrón de la referencia [377]), (\*) impureza de anatasa; B) Na-MOR (Patrón IZA) [378]; C) Na-Y (Patrón IZA)

### 4.1.3. Análisis FTIR

Las bandas características de los titanosilicatos en el espectro de infrarrojo se encuentran entre  $600$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  [379] como muestra la Tabla 64 de los anexos. En la Fig. 102.A se observan claramente las bandas de tensión de los enlaces Si-O tanto en Na/K-ETS-10 como en Na-ETS-10. Para esta última muestra la correspondiente banda de tensión Ti-O, se encuentra un poco desplazada hacia la derecha y con menor intensidad debido a que en esta muestra solo hay catión de compensación sodio [379], lo que hace que la longitud de onda de la vibración de este enlace se desplace ligeramente.

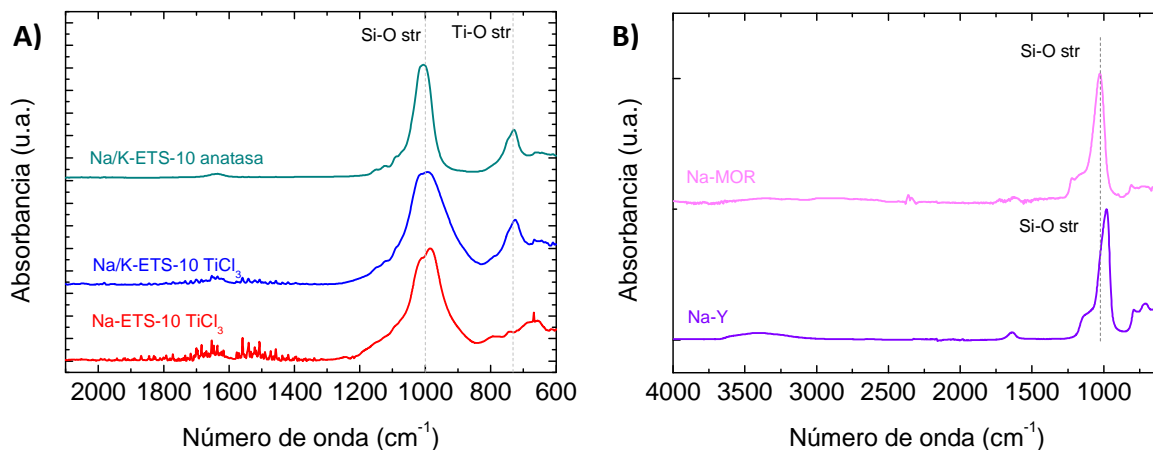


Fig. 102: Espectro de FTIR de los materiales orgánicos. A) ETS-10; B) Na-MOR y Na-Y

La Fig. 102.B muestra los espectros de FTIR de las zeolitas Na-MOR y Na-Y, donde al igual que en los espectros de los titanosilicatos se observa una banda característica en torno a 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace Si-O. El resto de las bandas típicas de estas zeolitas se muestran en la Tabla 64 de los anexos.

#### 4.1.4. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los sólidos se ha llevado a cabo para determinar la cantidad de agua adsorbida en condiciones saturación de agua a temperatura ambiente (ver la Fig. 103). La Tabla 18 resume los resultados termogravimétricos, las pérdidas de peso acumuladas hasta 200  $^{\circ}\text{C}$  ( $-\Delta W_{\text{TGA}200^{\circ}\text{C}}$ ) y 600  $^{\circ}\text{C}$  ( $-\Delta W_{\text{TGA}600^{\circ}\text{C}}$ ), respectivamente, para todas las muestras estudiadas.

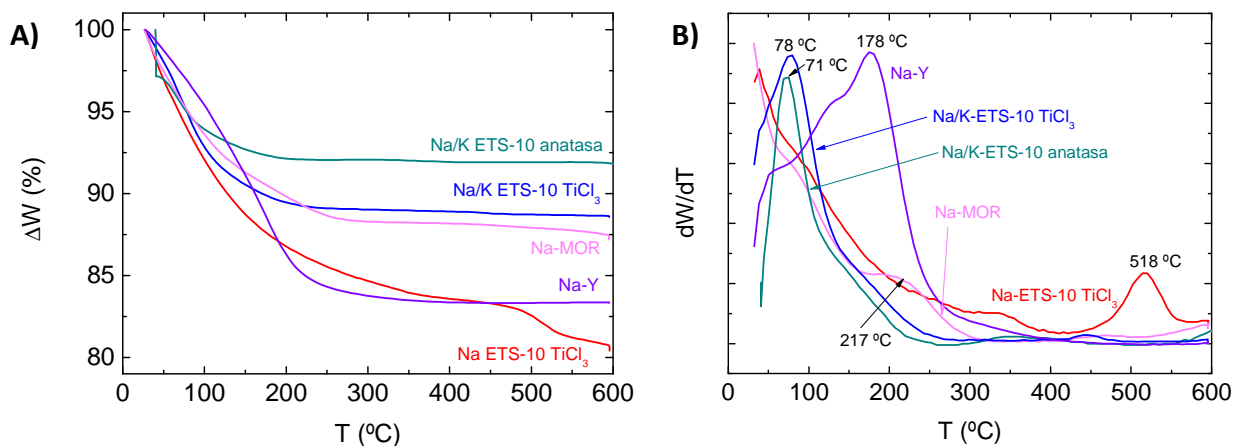


Fig. 103: Análisis termogravimétrico de los cristales sintetizados saturados en agua ( $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , flujo de  $\text{N}_2$  seco): A) Pérdida de masa normalizada y B) Diferencial

Se puede observar que la forma Na-ETS-10 pierde más rápidamente el agua externa e interna de los cristales, cuyo evento surge a 518  $^{\circ}\text{C}$ . Además, los cristales de Na-ETS-10 tienen más agua adsorbida que los cristales de ETS-10 con cationes mixtos antes de 200 y 600  $^{\circ}\text{C}$  como resume la Tabla 18. Esto se debe a que en la forma K/Na-ETS-10 coexisten dos tipos de cationes de compensación (K y Na) en los sitios de intercambio del titanosilicato. El catión potasio al ser más grande puede bloquear el paso e impedir la solvatación de estos cationes, por lo que no son capaces de retener tanta agua como los cationes sodio. Estos, al ser más fácilmente solvatados

por el agua adsorbida la retienen en más cantidad y por más tiempo al aumentar la temperatura [380].

Para las zeolitas Na-MOR y Na-Y, se observa que la hidrofiliidad de NaY es la mayor de las estudiadas hasta 200 °C, superando incluso a las ETS-10 mixtas. Esto se debe a que la hidrofiliidad de las zeolitas se debe a su estructura y a su relación Si/Al, siendo esta relación mayor para la Na-Y.

**Tabla 18: Resumen del análisis termogravimétrico de las muestras sintetizadas**

Muestra	Na/K-ETS-10 TiCl <sub>3</sub>	Na/K-ETS-10 anatasa	Na-ETS-10 TiCl <sub>3</sub>	Na-MOR	Na-Y
-ΔW <sub>TGA200°C</sub> (%)	10,6	7,9	13,3	10,1	13,8
-ΔW <sub>TGA600°C</sub> (%)	11,3	8,1	19,2	12,6	16,7

#### 4.1.5. Adsorción de nitrógeno

Al llevar a cabo las isothermas de adsorción de nitrógeno para los cristales de ETS-10 se obtienen los datos de área y volumen que se muestran en la Tabla 19. Para ello, se utilizaron los métodos de cálculo t-plot y D.A. según la bibliografía [381].

La Tabla 19 muestra que la forma K/Na-ETS-10 tiene mayor área porosa y volumen microporoso que la forma sódica. Esto parece contradictorio con los datos del análisis termogravimétrico discutido anteriormente, ya que al tener una mayor área de poro es posible adsorber más agua, pero al tener cationes más volúminosos como lo es el potasio puede bloquear esta adsorción de agua.

El área BET más elevada de los materiales sintetizados corresponde con la zeolita NaY. Cabría esperar que la zeolita más conductora fuese esta, debido a que es capaz de retener más agua en su estructura porosas, comprobado además por el análisis termogravimétrico.

**Tabla 19: Características fisicoquímicas de las muestras sintetizadas**

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Volumen Microporo <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Área microporo <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro <sup>b</sup> (Å)
Na/K-ETS-10 TiCl <sub>3</sub>	380,2	0,0895	348,8	5,6
Na/K-ETS-10 anatasa	223,0	0,0953	204,4	-
Na-ETS-10 TiCl <sub>3</sub>	150,4	0,0604	132,9	10,4
Na-MOR	207,7	0,1452	191,2	10,5
Na-Y	603,0	0,2166	545,0	13,1

<sup>a</sup> Método t-plot ; <sup>b</sup> Método DA

#### 4.1.6. Análisis SEM y SEM-EDX

En las imágenes de Na-ETS-10 se observan algunas impurezas (aún después de varios lavados en la centrifuga) en la superficie de los cristales, aunque no se logran identificar en el análisis de difracción de rayos X analizados en el apartado 4.1.2.

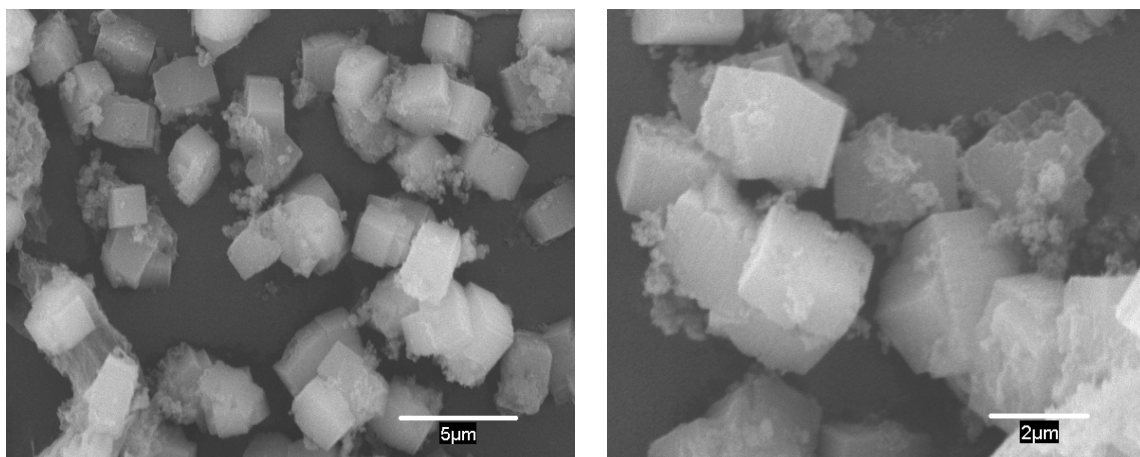


Fig. 104: Fotografía SEM de cristales de Na ETS-10: típica forma cuasi-cúbica

Las imágenes de SEM para los cristales de Na/K-ETS-10 con fuente de titanio de  $TiCl_3$  muestran la morfología esperada: formas cuasi-cúbicas. Los cristales tienen un tamaño entre 1 y 3 micras para ambas formas de ETS-10 (ver Fig. 104 y Fig. 105).

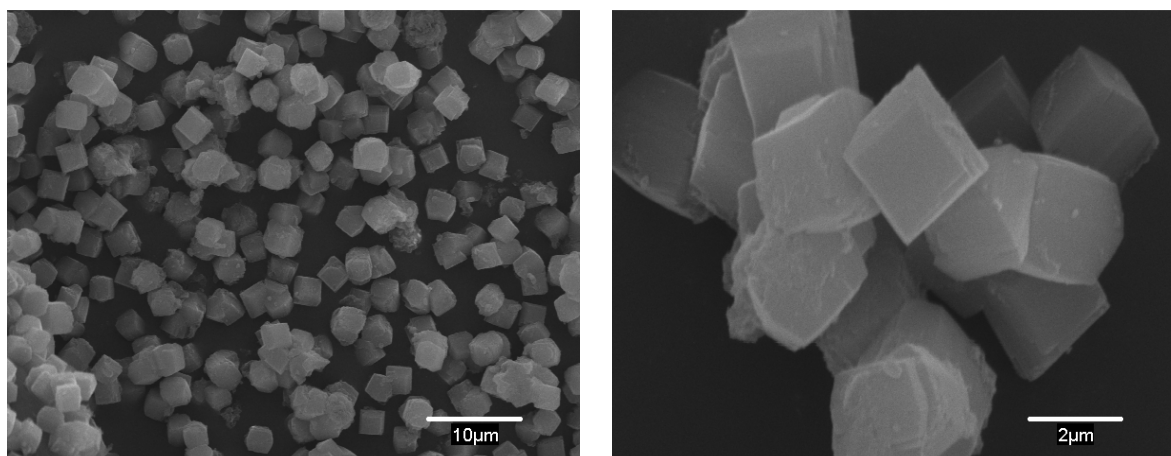


Fig. 105: Fotografía SEM de cristales de Na/K ETS-10: típica forma cuasi-cúbica

Las imágenes SEM (Fig. 106) de la EST-10 sintetizada a partir de anatasa muestran que a partir de esta síntesis se obtienen cristales más pequeños, en torno a 500 nm.

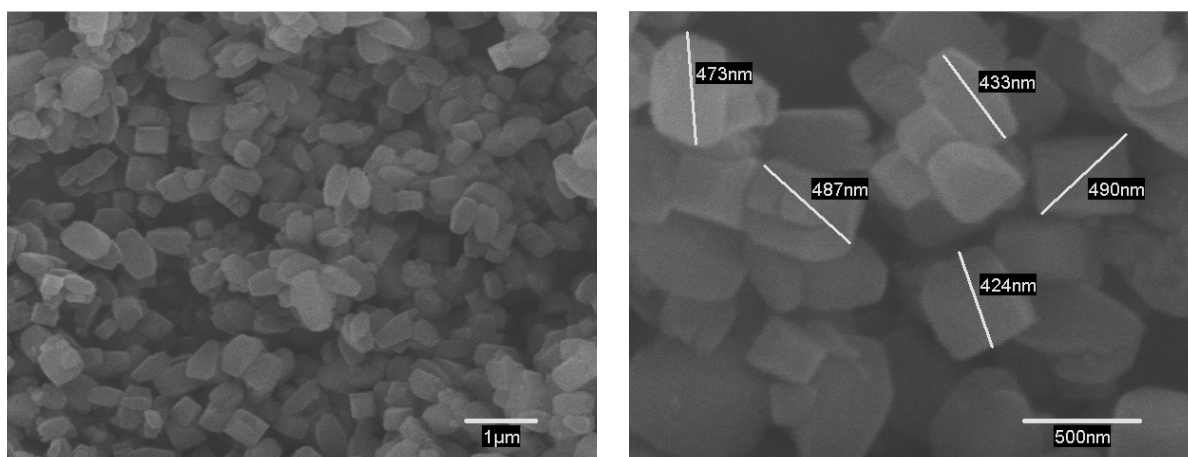


Fig. 106: Fotografía SEM de cristales de Na/K ETS-10 a partir de anatasa

La Fig. 107 muestra los cristales obtenidos de Na-MOR, los cuales tienen un tamaño de 900 nm.

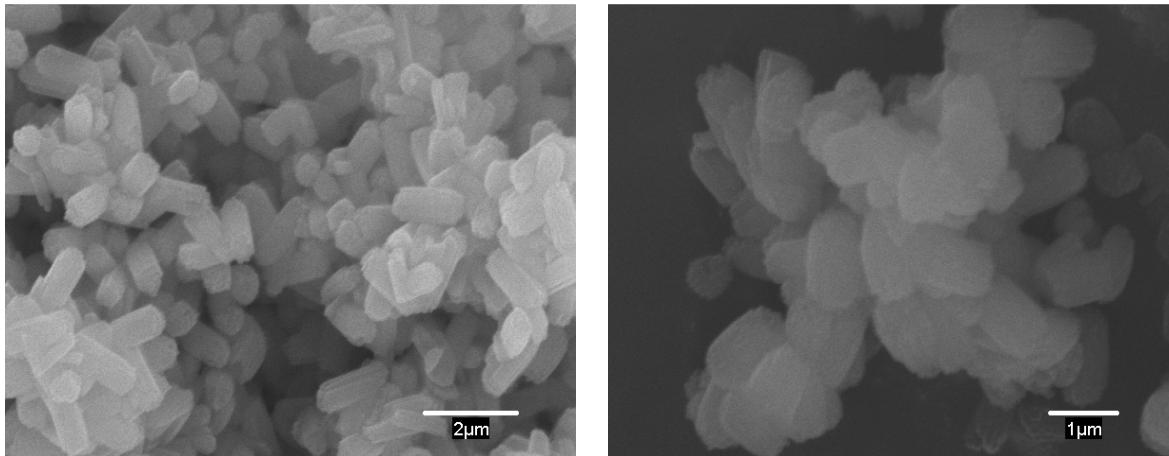


Fig. 107: Fotografía SEM de cristales de Na-MOR

En la Fig. 108 se muestran las imágenes SEM de la muestra de Na-Y preparada donde se observa que el tamaño de los cristales es en torno a 100 nm.

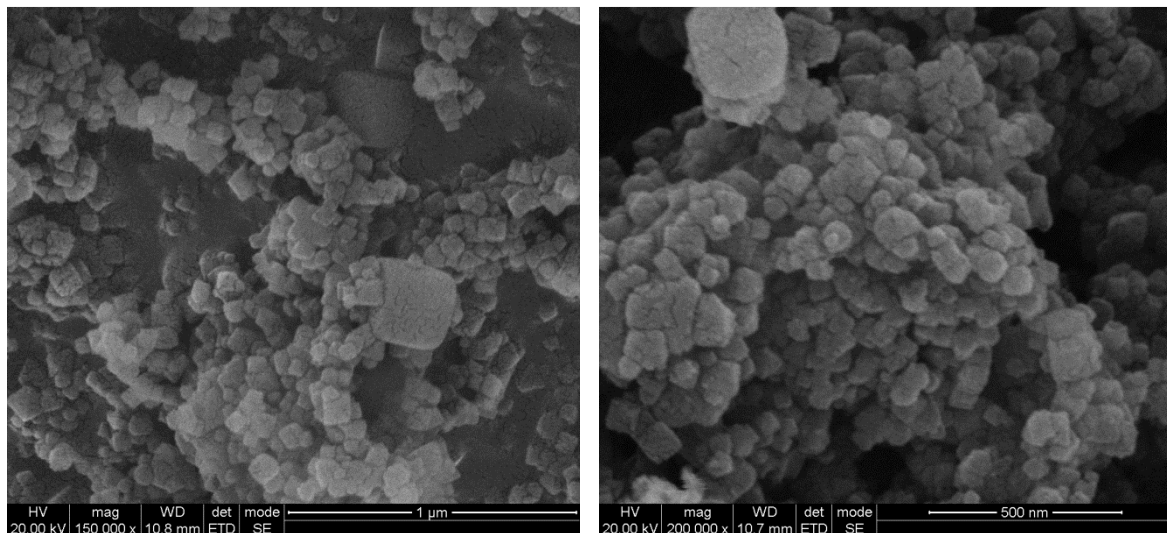


Fig. 108: Fotografías SEM de los cristales de Na-Y

Con el análisis de SEM-EDX se ha determinado la composición elemental de los cristales sintetizados, y a partir de ello se puede determinar las relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{MO}$  ( $\text{MO} = \text{TiO}_2$  para titanosilicatos y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para zeolitas),  $\text{Na}_2\text{O}/\text{MO}$  y  $\text{K}_2\text{O}/\text{MO}$  que se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20: Composición atómica de los cristales sintetizados por análisis de SEM-EDX

Material	$\text{SiO}_2/\text{MO}^*$		$\text{Na}_2\text{O}/\text{MO}^*$		$\text{K}_2\text{O}/\text{MO}^*$	
	real	nominal	real	nominal	real	nominal
Na-ETS-10	5,94	5,88	1,04	1,00	0,00	0,00
Na/K-ETS-10	5,40	5,5	0,79	0,80	0,21	0,20
Na/K-ETS-10 anatasa	4,76	5,5	0,75	0,80	0,22	0,20
Na-MOR	11,43	13,00	2,24	1,00	0,00	0,00

\* $\text{MO} = \text{TiO}_2$  para titanosilicatos y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para zeolitas

La relación de óxidos de silicio y titanio es un poco menor en la síntesis con anatasa, por lo que se esperaría que ésta tenga un ligero aumento en la conductividad iónica al tener mayor número de vacantes de carga.

#### 4.1.7. Conductividad protónica

Existen dos posibles mecanismos de conducción de protones en zeolitas: el tipo vehículo y el mecanismo de Grotthuss. En el primero, el protón es transferido por un vehículo o transportista, principalmente por moléculas de agua, en forma de cationes hidronio. En el segundo, los cationes permanecen fijos y el protón es transferido a través de un salto con una recomposición estructural. Ambos mecanismos son promovidos por la presencia de agua fisisorbida. Las zeolitas hidrofílicas, caracterizadas por una relación Si/Al bajas, presentan una mayor cantidad de cationes de compensación, y el grado de solvatación es superior. Este hecho conduce a una mayor concentración de sitios aceptores ( $\delta^-$ ) para facilitar la movilidad de protones. En presencia de moléculas de agua, las interacciones moleculares se favorecen por medio de enlaces de hidrógeno o enlaces electrostáticos entre los aceptores de protones ( $\delta^-$ ) generados en la columna vertebral aniónica de la zeolita, es decir, en los oxígenos libres y los donantes de protones ( $\delta^+$ ) generados como consecuencia de la solvatación de intercambio catiónico. Por otra parte, las moléculas de agua son capaces de actuar como donantes y aceptores de protones actuando como moléculas ácido-base de Lewis [45], [51]. En este contexto, la mejora de la conductividad en condiciones saturadas en comparación con atmósfera seca, puede ser fácilmente comprendida.

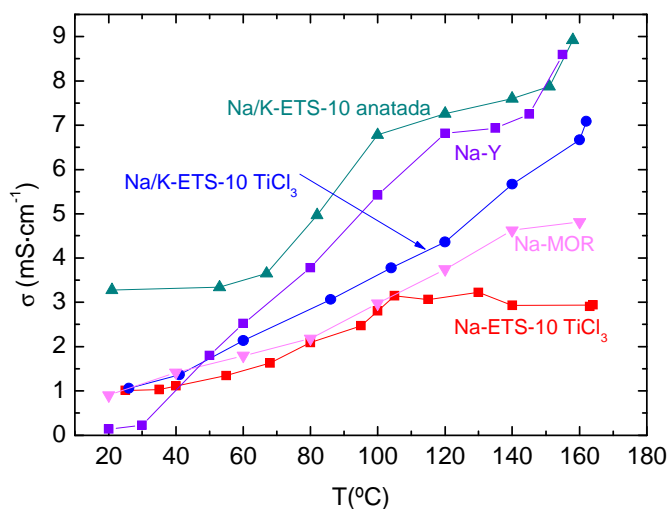


Fig. 109: Conductividad de los cristales sintetizados en función de la temperatura en condiciones de saturación

Los resultados de conductividad protónica en condiciones de saturación de agua se muestran en la Fig. 109. Los cristales de K/Na-ETS-10 resultaron tener mayor conductividad iónica que los de Na-ETS-10. Con la caracterización que se muestra en los apartados anteriores es de esperar mayor conductividad para la forma de ETS-10 sódica, ya que tiene mayor cantidad de agua adsorbida. Pero a diferencia de estos resultados las formas mixtas son más conductoras. Parece ser que la combinación de cationes favorece la proximidad de los sitios de intercambio y por tanto la proximidad de los sitios por donde puede saltar el protón hace que sean menos energéticos, además de los caminos generados por el agua mediante el mecanismo de vehículo. Por otro lado, los análisis de BET muestran que la forma mixta tiene mayor área porosa, de tal



forma que se facilita el paso de los protones. Además, la forma mixta tiene también una menor relación de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , por lo tanto, hay más oxígenos cargados negativamente debido al titanio, que promueven el mecanismo de salto durante la conductividad protónica [382]. La muestra más conductora es la obtenida a partir de anatasa, en todo el rango de temperaturas estudiado.

En el caso de las zeolitas, el comportamiento es diferente. La zeolita Na-Y que es la más hidrofílica es la que presenta mayor conductividad que la Na-MOR. A pesar de ello, la zeolita Na-Y en el ranking general de conductividad ocupa el segundo lugar. Por tanto, se podría decir que en el mecanismo de salto no sólo importa el área microporosa y la cantidad de agua adsorbida, sino también la distancia entre los sitios de salto que parecen ser los que marcan la velocidad de transferencia de protones en estos materiales.

#### **4.1.8. Conclusiones de las síntesis**

---

Las principales conclusiones que se pueden extraer de las síntesis llevadas a cabo son:

- Las síntesis de la ETS-10 sódica y sódica-potásica han sido llevadas a cabo con éxito, obteniendo diferentes tamaños de cristal, de 3  $\mu\text{m}$  y 500 nm. Tanto la zeolita Na-MOR como Na-Y también fueron sintetizadas de forma correcta obteniendo tamaños de cristal de 900 y 100 nm, respectivamente.
- Según los resultados de TGA, el material más hidrofílico es la zeolita Y, además de presentar el mayor valor de área BET, lo que le dota de buenas propiedades conductoras, siendo el segundo material más conductor.
- El material inorgánico microporoso con mejor comportamiento en conducción en condiciones de saturación, es la de ETS-10 mixta obtenida a partir de anatasa. Estas formas mixtas favorecen el transporte protónico por la movilidad de sus cationes. Además su relación Si/Ti es la menor de todas las síntesis de ETS-10 realizadas.

#### **4.2. Caracterización de los intercambios del catión de compensación**

---

Las zeolitas presentan la capacidad de intercambio iónico. Esta característica le permite insertar en su microporosidad cualquier elemento químico cuyas dimensiones puedan ser albergadas en su red porosa. El intercambio iónico permite modificar sus propiedades como hidrofiliidad, capacidad de adsorción o incluso su conductividad.

En esta sección se van a mostrar los resultados obtenidos de la caracterización de los intercambios llevados a cabo sobre la zeolita  $\text{NH}_4$ -BEA y la zeolita Na-MOR comerciales (ver características en la sección 2.1). Se ha realizado análisis de ATR-FTIR, para identificar posibles cambios en los enlaces de la estructura zeolítica, análisis termogravimétricos, para conocer como afecta el cambio del catión de compensación a la hidrofiliidad, fisiorción de  $\text{N}_2$ , para averiguar el área microporosa de las muestras modificadas, en algún caso se ha hecho análisis de ICP, para saber la composición y, por último, se midió la conductividad protónica de cada muestra preparada.

#### 4.2.1. Intercambios en zeolita BEA

La técnica de ATR-FTIR va mostrar los cambios de energía de los enlaces característicos de la zeolita. En realidad, en la zeolita BEA intercambiada se tendrá la presencia de dos cationes, el inicial ( $\text{NH}_4^+$ ) y el catión intercambiado ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ).

En las distintas bandas de la Fig. 110 se pueden apreciar ligeras variaciones entre los intercambios realizados [383]. La banda 3.700-3.200 es característica de los grupos  $-\text{OH}$  (st) (banda Al-OH:  $3.650\text{ cm}^{-1}$ ), la intensidad ligeramente mayor de las muestras intercambiadas con Na y Co en esta banda puede ser debida al solapamiento con la banda correspondiente al agua retenida [384]. La banda 2.400-2.300 presente en la zeolita H-BEA puede deberse al enlace formado por el grupo ácido con la estructura zeolítica ( $2.325\text{ cm}^{-1}$  (st)). Las trazas de agua presentes en la zeolita pueden dar lugar a dos bandas en las proximidades de  $3700$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$  (st) así como otra banda adicional sobre  $1.600\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ). Por otro lado, la banda correspondiente a las vibraciones del enlace N-H ( $\delta$ ) característico del catión  $\text{NH}_4^+$  es aproximadamente a  $1.445\text{ cm}^{-1}$ , la presenta la zeolita  $\text{NH}_4$ -BEA.

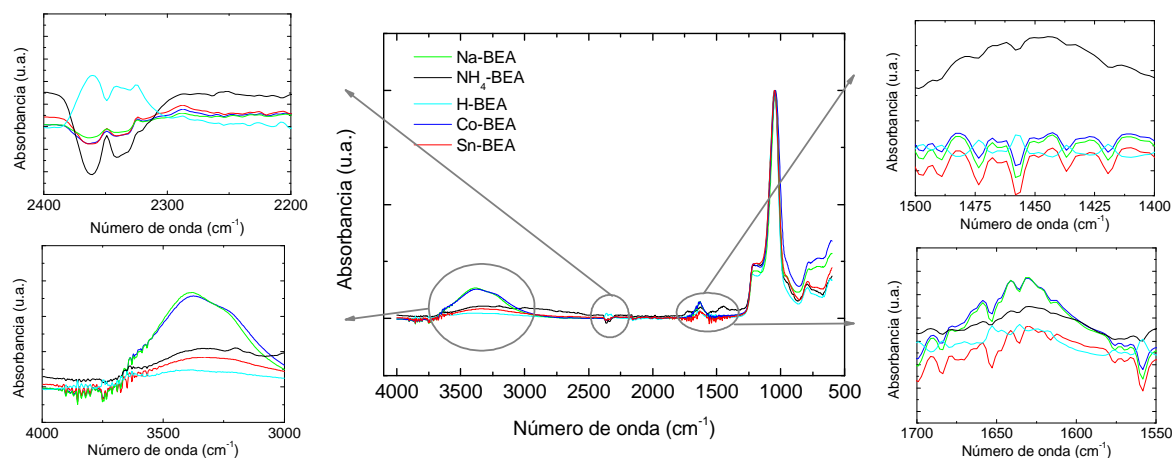


Fig. 110: FTIR de la zeolita BEA intercambiada.

El análisis termogravimétrico permitirá conocer la cantidad de agua retenida en cada muestra. Para ello se calculó el porcentaje de la pérdida de masa a baja temperatura hasta  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . En la Fig. 111 se representan los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico.

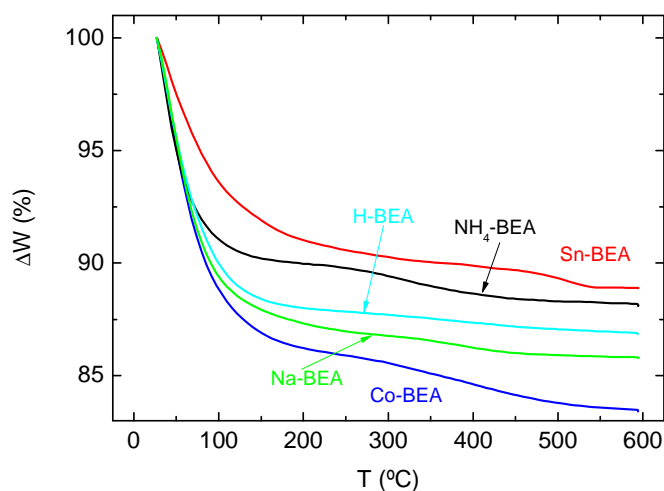


Fig. 111: TGA de la zeolita BEA con los distintos cationes de compensación

En la Tabla 21 muestra el porcentaje de la pérdida en masa del agua fisisorbida en la estructura zeolítica con respecto a la masa total de la muestra.

**Tabla 21: Porcentaje de pérdida de masa a 200 °C y 600 °C de las muestras de BEA intercambiadas**

<b>Muestra</b>	<b><math>-\Delta W_{TGA200\text{ }^{\circ}\text{C}}</math> (%)</b>	<b><math>-\Delta W_{TGA600\text{ }^{\circ}\text{C}}</math> (%)</b>
NH <sub>4</sub> -BEA	8,9	11,8
H-BEA	9,9	13,1
Na-BEA	10,5	14,2
Co-BEA	11,0	16,6
Sn-BEA	6,3	11,1

Los intercambios catiónicos de sodio y cobalto retuvieron más cantidad de agua en su estructura, mientras que el intercambio de estaño fue el que menos cantidad adsorbe. La presencia del agua en la zeolita BEA de intercambio catiónico de sodio puede favorecer la conductividad de protones debido a la solvatación que realiza sobre dicho catión, además dicha presencia explicaría las bandas de 3.700-3.200 cm<sup>-1</sup> observadas en los espectros de FTIR.

A partir de la isoterma tipo I de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> se calculó la superficie específica BET, para ello las condiciones de desgasificación fueron a 250 °C durante 4 horas y con flujo de gas inerte (N<sub>2</sub>) para las muestras de zeolita BEA.

**Tabla 22: Resultados de adsorción de N<sub>2</sub> para las muestras de BEA intercambiadas**

<b>Muestra</b>	<b>Superficie BET (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>
NH <sub>4</sub> -BEA	618
H-BEA	450
Na-BEA	529
Co-BEA	354
Sn-BEA	225

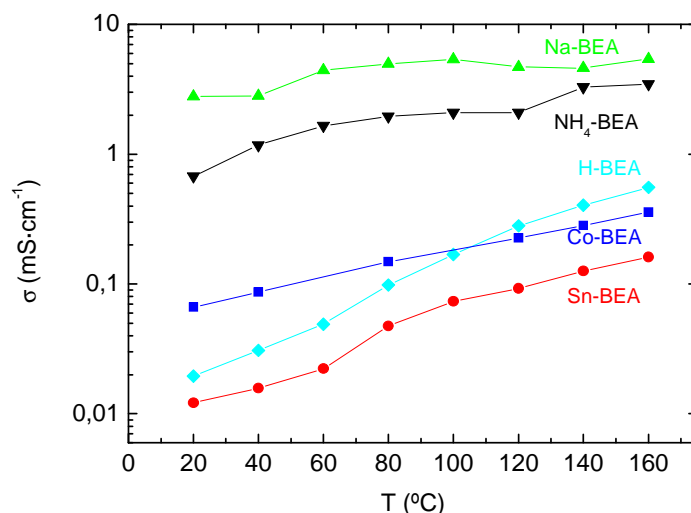
En la Tabla 22 muestra de forma cuantitativa, que la zeolita BEA comercial (NH<sub>4</sub>-BEA) posee mayor superficie específica con lo cual será el candidato más favorable para realizar la encapsulación de líquidos iónicos. El tamaño del catión de compensación influye en el tamaño de la cavidad de la zeolita y por tanto en la superficie BET. El NH<sub>4</sub> es uno de los cationes con mayor diámetro, lo cual conllevaría en principio una superficie específica menor que el resto. Esto no ocurre debido a que el resto de las muestras han sido sometidas a una calcinación (~500 °C) previa al intercambio para pasar a la forma ácida. Por otro lado, la baja superficie BET en la Co-BEA y Sn-BEA se puede deber a que al ser divalentes ocupa dos posiciones obstruyendo el acceso. Hay que destacar que no se realiza una calcinación posterior al intercambio pero a pesar del lavado hasta pH 9 pueden existir restos del precursor bloqueando las cavidades.

El análisis de composición química por ICP ayuda a comprobar la presencia de los cationes teóricamente intercambiados. A través de esta técnica no se puede detectar ni el intercambio ácido ni el amónico ya que no son elementos metálicos, por lo que sólo han sido caracterizadas las zeolitas intercambiadas con sodio, cobalto y estaño. La concentración inicial de la disolución analizada fue de 20 mg<sub>zeo</sub>·L<sup>-1</sup>. La digestión de la muestra fue realizada en agua regia a 200 °C durante 30 minutos en microondas.

**Tabla 23: Relaciones molares obtenidas mediante ICP de las muestras de BEA intercambiada**

Muestra	Relación molar			
	Si/Al	Na/Al	Co/Al	Sn/Al
Na-BEA	0,48	0,67	-	-
Co-BEA	0,38	0,17	0,87	-
Sn-BEA	0,55	0,17	-	1,01

A partir de los datos de la tabla anterior se han calculado los porcentajes de intercambio para cada catión de compensación. En el caso de la Na-BEA se calcularía teniendo en cuenta que la relación molar Na/Al tendría que ser 1. De este modo se obtiene un porcentaje de intercambio del 67 % del  $H^+$  por  $Na^+$ . Los porcentajes de intercambio de  $Co^{2+}$  y  $Sn^{2+}$  se calcularon sabiendo que la relación teórica de Co/Al y de Sn/Al es 0,5. La cantidad de cobalto y de estaño analizadas por ICP son superiores a lo esperado, lo que indica que parte de este metal no se ha intercambiado y está adherido por la superficie externa.

**Fig. 112: Conductividad de las muestras de BEA en función de la temperatura bajo condiciones de saturación.**

La conductividad de las muestras de zeolita BEA en atmósfera saturada de humedad se muestra en la Fig. 112.

En trabajos anteriores [28],[385], se ha visto que la zeolita a temperaturas bajas (inferior a 150 °C) tiene mayores conductividades en atmósferas 100 % húmedas, ya que el agua solvata al catión de compensación de la zeolita facilitando así el paso de protones

En la gráfica de la Fig. 112 se observa que la zeolita BEA con un 67 % de intercambio de  $H^+$  por  $Na^+$  presenta los valores más altos de conductividad, seguido por la zeolita de catión de compensación  $NH_4^+$ . El catión  $Na^+$  posee un radio de solvatación pequeño lo cual permite el paso de protones a los lugares de deficiencia electrónica. Por otro lado, el catión  $H^+$  en zeolitas ricas en Al (baja relación Si/Al) forma grupos hidronio en lugar de iones móviles que favorecen la conductividad protónica. Sin embargo en este último caso, la movilidad está impedida por la alta tendencia a la formación de puentes de hidrógeno que dificulta el transporte protónico. El catión  $NH_4^+$  presenta una de las mejores conductividades, ya que a temperaturas por encima de 100 °C donde el agua se evapora, el  $NH_3$  actúa como vehículo para el transporte de protones en la forma  $NH_4^+$ .

### 4.2.2. Intercambios en zeolita Na-MOR

De acuerdo con los espectros de infrarrojo obtenidos después de los procesos de intercambio catiónico, se puede concluir que todos los materiales estudiados son capaces de soportar las condiciones experimentales empleadas para tales fines (ver Fig. 113). Por otro lado, la aparición de enlaces atómicos específicos correspondientes a los cationes intercambiados no se aprecian en la región 800-900  $\text{cm}^{-1}$ , debido a la superposición de la señal Si-OH (véase la Tabla 64). Sin embargo, si que se puede apreciar en la banda de 1.450  $\text{cm}^{-1}$  un pico en el espectro de la zeolita  $\text{NH}_4$ -MOR, perteneciente a los enlaces N-H presentes en la muestra.

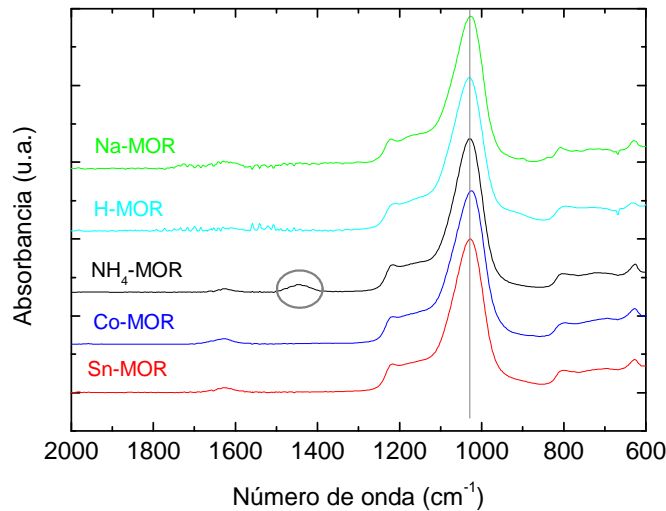


Fig. 113: Espectro de ATR-FTIR de la mordenita intercambiada

Las muestras de mordenita ácida y de estaño muestran la pérdida de masa más alta y más baja en el rango de baja temperatura asociada a las impurezas adsorbidas (principalmente agua). Para el resto de mordenitas intercambiadas las variaciones no son importantes. Por otra parte, la menor pérdida de agua total es en la muestra Sn-MOR (aproximadamente 9%) que a su vez es la que presenta los valores de conductividad menores (0,04  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 40 °C). En el extremo opuesto se encuentra la Na-MOR con una adsorción de agua intermedia.

Tabla 24: Porcentaje de pérdida de masa a 200 °C y 600 °C de las mordenitas intercambiadas

Muestra	$-\Delta W_{\text{TGA}200^\circ\text{C}}$ (%)	$-\Delta W_{\text{TGA}600^\circ\text{C}}$ (%)
$\text{NH}_4$ -MOR	8,8	12,6
H-MOR	12,2	13,75
Na-MOR	10,2	12,5
Co-MOR	10,7	14,4
Sn-MOR	8,6	8,8

En la Tabla 25 se muestran los valores de área microporosa obtenida por la adsorción de  $\text{N}_2$ . El área BET mayor se obtiene para la zeolita H-MOR, obtenida de la calcinación de la forma amónica, lo que ha permitido liberar los poros de posibles impurezas de los ensayos. El intercambio de la zeolita sódica de partida por el intercambio de cobalto y estaño conlleva una reducción del área específica. Esta observación está relacionada con el tamaño de los cationes, así como su localización en las posiciones de intercambio más favorecidas y en menor medida

que con la presencia de restos orgánicos asociados a un lavado deficiente. El ejemplo más claro es la muestra intercambiada con estaño con  $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de área superficial externa.

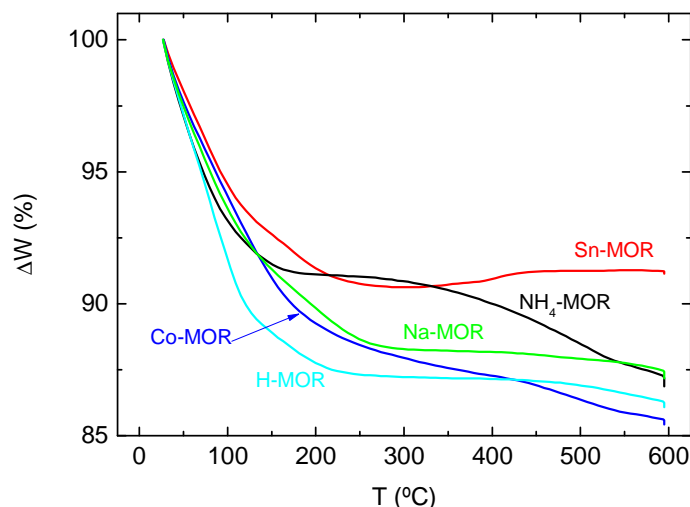


Fig. 114: Análisis termogravimétrico de la mordenita intercambiada

Tabla 25: Caracterización físico-química de los materiales microporosos de mordenita intercambiada

Muestra	Área BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Volumen de microporo <sup>a</sup> ( $\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área de microporo <sup>a</sup> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Diámetro de poro <sup>b</sup> (Å)
Na-MOR	244,8	0,1648	227,9	10,5
NH <sub>4</sub> -MOR	104,2	0,0344	73,9	5,8
H-MOR	547,6	0,1181	229,7	18,0
Co-MOR	201,9	0,1577	169,0	10,5
Sn-MOR	21,1	0,0013	N.A.	5,8

<sup>a</sup> t-plot method; <sup>b</sup> DA Method

Las relaciones molares (ver Tabla 26) entre los cationes de intercambio y el aluminio de la estructura se han calculado mediante los resultados de ICP. En este caso se observa que los porcentajes de intercambio son más bajos que los obtenidos en la zeolita BEA, siendo del 84 % para el cobalto y del 64 % para el estaño.

Tabla 26: Relaciones molares obtenidas mediante ICP de las muestras de mordenita intercambiada

Muestra	Relación molar			
	Si/Al	Na/Al	Co/Al	Sn/Al
Na-MOR	0,51	0,17	-	-
Co-MOR	0,60	0,52	0,42	-
Sn-MOR	0,28	0,50	-	0,32

Por último, en la Fig. 115 se muestran los resultados de conductividad protónica en condiciones de saturación de agua. Se puede observar que los mejores valores de conductividad son para la Na-MOR, debido a que el sodio es un catión muy pequeño que posee gran movilidad. La siguiente curva con mejores valores de conductividad es para la NH<sub>4</sub>-MOR debido a que el catión amonio es capaz de actuar como vehículo, dando movilidad a los protones. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos para los intercambios en la zeolita BEA.

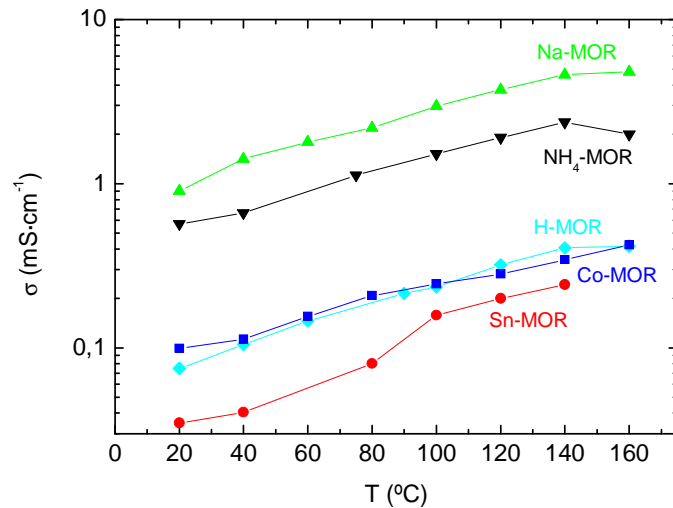


Fig. 115: Conductividad protónica de mordenita comercial sometida a diferentes intercambios a humedad relativa del 100 %

### 4.2.3. Comparación entre los intercambio de Na-MOR y NH<sub>4</sub>-BEA

Con la intención de comparar ambos sistemas se ha calculado la energía de activación (ver Tabla 27) de las conductividades obtenidas con cada uno de los intercambios para las dos zeolitas.

Tabla 27: Energías de activación de las muestras intercambiadas y tamaño del catión

Cation de compensación	Tamaño del catión (Å)	Ea (kJ·mol <sup>-1</sup> )	
		BEA	MOR
Na <sup>+</sup>	1,02	7,85	15,75
H <sup>+</sup>	1,65	29,43	16,49
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,46	14,09	14,11
Co <sup>2+</sup>	0,65	15,49	14,09
Sn <sup>2+</sup>	1,18	23,91	20,48

El catión sodio es el más pequeño de los estudiados (a excepción del Co<sup>2+</sup>) por lo que las atracciones electrostáticas con los sitios aniónicos de la zeolita deben ser las más fuertes. Pero el mayor poder de solvatación de los cationes de sodio sobre el resto es debido a su carga monovalente. Esto provoca que su movilidad y su conductividad sean más altas. Además, es de destacar la baja energía de activación que tiene la estructura Na-BEA de 7,85 kJ·mol<sup>-1</sup> y ligeramente superior en la Na-MOR que es de 15,75 kJ·mol<sup>-1</sup>. Estas diferencias en la energía de activación puede estar relacionadas con la densidad del entramado tetraédrico de la zeolita, y por lo tanto por los sitios de deficiencia electrónica en cada estructura zeolítica. La densidad estructural de la MOR es 17,2 T·1000Å<sup>3</sup> (tetraedros por unidad de volumen), mientras que de BEA es 15,3 T·1000Å<sup>3</sup> [196], lo que significa que la distancia entre las ofertas electrónicas es menor en la BEA, proporcionando una conductividad con menor energía de activación.

Los cationes amonio tienen un radio iónico de 1,46 Å, que es bastante grande, pero las muestras con iones amonio en su estructura muestran una alta conductividad. Esto es debido a que presentan otras vías de conducción. Los iones amonio pueden actuar como vehículos moleculares, igual que el agua, favoreciendo el mecanismo vehículo. En este caso, las energías

de activación de las dos zeolitas son similares, alrededor de  $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , porque el mecanismo de conducción predominante es el mecanismo de vehículo, en ambas estructuras.

El catión  $\text{H}^+$  parece ser el más adecuado para la conducción de ellos mismos, ya que es un protón como tal. Pero su radio iónico es grande y dificulta la conductividad a través de las cavidades de la zeolita además de su tendencia a formar puentes de hidrógeno. Esto se confirma por la energía de activación superior que presenta la muestra H-BEA de  $29,43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y algo menor para H-MOR de  $16,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Finalmente, los cationes divalentes muestran conductividades más bajas, particularmente para las muestras con estaño. Esto ya ha sido reportado por otros autores [386]. Los cationes divalentes requieren dos sitios electrónicos vacantes cerca que actúan como sitios de salto, que dificultan su movilidad. Esto es coherente con los valores más altos de energía de activación para cada zeolita intercambiada con estaño ( $20,48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Sn-MOR y  $23,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Sn-BEA). [380].

#### 4.2.4. Conclusiones de los intercambios catiónicos

---

Las principales conclusiones de los intercambios catiónicos son:

- Los intercambios de los cationes de compensación en las estructuras zeolíticas de  $\text{NH}_4$ -BEA y Na-MOR han sido llevadas a cabo de forma adecuada según la caracterización mostrada.
- Las muestras con cationes divalentes, a diferencia de lo esperado, dan valores de conductividad bajos, al igual que las muestras ácidas. Sin embargo, la conductividad en condiciones de saturación de agua es favorecida para los materiales con sodio en su estructura, debido a su mayor movilidad favorece el mecanismo de salto. Las formas amónicas también ofrecen buenos resultados en conductividad debido a que a altas temperaturas se promueve el mecanismo vehículo de conducción protónica.

### 4.3. Caracterización de los enriquecimientos de Ti y Al

---

Las muestras enriquecidas con titanio para la Na/K-ETS-10 y con aluminio para la Na-MOR fueron caracterizadas mediante SEM-EDX, para ver la morfología y la composición, por difracción de rayos X para comprobar la estructura. Se evaluó la conductividad, con el objeto de comprobar el posible aumento de la misma.

#### 4.3.1. Enriquecimiento de titanio en ETS-10

---

Según el análisis SEM-EDX, la muestra sintética de Na/K-ETS-10 sometida a los procesos de enriquecimiento de titanio presenta una relación de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 5,63$ . Como se muestra en la Fig. 116, después del enriquecimiento, la morfología de cristal no se ve modificada en el método 2, sin embargo, el método 1 de enriquecimiento en solución produce la precipitación de impurezas de titanio, las cuales se observan claramente en las imágenes SEM con formas menos definidas y de menor tamaño (ver Fig. 117.A).



El espectro de difracción de rayos X de la muestra tratada con el método 1 incluye nuevas direcciones características que en la Fig. 117.A son señaladas mediante un (\*); mientras que el espectro de la muestra tratada con el método 2 es semejante al patrón. Este comportamiento se debe a la baja solubilidad del metatitanato sódico en agua a 90 °C durante el tratamiento con el método 1 (a 20 °C esta sal es completamente insoluble en agua). Posiblemente, la alta alcalinidad de la disolución (pH = 13) sólo disuelve silicio de la estructura y el enriquecimiento en titanio observado en SEM-EDX se debe a la coexistencia de óxidos de titanio segregados que han precipitado sobre los cristales preexistentes. La relación  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  observada en cristales sometidos al método 1 es de 3,85. Con el método 2 se alcanza una relación  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 4,17$ , en cristales bien definidos.

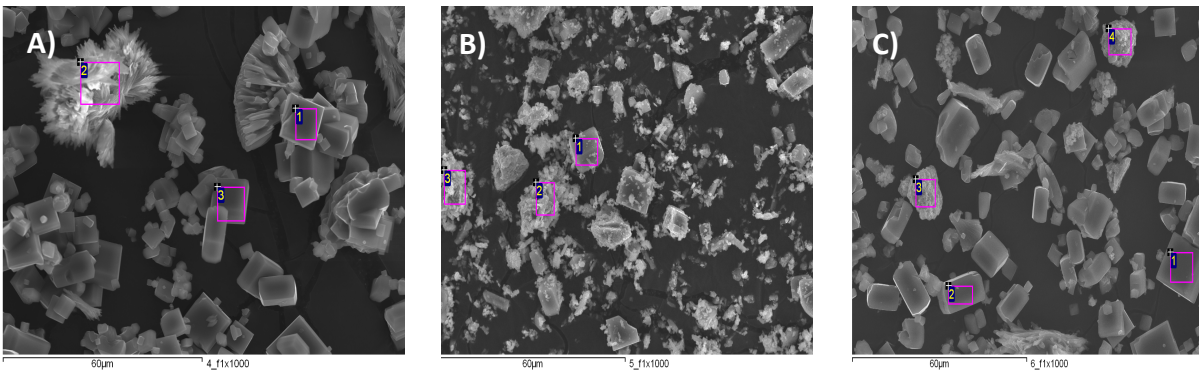


Fig. 116: Análisis SEM-EDX de las muestras de K/Na-ETS-10: A) Original, B) Método 1, C) Método 2

Puesto que el método 2 es el único llevado a cabo con éxito, a la muestra tratada con este método se le midió la conductividad iónica, por espectrometría de impedancia compleja. Como muestra la Fig. 117.B, el tratamiento de enriquecimiento ha mejorado la conductividad de los cristales de 1 a 5,5  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 25 °C y de 4 a 9,5  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 120 °C.

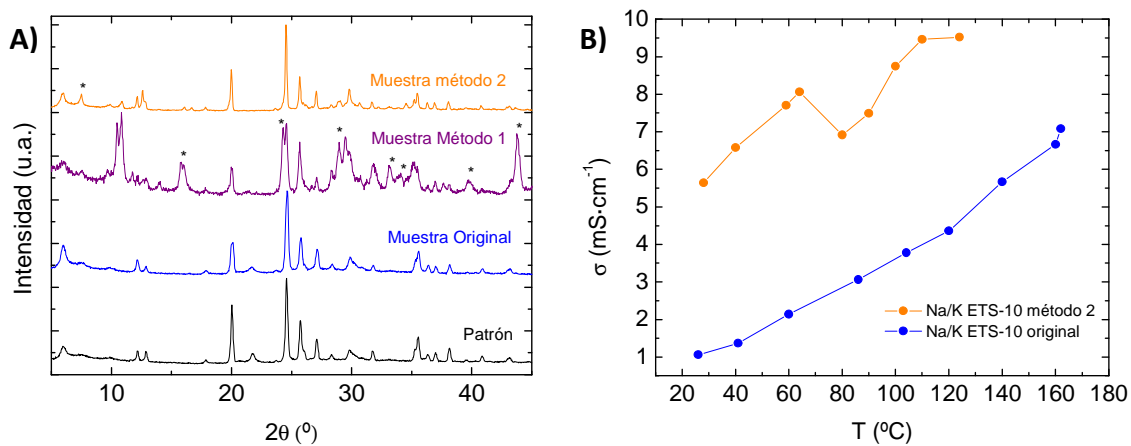


Fig. 117: A) Análisis XRD para las muestras de ETS-10 enriquecidas con titanio; B) Conductividad iónica de ETS-10 enriquecida con titanio y sin modificar

#### 4.3.2. Enriquecimiento de aluminio en Na-MOR

La mordenita sódica de partida utilizada para el enriquecimiento de aluminio fue sintetizada con un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=11,00$ . Como muestra la Fig. 118, después del enriquecimiento la morfología de los cristales no cambia, indicando que el tratamiento de enriquecimiento no afecta a la estructura de la mordenita. La Fig. 119.A muestra los espectros

de difracción de rayos X, donde se confirma que la estructura del material coincide con el patrón.

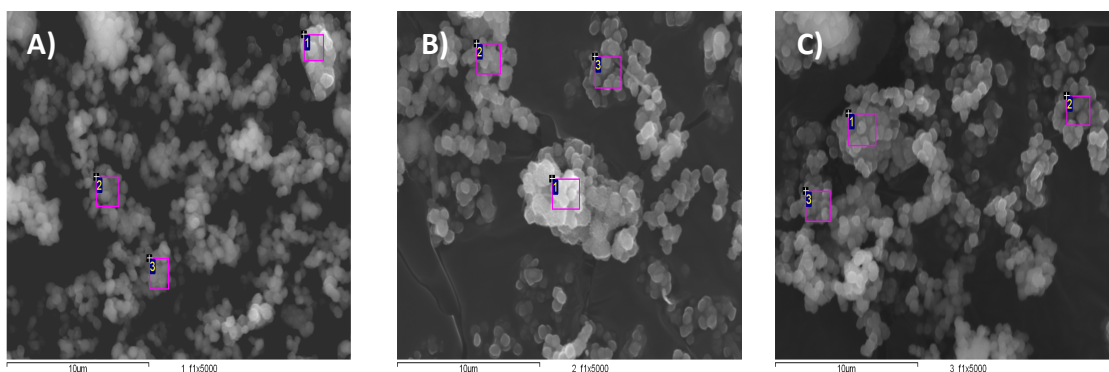


Fig. 118: Análisis SEM-EDX de las muestras de Na MOR: A) Original, B) Método 1, C) Método 2

Los análisis de SEM-EDX muestran que con el método 1 el enriquecimiento de aluminio de la estructura es mayor que con el método 2, siendo los ratios alcanzados  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,08$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,48$ , respectivamente (ver Tabla 28).

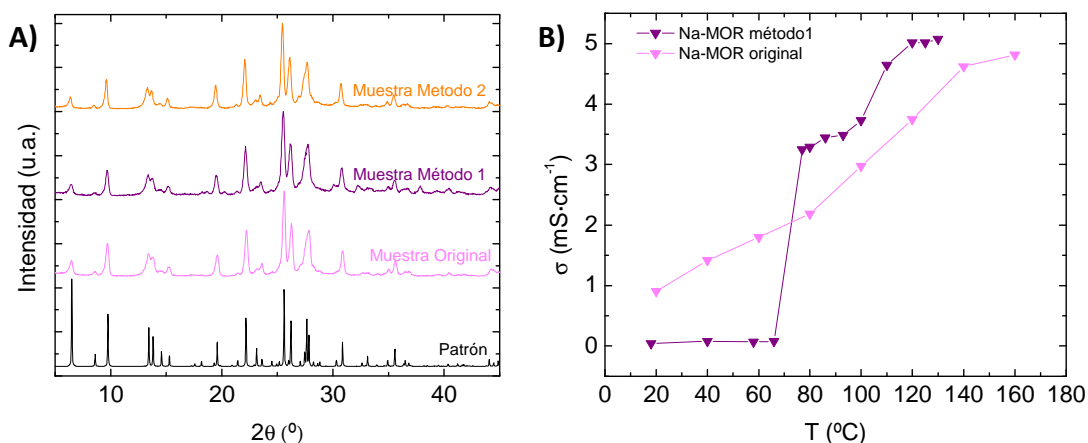


Fig. 119: A) Espectro XRD de las muestras de Na MOR; B) Conductividad de las muestras de Na MOR

Aunque el método 1 se llevó a cabo a temperatura más baja, tal vez la agitación favorece el enriquecimiento de aluminio en la estructura. Considerando que en el método 2 la recristalización tiene lugar sin agitación.

Para determinar la mejora en la conductividad protónica después del enriquecimiento, se hicieron medidas de conductividad. Se midió la conductividad de la muestra enriquecida con el método 1 debido a que tiene más baja la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Como muestra la Fig. 119.B, la mordenita con ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,08$  presenta mayor conductividad a temperaturas superiores a 75 °C que la muestra original con ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,43$ .

Tabla 28: Resumen de los resultados de análisis de EDX para las distintas muestras enriquecidas

Material	Relación $\text{SiO}_2/\text{MO}^*$		
	Original	Método 1	Método 2
K/Na-ETS-10	5,40	3,85	4,17
Na-MOR	11,43	6,08	8,48

\*MO:  $\text{TiO}_2$  para la ETS-10 y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la mordenita

### 4.3.1. Conclusiones de los enriquecimientos metálicos

---

De estas líneas se puede decir que:

- El método 2, el cual requiere de temperatura y presión autógena, se prefiere para el enriquecimiento de titanio de la Na/K-ETS-10, conservando su estructura y su morfología. Además, se obtiene un ligero aumento de conductividad en todo el rango de temperatura promovido por el aumento de deficiencia protónica.
- El método 1, el cual sólo requiere de temperatura y agitación, se prefiere para el enriquecimiento de aluminio de la Na-MOR. La relación Si/Al se reduce a la mitad conservando la estructura y la forma. La conductividad del material enriquecido mejora a altas temperaturas.
- Estos procedimientos son demasiado costosos para la mejora de conductividad obtenida, por lo que posteriormente no han sido incorporados en ninguna matriz polimérica.

## 4.4. Caracterización de la funcionalización

---

Los cristales de K/Na-ETS-10 de 500 nm y de Na-MOR de 900 nm funcionalizadas por ambos métodos (grafting y filming) con organosilanos fueron sometidos a varios análisis. Los materiales se caracterizaron mediante ensayos de ATR-FTIR, termogravimétricos y de conductividad protónica, e incluso algunos de ellos de XPS, con el fin de comprobar si la funcionalización de la superficie se ha hecho de forma correcta, el grado de la misma y los cambios en la hidrofiliidad y en la conductividad de los materiales preparados.

El análisis de FTIR permite la identificación de grupos orgánicos unidos a la superficie cristalina externa. Por otro lado, el análisis termogravimétrico (TGA) y de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se han utilizado para propósitos de cuantificación. En el anexo se muestran los resultados y comentarios concretos de cada funcionalización. Por tanto, en este apartado sólo se van a mostrar los resultados de conductividad iónica y un resumen del análisis FTIR y TGA.

### 4.4.1. Análisis FTIR y TGA

---

A modo de ejemplo se muestra el espectro de FTIR de la funcionalización de ETS-10 funcionalizada con grupos fenil-sulfónico (ver Fig. 120), donde se pueden observar sus bandas principales con respecto a la muestra sin funcionalizar. Las principales bandas atribuidas a las cadenas de alquilo y a los grupos  $\text{SO}_3^-$  están en  $1.400 \text{ cm}^{-1}$  y se identifican claramente. Se puede concluir que la inserción del grupo terminal  $-\text{SO}_3$  se ha logrado con ambos métodos de funcionalización, aunque el método de grafting (muestra ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H G) presenta unas intensidades superiores a sus homólogos preparados por el método de filming (muestra ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H G).

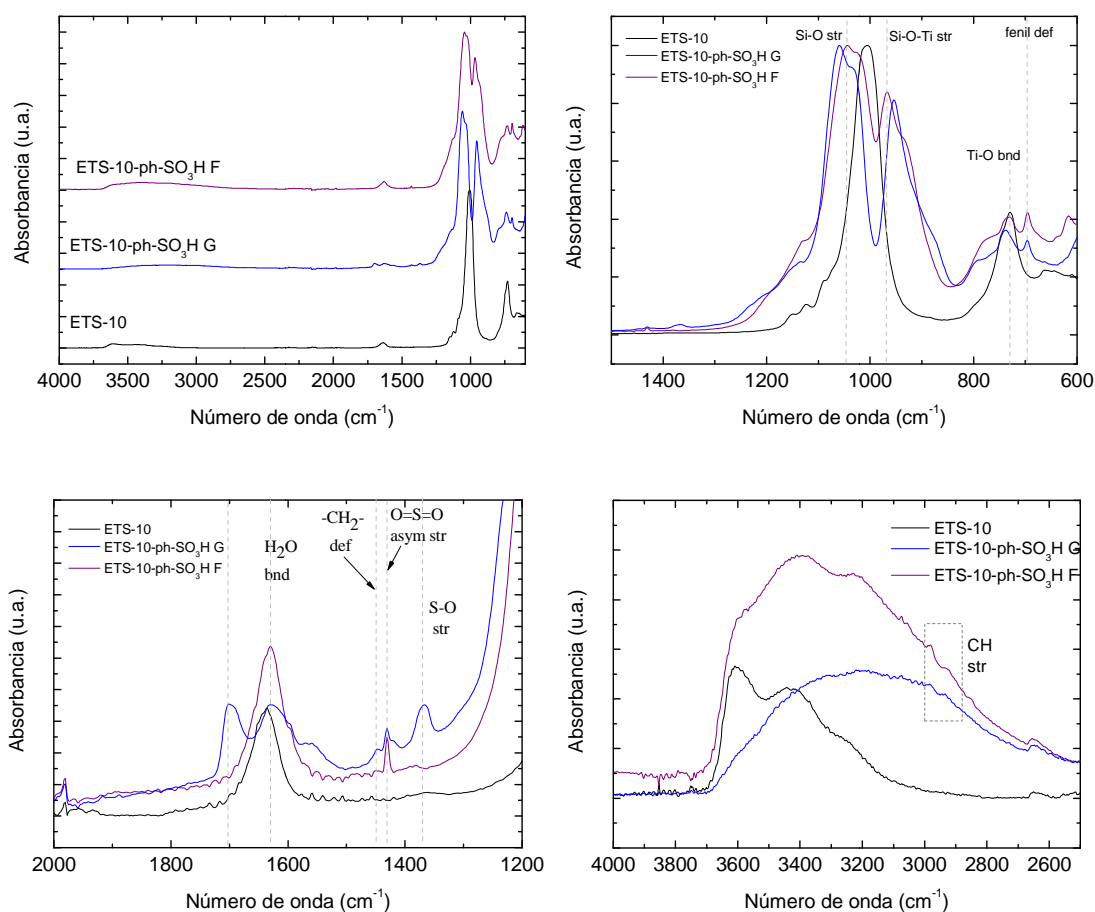


Fig. 120: Análisis FTIR para la ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H

La Tabla 29 recoge los resultados cualitativos de la funcionalización en la muestras de ETS-10, según los análisis de FTIR. Se puede observar que todas las funcionalizaciones llevadas a cabo sobre la ETS-10 tuvieron éxito, por lo menos con uno de los métodos.

Tabla 29: Resumen de los experimentos de funcionalización con la Na/K-ETS-10  
ETS-10 (G:grafting; F:filming)

-NH <sub>2</sub>		-LI4			-SO <sub>3</sub> H		-p-SO <sub>3</sub> H		-COOH			-Cl		-epoxi		-Imidazol	
G	F	G	F	F	G	F	G	F	G	F	F	F	G	F	G	G	F
APTMS	APTMS	APTMS	etanol	H <sub>2</sub> O					H <sub>2</sub> O	acetona	tolueno				IGPTES	IPTES	
☑	☑	☑	✘	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	✘	☑☑	☑	☑	☑☑	☑	☑
☑	☑	☑	✘	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	✘	☑☑	☑	☑	☑☑	☑	☑

✘: mal; ☑: bien; ☑☑: muy bien

Del mismo modo, se muestran los espectros de la funcionalización de la mordenita con grupos fenil-sulfónicos. Como se puede ver en la Fig. 121, la funcionalización con fenil sulfónico utilizando PTMS como organosilano, se realizó con éxito tanto por el método de filming como por el método de grafting. Sin embargo, los picos en el espectro de FTIR se observan más definidos y agudos por el método de filming.

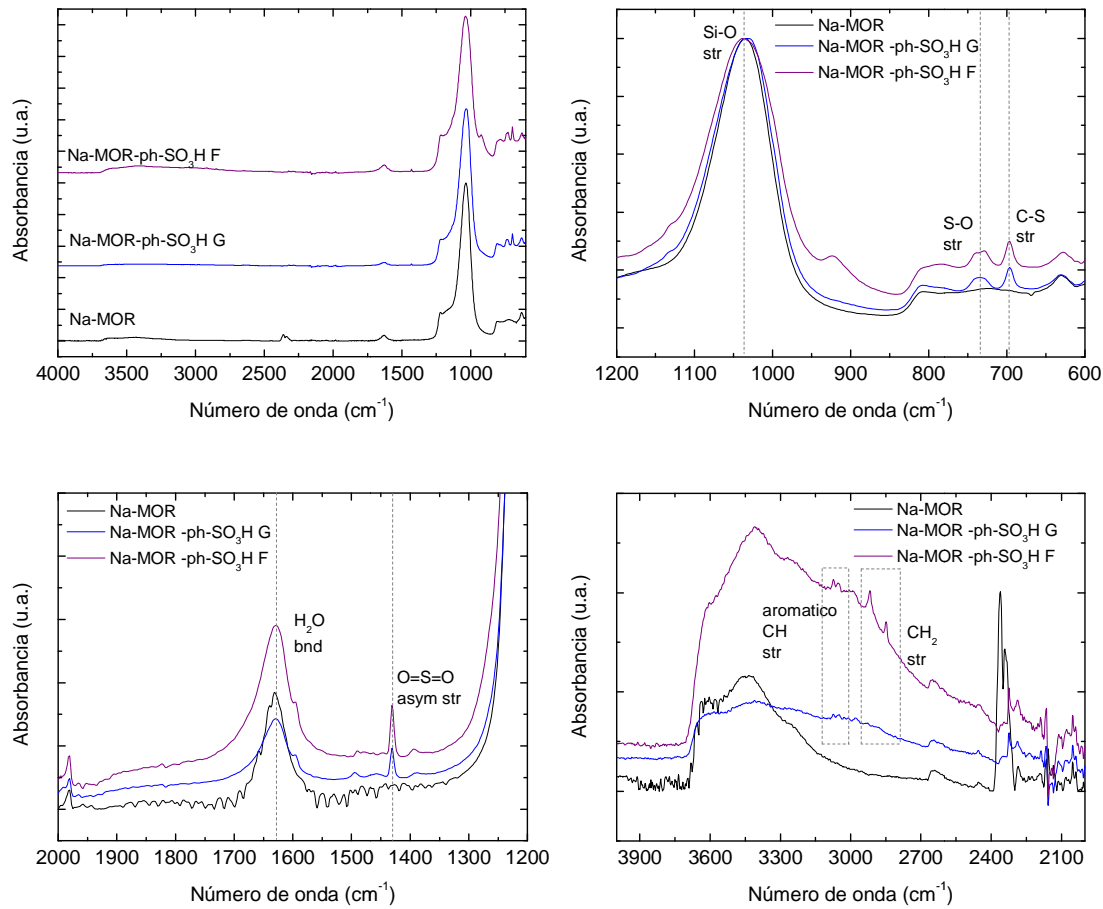


Fig. 121: Análisis FTIR de Na-MOR-ph-SO<sub>3</sub>H

Por otro lado, la naturaleza hidrofílica de zeolita Na-MOR impone restricciones adicionales para modificar la superficie externa en comparación con las muestras de ETS-10. La Tabla 30 resume los resultados cualitativos de la funcionalización efectuados en las muestras de Na-MOR. Parece ser que para este tipo de muestras más hidrofílicas en método de filming es más adecuado, excepto en el caso de la funcionalización con grupos amino, imidazol y epoxi que ofrece mejores resultados el método de grafting.

Tabla 30: Resumen de los resultados de funcionalización de los cristales de Na-MOR

Na-MOR (G:grafting; F:filming)													
-NH <sub>2</sub>		-Li4	-SO <sub>3</sub> H		-p-SO <sub>3</sub> H		-COOH		-Cl		-epoxi	-Imidazol	
G	F	F	G	F	G	F	G	F	G	F	G	G	F
☑	✘	☑	✘	☑☑	☑	☑☑	✘	☑☑	✘	✘	☑	☑☑	✘

✘: mal; ☑: bien; ☑☑: muy bien

La Tabla 31 resume los resultados termogravimétrico, expresados en valores normalizados ( $W_t \cdot 100 / W_{t=0}$ ) hasta 200 °C ( $-\Delta W_{TGA200^\circ C}$ ) y 600 °C ( $-\Delta W_{TGA600^\circ C}$ ), respectivamente, para todas las muestras estudiadas. La primera pérdida de peso podría estar asociada a los orgánicos débilmente enlazados y desorción de agua de la zeolita y los valores para  $-\Delta W_{TGA,600^\circ C}$  incluyen la eliminación del organosilano por descomposición térmica. La presencia de al menos dos efectos que ocurren a temperaturas superiores a 250 °C han sido a menudo identificados en las muestras preparadas por el método de filming. Este comportamiento podría atribuirse a la desorción/descomposición de las capas externas que se producen a temperaturas más bajas

( $T_{\text{organosilano-1}}$ ) en comparación con las necesarias para la descomposición de la capa de organosilano directamente vinculadas a la superficie microporosa ( $T_{\text{organosilano-2}}$ ). Para las muestras de ETS-10 funcionalizadas, el efecto de la humedad depende claramente del grupo funcional. Para los cristales de ETS-10, la presencia de 5070 Pa de presión parcial de  $H_2O$  reduce ligeramente las pérdidas parciales (del 10,8 % al 7,9 %) y totales (del 12 % al 8,2 %) de peso debido a sus propiedades hidrofílicas. Vale la pena mencionar que la presencia de grupos sulfónicos y fenil sulfónico sobre la superficie externa permiten casi mantener o incluso mejorar las propiedades de adsorción de agua de los cristales como consecuencia de enlaces de hidrógeno.

En general, el grado de funcionalización de la ETS-10 se encuentra entre el 4 % y el 32 %. Los valores más bajos corresponden con las funcionalizaciones con grupos aminos y amonio. Una posible razón podría ser que estos materiales son muy sensibles a la humedad y precipitan con facilidad durante la funcionalización. Los valores más altos de funcionalización son para las muestras con los organosilanos con el grupo imidazol. Posiblemente se generen varias capas de organosilanos en la superficie zeolítica además de que son los organosilanos más pesados y por ello su porcentaje en peso es mayor. Vale la pena mencionar la buena funcionalización con grupos fenil sulfónico presenta en torno al 15 % wt de organosilano.

Tabla 31: Resumen de los análisis de TGA para las muestras de ETS-10 funcionalizadas

Muestra (G:grafting; F:filming)	$-\Delta W_{TGA, 200^\circ C}$ (%)	$-\Delta W_{TGA, 600^\circ C}$ (%)	$T_{\text{organosilano-1}}$ ( $^\circ C$ )	$T_{\text{organosilano-2}}$ ( $^\circ C$ )	% wt de organosilano	
ETS-10 (referencia)	10,8	12,0				
ETS-10* (referencia)	7,9	8,1				
-NH <sub>2</sub>	aptms_G	7,5	10,6	349	493	5,6
	aptms_G*	8,5	11,6	377		5,9
	aptms_F	8,4	11,5	355	505	5,9
	aptms_G	8,2	9,4			3,9
-LI4	F	6,4	9,6	355		5,3
	F*	6,6	10,0	365		5,6
-SO <sub>3</sub> H	G	9,1	11,0	349	505	7,9
	F	10,6	15,0			4,9
-ph-SO <sub>3</sub> H	G	8,4	19,7	403	540	14,1
	G*	20,0	31,5	270	512	15,2
	F	7,5	15,7	320	365	10,7
	F*	8,2	17,6	370	515-585	11,1
-COOH	G	11,0	15,7			8,4
	G*	18,2	22,0			9,9
	Tolueno_F	8,4	13,0			7,4
	Agua_F	6,0	17,5	363		13,5
-Cl	Agua_F*	11,3	16,3			8,8
	G	8,6	10,4			4,7
-epoxi	F	6,3	15,2	391	477	11,0
	G	8,8	14,4	350		8,5
-imidazol	G*	9,3	14,5	350		8,3
	IGPTES_G	56,9	68,6		307	31,7
	IGPTES_G*	65,3	75,5		329	32,0
	IPTES_F	17,5	38,6		311/388	26,9
	IPTES_F*	19,7	39,7		315/391	26,6

\*5% H<sub>2</sub>Ov: experimento llevado a cabo con un 5% de vapor de agua en el flujo de barrido

La Tabla 32 resume los resultados termogravimétricos, expresados del mismo modo que en la Tabla 31, para las muestras estudiadas de Na-MOR. La primera pérdida de peso podría estar asociada a los disolventes y a la desorción de agua de la zeolita y la pérdida de masa total se puede deber a la descomposición térmica del organosilano. Para la Na-MOR, la presencia de 5070 Pa de presión parcial de H<sub>2</sub>O reduce drásticamente las pérdidas de peso parciales (del 9,6 % al 1,3 %) y totales (de 11,1 % a 1,4 %) debido a sus propiedades hidrofílicas.

A diferencia de los análisis de la ETS-10, no existen diferencias significativas en los resultados de termogravimetría entre los métodos de filming y de grafting en las muestras de Na-MOR. La presencia de un sólo pico (denominado T<sub>organosilano-2</sub>) a temperaturas superiores a 250 °C se ha identificado en la mayoría de los casos, incluso para aquellos preparados por el método de filming. Este comportamiento se puede atribuir al carácter hidrofílico de la mordenita que obstaculiza las posibilidades de funcionalización.

Los porcentajes en peso de organosilano para la mordenita son menores que los obtenidos para la ETS-10. En consonancia con los resultados de FTIR, la mayor hidrofiliidad de la mordenita dificulta su funcionalización debido a la sensibilidad a la humedad de los reactivos implicados en la funcionalización.

**Tabla 32: Resumen de los análisis de TGA para la Na-MOR funcionalizada**

Muestra (G:grafting; F:filming)	-ΔW <sub>TGA200°C</sub> (%)	-ΔW <sub>TGA600°C</sub> (%)	T <sub>organosilano-1</sub> (°C)	T <sub>organosilano-2</sub> (°C)	% wt de organosilano
Na-MOR (referencia)	10,1	12,6	224		
Na-MOR* (referencia)	1,3	1,4			
-NH <sub>2</sub>	G	8,4	376		5,2
	G*	8,1	377		5,0
-Li4	F	7,6	347		10,4
	F*	7,5	347		9,9
-ph-SO <sub>3</sub> H	G	8,2	86/190	406/444/525	9,1
	G*	7,6	57/103/199	403/524	9,3
	F	8,8	90/187	487	10,1
	F*	8,0	71/117/198	272/389/460	10,5
-COOH	F	6,7	439		7,2
	F*	8,3	9,7		6,2
-epoxi	G	6,7	376	489	16,4
	G*	6,7	20,2	376	489
-imidazol	IPTES_G	8,4	78	208	4,7
	IPTES_G*	8,2	9,5	76	206

\*5% H<sub>2</sub>Ov: experimento llevado a cabo con un 5% de vapor de agua en el flujo de barrido

Por tanto, los protocolos específicos de grafting y de filming de funcionalización se han establecido para la ETS-10 y la Na-MOR con el fin de garantizar un nivel de cubrimiento adecuado de la superficie en primer lugar, estimado por análisis FTIR, y comprobado por los análisis de TGA.

A la vista de los resultados de FTIR y de TGA son varios los materiales que han sido funcionalizados correctamente. La conductividad iónica será la que se use como herramienta analítica para la selección de los mejores materiales para ser introducidos en una membrana para su uso en PEM, además de las afinidades químicas con ella. Para la ETS-10 según estos análisis las funcionalizaciones más correctas han sido: -NH<sub>2</sub> (APTMS G), -SO<sub>3</sub>H (G), -ph-SO<sub>3</sub>H (G), -

COOH (G, F tolueno), -epoxi (G) y ambos imidazoles. Para la Na-MOR las funcionalizaciones más homogéneas son:  $-\text{SO}_3\text{H}$  (F),  $-\text{ph-SO}_3\text{H}$  (F),  $-\text{COOH}$  (F) e  $-\text{IPTES}$  (G).

#### 4.4.2. Análisis XPS

Algunas de las muestras con la superficie modificada a través de la funcionalización fueron sometidas a XPS para propósitos de comprobación. A partir de los resultados de XPS se han calculado los ratios Si/E (E = N, S, C) (véase la Tabla 33) para comprobar la funcionalización y el grado de la misma. Se observa que a menores valores de Si/E, el grado de funcionalización de la superficie exterior es mayor.

Tabla 33: Relación atómica de muestras de ETS-10 funcionalizadas

Muestra	Si/N	Si/S	Si/C
ETS-10-NH <sub>2</sub>	6,16	-	1,16
ETS-10-SO <sub>3</sub> H	-	15,53	1,37
ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	-	15,31	0,30

#### 4.4.3. Conductividad iónica

Las mediciones de la conductividad protónica se llevaron a cabo para evaluar los efectos potenciales de las funcionalizaciones orgánicas sobre la Na/K-ETS-10 (ver Fig. 122) y la Na-MOR.

Como era de esperar, las funcionalizaciones con grupos sulfónicos alcanzaron los valores de conductividad más altos tanto en atmósfera seca como saturada de humedad. El imidazol posee carácter anfótero por lo que es capaz de aceptar protones (grupo NR) [99], y de donarlos (grupo NH) [99]. Por el contrario, los grupos sulfónicos sólo son donores de protones, por lo que es necesaria una base de Lewis para asegurar la red de transferencia de protones [42]. Este comportamiento explica la tendencia observada en condiciones secas ya que las muestras funcionalizadas con grupos imidazol (ETS-10-IPTES) no requieren necesariamente las moléculas de agua para la conducción [387]. La ETS-10 funcionalizada con grupos amino también ofrece conductividades relevantes debido a la posibilidad que tiene, al igual que los grupos imidazol de donar y aceptar protones, agilizando el transporte de los mismos.

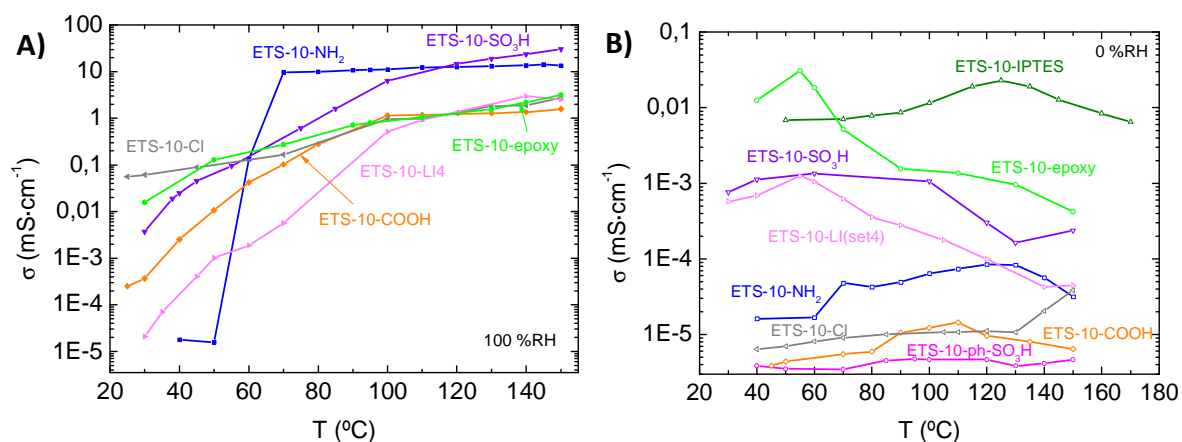


Fig. 122: Conductividad protónica de las muestras de ETS-10 funcionalizadas: A) condiciones de saturación de humedad; B) condiciones secas



Las funcionalizaciones con los grupos carboxílicos, epoxi, cloro y amonio ofrecen valores de conductividad muy bajos, incluso por debajo de la ETS-10 sin funcionalizar.

Las conductividades de la ETS-10 funcionalizada con grupos sulfónicos y con el imidazol dan buenas conductividades (Fig. 123.A). La conductividad de la ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H presenta un máximo de conductividad en torno a 130 °C. Este comportamiento se puede deber a que el grado de funcionalización de la ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H es superior al de la ETS-10-SO<sub>3</sub>H (casi el doble). Este hecho hace que se requiera de más cantidad de sitios aceptores de protones, y el agua que queda a alta temperatura no sea suficiente para transportarlos y la conducción quede bloqueada.

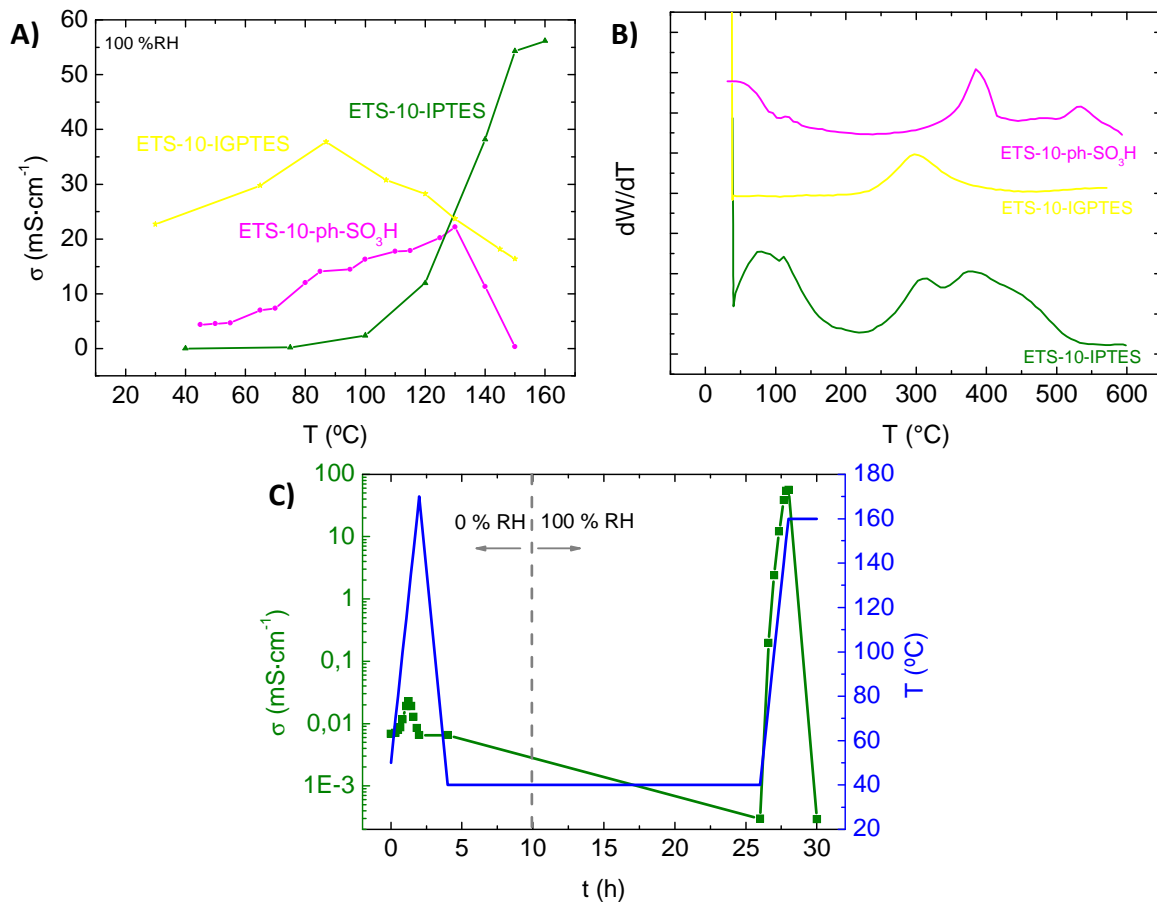


Fig. 123: A) Conductividad y B) Diferencial de TGA de las muestras con eventos diferentes a los ordinarios; C) Experimentos de histéresis en ETS-10-IPTES

Las muestras con imidazol dan el mejor rendimiento en conductividad, aunque los experimentos de histéresis y durabilidad revelan asuntos de inestabilidad y de descomposición (Fig. 123.C) con el tiempo, debido a la descomposición del organosilano. Estas observaciones están de acuerdo con los análisis de TGA presentados en la Fig. 123.B, ya que se observa una pérdida de masa elevada antes de 200 °C para la muestra funcionalizada con -IPTES. En cambio, la ETS-10-IGPTES, aunque presenta una máxima de conductividad, esta es elevada en todo el rango de temperaturas por lo que la hace un material muy interesante para su uso en PEM, además no se observan pérdidas de masa a temperaturas por debajo de 200 °C, a excepción de la gran cantidad de agua superficial que presenta.

Al igual que las muestras de ETS-10 funcionalizadas con grupos sulfónicos e imidazol, las muestras de Na-MOR funcionalizadas (ver Fig. 124) muestran valores de conductividad superiores a las muestras sin funcionalizar. Además, en el caso de la funcionalización con grupos sulfónicos, la conductividad a altas temperaturas es superior para la mordenita que para la ETS-10, seguramente debido a la mayor hidrofiliicidad que presenta la mordenita, que permite la mayor movilidad de los protones por el método de medida, a pesar del menor grado de funcionalización.

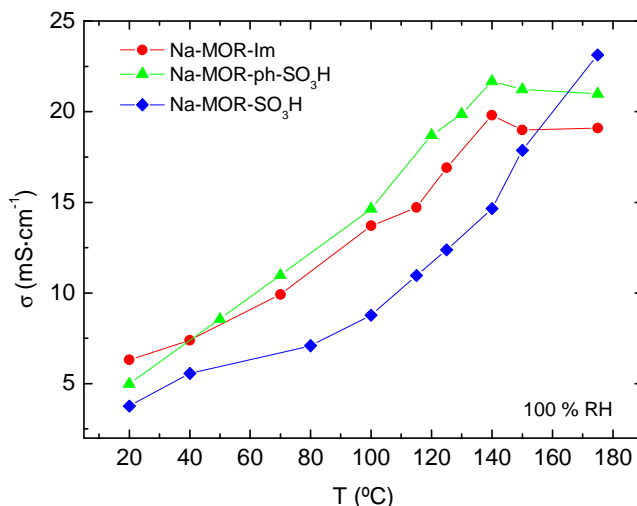


Fig. 124: Conductividad protónica de las muestras de NaMOR funcionalizadas en condiciones de saturación de humedad

Las muestras funcionalizadas con grupos fenil sulfónicos proporcionan valores de conductividad más altos que las muestras funcionalizadas con grupos sulfónicos hasta la temperatura de 130 °C. El mismo comportamiento fue reportado por JC McKeen y cols. [262] y se atribuye a la densidad de electrones  $\pi$  del anillo aromático que son capaces de interactuar con los grupos sulfónicos.

Como conclusión, entre los grupos funcionales probados, los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{ph-SO}_3\text{H}$  y los imidazoles son los más adecuados para garantizar un rendimiento de conducción elevado para las zeolitas y materiales relacionados. Además de la conducción, a la hora de ser introducidos en una matriz polimérica se tendrán en cuenta otros parámetros como la afinidad o la reactividad química con el polímero.

#### 4.4.4. Conclusiones de la funcionalización

A la vista de los resultados obtenidos en la funcionalización se puede decir que:

- Tanto a través del método de filming como del método de grafting, los materiales inorgánicos han sido funcionalizados de forma correcta con la mayoría de grupos funcionales.
- Parece ser que la diferente naturaleza de la ETS-10 y de la Na-MOR hace que el método más adecuado para el primer material sea el grafting y para el segundo el filming de forma general.

- Los grados de funcionalización fueron adecuados en la mayoría de los casos, aunque siempre superiores en el caso de la ETS-10.
- Los grupos imidazol dan problemas de inestabilidad con el tiempo y la temperatura, aunque este efecto se puede ver frenado cuando sean inmersos en una matriz polimérica.
- Tanto para la ETS-10, como para la Na-MOR, los grupos funcionales más conductores son los grupos sulfónicos, fenil-sulfónicos e imidazol, haciéndoles los más adecuados para ser usados en una PEM de alta temperatura.

#### 4.5. Caracterización de la encapsulación de líquidos iónicos en zeolita de poro grande

Los composites basados en zeolita de poro grande y líquidos iónicos fueron caracterizados mediante ATR-FTIR, termogravimétricos y de conductividad protónica, para evaluar cualitativamente y cuantitativamente la carga de líquido y su repercusión en las propiedades de conducción.

La encapsulación de los líquidos iónicos se ha llevado a cabo en zeolita BEA y zeolita NaY con los tres tipos de líquidos iónicos mediante los dos métodos descritos en la sección 2.2.4. Las principales características de estos líquidos iónicos se muestran en la sección 3.3.2.

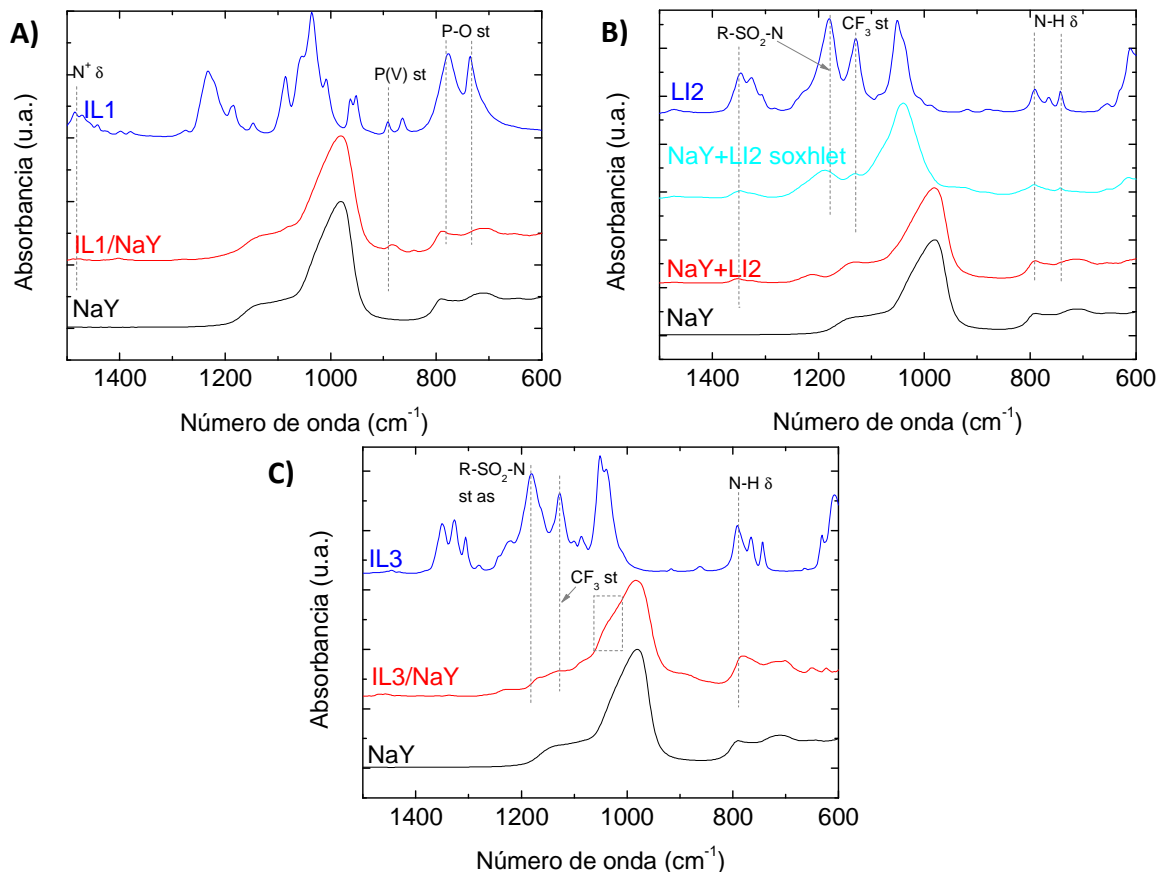


Fig. 125: Análisis FTIR: A) LI1/NaY; B) LI2/NaY; C) LI3/NaY

#### 4.5.1. Análisis FTIR

Los espectros de ATR-FTIR de las muestras de LI1/BEA, LI2/BEA, LI1/NaY, LI2/NaY y LI3/NaY se muestran en la Fig. 125 y en la Fig. 126. Los espectros de los compuestos puros también se muestran para una correcta comparación. En el caso de los compuestos de NaY se observa que en el espectro obtenido existen la mayoría de las bandas del líquido iónico puro. Además, las bandas características de FTIR asignadas a los líquidos iónicos son más pronunciadas en el caso de las muestras que no están sometidas a la extracción con soxhlet, es decir, aquellas en las que el exceso de LI no se ha eliminado.

Para los compuestos basados en BEA, las bandas de FTIR de los líquidos iónicos son menos intensas, en consonancia con las inferiores cargas obtenidas en la BEA según los análisis de TGA que se muestran más adelante.

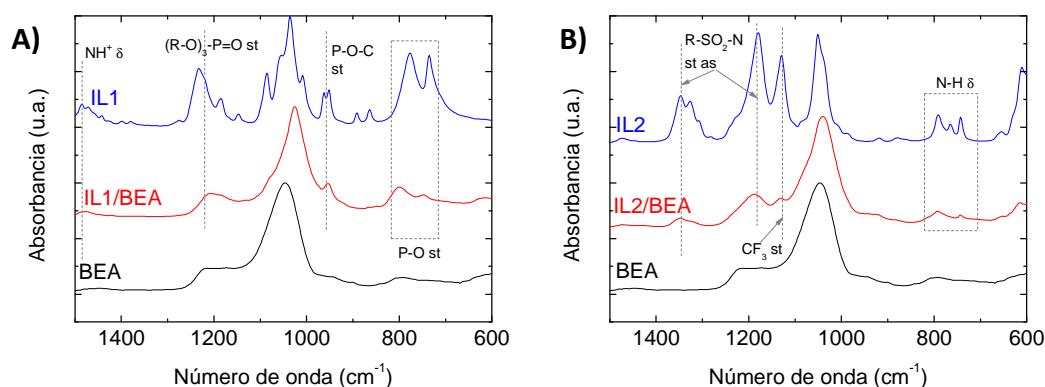


Fig. 126: Análisis FTIR: A) LI1/BEA; B) LI2/BEA

#### 4.5.2. Análisis termogravimétrico

La cantidad de líquido iónico encapsulado en cada uno de los compuestos fue determinada por TGA. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 34. A modo de ejemplo, la Fig. 127 muestra uno de los termogramas obtenidos donde se pueden ver los eventos de desorción de agua y de descomposición del líquido iónico. Para este último caso se puede ver que la temperatura de descomposición del líquido iónico no cambia cuando está encapsulado.

El método 2, donde el solvente es eliminado por evaporación, parece ser el método de encapsulación que permite cargar mayor cantidad de líquido iónico. Hay que subrayar que las muestras obtenidas por este método no son sometidas al proceso de soxhlet; por ello las muestras obtenidas por este procedimiento son menos estables y las posibles pérdidas del líquido iónico se podrían anticipar en el tiempo. Por ello por razones de durabilidad y reproducibilidad se prefiere el método 1.

Para un mismo método de preparación y una misma zeolita, las cargas de LI1 son siempre mayores que para el LI2 (29,3 wt% a 17 wt% para los compuestos de NaY), lo que concuerda con el menor tamaño del anión dimetil fosfato. Además, la estructura de la zeolita no tiene influencia en la cantidad de carga de LI1 (29,3 wt% para la NaY y 28,8 wt% para los compuestos de BEA). Por último, el mayor tamaño del LI2 produce una menor carga en la zeolita BEA debido a factores estéricos. Lo que ocurre de igual modo con el LI3 ya que tanto el anión (bis(trifluorometano)sulfonil imida) como el catión (metilimidazol) son más voluminosos.

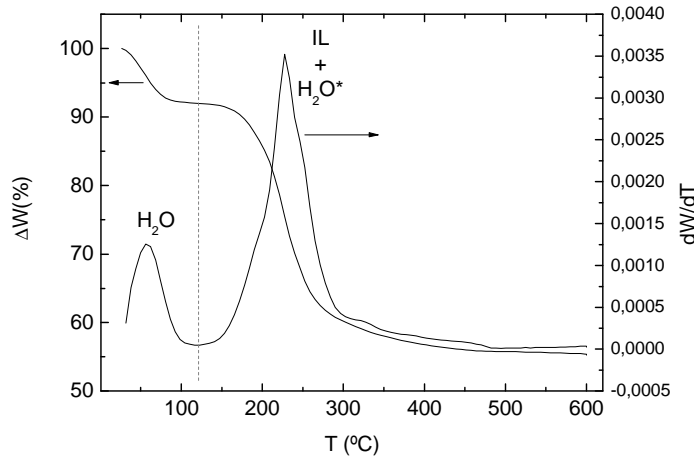


Fig. 127: Análisis termogravimétrico del composite LI1/BEA preparada mediante el método 1 en flujo de N<sub>2</sub> a 2°C·min<sup>-1</sup>

De estos experimentos se puede concluir que ambos métodos pueden ser utilizados para encapsular el líquido iónico, preservando al mismo tiempo la estructura de la zeolita. A pesar de que se obtienen mayores cargas de LIs con el método sin extracción con soxhlet (no se muestran TGAs), se prefiere llevar a cabo esta última etapa para la reproducibilidad de resultados y estabilidad de propiedades con el tiempo.

Tabla 34: Cantidad de LI encapsulado en zeolitas de poro grande en función del método de preparación estimada mediante TGA

Muestra	Método 1		Método 2		Método 2 + soxhlet	
	LI (wt %)	H <sub>2</sub> O (wt %)	LI (wt %)	H <sub>2</sub> O (wt %)	LI (wt %)	H <sub>2</sub> O (wt %)
LI1/NaY	29,3	5,3	33,2	3,9	-	-
LI2/NaY	17,0	8,6	21,5	9,3	15,1	8,3
LI3/NaY	19,0	3,5	-	-	-	-
LI1/BEA	28,8	8,4	36,3	4,4	-	-
LI2/BEA	5,0	2,1	31,7	1,0	-	-

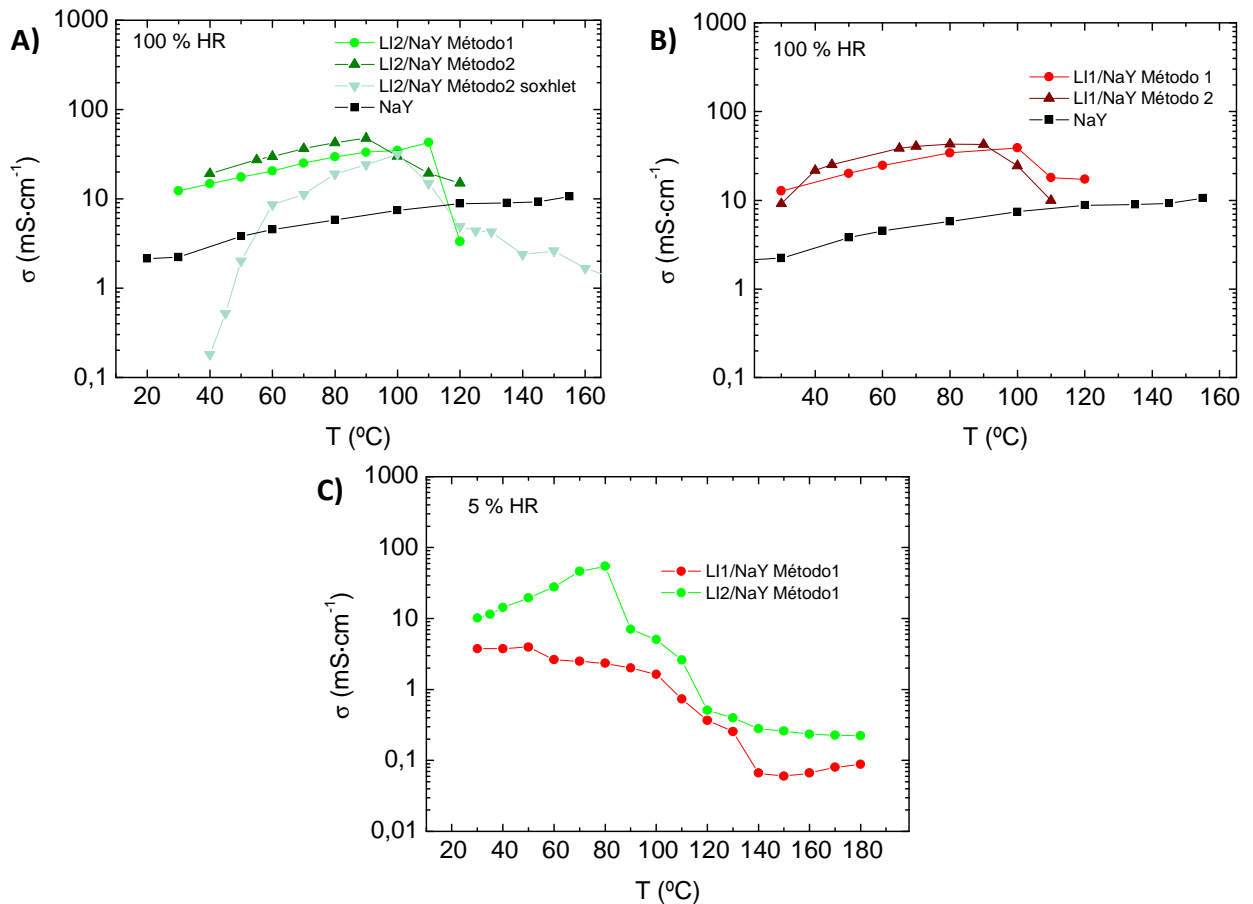
Según los valores de la relación entre el porcentaje de agua y de LI de los diferentes composites se puede observar como está relación es mayor cuanto más hidrofílico es el líquido iónico encapsulado. El composite con LI3 que presenta un catión basado en el imidazol presenta una relación H<sub>2</sub>O/LI de 0,2, la cual es baja y concuerda con su poca, casi nula, hidrofiliidad. En cuanto a los composites con los LI1 y LI2, que están basados en cationes amónicos, se observa que este ratio es mayor, siendo de 0,29 para LI1/BEA y de 0,42 para LI2/BEA, los cuales son más hidrofílicos.

En cuanto a la muestra que ha sido tratada con soxhlet después de la encapsulación, se observa que la cantidad de LI ha disminuido, confirmando que esta etapa elimina el exceso que puede quedar sin encapsular (en torno al 29 % del LI) y estabilizando la muestra.

### 4.5.3. Conductividad

Las propiedades de conducción en función de la temperatura y de la humedad relativa han sido finalmente elegidas como herramienta analítica para definir el mejor procedimiento de encapsulación y el mejor composite para su uso en pilas de combustible. En todos los casos, la conductividad de los composites es diferente con respecto a los materiales individuales. Estos últimos presentan que la conductividad que aumenta con la temperatura mientras que la

conductividad de los composites pasa por un máximo. Un posible mecanismo de conducción, donde los efectos de inhibición sinérgica entre las molécula de LI y agua, extraigan el LI de los poros por la desorción de agua del interior de la zeolita.



**Fig. 128:** Conductividad protónica de los materiales compuestos basados de NaY: A) LI2/NaY a 100 % HR método 1 y 2; B) LI1/NaY a 100 % HR método 1 y 2; C) LI1/NaY a 5 % HR

Los resultados de conductividad de los composites preparados por los diferentes métodos para la NaY se muestran en la Fig. 128.A y B. Para la NaY, el método 2 proporciona mejores valores en las propiedades de conducción que el método 1 en la región de bajas temperaturas ( $42,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $29 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  para el LI2/NaY y  $42 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $34,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  para el LI1/NaY a  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) pero se obtienen valores más bajos a altas temperaturas ( $19 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $42,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  para LI2/NaY y  $9,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $17,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  para LI1/NaY a  $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Para entender la influencia real que tiene el disolvente de impregnación en la encapsulación, el exceso de líquido iónico se eliminó en la muestra de LI2/NaY preparada mediante el método 2 mediante soxhlet. Esta etapa final, provoca un efecto negativo en la conductividad ( $42,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  antes de la etapa de soxhlet vs.  $18,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  después de la etapa de soxhlet a  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), hecho que era de esperar. A pesar de esto, la etapa de extracción del exceso se incluye en el protocolo final por motivos de reproducibilidad y estabilidad de las muestras. De acuerdo con estos resultados, el método 1 (con dicloroetano como disolvente del LI), parece ser el más adecuado.

A 100 % de humedad relativa, el compuesto LI1/NaY supera en conductividad al compuesto LI2/NaY en la región de baja temperatura ( $34,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $29 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a pesar de que el LI2 puro presenta mayor conductividad que el LI1 puro. Por el contrario, para los

experimentos llevados a cabo con la típica presión parcial de agua presente en una pila real (5 % de humedad relativa) (ver Fig. 128.C), la tendencia observada es justo la contraria ( $2,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  para LI1/NaY vs.  $50,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  para LI2/NaY). Estos resultados indican que la conducción en la zona de baja temperatura es debida a la presencia de líquido iónico dentro de la estructura de la zeolita y a la competición entre la zeolita y el líquido iónico por las moléculas de agua, dificultando, en algunos casos, a la migración protónica. Para el LI1, que es menos hidrofílico que el LI2, si existe un imperante efecto beneficioso del agua, ya sea como vehículo protónico o como promotor de la solvatación del catión de compensación ( $2,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $34 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  para un 5 %HR y 100 %HR, respectivamente). Por otro lado, debido a la mayor hidrofiliidad y mayor volumen del LI2, el efecto de inhibición del agua es bastante notorio ( $52,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $28,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  para un 5 %HR y 100 %HR, respectivamente). En este caso, no sólo las moléculas de LI2 encapsulado, sino también los sitios ácidos de la zeolita compiten por la adsorción de agua dentro del complejo tráfico en la estructura zeolítica, obstaculizando el movimiento de protones a través del LI2 solvatado y de los sitios ácidos de la zeolita. Cuando la presión parcial decrece, la solubilidad del agua en el LI2 es menor, por lo que los efectos competitivos disminuyen y por tanto la conductividad aumenta con respecto al 100 % HR en la zona de baja temperatura.

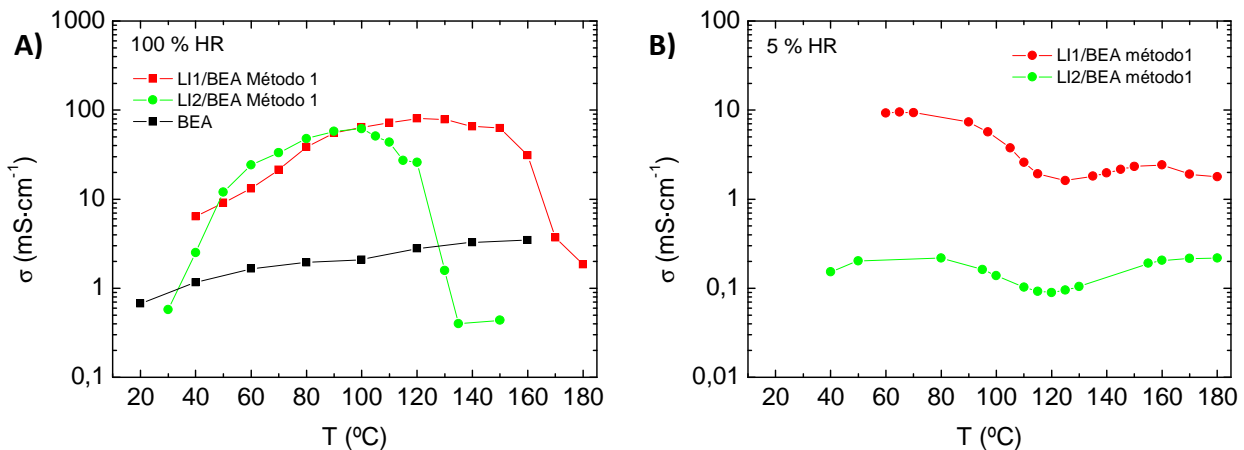


Fig. 129: Conductividad protónica de los compuestos basados en BEA: A) 100 % HR B) 5 % HR

Los resultados de conductividad de los compuestos de BEA a 100 y 5 % HR se muestran en la Fig. 129. Lo más remarcable de los resultados de conductividad obtenidos para los compuestos basados en BEA es que la disminución de la conductividad ocurre a temperaturas significativamente mayores que en los compuestos basados en NaY (por encima de  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  para LI2/BEA a 100 %HR) probablemente por la naturaleza menos hidrofílica de la zeolita BEA.

Bajo condiciones de saturación, el composite LI2/BEA supera al LI1/BEA en la región de baja temperatura ( $46,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $36,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Por el contrario, a temperaturas superiores a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , el comportamiento es justo el opuesto ( $0,43 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $61 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Estas observaciones están de acuerdo con la baja carga de LI2 (en torno al 5 wt%), que no es suficiente para formar unos caminos de percolación continua para la conducción de protones. En el rango de bajas temperaturas, este efecto se ve dificultado por la adsorción de agua; aunque llega a ser más notable al aumentar la temperatura. De hecho, la conductividad de LI2/BEA a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  es menor que la registrada para la zeolita BEA pura ( $3,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ), por lo que el movimiento protónico es inhibido por el supuesto aislamiento de las moléculas de LI2. Cabe

mencionar que bajo condiciones de saturación, los resultados obtenidos con los composites basados en BEA son claramente superiores a los composites basados en NaY a temperaturas superiores a 100 °C.

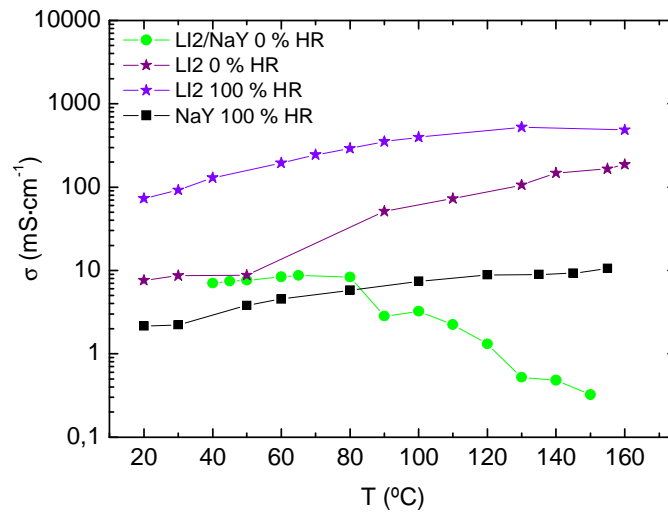


Fig. 130: Conductividad del LI2/NaY preparado por el método 1 en función de la humedad relativa

Cuando la presión parcial de agua disminuye, la contribución del LI en la conductividad es mayor y además el llenado de los poros con LI es crucial (9 mS·cm<sup>-1</sup> vs. 0,2 mS·cm<sup>-1</sup> a 80 °C para LI1/BEA y LI2/BEA, respectivamente). La cantidad de LI2 incorporado podría ser demasiado baja como para asegurar un camino continuo de LI dentro de la estructura porosa. Por ello, la red de protones en el LI es interrumpida y principalmente las moléculas de LI2 compiten con la zeolita por la adsorción de agua, empeorando la solvatación de cationes de compensación.

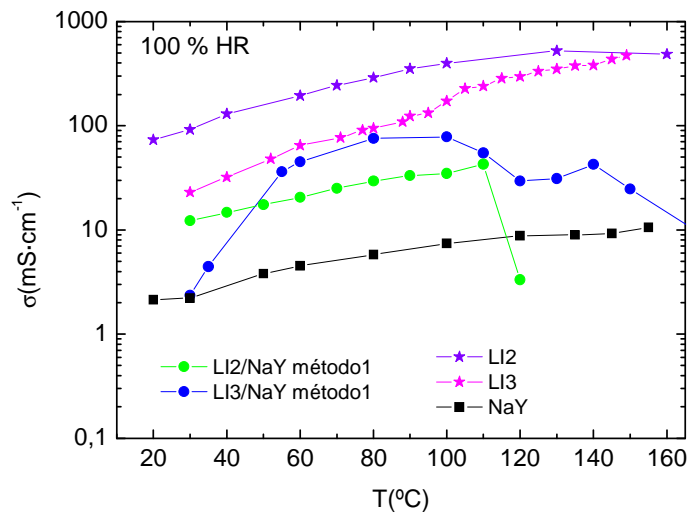


Fig. 131: Conductividad de los composites LI2/NaY, LI3/NaY y sus componentes puros

Para comprender mejor porque disminuye la conductividad a ciertos valores de temperatura, se realizaron unos experimentos de conductividad de la muestra LI2/NaY en condiciones secas. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 130 junto con los materiales individuales. Se puede observar que a temperaturas por debajo de 80 °C los valores de conductividad son intermedios entre los valores de los materiales individuales (NaY y LI2). Por encima de 80 °C, la conductividad comienza a disminuir porque las moléculas de LI2 son



arrastradas por la desorción de las moléculas de agua. Es razonable asumir que este arrastre debería ser más notorio en materiales más hidrofílicos (LI2/NaY). En el caso del compuesto LI1/BEA, la conductividad cae drásticamente por encima de 150 °C. Los análisis de TGA llevados a cabo sobre los materiales en polvo usados en las medidas de conductividad corroboran esta hipótesis.

En la Fig. 131 se muestra la conductividad de las muestras LI2/NaY y LI3/NaY para comparar el efecto de tener diferente catión y diferente afinidad por el agua. El comportamiento de los LIs puros es diferente a de la muestras compuestas por la competencia entre el LI y la zeolita por agua. La curva de conductividad de la muestra LI3/NaY presenta un máximo en torno a 100 °C. Desde esta temperatura, la conductividad comienza a descender para recuperarse ligeramente a 140 °C, desde donde vuelve a caer. Este comportamiento podría ser atribuido a la propia naturaleza del LI3, ya que es el menos hidrofílico. A bajas temperaturas, la competencia entre el agua y el LI3 podrían potenciar la conducción protónica por su hidrofobicidad. El mecanismo vehículo del agua y mecanismo de salto asociado al LI3 se combinan de forma sinérgica para generar caminos de conducción más ágiles. A altas temperaturas donde el agua ya se ha perdido, el mecanismo de salto del LI3 controla la conducción protónica, hasta que la conducción es interrumpida por problemas de continuidad en las cavidades zeolíticas debido a la pérdida de agua que genera huecos en los caminos de conducción.

#### **4.5.4. Conclusiones de la encapsulación de LIs en zeolitas**

---

De los resultados vistos en la caracterización de las zeolitas con LI encapsulado se puede concluir que:

- El descenso de la conductividad se atribuye a la ligera desorción de los enlaces de las moléculas de agua capaces de evacuar el líquido iónico. La temperatura, a la que la conductividad comienza a disminuir, depende no sólo de la hidrofiliidad de la zeolita sino también de la propia hidrofiliidad del LI. Por ello, a mayores valores de captura de agua, los valores de temperatura a los que comienza a ser este efecto más notorio son menores.
- Para las muestras de BEA, la conductividad comienza a disminuir a temperaturas mayores que la NaY, que es más hidrofílica (160 °C vs. 90 °C para los compuestos de LI1 a 100 %HR). Para los compuestos que contienen LI1 la conductividad comienza a descender a valores de temperatura mayores que los compuestos con LI2 (160 °C vs. 120 °C cuando es encapsulado en BEA). Resumiendo, los compuestos basados en BEA son superiores a los compuestos basados en la NaY, para los líquidos iónicos basados en amonio.
- En principio este resultado podría parecer contradictorio por las propiedades hidrofílicas de la NaY, pero puede ser fácilmente entendible que las moléculas que conducen los protones atrapados en las cavidades de las zeolitas compiten con la adsorción de agua en la propia estructura de la zeolita.
- De acuerdo con estos resultados con un 5 % de humedad relativa, se puede concluir que el compuesto LI1/BEA es el más adecuado para su uso como filler en membranas para

HTPEMFCs, mientras que el compuesto LI2/NaY es el más prometedor para la misma aplicación a temperaturas por debajo de 100 °C. Si bien el LI3/NaY podría ser también prometedor por la recuperación de conductividad que presenta en torno a 140 °C a 100 % de humedad relativa.

#### 4.6. Caracterización de la activación catalítica de zeolitas

Tabla 35: Muestras generadas de la activación catalítica de soportes microporosos

Material microporoso	Funcionalización	Método	Precursor Pt	Vulcan <sup>®</sup> (*)	Reductor	Muestra	
ETS-10	APTÉS	1	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	1_ETS-10-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		2	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	Na-citrato	2_ETS-10-APTÉS_H2PtCl6-Citrato	
		2	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	2_ETS-10-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	3_ETS-10-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	3-Vulcan_ETS-10-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	Na-citrato	3-Vulcan_ETS-10-APTÉS_H2PtCl6-Citrato	
		3	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	3-Vulcan_ETS-10-APTÉS_[Pt(NH3)4](NO3)2-NaBH4	
		3	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	In situ	Na-citrato	3-Vulcan_ETS-10-APTÉS_[Pt(NH3)4](NO3)2-Citrato	
		3	K <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>4</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	3-Vulcan_ETS-10-APTÉS_K2Pt(CN)4-NaBH4	
		3	K <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>4</sub>	In situ	Na-citrato	3-Vulcan_ETS-10-APTÉS_K2Pt(CN)4-Citrato	
		EPTÉS	3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	3-Vulcan_ETS-10-EPTÉS_H2PtCl6-NaBH4
		Acrilato	3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	3_ETS-10-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4
			3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	3-Vulcan_ETS-10-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4
		-	-	-	MM	NaBH <sub>4</sub>	I_ETS-10_NaBH4
Pt-ETS-10	APTÉS	2	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	I-2_ETS-10-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	I-3_ETS-10-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	I-3-Vulcan_ETS-10-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
	Acrilato	3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	I-3_ETS-10-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	I-3-Vulcan_ETS-10-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	
NaY	APTÉS	1	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	1_NaY-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		2	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	2_NaY-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	3_NaY-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	3-Vulcan_NaY-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
	EPTÉS	3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	3-Vulcan_NaY-EPTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
	Acrilato	3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	3_NaY-acrilato_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	3-Vulcan_NaY-acrilato_H2PtCl6-NaBH4	
-	-	-	MM	NaBH <sub>4</sub>	I_NaY_NaBH4		
Pt-NaY	APTÉS	2	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	I-2_NaY-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	I-3_NaY-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	I-3-Vulcan_NaY-APTÉS_H2PtCl6-NaBH4	
	Acrilato	3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	MM	NaBH <sub>4</sub>	I-3_NaY-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	
		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	In situ	NaBH <sub>4</sub>	I-3-Vulcan_NaY-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	
<b>Vulcan aminado</b>		3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	-	NaBH <sub>4</sub>	Pt-Vulcan	
<b>Catalizador comercial basado en carbón</b>						Pt-ETEK	

(\*)MM: mezcla mecánica

Las muestras preparadas a partir de Na/K-ETS-10 de 500 nm y NaY de 100 nm, fueron analizadas con las técnicas habituales de caracterización físico-química. A través del análisis termogravimétrico se determinó la estabilidad térmica de las muestras finales y el grado de funcionalización en las muestras intermedias. Por medio de la técnica de FTIR se verificaron las funcionalizaciones. La cantidad de platino incorporada en la zeolita se cuantificó mediante absorción atómica, previa digestión de la muestra final en agua regia con ayuda de microondas. Además, también se llevaron a cabo experimentos de XPS con el objetivo de evaluar la composición superficial y comparación de resultados. La morfología de algunas muestras se observó mediante TEM, donde se puede observar el tamaño de las nanopartículas de platino y la distribución sobre el soporte microporoso.

Las muestras también fueron caracterizadas mediante las técnicas explicadas en el apartado 2.3.3, siendo la actividad catalítica, la propiedad más importante y utilizada como criterio de selección para identificar los candidatos para la MEA integrada en el microdispositivo para reacción.

En la Tabla 35 se muestra el resumen de las muestras microporosas activadas y de la nomenclatura usada a lo largo de esta sección.

Esta sección se ha dividido en dos partes. Primero se muestra la caracterización de la funcionalización para poder explicar adecuadamente los resultados de la segunda sección de la caracterización de las zeolitas activadas.

#### 4.6.1. Resultados de la funcionalización

Como se puede observar en la Tabla 35, las zeolitas fueron funcionalizadas por tres tipos de organosilanos en los que se varió el número de grupos amino por organosilano. Para comprobar que las funcionalizaciones se llevaron a cabo de forma correcta y evaluar el grado de funcionalización se realizaron termogravimetrías en atmósfera inerte desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C·min<sup>-1</sup>, para la ETS-10 (Fig. 132) y la NaY (Fig. 133), respectivamente.

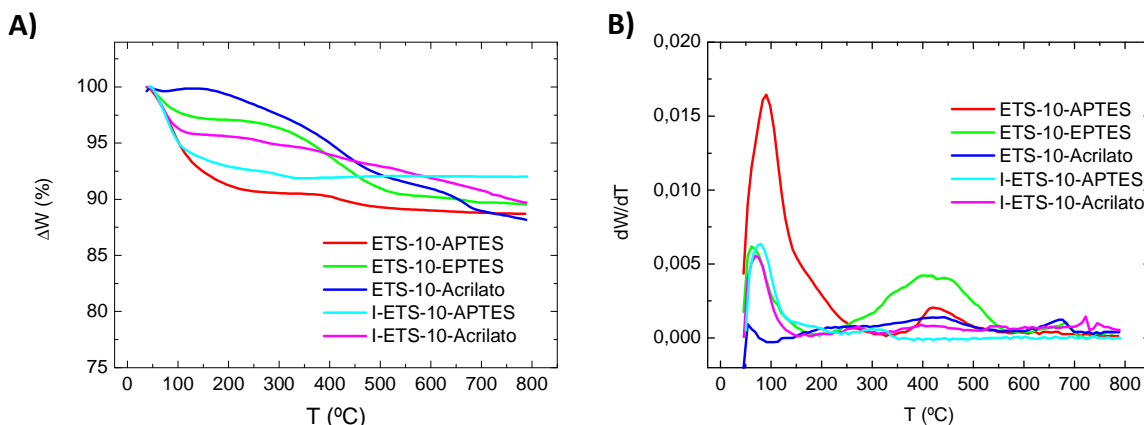
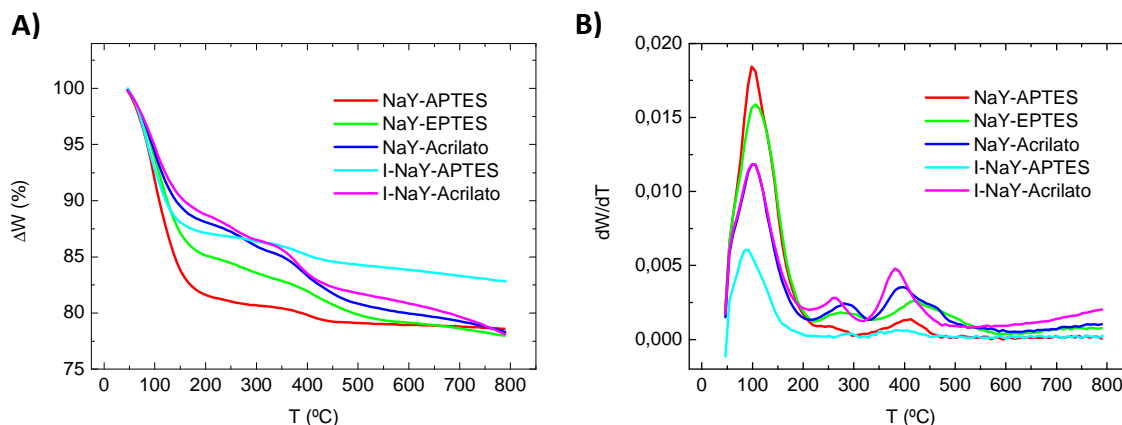
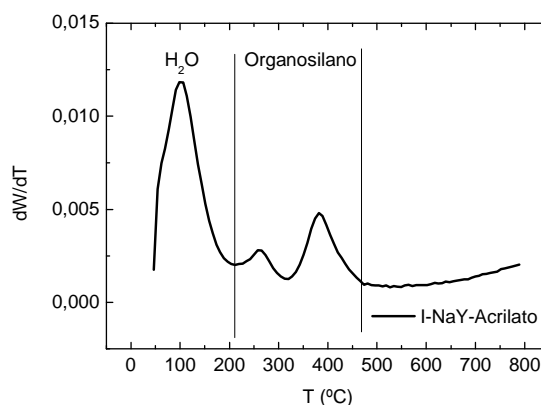


Fig. 132: Termogramas de ETS-10 y ETS-10 intercambiada con Pt con las diferentes funcionalizaciones del soporte con grupos amino.



**Fig. 133:** Termogramas de NaY y NaY intercambiada con Pt con las diferentes funcionalizaciones del soporte con grupos amino.

Se puede observar que todas las funcionalizaciones se han llevado a cabo con éxito. Para un análisis más claro de estos resultados, en la Tabla 36 se muestran los datos de los porcentajes en peso de agua y de organosilano de las muestras funcionalizadas calculadas a partir de la deconvolución de los picos de desorción/descomposición que se observan en los termogramas diferenciales (Fig. 132.B y Fig. 133.B). En la Fig. 134 se puede ver la identificación de cada uno de los eventos, la desorción de agua y la desorción/descomposición del organosilano.



**Fig. 134:** Ejemplo de identificación de eventos en la derivada de un termograma

Las muestras de ETS-10 funcionalizadas son menos hidrófilas que las muestras de NaY funcionalizadas ya que los datos de porcentaje de agua son más bajos. Por otro lado, el grado de funcionalización de la NaY en todos los casos es mayor que el grado de funcionalización de la ETS-10. Este hecho implica que la zeolita Y funcionalizada tiene más puntos de anclaje sobre su superficie para poder unir las cristalitas de platino. Además, se observa que el grado de funcionalización aumenta cuando aumenta el número de grupos amino en el organosilano. Estos resultados indican que las zeolitas funcionalizadas con el organosilano basado en acrilato darán una dispersión de platino mejor y por tanto mejores resultados en la actividad catalítica.

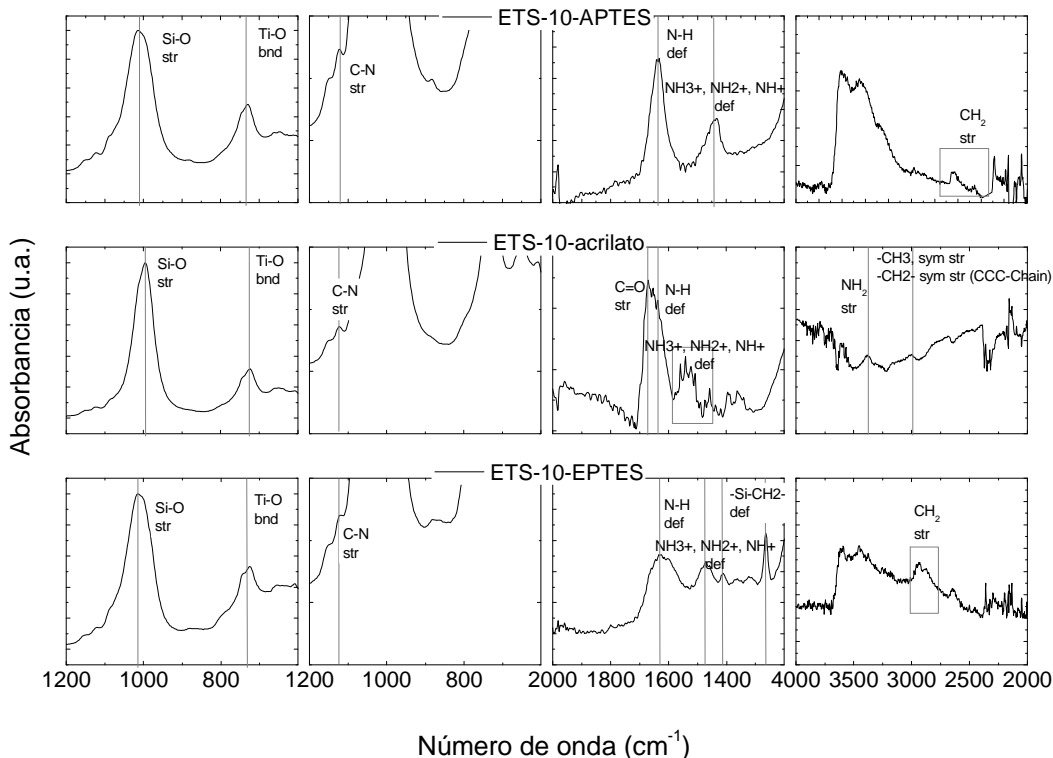
Las temperaturas de descomposición de los organosilanos son en la mayoría de los casos superior a 300 °C, lo que pone de manifiesto la estabilidad térmica de los mismos. Las temperaturas de descomposición más bajas son para la funcionalización con acrilato después de

intercambiar la zeolita. Esto puede ser debido a que las interacciones entre el organosilano y la zeolita son más bajas y por tanto más susceptibles de ser eliminados.

**Tabla 36: Porcentaje de agua y grado de funcionalización de las zeolitas y tempratura de descomposición del organosilano**

Funcionalización	ETS-10			NaY		
	% wt H <sub>2</sub> O	% wt organosilano	T <sub>descomposición organosilano</sub> (°C)	% wt H <sub>2</sub> O	% wt organosilano	T <sub>descomposición organosilano</sub> (°C)
-APTES	5,9	5,4	420	10,9	10,4	418
-EPTES	2,5	8,0	406/452	8,3	13,67	414/290
-Acrilato	0,2	11,7	429	7,4	14,3	293/397
I -APTES	3,5	4,5	320	9,1	8,1	292
I -Acrilato	4,0	6,3	378	6,8	15,1	261/382

La Fig. 135 muestra los espectros de FTIR de la ETS-10 funcionalizada, donde se pueden ver los picos característicos del “framework” microporoso (730 cm<sup>-1</sup> y 1000 cm<sup>-1</sup>) y de las moléculas de organosilano ancladas en la superficie. Las bandas características de los grupos amino en la región 1000 y 1650 cm<sup>-1</sup>, aparecen más o menos desplazados en los tres tipos de funcionalizaciones. En el espectro de la ETS-10 funcionalizada con acrilato se observa una banda en torno a 1700 cm<sup>-1</sup> que corresponde con el enlace “stretching” del C=O presente en la estructura de este organosilano.



**Fig. 135: Espectros de FTIR de la ETS-10 funcionalizada con grupos amino**

La Fig. 136 muestra los espectros de FTIR obtenidos del análisis de las zeolitas NaY funcionalizadas. Del mismo modo, análogo al del la ETS-10, se pueden observar las bandas características de los grupos amino en cada tipo de funcionalización.

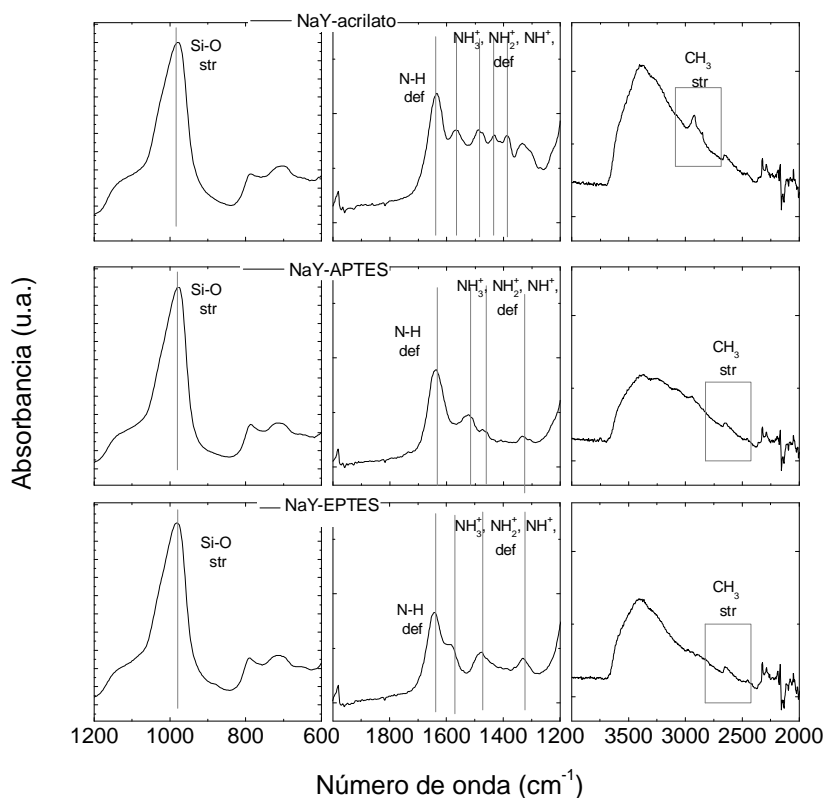
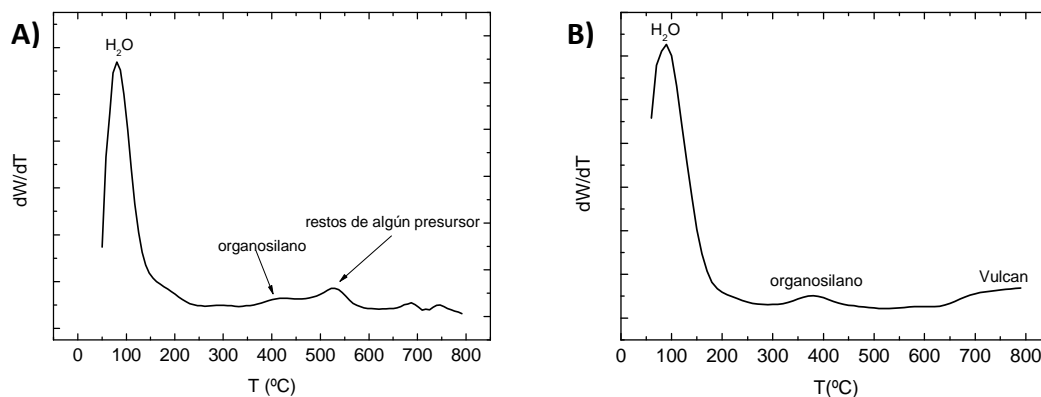


Fig. 136: Espectros de FTIR de la NaY funcionalizada con grupos amino

#### 4.6.2. Resultados de la activación catalítica de zeolitas

Las muestras activadas para el estudio de los diferentes parámetros de los procedimientos de anclaje de platino fueron caracterizadas mediante diversas técnicas: TGA, FTIR, XPS, AA, XRD, TEM, VC y Cronoamperometría.

Los resultados de TGA para dos de las muestras activadas y basadas en ETS-10 y NaY, respectivamente, se representan, a modo de ejemplo en la Fig. 137, ya que todas las muestras sólidas presentan un comportamiento similar. Los experimentos fueron llevados a cabo en flujo de  $N_2$  a  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Estas representaciones muestran que los catalizadores pierden agua hasta temperaturas en torno a los  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , en general del orden del  $5\text{ } \%$  wt para los catalizadores basados en ETS-10 y del orden del  $15\text{ } \%$  wt para los basados en NaY. Estos valores están de acuerdo con la mayor hidrofiliicidad de la NaY sobre la ETS-10. Por otro lado, y también de forma general el análisis termogravimétrico muestra que la funcionalización con grupos amino es estable hasta  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , punto importante, ya que la temperatura de trabajo de las membranas desarrolladas en esta tesis ha de ser alta pero no superior a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . El pico relacionado con el organosilano se puede observar un poco más leve que cuando está recién funcionalizado en torno a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . En el termograma correspondiente a la ETS-10 también se observa un evento en torno a los  $520\text{ }^\circ\text{C}$  que puede estar relacionado con algún resto de precursor que queda después del lavado.



**Fig. 137: Análisis termogravimétrico de una muestra activada basada en: A) ETS-10 y B) NaY**

Los valores obtenidos de los análisis de absorción atómica, y de SEM-EDX de algunas muestras se recogen en la Tabla 37, donde también se pueden observar los valores obtenidos de áreas electroactivas según la adsorción de CO, cuyas gráficas se muestran más adelante.

El área electroactiva se puede calcular a partir de dos experimentos: (i) mediante voltametría cíclica con el electrolito base y (ii) mediante voltametría cíclica con CO adsorbido en la muestra. Estas técnicas de caracterización electroquímica han sido explicadas en el capítulo 2. Como el segundo método es más sensible y preciso, el área electroactiva se ha calculado a través de él.

El área electroquímicamente activa (ECSA) se ha calculado a partir del área electroactiva calculada por el stripping de CO y el porcentaje de platino obtenido por absorción atómica. Las unidades de la dispersión son área activa por masa de platino, lo que indica que cuanto mayor sea este valor mayor es el área metálica expuesta y mejores resultados de actividad catalítica cabrían esperar.

De los datos de la Tabla 37 se pueden extraer varias ideas de cual es mejor catalizador en cuanto a carga de platino y área electroactiva se refiere.

Cuando el soporte microporoso es la ETS-10, de los tres métodos utilizados para la preparación del catalizador, mateniendo los mismos parámetros para poder comparar (funcionalización con APTES,  $H_2PtCl_6$  de precursor metálico,  $NaBH_4$  como agente reductor, Vulcan® añadido en mezcla mecánica), se observa que la mayor carga de platino se obtiene a través del método 3, siendo esta de 1,99 % wt, respecto a 1,93 y 0,81 % wt para el método 2 y el método 1, respectivamente. Por otro lado, la actividad de este platino incorporado es nula, ya que no se observa ninguna área activa, debido a que el resto de parámetros no están optimizados. En el estudio de la influencia del precursor metálico, la comparación se puede realizar con muestras que han sido funcionalizadas con APTES, el Vulcan® se ha incorporado in situ, y se han preparado a través del método tres. En estas muestras preparadas con los tres tipos de precursores metálicos y con los dos diferentes agentes reductores, se puede observar que la mejor combinación es para  $H_2PtCl_6$  y  $NaBH_4$ , ya que se obtiene la mayor área efectiva con cargas de platino moderadas, siendo estas de 1,85 % wt y  $0,3 \text{ cm}^2$ , respectivamente, en el mejor de los casos. La funcionalización también puede ser analizada según las cargas de platino incorporadas y el área electroactiva. Manteniendo constantes las mejores condiciones hasta ahora (método 3,  $H_2PtCl_6$  y  $NaBH_4$ ) y añadiendo el Vulcan® in situ, se puede observar que al

aumentar de un grupo amino a dos, la carga de platino aumenta considerablemente (1,85 y 5,96 % wt, para APTES y EPTES, respectivamente), así como el área electroactiva (0,3 y 1,85 cm<sup>2</sup>, para APTES y EPTES, respectivamente). Sin embargo, al ramificar el organosilano, la carga de platino se mantiene pero el EAS aumenta, siendo cuantiosa la mejora. Y por último, la adición del Vulcan® se puede ser comparada en las muestras 3-Vulcan\_ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 y 3-ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4, donde se observa la adición in situ mejora tanto la carga de platino como el área electroactiva por el hecho de mejorar el contacto entre el carbón Vulcan® y la ETS-10 debido a la aminación.

**Tabla 37: Carga metálica y área electroactiva de las muestras microporosas activadas con platino**

Muestra	EAS <sub>co</sub> cm <sup>2</sup>	Absorción atómica (Pt %wt)	EAS <sub>co</sub> normalizado cm <sup>2</sup> ·mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	SEM- EDX Pt %wt
1_ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	0,81	-	-
2_ETS-10-APTES_H2PtCl6-Citrate	0,014	2,12	4,26	-
2_ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	1,93	-	3,07
3_ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	1,99	-	1,63
3-Vulcan_ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	0,3	1,85	104,39	8
3-Vulcan_ETS-10-APTES_H2PtCl6-Citrate	-	0,75	-	-
3-Vulcan_ETS-10-APTES_[Pt(NH3)4](NO3)2-NaBH4	-	2,93	-	-
3-Vulcan_ETS-10-APTES_[Pt(NH3)4](NO3)2-Citrate	-	5,45	-	-
3-Vulcan_ETS-10-APTES_K2Pt(CN)4-NaBH4	-	0,68	-	-
3-Vulcan_ETS-10-APTES_K2Pt(CN)4-Citrate	-	0,75	-	-
3-Vulcan_ETS-10-EPTES_H2PtCl6-NaBH4	1,85	5,96	199,74	-
3_ETS-10-acrilato_H2PtCl6-NaBH4	0,91	5,52	228,73	-
3-Vulcan_ETS-10-acrilato_H2PtCl6-NaBH4	3,55	5,42	421,29	-
I_ETS-10_NaBH4	0,0043	0,85	3,27	0,8
I-2_ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	29,32	-	26
I-3_ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	1,06	23,15	29,48	-
I-3-Vulcan_ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	0,36	5,37	43,15	-
I-3_ETS-10-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	-	1,95	-	-
I-3-Vulcan_ETS-10-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	-	1,97	-	-
1_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	1,46	-	-
2_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	1,18	-	1,37
3_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	1,21	-	-
3-Vulcan_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	0,17	23,13	4,83	-
3-Vulcan_NaY-EPTES_H2PtCl6-NaBH4	0,03	1,20	17,89	-
3_NaY-acrilato_H2PtCl6-NaBH4	0,02	2,24	6,50	-
3-Vulcan_NaY-acrilato_H2PtCl6-NaBH4	0,19	1,91	64,94	-
I_NaY_NaBH4	0,0084	0,72	7,54	0,69
I-2_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	0,0029	3,32	0,56	11,31
I-3_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	0,71	28,18	16,27	-
I-3-Vulcan_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	0,25	23,91	6,69	-
I-3_NaY-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	1,41	2,05	442,28	-
I-3-Vulcan_NaY-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	0,22	2,33	61,68	-
Pt-Vulcan	2,31	6,78	219,33	-
Pt-E TEK	3,86	20,00	124,24	-

Para la ETS-10 intercambiada, el método 3 sigue siendo el más adecuado ya que es el procedimiento más suave para dispersar mejor la fase activa. Por otro lado, la funcionalización de la ETS-10 intercambiada es peor que en la ETS-10 fresca, por lo que también afecta en la dispersión del platino y por tanto en su actividad. Se obtienen cargas muy distintas de platino para bajas áreas electroactivas excepto para la muestra I-3\_ETS-10-APTES\_H2PtCl6-NaBH4 que presenta un 23 % wt de Pt y un EAS de 1,06 cm<sup>2</sup>. Por la misma razón de que la funcionalización es



peor la adición del carbón Vulcan® en mezcla mecánica es mejor que la adición insitu, por la menor interacción entre el carbón y el soporte poroso de las superficies aminadas.

Tabla 38: Resultados de XPS de los electrocatalizadores preparados

Muestra	XPS			
	Pt %wt	Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup> exch
1 ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	17,76	-	-	-
2 ETS-10-APTES_H2PtCl6-Citrate	7,8	-	-	-
2 ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	-	-	-
3 ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	-	-	-
3-Vulcan_ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	1,26	47	39	14
3-Vulcan_ETS-10-APTES_H2PtCl6-Citrate	4,23	-	80	20
3-Vulcan_ETS-10-APTES_[Pt(NH3)4](NO3)2-NaBH4	13,79	58	42	-
3-Vulcan_ETS-10-APTES_[Pt(NH3)4](NO3)2-Citrate	9,02	-	60	40
3-Vulcan_ETS-10-APTES_K2Pt(CN)4-NaBH4	1,45	100	-	-
3-Vulcan_ETS-10-APTES_K2Pt(CN)4-Citrate	32,25	-	-	100
3-Vulcan_ETS-10-EPTES_H2PtCl6-NaBH4	34,02	87	13	-
3 ETS-10-acrilato_H2PtCl6-NaBH4	42,74	44	56	-
3-Vulcan_ETS-10-acrilato_H2PtCl6-NaBH4	28,65	75	25	-
I ETS-10_NaBH4	-	-	-	-
I-2 ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	-	-	-
I-3 ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	47,03	24	22	54
I-3-Vulcan_ETS-10-APTES_H2PtCl6-NaBH4	15,14	42	58	-
I-3 ETS-10-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	9,11	30	47	23
I-3-Vulcan_ETS-10-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	9,24	28	27	45
1 NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	7,23	-	-	-
2 NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	-	-	-	-
3 NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	32,67	-	-	-
3-Vulcan_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	21,37	40	60	-
3-Vulcan_NaY-EPTES_H2PtCl6-NaBH4	49,5	-	54	46
3 NaY-acrilato_H2PtCl6-NaBH4	32,29	38	62	-
3-Vulcan_NaY-acrilato_H2PtCl6-NaBH4	-	49	-	51
I NaY_NaBH4	-	-	-	-
I-2_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	54,99	-	-	-
I-3_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	43,49	49	51	-
I-3-Vulcan_NaY-APTES_H2PtCl6-NaBH4	34,82	51	49	-
I-3_NaY-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	36	56	-	44
I-3-Vulcan_NaY-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	32,67	52	48	-

La NaY es un material más ácido que la ETS-10, por ello en el comportamiento en cuanto a cargas de platino y áreas electroactivas no sigue exactamente la misma tendencia. A diferencia que en los casos anteriores, parece ser que el mejor método de anclaje según los resultados de absorción atómica, es el método 1 para la preparación de los catalizadores basados en NaY. Sin embargo, se decidió hacer los experimentos con el método 3 debido a que asegura un mayor control sobre el tamaño de las partículas de platino y una mejor dispersión. Además, las diferencias de carga entre un método y otro es de 0,25 % wt, y en ninguno de los casos da área activa. La ramificación del organosilano durante la funcionalización no hace aumentar la cantidad de platino anclado, siendo de 23,13 % wt para el APTES y de sólo un 1,91 % wt para el acrilato. Pero el área electroactiva es similar en ambos casos, por lo que la dispersión es mejor en el caso de la funcionalización con acrilato que con APTES. Por tanto, de nuevo, la ramificación parece que favorece el anclaje y la actividad. La adición insitu del Vulcan® en el sistema basado en NaY parece ser mejor que que la adición mediante mezcla mecánica, teniendo menos

cantidad de platino pero más activo (0,02 a 0,19 cm<sup>2</sup> para las muestras mezcla mecánica e insitu, respectivamente).

Para el último sistema estudiado, la zeolita NaY intercambiada, se ha visto que siguiendo con la tendencia general, el método que más cantidad de platino consigue incorporar es el método 3 (3,32 y 28,18 %wt para el método 2 y el método 3) y aumentar el área electroactiva. De los diferentes organosilanos utilizados en la funcionalización, las mayores cargas de platino se consiguen con la funcionalización con APTES, pero el área electroactiva es mejor para la funcionalización ramificada. Por tanto, es necesario ver los datos de dispersión que son favorables para la funcionalización ramificada (6,69 y 61,68 cm<sup>2</sup>·mg<sup>-1</sup>, APTES y acrilato, respectivamente). Por último, parece ser que la incorporación del Vulcan® es más adecuada por mezcla mecánica ya que se obtiene una dispersión de 442,28 cm<sup>2</sup>·mg<sup>-1</sup> en comparación con 61,68 cm<sup>2</sup>·mg<sup>-1</sup> obtenidos con la incorporación in situ.

Otra de las técnicas que se utilizó para cuantificar la cantidad de platino incorporada a la ETS-10 o NaY fue el XPS. Los valores de porcentaje de platino obtenidos mediante absorción atómica son diferentes de los obtenidos mediante XPS (ver Tabla 38). Esto es coherente ya que se trata de técnicas diferentes, donde en absorción atómica se trata la muestra en todo su conjunto, mientras que en XPS sólo se tiene en cuenta la superficie del material, es decir unas pocas micras. Lo que se si puede observar es que existe una correlación entre estas dos técnicas y el contenido de platino, siendo en la mayoría de los casos, los valores obtenidos mediante XPS, superiores a los obtenidos por absorción atómica. Por otro lado, se puede observar que aunque la técnica de XPS sea una técnica superficial, se puede conocer el porcentaje de platino que se tiene en estado fundamental y en estado oxidado. Este dato es importante, para poder conocer que tipo de platino es más activo catlíticamente.

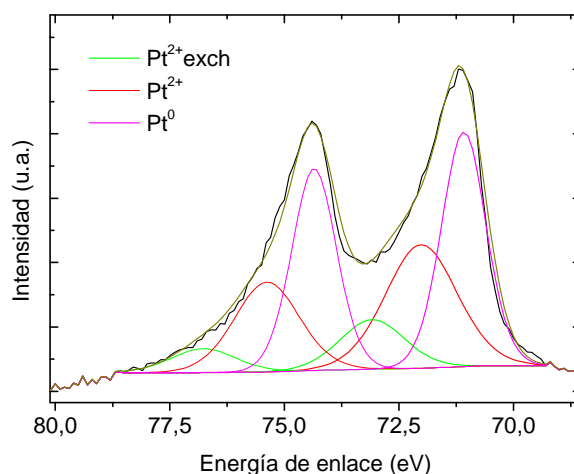


Fig. 138: Espectro de XPS con la deconvolución de picos de la muestra 3-Vulcan\_ETS-10-APTES\_H2PtCl6-NaBH4

Para conocer la cantidad de platino que se encuentra en cada estado de oxidación, los picos se ajustaron considerando que para el nivel f la relación de áreas  $A_{5/2}/A_{7/2} = 3/4$  [388]. Además la diferencia entre los picos debida al spin orbital splitting correspondientes a cada orbital debe ser de 3.5 eV [389]. La Fig. 138 muestra un ejemplo de la deconvolución de picos para la identificación de cada tipo de platino de la muestra 3-Vulcan\_ETS-10-APTES\_H2PtCl6-NaBH4.

Los estados de oxidación obtenidos dependen tanto de los precursores de platino empleados como de los agentes reductores. Es destacable como cuando se usa citrato como agente reductor, la cantidad de platino metálico es nula. Esto se debe a que el citrato es un agente reductor más débil que el  $\text{NaBH}_4$  y por tanto, quizás las condiciones de preparación mediante este agente reductor deberían haber sido más prolongadas o en mayor concentración para asegurar el avance de la reacción de reducción. En cuanto a los precursores de platino, el porcentaje de platino metálico más elevado es para el precursor  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  y después para el precursor  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Pero la cantidad de platino anclada con el primer precursor es tan baja que no se observó área electroactiva, a diferencia de lo que ocurre con el segundo precursor, que tanto las cantidades de platino como los porcentajes de platino metálico son elevadas y por tanto, también lo son sus áreas electroactivas.

Por otro lado, la naturaleza del soporte microporoso también afecta a los estados de oxidación. La ETS-10 es más básica que la zeolita NaY y se puede observar que en líneas generales los porcentajes de platino metálico son superiores en los catalizadores basados en ETS-10 que en NaY. Esto también está relacionado con la naturaleza ácida del precursor  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , donde las interacciones ácido-base serán mayores, el platino se deposite de forma más estable y por tanto la reacción de reducción sea más eficaz generando mayor número de cristalitas de  $\text{Pt}^0$ .

En esta línea un buen catalizador será aquel que a igualdad de porcentaje de platino tenga una mayor cantidad de platino metálico, o que aunque la cantidad de platino sea baja, si el estado es metálico, posiblemente tenga una buena actividad catalítica. En este sentido, los candidatos que mejores resultados podrían proporcionar según estos datos serían: 3-Vulcan\_ETS-10-EPTES\_ $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ - $\text{NaBH}_4$ , 3-Vulcan\_ETS-10-Acrilato\_ $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ - $\text{NaBH}_4$ , I-3-Vulcan\_ETS-10-APTES\_ $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ - $\text{NaBH}_4$ , 3\_ETS-10-acrilato\_ $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ - $\text{NaBH}_4$ , que están basados en ETS-10 y 3-Vulcan\_NaY-acrilato\_ $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ - $\text{NaBH}_4$  y I-3\_NaY-Acrilato\_ $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ - $\text{NaBH}_4$ , basadas en NaY. Además, se observa una tendencia clara que es que las mayores áreas electroactivas corresponden con los valores más altos de porcentaje de platino metálico combinado con los menores porcentajes de  $\text{Pt}^{2+}$ .

También cabe recalcar que en el stripping de CO antes se limpian las muestras mediante barrido de potencial para eliminar posible interferencia que alteren la señal durante la voltametría cíclica. Pero cuando se lleva a cabo el análisis de XPS, la muestra está tal cual es preparada y expuesta al aire, por tanto puede haber contaminación por carbono que altere el valor de porcentaje real de platino. Esta puede ser otra razón por la que los valores de porcentaje de platino en AA y XPS no coinciden, pero si tienen coherencia. Además en las muestras basadas en NaY existe otra dificultad añadida, que es que las bandas de platino se superponen con las bandas de aluminio, presente en la estructura zeolítica, pero aún con todo se ha conseguido resolver la deconvolución debido a las elevadas cargas de platino.

En las siguientes líneas se muestran las imágenes de TEM de algunas de las muestras más prometedoras, en función de los análisis de FTIR, Absorción atómico, XPS y área electroactiva. Las Fig. 139, Fig. 140, Fig. 141, Fig. 142 y Fig. 143 muestran las imágenes de los catalizadores basadas en ETS-10 y las Fig. 144, Fig. 145, Fig. 146 y Fig. 147 muestran las imágenes de los catalizadores basados en NaY.

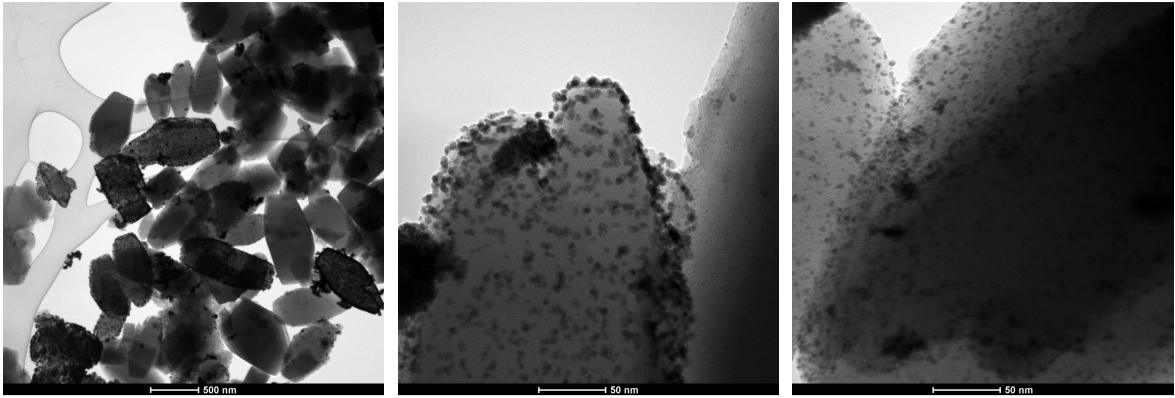


Fig. 139: Imágenes TEM de 3\_ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4

La Fig. 139 contienen tres imágenes de la muestra 3\_ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 con un 5,52 % wt de Pt. Se pueden observar las cristalitas de platino con un tamaño en torno a 3-5 nm bien dispersas sobre el soporte de ETS-10 con tamaño de 500 nm.

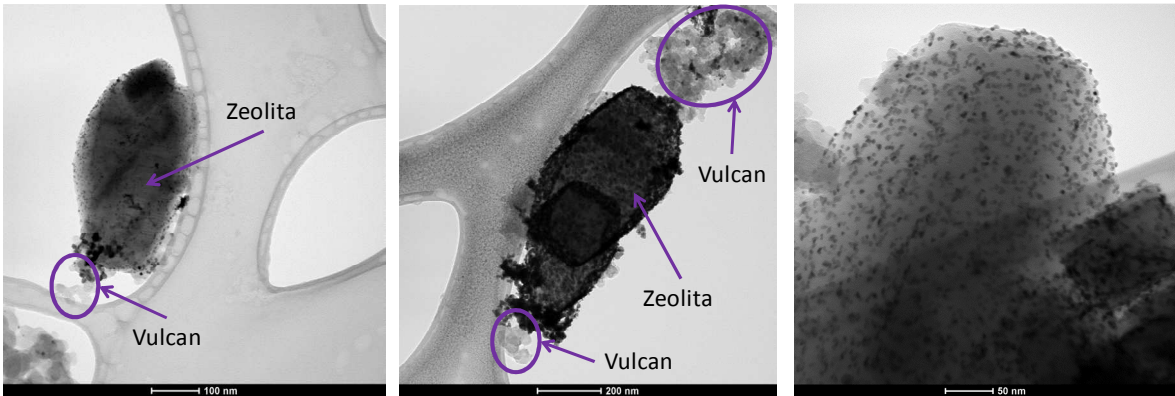


Fig. 140: Imágenes TEM de 3-Vulcan\_ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4

En la Fig. 140 se pueden ver las imágenes de la muestra 3-Vulcan\_ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 con un 5,42 % wt de Pt. La diferencia con la anterior es la incorporación de carbón Vulcan® en la ruta de síntesis en proporción 1:1. Del mismo modo que la anterior muestra, la distribución del platino sobre los cristales de ETS-10 es homogénea y el tamaño de las cristalitas es similar. Se pueden observar agregados de Vulcan® de tamaño variable sobre la superficie del soporte marcados en las fotos.

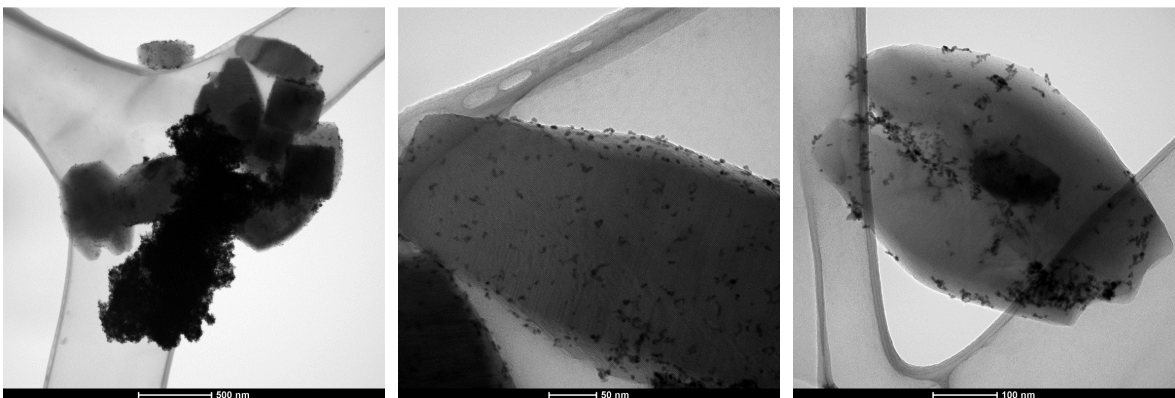


Fig. 141: Imágenes TEM de I-3\_ETS-10-APTES\_H2PtCl6-NaBH4

La Fig. 141 expone las imágenes TEM de la muestra previamente intercambiada I-3\_ETS-10-APTES\_H2PtCl6-NaBH4 con un 23,15 % wt de Pt. En los detalles de la superficie de cristales

discretos de ETS-10, se puede observar que existe menos cantidad de platino y más heterogéneamente distribuido. Este hecho lo asociamos al menor grado de funcionalización que presentan las muestras que han sido previamente sometidas a un proceso de intercambio (ver Tabla 36). De modo que la concentración de grupos amino superficiales es menor y la presencia de cristalitas de Pt aglomeradas se acentúa en consonancia con los valores de dispersión mostrados en la Tabla 37 siendo de  $29,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  vs  $104,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para su homóloga sin intercambiar.

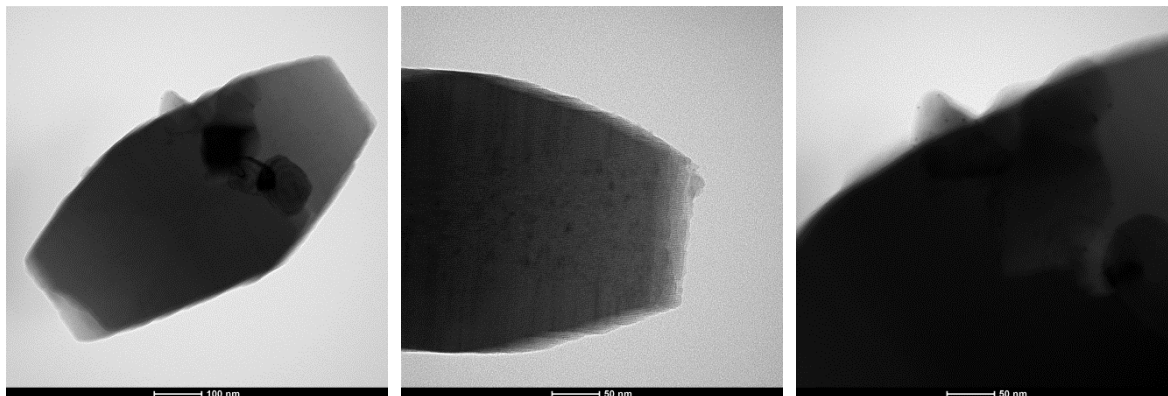


Fig. 142: Imágenes TEM de I-ETS-10-NaBH4

Las imágenes de la ETS-10 sólo intercambiada I-ETS-10-NaBH4 (0,85 % wt Pt) se muestran en la Fig. 142. Se pueden observar cristalitas muy pequeñas de platino en el interior de la estructura microporosa, como muestra la segunda imagen. En la tercera imagen se aprecian cristalitas, en la superficie externa que estarían dificultando el anclaje covalente del organosilano. El tamaño de los clusters de platino es inferior al observado en las muestras funcionalizadas.

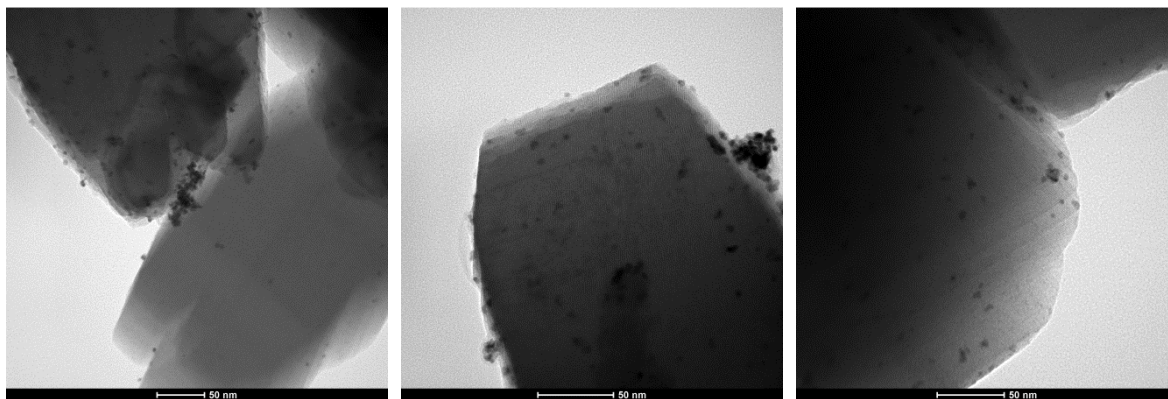


Fig. 143: Imágenes TEM de I-3\_ETS-10-Acrilato\_H2PtCl6-NaBH4

La muestra de ETS-10 intercambiada y funcionalizada con acrilato, I-3\_ETS-10-Acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 (1,95 %wt), se muestra en la Fig. 143. En consonancia con las cargas metálicas estimadas por absorción atómica, la presencia de cristales de Pt es notablemente inferior a la que presenta su homóloga sin intercambiar (ver Fig. 139). De nuevo, el menor grado de funcionalización superficial (6,3 % wt vs 11,7 % wt) sería responsable de este efecto.

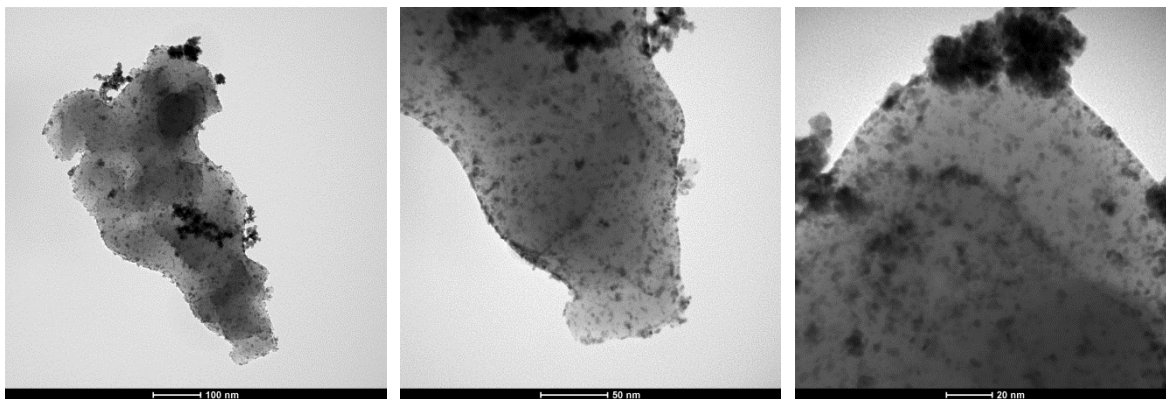


Fig. 144: Imágenes TEM de 3\_NaY-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4

La Fig. 144 muestra las imágenes de TEM de la zeolita NaY funcionalizada con grupos acrilato, 3\_NaY-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 (2,24 % wt). A diferencia de los cristales discretos de ETS-10, dada la naturaleza coloidal de la zeolita Y se observan agregados de partículas recubiertas de cristalitas de platino distribuidas por su superficie externa.

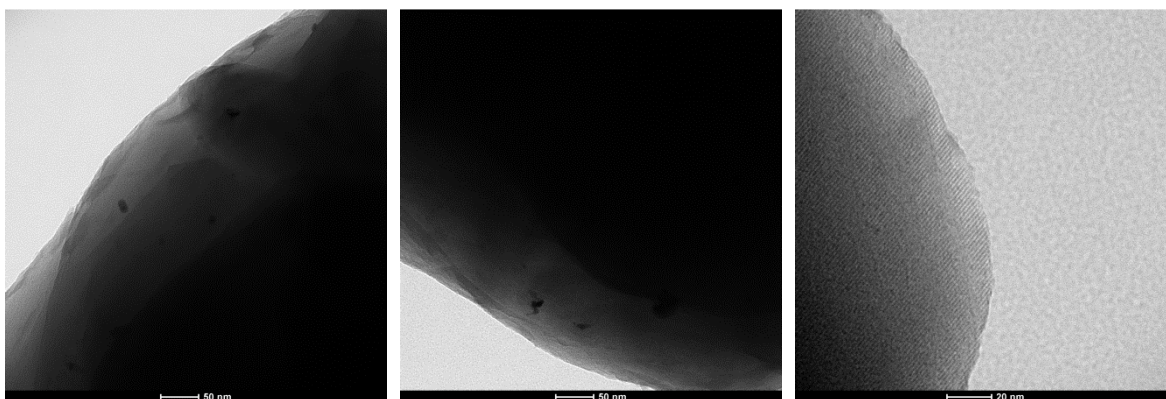


Fig. 145: Imágenes TEM de I-NaY-NaBH4

Las imágenes de la zeolita NaY intercambiada (I-NaY-NaBH4, 0,72 % wt) con la sal de platino se presentan en la Fig. 145, donde se pueden distinguir algunas cristalitas en su estructura cristalina microporosa. A diferencia de la ETS-10 la superficie externa está exenta de partículas metálicas y/o impurezas.

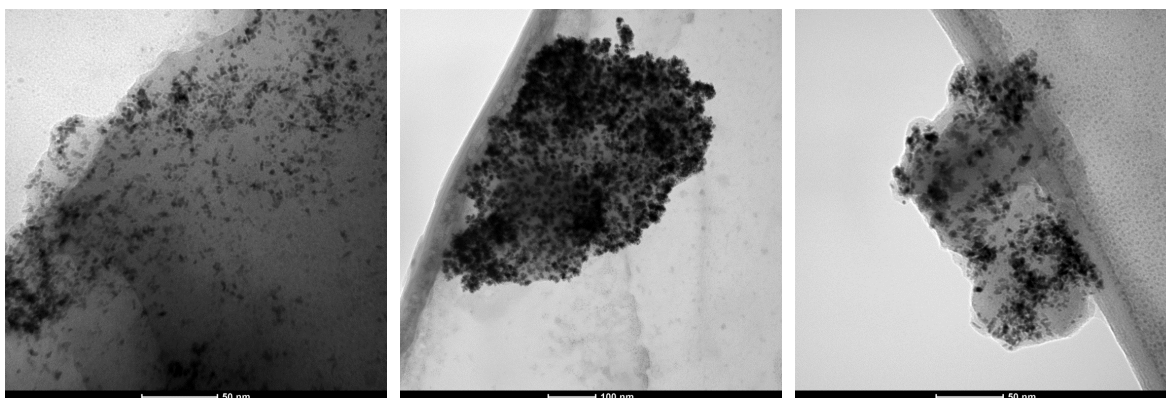


Fig. 146: Imágenes TEM de I-3\_NaY-Acrlato\_H2PtCl6-NaBH4

El aspecto físico de la muestra de NaY intercambiada y funcionalizada con acrilato, I-3\_NaY-Acrlato\_H2PtCl6-NaBH4 (2,05 % wt), se muestra en la Fig. 146. A diferencia del



comportamiento mostrado en las muestras de ETS-10, para la zeolita NaY el intercambio iónico no parece afectar al anclaje superficial de Pt en consonancia con los % de funcionalización conseguidos (14, 27 % vs. 15,08 % con y sin intercambio iónico respectivamente). Si bien, la carga metálica es similar a la muestra sin intercambiar. La heterogeneidad de la muestra intercambiada y funcionalizada es mayor.

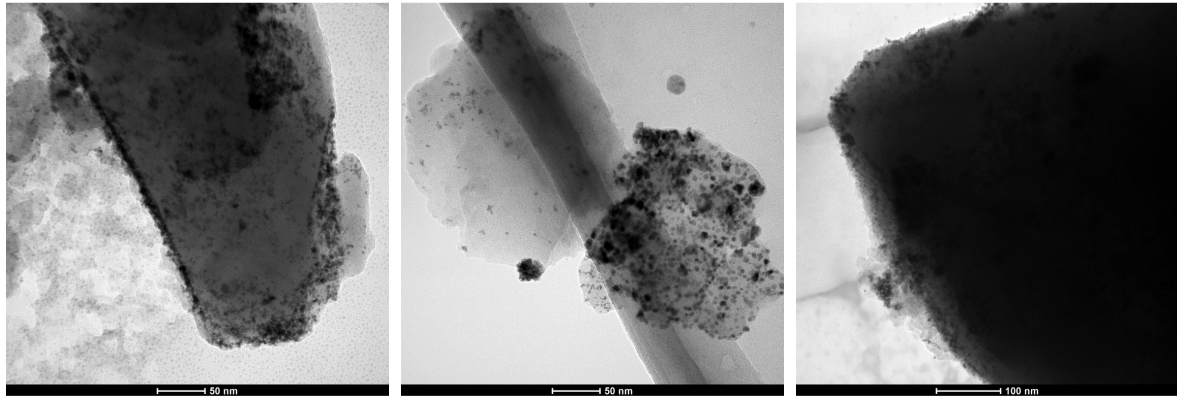


Fig. 147: Imágenes TEM I-3-Vulcan\_NaY-Acrilato\_H2PtCl6-NaBH4

La Fig. 147 expone las imágenes de TEM de la muestra I I-3-Vulcan\_NaY-Acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 (2,33 % wt) donde las cristalitas de platino están depositadas sobre la superficie zeolítica a pesar de que se ha añadido carbón Vulcan® durante el proceso de síntesis. La heterogeneidad y dispersión del Pt es similar a la muestra que no contiene Vulcan®. La aminación del material carbonoso permite las interacciones con las cristalitas de Pt sobre la superficie externa de la zeolita.

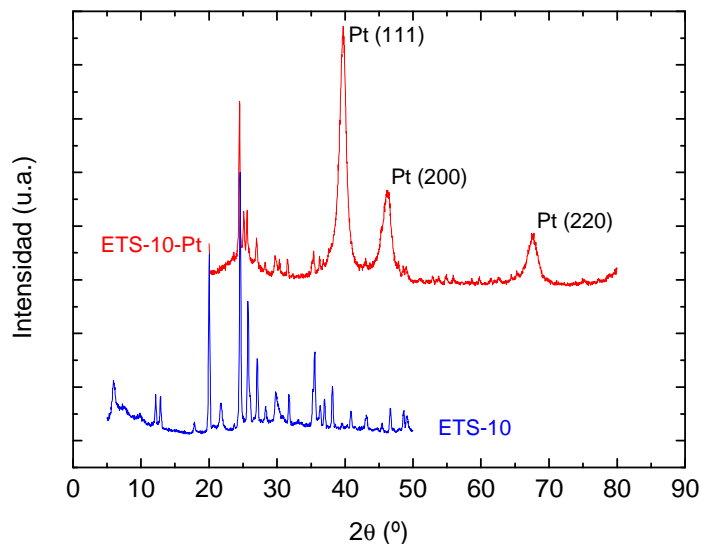


Fig. 148: Difractogramas de ETS-10 activada con Pt y ETS-10 como referencia

A modo de ejemplo se muestra la Fig. 148 que presenta el difratograma de la muestra 3-Vulcan\_ETS-10-Acrilato-H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-NaBH<sub>4</sub> y de la ETS-10 como referencia. El difratograma muestra una estructura centrada en las caras (fcc) del platino, con picos alrededor de 40 °, 46 ° y 67 ° correspondientes a las familias de planos indicadas en la representación gráfica con sus índices de Miller. Además se observan en menor medida los picos característicos de la ETS-10. A partir del pico que corresponde con Pt (220) se puede calcular, a través de la ecuación de Debye-Scherrer, el tamaño de las cristalitas de platino depositadas sobre la ETS-10 [390]. Las cristalitas

de Pt depositadas sobre las zeolitas presentan un tamaño en torno 3 y 8 nm, aunque en las imágenes TEM muestran tamaños mayores debido a que los datos de XRD están basados en una difracción coherente y pueden dar tamaños inferiores a los reales [391].

#### 4.6.2.1. Oxidación de monóxido de carbono

En primer lugar se va a analizar el efecto del método de síntesis de los catalizadores preparados en la oxidación de CO. En la Fig. 149 se muestran los voltamperogramas correspondientes a los catalizadores basados en ETS-10, además del catalizador comercial Pt-ETEK de referencia.

Tomando como referencia al catalizador comercial, la oxidación de CO se manifiesta como un pico a 0,83 V vs. RHE en el voltamperograma correspondiente. El potencial al que tiene lugar la oxidación de la monocapa de CO es un buen indicativo de la energía asociada a su oxidación, siendo necesaria una menor energía cuanto más bajo es dicho potencial (ecuación de Nernst). Dicho de otro modo, cuanto mayor es la tendencia del catalizador a la presencia de CO, el pico de oxidación ocurre a potenciales menores. La presentación de los datos de stripping de CO se muestra normalizada por el  $EAS_{CO}$  de cada uno de los catalizadores para poder comparar catalizadores con áreas electroactivas muy distintas, como las que se han obtenido.

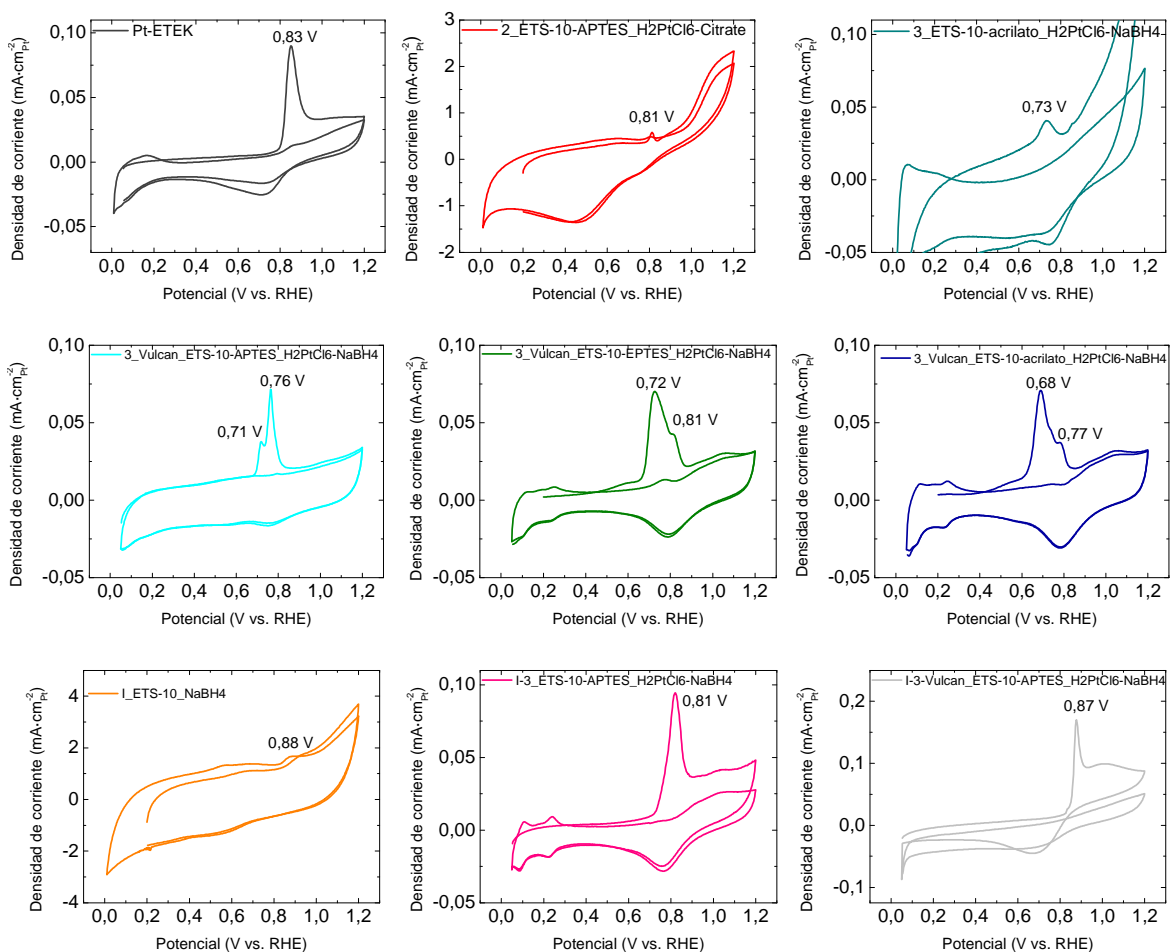


Fig. 149: Oxidación de CO en electrocatalizadores preparados por diferentes métodos basados en ETS-10 ( $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M)



En líneas generales, existen tres tipos de voltamperogramas obtenidos de los catalizadores basados en ETS-10: (i) un único pico similar al obtenido en la referencia, (ii) un pico que parece leve por la escala debido a la amplitud de la doble capa y (iii) un pico doble (presenta un hombro).

Los catalizadores que presentan un voltamograma que se ancha en la zona de la doble capa, presentan un pico leve en comparación en el voltamograma obtenido, lo que indica que no son muy activos para la oxidación de monóxido de carbono y que por tanto son más susceptibles de ser envenenados por esta sustancia. Las muestras que han dado lugar a este tipo de gráficas son 2\_ETS-10-APTES\_H2PtCl6-Citrate, 3\_ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 y I\_ETS-10\_NaBH4. Parece ser que el uso de citrato de sodio como reductor de platino en la síntesis de estos catalizadores basados en zeolita no es muy adecuado. Aunque por otro lado, el procedimiento de sólo intercambio y la adición del Vulcan® de forma mecánica tampoco parecen ser las opciones más adecuadas para la obtención de un buen electrocatalizador.

De las muestras presentadas, sólo existen dos con un potencial de oxidación de CO superior al catalizador comercial. Estas muestras son I\_ETS-10\_NaBH4 y I-3-Vulcan\_ETS-10-APTES\_H2PtCl6-NaBH4, las cuales están más dispuestas a ser desactivadas por CO y por tanto su rendimiento en operación sería peor que el catalizador comercial.

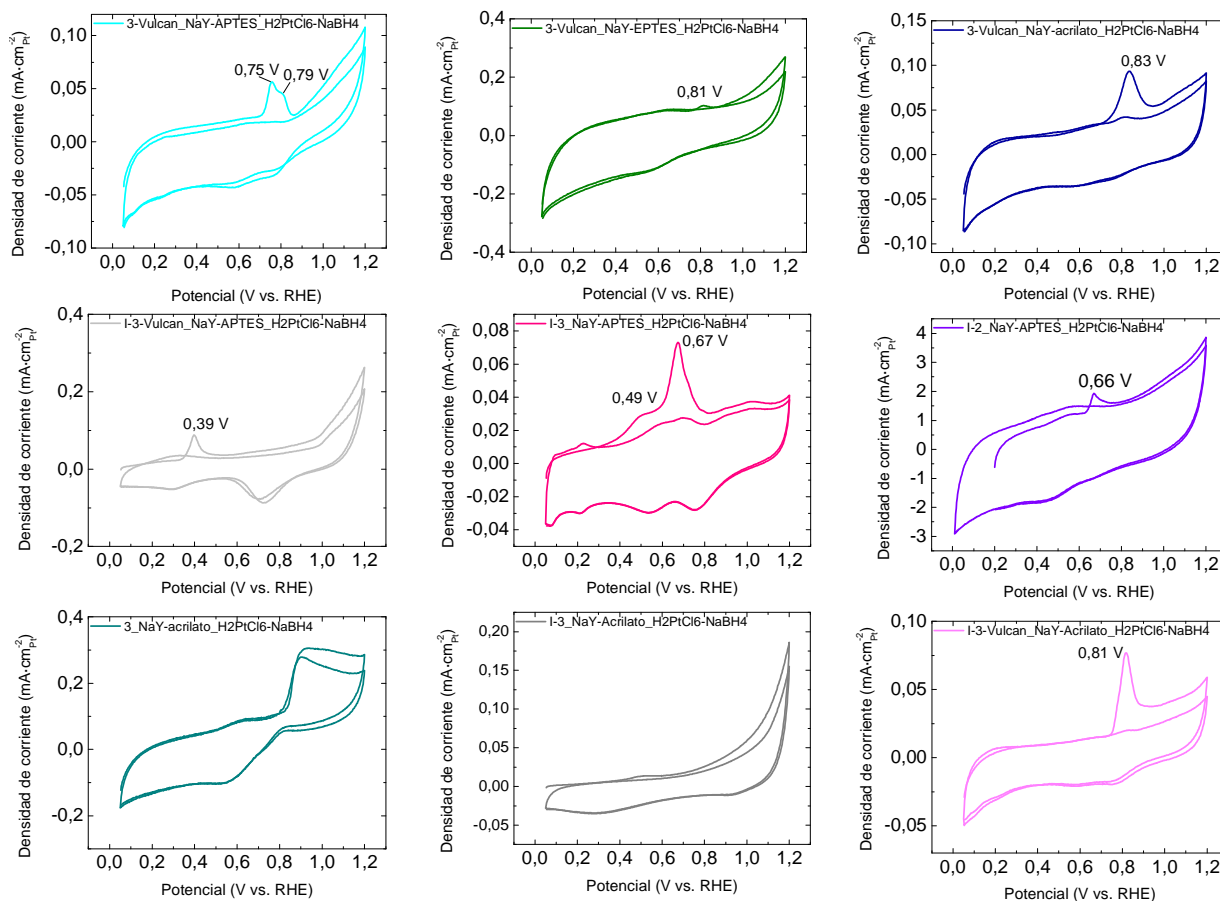
Cuando las muestras de ETS-10 se intercambian previamente a la funcionalización externa (Fig. 149, fila inferior), la adición de Vulcan® de forma mecánica facilita la transferencia de electrones al soporte, reduciendo los potenciales de oxidación de CO. Este resultado concuerda con el análisis TEM discutido en el apartado anterior que pondría de manifiesto la pobre interacción entre el Vulcan® aminado y los cristales microporosos debido a la deficiente funcionalización de la superficie externa.

Las muestras que presentan un pico doble con los máximos situados entre 0,68-0,72 V para el primero y entre 0,76-0,81 V para el segundo (Fig. 149, fila intermedia), han sido funcionalizadas con los tres tipos de organosilanos y el Vulcan® aminado se ha añadido in situ. En los tres casos, la oxidación de monóxido de carbono tiene lugar a potenciales inferiores a la muestra de referencia, por lo se requerirá menos energía para llevar a cabo esta oxidación. El potencial de corriente máxima, el potencial de inicio de la oxidación y la contribución relativa de cada uno de los picos dependen del tipo de síntesis llevado a cabo y en concreto de la funcionalización a la que ha sido sometida la ETS-10. Generalmente estas diferencias se atribuyen a los diferentes ordenamientos atómicos posibles en la superficie del platino, derivados de la morfología de las nanopartículas [392]. Para una mayor profundización en el estudio de la naturaleza de estos picos y el mecanismo de reacción, sería necesaria la aplicación de técnicas electroquímicas o utilizar reacciones específicas para caracterizar la estructura superficial del electrodo [393]. Pero en general, se puede decir, que la incorporación de Vulcan® aminado en la reacción in situ disminuye el potencial de oxidación de CO en mayor medida que cuando es añadido de forma mecánica, como se puede observar si comparamos la fila intermedia con la primera fila (excepto Pt-E TEK) de la Fig. 149.

En este sentido, se puede decir que los catalizadores de ETS-10 preparados a través de las diferentes funcionalizaciones sobre el soporte microporoso sin intercambiar y con la adición del Vulcan® aminado in situ presentan mayor resistencia a la desactivación por CO que el catalizador

comercial de referencia. Por tanto, desde este punto de vista, la muestra que mayor firmeza presenta al envenenamiento por CO es 3-Vulcan\_ETS-10-Acrilato\_H2PtCl6-NaBH4, ya que presenta el potencial más bajo de oxidación de la monocapa de CO

Los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de CO sobre los catalizadores basados en NaY se muestran en la Fig. 150.



**Fig. 150: Oxidación de CO en electrocatalizadores preparados por diferentes métodos basados en NaY ( $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }0,5\text{M}$ )**

La tendencia general que se observa en las muestras basadas en NaY es que los picos de densidad de corriente correspondientes a la oxidación de CO aparecen en potenciales muy diferentes, desde 0,83 V hasta 0,39 V. A diferencia de los catalizadores basados en ETS-10, el proceso de intercambio en la zeolita NaY parece que mejora las propiedades de las muestras hacia la oxidación de CO, así como la adición in situ de Vulcan® aminado. De la remesa de catalizadores basados en NaY, el más prometedor parece ser I-3\_NaY-APTES\_H2PtCl6-NaBH4, ya que presenta los picos de oxidación de CO a 0,67 V y 0,49 V de potencial.

Los cálculos de área superficial electroquímica de los catalizadores mostraron una tendencia clara. Para las muestras basadas en ETS-10 se observa que al aumentar la cantidad de grupos amino en la funcionalización la dispersión de platino aumenta, siendo de  $104,4\text{ cm}^2\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ,  $199,7\text{ cm}^2\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  y  $421,3\text{ cm}^2\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  para el APTES, EPTES y Acrilato, respectivamente. Esto ocurre en el método 3 y cuando la adición del vulcan se hace in situ. Por otro lado para la NaY, al igual que en la oxidación de CO no existe una tendencia clara, aunque se han obtenido buenos valores de dispersión para I-3\_NaY-Acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 y I-3-Vulcan\_NaY-Acrilato\_H2PtCl6-

NaBH<sub>4</sub> y 3-Vulcan\_NaY-Acrilato\_H2PtCl6-NaBH<sub>4</sub> que son 442,3 cm<sup>2</sup>·mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>, 61,7 cm<sup>2</sup>·mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> y 64,9 cm<sup>2</sup>·mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>, respectivamente. En concreto, para algunas muestras los valores de dispersión del Pt superan a los estimados para el catalizador de referencia comercial que es de 124, 2 cm<sup>2</sup>·mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> o el catalizador basado en Vulcan® que es 219,3 cm<sup>2</sup>·mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>.

#### 4.6.2.2. Oxidación Metanol

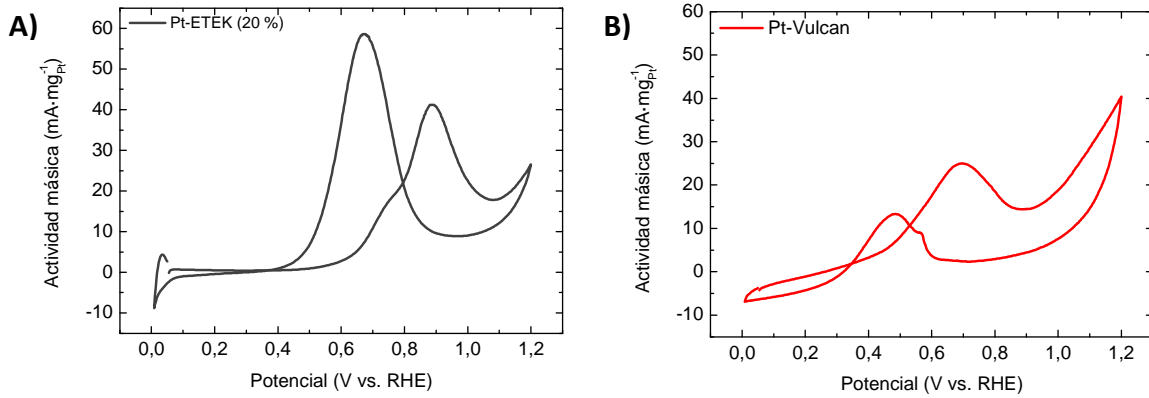


Fig. 151: Voltamperograma de la oxidación de metanol de: A) muestra comercial de Pt-ETEK (20%); B) Pt-Vulcan

En este apartado se van a presentar los voltamogramas de oxidación de metanol de las muestras preparadas. Para analizar la influencia de cada uno de los parámetros estudiados, teniendo como referencia el comportamiento de los catalizadores basados en carbón, el catalizador comercial Pt-ETEK y catalizador preparado en el laboratorio Pt-Vulcan, cuyos voltamogramas para la oxidación de metanol se muestran en la Fig. 151.

##### 4.6.2.2.1. Estudio paramétrico para la preparación del mejor catalizador basado en ETS-10

En la Fig. 152 se muestran los voltamperogramas de los tres métodos utilizados para la incorporación de la fase activa al soporte microporoso. Los tres resultados no son demasiado buenos, puesto que son las pruebas preliminares de las síntesis sin optimizar para guiar los nuevos experimentos. Se puede observar que de los tres métodos propuestos en mejor candidato para seguir con la optimización sería el método tres, puesto que es, el que mejor actividad másica da a la oxidación de metanol.

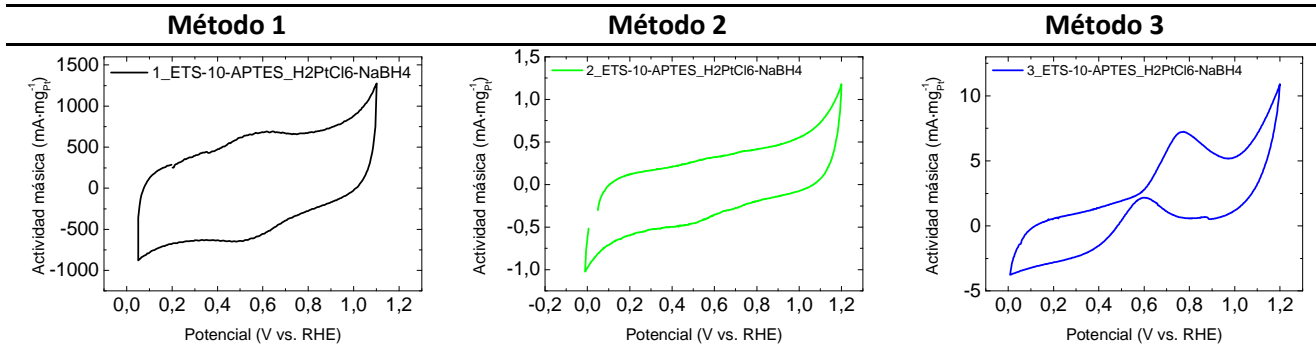


Fig. 152: Voltamperogramas de OM en catalizadores basados en ETS-10: Influencia del método de adición de Pt

Un parámetro importante que se estudió fue el tipo de agente reductor. Se probó el borohidruro de sodio y el citrato de sodio. Ambos agentes reductores se usan en disolución

siendo el primero un agente reductor fuerte y el segundo más débil, este último también actuando como agente estructurante para evitar la aglomeración de las partículas. En la Fig. 153 se muestran diferentes voltamperogramas de catalizadores basados en ETS-10 preparados por el método 3 a partir de diferentes precursores de platino y los dos agentes reductores. El mejor precursor de platino es  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y el mejor agente reductor es  $\text{NaBH}_4$ , dando la muestra 3\_Vulcan\_ETS-10-APTES- $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ - $\text{NaBH}_4$  buenos valores de actividad másica de oxidación de metanol comparables con los de bibliografía.

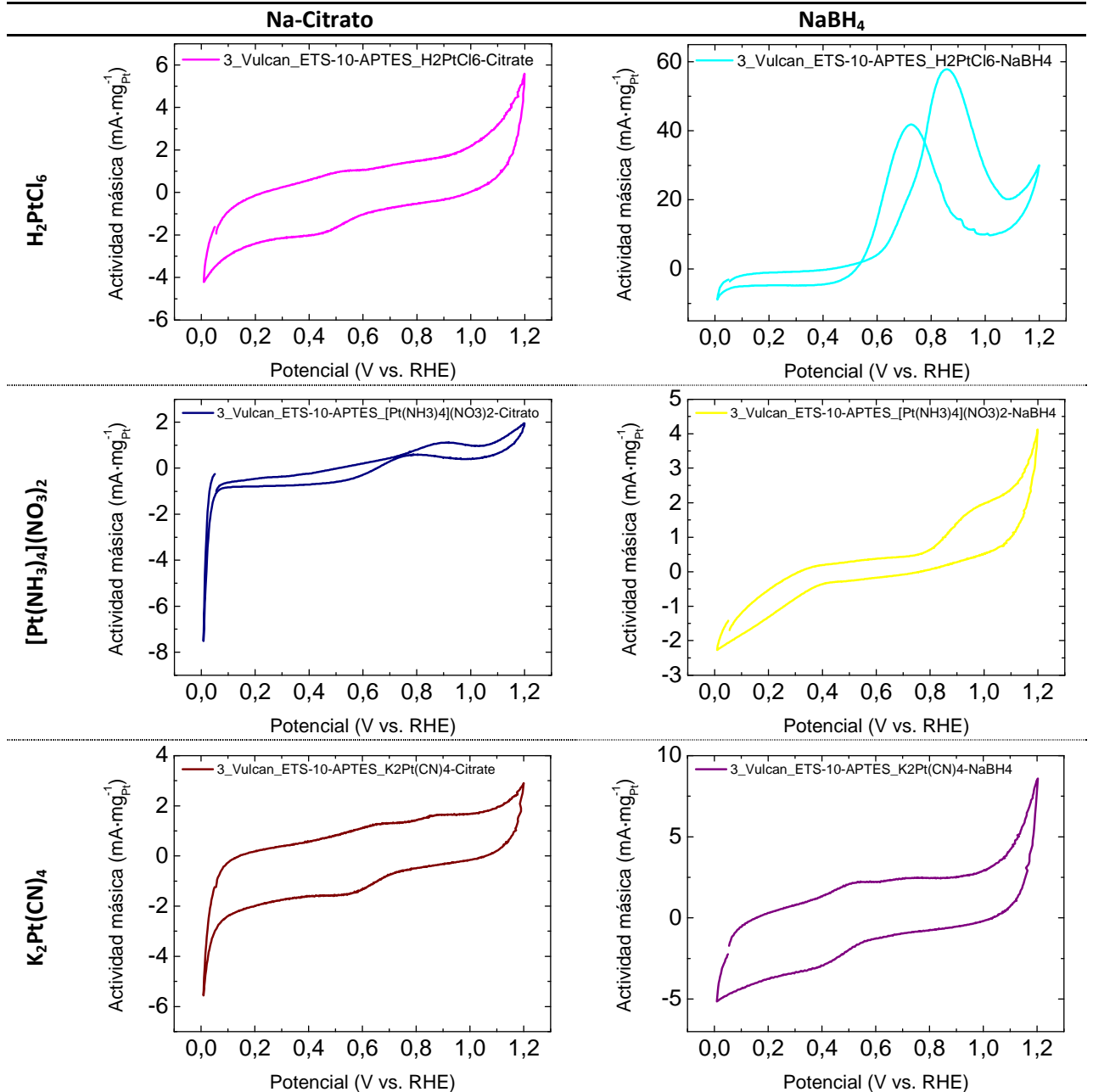


Fig. 153: Voltamperogramas de OM en catalizadores basados en ETS-10: Influencia del precursor de platino y del agente reductor

La adición del material carbonoso para asegurar la evacuación de electrones se llevo a cabo de dos formas: a través de mezcla mecánica una vez se ha preparado el catalizador; o con la adición del carbón aminado justo antes de la etapa de reducción (in situ). Se puede observar en la Fig. 154 la influencia de la adición de carbón en función del organosilano utilizado para la

funcionalización. Se aprecia que la inclusión del carbón aminado en la ruta de síntesis mejora hasta un orden de magnitud los resultados llegando a ser de casi 500 mA/mgPt los valores de actividad másica, para la funcionalización con acrilato. Es destacable la mejora en la actividad másica del catalizador con la ramificación del organosilano, debido la mayor dispersión y accesibilidad de las cristalitas de Pt.

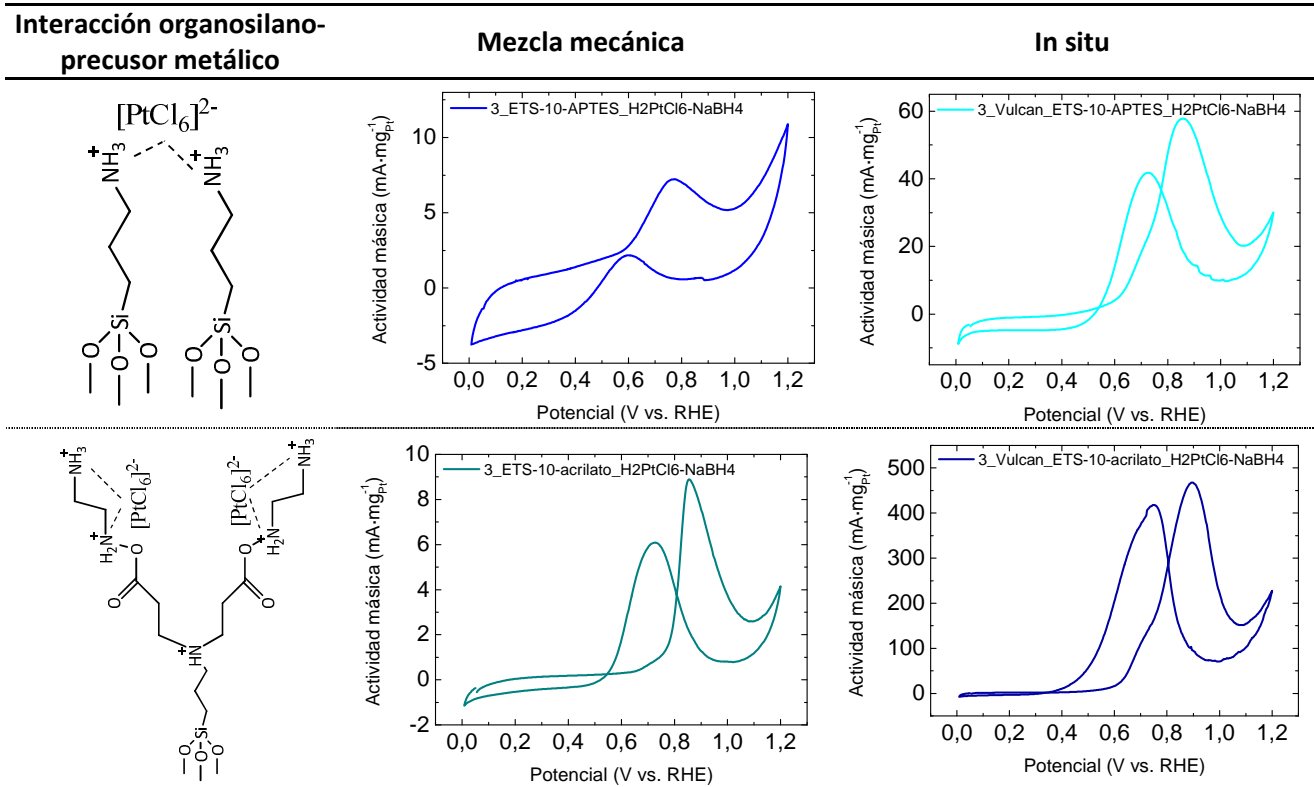
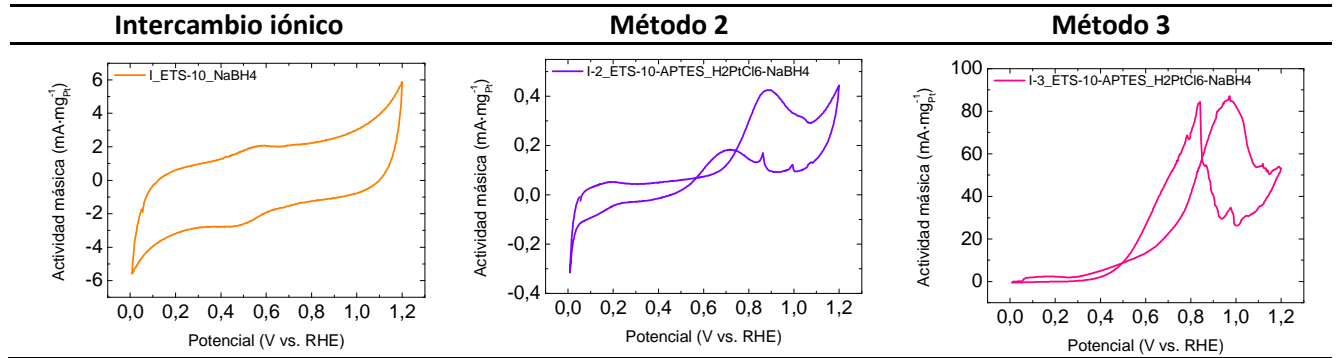


Fig. 154: Voltamperogramas de OM en catalizadores basados en ETS-10: Influencia de la funcionalización y la adición del carbón Vulcan®

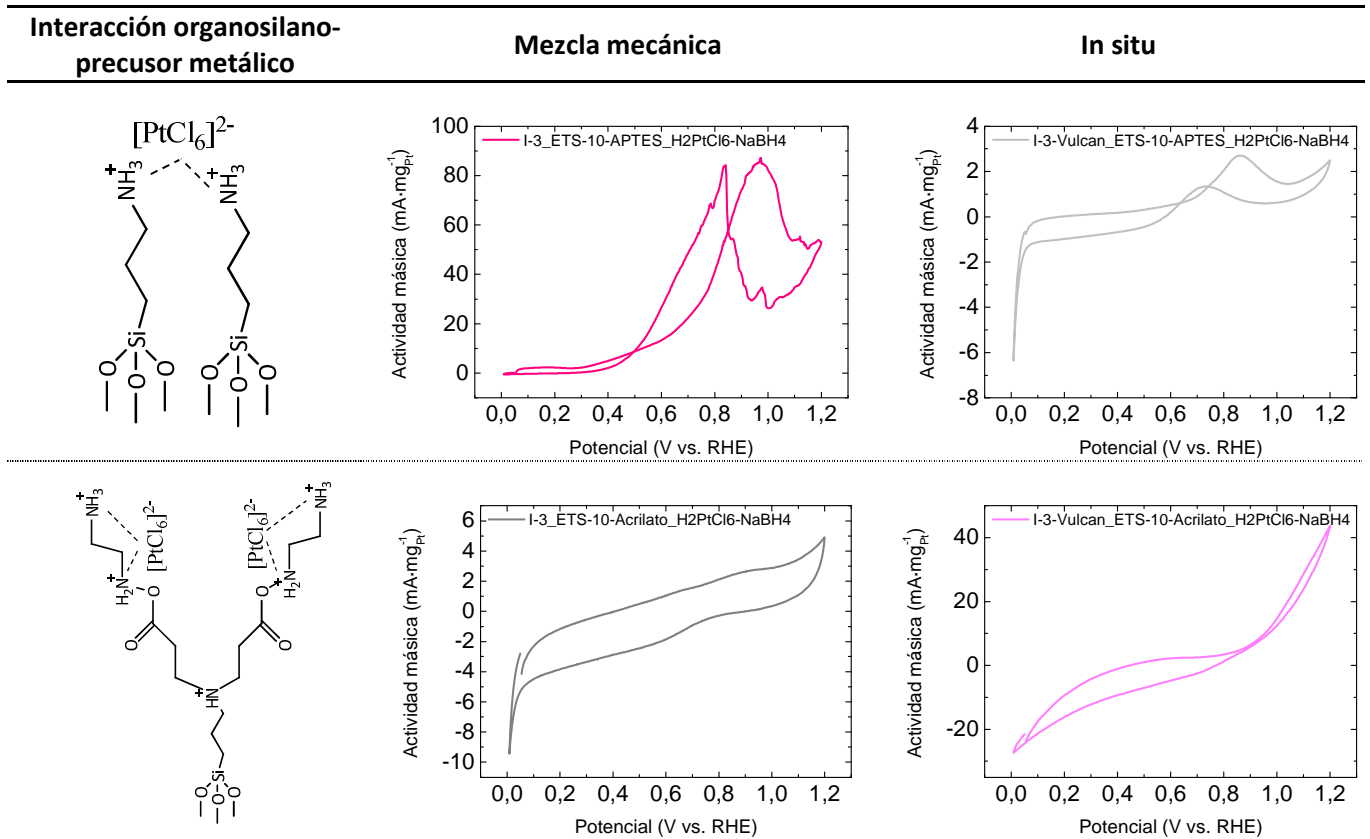
#### 4.6.2.2.2. Estudio paramétrico de la preparación del mejor catalizador basado en Pt-ETS-10

Al igual que se ha hecho con las muestras basadas en ETS-10, las muestras basadas en ETS-10 intercambiada con platino también han sido ampliamente estudiadas para observar la influencia de cada uno de los parámetros que intervienen en la síntesis. De forma similar, el método tres sigue siendo el más adecuado para obtener un buen rendimiento en la reacción de oxidación de metanol. En este caso se observa que el intercambio iónico mejora el rendimiento de la reacción de metanol en comparación con los datos obtenidos con el anclaje únicamente superficial (ver Fig. 152).



**Fig. 155: Voltamperogramas de OM en catalizadores basados en Pt-ETS-10: Influencia del método**

Por otro lado, en la Fig. 156 se puede ver la influencia del tipo de funcionalización para los dos tipos de adición del carbón Vulcan®. A diferencia de las muestras basadas en ETS-10, la funcionalización con el organosilano ramificado y con mayor más cantidad de grupos amino y la adición del carbón in situ, no mejoran los resultados de oxidación de metanol. Por tanto, para las muestras basadas en ETS-10 intercambiada el mejor candidato es I-3\_ETS-10-APTES\_H2PtCl6-NaBH4. Este resultado está de acuerdo con el área electroactiva evaluada para este catalizador mediante stripping de CO.



**Fig. 156: Voltamperogramas de OM en catalizadores basados en Pt-ETS-10: Influencia de la funcionalización y de la adición del carbón**

4.6.2.2.3. Estudio paramétrico para la preparación del mejor catalizador basado en NaY.

En general los valores de actividad másica para las muestras basadas en NaY son inferiores a los mostrados por los catalizadores de ETS-10 y ETS-10 intercambiada. De todos modos, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

En la Fig. 157 se pueden ver los voltamperogramas para la funcionalización del APTES y la funcionalización del EPTES cuando el Vulcan® ha sido añadido in situ. En la Fig. 158, se muestran las gráficas de oxidación de metanol para la funcionalización con acrilato y las dos técnicas de adición del vulcan. Se aprecia la misma tendencia que los catalizadores basados en ETS-10, siendo el mejor resultado de actividad másica correspondiente a la muestra funcionalizada con acrilato, después para el APTES y finalmente para el EPTES.

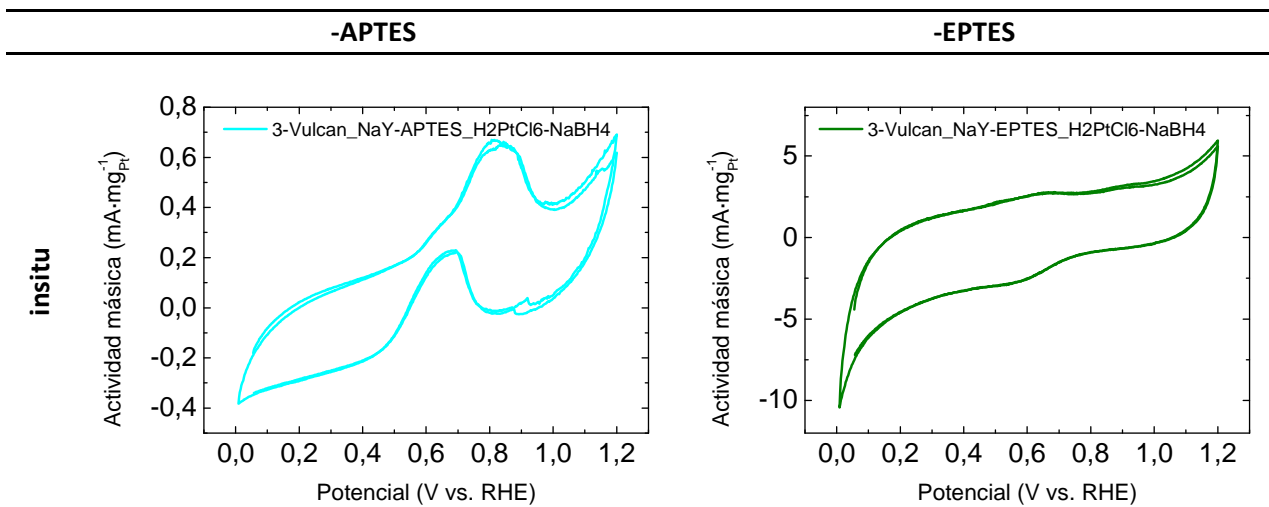


Fig. 157: Voltamperogramas de OM en catalizadores basados en NaY: Influencia de la funcionalización

Parece ser que la influencia de la adición del carbón no es demasiado clara en los catalizadores basados en NaY, siendo los resultados obtenidos muy parecidos para ambos voltamperogramas mostrados en la Fig. 158.

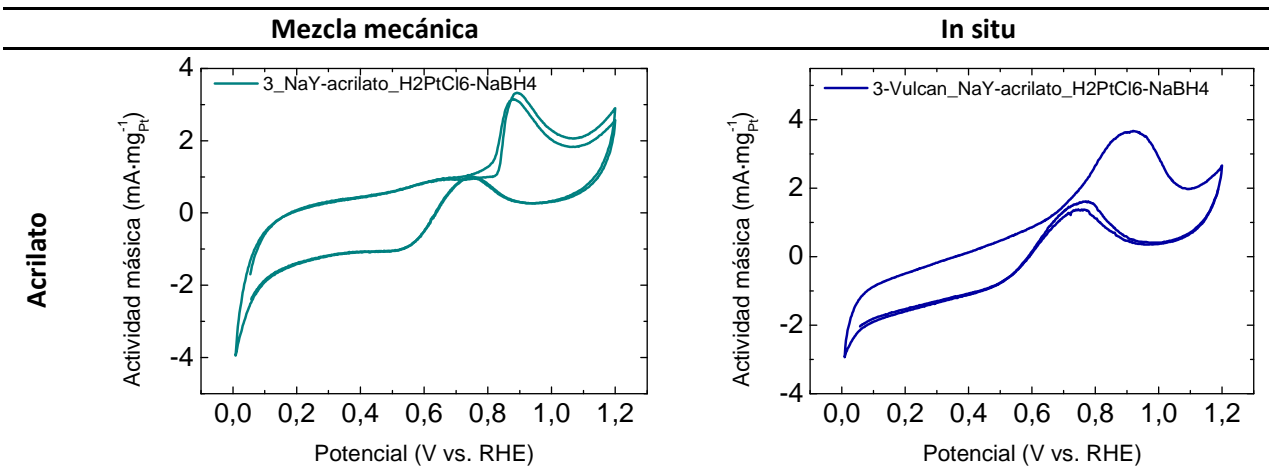


Fig. 158: Voltamperogramas de OM en catalizadores basados en NaY: Influencia del modo de adición del carbón

#### 4.6.2.2.4. Estudio paramétrico de la preparación del mejor catalizador basado en Pt-NaY

Al igual que los resultados obtenidos para los catalizadores basados en Pt-ETS-10, el mejor comportamiento en la oxidación de metanol lo presentan las muestras preparadas por el método 3.

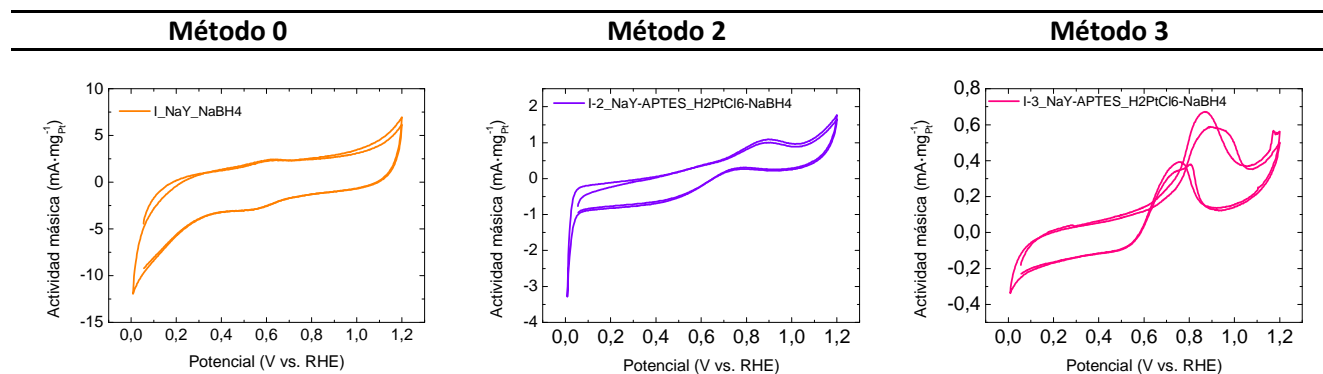


Fig. 159: Voltamperogramas de OM en catalizadores basados en Pt-NaY: Influencia del método

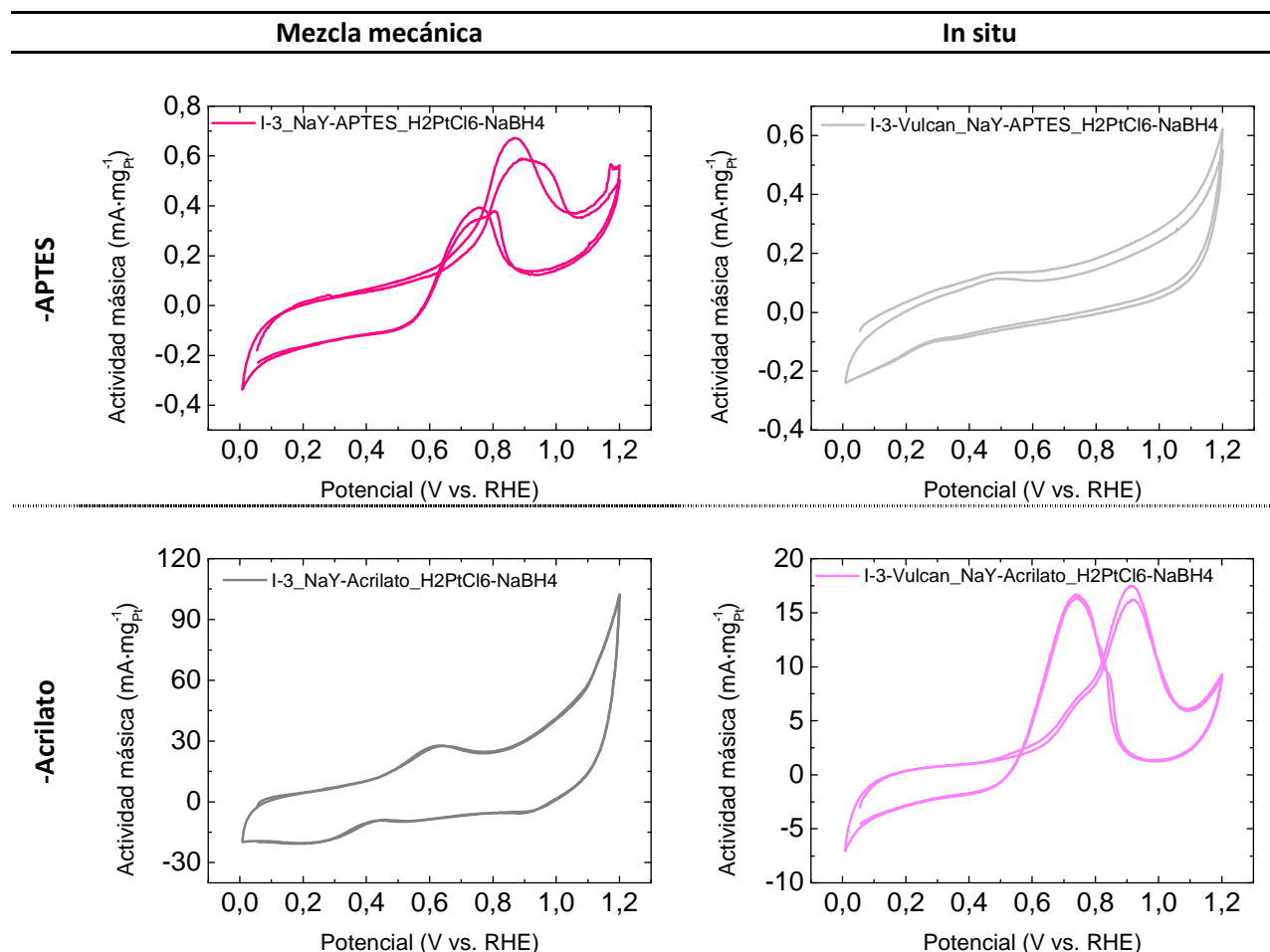


Fig. 160: Voltamperogramas de OM en catalizadores basados en NaY: Influencia de la funcionalización y del tipo de adición del carbón Vulcan®

En la Fig. 160 se puede ver la influencia del tipo de funcionalización y de la adición de carbón Vulcan®. La tendencia es similar a la mostrada por las muestras de ETS-10, es decir los valores más altos de actividad másica se obtienen para la funcionalización con acrilato y la



adición del carbón in situ; si bien no llegan a superar el comportamiento de los catalizadores de ETS-10 y ETS-10 intercambiada.

#### 4.6.2.3. Cronoamperometría

Por último, un aspecto importante en la actividad de un catalizador, es su estabilidad en el tiempo. Para ello, se llevaron a cabo experimentos de cronoamperometría en oxidación de metanol 2M a potencial fijo de 0,6 V para los electrocatalizadores más representativos (ver Fig. 161).

Se puede observar que la corriente primero pasa por un estado transitorio, tras consumirse el metanol más cercano a la superficie del electrodo en el instante inicial, se alcanza un estado estacionario.

De forma análoga a la actividad obtenida en la voltametría cíclica, los catalizadores más activos son los que presentan mayor estabilidad en el tiempo. Las zeolitas activadas basadas en ETS-10 más estables en el tiempo son I-3\_ETS-10-APTES\_H2PtCl6-NaBH4 y 3\_Vulcan\_ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4. Y las zeolitas basadas en NaY activadas con mayor actividad másica en el tiempo son I-3\_NaY-APTES\_H2PtCl6-NaBH4 y I-3\_Vulcan\_NaY-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4. El resto de muestras muestran muy poca actividad másica en el transcurso del tiempo.

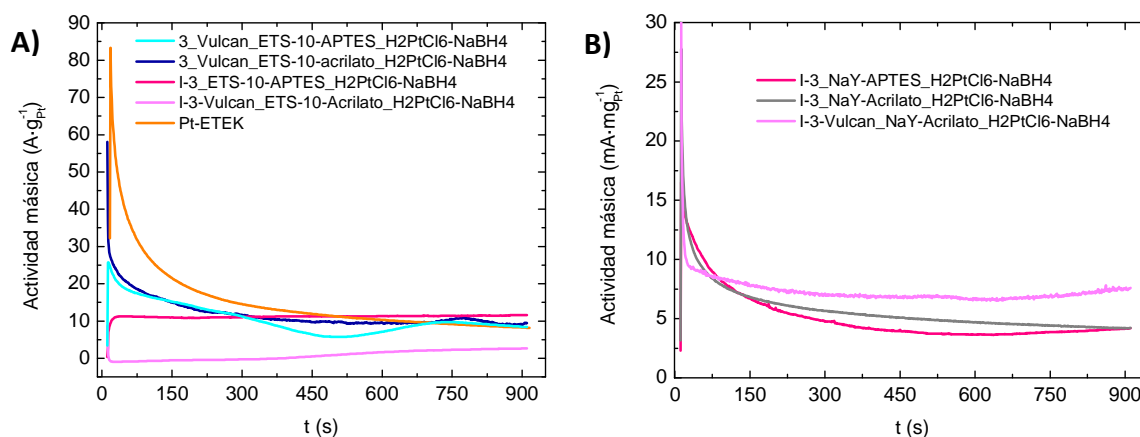


Fig. 161: Actividad en el tiempo de algunas zeolitas activadas ( $\text{CH}_3\text{OH}$  2M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, 0,6V vs. RHE, 25 °C): A) ETS-10; y B) NaY

#### 4.6.1. Conclusiones de la activación catalítica de zeolitas

Según los resultados obtenidos en la activación de la ETS-10 y de la NaY se puede concluir:

- De todos los parámetros estudiados los más adecuados en el procedimiento de activación son: (i) la adición de los precursores de forma controlada (método 3) que da unos catalizadores más activos; (ii) la necesidad de dotar al soporte microporoso de propiedades eléctricas hace necesaria la incorporación de Vulcan®, siendo la forma más efectiva la incorporación in situ de la forma aminada (iii) la funcionalización con el organosilano ramificado ya que ofrece más puntos de anclaje al Pt.

- Según los ensayos de stripping de CO, las muestras con más área activa son 3\_Vulcan\_ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 (comparable con el catalizador comercial), I-3\_ETS-10-APTES\_H2PtCl6-NaBH4, para la ETS-10, y I-3\_NaY-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 para la NaY, coincidiendo en los primeros casos para cada uno de los materiales con la mayor dispersión.
- La mejor actividad catalítica y superior a la de la referencia es para 3\_Vulcan\_ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 de nuevo y para I-3\_Vulcan\_NaY-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4. Parece ser que en la muestras basadas en ETS-10 son más eficaces cuando no están intercambiadas por la funcionalización, mientras que para las muestras basadas en NaY, son mejores la que están intercambiadas ya que no afecta posteriormente a la funcionalización y el platino intercambiado contribuye de forma efectiva a la actividad catalítica. Además, estas muestras parecen ser las más estables en el tiempo según los resultados de cronoamperometría.
- Por tanto, el mejor candidato para ser utilizado como electrocatalizador es 3\_Vulcan\_ETS-10-acrilato\_H2PtCl6-NaBH4 debido a su elevada actividad catalítica.



# Capítulo 5:

## MEMBRANAS DENSAS HÍBRIDAS

### 5.1. MEMBRANAS HÍBRIDAS DENSAS CON ZEOLITA FUNCIONALIZADA

5.1.1. Caracterización de membranas híbridas basadas en PBI usando como filler ETS-10 y Na-MOR funcionalizadas

5.1.1.1. *Estudio del tamaño de cristal*

5.1.1.2. *Estudio del procedimiento de dopado*

5.1.1.3. *Estudio del tipo de funcionalización y de la carga inorgánica*

5.1.1.4. *Morfología*

5.1.1.5. *Análisis FTIR*

5.1.1.6. *Permeabilidad a vapores de metanol e  $H_2$*

5.1.2. Caracterización de membranas híbridas basadas en Advent usando como filler Na-MOR y ETS-10 funcionalizadas con grupos fenil-sulfónicos

### 5.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DENSAS CON ZEOLITA CON LÍQUIDO IÓNICO ENCAPSULADO

5.2.1. Caracterización de membranas híbridas basadas en PBI usando como filler zeolita con líquido iónico encapsulado

5.2.1.1. Efecto de la carga de filler

5.2.1.2. Conductividad y mecanismo propuesto del sistema  $Li_3/NaY+PBI$

5.2.1.3. Permeabilidad de hidrógeno y selectividad de transporte

5.2.1.4. Ensayos en monocelda de  $H_2/O_2$  en condiciones anhidras

### 5.3. CONCLUSIONES



## 5. Membranas Densas Híbridas

Un híbrido puede ser definido como (i) algo que se mezcla en su origen o composición, (ii) algo que tiene dos tipos de componentes o aspectos que producen similares funciones o resultados [394-396], o (iii) un compuesto formado por elementos heterogéneos [397]. De forma más concreta, la definición que ofrece la IUPAC sobre un material híbrido es aquel que está compuesto por una fase orgánica y una fase inorgánica. Los sistemas híbridos representan una clase de materiales prometedores debido a que pueden ser potencialmente usados para controlar y obtener determinadas propiedades que se desean exhibir. Por ejemplo, aumentar la estabilidad térmica, mejorar las propiedades mecánicas, optimizar la ganancia de agua [398] o de agente dopante o estabilizar la morfología. En este contexto, un filler será aquel material inorgánico que forma la fase discontinua del material híbrido. Este filler estará en menor proporción e inmerso en una fase continua y orgánica.

Por tanto, una alternativa interesante para mejorar las propiedades de una membrana polimérica densa es la preparación de membranas híbridas orgánico-inorgánico [399], lo que proporcionará propiedades únicas gracias a su combinación sinérgica. Por un lado, los componentes poliméricos, que constituyen la fase orgánica y garantizan la procesabilidad, proporcionan propiedades mecánicas y conductividad protónica, mientras que los materiales inorgánicos reducen la permeación de reactantes y mejoran la estabilidad térmica y química.

En este capítulo se van a presentar los resultados experimentales de las membranas híbridas con diferentes tipos de filler inorgánico embebidos en matrices de PBI y de Advent TPS® para su uso en pilas combustible de alta temperatura. La hipótesis de trabajo por la que se incluyen filler inorgánicos en matrices poliméricas es la de combinar de forma sinérgica las propiedades de ambos materiales para lograr una membrana con mejores prestaciones. Las zeolitas son materiales hidrofílicos capaces de captar agua y mantener la membrana húmeda a temperaturas más elevadas manteniendo la conductividad protónica. Además, la estructura microporosa de estos materiales impone restricciones difusionales al paso de moléculas, propiedad que puede ser ajustada para reducir el cross-over de combustible del ánodo al cátodo en una PEM.

Para alcanzar este efecto sinérgico debido a la inclusión del material inorgánico en la matriz polimérica es necesario una “buena” interfase entre ambos materiales. Es decir, la superficie externa de los materiales inorgánicos ha de poseer afinidad por el polímero para evitar huecos en la interfase y que afecten negativamente sobre la permeabilidad hidrógeno o metanol. Además la superficie interna y externa de dichos materiales puede ser modificada para mejorar sus propiedades conductoras evitando una pérdida de conductividad de la membrana híbrida por la adición del dieléctrico.

Las estrategias seguidas en este trabajo para conseguir una buena membrana conductora han sido varias: (i) reducir el tamaño de los cristales de las zeolitas y zeotipos para mejorar la dispersión, (ii) funcionalizar la superficie externa de los cristales para mejorar la interfase orgánico-inorgánico y (iii) encapsular líquidos iónicos conductores que mejoren la conductividad intrínseca del filler. La caracterización completa de estos materiales individuales se ha mostrado en el capítulo 4.

Por tanto el capítulo se va a dividir en dos bloques: (i) Preparación de membranas híbridas densas con zeolitas funcionalizadas; y (ii) membranas híbridas densas con zeolitas con líquido iónico encapsulado.

### 5.1. Membranas híbridas densas con zeolita funcionalizada

Tabla 39: Membranas híbridas con zeolita funcionalizada basadas en PBI preparadas mediante casting

Nomenclatura Membrana	filler						Espesor (µm)
	síntesis	Si/Ti	Tamaño (nm)	Funcionalización Grupo/Método	% wt de organosilano	%filler	
PBI_denso	-	-	-	-	-	0	50
PBI_denso_3%ETS-10	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-	-	3	75
PBI_denso_10%ETS-10	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-	-	10	77
PBI_denso_20%ETS-10	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-	-	20	81
PBI_denso_20%ETS-10_20µm	Na/K-ETS-10 TiCl <sub>3</sub>		20.000	-	-	20	82
PBI_denso_3%ETS-10-NH <sub>2</sub>	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-NH <sub>2</sub> /G <sub>APTMS</sub>	5,6	3	50
PBI_denso_10%ETS-10-NH <sub>2</sub>	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-NH <sub>2</sub> /G <sub>APTMS</sub>	5,6	10	50
PBI_denso_20%ETS-10-NH <sub>2</sub>	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-NH <sub>2</sub> /G <sub>APTMS</sub>	5,6	20	52
PBI_denso_3%ETS-10-SO <sub>3</sub> H	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-SO <sub>3</sub> H/G	7,9	3	48
PBI_denso_10%ETS-10-SO <sub>3</sub> H	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-SO <sub>3</sub> H/G	7,9	10	49
PBI_denso_20%ETS-10-SO <sub>3</sub> H	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-SO <sub>3</sub> H/G	7,9	20	51
PBI_denso_3%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-ph-SO <sub>3</sub> H/G	14,1	3	46
PBI_denso_10%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-ph-SO <sub>3</sub> H/G	14,1	10	47
PBI_denso_20%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-ph-SO <sub>3</sub> H/G	14,1	20	51
PBI_denso_3%ETS-10-Im	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-imidazol/G <sub>IGPTES</sub>	31,7	3	47
PBI_denso_10%ETS-10-Im	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-imidazol/G <sub>IGPTES</sub>	31,7	10	47
PBI_denso_20%ETS-10-Im	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-imidazol/G <sub>IGPTES</sub>	31,7	20	52
PBI_denso_3%ETS-10-epoxi	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-epoxi/G	8,5	3	44
PBI_denso_10%ETS-10-epoxi	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-epoxi/G	8,5	10	44
PBI_denso_20%ETS-10-epoxi	Na/K-ETS-10 anatasa	5,5	500	-epoxi/G	8,5	20	46
PBI_denso_3%Na-MOR-ph-SO <sub>3</sub> H	Na-MOR	6,5	900	ph-SO <sub>3</sub> H/F	10,1	3	53
PBI_denso_10%Na-MOR-ph-SO <sub>3</sub> H	Na-MOR	6,5	900	ph-SO <sub>3</sub> H/F	10,1	10	56
PBI_denso_20%Na-MOR-ph-SO <sub>3</sub> H	Na-MOR	6,5	900	ph-SO <sub>3</sub> H/F	10,1	20	56

Una de las estrategias generales para la preparación de membranas densas híbridas ha sido la modificación de la superficie de los materiales inorgánicos para lograr buena afinidad

entre la fase inorgánica y la fase orgánica [320, 400, 401]. Además de mejorar las propiedades superficiales en la interfase, también se persigue que esta modificación mejore las propiedades requeridas para que una membrana pueda ser usada como polímero electrolítico. Por ello, los fillers incluidos en este set de membranas están funcionalizados con grupos terminales capaces de interactuar con la cadena de polibencimidazol y/o Adevent TPS®, y además presentan sitios donores y/o aceptores de protones que proporcionan nuevos caminos de conducción. En algunas funcionalizaciones de cristales, las propiedades de conducción no son estables con el tiempo y/o la temperatura (ver sección 4.4.3), pero las interacciones generadas con las cadenas poliméricas estabilizan estas propiedades.

### 5.1.1. Caracterización de membranas híbridas basadas en PBI usando como filler ETS-10 y Na-MOR funcionalizadas

Las membranas híbridas preparadas con ETS-10 funcionalizada como filler para ser usadas en pilas de combustible de alta temperatura han sido caracterizadas desde el punto de vista morfológico, fisicoquímico, electroquímico y de permeación de metanol e hidrógeno. Además algunas membranas híbridas con Na-MOR funcionalizada junto con las de ETS-10 han sido utilizadas para optimizar el método de dopado. En la Tabla 39 se muestran las membranas híbridas preparadas.

#### 5.1.1.1. Estudio del tamaño de cristal

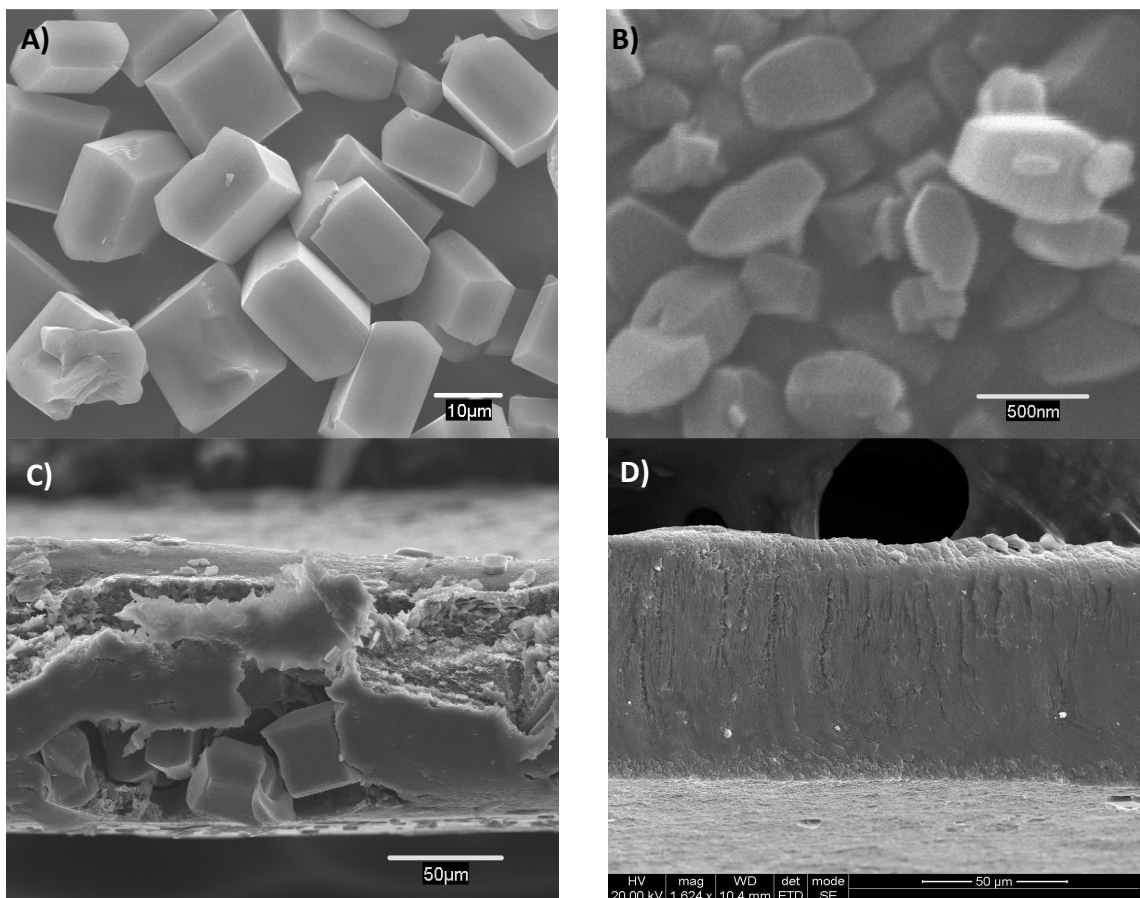


Fig. 162: Imágenes SEM: A) cristales individuales de ETS-10 > 20 μm; C) membrana PBI\_denso\_20%ETS-10\_20μm; B) cristales individuales de ETS-10 de 500 nm; D) membrana PBI\_denso\_20%ETS-10 (0,5 μm)



Una de las finalidades de incluir una carga inorgánica de tipo zeolita o zeotipo, es reducir el crossover de los reactantes a través de la membrana. Por ello si se reduce el tamaño de cristal se evita la formación de huecos excesivos, mejorando la interacción polímero-zeolita, y las propiedades como tamiz molecular para los reactantes. Se mejora la dispersión del filler en el interior de la membrana haciéndola más homogénea.

Para observar la influencia del tamaño de cristal del material inorgánico se prepararon varias membranas con cristales de ETS-10 de tamaño micrométrico y submicrométrico. En la Fig. 162 se puede apreciar la diferencia que existe en la homogeneidad de la membrana en función del tamaño de cristal para una membrana con un 20 % de carga inorgánica. Este suele ser un valor típico en la preparación de membranas híbridas de este tipo como se reporta en algunas referencias [402]. En concreto, se observa que cuanto menor es el cristal (síntesis con anatasa como precursor de Ti), la aparición de huecos en la interfase polímero-filler es menor y la homogeneidad es mayor, como era de esperar. Estos cristales de Na/K-ETS-10 tan grandes se obtuvieron de la síntesis con  $TiCl_3$  como precursor y con tiempos de síntesis superiores a 24 h. Si bien el tamaño de cristal mejora la dispersión de la fase discontinua, a este porcentaje de filler se observa una segregación del mismo con acumulación preferencial en la cara en contacto con la placa petri donde se produce el casting. Es por ello que en los apartados siguientes se presenta un estudio sistemático en función del porcentaje de filler para definir el óptimo en términos de homogeneidad, conductividad y permeabilidad.

### 5.1.1.2. Estudio del procedimiento de dopado

El procedimiento normal de dopado con ácido fosfórico clásico consiste en sumergir una membrana en una disolución de  $H_3PO_4$  11 M durante al menos 24 horas. Con el objeto de lograr un mejor dopaje de la membrana de PBI y un aumento de la ganancia de fosfórico se propusieron dos nuevos protocolos de dopado que consisten en: (i) la introducción de agitación mecánica y calefacción (80 °C) durante al menos 24 h o (ii) sonicación durante el proceso de impregnación durante 4 h.

Para estudiar el efecto del método de dopado se prepararon varias membranas que se muestran en la Tabla 40.

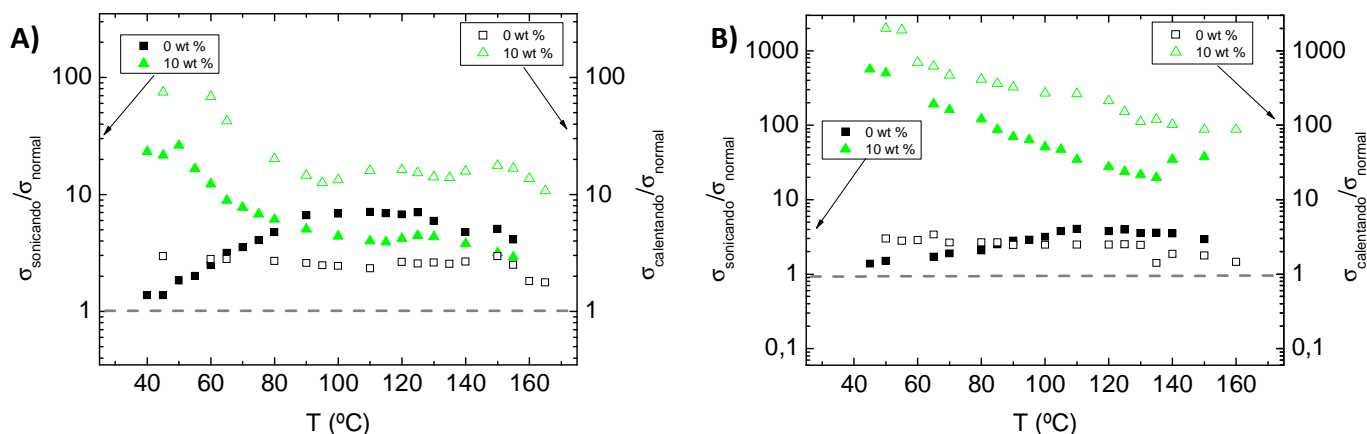
Tabla 40: Valores del porcentaje de dopado de las membranas híbridas densas

Membrana	Nivel de dopado*		
	Normal	Sonicando	Agitación, 80°C
PBI_denso	1,7	5,0	5,3
PBI_denso_3%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	3,0	4,3	9,3
PBI_denso_10%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	3,5	3,7	8,0
PBI_denso_20%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	4,1	4,1	6,2
PBI_denso_3%Na-MOR-ph-SO <sub>3</sub> H	3,1	4,8	4,3
PBI_denso_10%Na-MOR-ph-SO <sub>3</sub> H	4,4	4,8	6,3
PBI_denso_20%Na-MOR-ph-SO <sub>3</sub> H	4,3	4,7	5,5

\*Calculado como  $\frac{\% \text{ Dopado}}{100} \frac{MW(PBI)}{MW(H_3PO_4)} = \frac{\% \text{ Dopado } 308}{100 \cdot 98}$

Como se puede observar en la Tabla 40, el método normal proporciona los valores de nivel de dopado más bajos. El protocolo de sonicación se prefiere para estructuras puras densas, mientras que el protocolo de agitación térmica es más eficiente para las membranas híbridas

PBI-zeolita. Una posible explicación de las tendencias observadas podría ser que el calentamiento es más uniforme cuando se calienta por convección y bajo agitación. Estos valores de ganancia de ácido fosfórico presentan una correlación con la evaluación de las propiedades de conducción para las membranas de PBI densa con y sin zeolitas funcionalizadas dopadas con los diferentes protocolos. En la Fig. 163 se resumen las propiedades evaluadas para el 0 % y 10 % de filler, donde se observan las conductividades relativas de cada tipo de dopado con respecto al normal.



**Fig. 163: Influencia del método de dopado sobre la conductividad: A) Mebrana PBI\_denso\_10%Na-MOR-ph-SO<sub>3</sub>H; B) PBI\_denso\_10%ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H**

En la literatura se postula que los fillers reducen el nivel de dopado porque interactúan fuertemente con el esqueleto del PBI reduciendo su reactividad. En nuestro caso siempre mejoramos la ganancia con respecto a las densas, luego es importante el papel de fenil sulfónico. Además, la zeolita Na-MOR (de naturaleza ácida) es peor que la ETS-10 en cuanto a ganancia de fosfórico porque el grado de funcionalización es menor y porque la basicidad de la ETS-10 ayuda a esta captura. También, debido a su naturaleza más hidrofílica, la mordenita presenta mayores problemas durante la funcionalización lo que provoca que el grado de funcionalización sea más bajo y como consecuencia las capturas de ácido a alta temperatura y con agitación son menores.

En este punto se decidió continuar el estudio con la ETS-10 como filler debido a varias razones: (i) gracias a su basicidad la captura de ácido se ve favorecida; (ii) el grado de funcionalización en general es mejor para la ETS-10 que para la Na-MOR por lo que habrá más cantidad de interacciones que se puedan generar con el esqueleto polimérico; (iii) las capturas de fosfórico son mayores para la ETS-10 cuando el procedimiento de dopado es calentando a 80 °C. Por estos motivos, el estudio paramétrico de la influencia del tipo de funcionalización y de la cantidad de carga inorgánica se llevó a cabo con ETS-10.

### 5.1.1.3. Estudio del tipo de funcionalización y de la carga inorgánica

Para el estudio de la influencia del tipo de funcionalización de la ETS-10 y de la cantidad de carga se prepararon varias membranas. Los grupos funcionales utilizados fueron: amino, sulfónico, fenil-sulfónico, imidazol y epoxi y las cargas estudiadas fueron 3, 10 y 20 wt %. Cada grupo funcional de la ETS-10 incluido en la preparación de las membranas híbridas aporta alguna mejora y/o nueva propiedad en el material inorgánico. La ETS-10 con grupos amino en la

superficie ayudan a mejorar la homogeneidad de la membrana híbrida por la formación de puentes de hidrógeno con los grupos amino del PBI. Los grupos sulfónicos y epoxi reaccionan con facilidad con las aminas presentes en el PBI, por lo que mejoraran y suavizarán la interfase orgánico-inorgánico en la membrana híbrida. Además la inclusión de un anillo aromático entre la zeolita y el grupo sulfónico aumenta la conductividad del material (ver sección 4.4.3). Los grupos imidazoles son buenos conductores próticos ya que son capaces de donar y captar protones, lo que contribuirá a mantener o incluso mejorar la conductividad protónica de la membrana resultante. Como consecuencia de las modificaciones superficiales de la interfase orgánico-inorgánico, los niveles de dopado de las membranas híbridas van a experimentar cambios sustanciales. En el caso de la ETS-10, su carácter básico va a contribuir positivamente al dopado con el ácido mineral.

La Tabla 41 muestra el nivel de dopado, estimado por pesada, y la composición, estimada por TGA, de cada membrana híbrida preparada. En general, las membranas híbridas presentan un nivel de dopado superior a la membrana densa de referencia. Hay que destacar que no solo aumenta el contenido de  $H_3PO_4$  sino también el contenido de agua debido al carácter hidrofílico de la carga inorgánica. Este aumento de dopado en estas membranas híbridas pone de manifiesto (i) la interacción que surge entre los grupos funcionales y el ácido fosfórico, (ii) el efecto beneficioso de la basicidad de la ETS-10 capaz de captar ácido y (iii) la mejora de la exposición de las cadenas poliméricas al tener espacios entre ellas por la presencia de los cristales.

Tabla 41: Nivel de dopado y composición según TGA de las membranas híbridas con filler basado en ETS-10

Membrana	Por Pesada		Estimado por TGA			
	Nivel de dopado	H <sub>2</sub> O (wt%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (wt %)	PBI+Z (wt %)	H <sub>2</sub> O/(PBI+Z)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /(PBI+Z)
PBI	5,3	4,84	11,38	83,78	0,06	0,14
PBI_denso_3%ETS-10	7,4	6,34	18,30	75,36	0,08	0,24
PBI_denso_10%ETS-10	6,1	6,84	19,33	73,82	0,09	0,26
PBI_denso_20%ETS-10	4,8	10,81	12,96	76,23	0,14	0,17
PBI_denso_3%ETS-10-NH <sub>2</sub>	7,6	6,66	22,36	70,98	0,09	0,32
PBI_denso_10%ETS-10-NH <sub>2</sub>	7,4	9,88	23,63	66,49	0,15	0,36
PBI_denso_20%ETS-10-NH <sub>2</sub>	5,6	8,29	17,15	74,56	0,11	0,23
PBI_denso_3%ETS-10-SO <sub>3</sub> H	6,9	7,40	23,98	68,62	0,11	0,35
PBI_denso_10%ETS-10-SO <sub>3</sub> H	6,2	2,50	23,37	74,13	0,03	0,32
PBI_denso_20%ETS-10-SO <sub>3</sub> H	4,2	12,34	17,53	70,13	0,18	0,25
PBI_denso_3%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	9,3	5,51	23,38	71,11	0,08	0,33
PBI_denso_10%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	8,0	8,42	20,62	70,95	0,12	0,29
PBI_denso_20%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	6,2	8,68	18,84	72,48	0,12	0,26
PBI_denso_3%ETS-10-Im	7,8	9,20	22,22	68,58	0,13	0,32
PBI_denso_10%ETS-10-Im	8,6	12,49	22,91	64,60	0,19	0,35
PBI_denso_20%ETS-10-Im	5,5	17,15	17,61	65,24	0,26	0,27
PBI_denso_3%ETS-10-epoxi	11,6	3,77	21,63	74,60	0,05	0,29
PBI_denso_10%ETS-10-epoxi	11,8	15,67	20,18	64,15	0,24	0,31
PBI_denso_20%ETS-10-epoxi	7,5	4,60	20,28	75,12	0,06	0,27

Si nos fijamos en las diferentes familias de grupos funcionales, se observa que las membranas con los grupos fenil-sulfónico (6,2-9,3), imidazol (5,5-7,8) y epoxi (7,5-11,8), adquieren los niveles de dopado más altos.

La Fig. 164 muestra la relación entre el nivel de dopado, estimado por pesada, y la conductividad para diferentes cargas de filler a dos temperaturas diferentes de 80 y 180 °C. Se puede observar como para un 20 wt % de filler, tanto la conductividad como el nivel de dopado son bajos. Para las cargas más bajas, tanto la conductividad como el nivel de dopado son más elevados, pero llega a un máximo de nivel de dopado, en torno a 9-10, a partir del cual la conductividad cae bruscamente debido al deterioro de las propiedades mecánicas de la membrana por los altos niveles de dopado que presentan [78, 403]. Esta tendencia se observa para ambas temperaturas. Además, para los porcentajes de dopado similares, las membranas con un 3%wt de filler presentan un dopado más efectivo ya que la conductividad es mayor debido a que hay más ácido fosfórico y menos filler que es poco conductor.

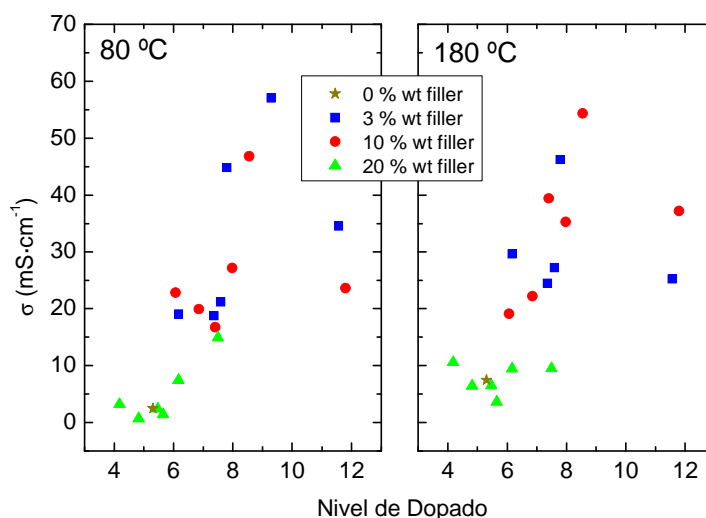


Fig. 164: Conductividad en función del nivel de dopado de varias membranas híbridas con filler basado en ETS-10 funcionalizada

Las curvas de conductividad en función de la temperatura se muestran en tres figuras diferentes organizadas por familias de grupos funcionales. Los experimentos se llevaron a cabo después de una hora de estabilización en flujo de N<sub>2</sub> al 5 % de agua seguida de una rampa de calentamiento de 0,5 °C·min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 200 °C. La Fig. 165 muestra la conductividad de las membranas con ETS-10 funcionalizada con grupos epoxi. En la Fig. 168 aparecen las propiedades conductoras de las membranas con ETS-10 funcionalizada con grupos de la familia de los aminos. En la Fig. 171 aparece la conductividad en función de la temperatura y la carga de las membranas con la ETS-10 funcionalizada con grupos de la familia de los sulfónicos. Y en las Fig. 166, Fig. 169 y Fig. 172, se muestran los valores de ratios másicos de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/(PBI+filler) y H<sub>2</sub>O/(PBI+filler) frente a la carga de filler para la familia de los epoxi, la familia de los amino y la familia de los sulfónicos, respectivamente.

De forma general, los resultados de conductividad más bajos han sido obtenidos para las membranas con un 20 wt% de filler, que además son las que tienen unos valores de dopado más bajos. Por otro lado, las membranas con un 10 wt% de filler, en general, presentan una mejora en los valores de conductividad, respecto a las membranas con las cargas más elevadas. Para

esta cantidad de carga, las membranas híbridas con el filler funcionalizado con imidazol, amino y epoxi presentan los valores más altos de conductividad, mientras que las que contienen grupos sulfónicos la conductividad es ligeramente inferior, aunque siempre por encima de la muestra de referencia que contiene ETS-10 sin funcionalizar. Por último, las conductividades más elevadas son para las membranas que contienen un 3 wt% de carga, en que el mejor valor se obtiene para el filler ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H, seguido del ETS-10-Im y ETS-10-SO<sub>3</sub>H, que además corresponden con los óptimos en el porcentaje de dopado.

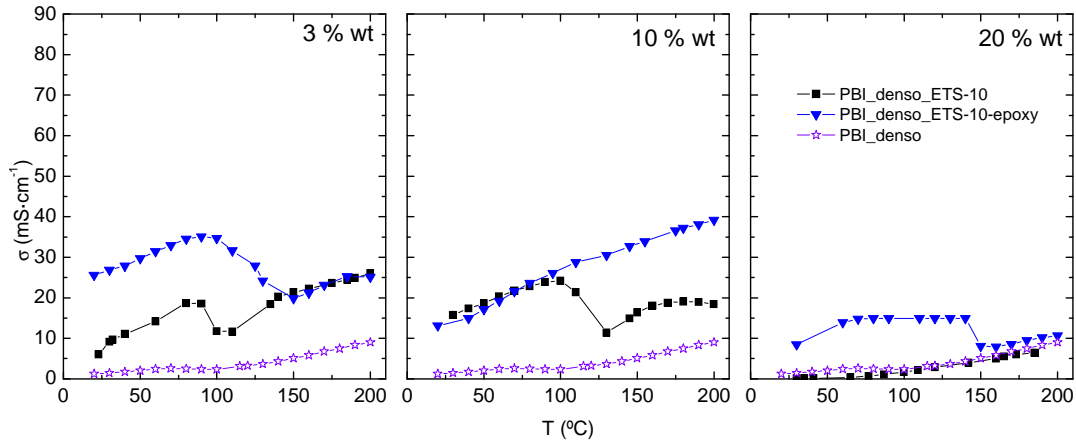


Fig. 165: Conductividad frente a temperatura de las membranas híbridas de ETS-10-epoxi (N<sub>2</sub>, 5 % HR)

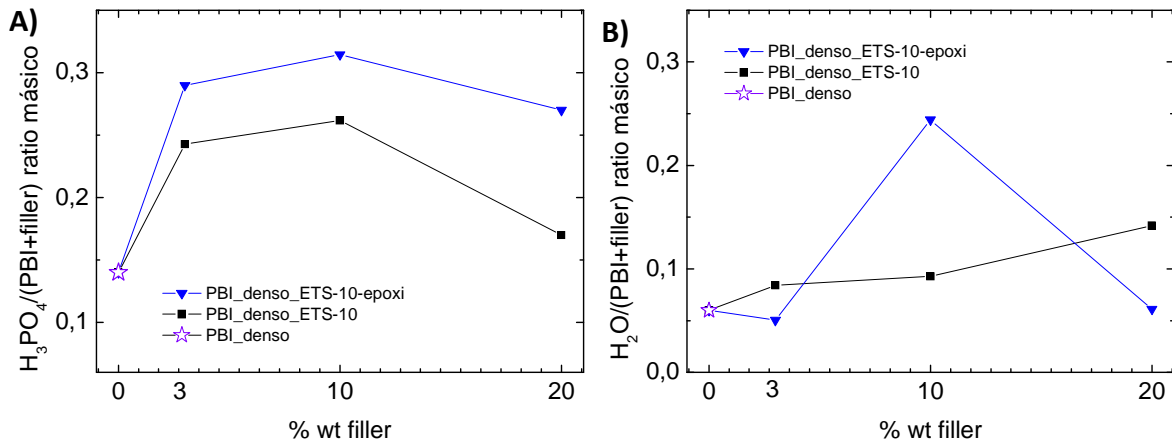


Fig. 166: Relación entre A) el % de fosfórico y B) el % de agua (estimado por TGA) y el % de filler para las membranas híbridas de ETS-10-funcionalizada con grupos epoxi

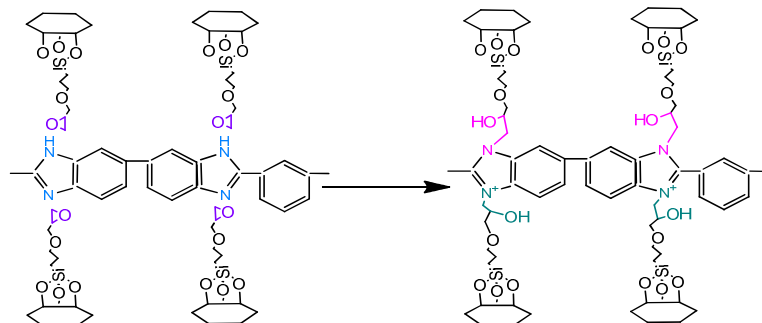


Fig. 167: Esquema de las posibles interacciones entre el PBI y los grupos epoxi de la funcionalización de la ETS-10

Para la familia de membranas de ETS-10 funcionalizadas con grupos epoxi se puede observar que con un 3 % y un 10 % wt de carga se obtienen conductividades similares a

temperaturas por debajo de 100 °C. Sin embargo, destaca el comportamiento a alta temperatura de la serie con un 10 % wt, el cual se atribuye a los porcentajes de captura de agua (3,77 %, 15,65 % y 4,60 % de agua para el 3 %, 10 % y 20 % de carga de filler) y que contribuyen tanto al mecanismo de Grotthius como al vehículo y que además, retarda la oligomerización del fosfórico. Las interacciones que puede generar el grupo epoxi con el polímero de PBI son las más fuertes, ya que se puede formar enlace químico. Entre los grupos epoxi de la superficie de la ETS-10 y los grupos amino (secundario o terciario) de los anillos imidazol de la cadena de PBI (ver Fig. 167). De esta forma se asegura la dispersión incluso a cargas inorgánicas elevadas.

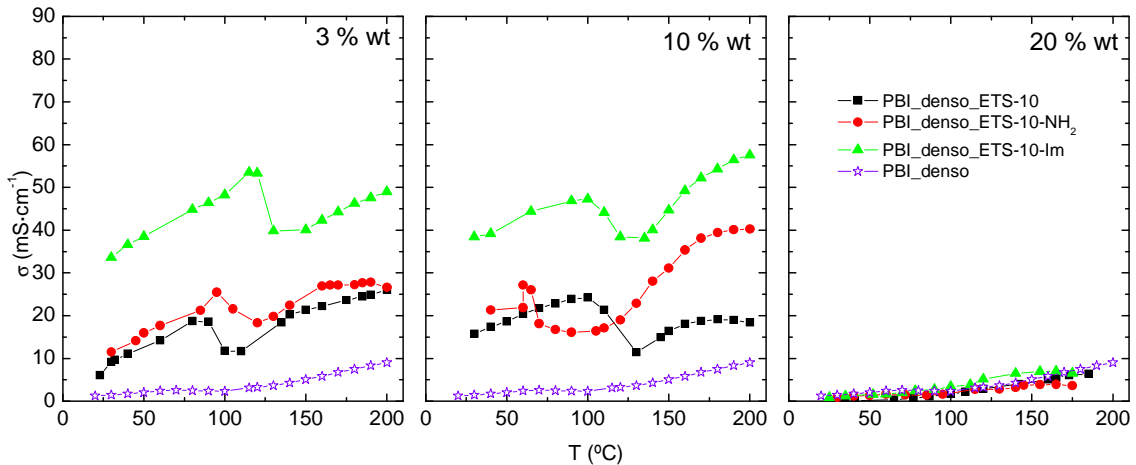


Fig. 168: Conductividad frente a temperatura de las membranas híbridas de ETS-10 funcionalizada con grupos amino e imidazol (N<sub>2</sub>, 5 % HR).

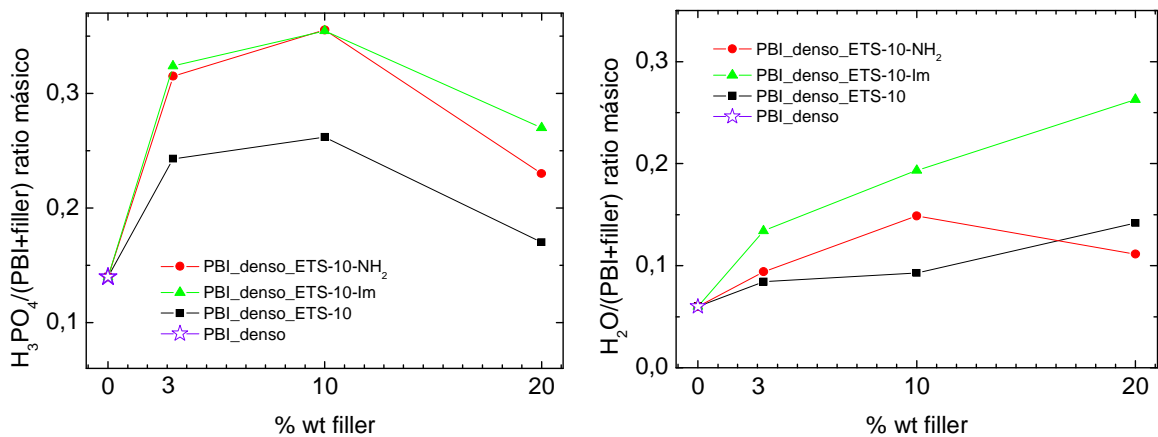


Fig. 169: Relación entre A) el % de fosfórico y B) el % de agua (estimado por TGA) y el % de filler para las membranas híbridas de ETS-10-funcionalizada con grupos amino e imidazol

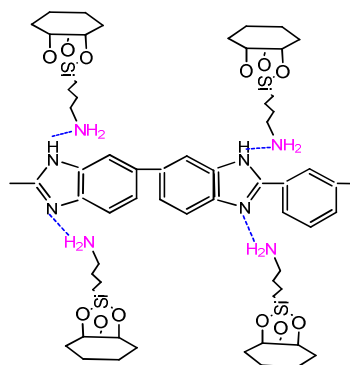


Fig. 170: Esquema de las interacciones entre el PBI y los grupos amino superficiales de la ETS-10

En la familia de membranas en las que se incluye el grupo amino e imidazol (ver Fig. 168) se observa para ambos grupos una misma tendencia de conductividad. En este caso, al igual que con el grupo epoxi, se observa que los valores de conductividad son similares para un 3 % y un 10 % de carga a temperaturas por debajo de 100 °C. Si bien a temperaturas superiores destaca la serie del 10 % que coincide con la mayor carga de ácido y de agua (ver Fig. 169)

Al introducir el grupo amino o imidazol en la matriz del polímero de PBI, se pueden generar interacciones de tipo puentes de hidrógeno entre estos grupos y el polímero (ver Fig. 170). Estas interacciones entre el polímero y la superficie de la zeolita hacen que la interfase entre ambos materiales se suavice y se generen nuevos caminos por donde el protón puede pasar libremente una vez que la membrana ha sido dopada. Además, tanto el grupo amino como el grupo imidazol tiene pares de electrones libres que pueden hacer de sitios de salto para el protón según la teoría de Grotthuss. Por lo tanto, a igualdad de carga inorgánica y de % de dopado cabría esperar conductividades superiores a las registradas en la serie de ETS-10-epoxi.

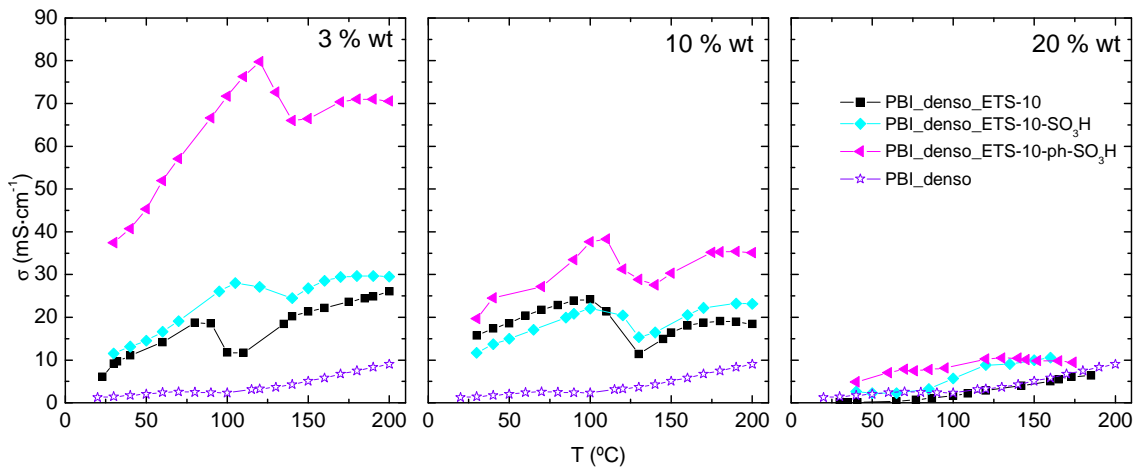


Fig. 171: Conductividad frente a temperatura de las membranas híbridas de ETS-10 funcionalizada con grupos sulfónico (N<sub>2</sub>, 5 % HR).

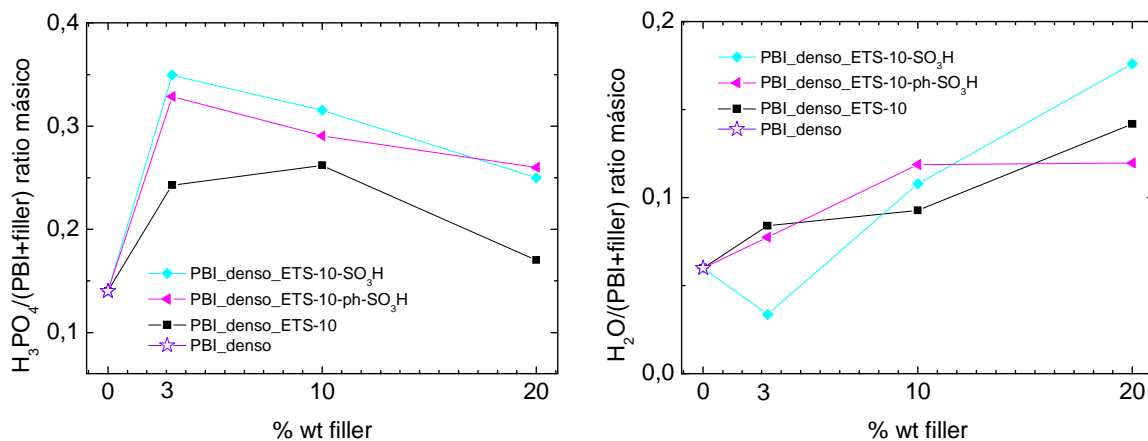


Fig. 172: Relación entre A) el % de fosfórico y B) el % de agua (estimado por TGA) y el % de filler para las membranas híbridas de ETS-10-funcionalizada con grupos sulfónicos

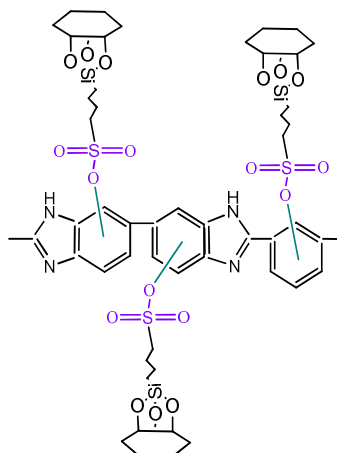


Fig. 173: Esquema de las interacciones entre el PBI y los grupos sulfónicos

En la última familia de grupos funcionales estudiada, se incluye el grupo sulfónico y el grupo fenil sulfónico. A diferencia de las familias epoxi y amino el óptimo de conductividad se muestra claramente para un 3 % wt de carga de filler, que también corresponde con el óptimo de captura de ácido fosfórico. Las interacciones generadas entre los grupos sulfónicos de la superficie de la ETS-10 y el PBI se basan en la naturaleza ácida de este grupo y en la naturaleza básica del PBI, por tanto provocarán nuevas interacciones ácido-base que crearán nuevas rutas por las que los protones pueden atravesar la membrana (ver Fig. 173). Cada grupo sulfónico añade hasta 8 nuevos sitios de salto debido a sus 8 pares de electrones desapareados que se reparten en su estructura. Además en el caso del grupo fenil-sulfónico, hay que añadir el anillo aromático cuya carga deslocalizada guía a los protones.

Resumiendo, se pueden distinguir dos tendencias claras en cuanto al óptimo de carga según el grupo funcional que se le ha adicionado a la ETS-10. Para la familia de los grupos amino, imidazol y epoxi, el óptimo de conductividad a temperaturas superiores a 100 °C se obtiene para una carga del 10 wt% y en la familia de los sulfónicos (fenil-sulfónico y sulfónico), el óptimo de carga se encuentra en un 3 wt% en todo el intervalos de temperaturas estudiado. Este comportamiento se correlaciona no solo con la carga de  $H_3PO_4$  sino también de agua que evita y retrasa la caída de conductividad debido a la oligomerización del ácido y pérdida de agua.

Por último, en la representación de los valores de conductividad frente a la temperatura (Fig. 165, Fig. 168 y Fig. 171), se observa que en el intervalo 100-150 °C, la conductividad decrece (con excepción de la membrana con ETS-10-epoxy al 10 % de carga) y a continuación se recupera en la mayoría de las membranas. Este fenómeno está relacionado con la pérdida del agua y la oligomerización del  $H_3PO_4$ . De modo que a temperaturas superiores, la conductividad viene determinada por los nuevos caminos de conducción debido al ácido fosfórico remanente y condicionada por las interacciones entre el polímero dopado y los grupos superficiales que cubren al material microporoso. Como representación recopilatoria se muestra la Fig. 174 en la que se observan las conductividades a 80 y 180 °C de las membranas más prometedoras de cada una de las series estudiadas, donde la mejor membrana en términos de conductividad es PBI\_denso\_3%ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H.



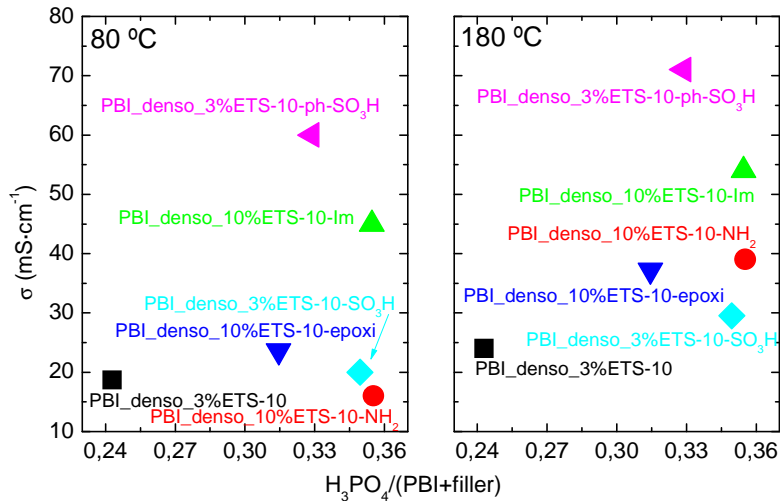


Fig. 174: Conductividad frente a la relación de  $H_3PO_4/(PBI+filler)$  para 80 y 180 °C de las membranas más prometedoras de cada serie

La membrana densa híbrida con mejores valores de conductividad fue sometida a un experimento de durabilidad durante varios días, que consiste en medir la conductividad de la membrana en flujo de  $N_2$  con un 5 % wt de humedad a 150 °C. Los resultados se muestran en la Fig. 175.

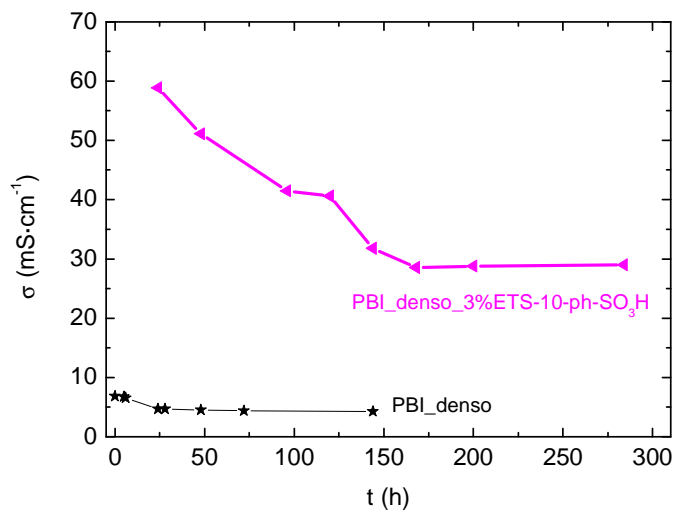


Fig. 175: Durabilidad de la membrana PBI\_denso\_3%ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H a 150 °C

Se observa cómo la conductividad decrece durante las primeras horas hasta que el valor se estabiliza al cabo de 150 horas en  $29 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Este valor implica que la conductividad real de la membrana equilibrada en estado estacionario es inferior al registrado en las curvas de conductividad en dinámico anteriormente mostradas ( $\sigma = 66 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 171), pero es razonable para su uso en PEMFC.

#### 5.1.1.4. Morfología

Las imágenes SEM de la Fig. 176 muestran los perfiles de algunas de las membranas preparadas secas, es decir, sin el proceso de dopado. En concreto son las membranas de PBI\_denso, PBI\_denso\_3%ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H y PBI\_denso\_10%ETS-10-Im. En la membrana de PBI\_denso se observa que el espesor está en torno a  $40 \mu\text{m}$ . Las membranas híbridas muestran

los cristales dispersos por la membrana, habiendo una acumulación en una de las caras de la misma para la que contiene ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H como filler. Esta distribución preferencial de los cristales en una de las caras, permitiría incluso mejorar el crossover de reactivos al constituirse como barrera difusional. Por otro lado, en la membrana que contiene ETS-10-Im como filler, la carga está más distribuida por todo el espesor de la misma. Durante el proceso de dopado los espacios entre cadenas poliméricas se abren debido a la hidratación y a las interacciones ácido-base generadas, fenómeno que alivia los gradientes de concentración de filler a lo largo del espesor.

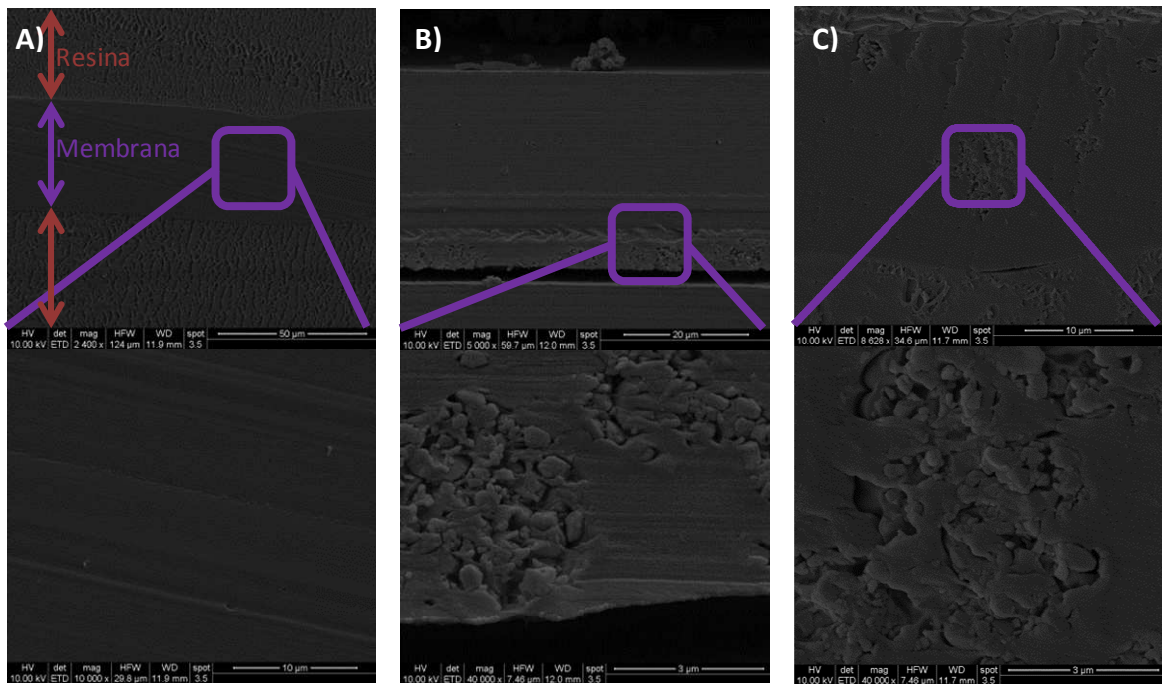


Fig. 176: Imágenes SEM de la membranas: A) PBI\_denso; B) PBI\_denso\_3%ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H; y C) PBI\_denso\_10%ETS-10-Im

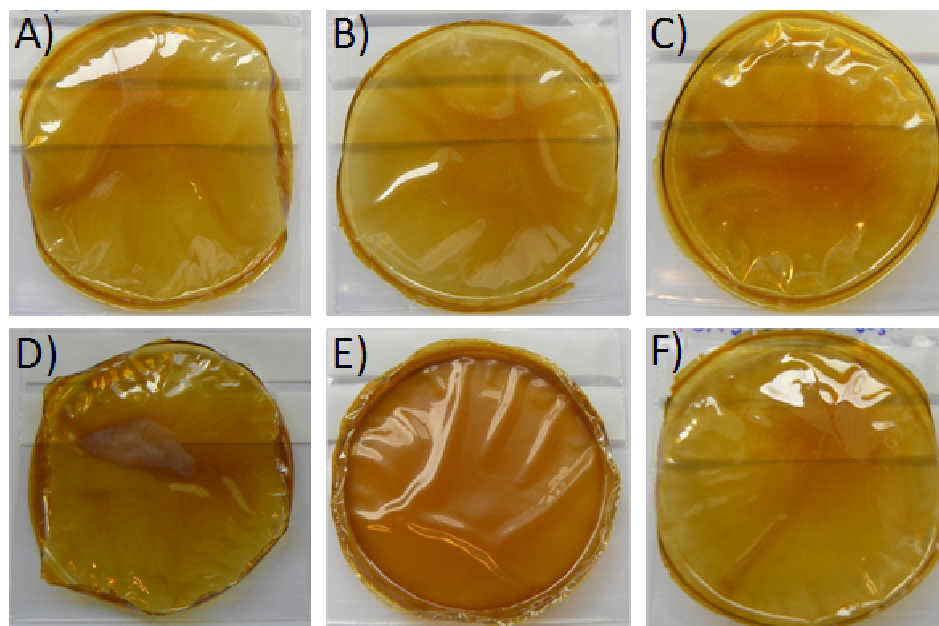


Fig. 177: Aspecto físico de las membranas híbridas de ETS-10 funcionalizada con un 3 % de carga inorgánica: A) PBI\_denso\_ETS-10; B) PBI\_denso\_ETS-10-NH<sub>2</sub>; C) PBI\_denso\_ETS-10-Im; D) PBI\_denso\_ETS-10-epoxi; E) PBI\_denso\_ETS-10-SO<sub>3</sub>H; F) PBI\_denso\_ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H

Por otro lado, la Fig. 177 muestra el aspecto de las membranas híbridas preparadas antes del proceso de dopado. Se puede observar que en general, las membranas son bastante homogéneas.

### 5.1.1.5. Análisis FTIR

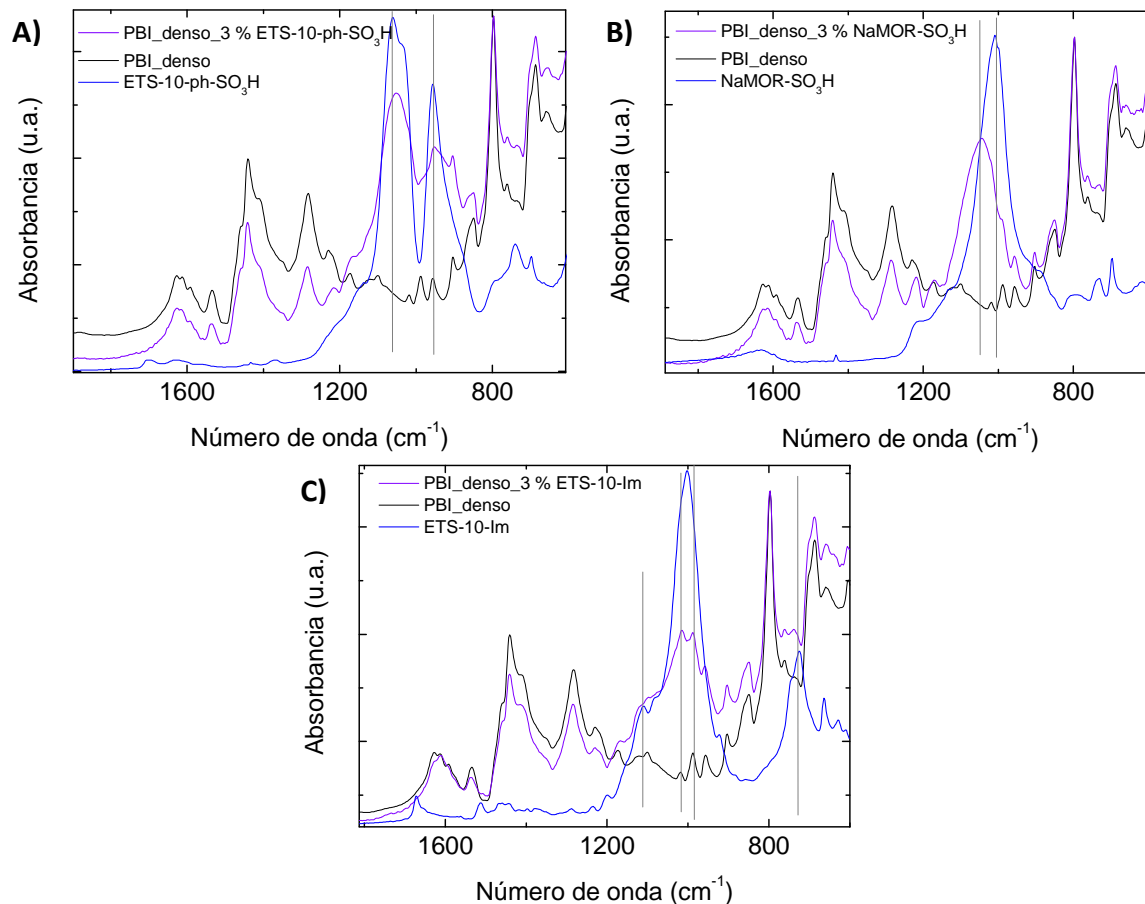


Fig. 178: FTIR de algunas membranas densas híbridas sin dopar: A) PBI\_denso\_3%ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H; B) PBI\_denso\_3%Na-MOR-ph-SO<sub>3</sub>H; C) PBI\_denso\_3%ETS-10-Im

La Fig. 178 representa el espectro de FTIR de algunas membranas híbridas al 3 % wt de carga secas, es decir, sin haber sido sometidas al proceso de dopado. Tanto para la membrana híbrida que contiene ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H y Na-MOR-SO<sub>3</sub>H como fillers se observa la banda característica de la zona de los Si-O en torno a 1.050 cm<sup>-1</sup>. La presencia de esta banda en el espectro de la membrana híbrida con zeolita como filler demuestra la buena dispersión conseguida gracias a las interacciones entre el PBI y este tipo de filler funcionalizado. Dicha interacción se desplaza hacia un número de onda menor en el caso de la membrana con ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H (de 1.061 a 1.048 cm<sup>-1</sup>, para el filler y para la membrana híbrida respectivamente), lo que indica que la interacción entre el filler y el polímero es correcta. Sin embargo, para la membrana con Na-MOR-SO<sub>3</sub>H ocurre justo lo contrario (de 1.006 a 1.045 cm<sup>-1</sup>, para el filler y para la membrana híbrida respectivamente), poniendo de manifiesto que está interacción es peor, seguramente debida al menor grado de funcionalización de la mordenita. Por otro lado, para la membrana híbrida que tiene ETS-10-Im como filler existen dos picos en torno a 980 y 1000 cm<sup>-1</sup> que corroboran la interacción generada entre el filler y polímero. Estos picos corresponden con los grupos C-H del anillo imidazol y Si-O desplazado presente en la ETS-10.

**5.1.1.6. Permeabilidad a vapores de metanol e H<sub>2</sub>**

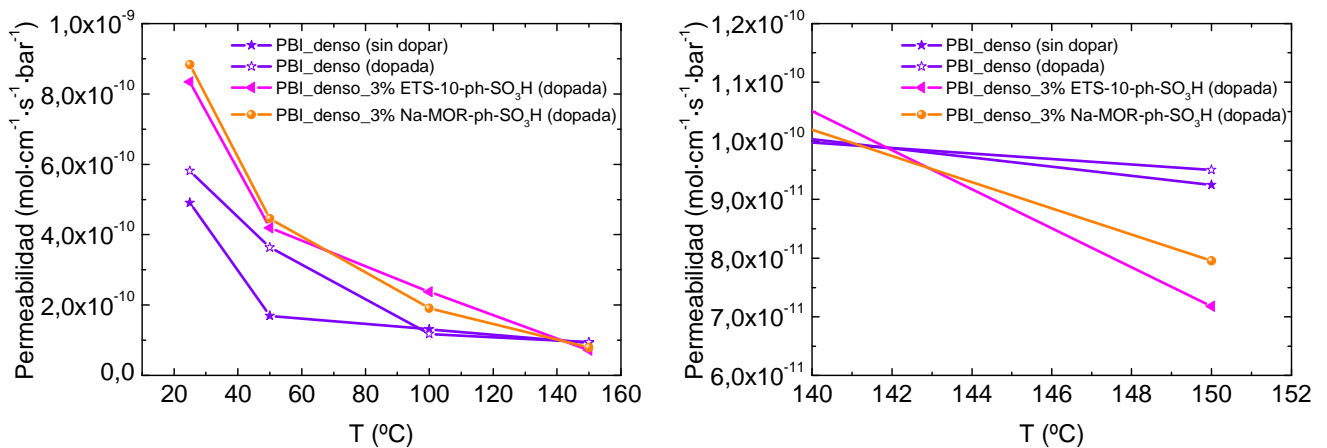
Como el PBI es un polímero cristalino, las membranas de este material tienen las cadenas poliméricas ordenadas y empaquetadas (densidad de 1,34 g·cm<sup>-3</sup> [292]), debido a la rigidez de su estructura y el fuerte efecto de los puentes de hidrógeno. Para las membranas de PBI la permeabilidad a gases que se ha reportado ha sido muy baja, por ejemplo, 2x10<sup>-13</sup> y 5x10<sup>-15</sup> mol·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>, para hidrógeno y oxígeno respectivamente, a temperatura ambiente [165].

A temperaturas altas de 80 a 180 °C, He et al. [345] han obtenido una permeabilidad de hidrógeno entre 1,6-4,3x10<sup>-12</sup> mol·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> y de oxígeno de 5-10x10<sup>-14</sup> mol·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>. Pesiri et al. [164] obtuvo unos valores similares (2.7x10<sup>-12</sup> mol·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>) para hidrógeno a 180 °C. Ambos con el PBI sin dopar.

Cuando la membrana de PBI es dopada con ácido, esta se hincha. En un proceso de dopado normal, se han observado variaciones de volumen del 100-110% [345], resultado de la separación de las cadenas poliméricas. Como resultado, de este fenómeno, la permeabilidad de hidrógeno y oxígeno aumenta en 2-3 órdenes de magnitud en el rango de temperaturas de 80 a 180 °C, con respecto a las membranas de PBI sin dopar [345].

En el caso de la permeación de metanol, se han hecho numerosas medidas pero la mayoría en fase líquida. Wang et al. [404] reportan un valor de permeabilidad de metanol en fase vapor a 150 °C de 1x10<sup>-8</sup> mol·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>, para el PBI con un nivel de dopado de ácido fosfórico de 5, medido mediante espectroscopía de masas en condiciones de operación real en una pila de combustible, analizando el flujo de salida del cátodo.

En nuestro caso las medidas de permeabilidad se han llevado a cabo con un cromatógrafo de gases al cual le llega la corriente de permeado de una celda de permeabilidad a la que se alimenta una corriente de 18.000 ppm de metanol en N<sub>2</sub>. Los detalles experimentales se describen en la sección 2.3.



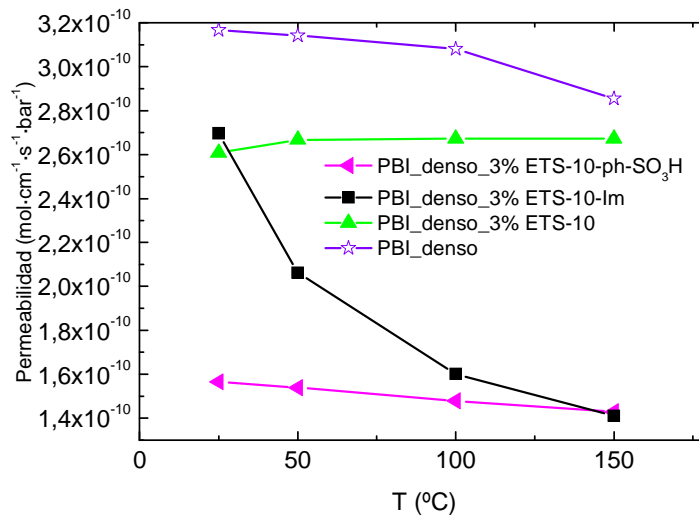
**Fig. 179: Datos de permeabilidad a vapores de metanol de algunas membranas preparadas**

En la Fig. 179 se muestran los resultados de permeación de algunas de las membranas preparadas. La permeación es mayor en las membranas dopadas por la apertura de las hebras poliméricas que provoca el ácido fosfórico. Sin embargo, a diferencia del comportamiento observado para gases permanentes, en el caso del metanol la diferencia entre las membranas dopadas y sin dopar no es tan notoria (a 30 °C, de 5x10<sup>-10</sup> a 6x10<sup>-10</sup> mol·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> de densa sin

dopar a dopada). Este hecho indicaría que la solubilidad es el factor que controla la permeabilidad de metanol, y a su vez responsable de la disminución de la permeabilidad con la temperatura.

Por otro lado, se aprecia el efecto beneficioso de la inclusión de los cristales a altas temperaturas (150 °C). La permeación de metanol es menor que la de la membrana pura dopada e incluso sin dopar. Bajo estas condiciones, la contribución de la fase discontinua a la permeación total empieza a ser tanto o más importante que la correspondiente a la fase continua.

Por tanto, con respecto, al cross-over de metanol, la mejor membrana es la que contiene un 3 % wt de ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H, por tener menor permeación al metanol a altas temperaturas.



**Fig. 180: Permeabilidad de hidrógeno en función de la temperatura de algunas membranas híbridas con ETS-10 funcionalizada dopadas**

La Fig. 180 muestra los valores de permeabilidad de H<sub>2</sub> de algunas de las membranas híbridas preparadas. A diferencia del comportamiento observado para los vapores de metanol, la permeación de H<sub>2</sub> en las membranas híbridas es inferior en todos los casos a la mostrada por la membrana de PBI densa de referencia, si bien las diferencias no son muy notorias (dentro del mismo orden de magnitud). Este efecto estaría indicando que la permeabilidad está gobernada principalmente por la difusividad, apreciándose el efecto beneficioso de la inclusión del filler microporoso sobre el cross-over de H<sub>2</sub>. Siendo este efecto más importante que la separación de cadenas por efecto del dopado. Sin compararnos estos resultados con los comentados anteriormente de la literatura ( $\approx 10^{-10}$  y  $\approx 10^{-12}$  mol·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> para nuestros valores y los de la literatura, respectivamente), se observa que los nuestros están dos órdenes de magnitud por encima, pero al estar las membranas dopadas y abrir las cadenas del esqueleto polimérico se favorece la permeabilidad.

Para una membrana dada, la influencia de la temperatura sobre la permeabilidad no es tan acusada como en el caso del metanol. En consonancia con el aumento de la difusividad de H<sub>2</sub> con la temperatura. De hecho para la membrana híbrida se funcionaliza la permeabilidad de H<sub>2</sub> aumenta ligeramente con la temperatura.

Como conclusión, la membrana con 3 % de ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H es la más indicada en términos de cross-over de H<sub>2</sub> puesto que sus valores de permeabilidad de H<sub>2</sub> son bajos.

### 5.1.2. Caracterización de membranas híbridas basadas en Advent usando como filler Na-MOR y ETS-10 funcionalizadas con grupos fenil-sulfónicos

Con el polímero Advent TPS® sólo se prepararon dos tipos de membranas híbridas con el mismo tipo de funcionalización, pero con diferente zeolita: ETS-10 y Na-MOR.

El objetivo principal de introducir estos tipos de fillers es aumentar la hidrofiliidad de la membrana a altas temperaturas para que se mantenga el mecanismo de conducción de la misma y retardar la oligomerización del ácido fosfórico. A priori, como demuestran los resultados termogravimétricos de los materiales en polvo, la Na-MOR es más hidrofílica que la ETS-10, por lo que en este tipo de material polimérico funcionaria mejor la Na-MOR.

Por otro lado, ambas zeolitas están funcionalizadas con grupos sulfónicos que suavizan la interfase entre el propio filler y el polímero. Los grupos sulfónicos de los filler generan puntos de unión con los grupos amino del polímero, además de ayudar a la captación de fosfórico por su anillo fenílico.

La Tabla 42 muestra los resultados de porcentaje de dopado estimados por pesada y por TGA. En general no se aprecian cambios significativos. El filler basado en ETS-10 reduce ligeramente la captura de fosfórico con respecto a la referencia de la membrana densa, a diferencia del filler basado en Na-MOR que tan apenas modifica la referencia.

**Tabla 42: Porcentaje de dopado de las membranas híbridas basadas en Advent estimado por pesada y por TGA**

Membrana	% de dopado	H <sub>2</sub> O (wt%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (wt %)	Advent+Z (wt %)	H <sub>2</sub> O/(Advent+Z)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /(Advent+Z)
Advent_denso	246,20	11,04	18,46	70,50	0,16	0,26
Advent_denso_3%ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	208,16	9,41	17,17	73,42	0,13	0,23
Advent_denso_3%Na-MOR-ph-SO <sub>3</sub> H	245,56	7,16	18,16	74,68	0,09	0,24

De forma similar, la composición nominal de las membranas estimadas por TGA revela capturas de fosfórico similares en las tres muestras. En cuanto a la captura de agua, se observa que, el propio polímero es más hidrófilico que cuando se le añade un filler inorgánico, también hidrófilico. Por otro lado, muestra que la inclusión del filler no produce desplazamiento alguno en los eventos de descomposición (ver Fig. 181).

Los resultados de conductividad de las membranas basadas en el polímero Advent se muestran en la Fig. 182, donde se observa que tanto a altas como a bajas temperaturas, las membranas híbridas presentan mejor conductividad que la membrana de referencia.

La membrana Advent híbrida de ETS-10, a pesar de ganar menor cantidad de ácido fosfórico que la referencia, presenta mayores valores de conductividad. Este hecho es importante ya que aunque el ácido fosfórico es necesario para dotar de conductividad protónica a este tipo de polímeros, la vida de estas membranas se ve reducida por el deterioro que el ácido provoca en ellas.

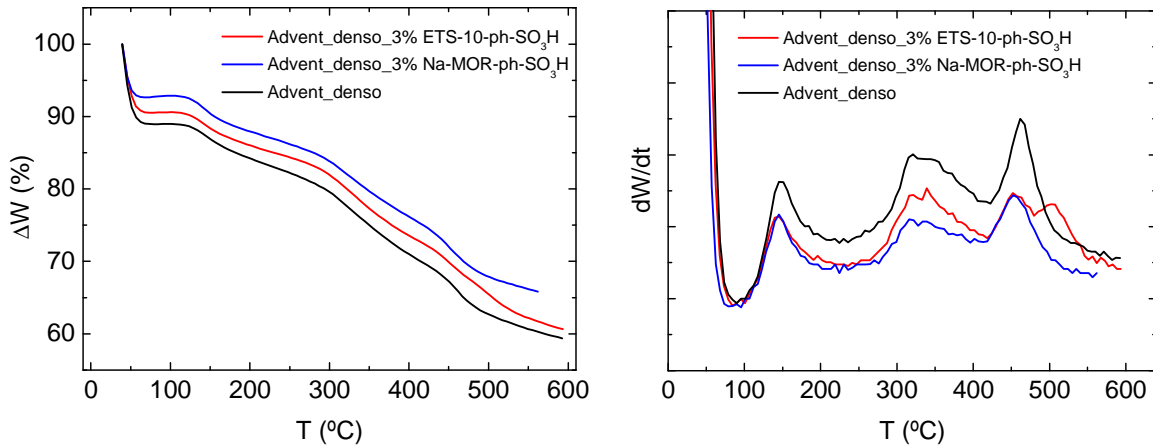


Fig. 181: Análisis termogravimétrico de las membranas basadas en Advent TPS®

Por otro lado, la membrana Advent híbrida con el filler de Na-MOR, presenta también buen rendimiento en conductividad, además manteniendo los niveles de nivel de dopado con respecto a la referencia.

Los valores tan similares de captura de fosfórico de las tres membranas indican que apenas existe interacción entre el esqueleto polimérico y la carga inorgánica, lo cual se traduce en una indiferencia en su comportamiento/propiedad captura de  $H_3PO_4/H_2O$ . Pero aunque el filler no interaccione preferentemente con el esqueleto polimérico, la afinidad es suficiente para conseguir buena interfase y dispersión y que no reduzca sus prestaciones en cuanto a conductividad. Los efectos beneficiosos en conductividad pueden ser debidos a alteraciones en el orden de las cadenas poliméricas que facilita el hopping.

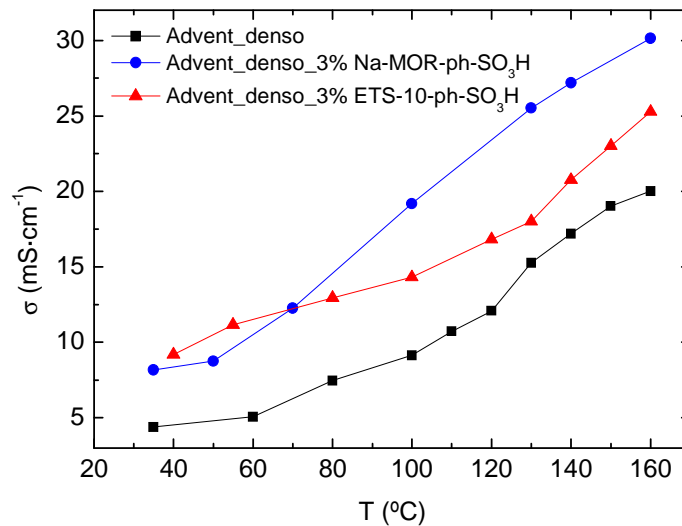


Fig. 182: Conductividad protónica de las membranas basadas en Advent TPS® en función de la temperatura ( $N_2$ , 5 % HR)

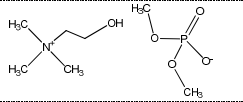
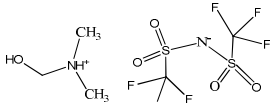
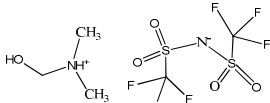
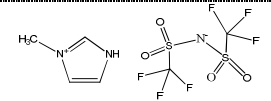
## 5.2. Membranas híbridas densas con zeolita con líquido iónico encapsulado

El uso de líquidos iónicos como membranas electrolíticas es una de las alternativas emergentes en la tecnología de las pilas de combustible. La estrategia general que se ha seguido en esta línea es la mezclar la disolución polimérica y el líquido iónico antes del proceso de

casting [21, 405, 406], en el que los pioneros fueron el grupo de Greenbaum [21]. Este grupo preparó membranas que operan en condiciones anhidras de 1-propil-3-metilimidazol dihidrogeno fosfato-PBI- $H_3PO_4$  a 150 °C, en las que las nuevas interacciones LI- $H_3PO_4$  estabilizan la membrana aportando nuevos y numerosos defectos protónicos mejorando la conductividad del material.

Otra de las líneas que se han seguido en los últimos años con los líquidos iónicos, es la de contenerlos o albergarlos en una matriz porosa [296, 407], donde con el tiempo de operación el líquido iónico es lixiviado de la membrana. Esta idea también la hemos desarrollado en nuestro grupo y se explican en el capítulo siguiente.

Tabla 43: Membranas híbridas con zeolita y LI encapsulado preparadas mediante casting

Nomenclatura Membrana	% filler			Tipo de LI	% filler	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
	Tipo de filler	Tipo de zeolita	% LI en el filler			
PBI	-	-	-	-	0	40
PBI denso 3%BEA	BEA	BEA	-	-	3	51
PBI denso 10%BEA	BEA	BEA	-	-	10	53
PBI denso 20%BEA	BEA	BEA	-	-	20	53
PBI denso 3%NaY	NaY	NaY	-	-	3	52
PBI denso 10%NaY	NaY	NaY	-	-	10	55
PBI denso 20%NaY	NaY	NaY	-	-	20	57
PBI denso 3%LI1/BEA	LI1/BEA	BEA	28,8		3	50
PBI denso 10%LI1/BEA	LI1/BEA	BEA			10	54
PBI denso 20%LI1/BEA	LI1/BEA	BEA			20	52
PBI denso 3%LI2/BEA	LI2/BEA	BEA	5,0		3	49
PBI denso 10%LI2/BEA	LI2/BEA	BEA			10	54
PBI denso 20%LI2/BEA	LI2/BEA	BEA			20	55
PBI denso 3%LI2/NaY	LI2/NaY	NaY	17,0		3	52
PBI denso 10%LI2/NaY	LI2/NaY	NaY			10	56
PBI denso 20%LI2/NaY	LI2/NaY	NaY			20	57
PBI denso 3%LI3/NaY	LI3/NaY	NaY	19,0		3	55
PBI denso 10%LI3/NaY	LI3/NaY	NaY			10	56
PBI denso 20%LI3/NaY	LI3/NaY	NaY			20	55

A diferencia de estas propuestas mostradas, en esta sección se muestra una estrategia alternativa en la que para aliviar la lixiviación del líquido iónico, se hace uso de la encapsulación del mismo en zeolitas que se añaden a la disolución de casting. El procedimiento de la encapsulación del líquido iónico dentro de las cavidades de dos tipos de zeolita de poro grande, como son la BEA y la Na-Y, para la mejora de las propiedades de conductividad del filler, ha sido explicado en el Capítulo 4, donde se observa que la conductividad aumenta con la temperatura hasta un máximo, para después volver a disminuir. Esta observación experimental se atribuyó a la desorción de moléculas de agua, capaces de arrastrar el líquido iónico a la superficie de la zeolita, ya que el máximo se relaciona con la hidrofiliidad de la propia zeolita y también del líquido iónico. El objetivo de esta sección es la preparación de membranas densas híbridas con este tipo de material compuesto para su posible aplicación en pilas de combustible.

En primer lugar se muestra el aspecto general de las membranas híbridas preparadas. A continuación se estudia la influencia del tipo y la cantidad de carga en la captura de ácido



fosfórico y agua y se analiza sistemáticamente la conductividad de las membranas preparadas para identificar la mejor combinación. Se ha prestado especial atención al proceso de casting y al proceso de dopado para identificar y comprobar si el líquido iónico es arrastrado a la superficie de la estructura microporosa. Una vez definida esta etapa, se ha caracterizado la membrana óptima en monocelda y se han medido la permeabilidades de hidrógeno para el cálculo de la selectividad ( $H_2/H^+$ ) de la membrana y compararlos con las membranas de referencia. En la Tabla 43 se muestran las membranas híbridas preparadas con zeolita y LI encapsulado como filler.

### 5.2.1. Caracterización de membranas híbridas basadas en PBI usando como filler zeolita con líquido iónico encapsulado

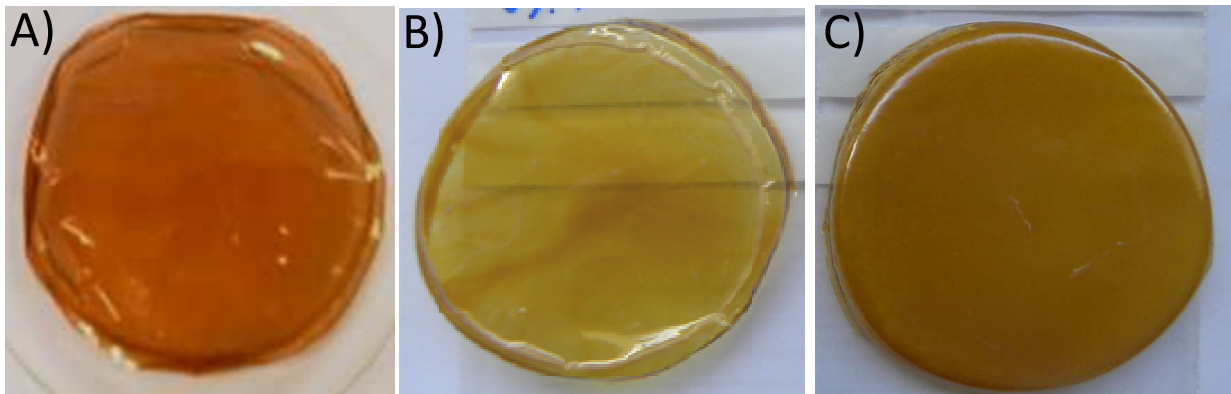


Fig. 183: Aspecto externo de algunas membranas sin dopar: A) PBI\_denso; B) PBI\_denso\_3%LI3/NaY; C) PBI\_denso\_3%LI3/BEA

El aspecto general externo de las membranas híbridas se muestra en la Fig. 183, donde se observa que la membrana densa pura presenta un aspecto marrón transparente intenso y homogéneo. Las membranas densas híbridas también son homogéneas pero se diferencian en su opacidad. En particular, la que contiene BEA no es translúcida, ya que a diferencia de la zeolita Na-Y nanométrica (100 nm), los cristales de zeolita BEA (del orden de 1-3  $\mu\text{m}$ ) refractan/dispersan la luz.

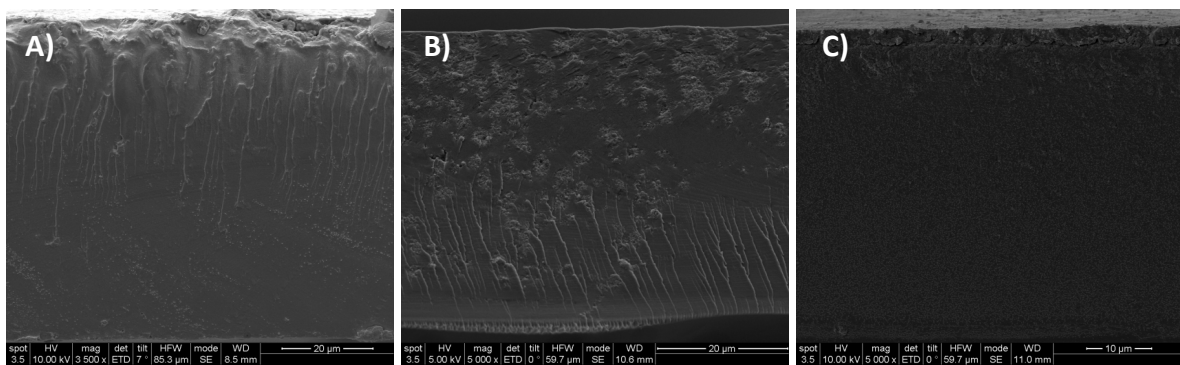


Fig. 184: SEM de las membranas híbridas dopadas con LI3/NaY como filler: A) 3 %wt ; B) 10 %wt y C) 20 %wt.

La Fig. 184 muestra las imágenes SEM de las membranas híbridas con LI3/NaY como filler para las tres cargas preparadas. Se puede observar que el espesor obtenido es en torno a 50  $\mu\text{m}$  y que en los tres casos la membrana presenta un aspecto homogéneo en todo el espesor.

### 5.2.1.1. Efecto de la carga de filler

De acuerdo a la literatura publicada, la incorporación de filler microporosos en las membranas de PBI podrían permitir: (i) el descenso del cross-over de los reactantes debido a las propiedades de tamiz molecular y las mejoras de la interfase orgánico-inorgánico por la presencia de nuevos grupos funcionales que generan nuevas interacciones, y (ii) mejorar la conductividad iónica como resultado de la mayor captura de agua de ácido fosfórico y a la presencia de nuevos caminos de conducción. Por ello, los líquidos iónicos han sido seleccionados según la afinidad del PBI por los grupos amonio (LI1 y LI2) e imidazol (LI3). En particular, es esperable que se generen nuevas y adicionales interacciones capaces de mejorar la conductividad a elevadas temperaturas.

**Tabla 44: Niveles de dopado por pesada y composición por TGA de las membranas híbridas con líquido iónico encapsulado en zeolita como filler.**

Membrana	Por pesada	Estimaciones por TGA				
	Nivel de dopado	H <sub>2</sub> O (wt%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (wt%)	PBI+Z (wt%)	H <sub>2</sub> O/(PBI/Z)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /(PBI/Z)
PBI	5,3	4,84	11,38	83,78	0,06	0,14
PBI_denso_3%BEA	12,5	1,76	31,57	66,66	0,03	0,47
PBI_denso_10%BEA	17,9	2,34	22,79	74,88	0,03	0,30
PBI_denso_20%BEA	7,5	11,92	28,52	59,56	0,20	0,48
PBI_denso_3%NaY	7,1	5,34	28,68	65,98	0,08	0,43
PBI_denso_10%NaY	7,5	1,79	22,60	75,60	0,02	0,30
PBI_denso_20%NaY	7,5	3,48	29,61	66,91	0,05	0,44
PBI_denso_3%LI1/BEA	3,1	3,88	18,93	77,19	0,05	0,25
PBI_denso_10%LI1/BEA	3,4	2,88	19,73	77,39	0,04	0,26
PBI_denso_20%LI1/BEA	5,9	5,80	30,70	63,50	0,09	0,48
PBI_denso_3%LI2/BEA	7,5	7,22	35,40	57,38	0,13	0,62
PBI_denso_10%LI2/BEA	1,6	3,25	23,97	72,77	0,04	0,33
PBI_denso_20%LI2/BEA	3,4	4,66	25,82	69,52	0,07	0,37
PBI_denso_3%LI2/NaY	8,5	7,92	33,89	58,19	0,14	0,58
PBI_denso_10%LI2/NaY	12,1	6,30	28,94	64,75	0,10	0,45
PBI_denso_20%LI2/NaY	8,9	7,90	30,56	61,54	0,13	0,50
PBI_denso_3%LI3/NaY	12,0	12,97	49,10	37,93	0,34	1,29
PBI_denso_10%LI3/NaY	4,6	5,96	23,56	70,48	0,08	0,33
PBI_denso_20%LI3/NaY	8,7	9,31	31,60	59,09	0,16	0,53

El primer parámetro de estudio, es el efecto de la cantidad de filler compuesto (3, 10 y 20 %wt) sobre la captura de ácido fosfórico y sobre las propiedades de conducción. Para comprobar los beneficios atribuidos a la incorporación de líquido iónico se han preparado membranas con zeolita pura y también se ha incluido la referencia el PBI denso.

La Fig. 186 muestra las medidas de conductividad desde temperatura ambiente hasta 200 °C de las membranas basadas en BEA. Los valores de captura de ácido, estimados por TGA, son siempre mayores para las membranas híbridas (ver De acuerdo a la literatura publicada, la incorporación de filler microporosos en las membranas de PBI podrían permitir: (i) el descenso del cross-over de los reactantes debido a las propiedades de tamiz molecular y las mejoras de la interfase orgánico-inorgánico por la presencia de nuevos grupos funcionales que generan nuevas interacciones, y (ii) mejorar la conductividad iónica como resultado de la mayor captura de agua

de ácido fosfórico y a la presencia de nuevos caminos de conducción. Por ello, los líquidos iónicos han sido seleccionados según la afinidad del PBI por los grupos amonio (LI1 y LI2) e imidazol (LI3). En particular, es esperable que se generen nuevas y adicionales interacciones capaces de mejorar la conductividad a elevadas temperaturas.

Tabla 44 y Fig. 187) de acuerdo a lo publicado en literatura [20, 279, 408-410]. A modo de ejemplo se incluye en la Fig. 185 el análisis termogravimétrico de una de las membranas híbridas. En general, los valores de conductividad de las membranas híbridas basadas en BEA como filler se correlacionan bien con los valores de ácido fosfórico ganados en este set: 3%wt de carga > 20%wt de carga > 10%wt de carga > 0%wt de carga. El tipo de interacciones entre las cadenas de PBI-LI, las cuales son ácido-base, y  $\text{LI-H}_3\text{PO}_4$ , los cuales presentan nuevos sitios con defectos protónicos, la cantidad de espacio intermolecular, generada por la adición de cristales, y el efecto de la disolución de los sitios básicos, también provocado por la inclusión de cristales BEA (de tamaño micrométrico), son factores a considerar, ya que el óptimo resulta de un compromiso entre todos ellos.

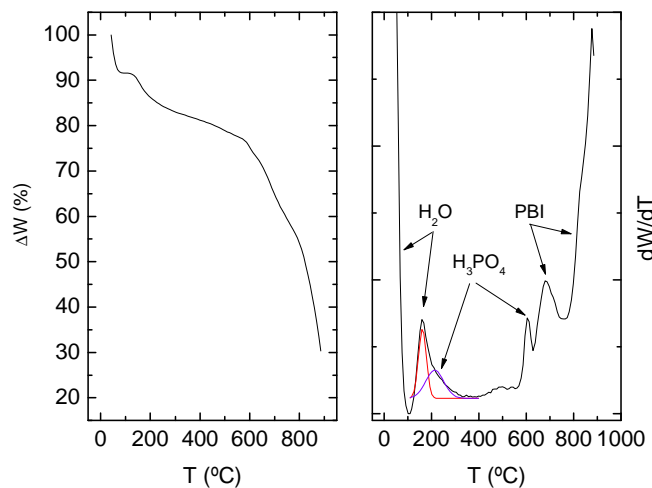


Fig. 185: Análisis TGA de la membrana PBI\_denso\_3%LI3/NaY

Para el set de membranas basadas en BEA, se observa que para todas las cargas, los filler compuestos, tanto el LI1/BEA como LI2/BEA, proporcionan a la membrana mejores propiedades de conducción que el filler de BEA pura. Además, PBI\_LI1/BEA\_3%wt y PBI\_LI2/BEA\_3%wt muestran rendimientos similares por encima de 150 °C, a pesar de las diferencias de conductividad intrínseca de los fillers [411] (Ej:  $2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $0,2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 180 °C para LI1/BEA y LI2/BEA respectivamente, ver sección 4.5). En este punto, es importante remarcar que la menor conductividad intrínseca del LI1 vs LI2 (Ej:  $50 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $159 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 150 °C) contrarresta la mayor cantidad de líquido iónico alojado en la BEA (29 %wt vs. 5 %wt). Por otro lado, en la membrana PBI\_denso\_20%BEA se observa un incremento de la conductividad a partir de 175 °C, comportamiento que no se observa en el resto de curvas de la familia de membranas basadas en BEA pura. Este hecho puede ser explicado por la menor hidrofiliicidad que presenta la zeolita BEA que hace que la aparición del ácido pirofosfórico se adelante (primera bajada en torno a 140 °C) y este, aunque es menos conductor que el fosfórico, su conductividad es suficiente como recuperar el transporte protónico de la membrana.

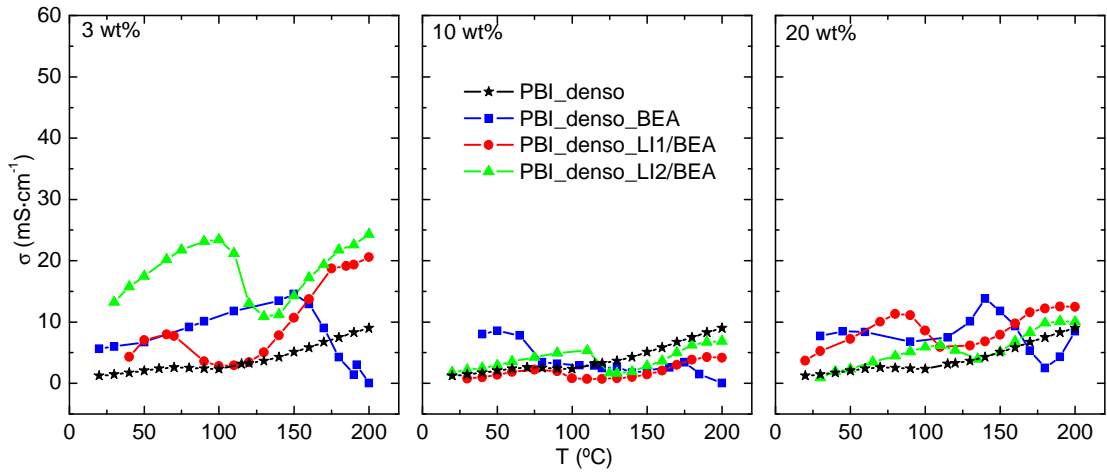


Fig. 186: Conductividad de membranas híbridas basadas en BEA como filler

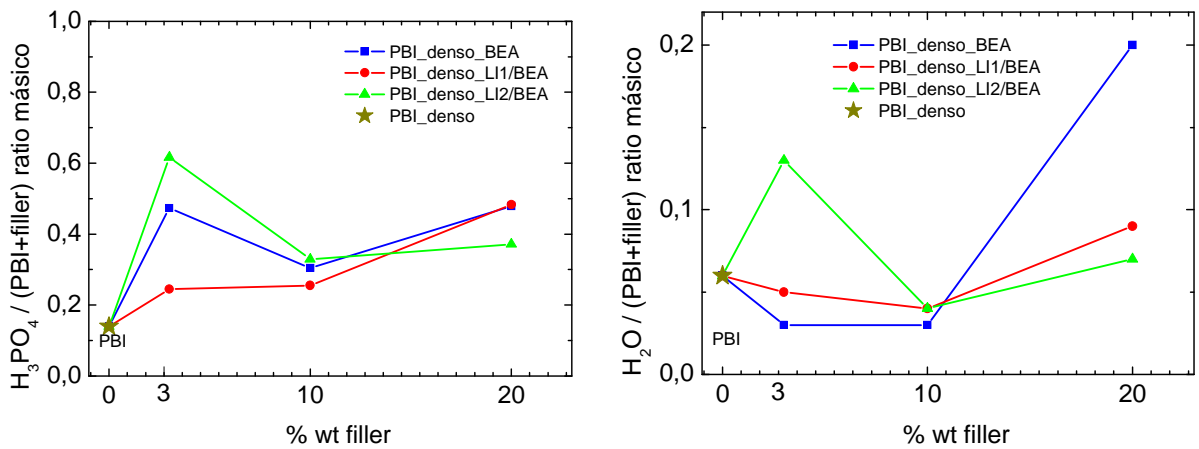


Fig. 187: Valores de captura de ácido fosfórico estimados por TGA de las membranas híbridas basadas en BEA

El patrón de conductividad distinguido a temperaturas elevadas en las membranas que contienen cargas con LI embebido, se podría explicar por un mecanismo de conducción de protones donde las moléculas de líquido iónico expuestas en la superficie externa de los cristales de zeolita, contribuyan a la red de transporte protónico. Teniendo en cuenta la naturaleza hidrofílica y las propiedades de solubilidad en agua de LI1 y LI2 [411], esta extracción de la superficie interna microporosa a la externa puede darse durante el proceso de dopado a temperatura de 80 °C y con agitación.

Comparando los valores de conductividad de la membrana de PBI puro, la conductividad protónica de PBI\_denso\_3%LI2/BEA es bastante superior (13 mS·cm<sup>-1</sup> vs 3 mS·cm<sup>-1</sup> a 120 °C; y 25 mS·cm<sup>-1</sup> vs 9 mS·cm<sup>-1</sup> a 200 °C).

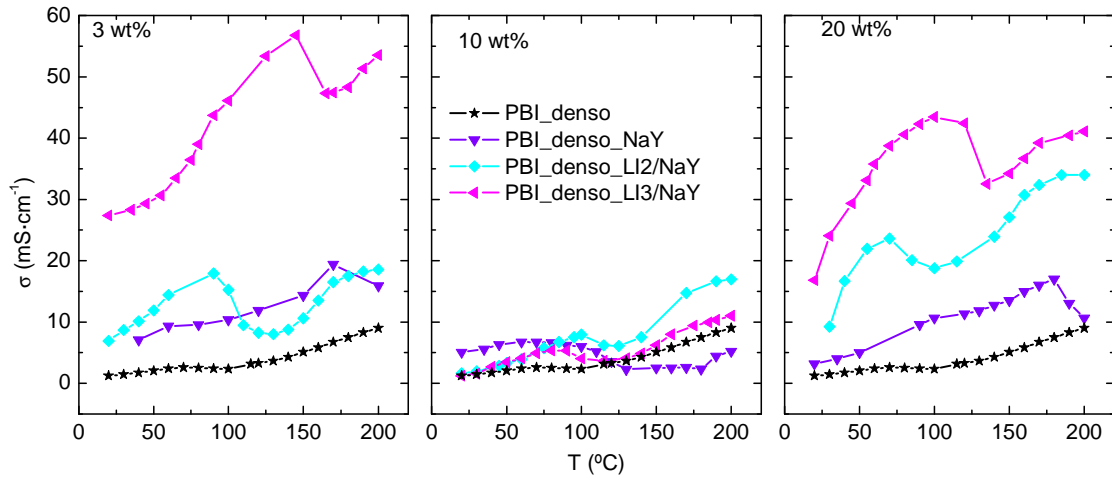


Fig. 188: Conductividad de membranas híbridas basadas en NaY como filler

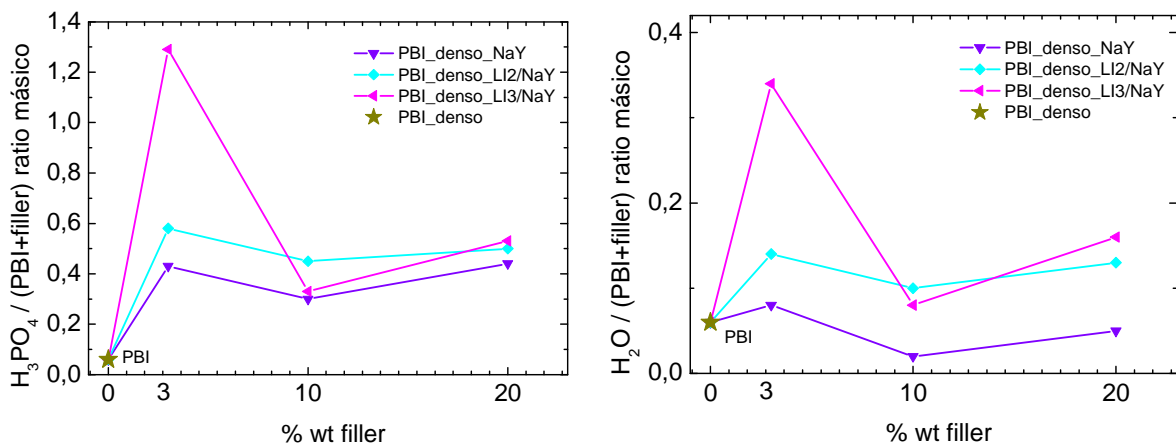


Fig. 189: Valores de captura de ácido fosfórico estimados por TGA de las membranas híbridas basadas en NaY

De forma similar, en la Fig. 188 se representan los valores de conductividad desde temperatura ambiente hasta 200 °C para las membranas híbridas basadas en NaY. De nuevo, los valores de captura de ácido fosfórico son siempre mayores para las membranas híbridas (ver De acuerdo a la literatura publicada, la incorporación de filler microporosos en las membranas de PBI podrían permitir: (i) el descenso del cross-over de los reactantes debido a las propiedades de tamiz molecular y las mejoras de la interfase orgánico-inorgánico por la presencia de nuevos grupos funcionales que generan nuevas interacciones, y (ii) mejorar la conductividad iónica como resultado de la mayor captura de agua de ácido fosfórico y a la presencia de nuevos caminos de conducción. Por ello, los líquidos iónicos han sido seleccionados según la afinidad del PBI por los grupos amonio (LI1 y LI2) e imidazol (LI3). En particular, es esperable que se generen nuevas y adicionales interacciones capaces de mejorar la conductividad a elevadas temperaturas.

Tabla 44 y Fig. 188). Por encima de todas, es bastante notable la composición de PBI\_denso\_3%LI3/NaY, siendo el ratio  $H_3PO_4/(PBI+filler)$  un orden de magnitud superior al mostrado por el PBI puro y al menos el doble que el resto de membranas. La Fig. 184 muestra las imágenes SEM de un corte transversal de la membrana con LI3/NaY como filler donde se observa que existe una distribución homogénea a lo largo del espesor de la membrana. El espectro de FTIR de estas membranas dopadas se muestra en la Fig. 190. La membrana de PBI puro dopada muestra las típicas bandas de absorción del PBI en  $1.631\text{ cm}^{-1}$  donde se observan

las vibraciones del enlace C=N. La vibración del enlace T-O-T (donde T es Al o Si) se observan en  $1.080\text{ cm}^{-1}$ , y es más pronunciado conforme aumenta la carga de filler.

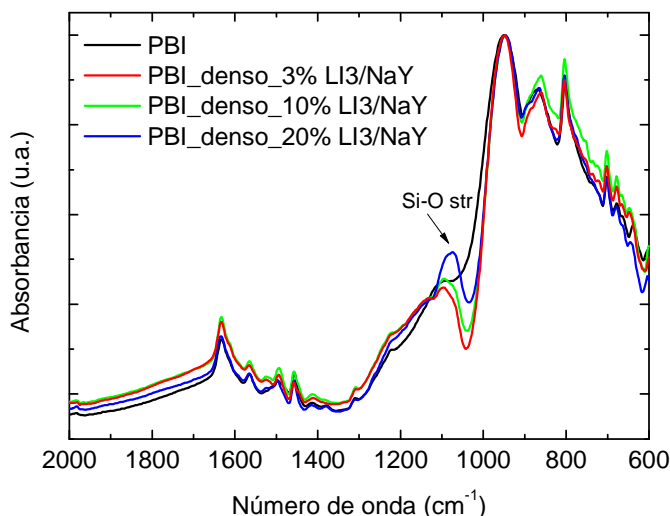


Fig. 190: Análisis de FTIR de las membranas híbridas dopadas con LI3/NaY en función de la carga de filler

A diferencia en las membranas híbridas homólogas basadas en BEA, el comportamiento de conducción de las membranas basadas en NaY se ve claramente superado por la membrana PBI\_LI3/NaY, a cualquier carga, aunque el óptimo también se encuentra en el 3 %wt ( $54\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs.  $41\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  para PBI\_denso\_3%LI3/NaY y PBI\_denso\_3%LI2/NaY, respectivamente). Comparando las membranas que contienen NaY sin modificar, la mejora alcanzada es dos veces superior. En este punto, es necesario hacer hincapié en que los valores de conductividad intrínseca del LI ( $159\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs,  $185\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  para LI2 y LI3, respectivamente), y la cantidad de líquido iónico encapsulado en la zeolita NaY son bastante similares en los composites LI2/NaY y LI3/NaY. Esta observación podría ser explicada por la presencia de cationes 1-H-3metilimidazol (HMI) y aniones bis(trifluorometanesulfonil)imida (TFSI) libres en la superficie externa de los cristales de zeolita. De acuerdo a la pobre solubilidad en agua de LI3 [412], su lixiviación de la membrana puede estar provocada por los ciclos de sonicación y agitación de la suspensión de casting. De hecho, las mejores propiedades difusionales de los líquidos iónicos a través de los la NaY (estructura FAU) se debe al tamaño de los poros, la orientación y la conectividad que son los factores clave que gobiernan la eficacia del proceso de encapsulación [411, 412]. Ambos iones, son capaces de formar interacciones ácido-base con el sistema  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -PBI y contribuir al mecanismo de Grothuss por aceptores (12 sitios) y donores (1 sitio) de protones vecinos a través de este LI3. Por ello, la combinación sinérgica de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ +PBI+LI3/NaY permite generar enlaces de hidrógeno y por tanto, caminos preferenciales por los que pueden pasar los protones en, HMI, TFSI,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^-$  y el PBI protonado. Greenbaum et al. [21] describió el rol del líquido iónico 1-metil-3-propilmetilimidazol dihidrogeno fosfato de transporte de conducción protónica en el sistema  $\text{H}_3\text{PO}_4$ +PBI. Debido a la fuerte interacción ácido-base entre el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y PBI, el enlace de hidrógeno más débil entre 1-metil-3-propilmetilimidazol dihidrogeno fosfato y el PBI equilibra ya este efecto y mejora el transporte. Una hipótesis similar podría ser postulada para el sistema PBI- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -LI3/NaY. En este trabajo, el rol de las moléculas de 1-metil-3-propilmetilimidazol dihidrogeno fosfato es provocado por los cationes de HMI y los aniones de TFSI, accesibles en la superficie externa debido a una extracción de los mismos durante la etapa de casting.

En base a los resultados obtenidos se ha propuesto la membrana PBI\_denso\_3%LI3/NaY como candidato para se estudiado con más detalle y realizar ensayos de monocelda.

### 5.2.1.2. Conductividad y mecanismo propuesto del sistema LI3/NaY+PBI

La conducción protónica de la membrana PBI\_LI3/NaY\_3%wt, como casi todas las muestras de membranas híbridas basadas en LI/zeolita, exhiben un patrón similar con la temperatura: primero hay un aumento gradual con la temperatura hasta que llaga a un máximo, seguido de un decaimiento y una posterior activación con la temperatura en la zona de alta, siempre por encima de 120 °C.

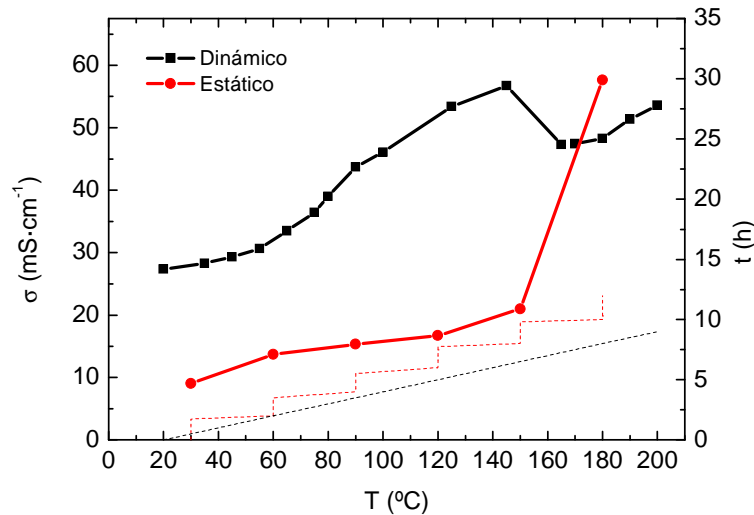


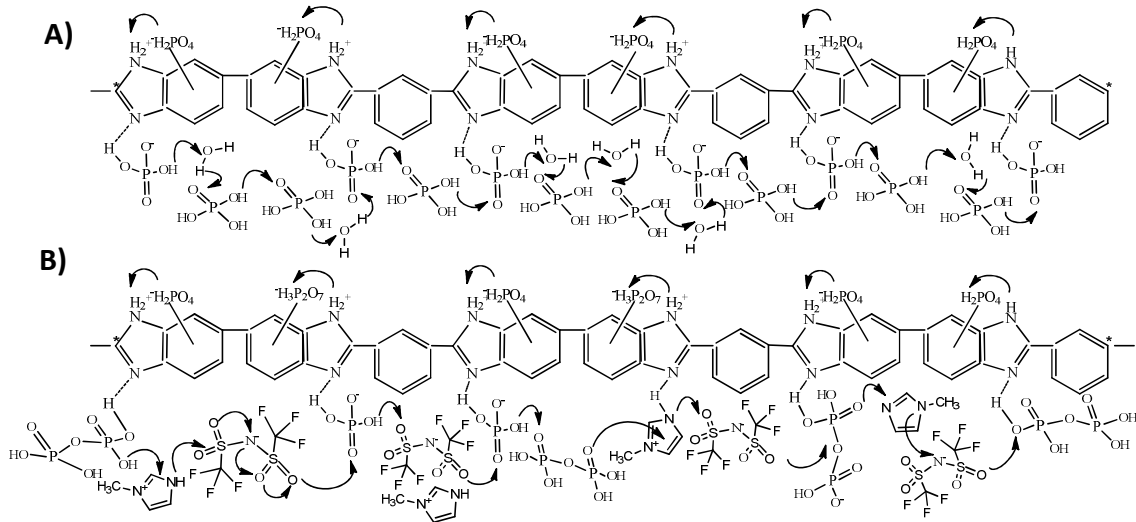
Fig. 191: Conductividad de la membrana PBI\_denso\_3%LI3/NaY en rampa de temperatura (30°C·h⁻¹) y en escalones (2 h a cada temperatura)

Para entender este comportamiento, se ha llevado a cabo un experimento de conductividad de la membrana PBI\_denso\_3%LI3/NaY, pero en condiciones de pseudo equilibrio a cada temperatura de trabajo. Para tales fines, se ha medido la conductividad estabilizando 2 h la muestra a cada una de las temperaturas. Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la Fig. 191, donde también se representa comparativamente el experimento en condiciones dinámicas a una velocidad de calentamiento de 0,5°C·min⁻¹. Este comportamiento subraya el efecto de la cinética de adsorción de agua en este tipo de membranas. Como era de esperar, en condiciones estáticas, los valores de conductividad se mantienen constantes en la región de bajas temperaturas (por debajo de 90 °C) y son inferiores a sus homólogos medidos en condiciones dinámicas, de acuerdo a la naturaleza higroscópica de los materiales de la membrana (ver De acuerdo a la literatura publicada, la incorporación de filler microporosos en las membranas de PBI podrían permitir: (i) el descenso del cross-over de los reactantes debido a las propiedades de tamiz molecular y las mejoras de la interfase orgánico-inorgánico por la presencia de nuevos grupos funcionales que generan nuevas interacciones, y (ii) mejorar la conductividad iónica como resultado de la mayor captura de agua de ácido fosfórico y a la presencia de nuevos caminos de conducción. Por ello, los líquidos iónicos han sido seleccionados según la afinidad del PBI por los grupos amonio (LI1 y LI2) e imidazol (LI3). En particular, es esperable que se generen nuevas y adicionales interacciones capaces de mejorar la conductividad a elevadas temperaturas.

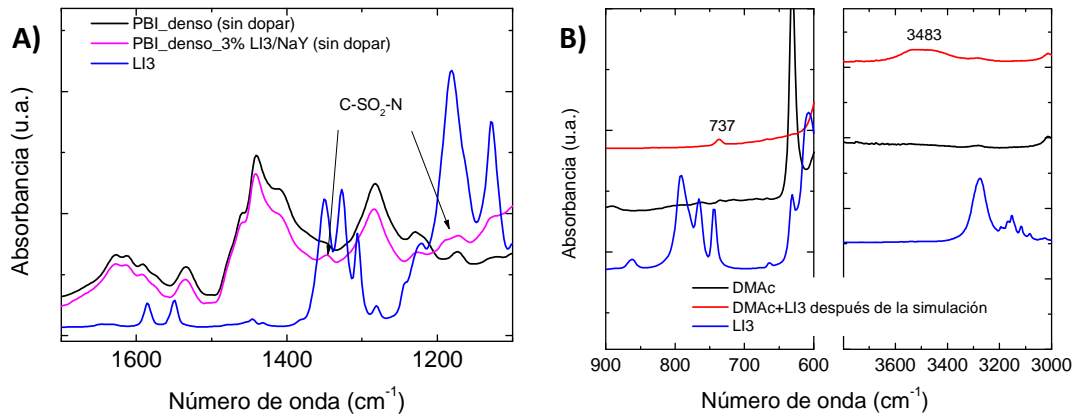
Tabla 44). De hecho, el valor de captación de agua estimado por TGA para la membrana PBI\_denso\_3%LI3/NaY es alrededor del 13 %wt. Para las medidas estabilizadas de conductividad en presencia de una fracción de agua 0,05 molar, la conductividad aumenta notablemente con la temperatura a partir de 150 °C. En la actualidad todavía no somos capaces de proporcionar pruebas concluyentes acerca del verdadero mecanismo de conducción, pero nuestra hipótesis se sustenta en un mecanismo de conducción que implica unos caminos en paralelo y en serie cuya importancia relativa es función de la temperatura de trabajo. En la región de baja-media temperatura (por debajo de 120 °C), la conducción protónica de la membrana PBI\_denso\_3%LI3/NaY es principalmente controlada por el mecanismo vehículo a través de los dominios hidrofílicos y los saltos protónicos debido a las interacciones entre el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y el PBI. Al aumentar la temperatura, predomina la desorción de agua y la contribución de los cationes HMI y aniones TFSI, menos hidrofílicos, se hace más notoria y claramente más beneficiosa en las interacciones con el hidrógeno. El mecanismo de transporte protónico propuesto se esquematiza en la Fig. 192. En este escenario, la presencia del líquido iónico podría ser explicada por su difusión desde el interior de la zeolita NaY hasta la superficie exterior a través de la red microporosa durante la preparación de la suspensión polimérica (DMAc como disolvente) y el proceso de casting. Para corroborar esta hipótesis, se han hecho ensayos de FTIR de la membrana PBI\_denso\_3%LI3/NaY sin dopar (ver Fig. 193.A) y la disolución de casting simulada, es decir, en ausencia de PBI (ver Fig. 193.B) y una vez filtrada la misma para separar los cristales de LI3/NaY. La absorción típica en las bandas de 3.450-3.250 cm<sup>-1</sup> debidas a las vibraciones de los grupos N-H correspondientes al catión HMI se superponen con las bandas características del PBI puro. Por el contrario, la presencia de los picos a 1.200-1.184 cm<sup>-1</sup> y 1.362-1.315 cm<sup>-1</sup> son atribuidos a los grupos R-SO<sub>2</sub>-N presentes en el anión TFSI. Para la disolución de casting simulada, la banda intensa de absorción a 3.400-3.000 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a los N-H de los cationes de HMI, se desplaza a la región de 3.483 cm<sup>-1</sup> debido a las interacciones con el disolvente. La vibración de los C-H fuera del plano se ve reflejada en la región de 737 cm<sup>-1</sup>. Desafortunadamente, la baja concentración de LI3 en la DMAc esconde los picos de identificación del anión TFSI. Estos resultados corroboran la hipótesis de que el LI3 es extraído de los poros de la zeolita a la superficie por la DMAc durante la preparación de la suspensión de las membranas híbridas.

Además, también en la Fig. 192 se muestran las posibles interacciones de las que ha estado hablando hasta el momento. A alta temperatura aparece la presencia de ácido pirofosfórico que aunque es menos conductor que el ácido fosfórico en sí mismo, también presenta sitios por donde puede saltar el protón. En concreto tiene 7 pares de electrones desapareados en sus oxígenos que pueden guiar los H<sup>+</sup>. También vale la pena remarcar que cuando nos encontramos en sistemas con mezclas de ácido fosfórico y LI3, estos pueden intercambiar sus aniones y cationes (como se muestra en la sección 3.3.2.2) para reorientar los caminos y facilitar la conducción. Lo que verdaderamente se observa es que el LI3 ayuda a la conducción pero es imprescindible la presencia de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para que los mecanismos de conducción interactúen con el PBI.





**Fig. 192: Esquema de las interacciones entre carriers para transporte de  $H^+$  en membranas de: A)  $H_3PO_4$ /PBI\_denso; B)  $H_3PO_4$ /PBI\_denso\_3%LI/NaY**



**Fig. 193: Estudio de la extracción del LI3 desde NaY durante el proceso de casting analizado por FTIR-ATR en: A) membranas; B) simulación de solución de casting**

Para la evaluación de las propiedades de durabilidad, se ha llevado a cabo un experimento de medida de conductividad con el tiempo (en torno a 200 h) a 150 °C (ver Fig. 194). La conductividad máxima decae durante las primeras 60 horas de experimento en torno a un 35 %. Esta pérdida de conductividad puede ser asociada, principalmente, a la autodeshidratación del ácido fosfórico. Después la conductividad permanece constante a 32  $mS \cdot cm^{-1}$  en flujo de  $N_2$  y 0,05 de fracción molar de agua. Así, mediante la incorporación de un material inorgánico compuesto, la estabilidad térmica y química de la membrana PBI\_denso\_3%LI3/NaY dopada es suficiente para mantener un rendimiento satisfactorio a tiempos prolongados.

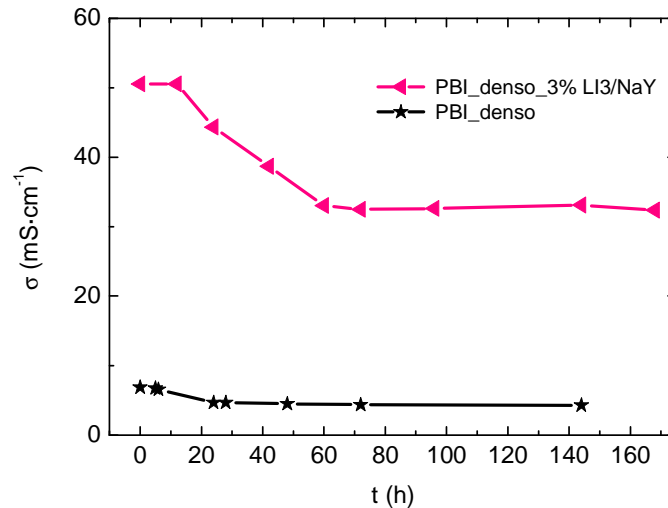


Fig. 194: Ensayo de durabilidad de la membrana PBI\_denso\_3%LI3/NaY a 150 °C

### 5.2.1.3. Permeabilidad de hidrógeno y selectividad de transporte

La Fig. 195 resume las propiedades de permeación de hidrógeno de las membranas híbridas dopadas con un 3 %wt una vez evacuadas (50 mbar) a 80 °C al menos durante 24 h. La membrana de PBI puro dopada también se incluye a modo de comparación. En general, los valores obtenidos son bastante similares a los reportados en la literatura en membranas con las cadenas entrecruzadas para aplicaciones de separación de gases [413]. En las condiciones estudiadas, los valores de permeabilidad de hidrógeno siguen este orden: PBI > PBI\_denso\_3%LI1/BEA > PBI\_denso\_3%LI2/BEA > PBI\_denso\_3%LI2/NaY > PBI\_denso\_3%LI3/NaY. En consecuencia, para una misma temperatura, la permeabilidad del PBI puro es siempre mayor, aunque las diferencias no son muy notables. Este comportamiento responde al efecto barrera del filler microporoso y al mismo tiempo indica las propiedades de la interfase orgánico-inorgánico debido a la extracción del LI capaz de interactuar con el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y el PBI. Además, los flujos de hidrógeno descienden ligeramente con la temperatura para todas las membranas excepto para PBI\_denso\_3%LI3/NaY, que sus valores de permación permanecen constantes. Parece que la difusividad a través de las cadenas de PBI es el parámetro que controla principalmente la permeación de H<sub>2</sub> mediante el mecanismo solución-difusión en el rango de temperaturas estudiado.

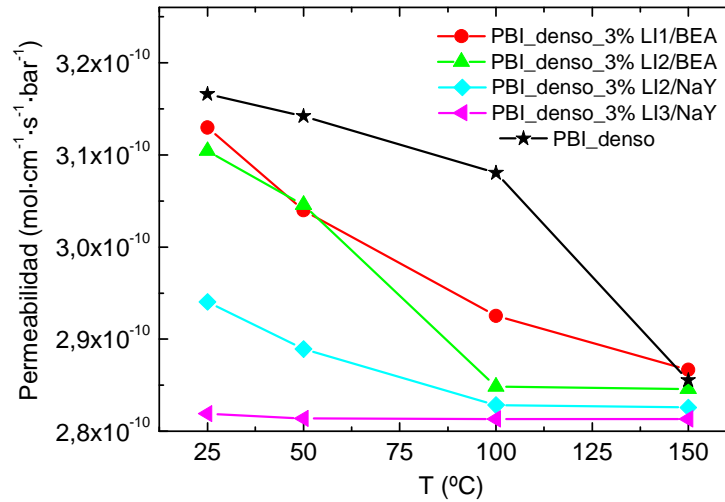


Fig. 195: Resultados de la permeabilidad de H<sub>2</sub> de las membranas híbridas basadas en zeolita con líquido iónico encapsulado con un 3 %wt

Para concluir, se han calculado los valores de selectividad de transporte H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> definido como el cociente entre el transporte de protones (proporcional a la conductividad) y el transporte de H<sub>2</sub> (inversamente proporcional a la permeabilidad) para la membrana PBI\_denso\_3%IL3/NaY seleccionada como óptima, para el PBI denso y la membrana híbrida con NaY, a tres temperaturas distintas (ver Tabla 45). De forma similar a las referencias, los valores de selectividad obtenidos para la membrana óptima aumentan con la temperatura debido a la activación de la conducción protónica. Como principal resultado, estos valores muestran que la membrana PBI\_denso\_3%IL3/NaY es la más adecuada en todo el rango de temperaturas. A 150 °C, el valor de selectividad de la membrana PBI\_denso\_3%IL3/NaY es 20,2x10<sup>7</sup> S·s·bar·mol<sup>-1</sup> frente a 5,09x10<sup>7</sup> S·s·bar·mol<sup>-1</sup> y 1,78x10<sup>7</sup> S·s·bar·mol<sup>-1</sup>, que son los valores calculados para el PBI denso y la membrana híbrida con NaY pura, respectivamente. Sin embargo, las mejoras son más notorias en la zona de baja-media temperatura. En particular, el comportamiento más prometedor es el observado a 100 °C para membrana óptima que supera en 22 veces el valor de selectividad de la membrana de PBI denso.

Tabla 45: Valores de "transport selectivity" H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> en función de la temperatura

Muestra	Ratio Conductividad/Permeabilidad [S·s·bar·mol <sup>-1</sup> ]		
	T = 50 °C	T = 100 °C	T = 150 °C
PBI_denso	6,43E+06	7,50E+06	1,78E+07
PBI_denso_3%NaY	3,31E+07	3,68E+07	5,09E+07
PBI_denso_3%IL3/NaY	1,09E+08	1,64E+08	2,02E+08

#### 5.2.1.4. Ensayos en monocelda de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en condiciones anhidras.

Algunas de las membranas preparadas fueron medidas en monocelda de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en condiciones anhidras. Las primeras pruebas fueron llevadas a cabo en la por J.J. Linares en la Universidad de Sao Paulo en Brasil. La carga de platino de los electrodos fue de 0,5 mg·cm<sup>-2</sup>. En la preparación de las MEAs no hubo prensado previo, únicamente, fueron sometidas a un par de apriete de 5 N·m realizado sobre la célula de ensayo. Las membranas testeadas fueron PBI\_denso, PBI\_denso\_3%LI3/NaY y PBI\_denso\_3%LI2/BEA. Las curvas de polarización a

diferentes temperaturas se muestran en la Fig. 196, donde se observa que el mejor rendimiento es para la membrana de referencia y que en el caso de las membranas híbridas no existe casi diferencia alguna, a pesar de ser sistemas distintos. Estos resultados son contradictorios a los obtenidos en los experimentos de conductividad, donde las membranas híbridas siempre son mejores en conductividad que el PBI denso.

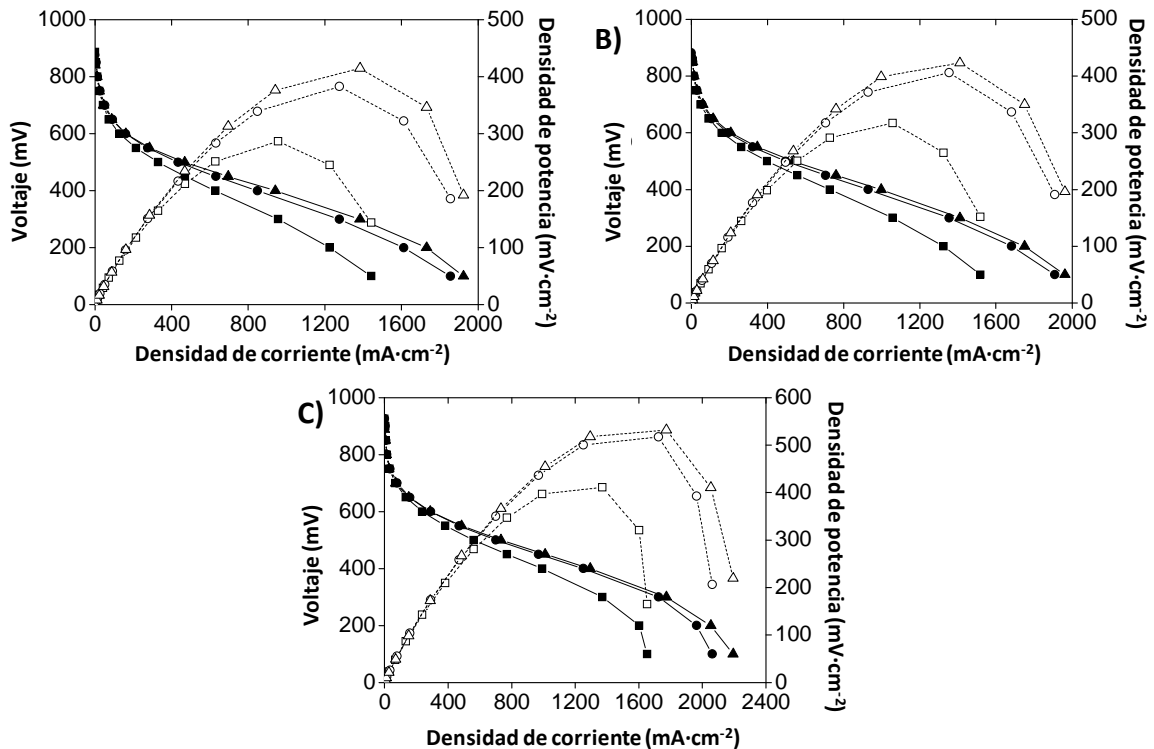


Fig. 196: Curvas de polarización (■: 125 °C; ●: 150 °C; ▲: 180 °C) de MEAs basadas en: A) PBI\_denso\_3%LI3/NaY; B) PBI\_denso\_3%LI2/BEA; C) PBI\_denso

A la vista de estos experimentos se pensó que el problema podría estar en el ensamblado de la MEA, ya que las propiedades texturales de las membranas híbridas son diferentes a las de la membrana de PBI. Se decidió hacer nuevos experimentos en las instalaciones que dispone el Litec descritas en la sección 2.3.4.

Por tanto, previo a los ensayos en monocelda se procedió al ensamblaje de las MEAs. La membrana de PBI\_denso se sometió al prensado en caliente a 120 °C, durante 1 h y 20 bar de presión, mientras que la PBI\_denso\_3%LI3/NaY, al tener propiedades texturales diferentes a la referencia se tuvo que aumentar el tiempo de prensado a 4 h para asegurar el buen contacto entre la membrana y los electrodos. Si bien estos parámetros podrían ser optimizados pero como prueba de concepto nos pueden ayudar a nuestra teoría.

En la Fig. 197 se muestran las curvas I-V para la membrana PBI\_denso\_3%LI3/NaY en forma de incrementos de mejora respecto al PBI denso que se toma de referencia. Las curvas de polarización se obtienen a partir de los ensayos en monocelda a 1 bar de sobrepresión, alimentación estequiométrica de reactantes y sin humidificar.

Los valores de rendimiento de mejora en las curvas I-V, que varían desde el 20 % hasta el 100 %, se observan principalmente en la zona controlada por la polarización óhmica y se vinculan al comportamiento de la membrana híbrida. Por tanto, estos resultados sirven como

prueba de concepto de que esta membrana híbrida puede ser usada como membrana electrolítica. Sin embargo, se requieren esfuerzos adicionales para mejorar el ensamblaje de la MEA y el optimizado de las tintas catalíticas.

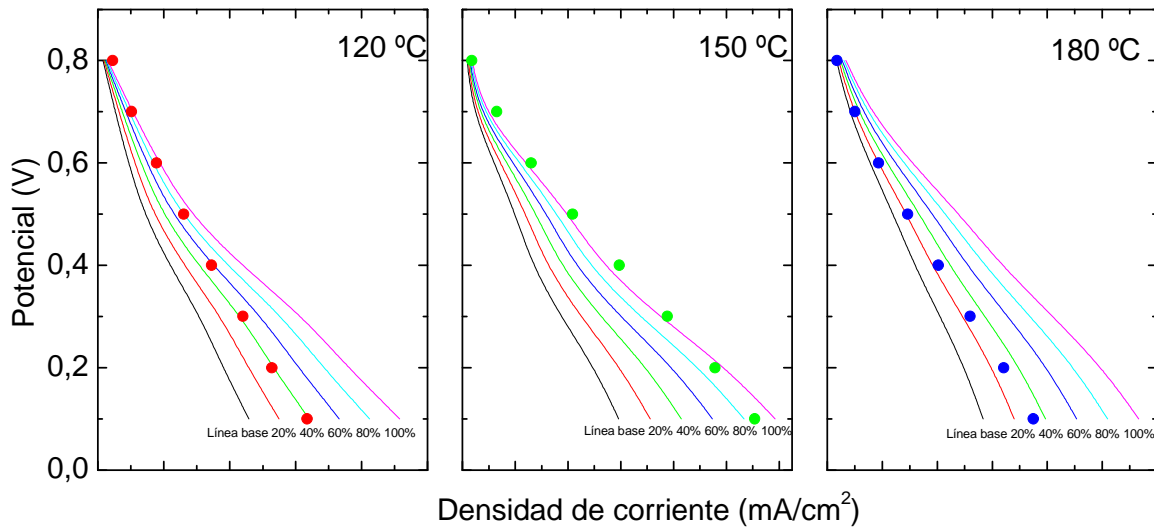


Fig. 197: Curvas de polarización de las MEAs basadas en la membrana óptima PBI\_denso\_3%IL3/NaY, expresadas como incrementos de mejora con respecto al PBI denso a cada temperatura

### 5.3. Conclusiones

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este capítulo son:

- Se han preparado de forma eficiente membranas basadas en PBI, con carga inorgánica funcionalizada y con líquido iónico encapsulado, mejorando las propiedades conductoras y de permeación, respecto a la membrana densa de PBI de referencia.
- Se observa que al disminuir el tamaño de la carga inorgánica, la homogeneidad de la membrana mejora.
- Las conductividades obtenidas concuerdan con los valores de dopado llegando a un compromiso de máxima conductividad a unos niveles de dopado de 9-10.
- Para las membranas con ETS-10 funcionalizada como filler se obtiene el óptimo de carga para el 10 % wt con los grupos funcionales basados en imidazol, amino y epoxi, y el 3 % wt con los grupos sulfónicos y fenil sulfónicos.
- La buena interacción entre los grupos  $-\text{ph-SO}_3\text{H}$  de la superficie externa de la ETS-10 y la cadenas de PBI, junto con el carácter básico del titanosilicato, hace que la captura de ácido y de agua aumente, lo que provoca una mejora de la conductividad tanto a alta y a baja temperatura con sólo un 3 %wt de carga.
- La permeabilidad tanto de  $\text{H}_2$  como de MeOH mejora a alta temperatura para la membrana con un 3 % wt de ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H respecto al PBI de referencia.
- El compromiso entre alta conductividad y baja permeabilidad hace que las membrana con un 3 % wt de ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H sea el candidato más prometedor de la familia de membranas con filler funcionalizado para su uso en HTPEMs.

- La selectividad de transporte de la membrana con un 3 % wt de LI3/NaY da resultados mejores que el PBI y el PBI con zeolita Y sin funcionalizar.
- La hipótesis de que el LI3 sale a la superficie de la NaY se ha demostrado, además de su influencia en la conductividad.
- La mejora de la conductividad a alta temperatura para la membrana con un 3 % wt de LI3/NaY es muy notable para el mecanismo de hopping. Los iones del LI3 son capaces de interactuar con  $H_3PO_4$  para ofrecer nuevos caminos de conducción.
- La estabilidad térmica y química de la mejor membrana con ETS-10 funcionalizada y con NaY con LI encapsulado es suficiente para mantener un buen rendimiento en condiciones de operación.
- Los experimentos en pila dieron un rendimiento superior para la membrana híbrida frente a la membrana densa, aunque se requiere la optimización de la preparación de la MEA.



# Capítulo 6:

## MEMBRANAS POROSAS

### 6.1. MEMBRANAS POROSAS CON $H_3PO_4$ COMO CONDUCTOR

#### 6.1.1. Membranas con poro aleatorio y poro aleatorio híbridas

##### 6.1.1.1. Conductividad protónica

##### 6.1.1.2. Medidas de permeabilidad de metanol

#### 6.1.2. Membranas con poro recto

##### 6.1.2.1. Capturas de dopado

##### 6.1.2.2. Conductividad a través de las principales membranas

### 6.2. MEMBRANAS CON LÍQUIDO IÓNICO COMO CONDUCTOR

#### 6.2.1. Optimización del proceso de encapsulación

#### 6.2.2. Membranas de poro aleatorio con LI como conductor

#### 6.2.3. Membranas de poro recto con LI como conductor

### 6.3. MEMBRANAS CON MEZCLAS DE $H_3PO_4$ -LI3 COMO CONDUCTOR

### 6.4. CONCLUSIONES





## 6. Membranas porosas

La utilización de matrices poliméricas con nanoporos como contenedores de electrolito en pilas de combustible ha sido descrita por Yamaguchi [414-418]. Bajo este concepto, denominado “pore filling membrane”, los poros no ordenados sirven de soporte de un polímero conductor. Los mejores resultados fueron obtenidos con un polímero comercial (polietileno) como soporte poroso de Nitto Denko13F [419], y usando como polímero conductor poli(acrilamida-ter-butyl-sulfónica). La membrana fue evaluada en PEMFC usando  $H_2$  y metanol como combustible, donde para este último caso la densidad de potencia máxima obtenida fue de  $80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, el uso de polímeros electrolitos confinados en los poros del soporte limita la temperatura de operación de las PEMs. A diferencia del concepto de Yamaguchi, en este trabajo se propone el PBI como matriz porosa soporte del conductor prótico ( $H_3PO_4$  o LI), que no sólo puede ser confinado en sus cavidades sino que también dopa el esqueleto polimérico. En esta línea, se puede controlar la capacidad de captura de ácido con la modificación de la porosidad, como ha demostrado Mecerreyes et al. [292].

Por tanto, el objetivo de porosificar las membranas de PBI, en esta sección, es estudiar la encapsulación y el dopado con dos tipos de conductores líquidos: el ácido fosfórico, que genera interacciones ácido-base con el PBI, un líquido iónico y alguna de sus combinaciones.

Para lograr el objetivo de conseguir membranas nanoestructuradas más conductoras se plantean nuevas rutas de impregnación en función del tipo de membranas y del material conductor que se desea inmovilizar en los poros de la misma.

Esta sección se ha dividido en tres apartados, haciéndose referencia en cada uno de ellos a los tres tipos de conductores próticos utilizados.

### 6.1. Membranas porosas con $H_3PO_4$ como conductor

Como se ha visto en el capítulo 3, el PBI es un polímero cuyo mecanismo de conducción protónica es ácido-base. De todos los materiales ácidos con los que se ha dopado el PBI como  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  o  $H_3PO_4$  [71], es con este último ácido con el que mejores resultados se reportan de acuerdo a las propiedades de conducción y de estabilidad con el tiempo, en concreto unas 8.000 horas de operación [420].

En esta sección se preparan membranas porosas dopadas con ácido fosfórico en las que se estudia la influencia de la porosidad, la conectividad de los poros y la presencia o no de zeolita sobre las propiedades de conducción y permeación de metanol.

#### 6.1.1. Membranas con poro aleatorio y poro aleatorio híbridas

##### 6.1.1.1. Conductividad protónica

Las medidas de conductividad protónica incluidas en esta sección para las muestras de poro aleatorio fueron llevadas a cabo también en un dispositivo de medida de cuatro puntas. En la Fig. 198 se puede ver el esquema de la celda de medida y de los dos tipos de conductividades utilizados. Las muestras antes de ser introducidas en la celda para ser testeadas, se han

mantenido al menos dos días en una estufa de vacío a 50 °C. Y las condiciones de medida han sido en flujo de N<sub>2</sub> seco (100 mL·min<sup>-1</sup>).

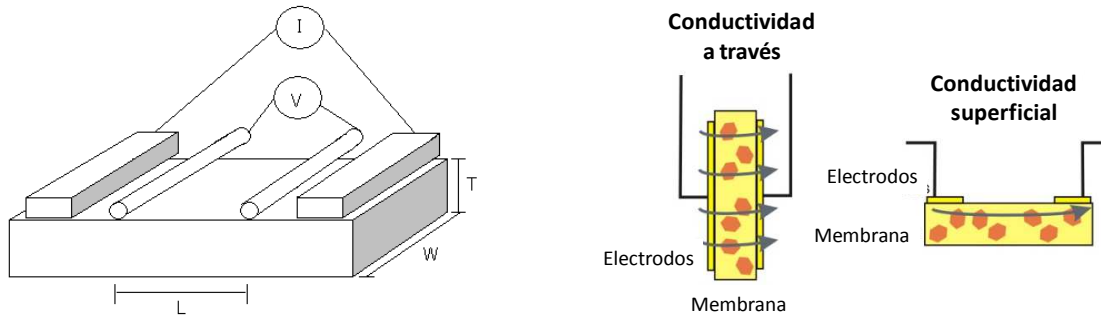


Fig. 198: Esquema de la celda de conductividad de cuatro puntas desarrollada por Cidetec; B) Esquema de la medida de conductividad a través y superficial

### 6.1.1.1.1. Influencia de la carga inorgánica

Se ha llevado a cabo un estudio paramétrico sobre la captura de ácido fosfórico y su influencia en la conductividad de las membranas porosas híbridas con poro aleatorio (DBP) del 30 % en las que se ha variado el porcentaje de carga (3, 5 y 10 %). Los resultados de conducción están de acuerdo con los valores de captura de ácido obtenidos: membrana PBI\_PAleatorio\_30DBP con 420 % wt de captura de ácido > PBI\_PAleatorio\_30DBP + 3% ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H con 185 % wt > PBI\_PAleatorio\_30DBP + 5% ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H con 170 % wt ≈ PBI\_PAleatorio\_30DBP + 10% ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H con 160 % wt. El hecho más remarcable es la elevada captura de ácido fosfórico de la membrana porosa en comparación con las membranas híbridas. Este comportamiento podría ser explicado por el escaso grado de conectividad de los poros típica de este nivel de porosidad [292], y consecuentemente, por la baja probabilidad de perder el conductor protónico durante su manipulación.

Tabla 46: Ganancias de fosfórico de las membranas porosas y porosas híbridas del 30 % de porosidad

Muestra	Nivel de dopado @ 25°C	Dopado (%)*		Ácido fosfórico puro (%)
		25 °C	50 °C	
PBI_PAleatorio_30DBP	13,2	420	-	294
PBI_PAleatorio_30DBP + 3% ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	5,8	185	-	130
PBI_PAleatorio_30DBP + 5% ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	5,3	170	-	119
PBI_PAleatorio_30DBP + 10% ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	5,0	160	-	112

\*De acuerdo a los análisis de TGA el 30% de la captura de ácido fosfórico se corresponde a agua.

Las medidas de conductividad superficial de las membranas híbridas con ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H, con una porosidad del 30 % y con DBP como porógeno se incluyen en la Fig. 199. A diferencia de los sistemas densos (capítulo 5), se observa un efecto negativo en la incorporación de carga inorgánica en los valores de ganancias de ácido fosfórico. En consecuencia, la membrana híbrida porosa (30 % DBP) retiene bastante menos cantidad de ácido fosfórico que la membrana porosa (185 vs. 420 % wt). Una posible explicación podría ser el hecho de que el área superficial externa de la membrana porosa que puede ser dopada con ácido es mayor que su homóloga no híbrida. De acuerdo con esto, prevalece la negativa contribución de las interacciones sulfónicas-amino entre la carga inorgánica y las cadenas del PBI, sobre la positiva contribución de las interacciones sulfónicas-ácido fosfórico. Además, a pesar de las discrepancias

de niveles de ácido fosfórico, todas las membranas porosas exhiben un patrón de conductividad superficial similar. Esta observación es también soportada por el escaso grado de conectividad entre los poros llenos de ácido. Por ello, a diferencia de los sistemas densos, la membrana PBI\_PAleatorio\_30DBP + 3% ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H parece ser la más adecuada para ser testeada debido a que su conductividad es similar a la membrana porosa pero con un nivel de dopado inferior. Con este hecho, se esperaría una mejora en las propiedades de durabilidad de la membrana híbrida porosa. Este comportamiento podría ser explicado por la mayor hidrofiliidad de las membranas híbridas y a los caminos de conducción adicionales aportados por los grupos sulfónicos que contribuyen con sitios aceptor/donor de protones [421].

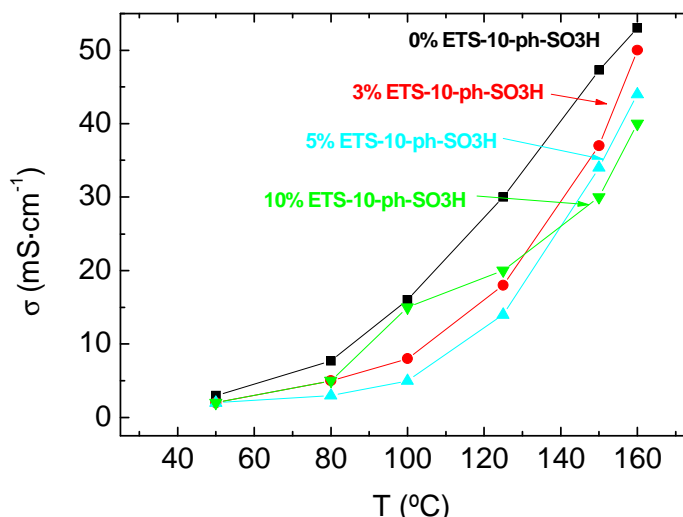


Fig. 199: Conductividad superficial frente a la temperatura de las membranas porosas híbridas para diferentes cargas de ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H, 30 % de porosidad y DBP como porógeno

Una vez que ya se ha optimizado la cantidad de carga para la membranas híbridas se ha estudiado y ampliado el nivel de porosidad (45 % - 75 %), la conectividad de los poros (DBP, TTP y fase inversa) y la influencia de la temperatura en el nivel de dopado (25 - 50 °C), además de compararlo con las membranas porosas híbridas.

#### 6.1.1.1.2. Influencia de la porosidad

- *Membranas preparadas mediante porógeno*

Tabla 47: Ganancias de fosfórico de las membranas porosas y porosas híbridas con poro aleatorio (DBP)

Muestra	Nivel de dopado @ 25°C	Dopado (%)*		Ácido fosfórico puro (%)
		25 °C	50 °C	
PBI_denso	5,2	165	-	115
PBI_PAleatorio_45DBP	6,3	202	220	141
PBI_PAleatorio_60DBP	7,5	240	263	168
PBI_PAleatorio_75DBP	18,6	592	630	414
PBI_PAleatorio_45DBP + 3% ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	8,3	264	302	185
PBI_PAleatorio_60DBP + 3% ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	11,5	365	338	256
PBI_PAleatorio_75DBP + 3% ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	19,1	609	702	426

\*De acuerdo a los análisis de TGA el 30% de la captura de ácido fosfórico se corresponde a agua.

- *Porógeno DBP*

En la Tabla 47 se muestran los niveles de dopado de las membranas con DBP cómo porógeno. Se puede ver una tendencia clara de que al aumentar la porosidad, aumenta la ganancia de ácido fosfórico. Este hecho se debe al mayor contenido de poros que presentan las membranas con mayor porosidad. Además, se observa como las membranas híbridas tienen una mayor tendencia a la captura de ácido que sus homólogas puras, seguramente debido a la hidrofiliicidad de la zeolita con grupos sulfónicos, a diferencia de lo que ocurre con el 30 % de porosidad. El aumento de la temperatura de dopado, en general, hace que los niveles de dopado sean mayores debido a que favorece la difusión del ácido fosfórico a través de la membrana.

Según los resultados que se muestran en la Fig. 200 se observa que la conductividad mejora con la porosidad. Este hecho se puede deber a que al aumentar la porosidad, aumenta la cantidad de ácido fosfórico libre que puedes albergar en los poros y este contribuye de forma positiva en la conductividad. Los datos de conductividad se correlacionan además con los niveles de dopado alcanzados. Siendo la membrana con mayor ganancia de fósforo la que muestra los valores de conductividad más elevados. El efecto de la temperatura de dopado parece ser contradictorio en los valores de conductividad. Se observa para las membranas preparadas con el porógeno DBP, las membranas dopadas a 25 °C presentan un mejor rendimiento en conductividad, sobre todo para las porosidades más altas. Este hecho se puede deber a la pérdida de ácido fosfórico durante la manipulación o a la pérdida del ácido fosfórico por la estructura de la membrana.

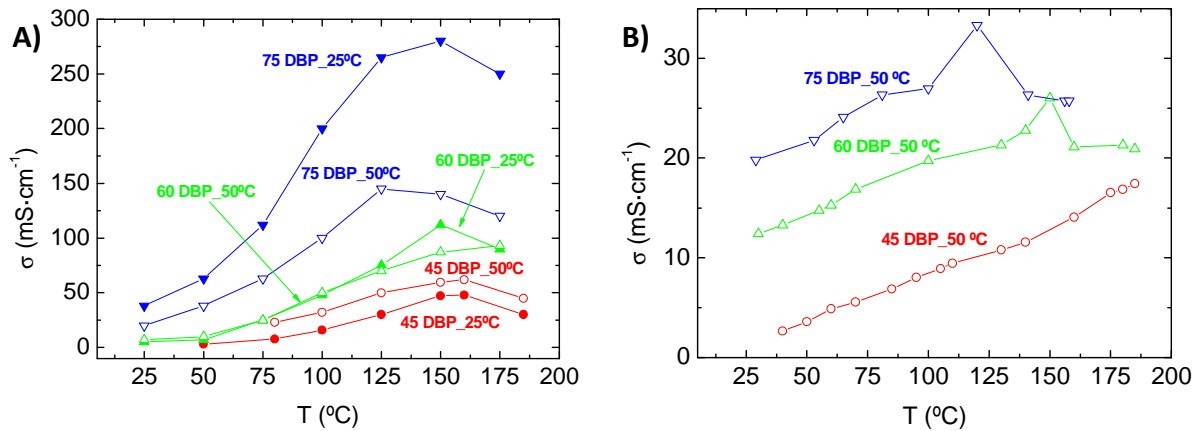


Fig. 200: Conductividad vs. Temperatura de las membranas porosas con DBP (estudio de la porosidad): A) Superficial; B) A través

En la comparación que surge según el tipo de medida de la conductividad protónica, se observa que los valores de conductividad superficial siempre son superiores a los valores de conductividad a través. El tipo de medida afecta bastante sobre todo en las medidas transversales donde el protón debe atravesar todo el espesor de la membrana para poder ser medido. Debido a esto la estructura de la membrana a través del espesor y las interacciones que se den en este camino determinaran la conductividad del material. A pesar de las diferencias, las tendencias observadas son semejantes en ambos tipos de medida.

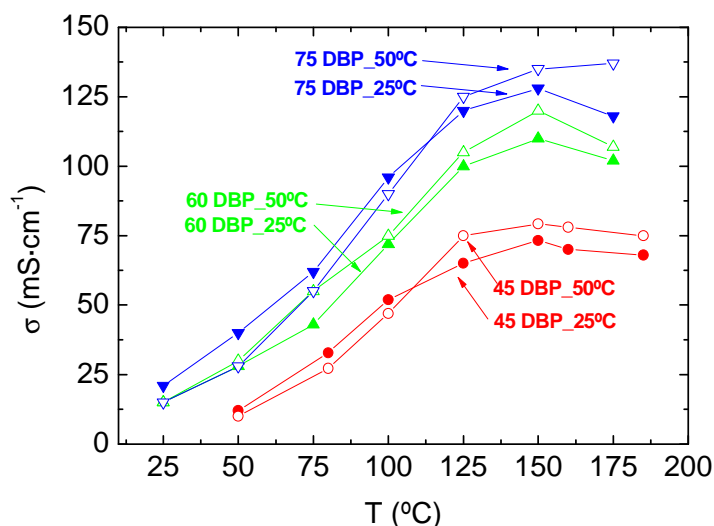


Fig. 201: Conductividad Superficial vs. Temperatura de las membranas porosas híbridas con DBP (estudio de la porosidad)

La conductividad de las membranas híbridas porosas con el porógeno DBP se presenta en la Fig. 201. En este caso, el aumento de porosidad también mejora las propiedades de conducción y en correlación de nuevo con los valores de nivel de dopado. Pero la tendencia de la influencia de la temperatura de dopado es inversa, siendo para las membranas porosas mejor el dopado a alta temperatura. En general, parece ser que la inclusión de la ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H tiene un efecto positivo en la conductividad. Si comparamos la conductividad a 150 °C se observa que la conductividad de las membranas híbridas es ligeramente mayor (105 vs. 120 mS·cm<sup>-1</sup> para PBI\_PAleatorio\_60DBP + 3% ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H y PBI\_PAleatorio\_60DBP, respectivamente). Este comportamiento puede estar influenciado por los tres tipos de caminos de conducción que pueden existir en las membranas híbridas porosas: (i) interacciones ácido fosfórico-PBI; (ii) -SO<sub>3</sub>H-PBI (sólo en membranas híbridas); (iii) ácido fosfórico (ver Fig. 202) y agua libres en los poros de la membrana.

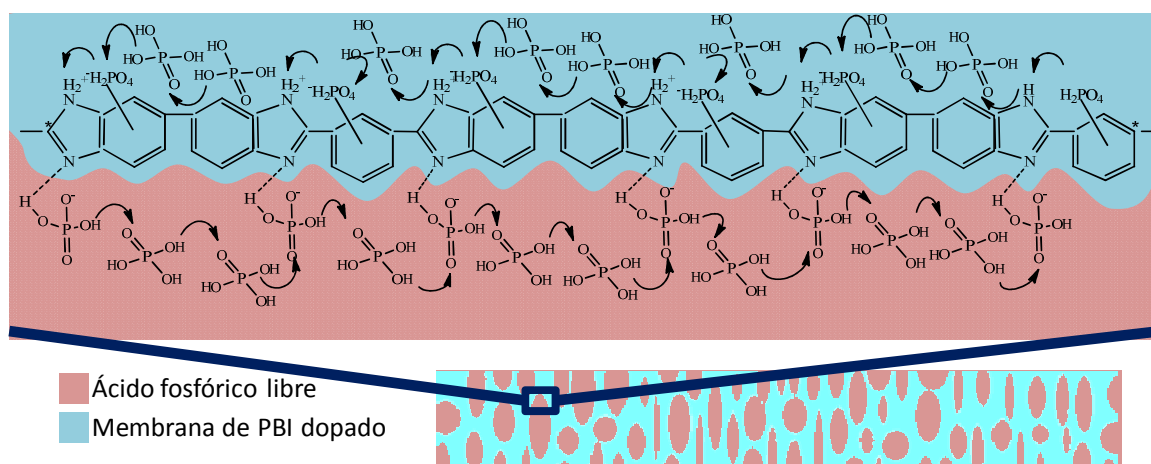


Fig. 202: Mecanismo de conducción del ácido que dopa el PBI y del ácido libre que se encuentra en los poros

En la Tabla 48 se muestran los resultados de análisis termogravimétrico de alguna de las membranas porosas y porosas híbridas preparadas con el porógeno DBP. Se observa que tanto la captura de agua como de ácido fosfórico es mayor en las membranas porosas que para la membrana densa que se usa como referencia. Por otro lado, el hecho de incluir el material inorgánico no hace aumentar esta tendencia, incluso las capturas son menores que para las

membranas híbridas porosas que para las membranas porosas, pero siempre superiores a la membrana densa.

Tabla 48: Análisis TGA de algunas membranas preparadas en flujo de N<sub>2</sub> con un 5% de agua

Membrana	Doping level	H <sub>2</sub> O (wt%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (wt %)	PBI+Z (wt %)	H <sub>2</sub> O/(PBI/Z)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /(PBI/Z)
PBI_denso	5,2	4,84	11,38	83,78	0,06	0,14
PBI_PAleatorio_30DBP	13,2	9,06	19,2	71,74	0,13	0,27
PBI_PAleatorio_30DBP + 3% ETS-10 ph-SO <sub>3</sub> H	5,8	7,57	21	71,43	0,11	0,29
PBI_PAleatorio_45DBP	6,3	26,63	13,44	59,93	0,44	0,22
PBI_PAleatorio_45DBP + 3% ETS-10 ph-SO <sub>3</sub> H	8,3	7,85	18,62	73,54	0,11	0,25

- *Porógeno TPP*

Al igual que en la sección anterior se muestra en la Tabla 49 los valores de nivel de dopado para las membranas porosas preparadas con el porógeno TPP. Del mismo modo que en las membranas preparadas mediante el porógeno DBP, las membranas con el porógeno TPP al incrementar la porosidad aumenta el nivel dopado. Esta tendencia se explica por la mayor cantidad de volumen hueco que puede ser ocupado por el ácido fosfórico, además de la mayor área superficial. Pero no se observa una tendencia clara en la inclusión de la ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H, ya que los niveles de dopado son similares a sus homólogas puras. Sin embargo, para las estructuras generadas con el TPP, el aumento de la temperatura de dopado parece ser que favorece la captura de ácido.

Tabla 49: Ganancias de fosfórico de las membranas porosas y porosas híbridas con poro aleatorio (TTP)

Muestra	Nivel de dopado @ 25°C	Dopado (%)*		Ácido fosfórico puro (%)
		25 °C	50 °C	
PBI_denso	5,2	165	-	115
PBI_PAleatorio_45TTP	5,4	172	180	120
PBI_PAleatorio_60TTP	7,2	228	243	160
PBI_PAleatorio_75TTP	14,1	448	563	314
PBI_PAleatorio_45TTP + 3% ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	5,2	164	175	115
PBI_PAleatorio_60TTP + 3% ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	8,3	263	284	184
PBI_PAleatorio_75TTP + 3% ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	15,1	482	516	337

\*De acuerdo a los análisis de TGA el 30% de la captura de ácido fosfórico se corresponde a agua.

Los valores de conductividad para las membranas porosas con TPP aumentan al aumentar la porosidad (ver Fig. 203), cuyos datos se relacionan directamente con la capturas de ácido fosfórico. En este caso, el aumento de la temperatura de dopado potencia los valores de conductividad de forma general.

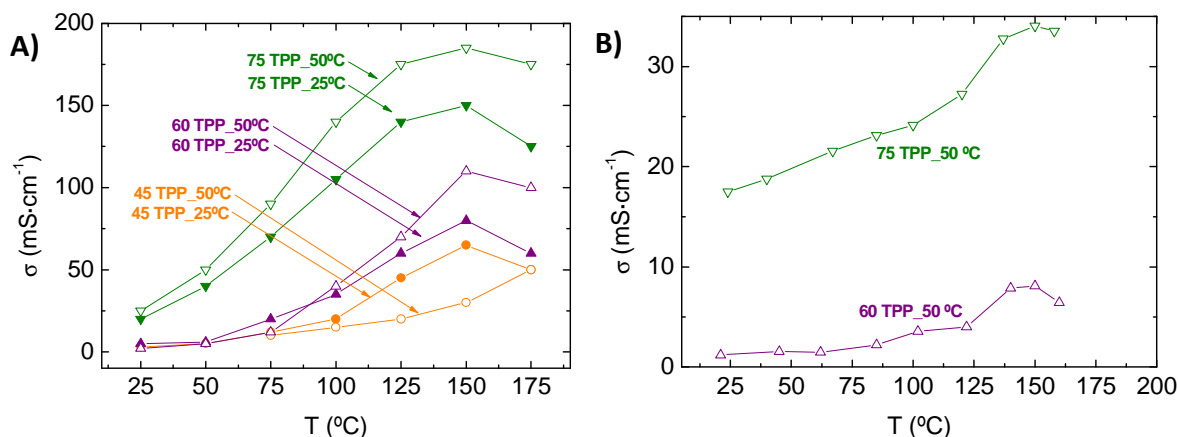


Fig. 203: Conductividad vs. Temperatura de las membranas porosas con TPP (estudio de la porosidad): A) Superficial; B) A través

Por otro lado, los valores de conductividad a través siguen de nuevo la misma tendencia que los valores de conductividad superficial, siendo estos últimos siempre superiores.

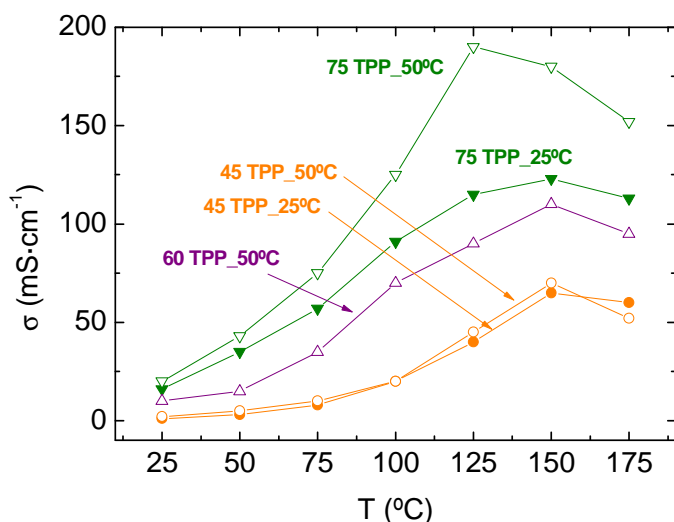


Fig. 204: Conductividad Superficial vs. Temperatura de las membranas porosas híbridas con TPP (estudio de la porosidad)

La Fig. 204 muestra los datos de conductividad superficial de las membranas porosas híbridas con TPP como porógeno. En este caso, los valores de conductividad son parecidos a los obtenidos en sus homólogas puras, seguramente debido a que el nivel de dopado es similar. En este caso no se observa ningún efecto destacable con la inclusión del titanosilicato.

- *Comparación del tipo de porógeno*

Para un mejor entendimiento en la comparación de ambos tipos de porógeno se van a representar para una temperatura de 150  $^{\circ}\text{C}$  los valores de captura de ácido fosfórico (ver Fig. 205), de conductividad (ver Fig. 206) y de conductividad intrínseca (ver Fig. 207), definida por la conductividad normalizada por la ganancia en gramos de ácido fosfórico, para las diferentes porosidades.



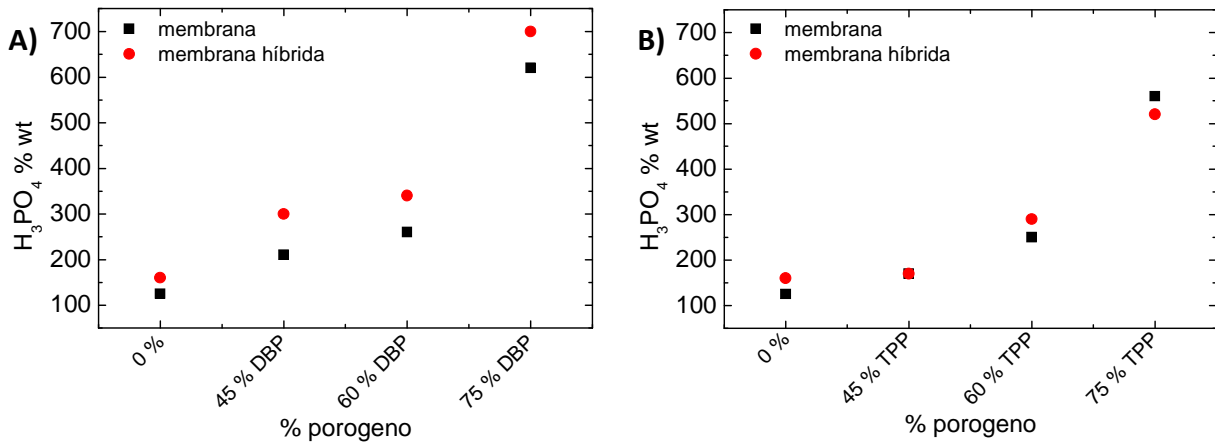


Fig. 205: Cargas de ácido fosfórico para las diferentes porosidades: A) DBP y B) TPP

La tendencia en ambos porógenos con respecto al nivel de dopado es clara y se observa que tanto para las membranas porosas puras como para las membranas porosas híbridas, la ganancia de fosfórico aumenta, según los valores de la Fig. 205. Además los valores de conductividad también están directamente relacionados con estos niveles de dopado para ambos tipos de porógeno, según la Fig. 206.

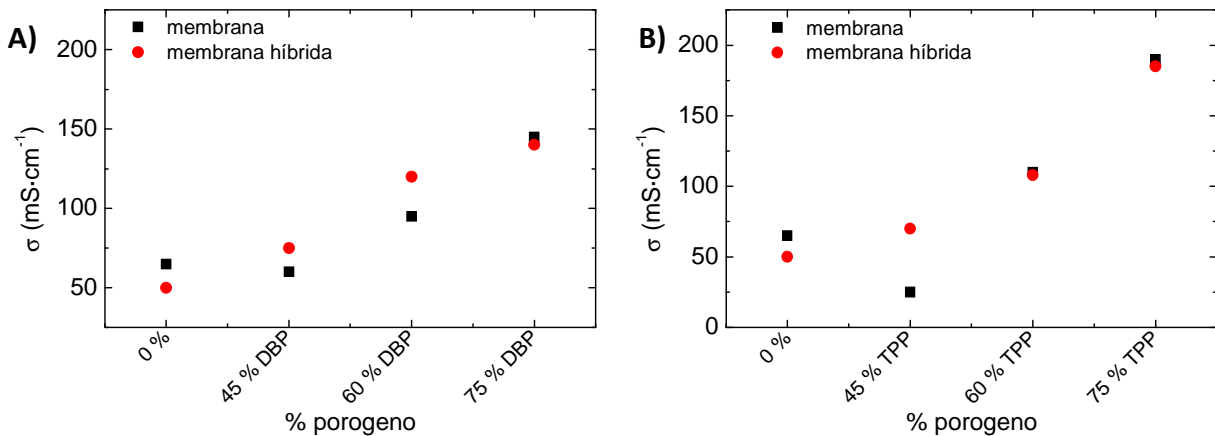


Fig. 206: Conductividad superficial a 150 °C después del dopado para las diferentes porosidades: A) DBP y B) TPP

El dopado más efectivo es observado para las membranas con el porógeno TPP. De hecho, la conductividad protónica intrínseca de ácido fosfórico es constante en torno a 40 mS·cm<sup>-1</sup> para las membranas híbridas, siendo un poco más irregular para las membranas puras. De acuerdo con esto, la totalidad de carga de ácido fosfórico cargado en estas membranas porosas parece ser tan efectivo como en las membranas densas. Una posible explicación a esto podría ser dada por la conectividad de los poros generados por TPP que es mejor que la conectividad de los poros generados por DBP. También puede ser debido al colapso del volumen de poro por el hinchamiento de la membrana durante el proceso de dopado [78] (más pronunciado para membranas con alta porosidad). Como consecuencia, la presencia de ácido fosfórico libre y su contribución al transporte de protones se ve reducida.

Por otro lado, para las membranas preparadas con el porógeno DBP, a mayor porosidad disminuye la conductividad protónica intrínseca. Además, los valores son siempre menores que los obtenidos para las membranas densas. Este comportamiento podría ser explicado por el

grado de conectividad de los poros generados por el propio porógeno. Para ambos porógenos, el efecto de la inclusión de la carga inorgánica no sigue una tendencia clara.

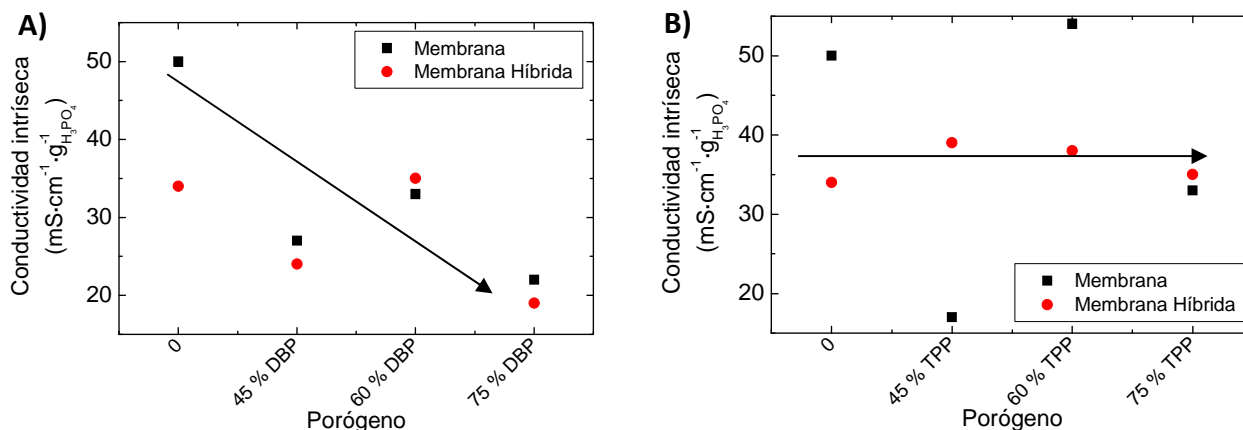


Fig. 207: Valores de conductividad intrínseca a 150 °C de las diferentes membranas: A) DBP y B) TPP

• **Membranas preparadas mediante fase inversa**

En la Tabla 50 se muestran los valores de ganancias de ácido fosfórico para las membranas preparadas por fase inversa.

Tabla 50: Ganancias de fosfórico de las membranas porosas y porosas híbridas con poro aleatorio (FI)

Muestra	Nivel de dopado @ 25°C	Dopado (%)*		Ácido fosfórico puro (%)
		25 °C	50 °C	
PBI_denso	5,2	165	-	115
PBI_PAleatorio_65FI	2,8	90	-	63
PBI_PAleatorio_85FI	17,1	544	-	381
PBI_PAleatorio_65FI + 3% ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	2,8	90	-	63

\*De acuerdo a los análisis de TGA el 30% de la captura de ácido fosfórico se corresponde a agua.

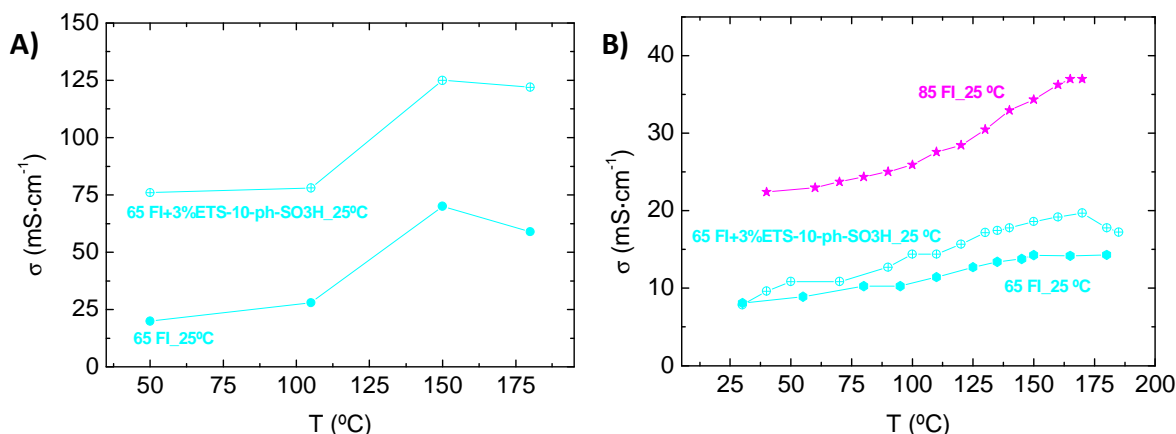


Fig. 208: Conductividad vs. Temperatura de las membranas porosas y porosas híbridas de FI (estudio de la porosidad): A) Superficial; B) A través

Por último, en la Fig. 208 se muestran los resultados de conductividad superficial y a través de las membranas porosas e híbridas preparadas por el método de fase inversa y dopadas a 25 °C. En este caso se puede observar que la inclusión de los cristales de zeolita funcionalizados ejercen un claro beneficio en la conductividad superficial, aumentando en 50

mS·cm<sup>-1</sup> la conductividad superficial de la membrana en todo el rango de temperaturas. Además, también se observa un claro incremento de la conductividad al aumentar la porosidad.

- **Comparación de métodos**

Si comparamos los valores de conductividad de las membranas preparadas con los diferentes porógenos se puede observar que para un mismo valor de porosidad (60 % en DBP, 60 % TPP y 65 % FI) la conductividad es mejor para la membrana PBI\_PAleatorio\_60DBP. Mientras que para las membranas porosas híbridas, el mejor comportamiento es para la membrana PBI\_PAleatorio\_65FI+3%ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H, a pesar de tener los valores más bajos de captura de ácido (por debajo del 100 %). Considerando que las conductividades están tomadas en “superficial”, los valores de diferencia de espesor pueden ser responsables de esta diferencia. Para reforzar esta hipótesis, a lo largo de la sección se han mostrado las medidas de conductividad a través de algunas de las membranas preparadas. A diferencia de los valores superficiales, en las medidas a través, la carga inorgánica siempre presenta un claro beneficio, como ha sido puntualizado en el capítulo anterior para las membranas densas. Además, los valores de la conductividad transversal son más bajos que los valores de conductividad superficial. Además, estas diferencias entre el tipo de conductividad son más notorias para las membranas porosas (6 veces más baja) que para las membranas densas. Pero la tendencia que presentan es la misma que en la conductividad superficial, para cada set de membranas al incrementar la porosidad, la conducción protónica se ve mejorada.

Con el fin de comparar y entender los diferentes mecanismos de conducción que se dan según las arquitecturas de poro, se han calculado las energías de activación tipo Arrhenius de la conductividad superficial que se ha mostrado a lo largo de la sección (ver Tabla 51, Tabla 52, Tabla 53).

**Tabla 51: Energías de activación para las membranas preparadas con el porógeno DBP**

Porógeno/Método		DBP							
		30		45		60		75	
Porosidad (%)									
Temperatura (°C)		25	50	25	50	25	50	25	50
Ea (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Porosa	33,6	-	28,1	-	28,0	24,3	18,7	17,7
	Porosa híbrida	37,2	-	18,7	22,0	18,3	18,4	16,5	20,4

Las energías de activación de las membranas puras preparadas con el porógeno DBP siguen la tendencia de que al aumentar la porosidad, la energía de activación disminuye. Este comportamiento indica que la conductividad protónica se ve favorecida por la disponibilidad de espacio libre que puede ser ocupada por el ácido fosfórico. Aunque en el aumento de porosidad de 45 a 60 % este efecto es inapreciable. La estructura porosa asimétrica que genera el DBP, es decir, la capa fina densa en una de sus caras y los poros ciegos, hace que sea difícil la evacuación del ácido y por tanto mejora con el aumento de la porosidad.

Sin embargo, la energía de activación de las membranas híbridas preparadas mediante DBP, parecen ser influenciadas por la temperatura de dopado. A 25 °C la tendencia es igual que para las membranas puras, pero a 50 °C, el valor más bajo de energía de activación se corresponde con un 60 % de porosidad. Este comportamiento se puede deber a que es

necesario un aumento de carga inorgánica para obtener un beneficio en las interacciones sulfónico-PBI para unas porosidades tan elevadas.

**Tabla 52: Energías de activación para las membranas preparadas con el porógeno TPP**

Porógeno/Método		TPP					
		45		60		75	
Porosidad (%)							
Temperatura (°C)		25	50	25	50	25	50
Ea (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Porosa	27,1	23,4	25,4	35,7	17,7	18,2
	Porosa híbrida	35,6	29,9	21,4	22,2	18,1	19,4

Las energías de activación de las membranas porosas puras e híbridas preparadas mediante TPP y dopadas a 25 °C siguen la misma tendencia que sus homólogas preparadas con DBP. Sin embargo, los valores son un poco inferiores. Este hecho implica que la estructura TPP es más favorable para la conductividad protónica, seguramente porque el tamaño de poro es menor, dificultando la evacuación del ácido y la superficie interna es mayor, generando más interacciones ácido fosfórico-PBI.

Por otro lado, para el dopado a 50 °C, las tendencias seguidas de las energías de activación son diferentes, tanto para las membranas porosas puras como para las membranas porosas híbridas. Este comportamiento se puede deber a la mayor fragilidad que presenta la estructura generada con TPP (para un 60 % de porosidad, la estructura DPB tiene un módulo de 1500 MPa frente a la estructura TPP que lo tiene de 800 MPa) y que se puede ver alterada durante el dopado al alta temperaturas, por ejemplo, con el colapso de los poros.

**Tabla 53: Energías de activación para las membranas preparadas por el método de la fase inversa**

Porógeno/Método		FI	
Porosidad (%)		65	85
Temperatura (°C)		25	25
Ea (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Porosa	15,0	8,0
	Porosa híbrida	8,3	6,0

Por último, los valores de energías de activación para las membranas preparadas mediante fase inversa presentan los valores más bajos. Esto indica que la estructura de estos poros es la mejor para la conductividad protónica cuando es dopada con ácido fosfórico. La arquitectura de los poros generados por fase inversa es la que presenta mayor interconexión debido a que los poros no son ciegos. Además el tamaño de los poros es nanométrico dificultando la evacuación del ácido sin necesidad de estar atrapado y contenido por una capa densa en una de las caras. Este hecho implica que es necesario que el ácido fosfórico se pueda mover libremente a lo largo del espesor de la membrana para asegurar la continuidad de los caminos que recorren los protones.

#### 6.1.1.1.3. Durabilidad

Los ensayos de durabilidad a 150 °C se muestran en la Fig. 209, donde se mide al conductividad a través con el tiempo. Se observa como para las membranas preparadas por la técnica del porógeno la conductividad inicialmente disminuye con el tiempo. Esto se puede

deber a que el tamaño de los poros generados es del orden de micras y el ácido fosfórico puede ser arrastrado en presencia de un 5 % de vapor de agua del flujo que barre la celda de conductividad y evacuado de la membrana. Transcurridas 50 h, la conductividad se mantiene, en un valor constante que no decae con el tiempo debido a que las interacciones del conductor protónico residual con el esqueleto polimérico son lo suficientemente fuertes. Por otro lado, se aprecia que para la membrana porosa preparada por el método de la fase inversa y la del porógeno con el 60 % de TPP, la conductividad aumenta hasta la 50 h y se estabiliza. En este caso, al ser los poros más pequeños, la dificultad de evacuación del ácido del interior de los poros es mayor. Por ello, en estos casos, durante las primeras horas de ensayo, la conductividad de la membrana es principalmente debida al ácido libre del interior de los poros que es capaz de moverse más fácilmente.

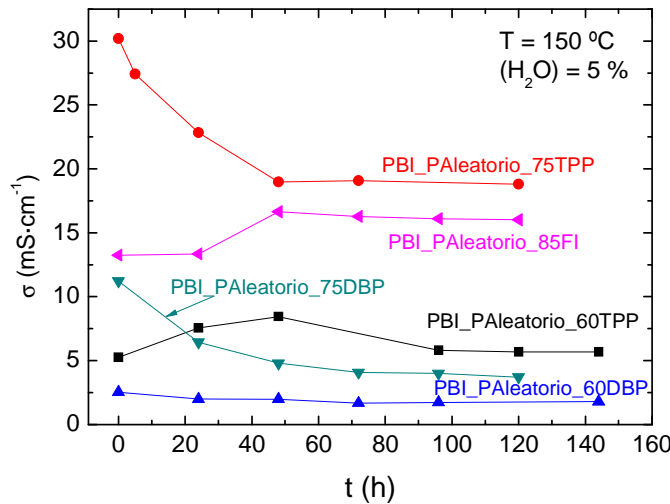


Fig. 209: Ensayo de durabilidad a 150 °C de las membranas con poros aleatorios dopadas con ácido fosfórico

### 6.1.1.2. Medidas de permeabilidad de metanol

Las propiedades de permeación de metanol de algunas de las membranas dopadas se representan en la Fig. 210. Se puede observar que la permeabilidad del Nafion®, utilizado como referencia, es siempre superior a cualquiera de las membranas de PBI preparadas.

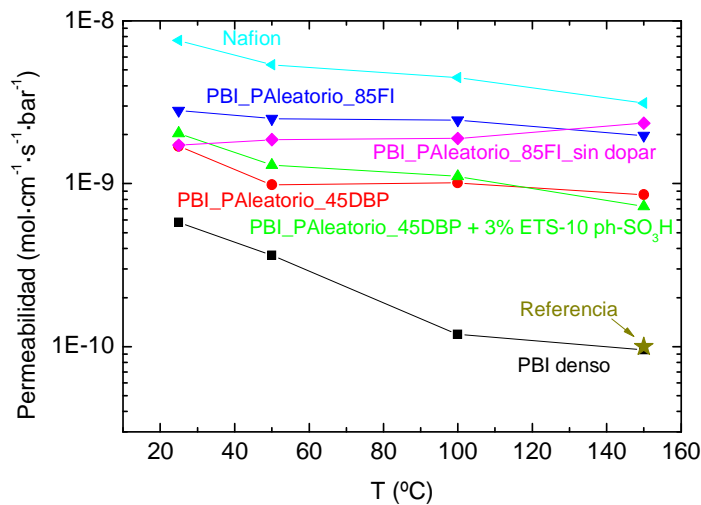


Fig. 210: Permeabilidad de metanol de la membrana densa, densa híbrida, porosa y porosa híbrida después del proceso de dopado

La permeabilidad del metanol de las membranas porosas es diez veces menor que los valores obtenidos para la membrana de Nafion®. Los valores de permeación para la membrana densa son los más bajos de la serie estudiada y similares a los publicados ( $1,5 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  a 150 °C para el PBI denso) en la literatura y evaluados por espectroscopía electroquímica de masas [16, 404]. La variación de la permeabilidad de metanol con la temperatura sigue un mismo patrón en todos los casos: disminuye con la misma, debido a que la solubilidad del metanol disminuye en el polímero al aumentar la temperatura. Este hecho indica: (i) la ausencia de defectos no selectivos en la interfase orgánico-inorgánico; (ii) y es pronunciado en el colapso de la porosidad por el hinchamiento [422] durante el proceso de dopado o por la plastificación [301] de la membrana debido a la presencia de metanol. Por otro lado, para las membranas con mayor porosidad se observa un aumento de la permeabilidad, debida al espacio entre cadenas. En la Fig. 210 se puede ver la permeabilidad de la membrana PBI\_PAleatorio\_85FI sin dopar. A diferencia del resto muestra una permeabilidad creciente de metanol con la temperatura debido que la estructura porosa no ha colapsado debido al procedimiento de dopado; si bien, los valores son muy similares a los evaluados para la misma membrana dopada.

### 6.1.2. Membranas con poro recto

Siguiendo el mismo esquema que en el apartado anterior, para las membranas con poro recto se van a mostrar los datos de ganancia de ácido fosfórico y de conductividad, además de otros efectos estructurales que ayuden a explicar los resultados obtenidos.

#### 6.1.2.1. Capturas de dopado

El proceso de dopado de las membranas de poro recto fue el convencional a una temperatura de 80 °C. En la Tabla 54 se muestran los valores de ganancia de ácido fosfórico obtenidos por pesada y por TGA. Para cada una de las muestras estudiadas se presentan dos filas de valores que corresponden a la membrana fresca, tal cual se prepara y a la membrana una vez sometida al ensayo de conductividad ( $d\sigma$ ) hasta 200 °C y con un flujo de N<sub>2</sub> húmedo.

Tabla 54: Valores de ganancia de ácido fosfórico calculados por pesada y por TGA para las membranas de poro recto preparadas

Muestras	Estimaciones por pesada		Estimaciones por TGA						
	% de Dopado	Nivel de dopado	H <sub>2</sub> O (1) (%)	H <sub>2</sub> O (2) (%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1) (%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2) (%)	PBI (%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /PBI	H <sub>2</sub> O /PBI
PBI_denso_25µm	330,81	10,40	10,73	11,87	23,05	19,3	33,86	1,25	0,67
PBI_denso_25µm_dσ*	-	-	9,51	7,13	9,8	35,43	38,1	1,19	0,44
PBI_PRecto_0,7TEI	533,33	16,76	15,10	3,94	4,15	36,29	40,49	1,00	0,47
PBI_PRecto_0,7TEI_dσ	-	-	11,65	5,38	4,27	27,25	51,53	0,61	0,33
PBI_PRecto_3,5TEI	550,78	17,31	11,57	5,47	16,13	40,82	25,78	2,21	0,66
PBI_PRecto_3,5TEI_dσ	-	-	12,83	7,6	10,12	21,99	39,89	0,80	0,51
PBI_PRecto_10TEI	575,1	18,07	11,94	7,45	26,77	31,82	21,98	2,67	0,88
PBI_PRecto_10TEI_dσ	-	-	15,74	4,12	3,24	47,38	29,47	1,72	0,67
PBI_PRecto_25MTM	321,95	10,12	1,60	3,62	44,57	24,85	25,35	2,74	0,19
PBI_PRecto_25MTM_dσ	-	-	1,60	3,62	44,57	24,85	25,35	2,74	0,19

\*dσ: después del ensayo de conductividad en flujo de N<sub>2</sub> con un 5% de humedad hasta 200 °C

Según los valores obtenidos por pesada, a mayor porosidad, mayor es el porcentaje de dopado en las membranas preparadas con el método del track etching. Esto podría deberse a que el ataque físico y químico ha cambiado la reactividad del PBI, generando más sitios de anclaje donde el ácido fosfórico pueda ser fijado. Modificaciones sobre la estructura del PBI ya se han hecho para mejorar su durabilidad y que se vea menos afectada por el nivel de dopado, por ejemplo, entrecruzando las cadenas poliméricas del PBI con moléculas epoxi [423]. Durante el bombardeo de iones, en función de su naturaleza, los polímeros se pueden ver afectados de diferente modo. Existen tres posibilidades: (i) aumento del peso molecular; (ii) disminución del peso molecular; (iii) entrecruzamiento de las cadenas [424]. Se conoce que los polímeros aromáticos, como el PBI, son bastante resistentes a las técnicas de bombardeo [425]. Aunque a la vista de los valores de captura de dopado, alguna de sus cadenas se ha roto y por ello la afinidad por el ácido fosfórico ha aumentado. Por otro lado, el nivel de dopado en la membrana preparada por el método de microtransfer moulding es igual que para la membrana densa o incluso ligeramente menor. Este resultado es el esperable ya que en este caso las propiedades del PBI no se ven afectadas durante la porosificación ya que el casting se realiza en las mismas condiciones que el PBI denso, pero sobre un molde pilareado de PDMS.

La Fig. 211 muestra los espectros de infrarrojo obtenidos para las membranas de poro recto antes de su dopado. En los espectros se pueden observar todos los picos característicos de la molécula de PBI. Además, de varias zonas en las que los picos van cambiando de intensidad a medida que la porosidad de la membrana aumenta. Esto indica que la estructura del PBI cambia ligeramente con la porosidad y por tanto con el tiempo de exposición de la membrana al bombardeo de iones.

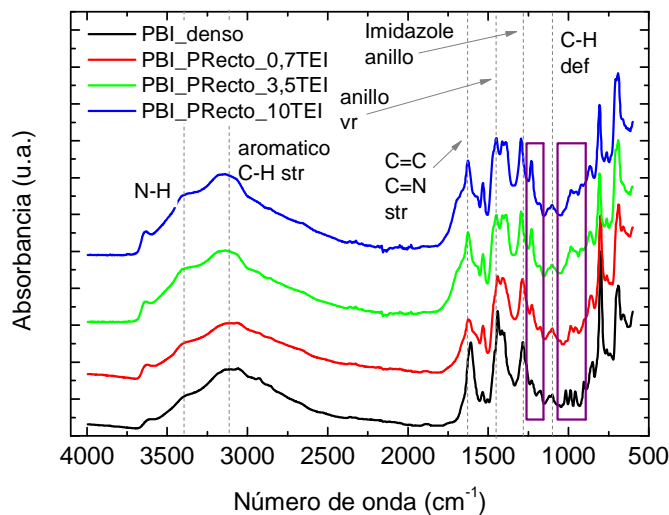


Fig. 211: Análisis FTIR de las membranas sin dopar de poro recto preparadas por el método del track etching

Este cambio en la matriz polimérica también se observa directamente, ya que las membranas se oscurecen y cambian de color después del tratamiento, como se puede ver en la Fig. 212.

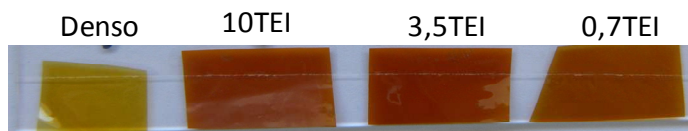


Fig. 212: Membranas de poro recto preparadas por el método del track-etching y membrana densa

La Fig. 213 refleja los valores de los experimentos de DSC llevados a cabo a las membranas de poro recto. Se puede ver como la temperatura de transición vítrea es más baja en las membranas de poro recto ( $T_g < 290$  °C) que en la membrana densa ( $T_g = 370$  °C). Este hecho también puede explicar que la captura de ácido sea más alta en función de la porosidad, ya que la disminución de la  $T_g$  implica que las cadenas de polímero son más cortas y por tanto, existen más terminaciones donde el fosfórico se puede anclar.

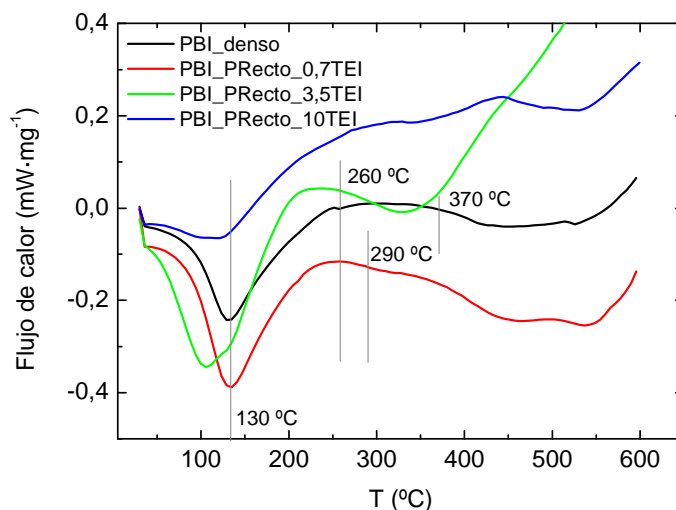


Fig. 213: Resultados de DSC de las membranas de poro recto y de la membrana densa

#### 6.1.2.2. Conductividad a través de las principales membranas

Las membranas dopadas a 80 °C fueron sometidas a los ensayos de conductividad en función de la temperatura. Los resultados de conductividad a través se representan en la Fig. 214 para las membranas de poro recto y para dos membranas densas por comparación. Se puede apreciar como todas las líneas siguen la misma tendencia y que al aumentar la porosidad de la membrana, al igual que en las membranas porosas de poro aleatorio, las propiedades de conducción mejoran, por efecto de un mayor dopado.

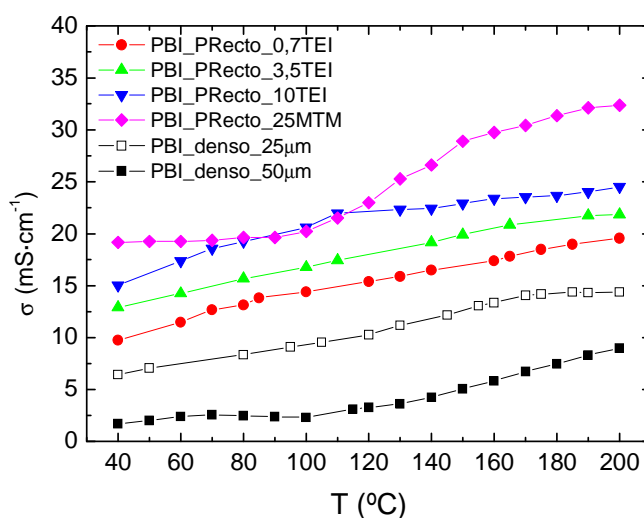


Fig. 214: Conductividad a través de las membranas de poro recto dopadas con  $H_3PO_4$  en flujo de  $N_2$  con 5 % de humedad



En la Fig. 215, se muestran los valores de conductividad de cada una de las membranas preparadas en función del nivel de dopado. Se puede apreciar que en todos los casos al aumentar la temperatura, la conductividad de membranas aumenta. Por otro lado se puede ver como en este set de membranas existe una relación directa entre la conductividad y el nivel de dopado y que además se va acentuando conforme la porosidad aumenta.

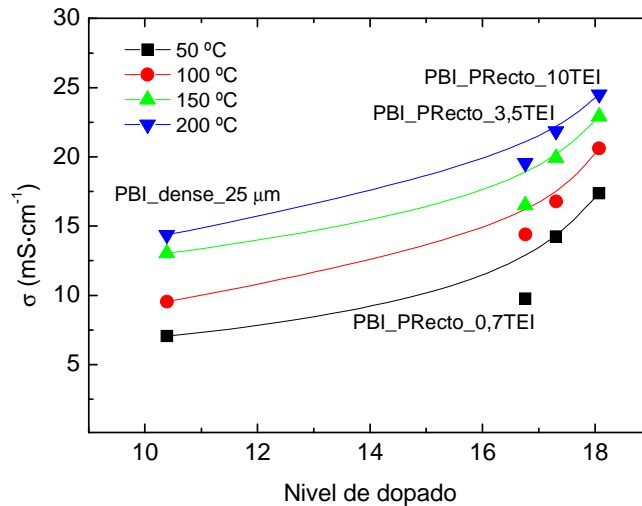


Fig. 215: Valores de conductividad en función del nivel de dopado

La Fig. 216 muestra las gráficas utilizadas para calcular la energía de activación tipo Arrhenius a alta temperatura y a baja temperatura.

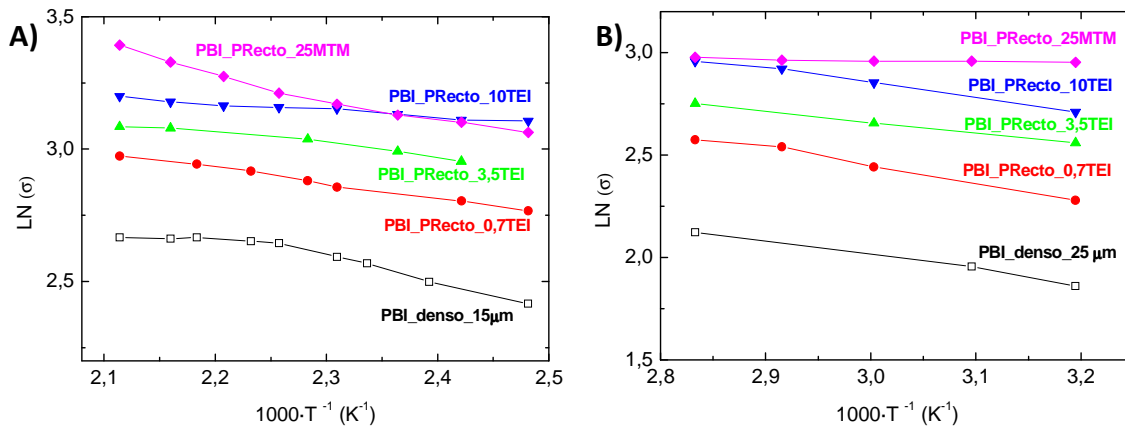


Fig. 216: Representación de las gráficas para el cálculo de la Energía de Activación a: A) Alta temperatura; B) Baja temperatura

La Tabla 55 presenta los valores de energía de activación obtenidos para cada una de las membranas dopadas. En la región de baja temperatura no existe una tendencia clara en la variación de la energía de activación. Pero si que cabe comentar que la  $E_a$  es muy baja para la membrana preparada a través del microtransfer moulding, un orden de magnitud inferior con respecto a las membranas porosificadas por el track-etching. Por lo que se puede decir que la membrana con poros rectos más favorable para operar a bajas temperaturas es PBI\_PRecto\_25MTM. En esta membrana, la conducción de protones a través de las paredes de poro mojadas de ácido fosfórico sería el camino preferencial de difusión a baja temperatura. En la zona de alta temperatura, para las membranas preparadas por track etching, la energía de

activación disminuye conforme aumenta el nivel de dopado de las membranas, que a su vez depende de la porosidad.

La membrana preparada por MTM presenta un valor de  $E_a$  en la zona de alta temperatura un orden de magnitud superior al mostrado en la zona de baja y similar al mostrado por el PBI denso. Esto se puede deber a que la membrana va perdiendo el  $H_3PO_4$  que tiene en la pared del poro conforme va aumentando la temperatura, y a alta temperatura sólo existe conducción por la zona densa.

Tabla 55: Valores de energía de activación a alta y baja temperatura

Muestra	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	
	Baja T	Alta T
PBI_denso_25 $\mu\text{m}$	5,85	5,91
PBI_PRecto_0,7TEI	5,86	4,79
PBI_PRecto_3,5TEI	4,26	3,54
PBI_PRecto_10TEI	5,17	2,07
PBI_PRecto_25MTM	0,48	5,61

Por último, se han llevado a cabo experimentos de estabilidad de las propiedades de conducción con el tiempo a 150 °C de temperatura del set de membranas de poro recto preparadas por track-etching. Los resultados obtenidos de conductividad se muestran en la Fig. 217. Se observa, una tendencia similar para las tres membranas preparadas mediante track etching. La conductividad es estable durante un periodo de tiempo bajo, a continuación los valores de conductividad decaen en un 9 % del valor inicial y a partir de la 25 h se observa una etapa donde la conductividad apenas cambia con el tiempo. Esta caída intermedia de la conductividad puede estar provocada por la pérdida del ácido en exceso. Al cabo de 250 h la conductividad ha disminuido en un 23 % del valor inicial.

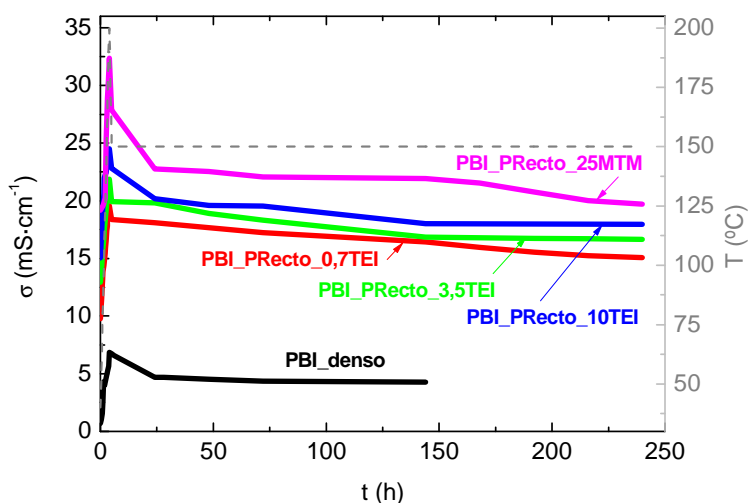


Fig. 217: Durabilidad de las propiedades de conducción en el tiempo a 150 °C

## 6.2. Membranas con LI como conductor

Varios autores [41, 426] han propuesto a los líquidos iónicos como buenos candidatos para ser usados como electrolitos en pilas de combustible. El problema que plantea este sistema

es que es necesaria una matriz que soporte/confine el líquido iónico para prolongar su vida útil. Otros autores, para paliar este efecto, han preparado copolímeros de estos materiales con polímeros conductores como el Nafion® o el PBI [21, 427].

Esta sección sigue el mismo esquema que el apartado anterior, donde para el mismo tipo de membranas se ha encapsulado un líquido iónico 1-H-3-metilimidazol bis(trifluorometanesulfonil)imida y se han evaluado las propiedades de conductividad de los sistemas resultantes. Antes de estudiar el comportamiento de las membranas porosas con este tipo de líquido conductor, se ha estudiado y parametrizado un método diferente al de dopado con ácido. El líquido iónico al interactuar de forma más débil con la matriz polimérica, nos interesa que penetre en la totalidad de los poros para asegurar la continuidad a través del espesor de la membrana. Por ello se ha incluido un apartado en esta sección donde se representa la optimización del proceso de encapsulación del líquido iónico en los poros. Las primeras pruebas que se llevaron a cabo fueron con dos líquidos iónicos seleccionados por sus buenas propiedades de conducción y porque estas apenas varían con las condiciones de humedad (ver sección 3.3.2), además de su buena estabilidad térmica. Estos líquidos iónicos son 1-H-3-metilimidazol bis(trifluorometanesulfonil)imida (LI3) y 1-etil-3-metilimidazol etilfosfonato (LI4).

### 6.2.1. Optimización del proceso de encapsulación

Debido al alto punto de fusión y la elevada viscosidad de los líquidos seleccionados para ser encapsulados, se utiliza en método de encapsulación a vacío y a altas temperaturas para inmovilizar el líquido dentro de los poros de la membrana. Para lograr esto, se hace uso de un filtro de 25 mm de diámetro de Pall corporation. Primero, con ayuda de un troquel de las dimensiones del filtro se corta un trozo de membrana y se coloca dentro del filtro. El sistema es introducido dentro de una estufa de vacío donde se aplican 0,5 mbar para evacuar los poros de la membrana y se aumenta la temperatura del horno. Cuando el sistema está caliente se rompe el vacío y se añade el líquido iónico sobre la membrana, el filtro se cierra por la parte superior y se vuelve a hacer vacío. El sistema se mantiene caliente y a vacío al menos durante 8 horas o hasta que comienza caer la primera gota de líquido. Finalmente se saca la membrana con el líquido iónico dentro de los poros y se almacena hasta ser usada. Los detalles del procedimiento se muestran en la Fig. 218.

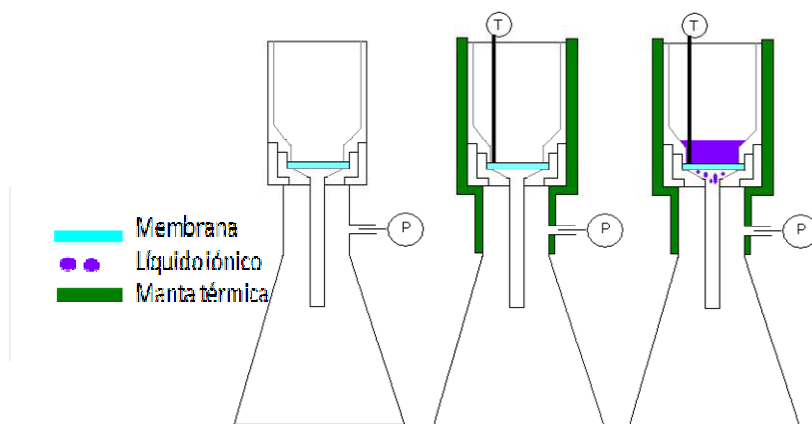


Fig. 218: Procedimiento de encapsulación de líquido iónico en membranas

Dentro del procedimiento general descrito anteriormente, algunos parámetros fueron estudiados para optimizar el método de percolación con el que se obtiene una conductividad máxima. Algunos de estos parámetros son: el número de ciclos de filtrado, la orientación de la membrana y el mojado final por ambas caras, que resultaron ser puntos clave en el éxito del proceso.

Antes de utilizar las membranas de PBI el proceso se optimizó con membranas comerciales porosas de alúmina anodizada (APA) con poros rectos generados a través de la técnica de track-etching (ver Fig. 219). A partir de estos experimentos se explora el comportamiento de conducción de los líquidos iónicos utilizados a altas temperaturas. Las membranas usadas fueron Anodisc™ de Whatman (APA), con una porosidad nominal del 70 % y 100-200 nm de diámetro de poro.

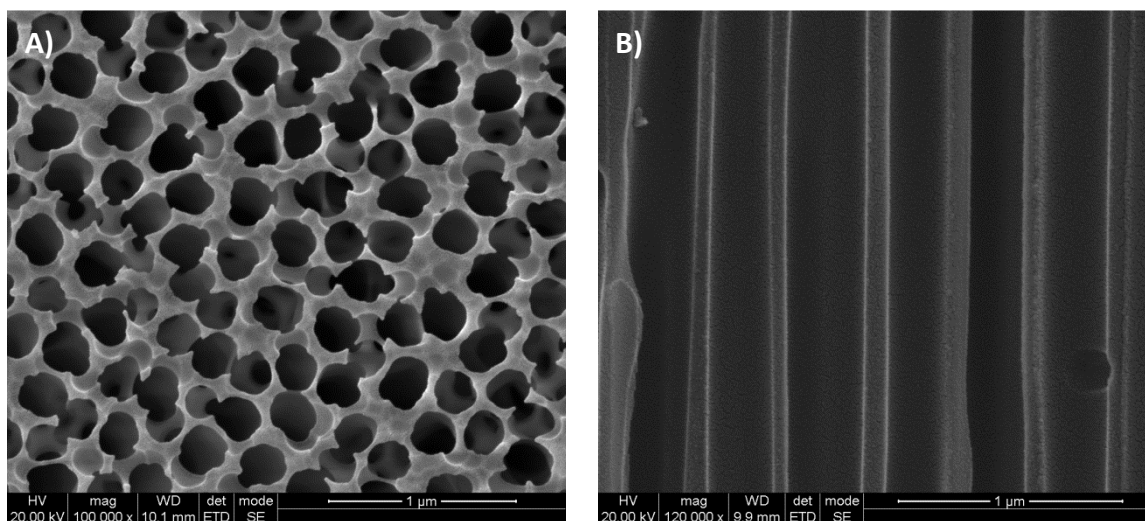


Fig. 219: Imagen SEM de la membrana porosa de alúmina anodizada Anodisc™ de Whatman®. A) Planta; B) Perfil

La segunda etapa fue intentar escalar y reproducir el método de encapsulación en las membranas porosas de poro aleatorio y recto descritas en la sección 3.2.1.

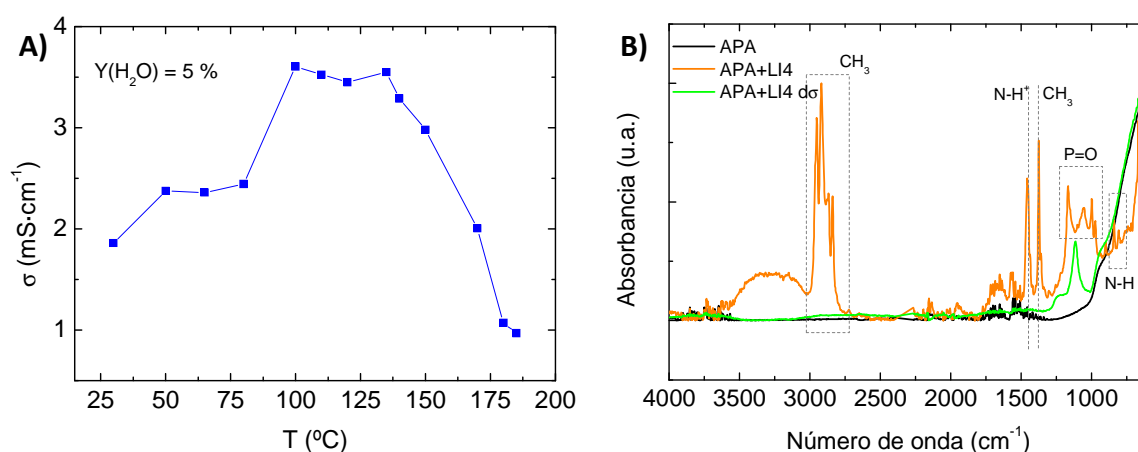


Fig. 220: A) Conductividad de la membrana de APA con LI4 inmovilizado; B) Análisis FTIR de la membrana de APA con LI4 inmovilizado antes y después del experimento de conductividad

Las membranas de APA fueron impregnadas con los dos líquidos seleccionados de acuerdo con el procedimiento descrito en la Fig. 218 a 120 °C. Para la membrana de APA con LI4

encapsulado, la conductividad comienza a disminuir a 135 °C (ver Fig. 220.A), lo que concuerda con que el líquido iónico es evacuado de los poros de la membranas como muestran los resultados del análisis FTIR (ver Fig. 220.B) de la membrana con LI4 fresca y testeada.

Por el contrario, el líquido iónico LI3 permanece estable dentro de la membrana de APA para todas las temperaturas estudiadas (por encima de 190 °C) como demuestran los resultados del análisis de FTIR (ver Fig. 221).

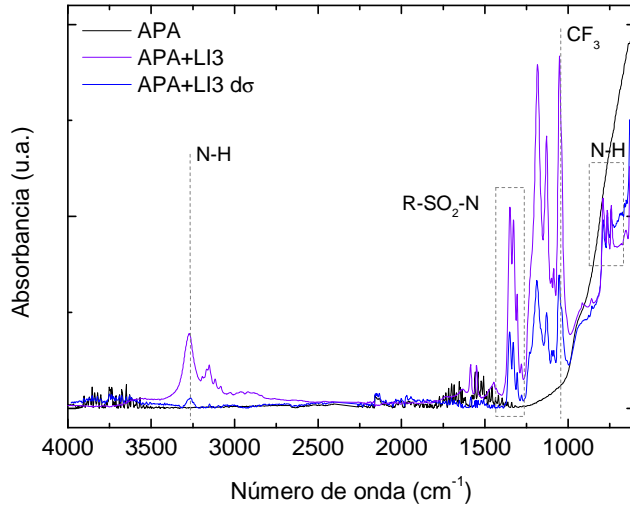


Fig. 221: Análisis FTIR de la membrana de APA con LI3 embebido

Por ello, el proceso de optimización en términos de carga de LI y propiedades de conducción se realizó con el sistema APA-LI3. La inmovilización del LI se llevó a cabo a dos temperaturas distintas de 120 y 170 °C, mientras que la impregnación se llevó a cabo por simple difusión o por sucesivos ciclos de vacío. Además, los tratamientos de la membrana realizados antes (evacuación de los poros) y después de la encapsulación (mojado de la membrana en LI), también fueron estudiados para mejorar el contacto con los electrodos de medida de conductividad a través (ver Fig. 222).

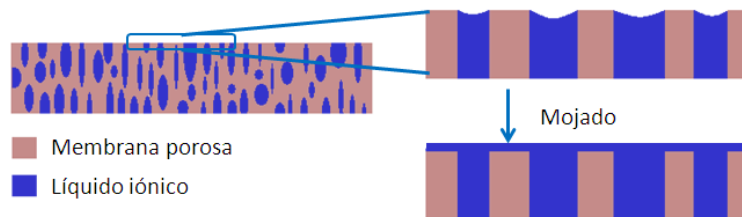


Fig. 222: Esquema del menisco en los poros de una membrana

La Fig. 223 recoge los resultados de conductividad de las membranas de APA sometidas a diferentes condiciones de encapsulación. De entre los resultados, el vacío durante la filtración a 170 °C, seguido del mojado de la membrana parece ser el tratamiento más adecuado.

En conclusión, los mejores parámetros encontrados para inmovilizar líquidos iónicos son: 170 °C, vacío antes y después de la introducción del líquido iónico y el mojado de la membrana para evitar los meniscos en la boca del poro.

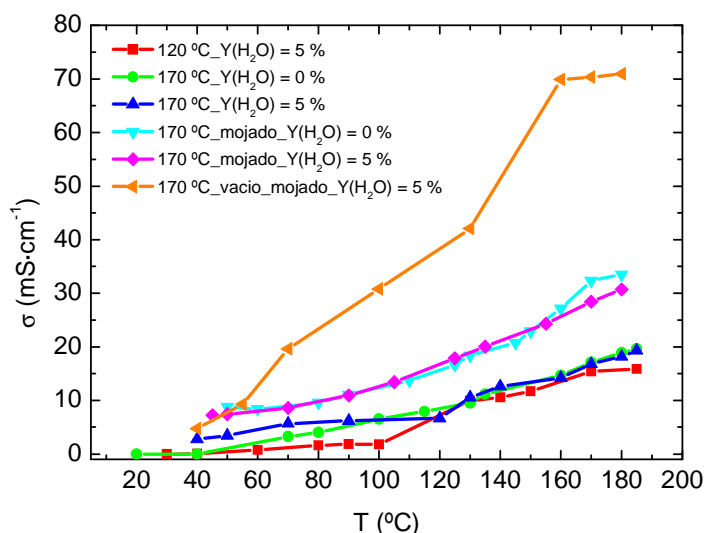


Fig. 223: Conductividad iónica de las membranas de APA con LI3 con diferentes procedimientos de encapsulación

### 6.2.2. Membranas de poro aleatorio con LI como conductor

Con los parámetros descritos anteriormente, se ha estudiado la inmovilización del líquido iónico LI3 en membranas de poro aleatorio. Los resultados de los valores de conductividad obtenidos se representan en la Fig. 224.A. La mejora de la conductividad de las membranas preparadas por el método de fase inversa con respecto a la membrana preparada con el porógeno se atribuye principalmente a la mayor cantidad de LI inmovilizado gracias a la tortuosidad y conectividad de los poros (ver Fig. 224.B).

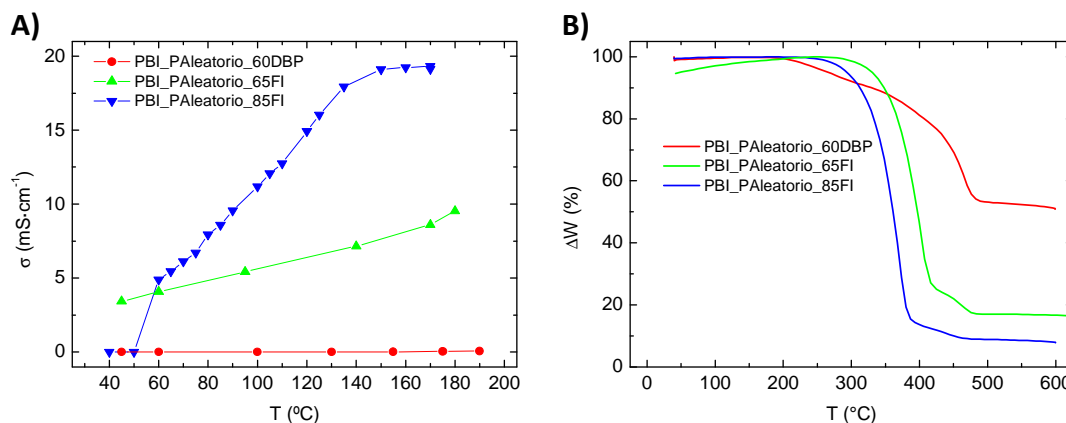


Fig. 224: A) Conductividad vs. T y; B) Análisis termogravimétrico de las membranas porosas aleatorias con LI3 inmovilizado

La membrana PBI\_PAleatorio\_60DPB alberga en sus poros un 47 % wt de LI, mientras que la membrana PBI\_PAleatorio\_65FI contiene un 84 % wt. Este hecho se debe que la conectividad de los poros en la membrana preparada a través de método de fase inversa da lugar a menor cantidad de poros ciegos. El método basado en la adición del porógeno genera una fina capa densa en una de sus caras (la que está en contacto con el sustrato plano durante el casting) impidiendo la percolación del líquido a su través. Al aumentar la porosidad del 65 % al 85 %, la cantidad de LI aumenta sólo del 84 % a 92 %, sin embargo la repercusión en las propiedades de conducción es muy notable debido al aumento exponencial de caminos de difusión para el protón.

Las membranas de PBI de poro aleatorio con LI encapsulado son estables térmicamente ya que no se observan eventos en el análisis termogravimétrico por debajo de 200 °C. En particular, la primera pérdida de peso registrada coincide con la mostrada por el líquido iónico no soportado (ver Tabla 15 del capítulo 3). Este comportamiento es claramente beneficioso para su aplicación como membranas en pilas de combustible de alta temperatura.

### 6.2.3. Membranas de poro recto con LI como conductor

Al igual que en las membranas de poro aleatorio, el LI3 ha sido encapsulado en los poros de las membranas, preparadas por el método track-etching, con el procedimiento de filtración a vacío y temperatura. Teóricamente, el líquido iónico tiene que bloquear la totalidad de los poros para no interrumpir el proceso de conducción protónica. Sin embargo, según los resultados obtenidos por TGA, el líquido iónico se encuentra en exceso en la superficie del mismo. De hecho, solo el 0,64 % del líquido iónico puede albergarse en el interior de los poros. Este exceso, por encima del 27 %, no proporciona una ventaja en el proceso de transporte protónico. La Tabla 56 resume los valores de conductividad a dos temperaturas diferentes. Además, la conductividad protónica intrínseca (normalizada por la cantidad de LI3) ha sido calculada para posibles comparaciones.

Tabla 56: Porcentaje de LI3 encapsulado y conductividad

Muestra	% <sub>LI</sub> encapsulado	$\sigma$ (mS·cm <sup>-1</sup> ) @ 80°C	$\sigma$ (mS·cm <sup>-1</sup> ) @ 150°C
PBI_PRecto_0,7TEI	27,05 (a) 0,64 (b)	2,31E-1	6,53E-1
PBI_PRecto_3,5TEI	53,68 (a) 3,12 (b)	2,25E-3	1,19E-2
PBI_PRecto_10TEI	78,42 (a) 8,42 (b)	1,8E-5	1,94E-2

(a) Estimado por TGA

(b) Valor teórico de llenado de poros completo según el valor de porosidad

Las medidas de TGA han sido llevadas a cabo para cuantificar la cantidad de LI cargado en cada membrana. Los resultados se muestran en la Tabla 56.

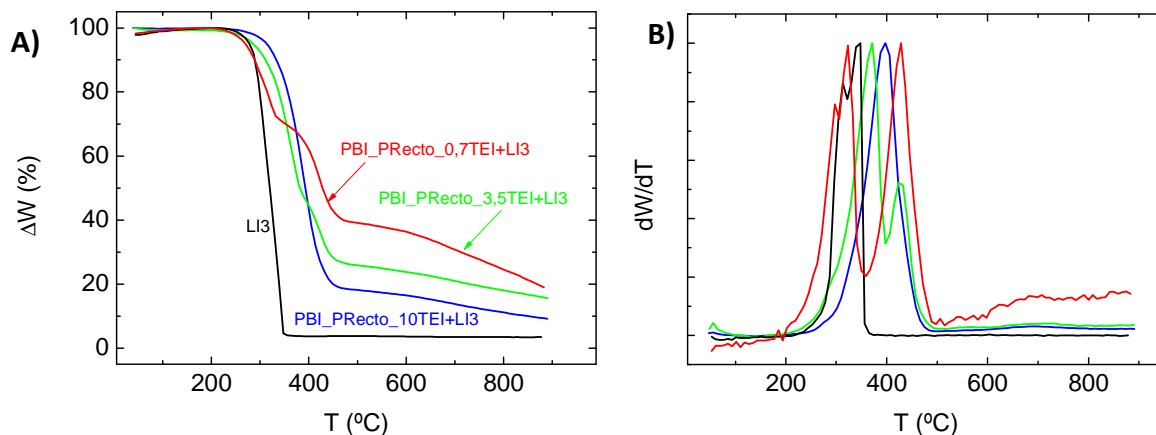


Fig. 225: Termogramas de las membranas de poro recto con LI3 encapsulado

La Fig. 225 muestra las curvas de pérdida de masa de las membranas de poro recto y líquido iónico encapsulado. La primera pérdida de masa (200-350 °C) corresponde a la descomposición del líquido iónico que se corresponde con el termograma del líquido iónico

puro. Se puede identificar un segundo pico (400-500 °C) que asociamos con una degradación del PBI debido a que el líquido iónico es un buen disolvente, y ha sido encapsulado a 170 °C. Además, el bombardeo iónico afecta a la resistencia química y térmica del PBI a pesar de su alto peso molecular.

La Fig. 226.A muestra los resultados de conductividad de las membranas de poro recto con líquido iónico encapsulado, además de la mejor membrana con poros aleatorios. Además, se representa la conductividad de la membrana densa sin dopar como referencia. La membrana con un 85 % de porosidad preparada por el método de fase inversa da mejores resultados que las membranas de poro recto (al menos 10 veces). Sin embargo, la cantidad de líquido iónico no es comparable. Es por ello que en la Fig. 226, se muestra la conductividad intrínseca en función de la temperatura para cada soporte impregnado con líquido iónico. En este caso, la conductividad normalizada por gramo de conductor del líquido iónico puro también se ha incluido como referencia.

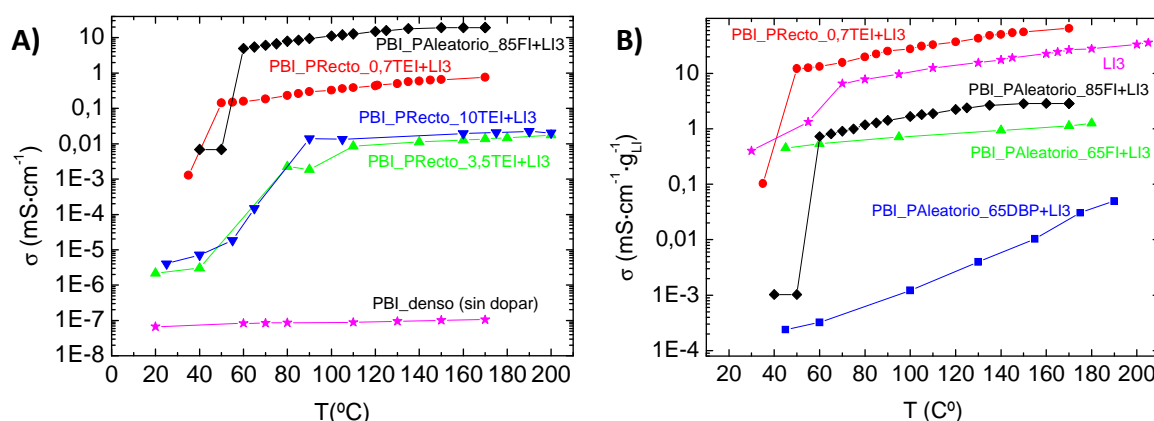


Fig. 226: A) Conductividad a través de varias membranas porosas impregnadas con LI3 (PBI denso de referencia) y B) Valores de conductividad intrínseca a través (expresadas por cantidad de líquido iónico experimental)

Se puede apreciar, que la conectividad de los poros (número de coordinación) es un parámetro clave que controla el fenómeno de conducción. Como era de esperar, los valores más altos de conductividad obtenidos son para las membranas con poros rectos donde los caminos de conducción protónica son más cortos, directos y eficaces. El siguiente tipo de poro más eficaz es el generado por fase inversa y por último el obtenido mediante adición de porógeno.

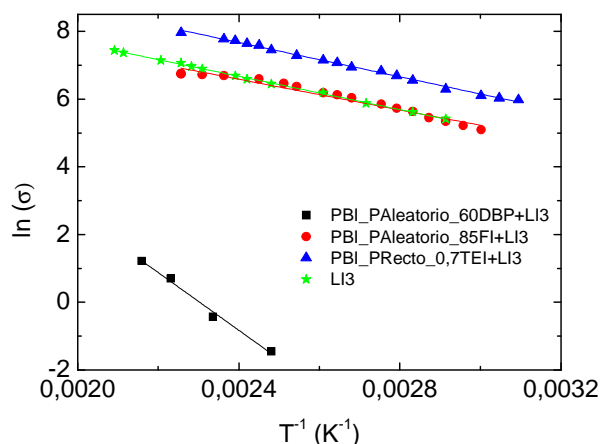


Fig. 227: Energías de activación entre 40 y 180 °C de las membranas que soportan LI3

Muestras	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
PBI_PAleatorio_60DBP+LI3	70,8
PBI_PAleatorio_85FI+LI3	18,9
PBI_Precto_0,7TEI+LI3	20,9
LI3	20,4



Para las membranas de poro recto y para la membrana de poro aleatorio preparada por el método de fase inversa, se obtienen valores similares de energía de activación al líquido iónico puro. El hecho de que la  $E_a$  sea similar al LI3 quiere decir que el soporte no participa en la conducción, a diferencia de lo que ocurre con el ácido fosfórico. Por otro lado, la conectividad de los poros generados con DBP dificulta el transporte protónico lo que se refleja en una energía de activación tres veces mayor al del resto de las membranas (ver Fig. 227).

Por último, se realizaron experimentos de estabilidad de la conductividad con el tiempo (más de 150 h) a 150 °C de temperatura con las membranas de poro recto preparadas por la técnica de track-etching. En la Fig. 228 se compara la durabilidad de las mismas con la presentada por PAleatorio\_85FI. En esta membrana se observa un descenso de la conductividad en un 64 % del valor inicial durante las primeras 20 horas del experimento. Sin embargo, cuando el líquido iónico es confinado en PBI de poro recto, las propiedades de durabilidad son excelentes. La conductividad permanece constante con el tiempo, por ejemplo, para la membrana PBI\_PRecto\_0,7TEI alrededor de  $0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

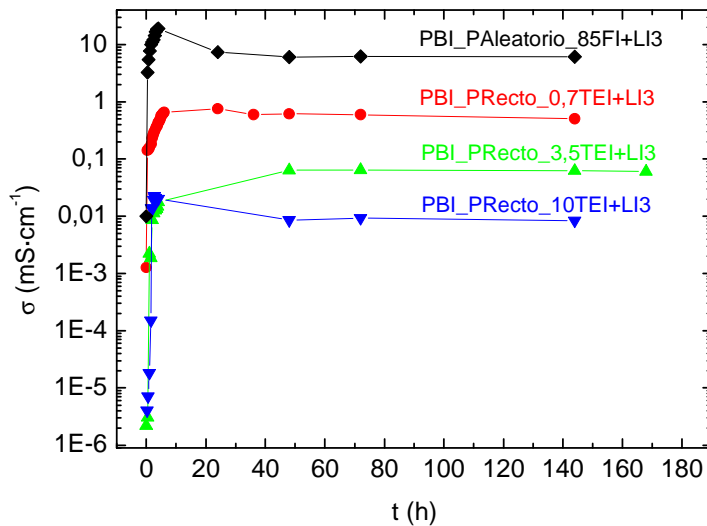


Fig. 228: Durabilidad de la conductividad a 150 °C para las membranas de poro recto con LI3 y la membrana de poro aleatorio de del 85 % de porosidad

### 6.3. Membranas con mezclas de $\text{H}_3\text{PO}_4$ -LI3 como conductor

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al encapsular el líquido iónico en dos membranas porosas que ya han sido previamente dopadas con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Estas pruebas se han llevado a cabo con las membranas PBI\_PAleatorio\_85FI y PBI\_PRecto\_0,7TEI. Aunque el porcentaje de porosidad no es comparable en ambas membranas, son los representantes de los dos métodos de soportes porosos de mayor potencial para su aplicación en PEM de alta temperatura.

El procedimiento de preparación de estos composites ha sido el resultado de la combinación del proceso de dopado con ácido fosfórico y de filtrado de líquido iónico. En concreto, el procedimiento consta de las siguientes etapas: (i) dopado en ácido fosfórico 11 M durante 24 h a 80 °C y agitación; (ii) secado a vacío y 80 °C para evacuar el agua; (iii) filtrado a vacío y 170 °C del líquido iónico; (iv) mojado de la membrana en líquido iónico fresco y v) limpieza superficial con acetona para eliminar el exceso de líquido iónico.

El objetivo de la preparación de estas membranas dopadas y cargadas de líquido iónico en el interior de sus poros, es que tanto la matriz porosa (dopada con ácido fosfórico) como los poros (llenos de líquido iónico), es decir, todo el volumen de la membrana sea activo al transporte protónico, mejorando sus propiedades como membrana electrolítica (ver Fig. 229).

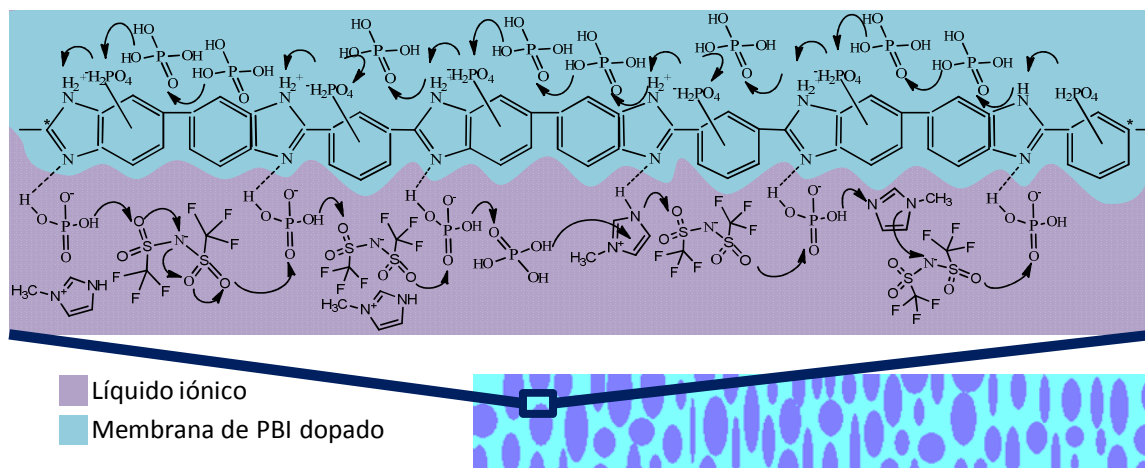


Fig. 229: Esquema de la disposición de los líquidos conductores en la estructura de la membrana y posibles mecanismos de conducción

Los caminos de conducción que surgen de la mezcla del líquido iónico con el ácido fosfórico son varios: (i) interacciones ácido fosfórico-PBI; (ii) interacciones/intercambios líquido iónico-ácido fosfórico; (iii) ácido fosfórico libre en los poros; (iv) líquido iónico libre en los poros. En la Fig. 229 se pueden ver algunos de los mecanismos de conducción que pueden ocurrir en la membrana cuando es dopada con ácido fosfórico y contiene líquido iónico encapsulado.

Tabla 57: Composición estimada por TGA de los líquidos conductores y agua para cada membrana

Muestra	% wt Encapsulado (referido al PBI)		
	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	LI3
PBI_Paleatorio_85FI_H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	13,3	31,3	-
PBI_PRecto_0,7_H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	19,04	40,44	-
PBI_Paleatorio_85FI_LI3	-	-	89,8
PBI_PRecto_0,7_LI3	-	-	27,05
PBI_Paleatorio_85FI_H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +LI3	0,21	4,7	29,1
PBI_PRecto_0,7_H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +LI3	2,58	17,39	25,41

En la Tabla 57 se muestran los valores estimados por TGA, tanto de las membranas dopadas con ácido fosfórico y con LI3 encapsulado, como de la membrana que contiene ambos líquidos conductores. Se puede observar que la membrana con poros rectos y dopada capta más cantidad de ácido debido a que la reactividad del polímero cambia debido al bombardeo iónico. Además, el volumen de PBI presente en esta membrana es mayor que en la de poros aleatorios por la gran diferencia de porosidad. En las membranas que sólo tienen líquido iónico en los poros, se observa una gran diferencia en la cantidad de líquido encapsulado, entre la membrana con poros rectos y la membrana con poros aleatorios, siendo esta última la que presenta el valor más elevado. Este hecho se atribuye principalmente a la diferencia de porosidad, aunque en ambas membranas el líquido se encuentra en exceso respecto a la cantidad estimada que llenaría todos los poros. Cuando las membranas tienen en su estructura ambos líquidos

conductores, se observa que la membrana de poro recto es capaz de captar más cantidad de ácido fosfórico debido al cambio en la reactividad de la membrana. Además para la membrana con poro aleatorio se observa un brusco descenso en la captura de líquido iónico en presencia del fosfórico debido a que los poros ya están ocupados por el ácido o a que la estructura colapsa durante el procedimiento de dopado cerrando algunos poros. De modo que, la encapsulación de líquido iónico es similar en ambas membranas a pesar de la diferencia de porosidad.

Las curvas de conductividad de cada una de las membranas comentadas en este apartado se muestran en la Fig. 230. Para ambas disposiciones de poro y estructuras porosas se observa el mismo patrón de comportamiento, siendo siempre los valores de conductividad superiores en las membranas de poro aleatorio que en las de poro recto. Las membranas dopadas con ácido fosfórico presentan los valores más elevados de conductividad, ya que el ácido activa la matriz polimérica y algo se queda albergado en el interior de los poros que también contribuye a la conductividad protónica. Los valores más bajos los muestran las membranas con sólo líquido iónico encapsulado, debido a que sólo los poros llenos de líquido contribuyen a la conductividad. Por último, las membranas dopadas y con LI3 encapsulado presentan dos tendencias diferentes en función del rango de temperatura. En la zona de baja temperatura menor a 120 °C, la energía de activación es similar para el poro recto y el poro aleatorio. A partir de los 150 °C, la conductividad casi ha alcanzando los valores de la membrana dopada.

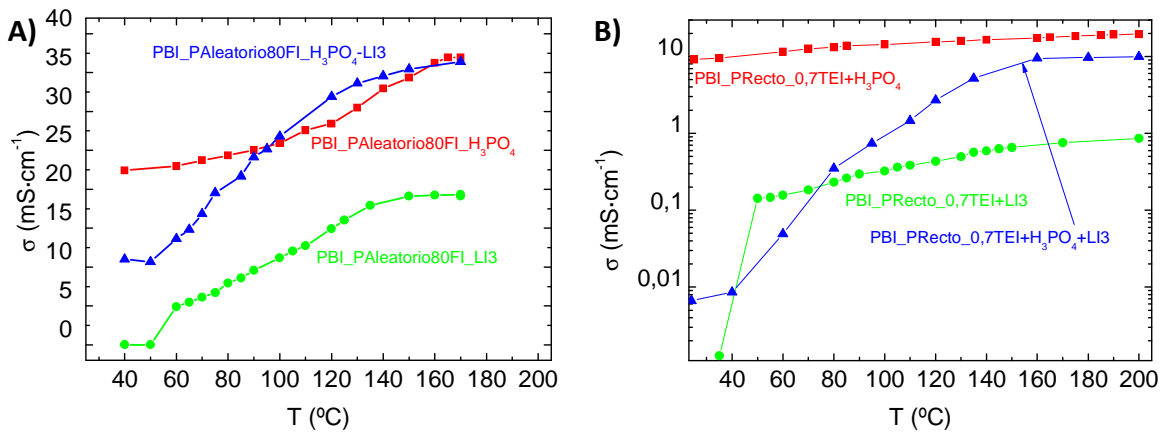


Fig. 230: Conductividad de los tres composites ( $H_3PO_4$ , LI3 y  $H_3PO_4+LI3$ ) preparados a partir de: A) PBI\_PAleatorio\_85FI; B) PBI\_PRecto\_0,7TEI

Tabla 58: Valores de energía de activación a alta y baja temperatura de alguna de las membranas porosas

Muestra	Ea ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	
	Baja T	Alta T
PBI_PAleatorio_85FI_ $H_3PO_4$	6,6	10,8
PBI_PAleatorio_85FI_LI3	24,4	4,7
PBI_PAleatorio_85FI_ $H_3PO_4+LI3$	21,2	6,4
PBI_PRecto_0,7TEI_ $H_3PO_4$	5,9	4,8
PBI_PRecto_0,7TEI_LI3	20,9	16,5
PBI_PRecto_0,7TEI_ $H_3PO_4+LI3$	74,9	4,9

Con el fin de ver de forma más clara el efecto del tipo de poro con cada uno de los conductores presentados, se han calculado las energías de activación de algunas de las muestras presentadas a lo largo del capítulo, las cuales se muestran en la Tabla 58. Se observa que tanto para la membrana con poro recto como para la membrana con poro aleatorio, a bajas temperaturas, los sistemas más favorables para la conducción son los que están dopados con ácido fosfórico, puesto que los valores de energía de activación son los más bajos. Por el contrario, a alta temperatura, se observan diferencias en cuanto a que tipo de conductor es mejor según el tipo de poro. Para la membrana con poro aleatorio, parece que el sistema más favorable es que tiene líquido iónico encapsulado, debido a que la conectividad entre los poros es buena, existe continuidad en el camino que recorre el protón. Sin embargo, para la membrana que contiene poros rectos, parece que el sistema más adecuado es cuando está dopada con ácido o en el sistema dual de conductores, ya que las energías de activación en este caso son casi idénticas.

## 6.4. Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se pueden obtener las siguientes conclusiones acerca de las propiedades de las membranas porosas dopadas con ácido fosfórico:

- La tendencia de la curva de conductividad muestra la misma directriz con la porosidad que con la carga de conductor.
- Las membranas porosas dopadas con ácido muestran valores de conductividad muy superiores a los encontrados para las membranas densas y otros resultados vistos en bibliografía.
- Los valores más altos de captura de fosfórico no se corresponden necesariamente con los mayores valores de conductividad. Este hecho se puede relacionar con que a mayores valores de conductividad es más probable que el ácido fosfórico se pierda de la membrana. Es importante remarcar que se ha obtenido como óptimo de carga en un 3 % wt para el set de porosidad del 30 %.
- El efecto de la carga inorgánica en la ganancia de ácido fosfórico no parece ser demasiado clara. Por ejemplo, la membrana porosa e híbrida del 60 % con DBP es claramente mejor que la membrana porosa pura ( $120,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  vs  $89 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Por otro lado, para el set del 75 % de porosidad con DBP, el efecto es justo el opuesto aunque menos notable ( $133,3$  vs  $142,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).
- En un rango bajo de porosidad, el porógeno DBP es más efectivo en conductividad medida a través del plano. Por el contrario, la conectividad de los poros en membranas con TPP como porógeno con una porosidad del 60 y 75 % ofrecen mejores resultados de conductividad. De hecho, para este set de membranas se obtienen menores valores de captura de ácido fosfórico que para las membranas con DBP como porógeno. Pero las propiedades mecánicas de las membranas con TPP no son demasiado buenas para ser integradas dentro de una pila de combustible.

- La mejor estructura de poro aleatorio es la generada por el método de fase inversa, según los datos de energía de activación, ya que es la que mejor conectividad presenta entre sus poros a lo largo del espesor de la membrana y además el tamaño de los poros es lo suficientemente pequeño como para evitar la eliminación del ácido.
- La conductividad de las membranas de poro recto son inferiores a las de poro aleatorio pero superior a la densa.
- Para las muestras porosificadas por la técnica de “track etching”, al aumentar la porosidad, aumenta la conductividad debido al incremento del nivel de dopado.
- La membrana preparada mediante “microtransfer moulding” presenta un mejor comportamiento en términos de conductividad y durabilidad debido al ácido libre que presenta en la superficie de los poros que hace más rápido el transporte protónico.

Teniendo en cuenta los resultados de las membranas porosas impregnadas con LI, se pueden obtener las siguientes conclusiones acerca de sus propiedades:

- Se ha optimizado el método de encapsulación de LI en membranas inorgánicas de poros recto obteniendo valores de conductividad de hasta  $70 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  debido única y exclusivamente al LI3 basado en el catión imidazol.
- La membrana preparada mediante fase inversa es la que presenta un comportamiento más adecuado en cuanto a conductividad debido de nuevo a la conectividad y continuidad de sus poros y al exceso de LI presente en su superficie. También vale la pena comentar la buena estabilidad térmica que presentan.
- En cuanto a las membranas con poro recto, la conductividad intrínseca junto con la energía de activación demuestra que la menor porosidad (0,7 %) ofrece los resultados más optimistas.

Prestando atención a los resultados de las membranas porosas dopadas con ácido e impregnadas con LI, se puede obtener la siguiente conclusión acerca de sus propiedades:

- Se observan comportamientos diferentes en cuanto a las membranas con poro aleatorio y con poro recto. Las membranas de poro aleatorio dan mejores prestaciones de conducción cuando están dopadas o cuando existe la mezcla entre LI y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  debido a la combinación de los mecanismos de conducción y a la necesidad del dopado de la fase polimérica para una correcta conducción protónica. Sin embargo, las membranas con poros rectos ofrecen mejor conductividad cuando están dopadas, seguramente por la baja porosidad.

# Capítulo 7:

## GENERACIÓN DE

### MICROSISTEMAS POLIMÉRICOS

#### 7.1. INTRODUCCIÓN

#### 7.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL Y FORMACIÓN DE CAPAS ZEOLÍTICAS SOBRE SOPORTES POLIMÉRICOS

##### 7.2.1. Introducción

###### 7.2.1.1. Soportes poliméricos

###### 7.2.1.2. Técnicas de preparación de capas zeolíticas en soportes poliméricos

##### 7.2.2. Experimentos llevados a cabo con el PBI

###### 7.2.2.1. Enlace a través de la amina

###### 7.2.2.2. Enlace por amida

###### 7.2.2.3. Enlace hidroxilamina

##### 7.2.3. Experimentos llevados a cabo con la SU8

###### 7.2.3.1. Modificación superficial de la SU8

###### 7.2.3.2. Anclajes entre la superficie de la SU8 y las zeolitas/zeotipos

##### 7.2.4. Conclusiones sobre la modificación superficial y formación de capas zeolíticas en polímeros

#### 7.3. MICROSISTEMAS POLIMÉRICOS

##### 7.3.1. MEA catalítica integrada en PBI

###### 7.3.1.1. Propuestas de preparación de MEA catalítica integrada

###### 7.3.1.2. Análisis de la actividad hacia la reducción de oxígeno en semicelda

###### 7.3.1.3. Conclusiones sobre la MEA integrada

##### 7.3.2. Microrreactor polimérico para la combustión de COVs

###### 7.3.2.1. Introducción

###### 7.3.2.2. Descripción de la planta de combustión de COVs

###### 7.3.2.3. Ensayos de actividad catalítica en lecho fijo

###### 7.3.2.4. Reacciones en micromonolito

###### 7.3.2.5. Propuesta de microrreactor polimérico

###### 7.3.2.6. Conclusiones de la preparación del microrreactor polimérico



## 7. Generación de microsistemas poliméricos

### 7.1. Introducción

En este capítulo se van a abordar diferentes puntos para la generación de nuevos microsistemas poliméricos basados en PBI y SU8. A lo largo de la tesis el polímero de mayor peso ha sido el PBI para su uso como membrana en pilas de combustible de alta temperatura. Dando continuidad a esta línea se propuso la preparación de una MEA integrada basada en las membranas de PBI y en las zeolitas activadas que pueden actuar como electrocatalizadores. Durante el manejo y procesabilidad del mismo nos dimos cuenta que el PBI puede ser utilizado en otras aplicaciones más allá de electrolito, por sus excelentes propiedades térmicas y por la reproducibilidad en la fabricación de tanto membranas densas como porosas. Dentro de la línea de microrreactores que existe en el grupo de investigación, se vió la necesidad del uso de un material de soporte polimérico para evitar la fragilidad de los microrreactores de Si usados hasta ahora. Entre la combinación de las buenas propiedades térmicas del PBI y la posibilidad de fabricar membranas con poros rectos, se propuso el PBI como potencial sustituto de los soportes de silicio.

Por otro lado, a lo largo de la tesis, surgió la resina SU8 como máster para poder fabricar membranas de PBI de poro recto mediante la técnica de microtransfer moulding mostrada en el capítulo 4 de esta tesis. Esta resina que es usada ampliamente en microfabricación y combinada con nuestra experiencia en la funcionalización superficial de zeolitas, se pensó en modificar la superficie de la SU8 para aplicaciones biológicas y para la creación de chips fluidodinámicos que tuviesen zeolitas en superficie, por ejemplo, para crear una trampa de agua o un microrreactor.

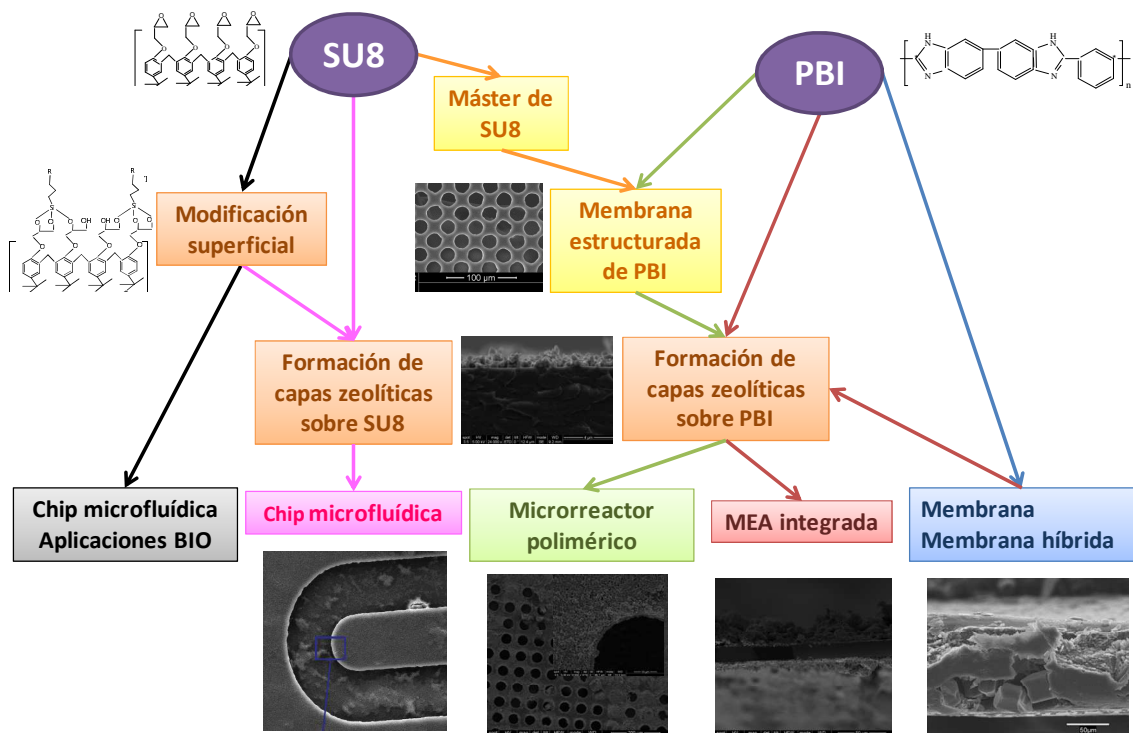


Fig. 231: Esquema de las interrelaciones entre el PBI y la SU8 y sus aplicaciones



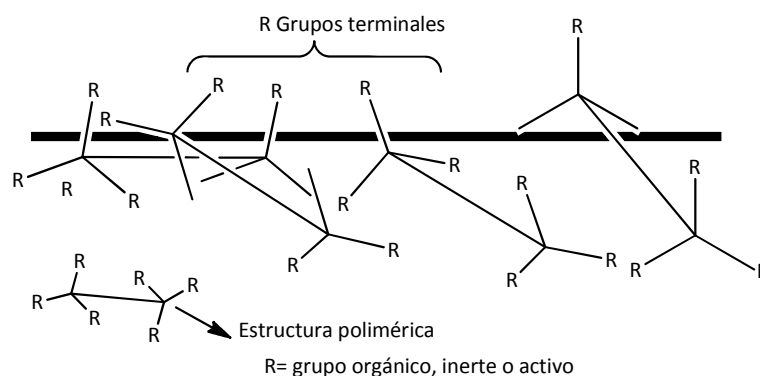
La Fig. 231 muestra las interrelaciones entre los polímeros utilizados en esta tesis y sus posibles aplicaciones. Se puede observar que para la mayoría de las aplicaciones propuestas se requiere de una etapa previa de generación de capas zeolíticas y/o modificación superficial de las membranas poliméricas, por ello en este capítulo se va a dedicar una sección para abordar este tema. Y a continuación se exponen dos posibles aplicaciones que son la MEA integrada y el microrreactor polimérico.

## 7.2. Modificación superficial y formación de capas zeolíticas sobre soportes poliméricos

### 7.2.1. Introducción

La energía superficial de los materiales poliméricos determina sus propiedades de adhesión como sustrato, lo cual puede afectar a sus propiedades mecánicas y a la propia función del material [316].

Para la formación de una buena capa zeolítica sobre una matriz polimérica, es necesario conocer las propiedades "bulk" y superficiales de los materiales poliméricos. El conocimiento de la química de los grupos terminales es decisivo para entender las posibilidades de unión entre las zeolitas/zeotipos y la superficie polimérica. Los grupos terminales [428] existentes en la superficie polimérica son en nuestro caso los que interactúan con la superficie de las zeolitas/zeotipos que queremos anclar. En concreto, los grupos funcionales son los mismos que forman parte de la estructura polimérica [429]. Estos grupos pueden ser inertes, lo que significa que no se pueden formar interacciones con otros grupos en la superficie de forma espontánea (como los grupos  $-CH_3$ ), o pueden ser activos, es decir, pueden reaccionar de forma espontánea con otros grupos superficiales (como los grupos  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-C=C-$ , etc.) en ciertas condiciones. Los grupos terminales también se llaman: grupos superficiales, grupos libres de la superficie o grupos funcionales.



**Fig. 232: Esquema de la superficie del polímero**

A pesar de las teorías fundamentales que explican la migración de los grupos funcionales para minimizar la pérdida configuracional de entropía [430-432], se ha demostrado teórica y experimentalmente que las diferencias de la energía superficial entre los grupos terminales y las unidades repetitivas de las cadenas poliméricas presentan un sistema termodinámico. Jalbert et al. [429], utiliza la diferencia de los valores entre las energías de la superficie y las unidades de repetición, en una red de modelado auto-consistente y la simulación de Monte Carlo para predecir la ubicación de los grupos terminales. Esta aproximación predice de forma satisfactoria

los perfiles de concentración de los grupos terminales que conducen a una energía superficial, menor, igual, o superior a la que presentan las unidades repetitivas. De forma similar, en polímeros como poliuretano o polietilenglicol (PEG), Chen et al. [433] mostró que los grupos terminales hidrofóbicos se concentran de forma preferencial en la interfase mientras que los grupos hidrofílicos terminales permanecen en la masa polimérica. Affrossman et al. [434] presentó los resultados para estireno, que tiene uno o ambos grupos terminales con grupos perfluorados. Este muestra una migración superficial preferencial debido a la baja energía de estos grupos que salen de la masa polimérica donde se encuentran en menor concentración.

Para determinar la naturaleza de los grupos funcionales en la superficie del polímero, se podrían aplicar varias técnicas de caracterización: espectroscopía de infrarrojo (FTIR), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM), ángulo de contacto con agua, potencial Z, etc. A partir de este conocimiento preliminar se puede plantear una lista de posibles interacciones que se pueden establecer entre la superficie conocida del polímero y la zeolita, en sus diversas funcionalizaciones superficiales para generar la capa zeolítica.

Entre las posibles interacciones entre el polímero y la zeolita/zeotipo se pueden dar interacciones débiles de tipo fuerzas de Van der Waals o fuerzas electrostáticas ( $0,4-15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); sin embargo, para esta aplicación se buscan interacciones más fuertes como puentes de hidrógeno ( $5-30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), cuya energía de enlace es comparable con los enlaces covalentes más débiles, enlace covalente ( $150-400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) o enlace iónico ( $\approx 3000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [435].

Las interacciones fuertes entre polímero y zeolita/zeotipo que se proponen en este trabajo son del tipo enlace covalente. Debido a este enfoque, se podrían formar monocapas autoportadas [436] (self-assembled monolayer, SAMs). Existen muchas posibilidades de enlace covalente entre el polímero y la zeolita/zeotipo convenientemente funcionalizada (según la sección 2.2.3), debido a todas las reacciones que se pueden plantear en química orgánica.

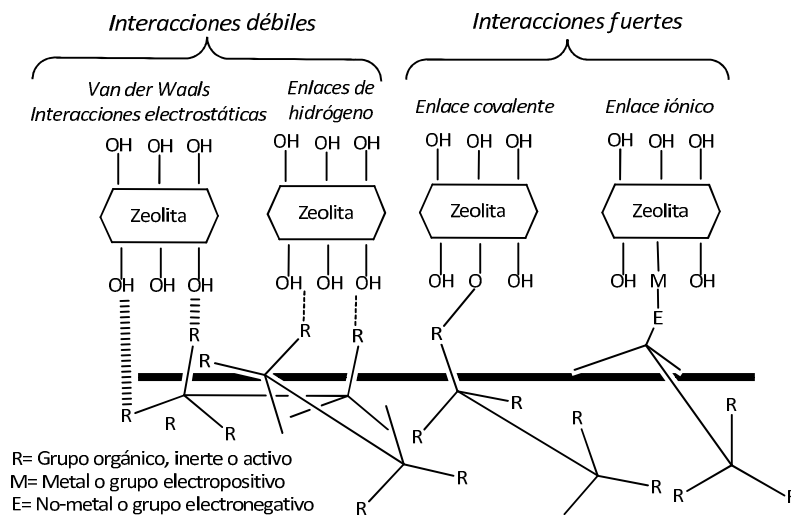


Fig. 233: Tipo de interacciones posibles entre zeolitas y superficies poliméricas

La técnica de SAMs se aplica, no sólo para enlazar zeolitas a polímeros, sino también a otros materiales como metales, óxidos, cerámicas y vídrios. Tradicionalmente, las superficies inorgánicas se han usado como soportes para SAMs. En estos últimos años, la técnica de SAM

está siendo muy utilizada en superficies de polímeros orgánicos [437-443]; en particular en situaciones donde la aplicación requiera la deformación del soporte como es el caso de las membranas intercambiadoras de protones para pilas de combustible que demanda cierto grado de flexibilidad mecánica.

### **7.2.1.1. Soportes poliméricos**

---

Se han sembrado soportes de SU8 y de PBI, cuyas propiedades se muestran en el capítulo 3 de esta tesis para diversos fines.

El PBI ha sido usado a lo largo de esta tesis como membrana electrolítica para PEMFC [56]. Con la siembra de capas poliméricas en sus dos caras se persigue la preparación de una MEA integrada en la que la capa zeolítica pueda ejercer dos funciones: reducción del cross over de los reactantes y como soporte del catalizador de Pt.

La SU8 fue originalmente desarrollada como una fotoresina para la industria de la microelectrónica [444], para suministrar mayor resolución en la fabricación de máscaras de dispositivos semiconductores. Ahora, principalmente se usa en el diseño de chips de microfluidica y parte de sistemas electromecánicos (MEMs). Este material ha sido elegido por sus posibilidades de microfabricación de estructuras porosas ordenadas en 2D; a pesar de sus pobres propiedades de conducción. Recientemente se han reportado [445] estructuras con altas relaciones de aspecto ( $> 8$ ) en estructuras formadas por pilares de 25  $\mu\text{m}$  de altura. Esto supone un gran avance debido a que estos valores conseguidos están muy cerca de los límites de microfabricación con la tecnología litográfica con UV.

### **7.2.1.2. Técnicas de preparación de capas zeolíticas en soportes poliméricos**

---

Las principales técnicas de preparación de capas zeolíticas sobre diferentes soportes se pueden clasificar en físicas o químicas atendiendo al tipo de interacción entre el soporte polimérico y la capa zeolítica. Algunos de estos métodos son la síntesis hidrotermal, "rubbing", "dip coating", "spin coating" o enlace covalente, las cuales se describen a continuación.

#### **7.2.1.2.1. Síntesis hidrotermal**

---

La síntesis hidrotermal es un método químico que consiste en introducir el soporte que se desea cubrir, en el reactor/autoclave junto con el gel de síntesis precursor de la zeolita y llevar el sistema a condiciones (T, P, t) de crecimiento. El soporte puede estar ya sembrado con semillas de la propia zeolita para dirigir el crecimiento en fase heterogénea a través de la nucleación ya iniciada (ex-situ), o puede estar el soporte limpio de modo que la nucleación y crecimiento coexistan (in-situ).

Esta técnica requiere de temperaturas de síntesis de 90-220  $^{\circ}\text{C}$  y altos valores de pH (11-13) que pueden provocar degradación o cambio estructural del polímero y tiempos de síntesis elevados (de horas a días).

La síntesis hidrotermal in-situ fue llevada a cabo sobre soportes como el PBI y la SU8 sin éxito. Los geles utilizados para el crecimiento fueron los que se han presentado en la síntesis de ETS-10 y de Na-MOR del apartado 2.1.1 de esta tesis. Una posible explicación se encuentra en

que el pH de los geles utilizados es básico y rompe los enlaces de la siembra previa que se ha realizado sobre el soporte, perdiendo los puntos de nucleación iniciales que se habían colocado.

#### 7.2.1.2.2. Rubbing

La técnica de rubbing consiste en frotar cristales secos de zeolita sobre un soporte para generar cargas electrostáticas que provoquen la adhesión de los cristales. Para que esta técnica se lleve a cabo con éxito el soporte tiene que ser duro y rugoso, por lo que en el caso de soportes poliméricos no tiene demasiado sentido.

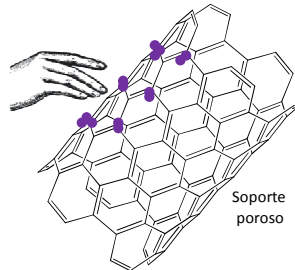


Fig. 234: Esquema de la siembra mediante la técnica de rubbing

#### 7.2.1.2.3. Dip coating

Con este método se consigue depositar cristales discretos en multicapa, para ello se prepara una dispersión coloidal estable de cristales discretos de zeolita al 4% en peso y una distribución de tamaño monomodal de la zeolita que se desea depositar. Dependiendo de la zeolita que se vaya a depositar y del soporte, se ajustarán los valores de pH teniendo en cuenta los puntos isoeléctricos para mejorar la adherencia. Para la propia deposición, se ha preparado un montaje experimental similar al que se presenta en la Fig. 235. Una bomba peristáltica bombea a razón de  $1,83 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , vaciando un depósito de agua en el que se encuentra la dispersión de cristales. Inicialmente el soporte a cubrir se encuentra inmerso y suspendido en el interior de la dispersión, pero conforme el tiempo avanza el soporte, que se encuentra fijo, se expone al ambiente del laboratorio a una velocidad lineal (inversamente proporcional al diámetro del vaso) de  $0,2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

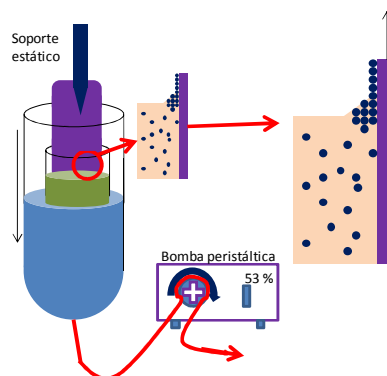


Fig. 235: Esquema del sistema experimental de la técnica de dip-coating

Al sembrar ETS-10 por Dip-Coating sobre los soprtres de PBI y SU8, se obtiene una capa pobre. En el caso del PBI se debe a que las membranas no son rígidas y al aplicar este método tienden a doblarse por lo que la siembra no puede ser buena. Para la SU8, su hidrofobicidad

superficial hace que el mojado con la suspensión zeolítica no sea buena y pocos cristales pueden ser adheridos.

#### 7.2.1.2.4. Spin coating

En este proceso se utiliza un “spin-coater” capaz de hacer girar soportes planos a altas velocidades angulares (dependiendo del tamaño del soporte hasta 10.000 rpm).

El primer paso consiste en la preparación de la suspensión de cristales a depositar. El tamaño de los cristales se puede ampliar hasta llegar a poder depositar cristales mayores de 2-3 micras. El siguiente paso consiste en depositar una cantidad adecuada de suspensión de cristales sobre el soporte colocado en el “spin-coater”. Se suele colocar en el centro de la muestra y cubriendo las 2/3 partes de la superficie total. Seguidamente se comienza a girar a una velocidad de 500 rpm durante 10 s, con el objeto de repartir la suspensión por el soporte y retirar los excesos, y por último se gira a 2.000 rpm para terminar de repartir homogéneamente la muestra y eliminar el disolvente de la suspensión (El programa puede variar en función de la concentración y/o disolvente). Con ello se puede obtener una capa de cristales homogénea. En esta técnica, el disolvente utilizado para la preparación de la suspensión ha sido etanol anhidro, como ocurre para la mayoría de los casos, por su alta velocidad de evaporación.

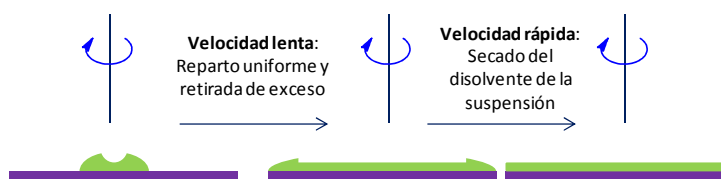


Fig. 236: Esquema del proceso de spin-coating

La siembra por “spin-coating” sobre los dos soportes estudiados fue buena, aunque hay espacios intercristalinos considerablemente grandes, por lo que tampoco se continuó con este método de siembra.

#### 7.2.1.2.5. Enlace covalente y modificación de la superficie del polímero

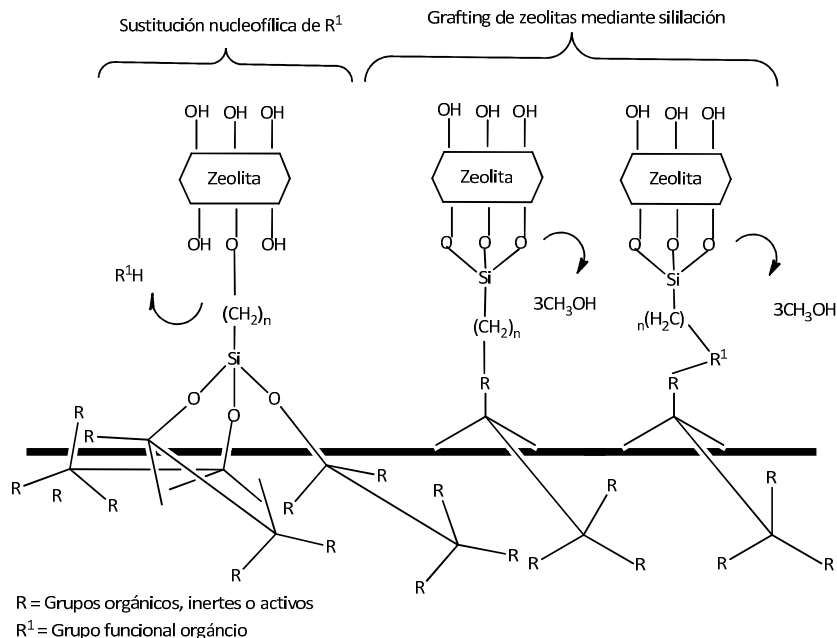
El enlace covalente genera una interacción química con el soporte a través de una reacción entre los grupos terminales del soporte polimérico y la superficie de la zeolita. Está técnica no ha sido explorada para soportes como el PBI y la SU8 por lo que nos motiva a estudiarla en profundidad. Para ello, se han realizado modificaciones en la superficie polimérica de modo que se abre un amplio espectro de posibilidades de reacciones orgánicas que se pueden emplear.

La modificación de la superficie de un polímero para generar una superficie más activa es necesaria incluso cuando ya existen grupos funcionales reactivos en la misma.

Para modificar la superficie polimérica es necesario tener en cuenta varios aspectos como: (i) la exposición superficial de los grupos funcionales; (ii) la energía superficial que puede modificar la orientación de los grupos de la superficie; y (iii) la presencia de impurezas en la superficie que podría mejorar o cerrar el acceso a los grupos funcionales.



La Fig. 238 muestra la sililación de la superficie del polímero. Existen dos posibilidades de unir covalentemente las zeolitas: por sustitución nucleofílica del grupo  $R^1$  del polímero silanizado por el grupo oxi de la zeolita sin silanizar, o por adición/sustitución del grupo libre  $R^1$  del organosilano anclado en la zeolita al polímero sin silanizar.



**Fig. 238: Enlace covalente entre las zeolitas y la superficie polimérica modificada por sililación**

De las modificaciones químicas sobre polímeros, vale la pena mencionar la técnica de oxidación, debido a que es un método simple, bien estudiado y fácil de realizar. La oxidación permite la transformación inactiva de los grupos orgánicos carboxilos e hidroxilos, usando grupos oxidantes fuertes como el peróxido de hidrógeno (peroxidación), cromatos y sales de dicromatos, sales de permanganato, oxígeno, ozono (ozonólisis), y flourina. Estos grupos oxidados amplían las posibles reacciones que se pueden dar con las zeolitas/zeotipos funcionalizados.

Los polímeros estudiados tienen sitios activos en los grupos terminales. De este modo, no será necesario el uso de la modificación de la superficie en algún caso, sin embargo, las técnicas de oxidación y sililación han sido aplicadas en este trabajo para mejorar la reactividad de la superficie polimérica de la SU8.

Los objetivos de este apartado van a ser el análisis y la caracterización de los soportes poliméricos modificados, la evaluación de la posibilidades de siembra de cristales submicrométricos de zeolitas a través de las estrategias físicas y químicas, la caracterización mediante SEM de los polímeros sembrados y la determinación de la mejor capa para cada uno de los soportes estudiados en función de la homogeneidad y el grado de recubrimiento.

### 7.2.2. Experimentos llevados a cabo con el PBI

De la estructura del PBI, el grupo más activo es el  $-NH-$  del anillo imidazol. Por ello, las reacciones orgánicas para la generación de enlace covalente con la superficie de PBI sin modificación previa se basan en la química de las aminas secundarias de los grupos ( $-NH-$ ) imidazol; es decir, reacciones de sustitución nucleofílica y las reacciones de adición. Las

siguientes líneas muestran las vías propuestas y los resultados obtenidos del anclaje entre los zeotipos funcionalizados y la superficie del PBI sin modificar.

Los resultados obtenidos sobre la formación de capas de zeotipos en membranas de PBI han sido mayoritariamente analizados mediante microscopía electrónica de barrido.

### 7.2.2.1. Enlace a través de la amina

El enlace amino se establece por medio de la reacción de aminas secundarias del PBI (-NH-) y el cloro (Cl-R) que forma parte del organosilano de la zeolita de acuerdo a la reacción de sustitución nucleofílica de halogenuros de alquilo. Las condiciones de reacción se muestran en la Fig. 239.

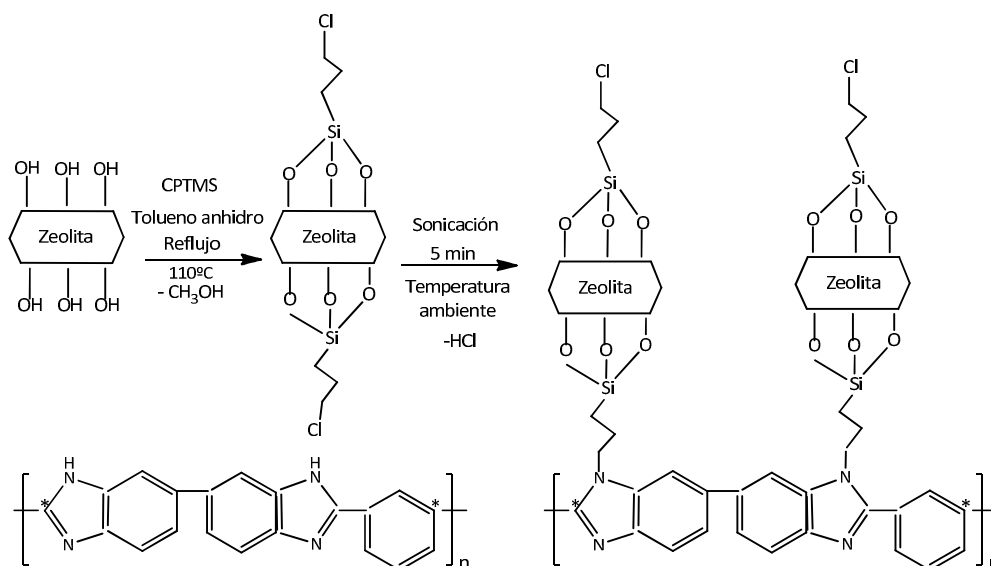


Fig. 239: Enlace covalente de tipo amina entre la superficie del PBI y la zeolita funcionalizada con cloro

La Fig. 240 muestra las Imágenes SEM de la capa generada mediante el enlace covalente entre ETS-10-Cl y PBI, donde se puede observar una cubrimiento homogéneo de cristales sobre el PBI, si bien el empaquetamiento deja espacios intercristalinos debido a la propia geometría de los cristales.

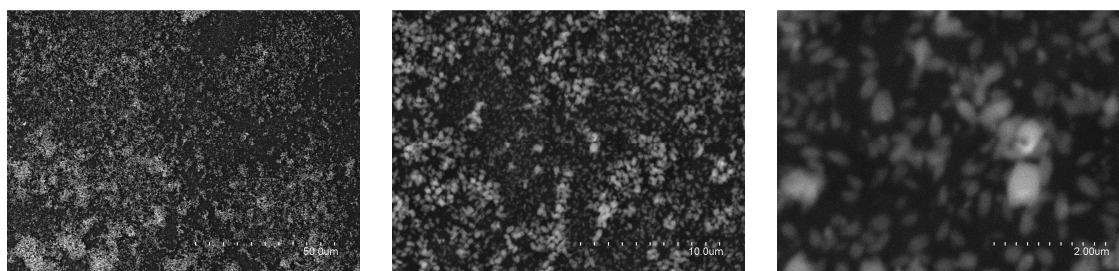


Fig. 240: Imágenes SEM de la capa generada mediante el enlace covalente entre ETS-10-Cl y PBI

### 7.2.2.2. Enlace por amida

El grupo amida se forma por la reacción entre la amina secundaria de la superficie del PBI y los grupos carboxílicos (-COOH) de la superficie del zeotipo funcionalizada según la reacción de adición nucleofílica del grupo acilo. Las condiciones de reacción se pueden observar en la Fig. 241.



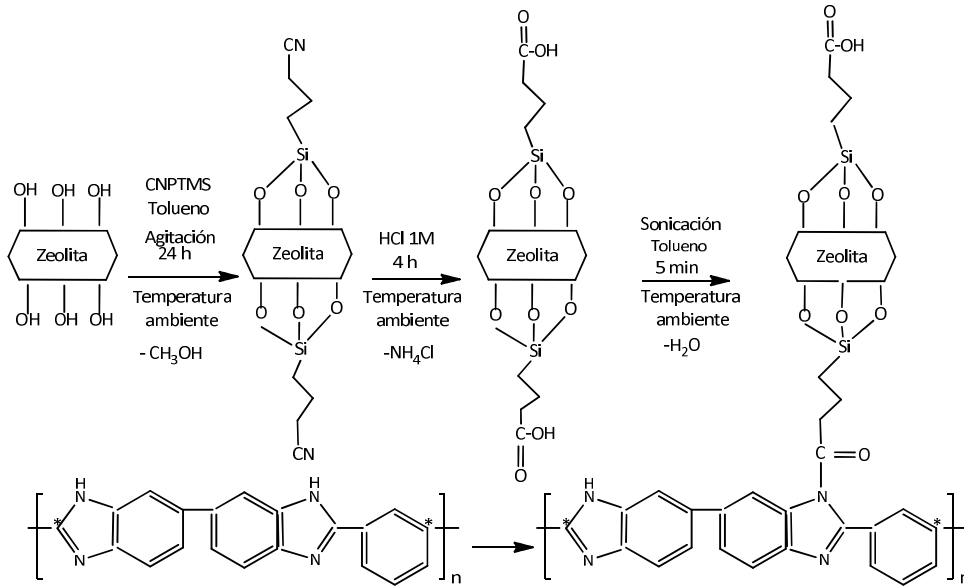


Fig. 241: Enlace covalente de tipo amida entre la superficie el PBI y la zeolita funcionalizada con grupos carboxilo

La capa generada mediante el enlace covalente entre ETS-10-COOH y PBI, se muestra en la Fig. 242. Se observa un aceptable grado de cubrimiento, pero este no es homogéneo.

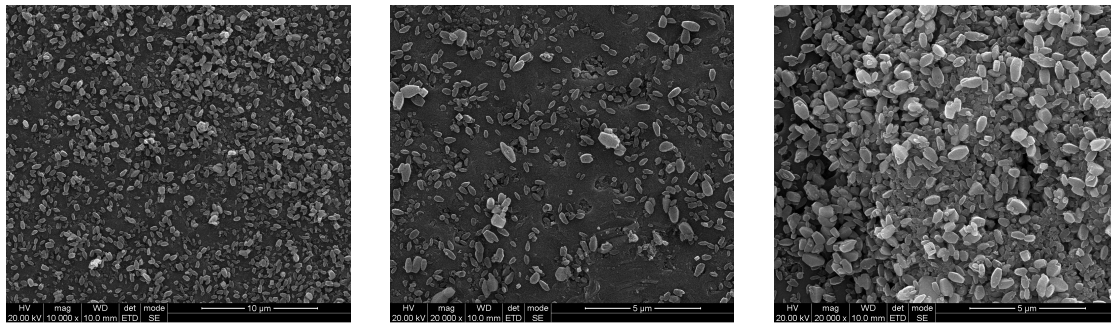


Fig. 242: Imágenes SEM de la capa generada mediante el enlace covalente entre ETS-10-COOH y PBI

### 7.2.2.3. Enlace hidroxíamina

El mecanismo de reacción entre los grupos epoxi y los grupos aminos (Fig. 243) consiste en el ataque del par de electrones del nitrógeno del grupo amino al carbono del grupo epoxi más próximo al oxígeno, dándole su carga negativa y generando una carga positiva en el nitrógeno. El par de electrones extra que consigue el oxígeno forma un enlace de hidrógeno transformando el grupo amino en amonio para obtener al final un grupo alcohol y un grupo amino.

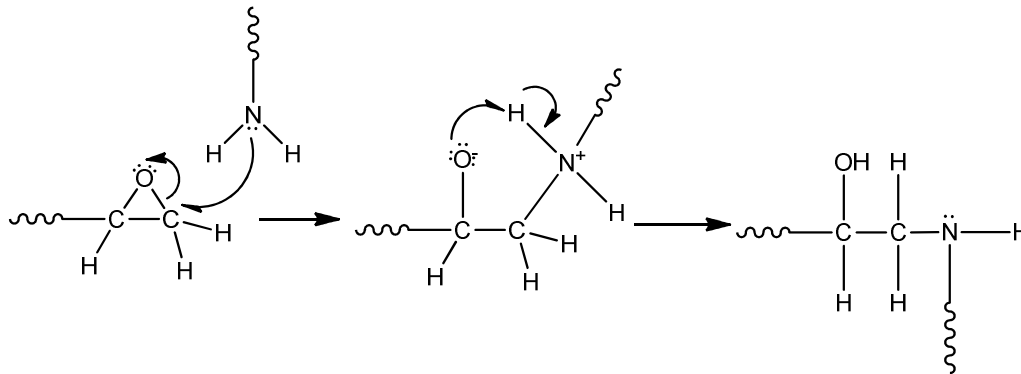


Fig. 243: Adición nucleofílica del grupo amino al epoxi

El enlace hidroxi amina se forma por la reacción de las aminas secundarias de la superficie del PBI (-NH-) con los grupos epoxi de la superficie de la zeolita funcionalizada de acuerdo a la reacción de adición nucleofílica. Las condiciones de reacción se pueden observar en la Fig. 244.

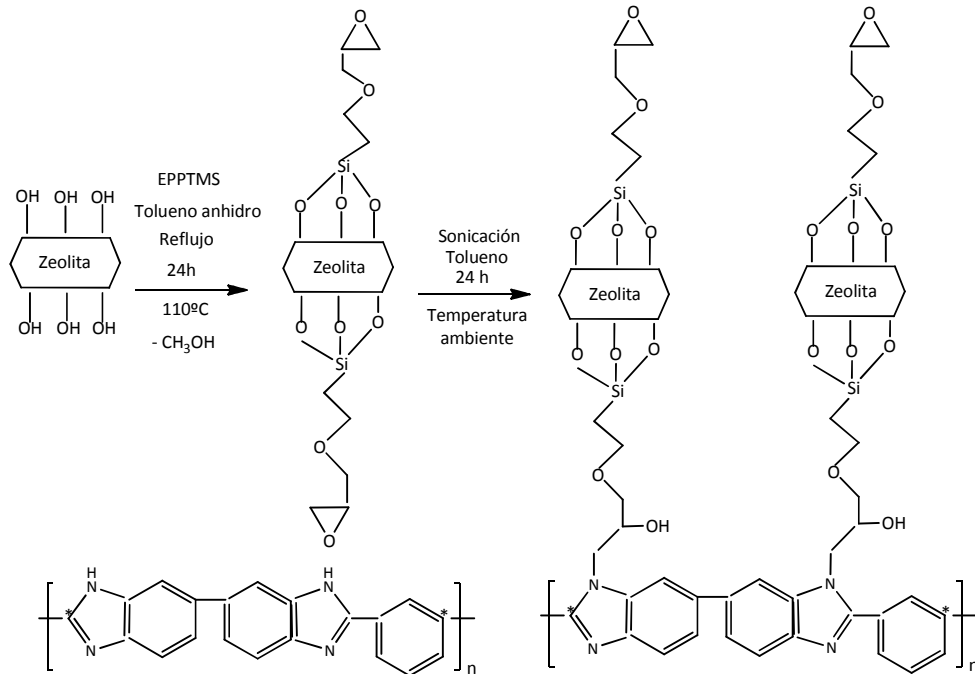


Fig. 244: Enlace covalente hidroxi amina entre la superficie del PBI y la zeolita funcionalizada con grupos epoxi

Se muestran las imágenes del enlace covalente llevado a cabo con ETS-10-epoxi sobre el PBI en la Fig. 245. De los experimentos realizados con PBI sin modificar, esta ruta es la que ha permitido mayor grado de cubrimiento homogéneo.

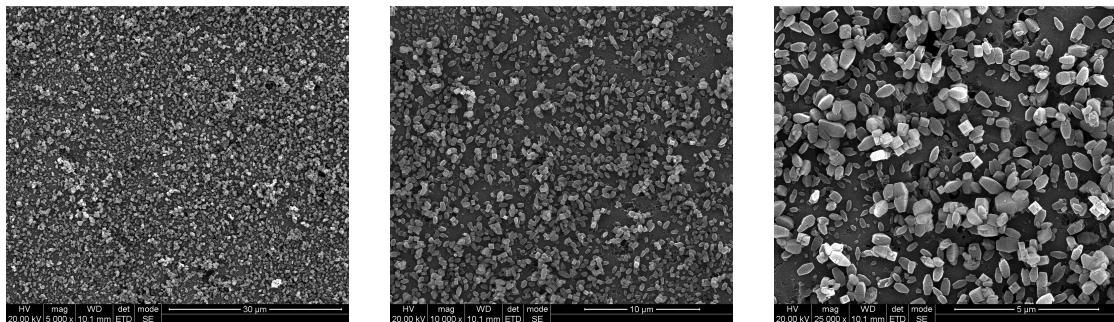


Fig. 245: Imágenes SEM de la capa generada mediante el enlace covalente entre ETS-10-epoxi y PBI

Hay que destacar la posibilidad de cerrar los espacios intercristalinos mediante sucesivos enlaces covalentes, ya sea con ETS-10-NH<sub>2</sub>, que podría reaccionar con los grupos epoxi libres de los cristales ya sembrados, o con ETS-10-epoxi, para reaccionar con los grupos amino libres, bloqueando todos los huecos entre los cristales (Fig. 246).

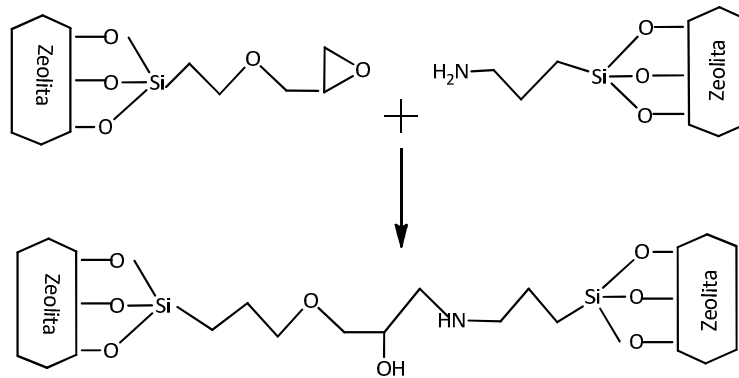


Fig. 246: Esquema de enlaces sucesivos entre zeolitas funcionalizadas con grupos epoxi y amino

## 7.2.3. Experimentos llevados a cabo con la SU8

### 7.2.3.1. Modificación superficial de la SU8

Después del curado del polímero de SU8, los grupos terminales epoxi se concentran en la superficie. Por ello, las posibilidades de modificación del polímero se basan en la química de los grupos epoxi. La modificación química de la resina de SU8 se lleva a cabo para ampliar las posibilidades de anclaje entre las zeolitas y su superficie, o para otras aplicaciones como el anclaje de proteínas que promuevan crecimiento celular. La química de los grupos epoxi envuelve la oxidación parcial [367, 447] con nitrato amónico de cerio  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (CAN), la oxidación total [368] con agentes oxidantes fuertes, la sililación [368], y la aminación que se describen a continuación.

#### 7.2.3.1.1. Oxidación de la superficie de la SU8

La oxidación de los grupos epoxi en la superficie del polímero puede ser parcial o total dependiendo del agente oxidante que se utilice. Por medio de una solución sulfocrómica el polímero se oxida totalmente y con CAN  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  se oxida parcialmente. La presencia de  $-\text{OH}$  en la superficie del polímero permite reacciones de sustitución nucleofílica con halogenuros de alquilo y la sililación de la superficie para abrir el abanico de posibilidades de enlace.

Las reacciones de oxidación se representan en las Fig. 247 y Fig. 248.

- **Oxidación parcial**

La oxidación parcial de los grupos epoxi de la superficie de la SU8 para dar grupos hidroxilo se lleva a cabo a través de nitrato amónico de cerio en una sola etapa.

La oxidación parcial se lleva a cabo del siguiente modo: se prepara una disolución de CAN al 13 % wt en ácido acético al 4 % wt y el resto de agua destilada. La membrana se sumerge en la disolución durante 30 minutos. Se lava la membrana con abundante agua y se seca a 100 °C en la estufa.

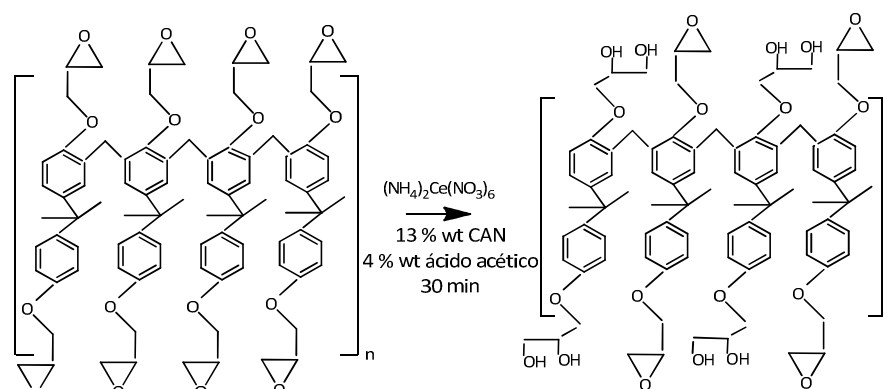


Fig. 247: Oxidación parcial de superficie de la SU8

- **Oxidación total**

La oxidación total de los grupos epoxi se lleva a cabo mediante agente oxidantes fuertes en medio ácido (dicromato de potasio en ácido sulfúrico o disolución sulfocrómica). En una sola etapa, los grupos epoxi presentes en la superficie se abren y generan grupos hidroxilo con los que posteriormente hacer enlace covalente.

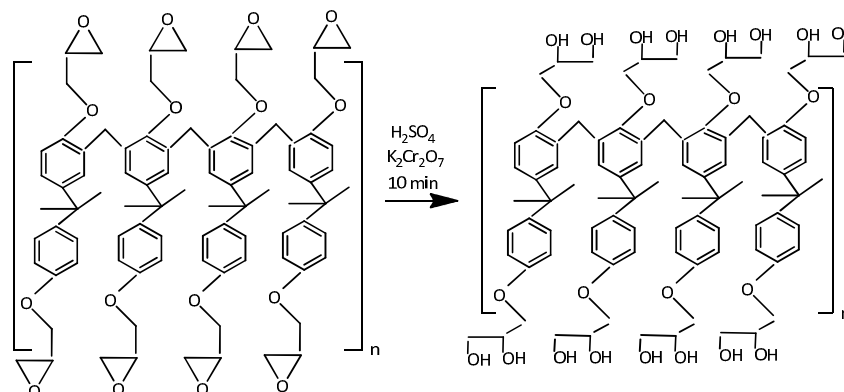


Fig. 248: Oxidación total de la superficie de la SU8

Para llevar a cabo la oxidación total de la membrana de SU8, esta se introduce en una disolución sulfocrómica durante 10 minutos. Se lava con abundante agua y se seca a 100 °C en la estufa.

Para preparar 100 ml de disolución sulfocrómica se vierten en un vaso 6 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y 20 ml de agua y se agita hasta disolución completa aplicando si es necesario calor. Se enfría la disolución hasta temperatura ambiente y se añaden poco a poco y con agitación 80 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

- **Caracterización de la oxidación superficial de la SU8**

El proceso de oxidación de la superficie consiste en la generación de grupos  $-\text{OH}$  mediante la apertura del anillo epoxi. Se llevaron a cabo varios experimentos en los que se modificó el tiempo de reacción (30, 60 y 120 minutos para el método con CAN, y 10, 20 y 30 minutos para el método con sulfocrómica), y observar la influencia en al grado de apertura. Los espectros obtenidos mediante FTIR se muestran en la Fig. 249. Se observa como la banda donde aparecen los grupos  $-\text{OH}$  (en torno a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ) aumenta con el tiempo de reacción, para ambos métodos, tanto el de oxidación parcial, como el de oxidación total.

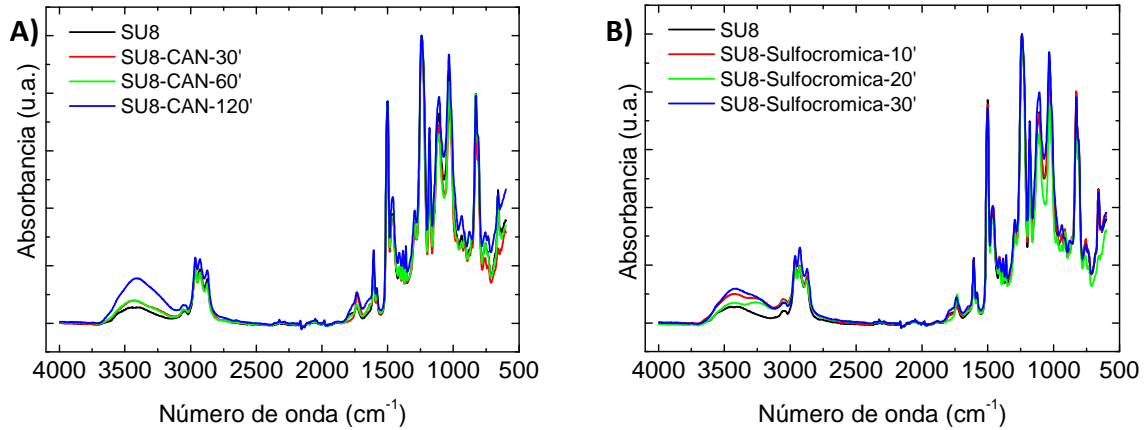


Fig. 249: Espectros de FTIR de las oxidaciones sobre la SU8: A) Oxidación parcial con CAN, y B) Oxidación total con sulfocrómica

Para corroborar que la química superficial de la SU8 se ha visto modificada por los procesos de oxidación se midió el ángulo de contacto de las membranas (ver Fig. 251). Se puede observar que en la SU8 oxidada con CAN, el ángulo de entrada no se ve casi modificado con respecto al blanco de SU8, que se mantiene en  $90^\circ$ . Pero el ángulo de salida ha sufrido un descenso de  $40^\circ$  a  $25^\circ$ , debido al tratamiento de oxidación, que ha hecho un poco más hidrofílico el material. Por otro lado, para las muestras oxidadas mediante la disolución sulfocrómica se observa que tanto el ángulo de entrada como de salida es más bajo respecto al blanco,  $70^\circ$  y  $20^\circ$ , respectivamente. Esto pone de manifiesto que el tratamiento de oxidación con la disolución sulfocrómica es más eficaz y además requiere menos tiempo.

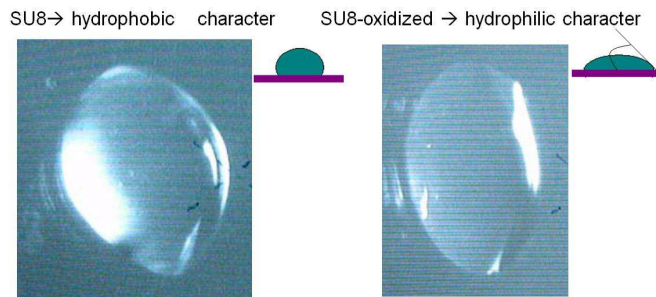


Fig. 250: Imágenes del ángulo de contacto entre agua-SU8 (izquierda) y agua-SU8-oxidada (derecha)

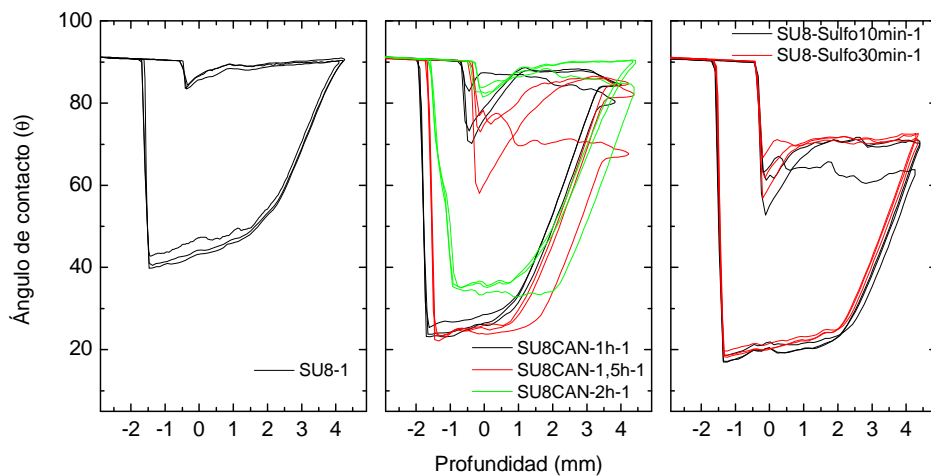


Fig. 251: Ángulo de contacto de las muestras de SU8 y SU8 oxidadas

7.2.3.1.2. Oxidación de la superficie de la SU8 y funcionalización con organosilanos

Después de la oxidación de la superficie del polímero SU8, existe la posibilidad de anclar diferentes grupos funcionales a través de la organosilación química.

Los grupos carboxílicos son un compuesto interesante por su afinidad con los grupos amino de ciertas proteínas y de las zeolitas/zeotipos funcionalizados también para su anclaje superficial. Esta modificación superficial envuelve tres etapas: (i) la oxidación total de los grupos epoxi para generar grupos hidroxilo, (ii) el proceso de filming mostrado en la sección 2.2.3.3 de esta tesis para unir primeramente un organosilano basado en grupos ciano y (iii) la oxidación de los grupos ciano a través de una disolución ácida para generar grupos carboxílicos. Las condiciones de reacción se muestran en la Fig. 252.

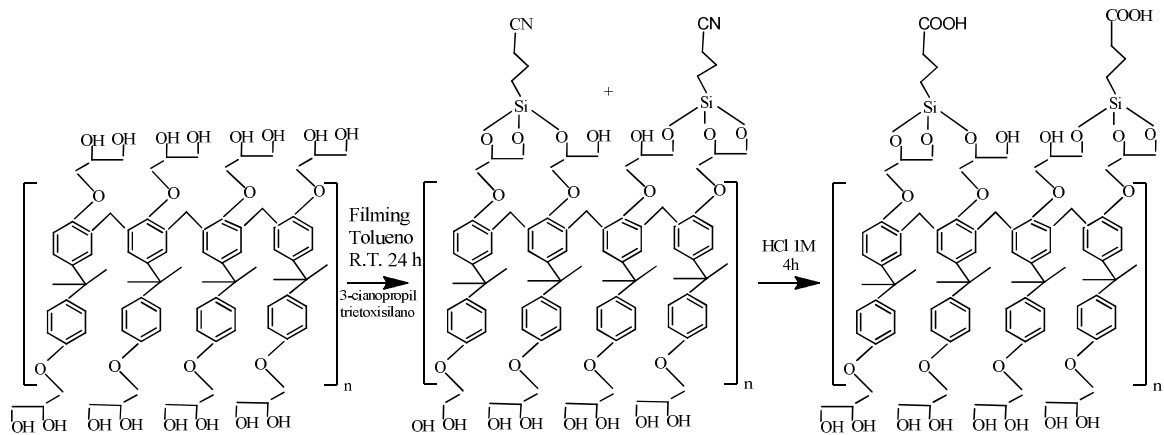


Fig. 252: Organosilación de la superficie de la SU8

Por otro lado, también es interesante la organosilación con grupos amino y grupos cloro que permiten el anclaje de zeolitas con diferentes funcionalizaciones. La organosilación de la superficie de la SU8 con estos grupos se lleva a cabo según se muestra en la Fig. 253.

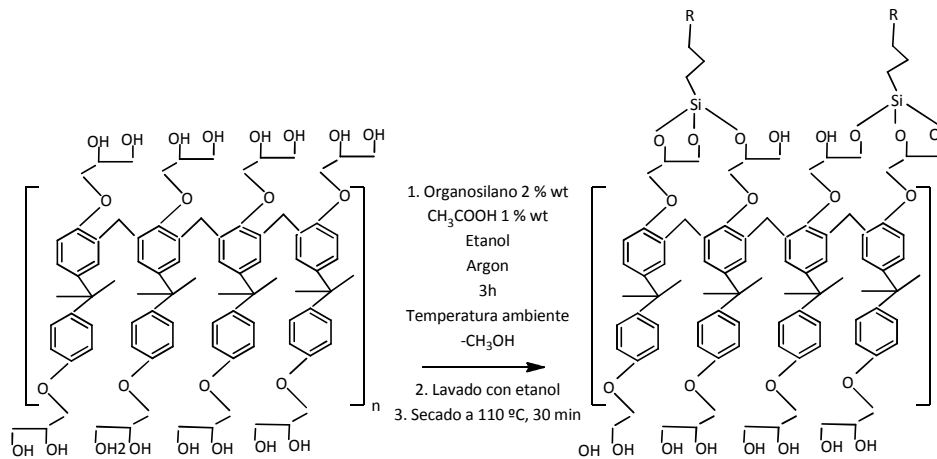


Fig. 253: Organosilación de la superficie de la SU8 con el organosilano, donde R: -NH<sub>2</sub>, -Cl

• Caracterización de la organosilación de la superficie de la SU8

La Fig. 254 muestra el espectro de infrarrojo de la SU8 funcionalizada con grupos ciano y con grupos ácido carboxílico. Las bandas características del grupo -CN se pueden observar en 2.246 and 1.076 cm<sup>-1</sup> en el espectro de la SU8 modificada con grupos ciano. En 3.450 and 900 cm<sup>-1</sup> se pueden ver los picos típicos de los grupos ácido carboxílico. Pero, la banda de 2.246 cm<sup>-1</sup>

indica que todavía existen grupos ciano que no han sido oxidados. Por ello, en los siguientes experimentos de alargará el tiempo de oxidación para conseguir transformar todos los grupos ciano. Por otro lado, es posible apreciar como la banda de los grupos epoxi disminuye después de la modificación.

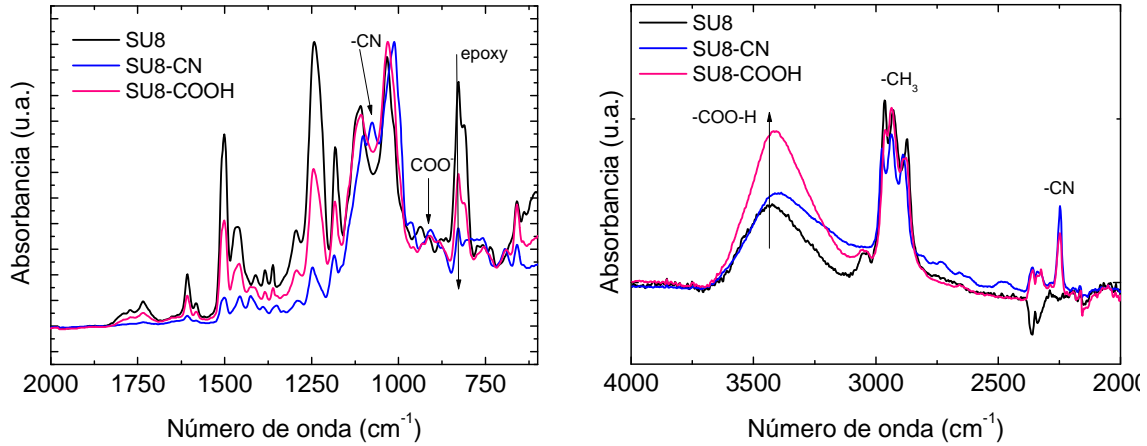


Fig. 254: Espectros de FTIR de SU8 con grupos ciano y con grupos ácido carboxílico

La Fig. 255 muestra el espectro de infrarrojo de la SU8 funcionalizada con grupos cloro, donde se pueden ver las dos bandas características del enlace C-Cl en torno 1.030 y 700 cm⁻¹.

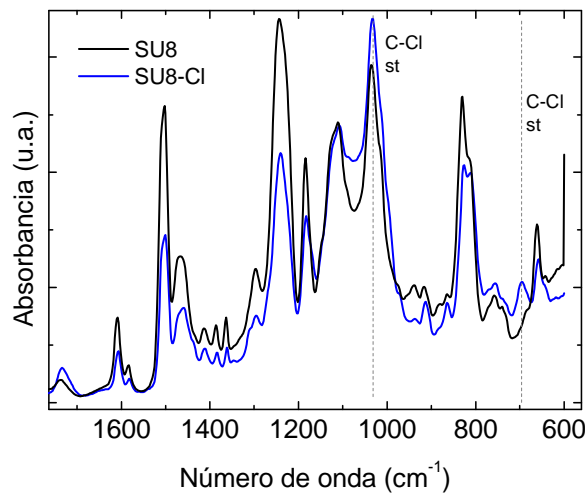


Fig. 255: Espectro de FTIR de SU8 funcionalizada con grupos cloro

### 7.2.3.1.3. Aminación de la superficie de la SU8

Los grupos aminos son interesantes para la generación de enlaces entre la SU8 y algún tipo de proteínas que favorecen el crecimiento celular, como las polilisina o el colágeno. Por otro lado los grupos amino en la superficie polimérica amplía el abanico de posibilidades de anclaje del mismo modo que en la superficie del PBI.

Se ha propuesto un procedimiento basado en la etilendiamina en dos tipos de disolventes (agua y toueno) para aminar la SU8, el cual se describe en la Fig. 256.

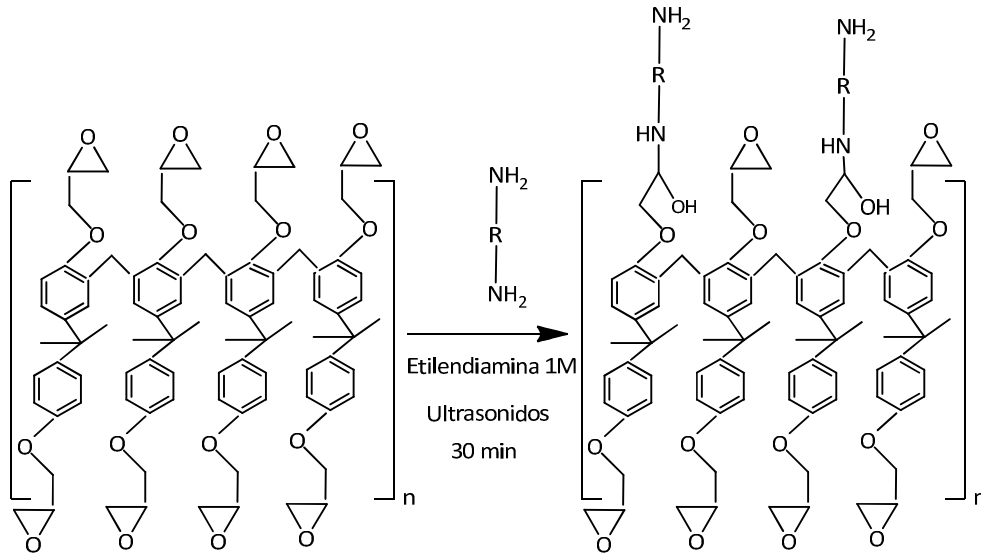


Fig. 256: Aminación de la superficie de la SU8

- **Caracterización de la aminación superficial de la SU8**

Por otro lado, la Fig. 257 muestra el espectro de la SU8 y la SU8 aminada con etilendiamina en dos disolventes diferentes, agua y tolueno. En el caso del tolueno, el espectro no se ha visto modificado en ninguna de sus bandas por lo que la superficie de la SU8 no ha sufrido ningún cambio. Sin embargo, en el caso del uso de tolueno, se observa como aumenta la banda de los grupos amino en  $1.500$ ,  $1.600$  y  $3.500\text{ cm}^{-1}$ , así como la banda de los grupos  $-\text{CH}_3$ , lo cual indica que la superficie ha sido aminada.

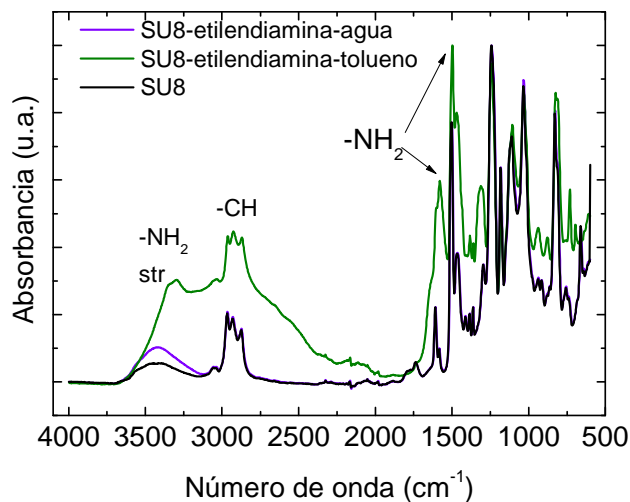


Fig. 257: Espectros de FTIR de la SU8 aminada

#### 7.2.3.1.4. Silanización de la superficie de la SU8

Los organosilanos con dos tipos de grupos funcionales pueden atacar a los grupos epoxi por adición nucleofílica como se muestra en la Fig. 258 generando el enlace hidroxilamina. En una etapa más allá, las zeolitas sin funcionalizar podrían ser ancladas en su superficie por sustitución nucleofílica.



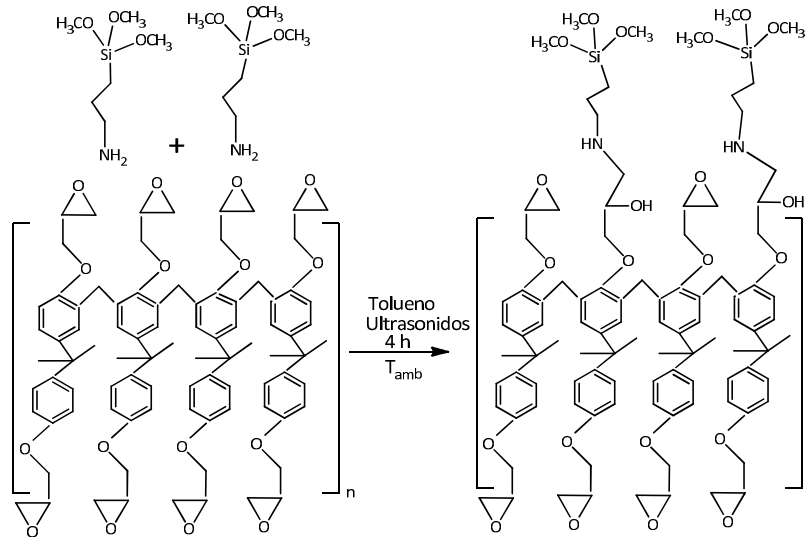


Fig. 258: Sililación de la superficie de la SU8

- **Caracterización de la sililación superficial de la SU8**

La Fig. 259 presenta el espectro de la SU8 y de la SU8 silanizada, en la que se observa como la banda triple, en torno a  $2.800-3.000\text{ cm}^{-1}$ , de los grupos  $-\text{CH}_3$  generados, aumenta con respecto a la referencia.

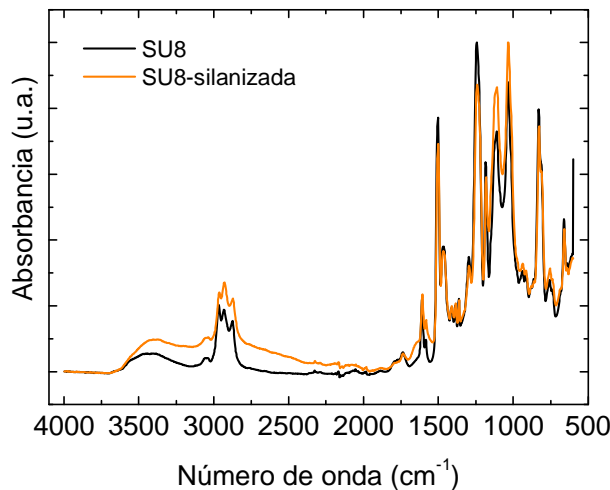


Fig. 259: Espectros de FTIR de SU8 silanizada

### 7.2.3.2. Anclajes entre la superficie de la SU8 y las zeolitas/zeotipos

#### 7.2.3.2.1. Preparación de capas zeolíticas por enlace covalente sobre la SU8 sin modificar

Para llevar a cabo la formación de una capa zeolítica sobre la superficie de la SU8 no existen publicaciones previas de las que podamos obtener información. Sin embargo, conociendo los grupos terminales del soporte se pueden plantear diferentes rutas de preparación. Los grupos epoxi de la superficie de la SU8 reaccionan preferentemente con las aminas primarias pero también se puede provocar la reacción con aminas secundarias y terciarias si se utiliza un medio ácido en etanol. De este tipo de reacciones se obtienen aminas secundarias o terciarias y la reacción que tiene lugar es una adición nucleofílica (Fig. 243).

Debido a esto, los grupos funcionales de la zeolita funcionalizada deberán ser grupos de la familia de los amino.

Las posibilidades que existen de hacer un enlace covalente entre la SU8 y la ETS-10 funcionalizada son las siguientes: (i) SU8 + ETS-10-NH<sub>2</sub> (amina primaria); (ii) SU8 + ETS-10-IPTES (imina); (iii) SU8 + ETS-10-IGPTES (imina); (iv) SU8 + ETS-10-LI4 (ion amonio). Las reacciones y las condiciones de reacción son las que se representan en las siguientes líneas.

- **Adición nucleofílica de aminas primarias**

Se prepara una suspensión formada por 50 mg de zeolita funcionalizada y 40 ml de etanol. La suspensión se introduce en el ultrasonidos durante 15 minutos para la homogeneización de la suspensión. La membrana se sujeta con una pinza y se introduce en la suspensión que está en el ultrasonidos de forma vertical, en la que permanece durante 30 minutos. La membrana se lava con etanol fresco y se deja en la estufa a 110 °C hasta su completo secado.

En la Fig. 260 se presenta el esquema de la reacción llevada a cabo.

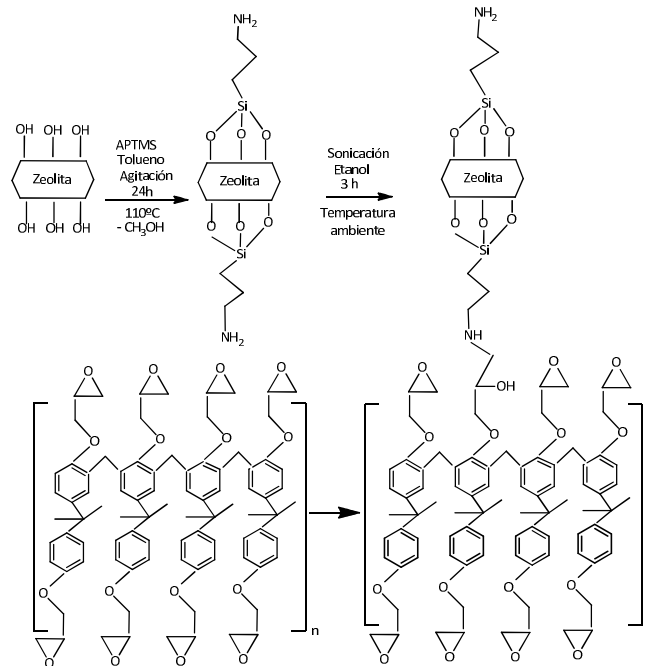


Fig. 260: Enlace covalente de tipo hidroxí aminaentre la superficie de la SU8 y la zeolita funcionalizada con aminas primarias

- **Adición nucleofílica de iminas**

En este caso se procede del mismo modo que en el apartado anterior, pero con zeolita funcionalizada con el grupo imidazol. En la Fig. 261 se presenta el esquema de la reacción llevada a cabo.

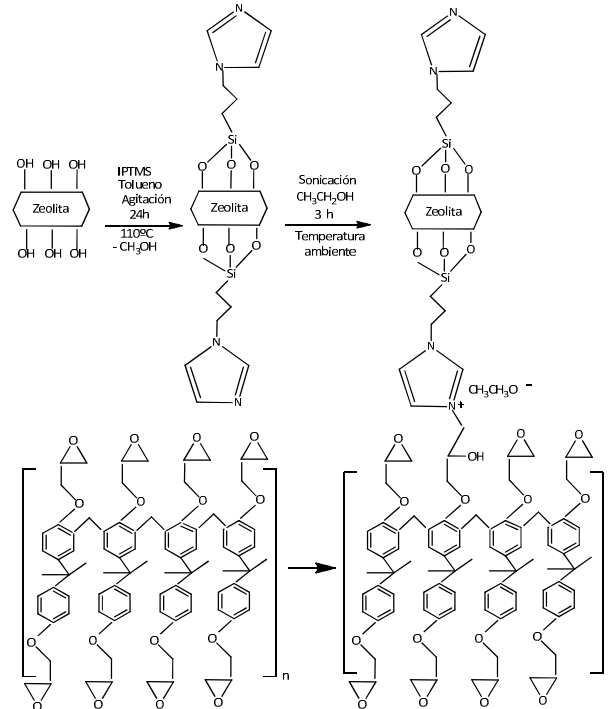


Fig. 261: Enlace covalente de tipo hidroxi imina entre la SU8 y la zeolita funcionalizada con grupos imidazol

- **Adición nucleofílica de alquil amonios**

Este enlace amina se establece entre el amonio terminal de la zeolita funcionalizada con un líquido iónico y la superficie de la SU8 según la reacción de adición nucleofílica de alquil amonios.

En este caso se procede del mismo modo que en el apartado anterior, pero con zeolita funcionalizada con el grupo amonio. En la Fig. 262 se presenta el esquema de la reacción llevada a cabo.

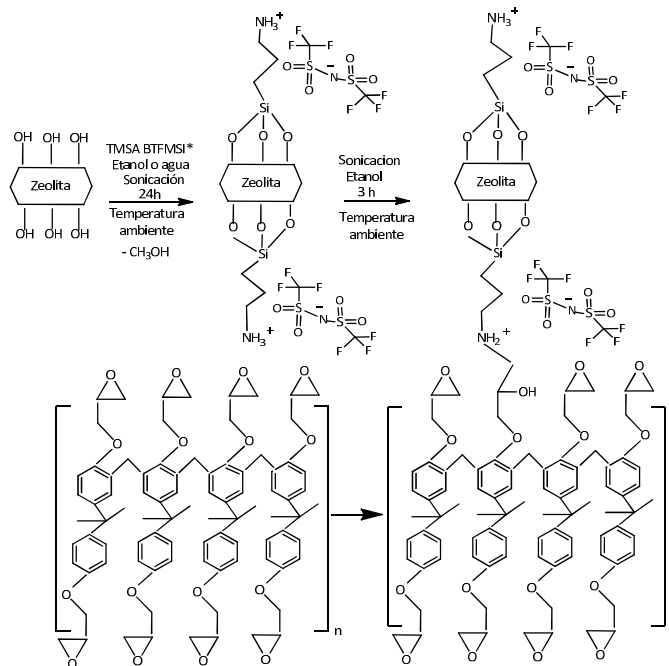


Fig. 262: Enlace covalente de tipo hidroxi amina entre la superficie del SU8 y la zeolita funcionalizada con grupos amonio.

7.2.3.2.2. Preparación a través de enlace covalente de capas zeolíticas sobre SU8 modificada

• **Acoplamiento de cristales por sustitución nucleofílica sobre SU8 organosilanizada**

Las reacciones que se pueden llevar cabo sobre la SU8 organosilanizada dependen del grupo funcional terminal presente en la superficie polimérica. Si el grupo funcional es un grupo amino, podrá reaccionar con zeolitas/zeotipos funcionalizados con grupos carboxílicos o grupos sulfónicos. Si el grupo terminal de la SU8 es un cloro podrá reaccionar con la zeolita fresca mediante la reacción de adición nucleofílica.

En función del organosilano y del tipo de enlace que se desee realizar se prepara una suspensión con 50 mg de zeolita (funcionalizada o no) en 40 ml de etanol. La suspensión se sonica durante 15 minutos. Se introduce la membrana de SU8 en la suspensión y se sonica durante 30 minutos. Se lava con etanol fresco y se seca en la estufa a 110 °C.

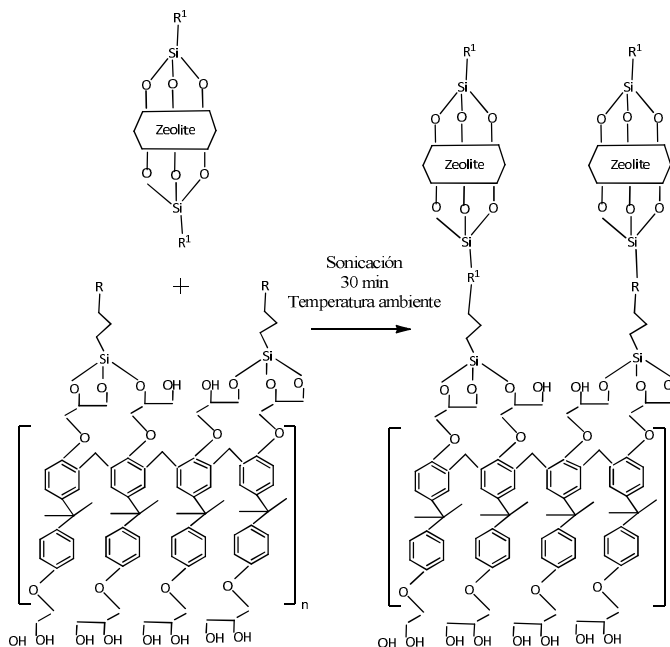


Fig. 263: Enlace covalente entre la SU8 silanizada y la zeolita funcionalizada

• **Acoplamiento de cristales por sustitución nucleofílica de haluros sobre SU8 oxidada**

El enlace éter se produce entre los grupos –OH de la superficie de SU8 oxidada con los grupos cloro de la superficie de la zeolita funcionalizada, de acuerdo a la reacción de adición nucleofílica de alquil haluros.

Se prepara una suspensión con 50 mg de zeolita funcionalizada y 40 ml de etanol y se sonica durante 15 minutos. Se introduce la membrana en posición vertical y se sonica durante 30 minutos. Se lava con etanol fresco y se seca en la estufa a 110 °C

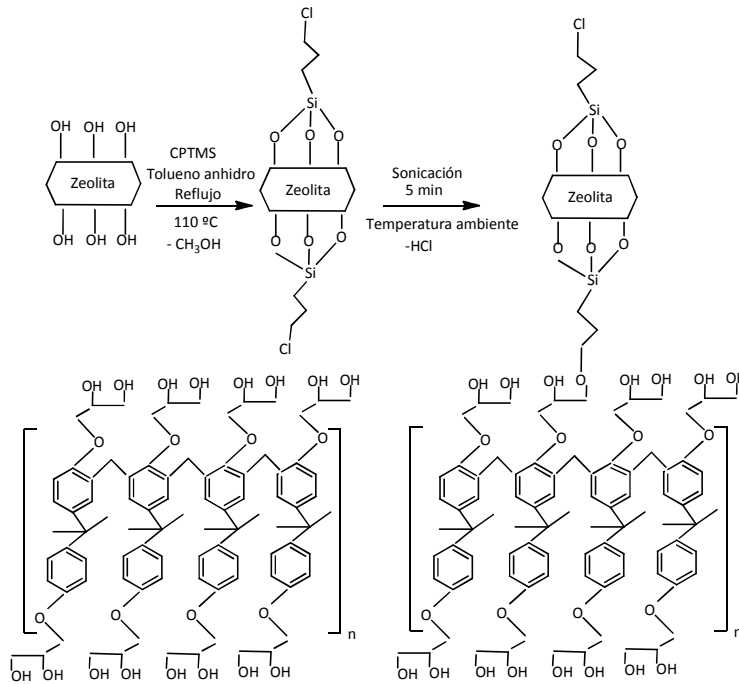


Fig. 264: Enlace covalente entre la superficie de SU8 y la zeolita funcionalizada con Cl

7.2.3.2.3. Resultados obtenidos de la formación de capas sobre la SU8

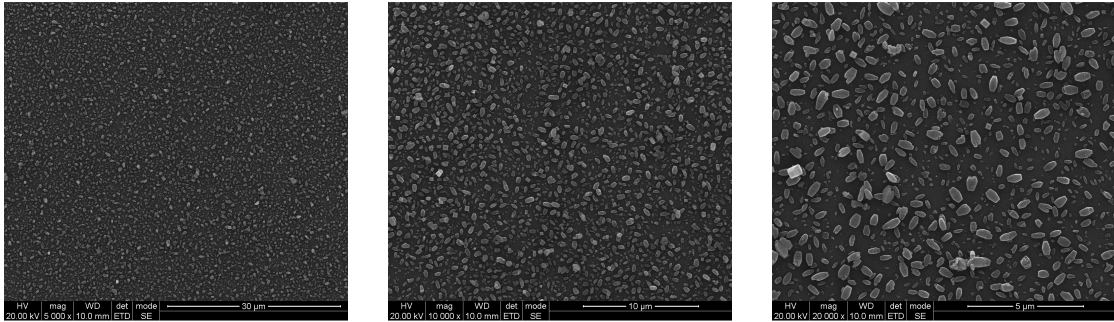
Después de ver las posibilidades para hacer una capa de ETS-10 sobre la SU8 se plantearon los experimentos representados en la Tabla 59.

Tabla 59: Resumen de los experimentos realizados sobre la SU8

Soporte	Tratamientos superficiales	Enlace covalente	Viabilidad
SU8 sin modificar	-	zeolita -NH <sub>2</sub>	X
	-	zeolita -IPTES	X
	-	zeolita -IGPTES	X
	-	zeolita -LI4	OK
SU8 modificada	-NH <sub>2</sub>	zeolita -COOH	OK
	-	zeolita -SO <sub>3</sub> H	X
	-Cl	zeolita	X
	Oxidación	-	zeolita -Cl
	-COOH	zeolita -NH <sub>2</sub>	OK

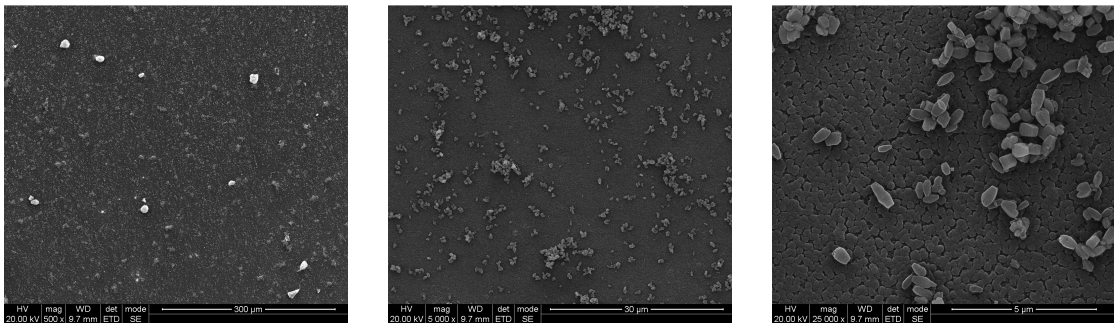
De todas las pruebas que se llevaron a cabo para generar una capa de ETS-10 sobre SU8, sólo se van a mostrar las fotografías SEM de algunos experimentos llevados a cabo.

La Fig. 265 muestra las imágenes de SEM del enlace covalente entre la ETS-10-LI4 y la SU8. Se puede observar una buena y homogénea distribución de cristales de ETS-10, sin embargo los espacios intercristalinos deberían ser mejorados con sucesivas etapas de enlace covalente.



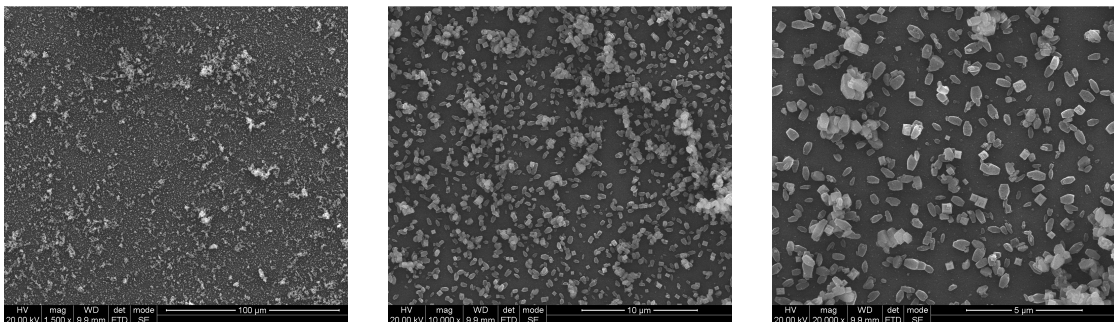
**Fig. 265:** Imágenes SEM de la capa generada mediante el enlace covalente entre ETS-10-Li4 y SU8

En la Fig. 266 se puede ver el resultado del enlace covalente entre la ETS-10-COOH y la SU8-aminada. Se observa que el grado de cubrimiento es demasiado pobre.



**Fig. 266:** Imágenes SEM de la capa generada mediante el enlace covalente entre ETS-10-COOH y SU8-NH<sub>2</sub>

En la Fig. 267 se presentan las imágenes SEM del enlace covalente entre la ETS-10 y la SU8-Cl. La distribución de los cristales microporosos sobre la SU8 es bastante homogénea. Al igual que en casos anteriores, los espacios intercristalinos podrían ser mejorados con sucesivos enlaces covalentes.



**Fig. 267:** Imágenes SEM de la capa generada mediante el enlace covalente entre ETS-10 y SU8-Cl

La Fig. 268 muestra el resultado del enlace covalente entre la ETS-10-NH<sub>2</sub> y la SU8 con grupos carboxílicos. El grado de cubrimiento es adecuado aunque se observan diversas aglomeraciones.

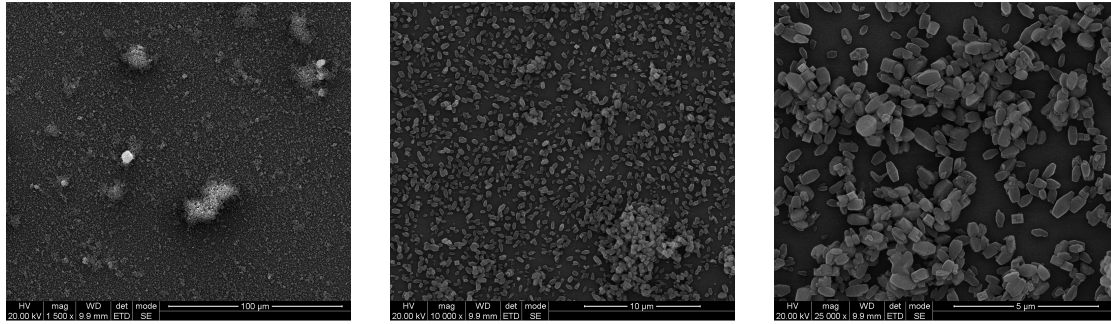


Fig. 268: Imágenes SEM de la capa generada mediante el enlace covalente entre ETS-10-NH<sub>2</sub> y SU8-COOH

Los experimentos llevados a cabo con la mordenita sobre la SU8 no resultaron dar un grado de cubrimiento homogéneo en ninguno de los casos, posiblemente debido a la forma de la zeolita y a su alta hidrofiliidad.

#### 7.2.4. Conclusiones sobre modificación superficial y formación de capas zeolíticas

A la vista de los resultados obtenidos en esta sección se puede extraer la siguiente información general:

- De las opciones que existen de hacer una capa con material inorgánico sobre un polímero se optó por la vía del enlace covalente debido a la fortaleza del mismo si se realiza de un modo adecuado.
- La formación superficial de una capa de ETS-10 sobre PBI se ha llevado a cabo de forma correcta a través de los grupos funcionales de la organosilación del zeotipo. Los grupos funcionales que más afinidad tienen por la estructura del PBI son: los grupos cloro, a través del enlace amina, los grupos carboxílicos, mediante una amida y los grupos epoxi por el enlace hidroxí-amina. Estos últimos son los que presentan una capa más homogénea y la posibilidad de hacer sucesivos enlaces covalentes.
- Sobre la SU8 también se llevó a cabo la modificación superficial con dos objetivos: ampliar las posibilidades de hacer una capa zeolítica por enlace covalente (para desarrollar chips de microfluídica) y permitir el anclaje de proteínas que favorezcan el crecimiento celular (para desarrollar sistemas con aplicaciones biológicas)
- Se han desarrollado procedimientos para modificar la superficie de la SU8 y exponer en su superficie grupos hidroxilo, ácidos carboxílicos, cloro, aminos y metilos, los cuales fueron identificados principalmente a través de FTIR.
- No todas las posibilidades de generación de capas de ETS-10 sobre la SU8 fueron llevadas a cabo con éxito. El recubrimiento más homogéneo se ha obtenido mediante el enlace covalente entre la SU8 y la ETS-10 funcionalizada con grupos amonio.

### 7.3. Microsistemas poliméricos

De la amplia gama de posibilidades sobre potenciales aplicaciones que se ha abierto, gracias a la versatilidad de los polímeros con los que se ha trabajado en esta tesis, en esta sección, se van a ampliar dos de ellas que son: (i) la MEA catalítica integrada y (ii) el microrreactor polimérico de alta temperatura.

#### 7.3.1. MEA catalítica integrada en PBI

Entre los retos tecnológicos que presentan las pilas de combustible para ser más competitivas, la estandarización de los procesos de fabricación de MEAs de elevadas prestaciones es uno de ellos. Generalmente, la membrana de una pila de combustible es ensamblada entre dos electrodos que contienen el catalizador, de forma que se asegura un contacto íntimo entre los tres componentes. Existen dos técnicas para preparar una MEA: CCS (*Catalys Coated Substrate*) o CCM (*Catalyst Coated Membrane*). Según la técnica CCS, el catalizador se soporta en un sustrato externo, como tela o papel de carbón. Sin embargo, en las MEAs preparadas por CCM el catalizador se soporta sobre la propia membrana (ver Fig. 269). La técnica de preparación afecta levemente a la resistencia óhmica de la membrana pero si que puede influir drásticamente en la resistencia de transferencia de carga y en el potencial de circuito abierto (OCV) [448]. La MEAs preparadas por CCM suelen presentar una mayor valor de OCV, pero tienen una menor resistencia óhmica y de transferencia de carga que sus homólogas preparadas por el método CCS. Sin embargo, la técnica más habitual para la preparación de la MEA es el CCS, a pesar de añadir dos nuevos componentes que actúan de capa difusora de gases (GDL) y que tienen que ser afines a la membrana. Uno de los objetivos que se proponen en esta tesis es obtener un prototipo de MEA integrada en la que los electrodos estén formados por capas zeolíticas activadas.

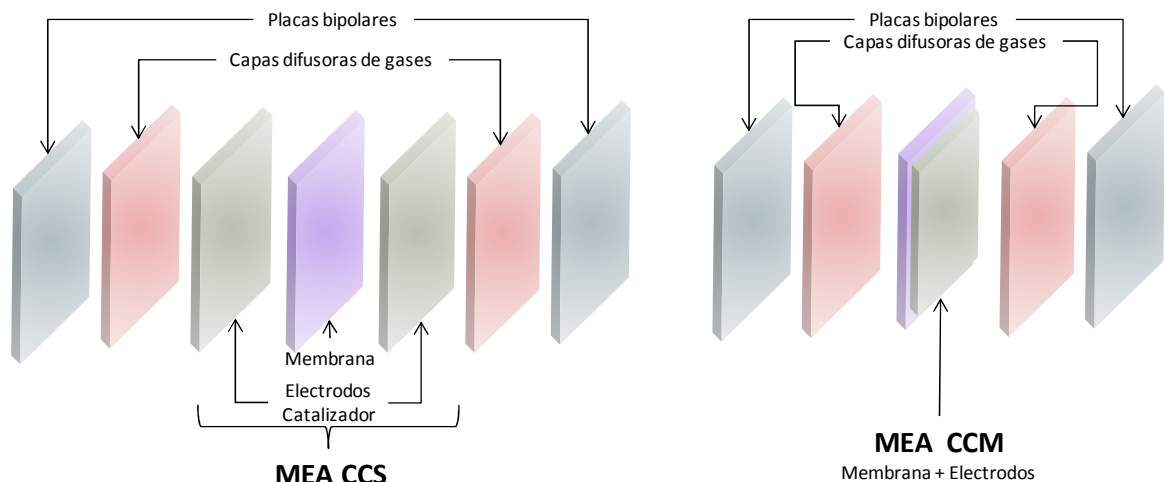


Fig. 269: Componentes de una monocelda según método de preparación de la MEA

Las capas zeolíticas preparadas en el apartado anterior podrían cumplir la función de electrodos en una pila de combustible si se utilizan para el anclaje covalente de cristales con las propiedades adecuadas (capacidad redox, conductor de electrones, captura de agua).

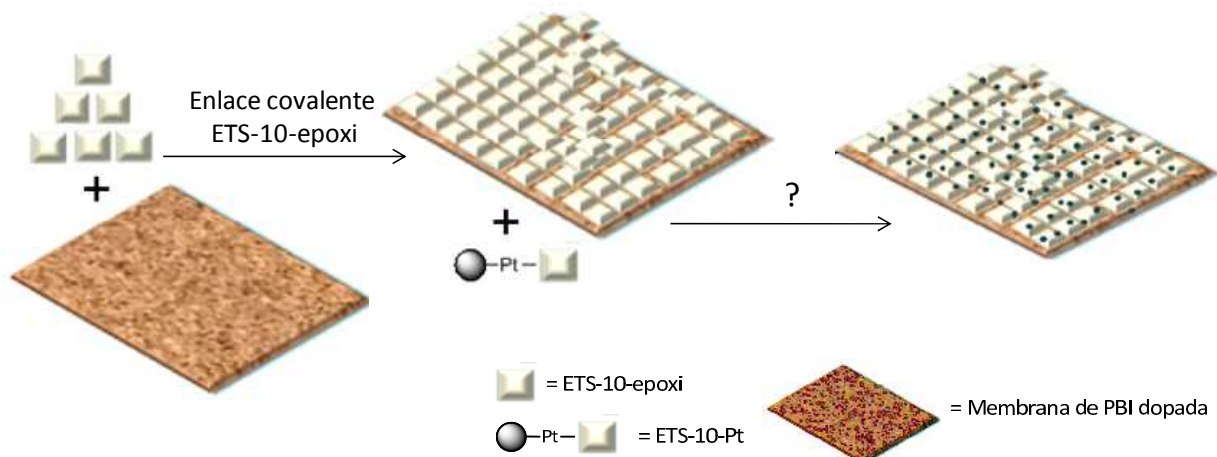
En la sección 2.2.5 de esta memoria se describen los procedimientos de optimización del anclaje de platino sobre zeolitas teniendo en cuenta parámetros como, el precursor de platino,



el agente reductor, la adición del carbón Vulcan® o el tipo de funcionalización. Estos ensayos se han realizado sobre la zeolita en polvo para hacer un estudio sistemático, en concreto sobre el zeotipo ETS-10 y la zeolita NaY. Seleccionados los catalizadores con soporte zeolítico más activo, en este capítulo se han definido los procedimientos adecuados para la consecución de una capa catalítica sobre nuestra membrana electrolítica de PBI, para lograr una MEA integrada. Como prueba de concepto se han evaluado sus curvas de polarización en la reacción de metanol en una semicelda a temperatura ambiente y a 70 °C.

### 7.3.1.1. *Propuestas de preparación de MEA catalítica integrada*

A lo largo de la tesis se han ido preparando materiales inorgánicos modificados mediante la funcionalización de su superficie externa e interna y activación con metales nobles, con el objetivo de conseguir una membrana integrada que pueda actuar como MEA. Como electrolito polimérico para ser usado en pilas de combustible de alta temperatura se propone el PBI. Las membranas de PBI se han sembrado mediante enlace covalente con cristales de ETS-10 funcionalizados con grupos epoxi, ya que estos se unen muy bien a los grupos amino presentes en la estructura del PBI. Esta primera capa tiene como primer objetivo reducir el crossover de los reactantes que intervienen en una pila de combustible, y como segundo, facilitar la incorporación de la segunda capa de cristales con las nanopartículas de platino que actuarían como catalizador de la reacción de oxidación del combustible o de reducción de O<sub>2</sub>. Por ello es necesario definir una ruta de activación de la capa de ETS-10 existente sobre la membrana. Aprovechando que para la activación catalítica de los cristales de ETS-10 ha sido necesaria la funcionalización con grupos amino, se aprovechan estos para el enlace con la superficie de PBI sembrada con ETS-10-epoxi. El esquema de estrategia de preparación de la membrana integrada se muestra en la Fig. 270.



**Fig. 270: Estrategia de preparación de la membrana integrada**

Para la incorporación de la segunda capa de cristales activados catalíticamente (Fig. 271) se propusieron tres métodos (ver Fig. 270): (i) sprayado de la zeolita activada sobre el PBI con su capa de ETS-10-epoxi mediante el uso de un sprayador, (ii) humedad incipiente que consiste en añadir la disolución de zeolita activada sobre la membrana y evaporar el disolvente poco a poco y (iii) enlace covalente entre los grupos amino de la superficie de la ETS-10 activada y los grupos epoxi de la primera capa de ETS-10. Estos métodos se amplían en los siguientes apartados.

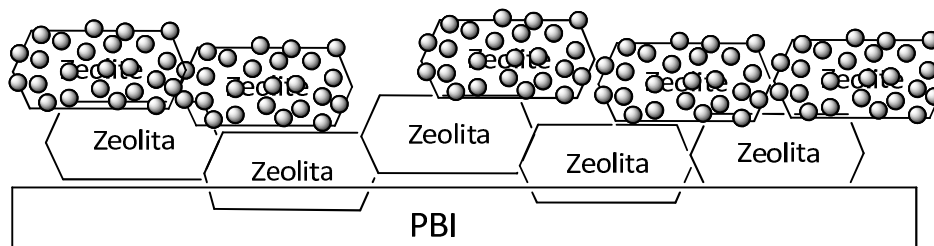


Fig. 271: Esquema de doble capa: ETS-10-epoxi + ETS-10-Pt

La zeolita activada seleccionada para preparar la MEA integrada fue 3\_Vulcan\_ETS-10-acrilato-H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-NaBH<sub>4</sub>. Este catalizador está basado en ETS-10 como soporte microporoso, el cual es funcionalizado con un organosilano aminado y ramificado donde se adhieren las cristalitas de Pt. Además de incluir en su preparación carbón Vulcan® aminado para dotarlo de propiedades eléctricas. Esta muestra contiene un 5 % wt de platino y presenta un EAS de 3,55 cm<sup>2</sup>, además de buena actividad a la oxidación de metanol y estabilidad con el tiempo.

#### 7.3.1.1.1. Sprayado

El sprayado consiste en generar una suspensión de la zeolita activada en DMAc que es el disolvente del PBI (20 % wt) y a través de un sprayador, que se muestra en la Fig. 272, formar una capa de zeolita activada sobre la membrana previa formación de la primera capa de ETS-10 epoxi según el apartado anterior. La membrana se protege y estira con unos marcos metálicos para depositar la zeolita activada únicamente en el área de trabajo de la misma.

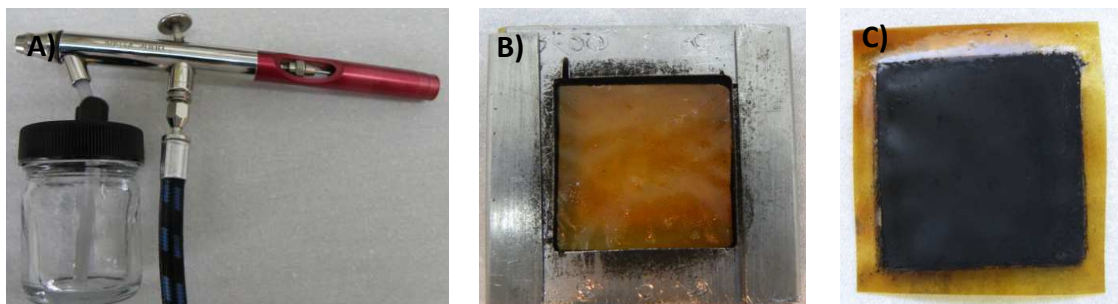


Fig. 272: A) Sprayador; B) Membrana de PBI en marco metálico y C) Membrana con capa catalítica

La membrana generada fue vista mediante SEM-EDX obteniendo las imágenes que se observan en la Fig. 273 con una carga de platino de  $2,46 \pm 0,09$  % wt según el ensayo de EDX. Las imágenes muestran que la zeolita activa está bien distribuida, pero se generan huecos que podrían provocar problemas de operación.

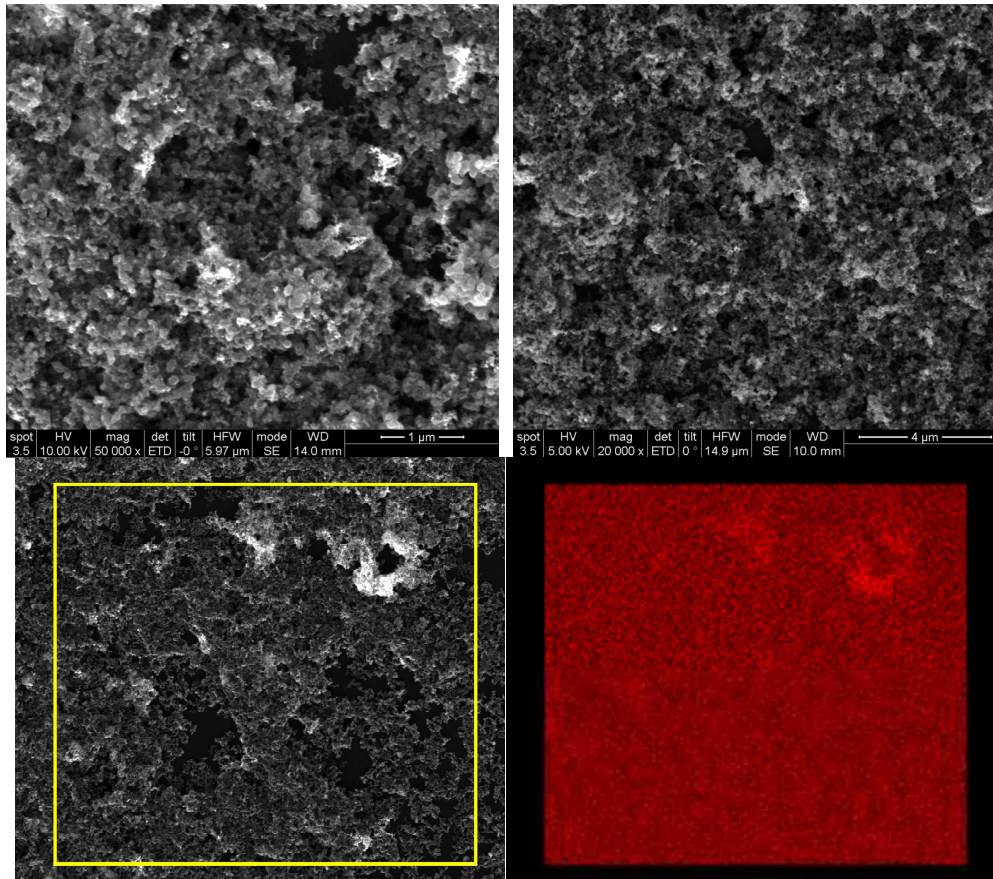


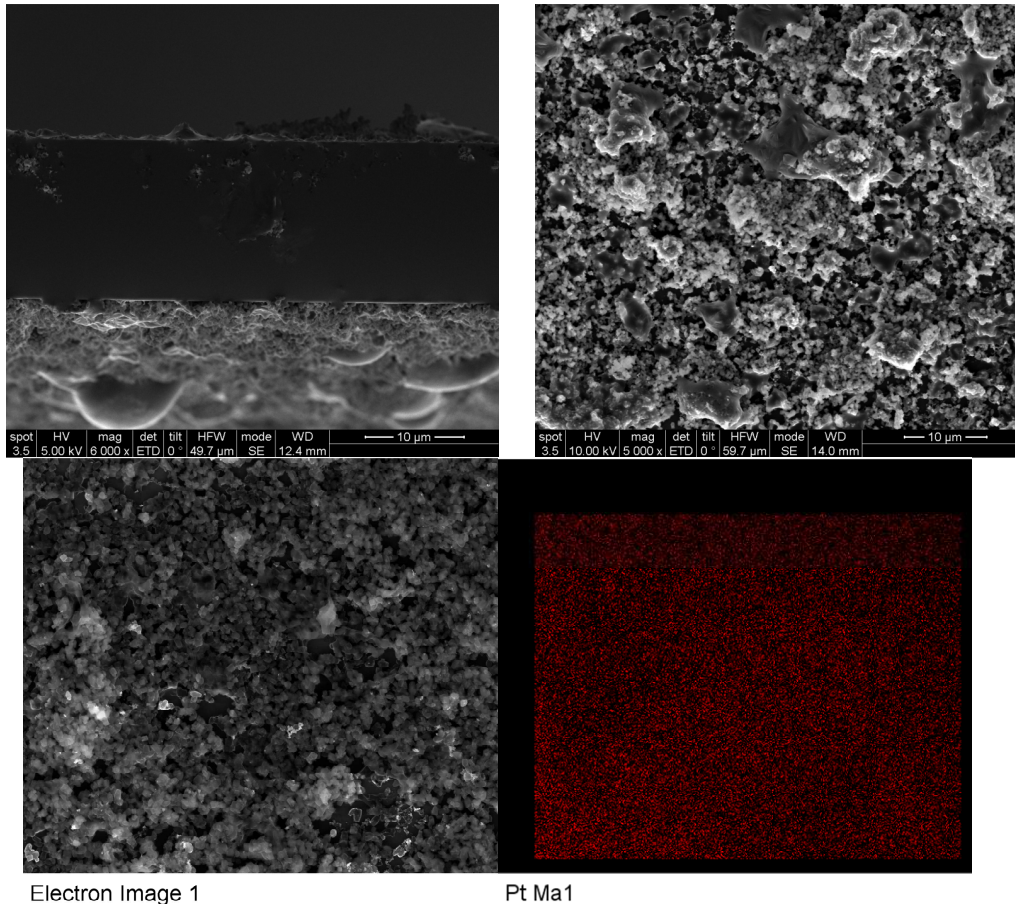
Fig. 273: SEM-EDX de membrana de PBI con capa catalítica generada por sprayado

#### 7.3.1.1.2. Humedad incipiente

Las membranas catalíticas preparadas por humedad incipiente se mojaron con 4 mL de suspensión acuosa de zeolita activada de ratio de 10 mg:1 mL. El procedimiento experimental que se siguió fue el siguiente: (i) Para asegurar la impregnación homogénea, la membrana dopada se tensó con un marco metálico como el utilizado en el método de sprayado; (ii) sobre la membrana tensa se añadió gota a gota la suspensión de ETS-10 activada; (iii) y, una vez preparada se dejó secar durante toda la noche en una estufa a 80 °C. El proceso se repitió dos veces para analizar la cantidad de carga y dispersión.

Las imágenes de SEM-EDX de la membrana preparada con una etapa de humedad incipiente se muestran en la Fig. 274. Según los resultados de EDX la cantidad de platino depositada es de  $0,1 \pm 0,02$  % wt, valor muy por debajo del obtenido mediante el sprayado y del esperado teóricamente que sería del 5 % wt según la cantidad de Pt que presenta la ETS-10 activada.

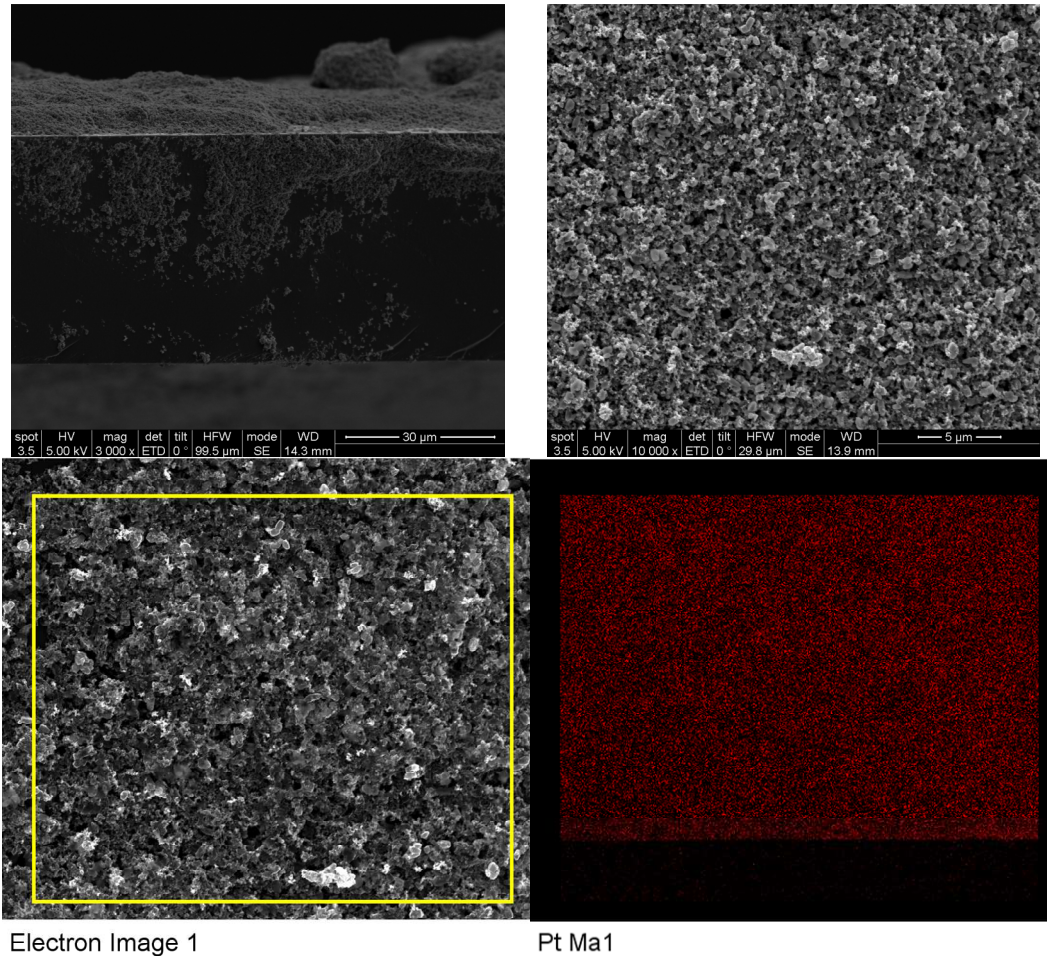




**Fig. 274: SEM-EDX de membrana de PBI con capa catalítica generada por una etapa de humedad incipiente**

Con el fin de aumentar la carga de platino en la superficie se procedió a hacer una segunda etapa. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 275. La cantidad de platino obtenida es  $3,13 \pm 0,32$  % wt.

Según la simulación de Monte Carlo es posible estimar el grado de penetración del spot del EDX en función del tipo de material y del voltaje con el que se incide en la muestra. La dimensión del volumen de interacción aumenta con la energía de la irradiación y está relacionado inversamente con la densidad y el número atómico medio de la muestra [449]. Estas muestras han sido irradiadas con 6,5 KeV y según estas estimaciones el grado de penetración puede variar desde 500 nm hasta varias micras. Este grado de penetración del spot puede estar relacionado con los valores de platino obtenidos más bajos de lo esperado, ya que el spot penetra hasta la propia membrana de PBI diluyendo de este modo el valor de cantidad de platino en la capa catalítica.



Electron Image 1 Pt Ma1  
**Fig. 275: SEM-EDX de membrana de PBI con capa catalítica generada por dos etapas de humedad incipiente**

### 7.3.1.1.3. Enlace covalente

A priori, el enlace covalente permitiría generar una capa homogénea sobre toda la superficie expuesta funcionalizada adecuadamente. El factor controlante en este caso es la disponibilidad de los grupos amino en la superficie de zeolita activada para que esta se pueda anclar a los grupos epoxi de la superficie existente de los cristales de ETS-10 que constituyen la barrera difusional. Mediante análisis de TGA de la ETS-10 funcionalizada y a partir de la cantidad de platino incorporada en la zeolita, estimada mediante absorción atómica, se realizaron las cuentas para obtener la cantidad de grupos aminos disponibles.

Según la teoría, por cada platino disponible se requieren dos grupos amino, ya que el  $H_2PtCl_6$  genera un anión con dos cargas negativas. La cantidad de platino que se pone en juego durante la activación está en exceso, siendo que por cada átomo de  $Pt_0$  se dispone de 1,54 átomos de nitrógeno. Según los resultados de TGA y AA de la muestra activada, no todo el platino disponible se adhiere a la superficie zeolítica, siendo la relación final Pt:N es de 1:5,3. Por tanto, existen grupos aminos libres que pueden unirse covalentemente con los grupos epoxi de los cristales que conforman la barrera difusional. En la Fig. 276 se muestra el esquema de reacción éntre los grupos epoxi y aminos. El procedimiento experimental para llevar a cabo el segundo enlace covalente consiste en las siguientes etapas: (i) se parte de una membrana dopada de PBI con la capa de ETS-10-epoxi tensada en el marco de acero (membrana de 2x2  $cm^2$ ), la cual es sumegida en una suspensión de ETS-10 activada en tolueno en una relación 200

mg: 50 mL, previamente sonicada hasta obtener una suspensión homogénea; (ii) la membrana con la suspensión es sonicada durante 5 minutos a temperatura ambiente; (iii) y finalmente, la membrana se lava con tolueno fresco y se deja secar toda la noche en una estufa a 110 °C.

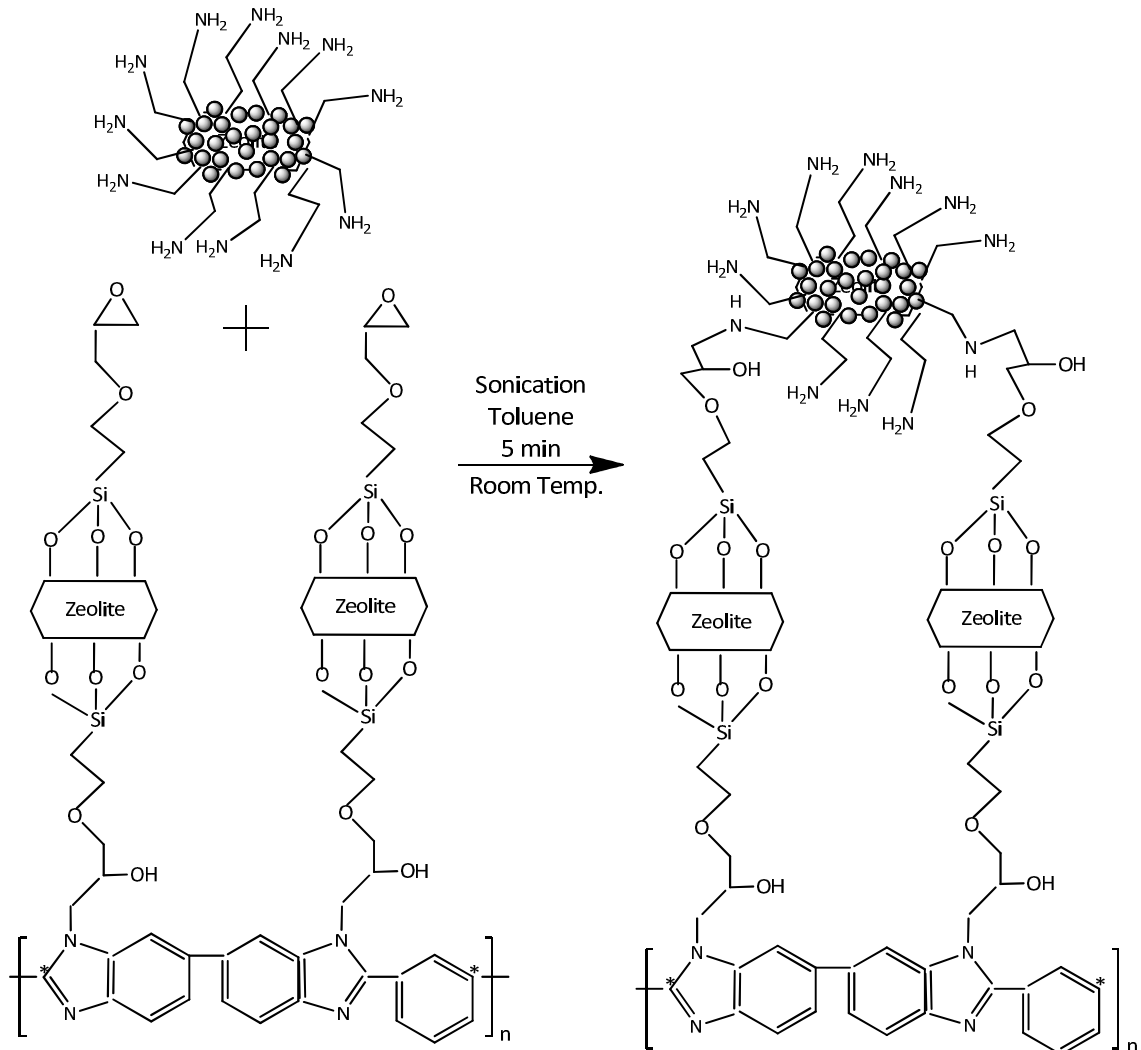
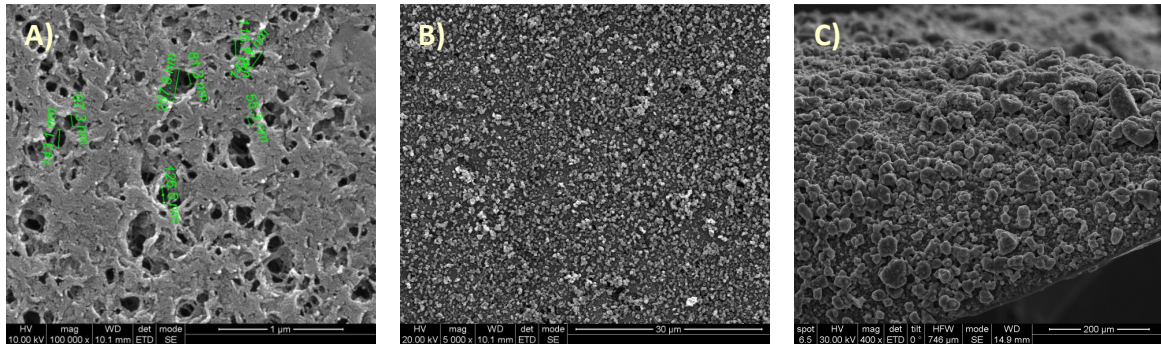


Fig. 276: Esquema de enlace covalente epoxi-amino entre los cristales de ETS-10-epoxi que conforman la barrera microporosa sobre el PBI y cristales de ETS-10 recubiertos de platino y carbón Vulcan®

- **Sobre PBI poroso**

Las membranas de PBI porosa, de espesor inferior a 50  $\mu\text{m}$  (sin dopar), por el hecho de ser porosas y de poco espesor, presentan una estructura más frágil y son más higroscópicas que sus homólogas densas (6 % wt vs. 9 % wt de captura de agua para las membranas densas y porosas, respectivamente). Esto provoca el hinchamiento y la formación de grietas durante la etapa de siembra de zeolitas por enlace covalente de la capa zeolítica. Por ello, aunque se forma una buena capa catalítica, la viabilidad técnica de este tipo de membrana para un dispositivo como una pila de combustible es arriesgado. En la Fig. 277 se pueden observar las imágenes SEM de la membrana porosa con la capa catalítica preparada según el esquema de la Fig. 276. Las imágenes muestran que la membrana se está doblada y que la capa de zeolítica no es homogénea, sino que se han formado unos aglomerados, seguramente debido a la fuerte hidrofiliidad de la membrana.





**Fig. 277:** SEM de membrana de PBI poroso preparada mediante fase inversa con una porosidad del 80 % con capa catalítica generada por enlace covalente: A) PBI poroso desnudo; B) PBI poroso + ETS-10-epoxi; C) PBI poroso + ETS-10-epoxi + ETS-10 activada)

- **Sobre PBI denso**

En el caso de las membranas de PBI denso que muestran menor hidrofiliidad y más rigidez, los recubrimientos son más uniformes. La Fig. 278.A muestra el perfil y la planta de la primera etapa de enlace covalente entre el PBI y la ETS-10-epoxi. Se observa que la capa obtenida es homogénea y de pocas micras de espesor. Esto hace que la resistencia eléctrica del sistema no aumente demasiado.

Por otro lado, las Fig. 278.B, Fig. 278.C y Fig. 278.D muestran las imágenes de SEM-EDX de las consecutivas etapas de activación de la capa catalítica, siendo una, dos y tres etapas de activación respectivamente, lavando entre los sucesivos anclajes con tolueno fresco. Se puede observar que la cantidad de platino aumenta con las repetidas etapas, siendo 0,1 % wt, 0,76 %wt y 7,2 % wt, respectivamente para cada una de ellas.

La Tabla 60 recopila los datos obtenidos de las cargas de platino en cada una de las membranas activadas. Los valores de  $mg_{capa} \cdot mg_{PBI}$  fueron calculados a partir de los resultados de los análisis de TGA que se hicieron a cada una de las membranas. Sabiendo que  $1\text{ cm}^2$  de membrana utilizada pesa en torno a 13 mg, y que la carga de platino es de 5 % wt, se calcularon los valores de  $mg_{capa} \cdot cm^{-2}$  y de  $mg_{Pt} \cdot cm^{-2}$ , respectivamente.

**Tabla 60:** Principales propiedades de las MEAs integradas de PBI denso preparadas en este trabajo

	PBI+ETS-10-epoxi	Sprayado	Humedad incipiente		Doble Enlace Covalente		
			1 etapa	2 etapa	1 etapa	2 etapas	3 etapas
$mg_{capa} \cdot mg_{PBI}$	0,38	-	0,59	0,73	1,13	1,53	4,29
$mg_{capa} \cdot cm^{-2}$	4,99	-	2,66	4,49	9,76	14,93	50,75
$mg_{Pt} \cdot cm^{-2}$	-	-	0,13	0,23	0,49	0,75	2,54
% wt SEM-EDX	-	2,46±0,09	0,1±0,02	3,13±0,32	0,1?	0,76±0,03	7,2±0,9

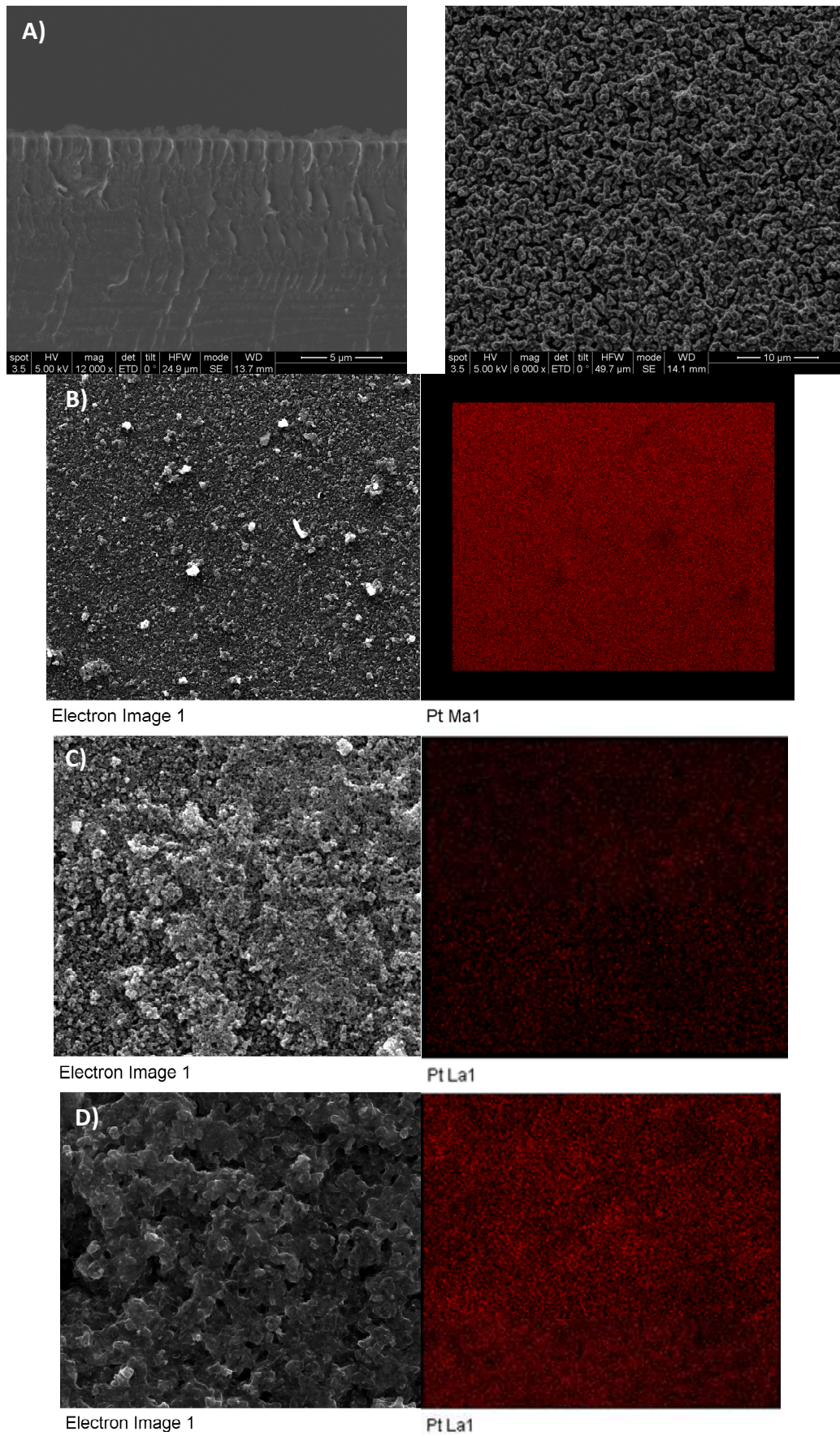


Fig. 278: SEM-EDX de las membranas de PBI con: A) enlace covalente ETS-10-epoxi; B) 1 etapa enlace covalente ETS-10 activada; C) 2 etapas enlace covalente ETS-10 activada y D) 3 etapas enlace covalente ETS-10 activada



La mejor opción, parece ser la que más cantidad de platino, aunque es demasiado elevada. Por ello se selecciona, la membrana con sólo dos etapas ya que supera la cantidad de platino deseada ( $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ . en una MEA comercial), el espesor de esta capa activada no es tan elevado y la capa obtenida es más homogénea.

### 7.3.1.2. Análisis de la actividad hacia la reducción de oxígeno en semicelda

Para evaluar el rendimiento de la membrana integrada se hizo uso de las instalaciones del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Ellos disponen de una semicelda en la que directamente se puede medir la actividad hacia la reducción de oxígeno (ORR). La semicelda se puede observar en la Fig. 279, que presenta el esquema, los componentes de la misma y una imagen real de cómo queda la semicelda y la disposición de los electrodos.

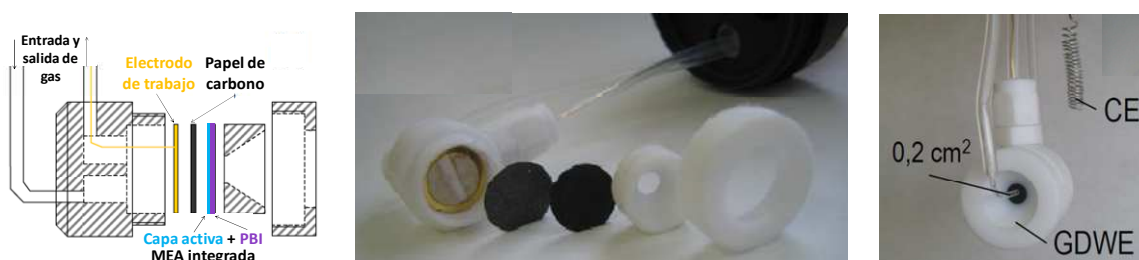


Fig. 279: Detalle de la celda para la evaluación de la actividad hacia ORR. Adaptado de [450]

Para los ensayos de actividad electroquímica en la reducción de oxígeno se utilizó un electrodo de difusión de gas que permite el paso continuo de gas por el lado posterior del material bajo estudio, mientras que el lado anterior está en contacto directo con la disolución electrolítica ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M). Para esta configuración, la activación de la membrana únicamente se hizo sobre una de sus caras, dejando la otra libre ya que sólo se evalúa una de las semireacciones que se dan en pila. En esta configuración se utilizó un electrodo de referencia de mercurio/sulfato de mercurio o de calomérano saturado. Como contraelectrodo se utilizó platino en forma de alambre de 0,5 mm de diámetro y 23 cm de longitud. Los electrodos son conectados directamente a un potenciostato/galvanostato PGSTAT100.

#### 7.3.1.2.1. Voltametría cíclica e interrupción de corriente

En esta sección se va a analizar el rendimiento de la membrana integrada seleccionada en el apartado anterior. Para ello previamente a los experimentos de obtención de las curvas de polarización se han hecho los ensayos de voltametría cíclica para la obtención del área electroactiva, y los ensayos de interrupción de corriente para comprobar la resistencia real de la membrana y compararla con los datos de conductividad obtenidos por espectroscopía de impedancia, a la temperatura de 25 °C y 70 °C.

En esta configuración de semicelda, el área electroactiva (ECSA) del catalizador se calcula a partir del área correspondiente a la adsorción de hidrógeno en el voltamperograma obtenido con el electrolito base ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M), alimentando gas inerte ( $\text{N}_2$ ).

Según la Ec. 11 del capítulo 2 y el área obtenida de las gráficas sin normalizar mostradas en la Fig. 280, se ha calculado el ECSA para ambos valores de temperatura. Se supone que el área electroactiva del catalizador no tiene que variar con la temperatura, pero se observa una disminución con la misma, siendo de 21 y 14  $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ , para 25 y 70 °C, respectivamente. Según

estos valores de áreas electroactivas de la MEA integrada se ha perdido un 50 % y 66 % de actividad catalítica al pasar del catalizador en polvo al catalizador integrado en la membrana, para 25 °C y 70 °C, respectivamente. Por otro lado, se observa que los voltamperogramas obtenidos no son similares a los obtenidos con un electrodo basado en carbón que presenta un aspecto como el de la Fig. 60 del capítulo 2. Estas gráficas muestran una subida muy pronunciada en la zona de oxidación de oxígeno y a altas temperaturas aparece un nuevo pico que se puede corresponder con algún proceso relativo a la zeolita, que se ve favorecido por la temperatura. Uno de estos puede ser la reacción redox que sucede entre los iones de compensación de la estructura zeolítica con las especies oxidadas presentes en la disolución electrolito [451].

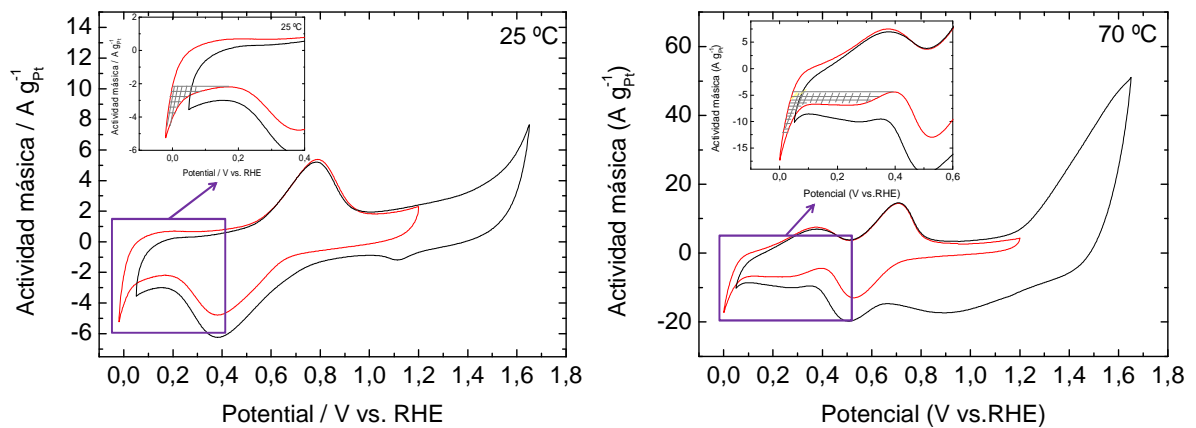


Fig. 280: Voltamperometría cíclica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M desaireado,  $v= 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , para 25 y 70 °C.

La determinación de la resistencia de carácter puramente óhmico se evaluó mediante la técnica de interrupción de corriente. Esta técnica está basada en que ante un corte repentino de la corriente eléctrica la variación de potencial puede dividirse en dos componentes: una componente instantánea, debida a la resistencia puramente óhmica ( $\Delta E = iR$ ), que se manifiesta por un salto de brusco de potencial, y una componente con variación exponencial, debido a la contribución del sobrepotencial de activación (cinética) y del sobrepotencial por concentración (transferencia de materia).

Se aplicaron diferentes valores de corriente, en forma de escalones, según la curva de polarización del catalizador en oxígeno al electrodo de difusión de gas y se registraron los cambios instantáneos de potencial en intervalos de 5 microsegundos cuando la corriente se ve interrumpida repentinamente.

Los valores obtenidos fueron de 4,27 y 4,20  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Las gráficas del ensayo de interrupción de corriente se muestran en la Fig. 281.

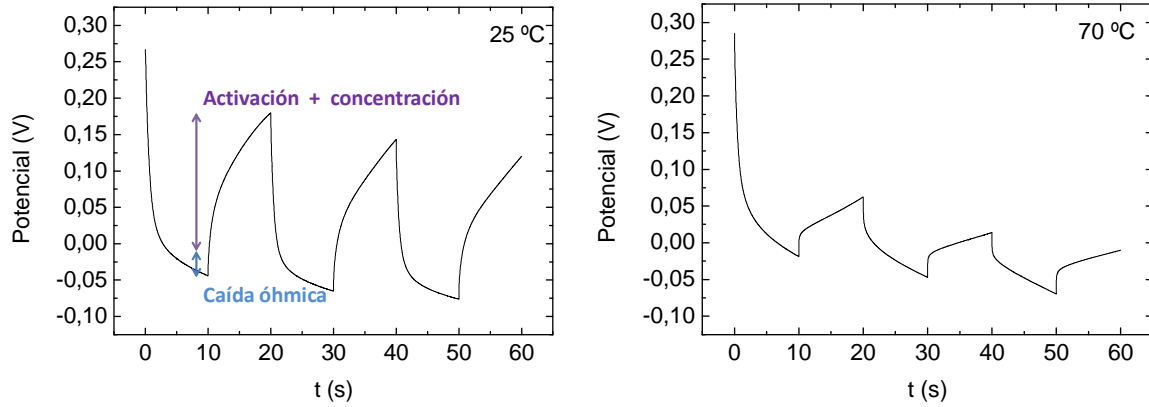


Fig. 281: Ensayos de interrupción de corriente de la MEA catalítica a dos temperaturas

La Fig. 282 muestra los valores de conductividad y de resistencia óhmica de una membrana de PBI dopada, igual a la utilizada en los ensayos en semicelda. Estos valores han sido tomados mediante la técnica de espectroscopía de impedancia compleja. Se observa que la resistencia es 6,5 y 4,0  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , para 25 y 70  $^\circ\text{C}$ . El valor a 70  $^\circ\text{C}$  coincide con el obtenido mediante los ensayos de interrupción de corriente, confirmando la fiabilidad de la medida en este nuevo sistema.

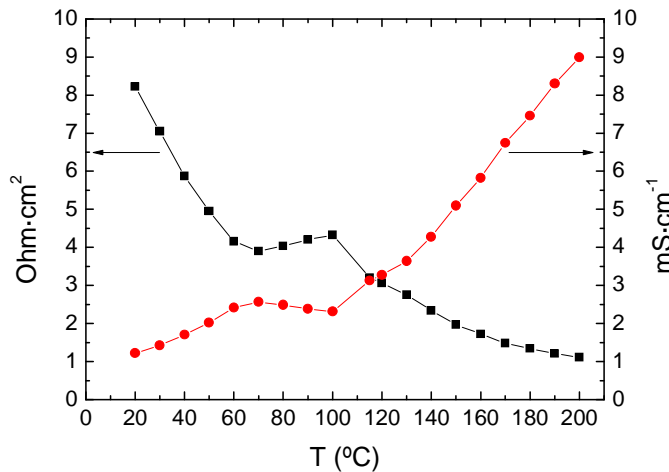
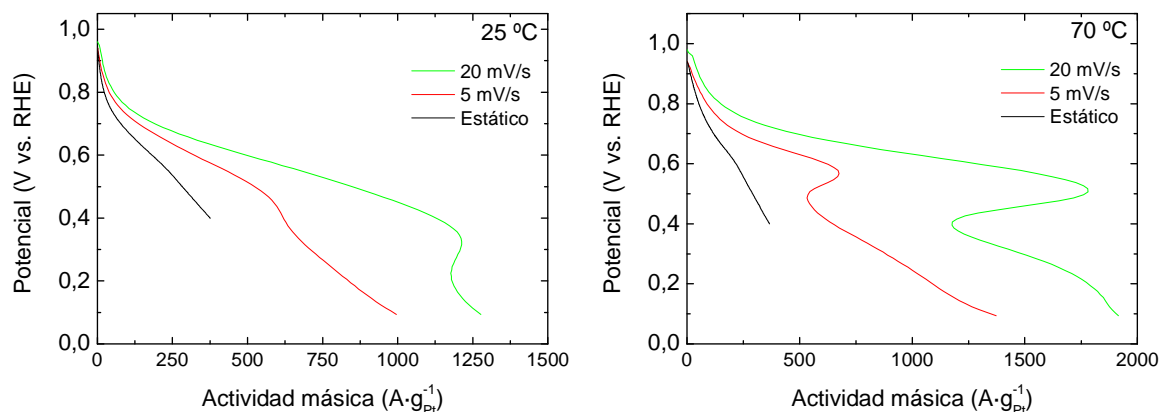


Fig. 282: Curvas de conductividad y resistencia óhmica frente a la temperatura obtenida mediante EIS.

### 7.3.1.2.2. Voltamperometría lineal o polarización

La actividad catalítica del electrocatalizador basado en ETS-10 sobre la MEA integrada de PBI denso se evaluó en semicelda para la semirreacción de reducción de oxígeno (ORR). Los análisis de actividad electroquímica hacia ORR se llevaron a cabo mediante voltamperometría lineal o polarización alimentando oxígeno con un caudal de 150  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . El barrido lineal catódico de potencial comienza entonces en el valor de potencial a circuito abierto (OCV) hasta un potencial de 0,2-0,1 V. Se emplearon dos técnicas de barrido: la primera, potenciodinámica para verificar el estado del electrodo, con un barrido de potencial lineal a velocidad constante; la segunda, para análisis de actividad, en régimen pseudo-estacionario, con paso de potencial de 0,5 mV, se deja que cada punto llegue al estado estacionario de corriente antes de cambiar al siguiente valor de potencial.

La Fig. 283 muestra las polarizaciones obtenidas en ORR para la membrana integrada preparada a 25 y 70 °C. Se observa que la actividad de la membrana integrada mejora con la temperatura, a diferencia del área electroactiva. En la zona de pérdidas por difusión (alta corriente), se observa que la actividad másica disminuye y se vuelve a recuperar, apareciendo en las curvas de polarización un efecto inesperado. Esto se debe a que la membrana se ha colocado sola sin papel hidrofóbico que ayude a evacuar el agua que se está formado en el cátodo de la semicelda. A pesar de este efecto en la zona de pérdidas por difusión, los valores obtenidos en la zona de pérdidas óhmicas (medias corrientes) debido a la membrana y en la zona de activación (bajas corrientes), son relativamente buenos.



**Fig. 283:** Polarizaciones en ORR, con oxígeno puro, a 25 y 70 °C, para diferentes velocidades

Para observar la cinética de transferencia de carga en la interfase de la capa catalítica se han calculado las pendientes de Tafel a partir de la curva de polarización estática. Los valores de la pendiente de Tafel están asociados a la corriente catódica de intercambio del proceso. Se aprecia que la pendiente de Tafel disminuye con la temperatura desde 212 hasta 187 mV/dec para 25 y 70 °C, respectivamente. Un aumento de la temperatura del sistema supone un aumento de la cinética de la reacción y una mejora de la actividad electrocatalítica debido a la mejor transferencia de materia. Ambos valores de las pendientes de Tafel son elevados lo que indica que existe baja transferencia de materia pero que mejora con la temperatura. Esto altos valores de potencial señalan que el mecanismo de reducción de oxígeno implica una isoterma de adsorción tipo Langmuir en vez de una isoterma tipo Temkin que sería lo deseado. Por tanto, como los valores obtenidos de la pendiente de Tafel son elevados, un modo de reducirlo sería hacer una única etapa catalítica, para reducir el espesor de la capa catalítica aunque la cantidad de catalizador sea menor. Por otro lado, el mojado de toda la membrana es reducido dificultando la continuidad del sistema. El electrolito tiene que mojar desde la membrana hacia la parte activa, barrera difícil de atravesar por la baja permeabilidad que presenta el polibencimidazol. Este hecho hace que la cantidad de puntos triples en la interfase también sea menor.

Por tanto, estos experimentos han servido como “prueba de concepto” en la que se ha demostrado que la membrana integrada puede ser viable y dar un buen rendimiento en su uso como pila de combustible. De todos modos, es necesario realizar un estudio más profundo para aumentar el ECSA, y el número de puntos triples de contacto y mejorar la evacuación de agua para reducir las pérdidas de polarización.

### **7.3.1.3. Conclusiones sobre la MEA integrada**

---

A partir de los resultados mostrados en esta sección se puede concluir que:

- Se han propuesto tres métodos de preparación de la MEA integrada basada en capas de ETS-10 activada, los cuales son sprayado, humedad incipiente y enlace covalente.
- Según las cuantificaciones obtenidas mediante SEM-EDX y análisis termogravimétricos se ha obtenido que la capa más homogénea y con una carga de platino similar los electrodos comerciales ha sido el doble enlace covalente.
- La membrana con la capa de ETS-10 activa ha sido testeada en una semicelda hacía la reducción de oxígeno a dos temperaturas diferentes.
- La actividad másica que muestra la MEA integrada es buena, a pesar de los problemas de inundación debido a que no se dispone de GDL para la evacuación del agua generada.
- Con el objeto de mejorar estos resultados en el futuro se propone la inclusión de un GDL o la incorporación de teflón en la capa activa para la eliminación de este agua.

### **7.3.2. Microrreactor polimérico para la combustión de COVs**

#### **7.3.2.1. Introducción**

---

La reacción de combustión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) es un claro ejemplo de reacciones limitadas por la transferencia de materia, lo que supone un problema en la ingeniería de reactores. En este caso, un problema técnico (reacción de un flujo altamente diluido) se combina con un problema económico: el coste de energía que supone calentar grandes masas de gas que además es inerte. Debido a esto, hoy en día los investigadores han dirigido sus esfuerzos en mejorar la actividad de los catalizadores con el objetivo de disminuir la temperatura de reacción o implementar una mejor gestión del calor en el reactor [225].

El tratamiento de corrientes gaseosas muy diluidas hace necesario un eficaz contacto gas-sólido entre los reactantes y el catalizador. En este contexto, los microrreactores [225] permiten mejorar la velocidad de transferencia de masa; con respecto a los reactores convencionales al reducir los caminos de difusión, lo que los hace candidatos ideales para este tipo de reacciones. Sin embargo, la problemática asociada a la eliminación de COVs implica en la mayoría de los casos emisiones fugitivas, es decir, grandes volúmenes de gas, lo que supone el inconveniente de escala obvio para los microrreactores. Una excepción, sin embargo, podría ser la eliminación de compuestos orgánicos volátiles de ambientes interiores como los domésticos, hospitalarios o edificios públicos, donde los flujos de alimentación podrían ser perfectamente procesados por estos dispositivos.

En esta línea, existen numerosos trabajos publicados [452-454] sobre microrreactores basados enrecubiertos de zeolita soportada en sustratos rígidos microestructurados, ya sean cerámicos, metálicos o incluso de silicio. En esta tesis se propone sustituir estos materiales de soporte rígidos, por un material polimérico estable térmicamente, como es el PBI. Esta idea

surge de los avances obtenidos en la preparación de membranas con poros rectos pasantes (ver capítulo 3) y de las estrategias de siembra de zeolitas sobre PBI (mostradas en la sección anterior), las cuales podrían ser activadas (como en la sección 2.2.5) para finalmente obtener un micromonolito polimérico de PBI con propiedades catalíticas para la eliminación de COVs. Los sustratos poliméricos presentan mejor resistencia mecánica frente a los soportes de silicio debido a su mayor flexibilidad frente a la fragilidad de los materiales inorgánicos. Por otro lado, la tecnología de silicio presenta un elevado coste de fabricación por la necesidad del uso de salas blancas para su manejo, a diferencia de la tecnología de fabricación de membranas poliméricas que es una tecnología madura y de menor coste.

Por tanto, en esta sección se va a describir el sistema experimental para el seguimiento de la combustión de COVs con n-hexano como compuesto modelo, se comprobará la actividad catalítica, para esta reacción, de las zeolitas activadas y caracterizadas en el capítulo 3 en un reactor en lecho fijo y en micromonolito de Si de elevada relación superficie/volumen y por último se presentará la prueba de concepto del microrreactor polimérico.

### 7.3.2.2. Descripción de la planta de combustión de COVs

La planta de combustión de COVs (ver Fig. 284) consta de cuatro medidores de flujo: N<sub>2</sub>, aire, O<sub>2</sub>, COV (n-hexano), un cromatógrafo de gases, un horno y cuatro electroválvulas.

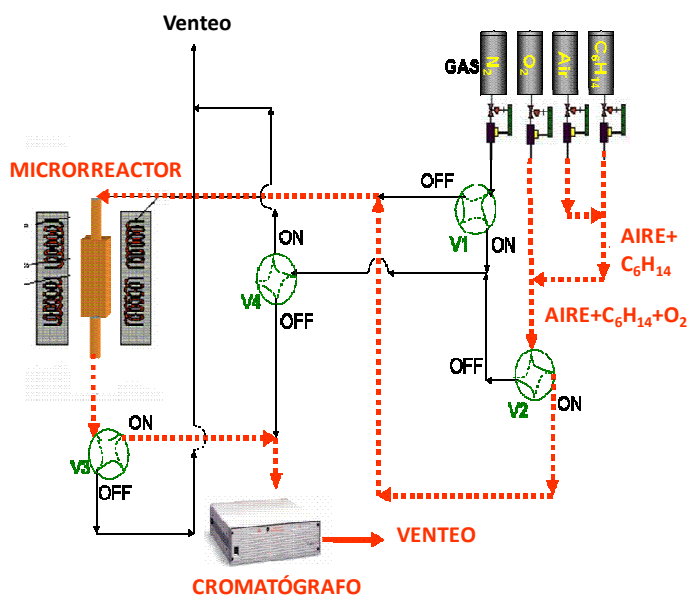
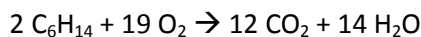


Fig. 284: Planta de combustión de VOCs

Los experimentos para determinar la conversión del compuesto orgánico volátil se realizan en cuatro pasos y las temperaturas de trabajo van desde 75°C hasta la temperatura necesaria para alcanzar la conversión total.

La reacción llevada a cabo para la combustión del n-hexano es:



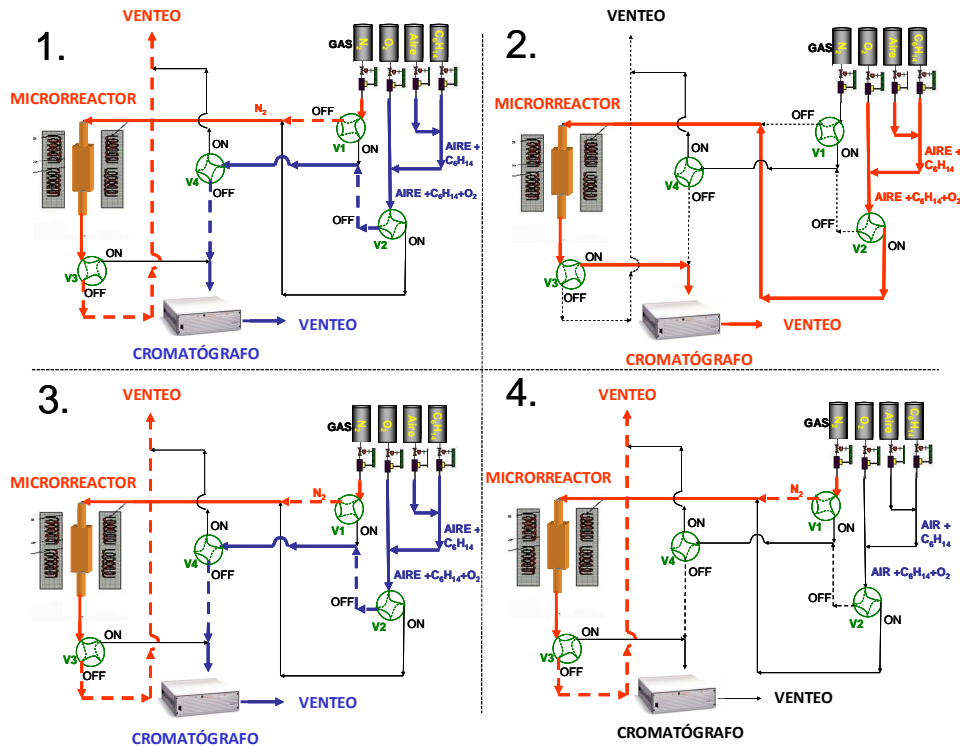


Fig. 285: Secuencia de las 4 fases a realizar con el sistema experimental de la planta de combustión de VOCs en un ensayo típico de reacción

Los límites de detección el n-hexano han sido de 4 y 3 ppm respectivamente. Los balances de materia de carbono necesarios para calcular la conversión se han cerrado con un  $\pm 2\%$ . Los experimentos se llevan a cabo con hexano como COV, debido a que es poco reactivo, es muy frecuente y presenta un factor de producción de ozono troposférico (POCP) de 10 [455].

En la Fig. 285 se detallan los cuatro pasos a seguir en un experimento de reacción en la planta de combustión de COVs.

1. Mientras el horno alcanza la temperatura inicial de trabajo ( $75^{\circ}\text{C}$ ), la mezcla del n-hexano/aire se alimenta al microGC con el fin de medir la concentración inicial del gas y el  $\text{N}_2$  se hace pasar por el reactor para evitar someter al catalizador a altas temperaturas.

2. La mezcla del n-hexano/aire se hace pasar por el reactor (bien sea lecho fijo empaquetado o micromonolito) y la corriente gaseosa deseada se conduce al microGC para medir la concentración final hexano, CO y  $\text{CO}_2$  y calcular la conversión.

3. Se repite el primer paso, de manera que el  $\text{N}_2$  pase por el reactor mientras el horno se enfria y la mezcla n-hexano/aire se vuelve a introducir al cromatógrafo para asegurarnos de que ha sido constante durante el experimento.

4. El  $\text{N}_2$  sigue pasando por el reactor mientras el horno se enfria.

### 7.3.2.3. Ensayos de actividad catalítica en lecho fijo

Con el objeto de demostrar que los catalizadores son adecuados para la combustión de COVs se estudió la actividad catalítica de las zeolitas activadas con metales nobles en un reactor tubular de lecho fijo.

Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empaquetados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas, etc. El reactor de lecho fijo que se ha empleado para llevar a cabo estos experimentos es un reactor heterogéneo sólido-gas, donde la fase sólida soporta el catalizador que también es sólido y los reactantes se encuentran en fase gas. El contacto entre el sólido y el gas debe ser íntimo para asegurar un adecuado rendimiento. Pequeños tamaños de partícula mejoran el contacto G-S al reducir la resistencias difusionales pero por otra parte conllevan un aumento de la pérdida de carga a su través.

7.3.2.3.1. Preparación del lecho fijo

El reactor empleado es un tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro interno, donde sobre una cama de lana de vidrio se soporta el catalizador con un tamaño de partícula de 300 nm. El catalizador, 25 mg de zeolita activada, se mezcla con 25 mg de cuarzo que actúa como diluyente para minimizar la formación de puntos calientes y mejorar la distribución del gas al aumentar el volumen del lecho. El catalizador y el cuarzo son mezclados y molidos en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de aspecto homogéneo, antes de ser introducido en el reactor. La altura del reactor obtenido es en torno a 1 cm.

7.3.2.3.2. Resultados del reactor de lecho fijo

Los catalizadores ensayados en la reacción de combustión de n-hexano fueron los que se muestran en la Tabla 61, obtenidos de acuerdo a los protocolos de activación catalítica descritos en los capítulos 2 y 4, sin añadir Vulcan® en su preparación.

Tabla 61: Muestras ensayadas en reacción de n-hexano

Muestra	Nomenclatura	% Pt wt *	Soporte microporoso	Método de activación	
				Intercambio	Funcionalización externa
I_ETS-10-NaBH4	Pt-ETS-10	0,85	ETS-10	X	
3_ETS-10-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	ETS-10-Pt	5,52	ETS-10		X
I-3_ETS-10-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	Pt-ETS-10-Pt	1,95	ETS-10	X	X
I_NaY-NaBH4	Pt-NaY	0,72	NaY	X	
3_NaY-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	NaY-Pt	2,24	NaY		X
I-3_NaY-Acrilato_H2PtCl6-NaBH4	Pt-NaY-Pt	2,05	NaY	X	X

\*% Pt wt: estimado por absorción atómica

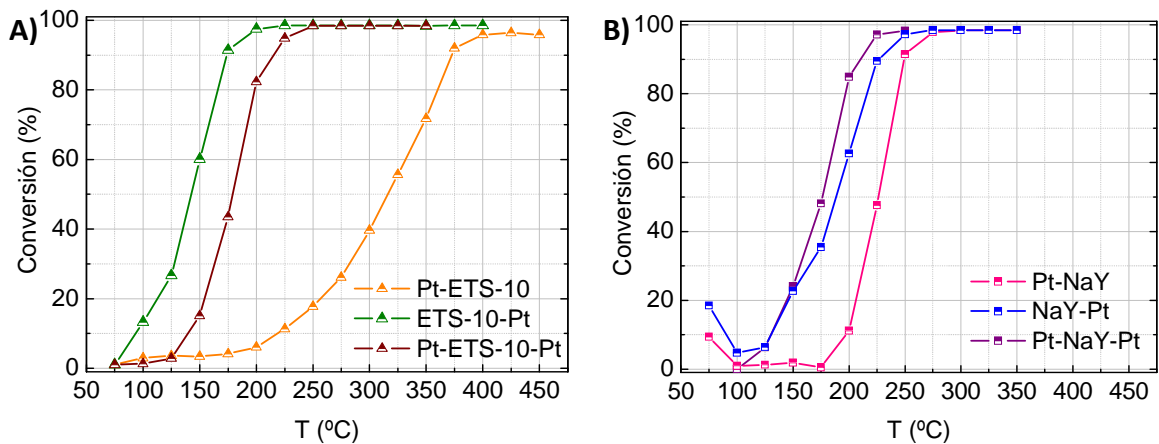


Fig. 286: Curvas de Conversión vs. Temperatura de: A) ETS-10 y B) NaY.



Los experimentos llevados a cabo fueron realizados bajo las mismas condiciones: concentración de entrada de n-hexano de 200 ppm y caudal de alimentación de 30 mL·min<sup>-1</sup>, obteniendo de este modo una velocidad espacial másica de 72000 mL·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> (WHSV).

En la Fig. 286 se pueden observar las curvas de conversión respecto a la temperatura para los seis catalizadores estudiados. Para el caso de la ETS-10, el catalizador menos eficaz es aquel que ha sido sometido a intercambio iónico con sales de platino y que por tanto sólo tiene platino en su interior. Por otro lado, el catalizador basado en ETS-10, y que está activado con platino tanto por la superficie interna como por la externa, presenta una buena actividad, llegando al 90 % de conversión a 200 °C. Sin embargo, el más eficaz es el que presenta metal noble solamente por su superficie externa. Este hecho es debido a que la carga de platino es más del doble en este caso debido a la buena funcionalización de la ETS-10 con el acrilato y la ramificación del organosilano (hecho que se ha discutido en el Capítulo 4) y a la buena dispersión de este catalizador. Esta muestra a 150 °C ya presenta una conversión del 90 %. La comparación directa entre de las curvas de “litghf off” de estos dos últimos catalizadores queda enmascarada por las diferencias de cargas metálicas. Para tal efecto se representan las velocidades de desaparición de hexano por gramo de metal noble a varias temperaturas en la Fig. 287.

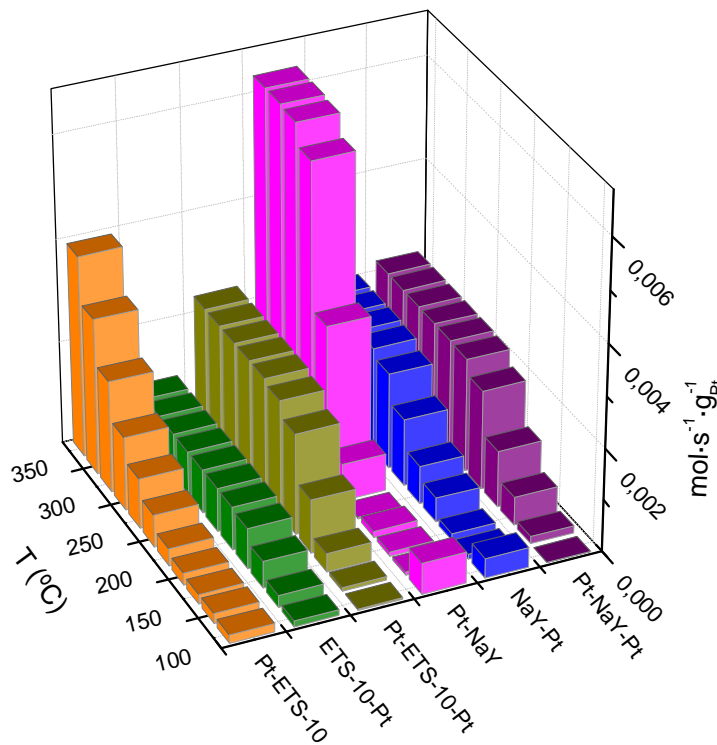


Fig. 287: Velocidades de desaparición de n-hexano normalizadas por cantidad de metal noble para cada catalizador estudiado en lecho fijo a diferentes temperaturas

En la Fig. 287 se pueden observar las actividades intrínsecas para cada catalizador, donde los catalizadores más activos según este parámetro, en ambas series, son los que han sido preparados por intercambio iónico. Estos catalizadores presentan muy poca carga de fase metálica, pero es muy activa por la estabilidad de la estructura zeolítica interna. También se observa que el comportamiento para los catalizadores que tienen platino en su exterior es muy diferente al que está sólo intercambiado.

Para el caso de los catalizadores basados en NaY, según las curvas de “light off”, la tendencia es diferente. El catalizador con menor actividad sigue siendo el que únicamente está intercambiado, y el más activo es el que ha pasado tanto por el procedimiento de intercambio iónico como por el de anclaje superficial. En este caso, la carga de platino obtenida en el catalizador activado superficialmente y por los dos métodos es parecida, incluso un poco mayor para el anclaje superficial (NaY-Pt: 2,24 wt % de Pt; y Pt-NaY-Pt: 2,05 wt % de Pt). Se obtienen valores del 90 % de conversión para una temperatura en torno a 210 °C, valor inferior al que se presenta en un trabajo previo [225] de 223 °C para la zeolita Y intercambiada.

Todas las muestras probadas en reactor de lecho fijo fueron sometidas a dos ciclos de reacción para comprobar su estabilidad. Con este fin también se realizó un estudio de reacción a temperatura constante de 225 °C en función del tiempo para la muestra Pt-NaY-Pt. El resultado de este experimento se refleja en la Fig. 288, donde se observa claramente que la conversión no decae con el tiempo.

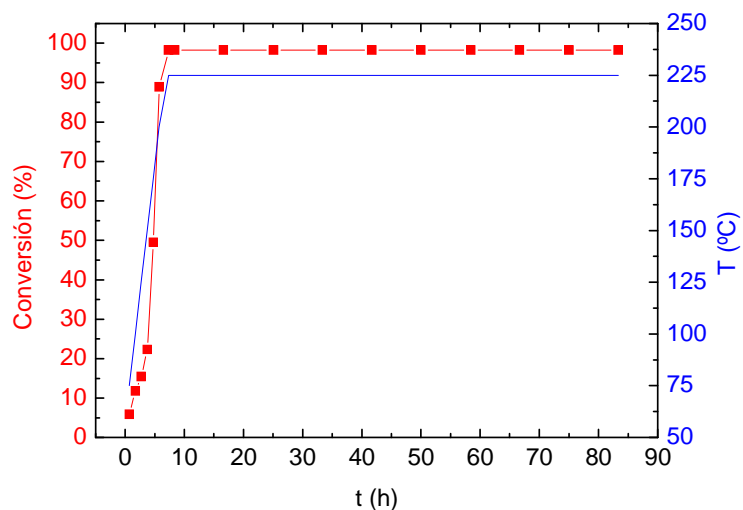


Fig. 288: Experimento de estabilidad con el tiempo del catalizador Pt-NaY-Pt en combustión de n-hexano de 225 °C

Además, después de estar trabajando este catalizador durante 80 horas, fue observado al TEM para observar si ha ocurrido algún cambio en la dispersión de la fase activa, como sinterización o desprendimiento. Las imágenes de TEM mostradas en Fig. 289 muestran que el catalizador se mantiene estable y que la dispersión de las cristalitas de platino no ha sufrido demasiadas modificaciones.

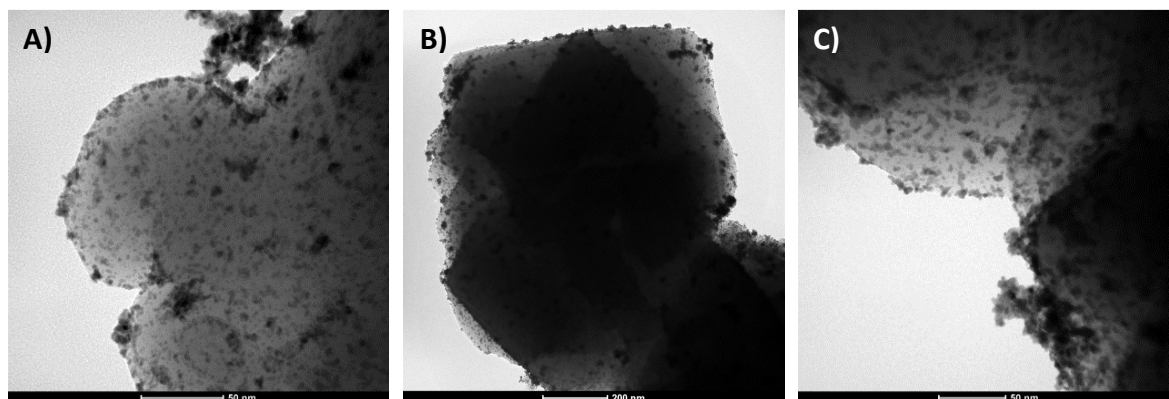


Fig. 289: Imágenes TEM de Pt-NaY-Pt A) Antes y B)-C) después del ensayo de estabilidad

Resumiendo, es posible decir que se han obtenido buenos catalizadores basados en materiales como la ETS-10 y la Na-Y. Para los basados en ETS-10 el que mejor resultados proporciona es ETS-10-Pt debido a su alta carga de metal noble, y para los basados en Na-Y la mejor propuesta es Pt-NaY-Pt por la combinación de ambas posiciones del platino. Según los resultados de XPS mostrados en la sección 4.6.2 de la caracterización de materiales inorgánicos, es posible apreciar en los resultados de XPS la combinación que existe en el material Pt-NaY-Pt de ambos tipos de platino, tanto el metálico (56 %), como el intercambiado (44 %).

### 7.3.2.4. Reacciones en micromonolito

#### 7.3.2.4.1. Antecedentes en microrreactores con zeolitas

Una vez analizada la actividad intrínseca en combustión de n-hexano de los catalizadores preparados se abordó la preparación de reactores microestructurados (basados en los mismos) que permitan mejorar la transferencia de materia G-S.

La ingeniería de microrreactores todavía tiene que superar diversos retos, y uno de ellos está relacionado con el desarrollo de métodos para depositar una cantidad suficiente de catalizador en un microdispositivo. Estos recubrimientos no solo tienen que proporcionar suficiente carga sino que además deben de ser homogéneos, proporcionando baja pérdida de carga, buena accesibilidad (elevada relación superficie/volumen) y además estabilidad mecánica. La solución pasa por depositar una capa fina sobre la pared del microrreactor [225, 456].

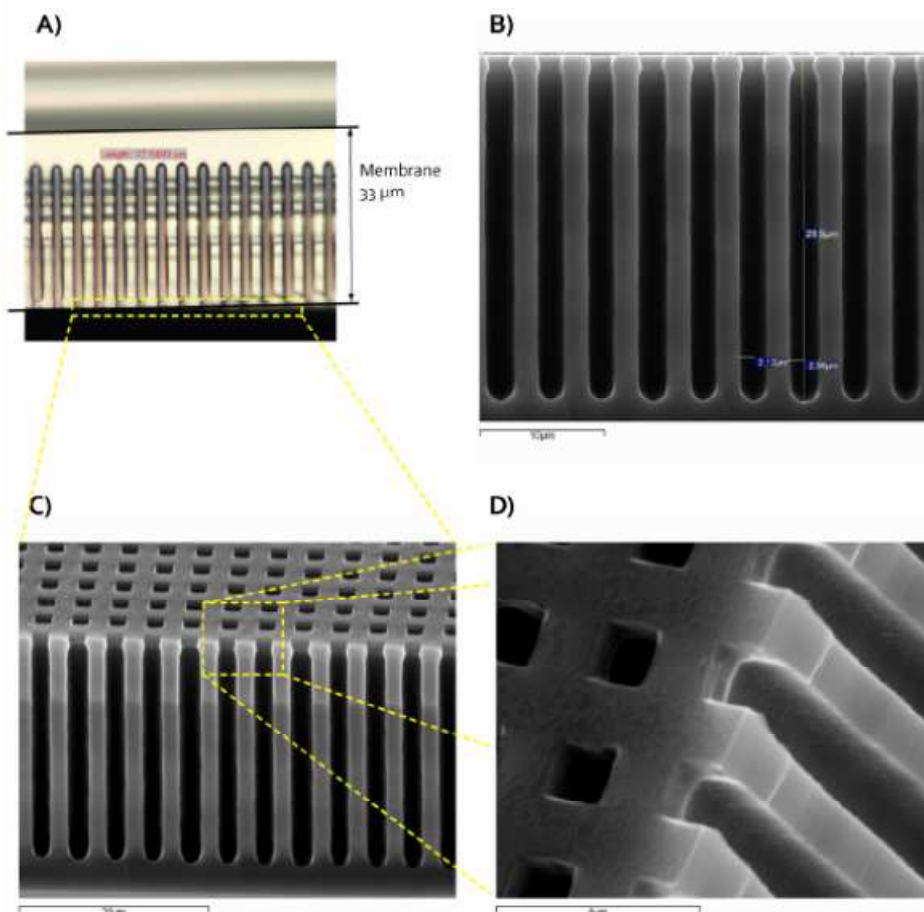


Fig. 290: Micrografías SEM de un corte de una muestra de silicio macroporoso de 4 micras de pitch.

Dadas las propiedades de los materiales microporosos como soportes catalíticos, los últimos años se han publicado numerosos estudios que combinan la experiencia adquirida en el crecimiento de capas zeolíticas con métodos clásicos de microfabricación basados en tecnologías de Si, para preparar soportes microestructurados con nuevas funcionalidades [457]. En un trabajo previo del grupo de investigación donde se ha realizado esta tesis en colaboración con el profesor A. Rodríguez de la UPC [458], se recubrieron estructuras regulares de SiO<sub>2</sub> en forma de micromonolitos y micro agujas con un diámetro de 3-5 micras. Estas microestructuras se crearon sobre obleas de silicio mediante ataque electroquímico fotoasistido [458, 459]. El recubrimiento de una capa policristalina uniforme de silicalita (estructura MFI) de espesor inferior a 1 micra se realizó de forma satisfactoria mediante crecimiento secundario durante 12 h a 90 °C. La capa de zeolita sobre estas microestructuras proporcionó una corta distancia de difusión y un área externa de contacto de 400.000-750.000 m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup> destacando el enorme potencial de estas estructuras como eficientes contactores para reacciones catalíticas sólido-gas. Sin embargo, la síntesis hidrotermal sobre soportes de Si de alta relación superficie/volumen puede provocar el colapso del micromonolito debido a las condiciones básicas del gel requerido para la síntesis. Por ello, en el objeto de preservar el soporte se optó por la síntesis hidrotermal asistida por microondas [460]. Este tipo de calentamiento permitió reducir los tiempos de síntesis obteniendo unos recubrimientos zeolíticos con una relación Si/Al desde 180 a 35. Sin embargo, la propiedad mecánica de las microestructuras así obtenidas ha estado condicionando los procesos de ensamblaje y sellado del microrreactor, dificultando enormemente el desempeño de los experimentos de reacción de combustión. Por eso en este trabajo a diferencia del anterior se han desarrollado los procedimientos de deposición “capa a capa” o “layer by layer” para proporcionar actividad catalítica a los soportes 3D y 2D macroporosos. Se han utilizado micromonolitos con diámetros de poro que varían de unas pocas micras, voltaje e iluminación durante el ataque electroquímico [459].

#### 7.3.2.4.2. Activación del micromonolito de silicio

Los micromonolitos fueron activados de diferentes formas. En total se llevaron a cabo 5 experimentos de reacción sobre diferentes recubrimientos y sobre un monolito desnudo a modo de blanco.

En un primer intento se propuso soportar el platino directamente sobre el micromonolito, aprovechando los grupos hidroxilo en la superficie del Si capaces de reaccionar con organosilanos. En particular, un micromonolito fue sometido al proceso de funcionalización con acrilato descrito en el apartado 2.2.5.1, donde el micromonolito fue alojado en un columpio de teflón dentro de un balón de tres bocas. Posteriormente se ancló el platino mediante una disolución acuosa de 0,1 mM de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> adicionado gota a gota (1 mL·min<sup>-1</sup>) en ultrasonidos y se agitó durante 8 horas. La reducción del platino se hizo con NaBH<sub>4</sub> (2,5 mM), adicionándolo de mismo que el platino y después agitando otras 2 h. El proceso se realizó en un vaso de precipitados de 100 mL donde el micromonolito se colocó en un soporte de teflón de forma vertical. El microrreactor se lavo con agua y se secó en una estufa a 80 °C. En la Fig. 291 se muestra el esquema de reacción.

En segundo lugar se recubrieron tres micromonolitos con zeolitas ya activadas como las preparadas en capítulo 2. Las zeolitas que se soportaron en el micromonolito fueron Pt-NaY y Pt-NaY-Pt.

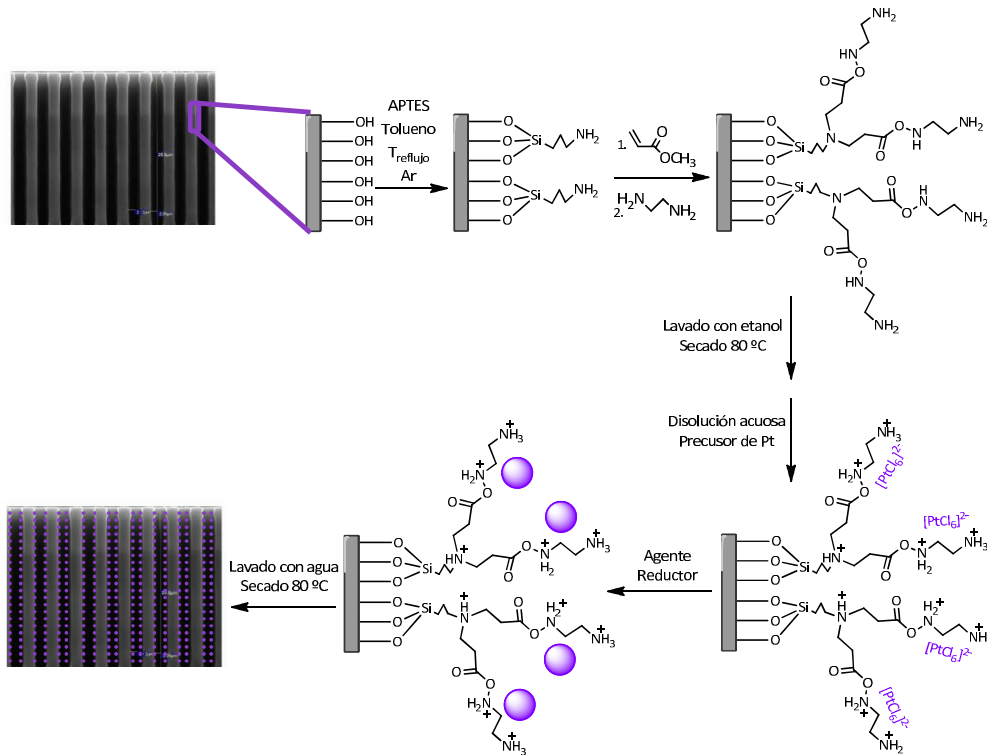


Fig. 291: Esquema de la funcionalización y anclaje de Pt en el micromonolito de Si

El potencial Z medido para las tres zeolitas es negativo (-18 mV para la muestra de Pt-NaY-Pt, -38 mV para la muestra Pt-NaY y para la -37 para la muestras NaY) por lo que es necesario cambiar la carga superficial del micromonolito, que también es negativo, para que por interacciones electrostáticas se adhieran las zeolitas al soporte de silicio. Una técnica muy empleada es el uso de PDDA (cloruro de poli(dialyl dimetilamonio)), resina catiónica de fácil adherencia a superficies dotándolas de carga positiva.

Para llevar a cabo la siembra del monolito con las zeolitas activadas se requieren dos disoluciones. La primera es la disolución de resina catiónica preparada con 500 mg de la disolución comercial de PDDA (Aldrich, 20 % wt en agua), 2,92 mg de NaCl y 99,6 mg de agua destilada. La segunda es una suspensión acuosa de las zeolitas en agua en una proporción de 40 mg de zeolita en 50 mL de agua, que se somete a sonicación hasta ser homogénea.

Tabla 62: Resumen de los micromonolitos testeados

Nomenclatura	Zeolita	Descripción
MM	-	Referencia
MM_Pt	-	Micromonolito funcionalizado + anclaje de Pt
MM_NaY	NaY	Siembra con PDDA + NaY sin Pt(x3)
MM_Pt-NaY	Pt-NaY	Siembra con PDDA + NaY intercambiada con Pt (x3)
MM_Pt-NaY-Pt	Pt-NaY-Pt	Siembra con PDDA + NaY intercambiada y funcionalizada con Pt (x3)

Los micromonolitos de silicio son sometidos a tres ciclos idénticos que constan de las siguientes etapas: (i) inmersión del micromonolito en la disolución de PDDA durante 20 min (50

mL disolución/micromonolito), (ii) lavado con agua destilada; (iii) secado a 80 °C en estufa; (iv) inmersión en disolución de semillas de zeolita durante 30 min (los primeros 15 minutos en el ultrasonidos) (50 mL disolución/micromonolito); (v) lavado con agua destilada; (vi) secado a 80 °C en estufa.

Una vez activado cada micromonolito, es introducido el reactor para llevar a cabo la reacción de combustión de VOCs. Esta etapa es la más comprometida dada la fragilidad de los sustratos de Si. Previamente el micromonolito es pegado en una arandela de acero inoxidable con un pegamento especial (Resbond 940 HE) para alta temperatura ( $\approx 980$  °C) y de alto coeficiente de expansión térmica ( $7,5 \cdot 10^{-6}$  °F). El aspecto del reactor se muestra en la Fig. 292, donde se puede ver el aspecto de los micromonolitos.



Fig. 292: Reactor para probar los micromonolitos en reacción de COVs

#### 7.3.2.4.3. Resultados del micromonolito

Las siguientes figuras muestran las imágenes SEM de algunos micromonolitos activados. La Fig. 293 muestra el micromonolito funcionalizado y con Pt anclado directamente en la superficie silicea después de la reacción de combustión de COVs. Se pueden observar agregados de Pt de 100-300 nm generados posiblemente en el transcurso de la reacción debido a sinterización. Este hecho puede ser explicado por la ausencia de un soporte microporoso estructurado que mantenga el platino ordenado y anclado en condiciones adversas.

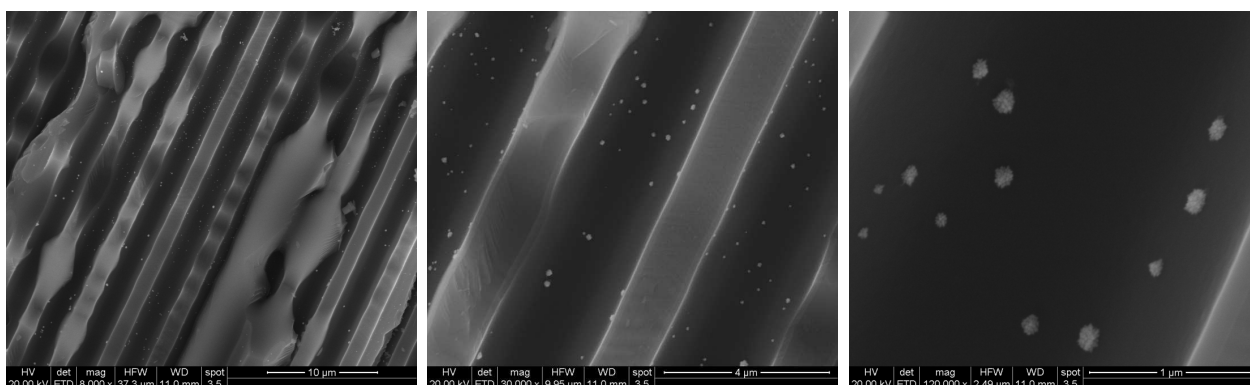


Fig. 293: Micrografías SEM de MM\_Pt después de la reacción



La Fig. 294 muestra el micromonolito activado con zeolita Y intercambiada con Pt. En este caso se puede observar un recubrimiento adecuado y homogéneo por la superficie y el interior de los poros.

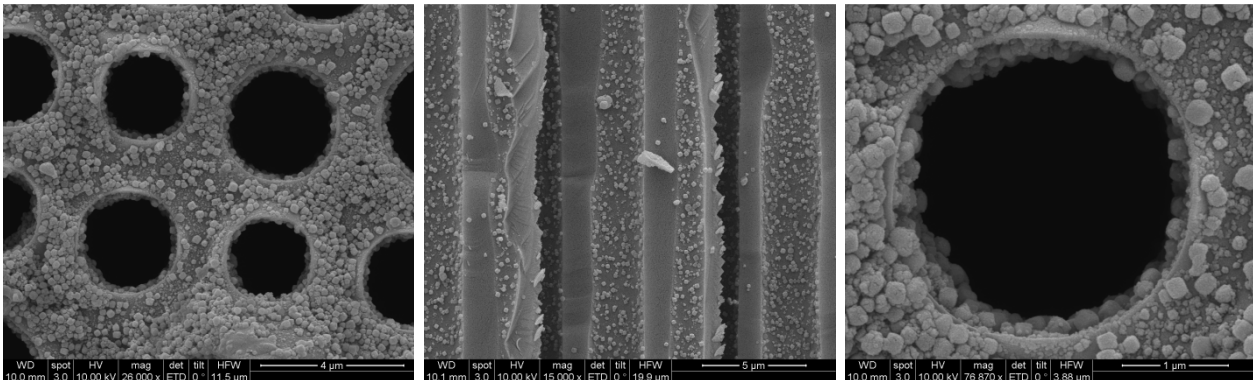


Fig. 294: Micrografías SEM de MM\_Pt-NaY antes de la reacción

La Fig. 295 muestra las imágenes de SEM del recubrimiento de zeolita Y con platino en sus poros y por la superficie mediante el tratamiento con PDPA. Se puede observar como existe un recubrimiento zeolítico más o menos adecuado por toda la superficie del micromonolito, así como por el interior de los poros, aunque el grado de recubrimiento es inferior al obtenido en la muestra anterior.

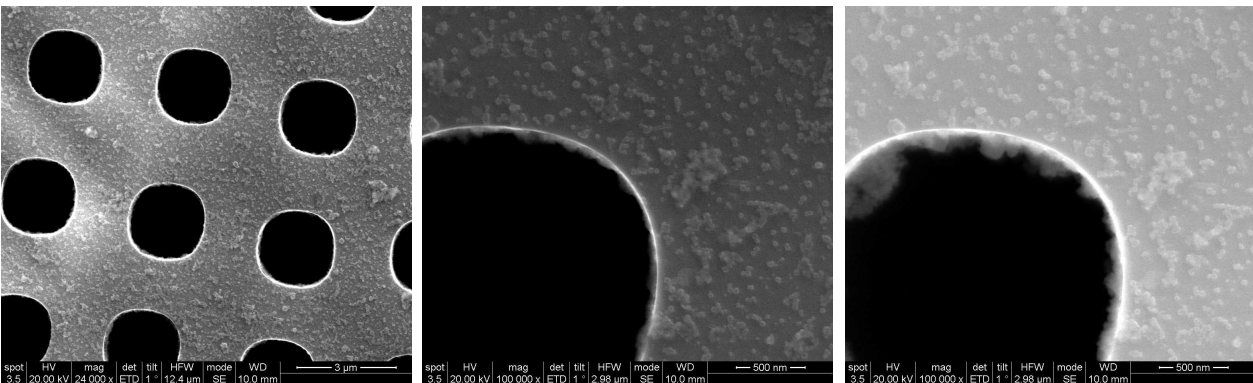


Fig. 295: Micrografías SEM de MM\_Pt-NaY-Pt antes de la reacción

Este peor recubrimiento puede ser debido al tipo de funcionalización que presenta la muestra zeolita catalítica. La ramificación del organosilano a través de grupos acrilato hace que la carga superficial de la zeolita se modifique en función de la orientación y de esta forma empeore las posibles interacciones electrostáticas. Además la naturaleza del PDPA es similar a la de este organosilano, siendo en primero una sal de amonio y el segundo un organosilano basado en grupos amino. Además, este grado de cubrimiento concuerda con el potencial Z de este material frente a las otras muestras, ya que es el menos negativo y por tanto, será menos afín al PDPA. También se puede destacar que el tamaño de los cristales de una muestra a otra es diferente debido a que estas zeolitas fueron sintetizadas en diferentes ciclos de síntesis.

Por último, las curvas de conversión frente a la temperatura se muestran en la Fig. 296. Los experimentos llevados a cabo fueron realizados bajo las mismas condiciones: concentración de entrada de n-hexano de 200 ppm y caudal de alimentación de 30 mL·min<sup>-1</sup>. Se puede observar que el micromonolito más adecuado es el que está recubierto por Pt-NaY-Pt, que como ya se había comprobado en lecho fijo, es la zeolita Y más activa.

El micromonolito que presenta el platino directamente sobre su superficie (MM-Pt) da unos valores adecuados para el bajo recubrimiento obtenido. Sin embargo, se realizó otro experimento en las mismas condiciones para estudiar su estabilidad y la curva de “light off” se desplazó 50 °C a la derecha de la curva.

También es reseñable que todos los micromonolitos no llegan al 100 % de conversión como ocurría en lecho fijo. Esto se puede deber a la presencia de algún bypass en el microrreactor que hace que parte de la alimentación lo atraviese sin ver nada de parte activa porque no todos los poros presentan fase activa o por la presencia de algún defecto en microfabricación que ha generado algún poro de dimensiones mas grandes a los poros convencionales.

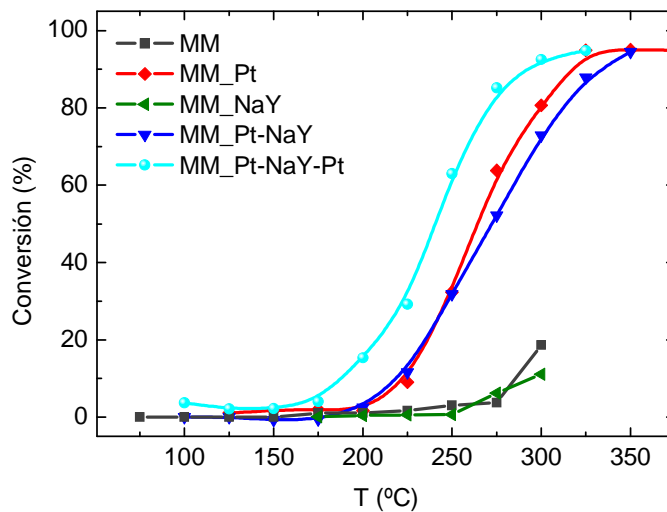


Fig. 296: Curvas de conversión frente a temperatura de los micromonolitos activados

En la Fig. 297 se muestran las curvas de conversión respecto a la temperatura de la muestra MM\_2D\_Pt-NaY-Pt con diferentes caudales de alimentación. Se observa que al disminuir el caudal la curva de light off se desplaza a la derecha debido a que aumenta el tiempo de residencia de los reactantes.

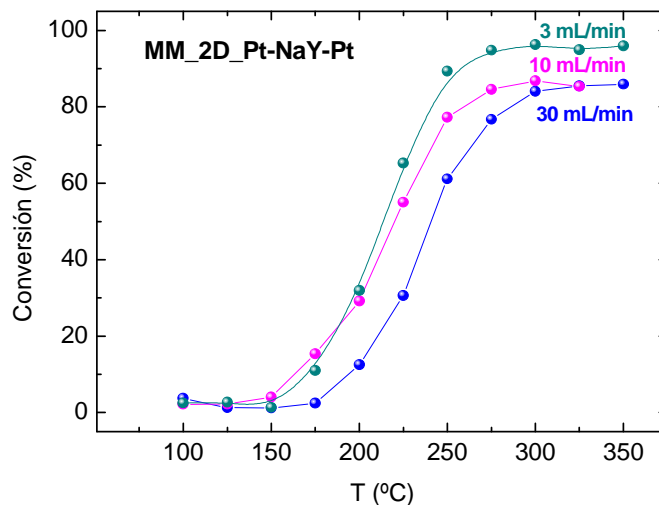


Fig. 297: Curvas de “light off” para diferentes caudales de alimentación para la muestra MM\_2D\_Pt-NaY-Pt



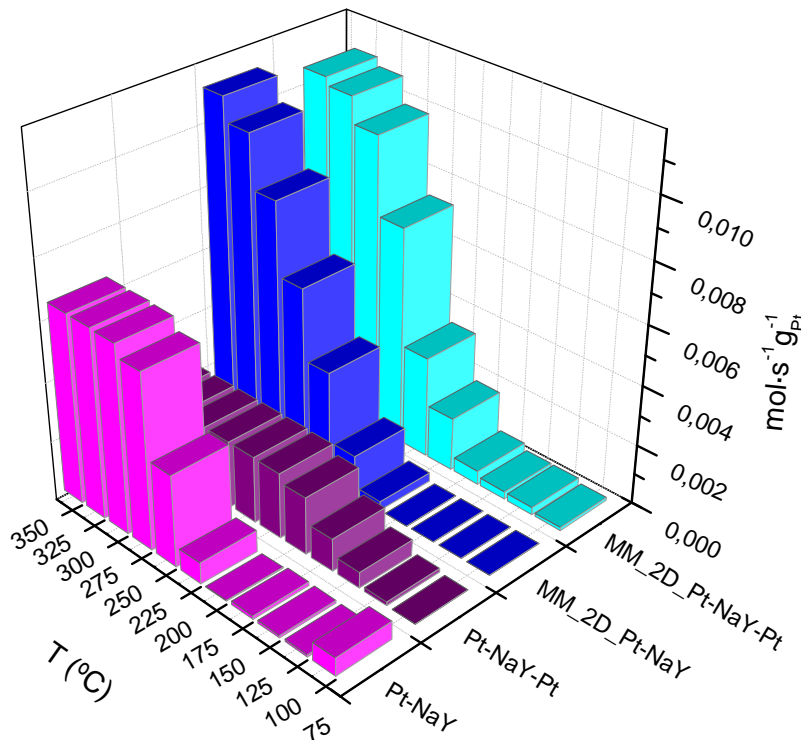
Para hacer un estudio un poco más profundo y comparativo de los sistemas de lecho fijo y de los micromonolitos se procedió a la digestión de alguno de ellos para la cuantificación de zeolita anclada y por tanto de platino incorporado en el micromonolito. Estas cuantificaciones fueron hechas para la muestra de MM\_2D\_Pt-NaY a través de los resultados obtenidos mediante absorción atómica. Se obtuvo una carga de zeolita de 0,16 g de zeolita por gramo de monolito. En la Tabla 63 se muestran las cuantificaciones de platino de los micromonolitos.

**Tabla 63: Cuantificación de la cantidad de Pt de los micromonolitos**

Micromonolito	mg Pt por A.A/ g μmonolito	mg de zeolita/ g μmonolito	mg Pt
MM_NaY	-	0,16	-
MM_Pt-NaY	1,15*	0,16*	0,10
MM_Pt-NaY-Pt	3,28	0,16	0,30

(\*) Únicamente medido en MM\_Pt\_NaY, asumido en las otras dos muestras

Las velocidades de desaparición de n-hexano en ambos sistemas estudiados se muestran en la Fig. 298, donde se observa los reactores con la disposición de micromonolitos son más eficaces que los dispuestos en lecho fijo debido a que la zeolita activa está más expuesta y por tanto más accesible a los reactantes.



**Fig. 298: Velocidades de desaparición de n-hexano normalizadas por cantidad de metal noble para los algunos micromonolitos a diferentes temperaturas**

Pero dada la fragilidad de los soportes macroporosos de Si y los numerosos intentos fallidos de reacción debido al colapso del micromonolito durante la etapa de sellado y acondicionamiento se planteó como alternativa al Si el empleo de un material polimérico resistente a altas temperaturas y ambientes oxidantes que además contenga poros rectos para que la pérdida de carga a su través no sea demasiado alta. Por estos motivos se ha seleccionado el PBI como sustituto de los micromonolitos de silicio.

### 7.3.2.5. Propuesta de microrreactor polimérico

Como se ha visto en capítulos anteriores es posible anclar covalentemente zeolitas en la superficie del PBI, además con alta cargas. Por otro lado, se han desarrollado procedimientos para generar poros rectos del orden de 50-70 micras y espesores de 10-20  $\mu\text{m}$  basados en la técnica de microtransfer moulding. Estos dos puntos son las claves para poder crear un microrreactor polimérico basado en PBI y activado con zeolitas. Incluso, mediante la apilación de varias membranas activadas, hasta llegar a un espesor adecuado, se podría conseguir al menos la misma actividad que en el lecho fijo.

Para ello, el primer paso ha sido comprobar que se pueden hacer buenos recubrimientos zeolíticos en membranas de PBI de poro recto, así como rellenar sus poros. Las imágenes de SEM presentadas en Fig. 299 muestran los resultados. Se puede observar que los recubrimientos son más voluminosos que en el caso de los micromonolitos basados en silicio.

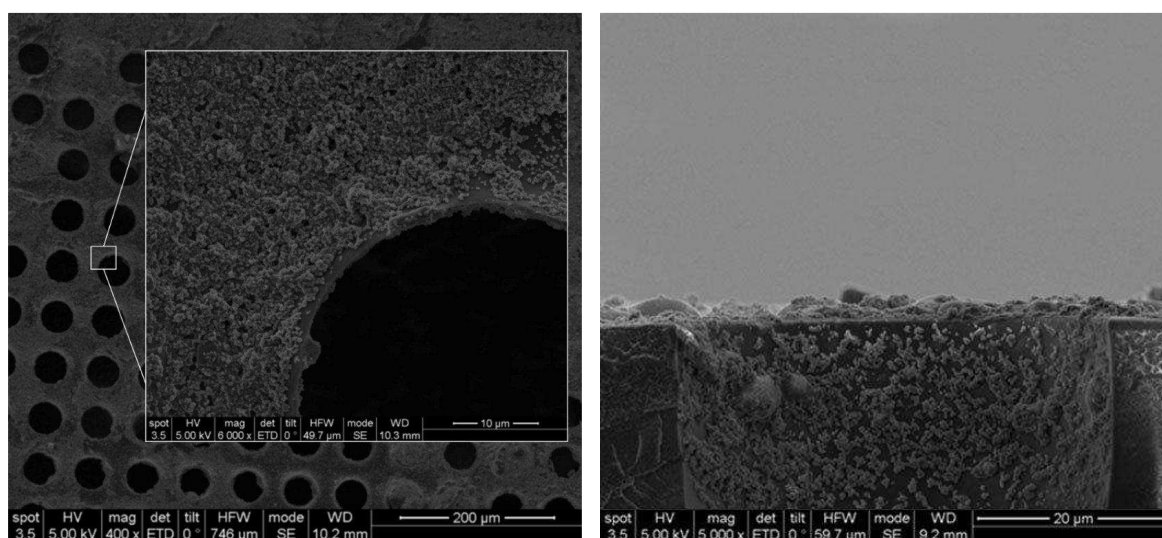


Fig. 299: Imágenes SEM de membranas de PBI con poros rectos cerrados recubiertas con ETS-10

La segunda prueba de control fue someter una membrana perforada de PBI en condiciones de reacción para comprobar la estabilidad del material polimérico. Para ello se utilizó la carcasa habitual de testeo de micromonolitos y una membrana densa de PBI, la cual fue agujereada. La Fig. 300 muestra el estado de la membrana antes y después de ser sometida a reacción hasta 400  $^{\circ}\text{C}$  con una concentración de n-hexano de 200 ppm y un caudal de 30  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , y sólo se observa un oscurecimiento del color, sin verse afectadas sus propiedades mecánicas. De hecho en una publicación reciente [461], se observa que un curado térmico a 350  $^{\circ}\text{C}$  mejora las propiedades mecánicas y la resistencia a agentes oxidantes y químicos debido al cambio que sufre el polímero de termoplástico a termoestable.

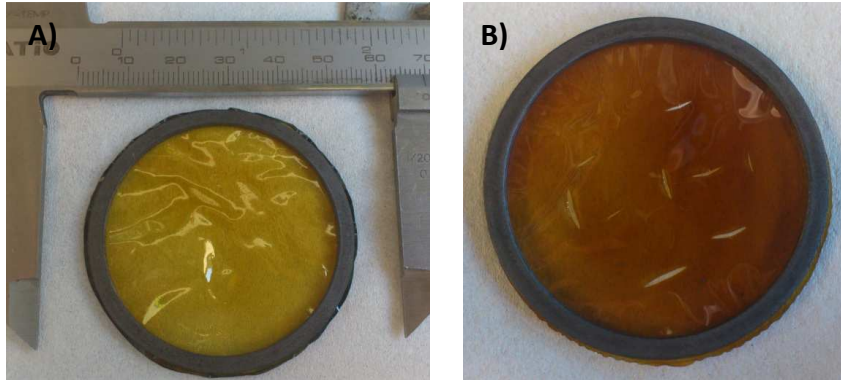


Fig. 300: Membrana densa de PBI A) antes y B) después de ser sometida a la reacción de oxidación de COVs

Como prueba de concepto se propone ensayar el sistema completo en reacción para comprobar su actividad. Para ello a través de la técnica de microtransfer moulding se preparan varias membranas con un diámetro de 2 cm de poros rectos pasantes tal y como se describe en la sección 3.2.1.2.3. Las membranas son recubiertas de una capa activa de catalizador basado en zeolita, mediante las técnicas de enlace covalente detalladas en secciones previas. Varias de las membranas activas son apiladas, con una arandena de PBI denso entre cada una de ellas, con el objeto de aumentar el espesor y la carga de catalizador. Las membranas son prensadas con ayuda de una arandena de teflón para que se queden unidas por la parte exterior. Para asegurar que las membranas están bien selladas se añade un poco de disolución de PBI en DMAc al 5 % wt en las arandelas de PBI denso, que al disolver ligeramente el PBI, hacen que se peguen y el sello sea adecuado. En la Fig. 301.A se puede ver como queda unida la membrana de PBI denso que actúa de arandena y a la membrana de PBI poroso que es la que soportará la zeolita activada. La Fig. 301.B muestra el detalle de la zona dentro de la arandena que es densa en su totalidad.

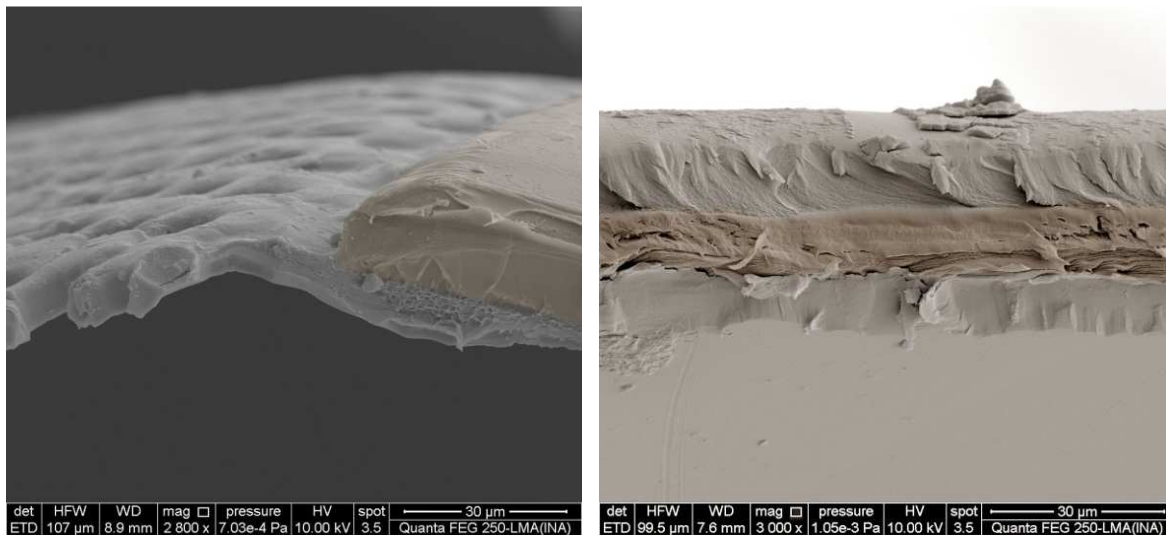


Fig. 301: Imágenes SEM de la prueba de concepto de sellado entre la arandena densa y la membrana porosa.

Por último, en la Fig. 302 se muestra la cantidad de membranas de PBI poroso que se necesitan apilar para conseguir la misma superficie de canales que con los micromonolitos de silicio para poder comparar ambos sistemas, que en total serían 45 membranas activadas. Con esta superficie de canales y sabiendo que se pueden anclar 5 mg de zeolita activada por  $\text{cm}^2$  en

la superficie del PBI, la carga de catalizador podría llegar a ser de 315 mg, muy superior a lo que se obtiene con el micromonolito de silicio.

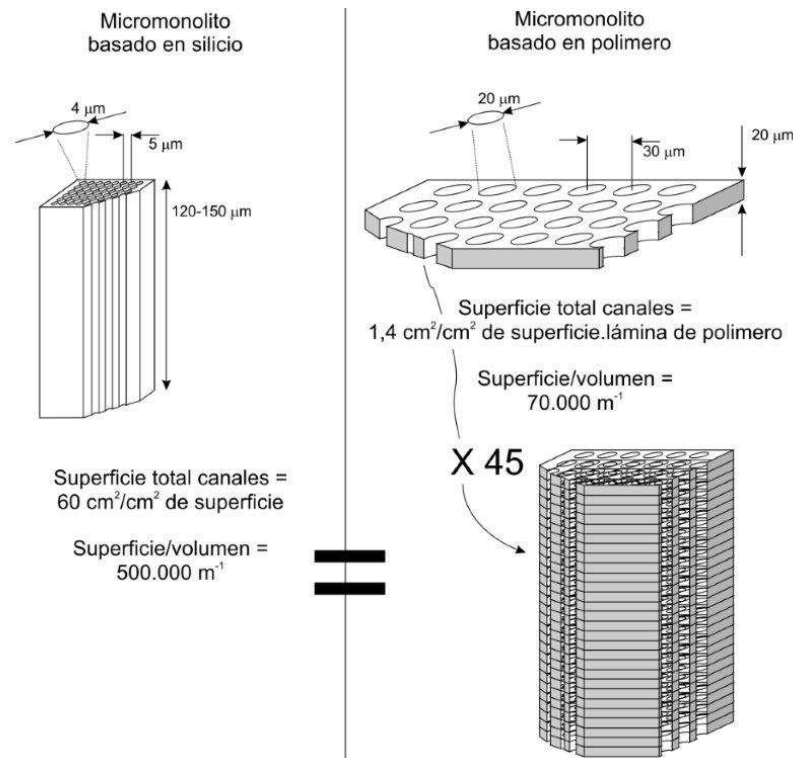


Fig. 302: Comparación del microrreactor de silicio y el de PBI

### 7.3.2.6. Conclusiones de la preparación del microrreactor polimérico

Del estudio de la preparación del microrreactor polimérico se pueden dar las siguientes conclusiones:

- Para seleccionar el catalizador más activo en la combustión de COVs se llevaron a cabo varios experimentos en lecho fijo, en el que se estudió la influencia de la posición de la fase activa en el soporte microporoso. La mejor actividad catalítica para la ETS-10 fue con el platino anclado a su superficie debido a que su carga es la más elevada. Por el contrario para la NaY, la combinación de platino intercambiado y anclado en la superficie ofrece los mejores resultados. Sin embargo, las velocidades de desaparición son mejores para las muestras sólo intercambiadas.
- Con el objeto de mejorar el contacto gas-sólido se hicieron varios ensayos de combustión de COVs en microrreactor de silicio con zeolita Y con platino como catalizador. La cantidad de zeolita anclada en estos sistemas es baja, pero se han obtenido rendimientos moderados. En este caso, las velocidades de desaparición de n-hexano normalizadas por la cantidad de platino ponen de manifiesto la ventaja del uso de estos contactores frente al lecho fijo.
- La dificultad en el manejo de los micromonolitos de silicio implica un cambio hacia un material más flexible. Este material es el PBI, ya que pueden fabricarse de forma reproducible membranas con poros pasantes, que soportan altas temperaturas, donde se puede anclar mayor cantidad de zeolita activada y además son apilables.



## **CONCLUSIONES GENERALES**



## 8. Conclusiones generales

Los resultados obtenidos de este trabajo se detallan en cada uno de los capítulos que presenta esta tesis dando lugar a una serie de conclusiones. Aquí únicamente se resumen las conclusiones más relevantes.

- Se ha preparado una gran cantidad de materiales inorgánicos con diversas propiedades. Los tratamientos llevados a cabo han sido principalmente la funcionalización con organosilanos, la encapsulación de líquidos iónicos y la activación catalítica. La Na/K-ETS-10 y la Na-MOR funcionalizados con grupos fenil sulfónicos y con grupos imidazol son los que mejor conductividad protónica presentan. Los LIs basados en amonio y encapsulados tanto en BEA como en zeolita Y presentan un máximo de conductividad debido a la competencia por agua entre el LI y la estructura zeolítica. La muestra con LI basada en imidazol encapsulado en zeolita Y presenta una recuperación de la conductividad por su naturaleza poco hidrofílica. La activación catalítica de la Na/K-ETS-10 y de la NaY ha permitido obtener electrocatalizadores con muy buenos rendimientos en la oxidación de metanol, destacando la muestra de ETS-10 funcionalizada con un organosilano ramificado, con la adición controlada de los precursores y el Vulcan® aminado insitu.
- Se han preparado principalmente membranas basadas en PBI densas y porosas e híbridas. Las diferentes arquitecturas de poro han sido desde poros aleatorios del orden de micras hasta poros rectos del orden de nanómetros, las cuales han sido caracterizadas morfológicamente y en términos de conductividad.
- Las membranas híbridas densas fueron preparadas con diferentes cantidades de carga inorgánica siendo la óptima en la mayoría de los casos de un 3 % wt. La membrana óptima con filler funcionalizado fue para los grupos fenil-sulfónicos por los nuevos caminos de conducción debido a la deslocalización electrónica del anillo y a las nuevas interacciones con la estructura del PBI, y del ácido fosfórico. La membrana con LI3/NaY presenta una combinación sinérgica para ofrecer caminos de conducción entre el ácido fosfórico del dopado y el líquido iónico, agilizando el transporte protónico como se ha demostrado en la operación en pila. Ambas membranas híbridas presentan buenas propiedades para su uso en HTPEMs.
- Las membranas porosas y porosas híbridas fueron dopadas y/o se albergó líquido iónico en sus poros para estudiar el efecto en la conductividad protónica. Se ha observado que el parámetro más importante en la conducción de estas membranas es tanto la conectividad de los poros como que estos sean de tamaño nanométrico. Por consiguiente, en las membranas con poros aleatorios, la membrana con un 85 % de porosidad y preparada por el método de fase inversa dió los mejores resultados tanto dopada con ácido fosfórico como impregnada con líquido iónico. En las membranas con poros rectos no se observa una tendencia tan clara debido a que las porosidades obtenidas son menores. La membrana de poro recto dopada que mejor comportamiento expuso fue la preparada mediante "microtransfer moulding" y con líquido iónico



encapsulado fue para la membrana obtenida mediante “track etching” con mayor porosidad.

- La posibilidad de trabajar con SU8, para la preparación de membranas de PBI con poros rectos mediante microtransfer moulding, abrió al campo de visión de este trabajo a su modificación superficial para la preparación de chips de microfluídica, combinado con la preparación de capas zeolíticas, y de crecimiento celular.
- Gracias a estos estudios se han desarrollado membranas basada en PBI novedosas, como la MEA integrada, y nuevas, como la de microrreactor polimérico para reacciones gas-sólido a alta temperatura.
- El prototipo de MEA integrada tiene un buen comportamiento hacia la reducción de oxígeno, aunque son necesarias algunas mejoras, por ejemplo para la gestión del agua generada durante la reacción.
- En el estudio de la actividad catalítica de varios materiales microporosos activados con platino en reactor de lecho y en micromonolito se vio la necesidad de un material polimérico que pudiese aguantar altas temperaturas, con poros pasantes y fácil de recubrir con zeolita activada, por ello se ha propuesto el microrreactor polimérico basado en PBI

## **BIBLIOGRAFÍA**



## 9. Bibliografía

1. <http://ina.unizar.es/zeocell>.
2. *European Hydrogen & Fuel Cell Platform, Implementation Plan.* 2006; Available from: <http://www.hfpeurope.org>.
3. *EU Energy Security and Solidarity Action Plan. Second Strategy Energy Review, 2008.*
4. *The European Fuel Cell Supplier.* Available from: <http://www.quintech.de>.
5. Tsuruhara, K., et al., Synthesis of proton conducting polymer based on poly(silamine). *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(8-9): p. 1391-1394.
6. Zhang, J., et al., High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006. **160**(2): p. 872-891.
7. Ghielmi, A., et al., Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer. *Journal of Power Sources*, 2005. **145**(2): p. 108-115.
8. Wainright, J.S., et al., Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte. *Journal of Electrochemical Society* 1995. **142**(7): p. 121-123
9. Karthikeyan, C.S., et al., Polymer nanocomposite membranes for DMFC application. *Journal of Membrane Science*, 2005. **254**(1-2): p. 139-146.
10. Saccà, A., et al., Nafion-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). *Journal of Power Sources*, 2005. **152**: p. 16-21.
11. Chang, J.-H., et al., Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials. *Journal of Power Sources*, 2003. **124**(1): p. 18-25.
12. Karthikeyan, C.S., S.P. Nunes, and K. Schulte, Ionomer-silicates composite membranes: Permeability and conductivity studies. *European Polymer Journal*, 2005. **41**(6): p. 1350-1356.
13. Rao, N., T.P. Andersen, and P. Ge, Tin mordenite membranes for direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, 1994. **72**(Part 2): p. 334-337.
14. Tricoli, V. and F. Nannetti, Zeolite-Nafion composites as ion conducting membrane materials. *Electrochimica Acta*, 2003. **48**(18): p. 2625-2633.
15. Rozière, J. and D.J. Jones, Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells. *Annual Review of Materials Research*, 2003. **33**: p. 503-555.
16. Li, Q., et al., High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in Polymer Science*, 2009. **34**(5): p. 449-477.
17. <http://www.basf-fuelcell.com>.
18. Scott, K. and A.L. Shukla, Biofuels for Fuel Cells. *Renewable Energy from Biomass Fermentation*. 2005: p. 544.
19. Jones, D.J. and J. Rozière, Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 2001. **185**(1): p. 41-58.
20. Li, M.-Q., Z.-G. Shao, and K. Scott, A high conductivity Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/polybenzimidazole (PBI)/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite membrane for proton-exchange membrane fuel cells operating at high temperature. *Journal of Power Sources*, 2008. **183**(1): p. 69-75.
21. Ye, H., et al., New membranes based on ionic liquids for PEM fuel cells at elevated temperatures. *Journal of Power Sources*, 2008. **178**(2): p. 651-660.
22. Papageorgopoulos, D., DOE fuelcell technology program overview and introduction to the 2010 fuelcell pre-solicitation workshop in DOE fuelcell pre-solicitation workshop, D.o. Energy, Editor. 2010: Lakewood, Colorado.
23. Wand, G., Fuelcell history. Part One. 14.
24. Appleby, A.J. and E.B. Yeager, Solid polymer electrolyte fuel cells (SPEFCs). *Energy*, 1986. **11**(1-2): p. 137-152.
25. Raistrick, I. Modified gas diffusion electrode for proton exchange membrane fuelcells. in *Proceedings of the symposium on diaphragms, separation, and ion-exchange membranes*. 1986. Ponnington (NJ).
26. <http://www.fuelcelltoday.com>.
27. Zabalza, I., A. Valero, and S. Scarpellini, Hidrógeno y pilas de combustible. *Estado de la técnica y posibilidades en Aragón. Fundación para el desarrollo de nuevas tecnologías del hidrógeno en Aragón*, 2005: p. 84-95.
28. Sancho, T., et al., Zeolites and zeotype materials as efficient barriers for methanol cross-over in DMFCs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. **115**(1-2): p. 206-213.
29. Kreuer, K.D., On the complexity of proton conduction phenomena. *Solid State Ionics*, 2000. **136-137**: p. 149-160.
30. Kreuer, K.D., On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics*, 1997. **97**(1-4): p. 1-15.
31. Barbir, F. and T. Gómez, Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuels cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996. **21**(10): p. 891-901.
32. Kwon, K., D.Y. Yoo, and J.O. Park, Experimental factors that influence carbon monoxide tolerance of high-temperature proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008. **185**(1): p. 202-206.

- 
33. Krishnan, P., J.S. Park, and C.S. Kim, Performance of a poly(2,5-benzimidazole) membrane based high temperature PEM fuel cell in the presence of carbon monoxide. *Journal of Power Sources*, 2006. **159**(2): p. 817-823.
  34. Pettersson, L.J. and R. Westerholm, State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001. **26**(3): p. 243-264.
  35. Baschuk, J.J. and X. Li, Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 2001. **25**(8): p. 695-713.
  36. Li, Q., et al., Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. *Chemistry of materials*, 2003. **15**(26): p. 4896-4915.
  37. Sone, Y., P. Ekdunge, and D. Simonsson, Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. **143**(4): p. 1254-1259.
  38. Campbell, N.A., Brad Williamson, and R.J. Heyden, *Biology: Exploring Life* 2006.
  39. Legon, A.C. and D.J. Millen, Angular geometries and other properties of hydrogen-bonded dimers: a simple electrostatic interpretation of the success of the electron-pair model. *Chem. Soc. Rev.*, 1987. **16**: p. 467-498.
  40. Markovitch, O. and N. Agmon, Structure and Energetics of the Hydronium Hydration Shells. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007. **111**(12): p. 2253-2256.
  41. Noda, A., et al., Brønsted Acid and Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(17): p. 4024-4033.
  42. Kreuer, K.-D., Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chemistry of materials*, 1996. **8**(3): p. 610-641.
  43. Schuster, M., et al., Proton mobility in oligomer-bound proton solvents: imidazole immobilization via flexible spacers. *Solid State Ionics*, 2001. **145**(1-4): p. 85-92.
  44. Herz, H.G., et al., New fully polymeric proton solvents with high proton mobility. *Electrochimica Acta*, 2003. **48**(14-16): p. 2165-2171.
  45. Chou, T., Water Alignment, Dipolar Interactions, and Multiple Proton Occupancy during Water-Wire Proton Transport. *Biophysical Journal*, 2004. **86**(5): p. 2827-2836.
  46. Pourcelly, G. and C. Gavach, Perfluorinated membranes Proton conductors. *Chemistry of Solid State Materials*, 1992. **2**: p. 294-310.
  47. Agmon, N., The Grothuss mechanism. *Chemical Physics Letters*, 1995. **244**(5-6): p. 456-462.
  48. Hogarth, W.H.J., J.C. Diniz Da Costa, and G.Q. Lu, Solid acid membranes for high temperature (>140 °C) proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2005. **142**(1-2): p. 223-237.
  49. Tuckerman, M.E., D. Marx, and M. Parrinello, The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution. *Nature*, 2002. **417**(6892): p. 925-929.
  50. Tuckerman, M.E., et al., On the Quantum Nature of the Shared Proton in Hydrogen Bonds. *Science*, 1997. **275**(5301): p. 817-820.
  51. Woutersen, S. and H.J. Bakker, Ultrafast Vibrational and Structural Dynamics of the Proton in Liquid Water. *Physical Review Letters*, 2006. **96**(13): p. 138305.
  52. Grothuss, C.J.T., Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. *Ann. Chim.*, 1806. **58**: p. 54-73.
  53. Mauritz, K.A. and R.B. Moore, State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, 2004. **104**(10): p. 4535-4586.
  54. Kreuer, K.D., Proton-conducting oxides. *Annual Review of Materials Research*, 2003. **33**(1): p. 333-359.
  55. Ma, C., et al., An investigation of proton conduction in select PEM's and reaction layer interfaces-designed for elevated temperature operation. *Journal of Membrane Science*, 2003. **219**(1-2): p. 123-136.
  56. Asensio, J.A., S. Borros, and P. Gomez-Romero, Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid-Impregnated Poly(2,5-benzimidazole) Membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004. **151**(2): p. A304-A310.
  57. Choi, P., N.H. Jalani, and R. Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005. **152**(3): p. E123-E130.
  58. Mikhailenko, S.D., S. Kaliaguine, and E. Ghali, Water-assisted ionic conductance of zeolites with ZSM-5 structure. *Microporous Materials*, 1997. **11**(1-2): p. 37-44.
  59. Sancho, T., J. Soler, and M.P. Pina, Conductivity in zeolite-polymer composite membranes for PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 2007. **169**(1): p. 92-97.
  60. Yang, X. and P.W. Blosser, Location and bonding of cations in ETS-10 titanosilicate molecular sieve: A multinuclear n.m.r. investigation. *Zeolites*, 1996. **17**(3): p. 237-243.
  61. Sankar, G., et al., Determination of the Structure of Distorted TiO<sub>6</sub> Units in the Titanosilicate ETS-10 by a Combination of X-ray Absorption Spectroscopy and Computer Modeling. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(2): p. 449-452.
  62. Grillo, M.E., et al., Computational study of structural and thermal properties of the microporous titanosilicate ETS-10, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1997, Elsevier. p. 2323-2330.
  63. Wei, T.-C. and H.W. Hillhouse, Ion Transport in the Microporous Titanosilicate ETS-10. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(28): p. 13728-13733.
  64. Costamagna, P. and S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects. *Journal of Power Sources*, 2001. **102**(1-2): p. 242-252.

65. Costamagna, P. and S. Srinivasan, *Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part II. Engineering, technology development and application aspects. Journal of Power Sources*, 2001. **102**(1-2): p. 253-269.
66. Appleby, A.J. and F.R. Foulkes, *Fuel cell handbook*, ed. V.N. Reinhold. 1989, New York.
67. Brandrup, J. and E.H. Immergut, *Polymer handbook*, ed. Wiley. 1989.
68. Hogarth, M. and X. Glipa, *High Temperature Membranes for Solid Polymer Fuel Cells*, ed. E.T.S.U. Harwell Laboratory, *Fuel Cells Programme*. 2001.
69. Zhang, W., et al., *Exfoliated Pt-Clay/Nafion Nanocomposite Membrane for Self-Humidifying Polymer Electrolyte Fuel Cells. Langmuir*, 2008. **24**(6): p. 2663-2670.
70. Liu, Y., et al., *Reinforced and self-humidifying composite membrane for fuel cell applications. Journal of Membrane Science*, 2009. **330**(1-2): p. 357-362.
71. Asensio, J.A., E.M. Sanchez, and P. Gomez-Romero, *Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. Chemical Society Reviews*, 2010. **39**(8): p. 3210-3239.
72. Li, Q., et al., *PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells - Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration. Fuel Cells*, 2004. **4**(3): p. 147-159.
73. Kerres, J.A., *Development of ionomer membranes for fuel cells. Journal of Membrane Science*, 2001. **185**(1): p. 3-27.
74. Savadogo, O., *Emerging Membranes for Electrochemical Systems: (I) Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Systems. Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 1998. **1**(1): p. 47-66.
75. Sakaguchi, Y., et al., *Preparation and properties of sulfonated or phosphonated polybenzimidazoles and polybenzoxazoles. Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2001. **221**: p. U434-U434.
76. Einsla, B., et al., *Disulfonated polybenzoxazoles for proton exchange membrane fuel cell applications. Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2003. **226**: p. U391-U391.
77. Kim, S.G., et al., *Aromatic and rigid rod polyelectrolytes based on sulfonated poly(benzobisthiazoles). Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 1996. **34**(3): p. 481-492.
78. Lobato, J., et al., *Improved polybenzimidazole films for H3PO4-doped PBI-based high temperature PEMFC. Journal of Membrane Science*, 2007. **306**(1-2): p. 47-55.
79. Li, Q.F., H.A. Hjuler, and N.J. Bjerrum, *Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: Physicochemical characterization and fuel cell applications. Journal of Applied Electrochemistry*, 2001. **31**(7): p. 773-779.
80. Bose, S., et al., *Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. Progress in Polymer Science*, 2011. **36**(6): p. 813-843.
81. Chandan, A., et al., *High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC): A review. Journal of Power Sources*, 2013. **231**(0): p. 264-278.
82. Ghil, L.-J., C.-K. Kim, and H.-W. Rhee, *Phosphonic acid functionalized poly(dimethyl siloxane) membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells. Current Applied Physics*, 2009. **9**(2, Supplement): p. e56-e59.
83. Wen, S., et al., *Sulfonated poly(ether sulfone) (SPES)/boron phosphate (BPO4) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(21): p. 8982-8991.
84. Zhang, Y.F., et al., *The silica-doped sulfonated poly(fluorenyl ether ketone)s membrane using hydroxypropyl methyl cellulose as dispersant for high temperature proton exchange membrane fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(10): p. 4379-4386.
85. Hill, M.L., et al., *Zirconium hydrogen phosphate/disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. Journal of Membrane Science*, 2006. **283**(1-2): p. 102-108.
86. Ye, X., H. Bai, and W.S.W. Ho, *Synthesis and characterization of new sulfonated polyimides as proton-exchange membranes for fuel cells. Journal of Membrane Science*, 2006. **279**(1-2): p. 570-577.
87. Kim, Y.-T., et al., *Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells. Current Applied Physics*, 2006. **6**(4): p. 612-615.
88. He, R., et al., *Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. Journal of Membrane Science*, 2003. **226**(1-2): p. 169-184.
89. Gomes, D., et al., *Development of polyoxadiazole nanocomposites for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal of Membrane Science*, 2008. **322**(2): p. 406-415.
90. Gosalawit, R., et al., *Krytox-Silica-Nafion composite membrane: A hybrid system for maintaining proton conductivity in a wide range of operating temperatures. Catalysis Today*, 2006. **118**(1-2): p. 259-265.
91. Nam, S.-E., et al., *Preparation of Nafion/sulfonated poly(phenylsilsesquioxane) nanocomposite as high temperature proton exchange membranes. Journal of Membrane Science*, 2008. **322**(2): p. 466-474.
92. Park, S.J., D.H. Lee, and Y.S. Kang, *High temperature proton exchange membranes based on triazoles attached onto SBA-15 type mesoporous silica. Journal of Membrane Science*, 2010. **357**(1-2): p. 1-5.
93. Kim, Y.S., et al., *Fabrication and characterization of heteropolyacid (H3PW12O40)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications. Journal of Membrane Science*, 2003. **212**(1-2): p. 263-282.
94. Miyatake, K., et al., *Synthesis and properties of a polyimide containing pendant sulfophenoxypropoxy groups. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**(1): p. 157-163.

- 
95. Bhadra, S., N.H. Kim, and J.H. Lee, A new self-cross-linked, net-structured, proton conducting polymer membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 2010. **349**(1-2): p. 304-311.
  96. Cho, C.G., et al., Fuel cell membranes based on blends of PPO with poly(styrene-*b*-vinylbenzylphosphonic acid) copolymers. *Journal of Membrane Science*, 2008. **308**(1-2): p. 96-106.
  97. Qian, G., D.W. Smith Jr, and B.C. Benicewicz, Synthesis and characterization of high molecular weight perfluorocyclobutyl-containing polybenzimidazoles (PFCB-PBI) for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Polymer*, 2009. **50**(16): p. 3911-3916.
  98. Kim, S.-K., et al., Polybenzimidazole containing benzimidazole side groups for high-temperature fuel cell applications. *Polymer*, 2009. **50**(15): p. 3495-3502.
  99. Kreuer, K.D., et al., Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(10-11): p. 1281-1288.
  100. Verma, A. and K. Scott, Development of high-temperature PEMFC based on heteropolyacids and polybenzimidazole. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010. **14**(2): p. 213-219.
  101. Li, Q., et al., Partially Fluorinated Aarylene Polyethers and their Ternary Blends with PBI and H3PO4. Part II. Characterisation and Fuel Cell Tests of the Ternary Membranes. *Fuel Cells*, 2008. **8**(3-4): p. 188-199.
  102. Li, Q.F., et al., Properties, degradation and high temperature fuel cell test of different types of PBI and PBI blend membranes. *Journal of Membrane Science*, 2010. **347**(1-2): p. 260-270.
  103. Lee, H.-S., et al., Synthesis and characterization of poly(arylene ether sulfone)-*b*-polybenzimidazole copolymers for high temperature low humidity proton exchange membrane fuel cells. *Polymer*, 2008. **49**(25): p. 5387-5396.
  104. Lasségues, J.C., *Mixed Inorganic-organic systems: the acid/polymer blends*. Ph. Colombar (Ed.), Proton conductors, solids, membranes and gels—materials and devices, Cambridge Univ. Press, 1992: p. 311-328.
  105. Schuster, M., et al., About the Choice of the Protogenic Group in PEM Separator Materials for Intermediate Temperature, Low Humidity Operation: A Critical Comparison of Sulfonic Acid, Phosphonic Acid and Imidazole Functionalized Model Compounds. *Fuel Cells*, 2005. **5**(3): p. 355-365.
  106. Paddison, S.J., K.-D. Kreuer, and J. Maier, About the choice of the protogenic group in polymer electrolyte membranes: Ab initio modelling of sulfonic acid, phosphonic acid, and imidazole functionalized alkanes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006. **8**(39): p. 4530-4542.
  107. Steininger, H., et al., Intermediate temperature proton conductors for PEM fuel cells based on phosphonic acid as protogenic group: A progress report. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. **9**(15): p. 1764-1773.
  108. Wainright, J.S., et al., Acid-Doped Polybenzimidazoles: A New Polymer Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995. **142**(7): p. L121-L123.
  109. Savinell, R. and M. Litt, Proton conducting polymers used as membranes (Case Western Reserve University). 1996, US patent 5,525,436.
  110. Savinell, R. and M. Litt, (a)Proton conducting polymers prepared by direct acid casting (Case Western Reserve University). 1998, US patent 5,716,727.
  111. Savinell, R. and M. Litt, Proton conducting solid polymer electrolytes prepared by direct acid casting (Case Western Reserve University). 2000, US patent 6,025,085.
  112. Savinell, R. and M. Litt, Proton conducting polymers prepared by direct acid casting (Case Western Reserve University). 2000, US patent 6,099,988.
  113. Sansone, M., F. Onorato, and N. Ogata, Acid-modified polybenzimidazole fuel cell elements (Hoechst Celanese Corporation). 1997, US patent 5,599,639.
  114. Yamamoto, T., Method for producing bridged polymer membrane and fuel cell (Celanese Ventures GmbH). 2004, US patent 6,790,553.
  115. Onorato, F., et al., Process for producing polybenzimidazole pastes and gels for use in fuel cells (Aventis Research & Technologies GmbH & Co. KG). 1999, US patent 5,945,233.
  116. Onorato, F., et al., Process for producing polybenzimidazole fabrics for use in fuel cells (Aventis Research & Technologies GmbH & Co. KG). . 2000, US patent 6,042,968.
  117. Sansone, M., et al., Process for producing polymeric films for use as fuel cells (Celanese Ventures GmbH). 2001, US patent 6,187,231.
  118. Akita, H., et al., Solid polymer electrolytes (Honda). 2000, US patent 6,124,060.
  119. Oyanagi, H., et al., Method of operating phosphoric acid fuel cell (Honda). 2004, US patent 6,833,204.
  120. Okamoto, T., K. Okazaki, and S. Sato, Fuel cell system (Honda). 2004, US patent 6,815,109.
  121. Li, C., K. Lian, and F. Eschbach, Electrochemical cell having a polymer electrolyte (Motorola, Inc.). 1997, US patent 5,688,613.
  122. Wu, H., C. Li, and K. Lian, Polymer electrolyte and an electrochemical cell containing the electrolyte (Motorola, Inc.). 1998, US patent 5,723,231.
  123. Bjerrum, N., Q. Li, and H. Hjuler, Polymer electrolyte membrane fuel cells (Danish Power Systems). 2002, US patent 6,946,211; EP 1,523,053.
  124. Huang, W., Integrated fuel cell system (Plug Power Inc.). 2004, US patent 6,753,107.
  125. Ingraham, J., Cutright, and H. Richard, Integrated fuel cell system (Plug Power Inc.). 2005, US patent 6,913,846.
  126. Bouchet, R. and E. Siebert, Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. *Solid State Ionics*, 1999. **118**(3-4): p. 287-299.

127. Glipa, X., et al., Investigation of the conduction properties of phosphoric and sulfuric acid doped polybenzimidazole. *Journal of Materials Chemistry*, 1999. **9**(12): p. 3045-3049.
128. Kawahara, M., et al., Synthesis and proton conductivity of thermally stable polymer electrolyte: Poly(benzimidazole) complexes with strong acid molecules. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(8): p. 1395-1398.
129. Ma, Y.-L., et al., Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004. **151**(1): p. A8-A16.
130. Litt, M., et al. Polybenzimidazoles/phosphoric acid solid polymer electrolytes: mechanical and electrical properties. in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 1999.
131. Samms, S.R., S. Wasmus, and R.F. Savinell, Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole in Simulated Fuel Cell Environments. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. **143**(4): p. 1225-1232.
132. Wang, J. and F.R. Hallett, Spherical particle size determination by analytical inversion of the UV-visible-NIR extinction spectrum. *Applied Optics*, 1996. **35**(1): p. 193-197.
133. Li, Q., et al., The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003. **150**(12): p. A1599-A1605.
134. Jensen, J.O., et al., 100-200 °C polymer fuel cells for use with NaAlH<sub>4</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005. **404-406**(SPEC. ISS.): p. 653-656.
135. Jensen, J.O., et al., High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(10-11): p. 1567-1571.
136. Holladay, J.D., et al., Power generation using a mesoscale fuel cell integrated with a microscale fuel processor. *Journal of Power Sources*, 2004. **130**(1-2): p. 111-118.
137. Pan, C., et al., Integration of high temperature PEM fuel cells with a methanol reformer. *Journal of Power Sources*, 2005. **145**(2): p. 392-398.
138. Cheddie, D. and N. Munroe, Parametric model of an intermediate temperature PEMFC. *Journal of Power Sources*, 2006. **156**(2): p. 414-423.
139. Cheddie, D. and N. Munroe, Analytical correlations for intermediate temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006. **160**(1): p. 299-304.
140. Cheddie, D. and N. Munroe, Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane. *Energy Conversion and Management*, 2006. **47**(11-12): p. 1490-1504.
141. Peng, J. and S.J. Lee, Numerical simulation of proton exchange membrane fuel cells at high operating temperature. *Journal of Power Sources*, 2006. **162**(2 SPEC. ISS.): p. 1182-1191.
142. Scott, K., S. Pilditch, and M. Mamlouk, Modelling and experimental validation of a high temperature polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007. **37**(11): p. 1245-1259.
143. Zenith, F., et al., Control-oriented modelling and experimental study of the transient response of a high-temperature polymer fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2006. **162**(1): p. 215-227.
144. Korsgaard, A.R., et al., Experimental characterization and modeling of commercial polybenzimidazole-based MEA performance. *Journal of Power Sources*, 2006. **162**(1): p. 239-245.
145. Korsgaard, A.R., M.P. Nielsen, and S.K. Kar, Part two: Control of a novel HTPEM-based micro combined heat and power fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. **33**(7): p. 1921-1931.
146. Membranes and electrodes for fuel cells as PEMEAs merges with E-TEK. *Fuel cell bulletin* 2006. **2**: p. 12-5.
147. Perry, K.A., G.A. Eisman, and B.C. Benicewicz, Electrochemical hydrogen pumping using a high-temperature polybenzimidazole (PBI) membrane. *Journal of Power Sources*, 2008. **177**(2): p. 478-484.
148. Bouchet, R., E. Siebert, and G. Vitter, Polybenzimidazole-Based Hydrogen Sensors I. Mechanism of Response with an E-TEK Gas Diffusion Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000. **147**(8): p. 3125-3130.
149. Bouchet, R., E. Siebert, and G. Vitter, Polybenzimidazole-Based Hydrogen Sensors II. Effect of the Electrode Preparation. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000. **147**(9): p. 3548-3551.
150. Rosini, S. and E. Siebert, Solid-state internal reference electrode based on quinhydrone for hydrogen sensor with acid-doped polybenzimidazole. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(4): p. 525-536.
151. Lobato, J., et al., Synthesis and characterisation of poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-benzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs. *Journal of Membrane Science*, 2006. **280**(1-2): p. 351-362.
152. Neuse, E., *Aromatic polybenzimidazoles. Syntheses, properties, and applications* *Synthesis and Degradation Rheology and Extrusion*. 1982, Springer Berlin / Heidelberg. p. 1-42.
153. Castellanos, E., B. Kopsch, and H.J. Neumann, Simulated distillation by thermo gravimetric measurements applied to thermal cracking and thermal hydrocracking. *Fuel Science and Technology International*, 1993. **11**(12): p. 1759-1770.
154. Marikar, Y. and M. Besso, Electrically conductive polybenzimidazole fibrous material (Hoechst Celanese Corporation). 1988, US patent 4,759,986
155. Marikar, Y. and M. Besso, Process for preparing electrically conductive shaped articles from polybenzimidazoles (Hoechst Celanese Corporation). 1991, US patent 5,017,420.
156. Brinegar, W., Reverse osmosis process employing polybenzimidazole membranes (Celanese Corporation). 1973, US patent 3,720,607.
157. Boom, A., Production of improved semipermeable polybenzimidazole membranes (Celanese Corporation). 1973, US patent 3,737,042.



- 
158. Brinegar, W., *Production of semipermeable polybenzimidazole membranes (Celanese Corporation)*. 1974, US patent 3,841,492.
  159. Wang, D., *Process for the production of semipermeable polybenzimidazole membranes with low temperature annealing (Celanese Corporation)*. 1984, US patent 4,448,687.
  160. Wang, D., *Process for the production of semipermeable polybenzimidazole membranes and the resultant product (Celanese Corporation)*. 1985, US patent 4,512,894.
  161. Sansone, M., *Process for the production of polybenzimidazole ultrafiltration membranes (Celanese Corporation)*. 1987, US patent 4,693,824.
  162. Trouw, N., *Method for the preparation of polybenzimidazole membranes (Celanese Corporation)*. 1987, US patent 4,693,825.
  163. Chung, T.S. and Z.L. Xu, *Asymmetric hollow fiber membranes prepared from miscible polybenzimidazole and polyetherimide blends*. *Journal of Membrane Science*, 1998. **147**(1): p. 35-47.
  164. Pesiri, D.R., B. Jorgensen, and R.C. Dye, *Thermal optimization of polybenzimidazole meniscus membranes for the separation of hydrogen, methane, and carbon dioxide*. *Journal of Membrane Science*, 2003. **218**(1-2): p. 11-18.
  165. Kumbharkar, S.C., P.B. Karadkar, and U.K. Kharul, *Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **286**(1-2): p. 161-169.
  166. Chanda, M. and G.L. Rempel, *Polybenzimidazole resin-based new chelating agents. Uranyl and ferric ion selectivity of resins with anchored dimethylglyoxime*. *Reactive Polymers*, 1989. **11**(C): p. 165-176.
  167. Chanda, M. and G.L. Rempel, *Polybenzimidazole resin based new chelating agents. Palladium(II) and platinum(IV) sorption on resin with immobilized dithiooxamide*. *Reactive Polymers*, 1990. **12**(1): p. 83-94.
  168. Chanda, M. and G.L. Rempel, *Polybenzimidazole resin based new chelating agents uranyl ion selectivity of resins with immobilized glyoxal-bis-2-hydroxyanil and salicylaldehyde-ethylenediimine*. *Reactive Polymers*, 1990. **13**(1-2): p. 103-119.
  169. Chanda, M. and G.L. Rempel, *Removal of uranium from acidic sulfate solution by ion exchange on poly(4-vinylpyridine) and polybenzimidazole in protonated sulfate form*. *Reactive Polymers*, 1992. **17**(2): p. 159-174.
  170. Chanda, M. and G.L. Rempel, *Separation of Hydroxycitric Acid Lactone from Fruit Pectins and Polyhydroxyphenols on Polybenzimidazole Weak-Base Resin*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999. **38**(6): p. 2474-2481.
  171. Xiao, L., et al., *High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol-Gel Process*. *Chemistry of materials*, 2005. **17**(21): p. 5328-5333.
  172. Xiao, L., et al., *Synthesis and Characterization of Pyridine-Based Polybenzimidazoles for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications*. *Fuel Cells*, 2005. **5**(2): p. 287-295.
  173. Li, Q., et al., *Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells*. *Solid State Ionics*, 2004. **168**(1-2): p. 177-185.
  174. Schechter, A. and R.F. Savinell, *Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells*. *Solid State Ionics*, 2002. **147**(1-2): p. 181-187.
  175. Milton, R., *Molecular sieve adsorbents (Union Carbide Corporation)*. 1959, US 2882243; US 2882244.
  176. Argauer, R.J. and G.R. Landolt, *Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same (Mobil Oil Corporation)*. 1972, US 3702886.
  177. Flanigen, E.M., *Molecular sieve zeolite technology - the first twenty-five years*. *Pure and Applied Chemistry*, 1980. **52**(9): p. 2191-2211.
  178. Suzuki, H., *Composite membrane having a surface layer of an ultrathin film of cage-shaped zeolite and processes for production thereof (Suzuki Hiroshi)*. 1987, US 4699892.
  179. Ishikawa, A., T.H. Chiang, and F. Toda, *Separation of water-alcohol mixtures by permeation through a zeolite membrane on porous glass*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1989(12): p. 764-765.
  180. Casanave, D., et al., *Control of transport properties with a microporous membrane reactor to enhance yields in dehydrogenation reactions*. *Catalysis Today*, 1995. **25**(3-4): p. 309-314.
  181. Morigami, Y., et al., *The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane*. *Separation and Purification Technology*, 2001. **25**(1-3): p. 251-260.
  182. Simancas, R., et al., *Modular organic structure-directing agents for the synthesis of zeolites*. *Science*, 2010. **330**(6008): p. 1219-22.
  183. Rocha, J.o. and Z. Lin, *Microporous Mixed Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral Framework Silicates*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2005. **57**(1): p. 173-201.
  184. Kuznicki, S.M.E., (PA), *Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites*. 1989: United States Engelhard Corporation (Edison, NJ).
  185. Valtchev, V. and S. Mintova, *Synthesis of titanium silicalite ETS-10. The effect of tetramethylammonium on the crystallization kinetics*. *Zeolites*, 1994. **14**(8): p. 697-700.
  186. Philippou, A. and M.W. Anderson, *Structural investigation of ETS-4. Zeolites*, 1996. **16**(2-3): p. 98-107.
  187. Roberts, M.A., et al., *Synthesis and structure of a layered titanosilicate catalyst with five-coordinate titanium*. *Nature*, 1996. **381**(6581): p. 401-404.
  188. Lin, Z., et al., *Synthesis and structural characterization of microporous umbite, penkviksite, and other titanosilicates*. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(36): p. 7114-7120.

189. Corma, A., et al., *Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts*. *Nature*, 1998. **396**(6709): p. 353-356.
190. Corma, A., et al., *Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses*. *Journal of Catalysis*, 1999. **186**(1): p. 57-63.
191. Li, H., et al., *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. *Nature*, 1999. **402**(6759): p. 276-279.
192. Wilson, S.T., et al., *Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids*. *Journal of the American Chemical Society*, 1982. **104**(4): p. 1146-1147.
193. Martens, J.A., et al., *Crystalline Microporous Phosphates: a Family of Versatile Catalysts and Adsorbents*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994, Elsevier. p. 653-685.
194. Kresge, C.T., et al., *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. *Nature*, 1992. **359**(6397): p. 710-712.
195. Zhao, D., et al., *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. *Science*, 1998. **279**(5350): p. 548-552.
196. International Zeolite Association. Available from: [www.iza-structures.org](http://www.iza-structures.org).
197. Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, and P.K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, ed. C. Press. 2003.
198. Coombs, D.S., et al., *Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names*. *The Canadian Mineralogist* 1997. **35**: p. 1571-1606.
199. Tavolaro, A. and E. Drioli, *Zeolite Membranes*. *Advanced Materials*, 1999. **11**(12): p. 975-996.
200. Corma, A., et al., *High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings*. *Nature*, 2006. **443**(7113): p. 842-845.
201. Sun, J., et al., *The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite*. *Nature*, 2009. **458**(7242): p. 1154-1157.
202. Jiang, J., et al., *The Synthesis of an Extra-Large-Pore Zeolite with Double Three-Ring Building Units and a Low Framework Density*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. **49**(29): p. 4986-4988.
203. Christian Baerlocher, et al., *Atlas of Zeolite Framework Types*, ed. Elsevier. 2001.
204. Barrer, R.M. and P.J. Denny, 201. *Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates*. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1961: p. 971-982.
205. Wadlinger, R.L., G.T. Kerr, and E.J. Rosinski, *Catalytic composition of a crystalline zeolite (Mobil Oil Corporation)*. 1967, US 3308069.
206. Flanigen, E.M., et al., *Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve*. *Nature*, 1978. **271**(5645): p. 512-516.
207. Cooper, E.R., et al., *Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues*. *Nature*, 2004. **430**(7003): p. 1012-1016.
208. Rao, P.R.H.P. and M. Matsukata, *Dry-gel conversion technique for synthesis of zeolite BEA*. *Chemical Communications*, 1996(12): p. 1441-1442.
209. Wee, L.H., et al., *Steam-assisted synthesis of zeolite films from spin-coated zeolite precursor coatings*. *Journal of Materials Chemistry*, 2008. **18**(30): p. 3563-3567.
210. Arafat, A., et al., *Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5*. *Zeolites*, 1993. **13**(3): p. 162-165.
211. Xu, X., et al., *Synthesis of a High-Permeance NaA Zeolite Membrane by Microwave Heating*. *Advanced Materials*, 2000. **12**(3): p. 195-198.
212. Tompsett, G.A., W.C. Conner, and K.S. Yngvesson, *Microwave Synthesis of Nanoporous Materials*. *Chemphyschem*, 2006. **7**(2): p. 296-319.
213. García, J., *Síntesis y caracterización de zeolitas y materiales compuestos zeolita/carbón. Aplicaciones para la eliminación de SO<sub>2</sub>*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, Spain, 2000.
214. Bernal, P., *Nuevos métodos de preparación y caracterización de membranas zeolíticas tipo MFI. Aplicación a procesos de separación y reacción separación*. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2001.
215. Burkett, S.L. and M.E. Davis, *Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si CP MAS NMR*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994. **98**(17): p. 4647-4653.
216. Burkett, S.L. and M.E. Davis, *Mechanisms of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. 1. Synthesis of TPA/Si-ZSM-5*. *Chemistry of materials*, 1995. **7**(5): p. 920-928.
217. Burkett, S.L. and M.E. Davis, *Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. 2. Hydrophobic Hydration and Structural Specificity*. *Chemistry of materials*, 1995. **7**(8): p. 1453-1463.
218. Tosheva, L. and V.P. Valtchev, *Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications*. *Chemistry of materials*, 2005. **17**(10): p. 2494-2513.
219. Edelman, R.D., et al., *Crystallization phenomena in seeded zeolite syntheses*. *Zeolites*, 1989. **9**(6): p. 496-502.
220. Hedlund, J. and F. Jareman, *Texture of MFI films grown from seeds*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005. **10**(5-6): p. 226-232.
221. Hedlund, J., *Control of the Preferred Orientation in MFI Films Synthesized by Seeding*. *Journal of Porous Materials*, 2000. **7**(4): p. 455-464.
222. Bernal, M.Ì.a.P., G. Xomeritakis, and M. Tsapatsis, *Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth*. *Catalysis Today*, 2001. **67**(1-3): p. 101-107.

- 
223. Wee, L.H., et al., Influence of the dispersion medium on the properties of spin-coated Silicalite-1 films. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007. **103**(1-3): p. 296-301.
224. Lai, S.M., et al., Knoevenagel condensation reaction in zeolite membrane microreactor. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003. **66**(2-3): p. 239-252.
225. Navascues, N., et al., Combustion of Volatile Organic Compounds at Trace Concentration Levels in Zeolite-Coated Microreactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010. **49**(15): p. 6941-6947.
226. Vilaseca, M., et al., Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors. *Catalysis Today*, 2003. **82**(1-4): p. 179-185.
227. Pellejero, I., et al., An optochemical humidity sensor based on immobilized Nile red in Y zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007. **46**(8): p. 2335-2341.
228. Urbiztondo, M.A., et al., Zeolite-modified cantilevers for the sensing of nitrotoluene vapors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2009. **137**(2): p. 608-616.
229. Schulz-Ekloff, G., et al., Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002. **51**(2): p. 91-138.
230. Kuzniarska-Biernacka, I., et al., Encapsulation of manganese(III) complex in NaY nanoporosity for heterogeneous catalysis. *Applied Organometallic Chemistry*. **26**(1): p. 44-49.
231. Davis, M.E., Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 2002. **417**(6891): p. 813-821.
232. Chen, B.-P., et al., Applications and Related Mechanisms of Molecular Sieves in Medicine. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2011. **32**(3): p. 485-493.
233. Freeman, D.C. and D.N. Stamires, Electrical Conductivity of Synthetic Crystalline Zeolites. *Journal of Chemical Physics*, 1961. **35**(3): p. 799.
234. Abdoulaye, A., et al., Polarization conductivity in dehydrated zeolites NaY and HY. *Microporous Materials*, 1997. **8**(1-2): p. 63-68.
235. Stamires, D.N., Effect of Adsorbed Phases on the Electrical Conductivity of Synthetic Crystalline Zeolites. *Journal of Chemical Physics* 1962. **36**(12): p. 3174.
236. Blanchard, L.A., et al., Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>. *Nature*, 1999. **399**(6731): p. 28-29.
237. Wasserscheid, P. and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. M. Wiley-VCH. 2003.
238. Zhan, D. and J.B. Fenn, Gas phase hydration of electrospray ions from small peptides. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002. **219**(1): p. 1-10.
239. Ohno, H., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. 2005: John Wiley & Sons, Inc.
240. Ohno, H., et al., The First Samarium(II)-Mediated Aryl Radical Cyclization onto an Aromatic Ring. *ChemInform*, 2005. **36**(10).
241. Susan, M.A.B.H., et al., Bronsted acid-base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chemical Communications*, 2003(8): p. 938-939.
242. Nakamoto, H. and M. Watanabe, Bronsted acid-base ionic liquids for fuel cell electrolytes. *Chemical Communications*, 2007(24): p. 2539-2541.
243. Iojoiu, C., et al., PILs-based Nafion membranes: a route to high-temperature PEMFCs dedicated to electric and hybrid vehicles. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008. **19**(10): p. 1406-1414.
244. Lee, S.Y., T. Yasuda, and M. Watanabe, Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(18): p. 5909-5914.
245. DeCastro, C., et al., Immobilised ionic liquids as Lewis acid catalysts for the alkylation of aromatic compounds with dodecene. *Journal of Catalysis*, 2000. **196**(1): p. 86-94.
246. Valkenberg, M.H., C. deCastro, and W.F. Holderich, Immobilisation of ionic liquids on solid supports. *Green Chemistry*, 2002. **4**(2): p. 88-93.
247. Pietschmann, B., et al., Immobilization of ionic liquids within micro- and mesoporous materials, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2008. p. 325-328.
248. Zhuravlev, L.T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000. **173**(1-3): p. 1-38.
249. Wight, A.P., *Synthesis, characterization and base catalysis of organofunctionalized molecular sieves*. PhD Thesis. California Institute Of Technology. Pasadena, California, United States of America, 2004.
250. Copéret, C. and B. Chaudret, *Synthesis and Surface Reactivity of Organometallic Nanoparticles*, in *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis*. 2005, Springer Berlin / Heidelberg. p. 233-259.
251. Plueddemann, E.P., *Silane Coupling Agents*. 2 ed. 1991, New York: Plenum Press.
252. Impens, N.R.E.N., P. van der Voort, and E.F. Vansant, Silylation of micro-, meso- and non-porous oxides: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999. **28**(2): p. 217-232.
253. Zhou, M., et al., Assembly of Oriented Zeolite Monolayers and Thin Films on Polymeric Surfaces via Hydrogen Bonding. *Langmuir*, 2008. **24**(20): p. 11942-11946.
254. Nilsson, A. and L.N. Pettersson, J., *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. 2007.
255. Rappoport, Z. and Apeloig, Y., eds. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. Vol. 3. 2002, American Chemical Society. 5602-5602.
256. Chun, Y.S., et al., Diisocyanates as novel molecular binders for monolayer assembly of zeolite crystals on glass. *Chemical Communications*, 2002(17): p. 1846-1847.
257. Vassilyev, O., et al., Efficient surface functionalization of zeolites via esterification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **92**(1-3): p. 101-108.

258. Haas, K.H., et al., Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films. *Surface and Coatings Technology*, 1999. **111**(1): p. 72-79.
259. Witucki, G.L., A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. *Journal of coating technology*, 1993. **65**(822): p. 57-60.
260. Kim, S.-N., et al., CO<sub>2</sub> adsorption using amine-functionalized mesoporous silica prepared via anionic surfactant-mediated synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. **115**(3): p. 497-503.
261. Feng, X., et al., Functionalized Monolayers on Ordered Mesoporous Supports. *Science*, 1997. **276**(5314): p. 923-926.
262. McKeen, J.C., Y.S. Yan, and M.E. Davis, Proton Conductivity of Acid-Functionalized Zeolite Beta, MCM-41, and MCM-48: Effect of Acid Strength. *Chemistry of materials*, 2008. **20**(16): p. 5122-5124.
263. McKeen, J.C., Y.S. Yan, and M.E. Davis, Proton conductivity in sulfonic acid-functionalized zeolite beta: Effect of hydroxyl group. *Chemistry of materials*, 2008. **20**(12): p. 3791-3793.
264. Li, A., J.X. Zhao, and D.T. Pierce, Silica nanoparticles for template synthesis of supported Pt and Pt-Ru electrocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010. **351**(2): p. 365-373.
265. Yang, X. and R.E. Truitt, Xe NMR Investigation of ETS-10 Titanosilicate Molecular Sieves. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(9): p. 3713-3718.
266. Di Noto, V., et al., Polymer electrolytes for a hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(7): p. 6120-6131.
267. Zhang, J., et al., Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120-200 °C. *Journal of Power Sources*, 2007. **172**(1): p. 163-171.
268. Herring, A.M., Inorganic-polymer composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Polymer Reviews*, 2006. **46**(3): p. 245-296.
269. Alberti, G. and M. Casciola, Composite membranes for medium-temperature PEM fuel cells. *Annual Review of Materials Research*, 2003. **33**(1): p. 129-154.
270. Di Noto, V., et al., Hybrid inorganic-organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt.% of M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = Ti, Zr, Hf, Ta and W). Part I. Synthesis, properties and vibrational studies. *Electrochimica Acta*, 2007. **53**(4): p. 1618-1627.
271. Di Noto, V., et al., Hybrid inorganic-organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt.% of M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = Ti, Zr, Hf, Ta and W). Part II: Relaxation phenomena and conductivity mechanism. *Journal of Power Sources*, 2009. **187**(1): p. 57-66.
272. Sahu, A.K., et al., Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview. *Bulletin of Materials Science*, 2009. **32**(3): p. 285-294.
273. Fernández-Carretero, F.J., V. Compan, and E. Riande, Hybrid ion-exchange membranes for fuel cells and separation processes. *Journal of Power Sources*, 2007. **173**(1): p. 68-76.
274. Chuang, S.-W., S.L.-C. Hsu, and Y.-H. Liu, Synthesis and properties of fluorine-containing polybenzimidazole/silica nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 2007. **305**(1-2): p. 353-363.
275. Chuang, S.-W., S.L.-C. Hsu, and C.-L. Hsu, Synthesis and properties of fluorine-containing polybenzimidazole/montmorillonite nanocomposite membranes for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 2007. **168**(1): p. 172-177.
276. Gültek, A., M.G. Icduygu, and T. Seakin, Preparation and characterization of polybenzimidazole-clay hybrid materials. *Materials Science and Engineering: B*, 2004. **107**(2): p. 166-171.
277. Choi, S., et al., Fabrication and gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) / nanoporous silicates hybrid membranes. *Journal of Membrane Science* 2008. **316**(1-2): p. 144-152.
278. Noto, V.D., et al., Structure-property interplay of proton conducting membranes based on PBI5N, SiO<sub>2</sub>-Im and H3PO<sub>4</sub> for high temperature fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. **13**(26): p. 12146-12154.
279. Lobato, J., et al., Enhancement of the fuel cell performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell running with titanium composite polybenzimidazole-based membranes. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(20): p. 8265-8271.
280. Alberti, G. and M. Casciola, Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects. *Solid State Ionics*, 2001. **145**(1-4): p. 3-16.
281. Savadogo, O., Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications. *Journal of Power Sources*, 2004. **127**(1-2): p. 135-161.
282. Epping, M.K. and J.P. Kopasz, The U.S. DOE's high temperature membrane effort. *Fuel Cells*, 2009. **9**(4): p. 356-362.
283. Horan, J.L., et al., Copolymerization of divinylsilyl-11-silicotungstic acid with butyl acrylate and hexanediol diacrylate: Synthesis of a highly proton-conductive membrane for fuel-cell applications. *ChemSusChem*, 2009. **2**(3): p. 226-229.
284. Lobato, J., et al., PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells: Temperature effects on cell performance and catalyst stability. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(12): p. 3910-3920.
285. Pu, H., Q. Liu, and G. Liu, Methanol permeation and proton conductivity of acid-doped poly(N-ethylbenzimidazole) and poly(N-methylbenzimidazole). *Journal of Membrane Science*, 2004. **241**(2): p. 169-175.

- 
286. Kuder, J. and J. Chen, Chemical modification of preformed polybenzimidazole semipermeable membrane (Celanese Corporation). 1987, US patent 4,634,530.
287. Staiti, P. and M. Minutoli, Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membranes. *Journal of Power Sources*, 2001. **94**(1): p. 9-13.
288. Haile, S.M., et al., Solid acids as fuel cell electrolytes. *Nature*, 2001. **410**(6831): p. 910-913.
289. Laberty-Robert, C., et al., Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells. *Chemical Society Reviews*. **40**(2): p. 961-1005.
290. Thiam, H.S., et al., Overview on nanostructured membrane in fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(4): p. 3187-3205.
291. Okamoto, M., T. Fujigaya, and N. Nakashima, Design of an Assembly of Poly(benzimidazole), Carbon Nanotubes, and Pt Nanoparticles for a Fuel-Cell Electrocatalyst with an Ideal Interfacial Nanostructure. *Small*, 2009. **5**(6): p. 735-740.
292. Mecerreyes, D., et al., Porous Polybenzimidazole Membranes Doped with Phosphoric Acid: Highly Proton-Conducting Solid Electrolytes. *Chemistry of materials*, 2004. **16**(4): p. 604-607.
293. Takigawa, D.Y., The effect of porous support composition and operating parameters on the performance of supported liquid membranes. *Separation Science and Technology*, 1992. **27**(3): p. 325-339.
294. Greaves, T.L. and C.J. Drummond, Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chemical Reviews*, 2008. **108**(1): p. 206-237.
295. Angell, C.A., et al., *Physical Chemistry of Ionic Liquids, Inorganic and Organic, Protic and Aprotic, in Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. 2005, John Wiley & Sons, Inc. p. 5-23.
296. Zhao, W., et al., Membrane liquid loss mechanism of supported ionic liquid membrane for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 2012. **411-412**(0): p. 73-80.
297. Yang, T., G.M. Shi, and T.-S. Chung, Symmetric and Asymmetric Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)/Polybenzimidazole (PBI) Nanocomposite Membranes for Hydrogen Purification at High Temperatures. *Advanced Energy Materials*, 2012. **2**(11): p. 1358-1367.
298. Kumbharkar, S.C., Y. Liu, and K. Li, High performance polybenzimidazole based asymmetric hollow fibre membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*, 2011. **375**(1-2): p. 231-240.
299. Yang, T. and T.-S. Chung, High performance ZIF-8/PBI nano-composite membranes for high temperature hydrogen separation consisting of carbon monoxide and water vapor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012(0).
300. Thomassen, M., E. Sheridan, and J. Kvello, Electrochemical hydrogen separation and compression using polybenzimidazole (PBI) fuel cell technology. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2010. **2**(5): p. 229-234.
301. Kung, G., et al., Asymmetric hollow fibers by polyimide and polybenzimidazole blends for toluene/isooctane separation. *Journal of Membrane Science*, 2010. **360**(1-2): p. 303-314.
302. Wang, Y., T. Shung Chung, and M. Gruender, Sulfonated polybenzimidazole membranes for pervaporation dehydration of acetic acid. *Journal of Membrane Science*, 2012. **415-416**(0): p. 486-495.
303. Shi, G.M., T. Yang, and T.S. Chung, Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols. *Journal of Membrane Science*, 2012. **415-416**(0): p. 577-586.
304. Wang, Y., M. Gruender, and T.S. Chung, Pervaporation dehydration of ethylene glycol through polybenzimidazole (PBI)-based membranes. 1. Membrane fabrication. *Journal of Membrane Science*, 2010. **363**(1-2): p. 149-159.
305. Magdalene, R.M., E.G. Leelamani, and N.M.N. Gowda, Hydrogenation of nitroarenes using polybenzimidazole-le supported rhodium catalyst. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2004. **223**(1-2): p. 17-20.
306. Gómez-Romero, P., et al., Hybrid organic-inorganic nanocomposite materials for application in solid state electrochemical supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 2003. **5**(2): p. 149-153.
307. Mocoteguy, P., et al., Long-Term Testing in Dynamic Mode of HT-PEMFC H(3)PO(4)/PBI Celtec-P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro-CHP Applications. *Fuel Cells*, 2010. **10**(2): p. 299-311.
308. Rocha, J., et al., Synthesis of microporous titanosilicate ETS-10 from TiCl<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>: a comprehensive study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998. **23**(5-6): p. 253-263.
309. Tiscornia, I. and V. Sebastián, Synthesis and characterization of titanosilicate and related materials microporous membranes. *Inorganic Membranes 2004*: p. 122-125.
310. Hincapie, B.O., et al., Synthesis of mordenite nanocrystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. **67**(1): p. 19-26.
311. Schoeman, B.J., J. Sterte, and J.E. Otterstedt, Colloidal zeolite suspensions. *Zeolites*, 1994. **14**(2): p. 110-116.
312. Nivarthi, G.S., K. Seshan, and J.A. Lercher, The influence of acidity on zeolite H-BEA catalyzed isobutane/n-butene alkylation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998. **22**(1-3): p. 379-388.
313. Tiscornia, I.S., *Desarrollo de membranas zeolíticas para la separación de mezclas propeno/propano*. PhD Thesis. University of Zaragoza, Spain, 2007.
314. Yang, C., J. Wang, and Q. Xu, Aluminated zeolites  $\beta$  and their properties II. Basicities of aluminated zeolites  $\beta$ : an FTIR study of chemisorbed pyrrole. *Microporous Materials*, 1997. **11**(5-6): p. 261-268.
315. Shanjiào, K., et al., Preparation and application of zeolite beta with super-low SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. *Journal of Porous Materials*, 2008. **15**(2): p. 159-162.

316. Fryxell, G.E., *The synthesis of functional mesoporous materials*. *Inorganic Chemistry Communications*, 2006. **9**(11): p. 1141-1150.
317. Yiu, H.H.P., P.A. Wright, and N.P. Botting, *Enzyme immobilisation using SBA-15 mesoporous molecular sieves with functionalised surfaces*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2001. **15**(1-3): p. 81-92.
318. Pechar, T.W., et al., *Fabrication and characterization of polyimide-zeolite L mixed matrix membranes for gas separations*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **277**(1-2): p. 195-202.
319. Li, X., et al., *Functionalized zeolite A-nafion composite membranes for direct methanol fuel cells*. *Solid State Ionics*, 2007. **178**(19-20): p. 1248-1255.
320. Wang, Y., et al., *Zeolite beta-filled chitosan membrane with low methanol permeability for direct methanol fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2008. **183**(2): p. 454-463.
321. Lee, H., et al., *Characterization of Molecular Linkages Placed between Zeolite Microcrystal Monolayers and a Substrate with X-ray Reflectivity*. *Langmuir*, 2006. **22**(6): p. 2598-2604.
322. Kulak, A., et al., *Polyamines as Strong Molecular Linkers for Monolayer Assembly of Zeolite Crystals on Flat and Curved Glass*. *Journal of the American Chemical Society*, 2000. **122**(38): p. 9308-9309.
323. Prado, L.A.S.d.A., et al., *Organic modification of layered silicates: structural and thermal characterizations*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005. **351**(12-13): p. 970-975.
324. Coker, E.N., W.A. Steen, and J.E. Miller, *Zeolite-templated Pt/C electrocatalysts*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007. **104**(1-3): p. 236-247.
325. Crooks, R.M., et al., *Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis*. *Accounts of Chemical Research*, 2000. **34**(3): p. 181-190.
326. Thompsett, D., *Recent Developments in Electrocatalyst Activity and Stability for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, in *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. 2009, CRC Press.
327. Chen, G., S.R. Bare, and T.E. Mallouk, *Development of Supported Bifunctional Electrocatalysts for Unitized Regenerative Fuel Cells*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002. **149**(8): p. A1092-A1099.
328. Merzougui Belabbes, H.I.C., Carpenter Michael K, Swathirajan Swathy: , *Conductive matrices for fuel cell electrodes*. *General Motors Global Technology Operations*, in WO 2006/119407. 2006.
329. Sebastian, V., et al., *Selective oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, on different zeolite-supported Pt catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2009. **366**(2): p. 242-251.
330. Gómez de la Fuente, J.L., et al., *Tailoring and structure of PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon for DMFC applications: New evidence of the hydrous ruthenium oxide phase*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **88**(3-4): p. 505-514.
331. Huang, T. and W. Tu, *Modification of functionalized mesoporous silica on the formation and the catalytic performance of platinum nanocatalysts*. *Applied Surface Science*, 2009. **255**(17): p. 7672-7678.
332. Khalid, M., et al., *Functionalized surface as template for in situ generation of two-dimensional metal nanoparticle assembly*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009. **348**(1-3): p. 263-269.
333. Bai, Z., et al., *High-efficiency carbon-supported platinum catalysts stabilized with sodium citrate for methanol oxidation*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(9): p. 2653-2658.
334. Lin, C.-S., M.R. Khan, and S.D. Lin, *Platinum states in citrate sols by EXAFS*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. **287**(1): p. 366-369.
335. Murugesan, S., K. Myers, and V. Subramanian, *Amino-functionalized and acid treated multi-walled carbon nanotubes as supports for electrochemical oxidation of formic acid*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **103**(34): p. 266-274.
336. Sumner, M.J., et al., *Novel proton conducting sulfonated poly(arylene ether) copolymers containing aromatic nitriles*. *Journal of Membrane Science*, 2004. **239**(2): p. 199-211.
337. Kim, Y.J., et al., *Proton conductivity and methanol permeation in Nafion(TM)/ORMOSIL prepared with various organic silanes*. *Journal of Membrane Science*, 2004. **238**(1-2): p. 213-222.
338. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, ed. Wiley. 2001, Estados Unidos.
339. Orazem, M.E. and B.Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, ed. Wiley. 2008, Estados Unidos.
340. Wu, J., et al., *Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II: Physical/chemical methods*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. **33**(6): p. 1747-1757.
341. Lozano, A., et al., *Fluid dynamics performance of different bipolar plates: Part II. Flow through the diffusion layer*. *Journal of Power Sources*, 2008. **179**(2): p. 711-722.
342. López Sabirón, A.M., *Gestión térmica y del agua en una pila de combustible tipo PEM: Diseño y fabricación de pilas*, in *Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos*. 2011, University of Zaragoza: Zaragoza.
343. Powers, E.J. and G.A. Serad. *History and development of polybenzimidazoles*. 1986.
344. Aharoni, S.M. and M.H. Litt, *Synthesis and some properties of poly-(2,5-trimethylene benzimidazole) and poly-(2,5-trimethylene benzimidazole hydrochloride)*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1974. **12**(3): p. 639-650.
345. He, R., et al., *Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **277**(1-2): p. 38-45.
346. Wang, J.T., et al., *A H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte*. *Electrochimica Acta*, 1996. **41**(2): p. 193-197.
347. Fontanella, J.J., et al., *High pressure electrical conductivity studies of acid doped polybenzimidazole*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(10-11): p. 1289-1294.

- 
348. Weng, D., et al., *Electro-osmotic Drag Coefficient of Water and Methanol in Polymer Electrolytes at Elevated Temperatures*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. **143**(4): p. 1260-1263.
349. van de Ven, E., et al., *Ionic liquid doped polybenzimidazole membranes for high temperature Proton Exchange Membrane fuel cell applications*. *Journal of Power Sources*, 2013. **222**(0): p. 202-209.
350. Fernandez-Sanchez, C., et al., *Patterning high-aspect-ratio sol-gel structures by microtransfer molding*. *Chemistry of materials*, 2008. **20**(8): p. 2662-2668.
351. Zhao, X.M., Y.N. Xia, and G.M. Whitesides, *Fabrication of three-dimensional micro-structures: Microtransfer molding*. *Advanced Materials*, 1996. **8**(10): p. 837-&.
352. Chakarvarti, S.K., *Track-etch membranes enabled nano-/microtechnology: A review*. *Radiation Measurements*, 2009. **44**(9-10): p. 1085-1092.
353. Cuscito, O., et al., *Nanoporous beta-PVDF membranes with selectively functionalized pores*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007. **265**(1): p. 309-313.
354. Chang, Z., et al., *Chemical oxidative degradation of Polybenzimidazole in simulated environment of fuel cells*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(8): p. 1206-1212.
355. <http://www.advent-energy.com/index.html>.
356. Liu, J., et al., *Process research of high aspect ratio microstructure using SU-8 resist*. *Microsystem Technologies*, 2004. **10**(4): p. 265-268.
357. K.Y. Lee, et al., *Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist*. *J. Vac. Sci. Technol. B* 1995. **13**: p. 3012-3016.
358. H. Lorenz, et al., *SU-8 a low-cost negative resist for MEMS*. *J. Micromech. Microeng*, 1997. **7**: p. 121-124.
359. M. Nordstroem, et al., *Monolithic single mode SU-8 waveguides for integrated optics*. *Proc. SPIE* 2006. **6112** p. 1-11.
360. Ingrosso, C., et al., *Surface chemical functionalisation of epoxy photoresist-based microcantilevers with organic-coated TiO<sub>2</sub> nanocrystals*. *Micro & Nano Letters*, 2012. **7**(4): p. 337-342.
361. Noeth, N., S.S. Keller, and A. Boisen, *Cantilever-based micro-particle filter with simultaneous single particle detection*. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2011. **21**(5).
362. Ezkerra, A., et al., *Fabrication of SU-8 free-standing structures embedded in microchannels for microfluidic control*. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007. **17**(11): p. 2264-2271.
363. Lechuga, L.M., et al., *Biosensing microsystem platform based on the integration of Si Mach-Zehnder interferometer, microfluidics and grating couplers*, in *Silicon Photonics Iv*, J.A. Kubby and G.T. Reed, Editors. 2009.
364. Ezkerra, A., et al., *A microvalve for lab-on-a-chip applications based on electrochemically actuated SU8 cantilevers*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2011. **155**(2): p. 505-511.
365. Altuna, A., et al., *SU-8-based microneedles for in vitro neural applications*. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009. **20**(6).
366. Rammohan, A., et al., *One-step maskless grayscale lithography for the fabrication of 3-dimensional structures in SU-8*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2011. **153**(1): p. 125-134.
367. Yuli Wang, et al., *Surface graft polymerization of SU-8 for bio-MEMS applications*. *J. Micromech. Microeng.*, 2008. **17**: p. 1371-1380.
368. Joshi, M., et al., *Silanization and antibody immobilization on SU-8*. *Applied Surface Science*, 2007. **253**(6): p. 3127-3132.
369. Keller, S., et al., *Processing of thin SU8 films*. *J Micromech Microeng*, 2008. **18**: p. 125020.
370. Airoudj, A., et al., *Development of an optical ammonia sensor based on polyaniline/epoxy resin (SU-8) composite*. *Talanta*, 2009. **77**(5): p. 1590-1596.
371. Araujo, J.M.M., et al., *Nucleic acid bases in 1-alkyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquids: A thermophysical and ionic conductivity analysis*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013. **57**: p. 1-8.
372. Zheng, Y., et al., *Density, Viscosity, and Conductivity of Lewis Acidic 1-Butyl- and 1-Hydrogen-3-methylimidazolium Chloroaluminate Ionic Liquids*. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013. **58**(1): p. 32-42.
373. Daletou, M.K., et al., *The interaction of water vapors with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> imbibed electrolyte based on PBI/polysulfone copolymer blends*. *Journal of Membrane Science*, 2009. **326**(1): p. 76-83.
374. Sebastián, V., *Desarrollo de membranas y micro-reactores zeolíticos para la purificación de mezclas gaseosas que contienen H<sub>2</sub>*. PhD Thesis. University of Zaragoza, Spain, 2008.
375. Yang, X., et al., *Synthesis of microporous titanosilicate ETS-10 with TiF<sub>4</sub> or TiO<sub>2</sub>*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. **46**(1): p. 1-11.
376. Zamaro, J.M., M.A. Ulla, and E.E. Miró, *Improvement in the catalytic performance of In-mordenite through preferential growth on metallic monoliths*. *Applied Catalysis A: General*, 2006. **308**: p. 161-171.
377. Ji, Z., et al., *Transition metal ion substitution in titanosilicate ETS-10 for enhanced UV light photodegradation of methylene blue*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011. **221**(1): p. 77-83.
378. Zamaro, J.M., M.A. Ulla, and E.E. Miró, *Growth of mordenite on monoliths by secondary synthesis: Effects of the substrate on the coating structure and catalytic activity*. *Applied Catalysis A: General*, 2006. **314**(1): p. 101-113.
379. Mihailova, B., et al., *Vibrational spectra of ETS-4 and ETS-10. Zeolites*, 1996. **16**(1): p. 22-24.

380. Mihailova, B., et al., Characterization of water in microporous titanium silicates. *Journal of materials Science Letters*, 1997. **16**: p. 1303-1304.
381. Mahmoud, R. and M. Hamid, Nitrogen adsorption on nanoporous zeolites studied by Grand Canonical Monte Carlo simulation. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2009. **901**(1-3): p. 110-116.
382. Nandi, M. and A. Bhaumik, Highly active Ti-rich ordered mesoporous titanium silicate synthesized under strong acidic condition. *Chemical Engineering Science*, 2006. **61**(13): p. 4373-4380.
383. Capek, L., J. Debecek, and B. Wichterlova, Co-beta zeolite highly active in propane -SCR-NO<sub>x</sub> in the presence of water vapor: effect of zeolite preparation and Al distribution in the framework. *Journal of Catalysis*, 2004. **227**(2): p. 352-366.
384. Pretsch, E., P. Buhlmann, and C. Affolter, *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos*. 2002: Elsevier-Masson.
385. Ahmad, M.I., et al., Synthesis and proton conductivity of heteropolyacids loaded Y-zeolite as solid proton conductors for fuel cell applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **91**(1-3): p. 296-304.
386. McKeen, J.C. and M.E. Davis, Conductivity of Mono- and Divalent Cations in the Microporous Zincosilicate VPI-9. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(22): p. 9870-9877.
387. Benhabbour, S.R., et al., Study of Imidazole-Based Proton-Conducting Composite Materials Using Solid-State NMR. *Chemistry of materials*, 2005. **17**(6): p. 1605-1612.
388. D. Briggs and J. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2003: IM Publications.
389. Briggs, D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195. 1981. **3**(4): p. v-v.
390. Sarma, L.S., F. Taufaby, and B.J. Hwang, Electrolyte characterization and activity validation fundamentals and methods, in *Electrocatalysis of direct methanol fuel cell*, J. Zhang and H. Liu, Editors. 2009, Wiley.
391. Pozio, A., et al., Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources*, 2002. **105**(1): p. 13-19.
392. Feliu, J.M., et al., Electrochemical studies in sulphuric acid solutions of adsorbed CO on Pt (111) electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1990. **296**(1): p. 191-201.
393. García, G., et al., CO tolerant catalysts for PEM fuel cells: Spectroelectrochemical studies. *Catalysis Today*, 2006. **116**(3): p. 415-421.
394. Mauritz, K.A., et al., Self-assembled organic/inorganic hybrids as membrane materials. *Electrochimica Acta*, 2004. **50**(2-3): p. 565-569.
395. <http://www.thefreedictionary.com/hybrid>.
396. <http://www.merriam-webster.com/dictionary/hybrid>.
397. <http://encarta.msn.com/dictionary /Hybrid.html>.
398. Di Vona, M.L., S. Licoccia, and P. Knauth, Organic-inorganic hybrid membranes based on sulfonated polyarylene-ether-ketones: Correlation between water uptake and electrical conductivity. *Solid State Ionics*, 2008. **179**(21-26): p. 1161-1165.
399. Fu, R.-Q., et al., Covalent organic/inorganic hybrid proton-conductive membrane with semi-interpenetrating polymer network: Preparation and characterizations. *Journal of Power Sources*, 2008. **179**(2): p. 458-466.
400. Suryani, et al., Polybenzimidazole (PBI)-functionalized silica nanoparticles modified PBI nanocomposite membranes for proton exchange membranes fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 2012. **403-404**(0): p. 1-7.
401. Namazi, H. and H. Ahmadi, Improving the proton conductivity and water uptake of polybenzimidazole-based proton exchange nanocomposite membranes with TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles chemically modified surfaces. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(5): p. 2573-2583.
402. Kurdakova, V., et al., PBI-based composite membranes for polymer fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(23): p. 7765-7769.
403. Hasiotis, C., V. Deimede, and C. Kontoyannis, New polymer electrolytes based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**(15): p. 2401-2406.
404. Wang, J.T., S. Wasmus, and R.F. Savinell, Real-Time Mass Spectrometric Study of the Methanol Crossover in a Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. **143**(4): p. 1233-1239.
405. Schauer, J., et al., Ion-conductive polymer membranes containing 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-ethylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *Journal of Membrane Science*, 2011. **367**(1-2): p. 332-339.
406. Wang, J.T.-W. and S.L.-C. Hsu, Enhanced high-temperature polymer electrolyte membrane for fuel cells based on polybenzimidazole and ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(7): p. 2842-2846.
407. Lozano, L.J., et al., Recent advances in supported ionic liquid membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 2011. **376**(12): p. 1-14.
408. Suryani and Y.-L. Liu, Preparation and properties of nanocomposite membranes of polybenzimidazole/sulfonated silica nanoparticles for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 2009. **332**(1-2): p. 121-128.
409. Lobato, J., et al., A novel titanium PBI-based composite membrane for high temperature PEMFCs. *Journal of Membrane Science*, 2011. **369**(1-2): p. 105-111.



410. Lobato, J., et al., Promising TiOSO<sub>4</sub> Composite Polybenzimidazole-Based Membranes for High Temperature PEMFCs. *ChemSusChem*, 2011: p. n/a-n/a.
411. Eguizábal, A., et al., Ammonium based ionic liquids immobilized in large pore zeolites: Encapsulation procedures and proton conduction performance. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(9): p. 4314-4323.
412. Ntais, S., et al., Preparation and ion transport properties of NaY zeolite-ionic liquid composites. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(4): p. 2202-2210.
413. Jorgensen, B.S., J.S. Young, and B.F. Espinoza, Cross-linked polybenzimidazole membrane for gas separation. 2005, US Patent 6946015.
414. T. Yamaguchi, H. Kuroki, and F. Miyata, DMFC performances using a pore-filling polymer electrolyte membrane for portable usages *Electrochemistry Communications*, 2005. **7**: p. 730-734.
415. Yamaguchi T., et al., A pore-filling electrolyte membrane-electrode integrated system for Direct Methanol Fuel Cell application. *J. Electrochem. Soc.*, 2002. **149**(11): p. 1448-1453.
416. Yamaguchi T, et al., Plasma-graft pore-filling electrolyte membranes using a porous poly(tetrafluoroethylene) substrate. *Electrochemistry*, 2002. **70**(12): p. 950-952.
417. Nishimura, H. and T. Yamaguchi, Performance of a pore-filling electrolyte membrane in hydrogen-oxygen PEFC. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004. **7**(11): p. A385-A388.
418. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao, Pore-filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 2003. **214**: p. 283-292.
419. <http://www.nitto.com/product/datasheet/film/index.html>.
420. Celanese spins off fuel cell activities in PEMEAS. *Fuel Cells Bulletin*, 2004. **2004**(6): p. 8.
421. Eguizábal, A., et al., Novel Hybrid Membranes based on Polybenzimidazole and ETS-10 titanasilicate type material for High Temperature PEMFCs: a comprehensive study on dense and porous systems. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(21): p. 8994-9007.
422. Kumbharkar, S.C., et al., Variation in acid moiety of polybenzimidazoles: Investigation of physico-chemical properties towards their applicability as proton exchange and gas separation membrane materials. *Polymer*, 2009. **50**(6): p. 1403-1413.
423. Wang, S., et al., Novel epoxy-based cross-linked polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(14): p. 8412-8421.
424. Ivanov, V.S., *Radiation Chemistry of Polymers*, ed. T.N.V.B. Utrecht. 1992.
425. Dominghaus, H., *Plastics for Engineers*, ed. M.C.H. Verlag. 1993.
426. Galinski, M., A. Lewandowski, and I. Statmpniak, Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(26): p. 5567-5580.
427. Ferrari, S., et al., Lithium ion conducting PVdF-HFP composite gel electrolytes based on N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide ionic liquid. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(2): p. 559-566.
428. Kato, K., et al., Polymer surface with graft chains. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**(2): p. 209-259.
429. Jalbert, C., et al., End group effects on surface properties of polymers: Semiempirical calculations and comparison to experimental surface tensions for  $\dot{\pm}1\%$ -functional poly(dimethylsiloxanes). *Macromolecules*, 1997. **30**(15): p. 4481-4490.
430. Kumar, S.K., M. Vacatello, and D.Y. Yoon, Off-lattice Monte Carlo simulations of polymer melts confined between two plates. 2. Effects of chain length and plate separation. *Macromolecules*, 1990. **23**(8): p. 2189-2197.
431. Hariharan, A., S.K. Kumar, and T.P. Russell, A lattice model for the surface segregation of polymer chains due to molecular weight effects. *Macromolecules*, 1990. **23**(15): p. 3584-3592.
432. Yethiraj, A. and C.K. Hall, Monte-Carlo simulation of polymers confined between flat plates. *Macromolecules*, 1990. **23**(6): p. 1865-1872.
433. Chen, Z., et al., Detection of hydrophobic end groups on polymer surfaces by sum-frequency generation vibrational spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 2000. **122**(43): p. 10615-10620.
434. Affrossman, S., et al., Surface segregation in blends of polystyrene and perfluorohexane double end capped polystyrene studied by static SIMS, ISS, and XPS. *Macromolecules*, 1996. **29**(16): p. 5432-5437.
435. Goddard, J.M. and J.H. Hotchkiss, Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*, 2007. **32**(7): p. 698-725.
436. Chaudhury, M.K., Self-assembled monolayers on polymer surfaces. *Biosensors and Bioelectronics*, 1995. **10**(9-10): p. 785-788.
437. Sagiv, J., *Israel J. Chem.*, 1979. **18**: p. 339-346.
438. Chaudhury, M.K. and G.M. Whitesides, Direct measurement of interfacial interactions between semispherical lenses and flat sheets of poly(dimethylsiloxane) and their chemical derivatives. *Langmuir*, 1991. **7**(5): p. 1013-1025.
439. Chaudhury, M.K. and G.M. Whitesides, Correlation between surface free energy and surface constitution. *Science*, 1992. **255**(5049): p. 1230-1232.
440. Chaudhury, M.K. and M.J. Owen, Correlation between adhesion hysteresis and phase state of monolayer films. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993. **97**(21): p. 5722-5726.
441. Ferguson, G.S., et al., Monolayers on disordered substrates: self-assembly of alkyltrichlorosilanes on surface-modified polyethylene and poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, 1993. **26**(22): p. 5870-5875.
442. Kim, E., Y. Xia, and G.M. Whitesides, Polymer microstructures formed by moulding in capillaries. *Nature*, 1995. **376**(6541): p. 581-584.

443. Kumar, A., et al., *Patterned Self-Assembled Monolayers and Meso-Scale Phenomena*. *Accounts of Chemical Research*, 1995. **28**(5): p. 219-226.
444. Sikanen, T., et al., *Characterization of SU-8 for electrokinetic microfluidic applications*. *Lab on a Chip*, 2005. **5**(8): p. 888-896.
445. Amato, L., et al., *Fabrication of high-aspect ratio SU-8 micropillar arrays*. *Microelectronic Engineering*, 2012. **98**(0): p. 483-487.
446. Balazs, A.C., et al., *Theory of polymer chains tethered at interfaces*. *Progress in Surface Science*, 1997. **55**(3): p. 181-269.
447. Blagoi, G., et al., *Functionalization of SU-8 photoresist surfaces with IgG proteins*. *Applied Surface Science*, 2008. **255**(5 PART 2): p. 2896-2902.
448. Thanasilp, S. and M. Hunsom, *Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt-Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell*. *Fuel*, 2010. **89**(12): p. 3847-3852.
449. Anderhalt, R., *X-ray microanalysis in nanomaterials, in Scanning microscopy for nanotechnology. Techniques and applications*, W. Zhou and Z.L. Wang, Editors. 2010, Springer.
450. Sebastián, D., *Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono. Aplicación como soporte de electrocatalizadores*, in Instituto de Carboquímica. 2011: Zaragoza.
451. Domenech-Carbo, A., *Electrochemistry of aluminosilicates, in Electrochemistry of porous materials*. 2010, CRC Press (Taylor and Francis Group).
452. de la Iglesia, O., et al., *Preparation of Pt/ZSM-5 films on stainless steel microreactors*. *Catalysis Today*, 2007. **125**(1-2): p. 2-10.
453. de la Iglesia, Ó., et al., *Preparation and characterization of two-layered mordenite-ZSM-5 bi-functional membranes*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **93**(1-3): p. 318-324.
454. Ulla, M.A., et al., *Preparation and characterization of Co mordenite coatings onto cordierite monoliths as structured catalysts*. *Catalysis Today*, 2008. **133-135**(0): p. 42-48.
455. Hester, R.E. and R.M. Harrison, *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, ed. R.S.o. Chemistry. 1995.
456. Rebrov, E., et al., *Thin catalytic coatings on microreactor walls A way to make industrial processes more efficient*. *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 2009. **27**(4).
457. Pina, M.P., et al., *Zeolite films and membranes. Emerging applications*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. **144**(1-3): p. 19-27.
458. Urbiztondo, M.A., et al., *Development of microstructured zeolite films as highly accessible catalytic coatings for microreactors*. *Journal of Catalysis*, 2007. **250**(1): p. 190-194.
459. Rodriguez, A., et al., *Fabrication of silicon oxide microneedles from macroporous silicon*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005. **109**(1): p. 135-140.
460. Marín, I., et al., *Fast microwave synthesis of Pt-MFI zeolite coating on silicon micromonoliths: applications to VOC catalytic combustion*. *Green Processing Synthesis*, 2012.
461. Aili, D., et al., *Thermal curing of PBI membranes for high temperature PEM fuel cells*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(12): p. 5444-5453.
462. Krimm, S., *The infrared spectra of complex molecules*, H.P. L. J. Bellamy, a division of John Wiley & Sons, Inc., Editor. 1975: New York. p. 433.
463. Bevilacqua, M. and G. Busca, *A study of the localization and accessibility of Brønsted and Lewis acid sites of H-mordenite through the FT-IR spectroscopy of adsorbed branched nitriles*. *Catalysis Communications*, 2002. **3**(11): p. 497-502.
464. Zhao, X.S., et al., *Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(33): p. 6525-6531.
465. Gu, Z.L., L. and S. Chen, *Effect of calcination temperature of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides on hydrodesulphurization performance of Au-Pd catalysts*. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2009. **16**: p. 175-180.
466. Kurth, D.G. and T. Bein, *Surface reactions on thin layers of silane coupling agents*. *Langmuir*, 1993. **9**(11): p. 2965-2973.
467. Yokozeki, A., D.J. Kasprzak, and M.B. Shiflett, *Thermal effect on C-H stretching vibrations of the imidazolium ring in ionic liquids*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. **9**(36): p. 5018-5026.
468. Viinikanoja, A., et al., *Structure of Self-Assembled Multilayers Prepared from Water-Soluble Polythiophenes*. *Langmuir*, 2006. **22**(14): p. 6078-6086.
469. Platonova, I., et al., *Calculation and assignment of absorption bands in the IR spectrum of monomeric and polymeric units of polyamidobenzimidazole*. *Fibre Chemistry*, 1998. **30**(6): p. 373-375.
470. Wu, H., et al., *Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2007. **173**(2): p. 842-852.



# **ANEXOS**

**ANEXO I: TABLA DE ASIGNACIÓN DE PICOS DE FTIR**

**ANEXOII: OTROS RESULTADOS DE LA FUNCIONALIZACIÓN**

**ANEXO III: OTROS EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN**



## Anexos

## Anexo I: Tabla de asignación de picos de FTIR

Tabla 64: Bandas de FTIR para las zeolitas estudiadas.

Compuesto	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Ref.
ETS-10	3600-3700	Isolated OH stretching (Si-OH, Ti-OH)	[379] [462]
	1110-1000	Si-O str	
	1090-1030	Si-O-Si	
	1130	Ti-OH str	
	900-800	Si-OH	
	936	Si-O-Ti	
	780	Ti-O str	
	770-510	Ti-OH str	
	690	Ti-O str	
	Na-MOR y Na-Y	3742	
3650-3590		Free Si-OH not exchanged with Na <sup>+</sup>	
3609		Si-OH-Al str	
3200-3250		H-bonded SiOH perturbed by physically adsorbed water	
2100-1500		Si-O rck (usually tree dispersed peaks)	
1300-1000		Si-O str asym	
1090-1030		Si-O-Si and Si-O-Al bnd	
1070		maximum Si-O-Si str asym	
1030		Si-OH bnd	
900-800		Si-OH and Al-OH bnd	
760, 620	Al-O bnd		

str as: bond asymmetric stretching; bnd: bond bending; rck: bond rocking

Tabla 65: Asignación de bandas de los grupos que intervienen en la funcionalización

Compuesto	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Ref.
Agua	3400	H-bonded H <sub>2</sub> O, O-H str	[462]
	1620	H-O-H bnd	
Silano	1114	Si-O-Si	[462]
	1260	-Si-CH <sub>2</sub> -, def (SiCC-Chain), wagging	
	1118, 1089	-Si-O-C- (1100, 1075), -Si-O-Si- (1150-1000)	
	2975	-CH <sub>3</sub> , asym str	
	2925	-CH <sub>2</sub> -, asym str	
Cadenas carbonadas	2900-2850	-CH <sub>3</sub> , sym str / -CH <sub>2</sub> - sym str (CCC-Chain)	[462]
	2680-2840	C-H, str, usually 2 bands	
	1460	-CH <sub>2</sub> -, def (CCC-Chain)	
	1390	-CH <sub>3</sub> , sym def	
Compuestos de amonio	3000-2000	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sup>+</sup> , str (broad and structured)	[462]
	1600-1460	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sup>+</sup> , def (medium intensity, several bands)	
Amines primarias	3300-3500	-NH <sub>2</sub> str	[462]
	2780	N-CH <sub>2</sub> str	
	1650-1590	-NH <sub>2</sub> def (free, associated)	
	1200-1100	C-N str (poor intensity)	
Amines secundarias	850-700	-NH <sub>2</sub> def (poor or medium intensity, two bands)	[466]
	3450-3300	-NH str	
	1650-1550	-NH def, free or associated (weak intensity)	

	1200-1100	C-N str (medium intensity)	
	850-700	-NH def waggin (poor or medium intensity, two bands)	
<b>Cloro</b>	1100-1020	C-Cl str (acute) chlorine arenes	
	830 - 600	C-Cl str (intense and wide) alkyl chlorines	[462]
	400-280	C-Cl def	
<b>Epoxi</b>	1300-1000	C-O str (anhydride)	
	1250-1240	O-C str	[462]
	1250/980-800	C-O- str epoxi ring, very weak	
	1100	C-O-C str	
<b>Carboxílico</b>	3300-2500	C-OH from acid (overlap with C-H band)	
	1700-1720	C=O str (H-bonded)	
	1430	C-O-H in-plane bnd	
	1275-1150	ph-C-OH str	[462]
	1210-1100	C-OH str	
	1210-1320	O-C str (only for acids, 2 peaks, medium)	
	1240	C-O str (anhydride)	
	930	C-O-H out-of-plane bnd	
<b>Imidazol</b>	3161	HC-CH asym str imidazolium ring	
	3120	HN-C-N str imidazolium ring	
	3100-3170	C-H str imidazolium ring	
	1666	C=N str	[21]
	1595, 928, 875	Imidazolium rck, skeleton vibration	[467]
	1550-1590	C=C str imidazolium ring	[468]
	1564	C=N str imidazolium ring	[469]
	1550, 1241, 1195	N-H def	
	1301, 1241	-CH def	
<b>Sulfónico</b>	1420-1310	O=S=O asym str	
	1345	S=O str (from sulfonic acid)	
	1235-1145	O=S=O sym str	
	1150	S=O=S sym rck	[470]
	1060-1020	S=O str	
	900-700	S-O str	
<b>Tiol</b>	700-600	C-S str	
	2500	S-H str	
	700-600	C-S str	[462]
<b>Fenil</b>	3100-3000	aromatic C-H str	
	1650-1450	C=C str benzene double bonds	
	1600-1500	C-C str (pairs) in aromatic ring	[462]
	1000	C-H bnd in-plane	
	675	C-H bnd out-plane	

\* str: bond stretching, bnd: bond bending, rck: bond rocking, asym: asymmetrical, sym: symmetrical, def: deformation

**Tabla 66: Asignación de las bandas de FTIR del PBI**

Compuesto	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Ref.
PBI	3402(s)	"Free" non-hydrogen-bonded N-H stretching	[354]
	3145(b)	Self-associated N-H stretching	
	3050(w)	Aromatic C-H stretching	
	1626 (m)	C=C/C=N stretching	
	1590(m)	Ring vibration characteristics of conjugation between benzene and imidazole rings	

1528(m)	In-plane ring vibration characteristic of 2-substituted benzimidazole
1443(vs)	In-plane ring vibration characteristic of 2,6-disubstituted benzimidazole
1401(m, sh)	C–C stretching
1287(m)	Imidazole ring breathing
1222(w)	In-plane C–H deformation of 2,6-disubstituted benzimidazole
1017(w)	Benzene-ring vibration
984(w)	Benzene-ring vibration
955(w)	In-plane C–H deformation of benzene rings
902(w)	C–H out-of-plane bending of a single hydrogen in substituted benzene rings
852(m)	C–H out-of-plane bending of two adjacent hydrogens in substituted benzene rings
802(s)	Heterocyclic-ring vibration or C–H out-of-plane bending of three adjacent hydrogen atoms in substituted benzene rings
705(m,sh)	Heterocyclic-ring vibration
692(m)	C–H out-of-plane bending of 3,4-disubstituted biphenyl

*s, strong; m, medium; w, weak; sh, shoulder; vs, very strong.*

**Tabla 67: Asignación de las bandas de FTIR de SU8**

Compuesto	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Ref.
SU8	861	C–O stretching of cis substituted epoxy rings	[368-370]
	910	C–O stretching of trans substituted epoxy ring	
	1000–1230	C–O–C stretching in ethers	
	1000–1290	C–O stretching in phenols and secondary alcohols	
	1500	Aromatic C–C stretching (in-ring)	
	1504-1606	C=C aromatic ring stretch	
	1033	C-C groups	
	1120-1190	Phenyl in plane bending	





## Anexo II: Otros resultados de la funcionalización

### Análisis FTIR para la Na/K ETS-10 funcionalizada

La Fig. 303 muestra los espectros FTIR de la ETS-10 funcionalizada con grupos amino mediante el uso de 3-aminopropil trietoxisilano (APTES) y trimetoxisilano 3-aminopropil (APTMS) como agentes de acoplamiento. Como se puede observar, por medio del método de grafting se obtienen unos picos más definidos que con el método de filming debido a la facilidad de polimerización de los amino-silanos en presencia de humedad durante proceso de filming, que no favorecen la funcionalización.

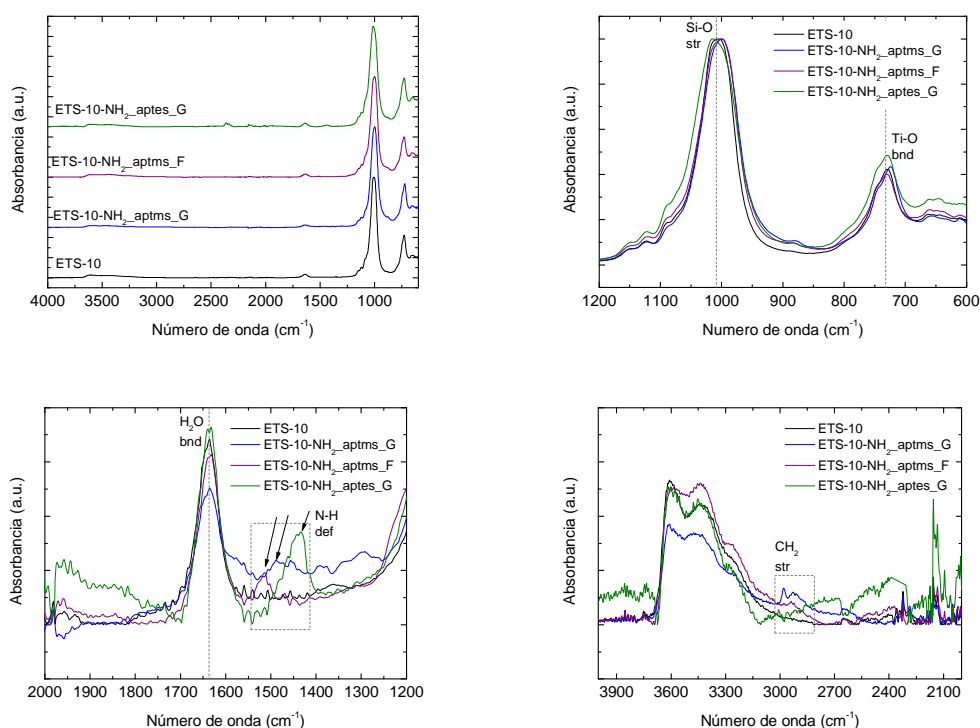
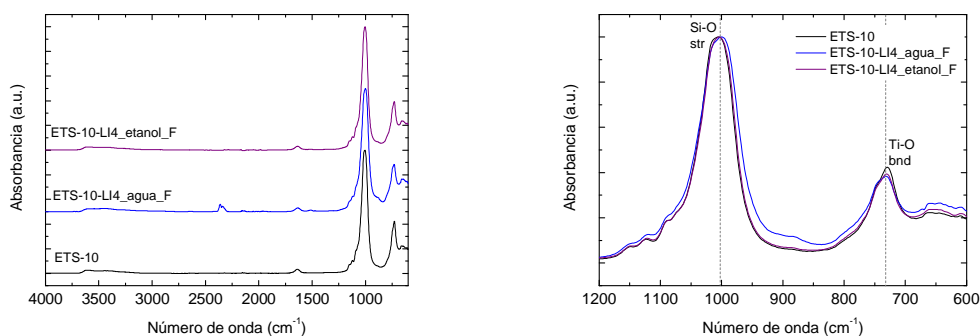
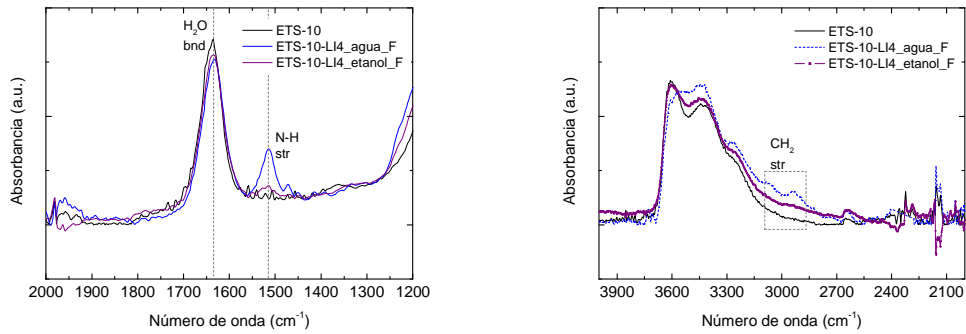


Fig. 303: Análisis FTIR de las muestras de ETS-10-NH<sub>2</sub>

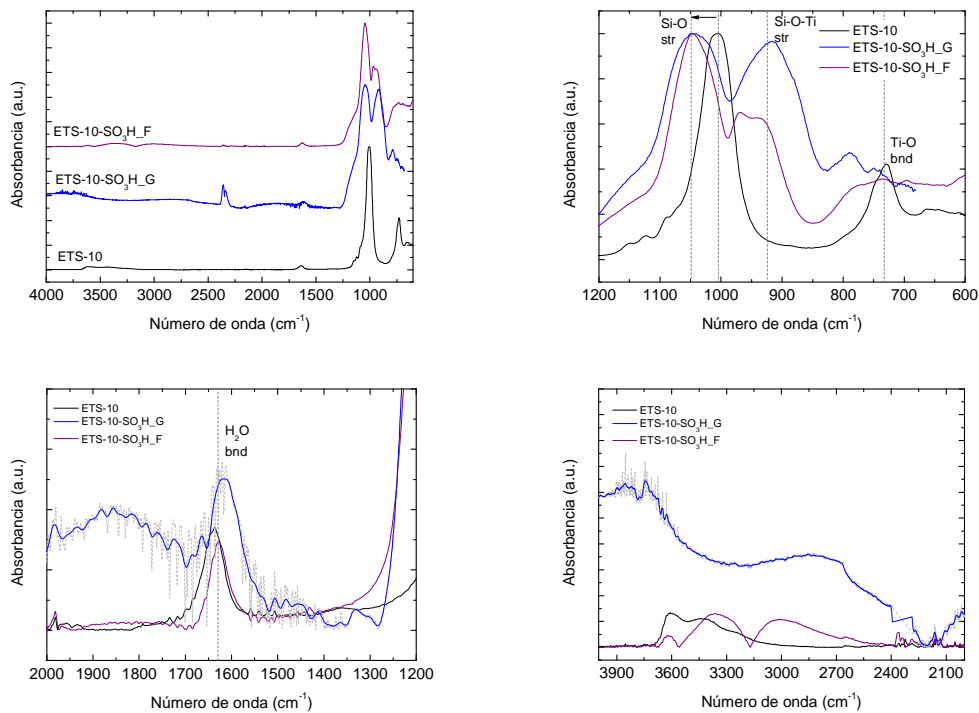
Los análisis de FTIR de la ETS-10 funcionalizada con LI4 se muestra en la Fig. 304. Debido a que este organosilano contiene un 2 % wt de agua, no es posible llevar a cabo de método de grafting, por lo que sólo se ha intentado mediante el método de filming y con dos disolventes diferentes. Las bandas características de los grupos -NH del LI4 en 3500 y 1500 cm<sup>-1</sup> (de acuerdo a la Tabla 65), se pueden observar en la muestra preparada con agua como disolvente.





**Fig. 304: Análisis FTIR de las muestras de ETS-10-Li4.**

Las Fig. 305 muestra el análisis FTIR de la ETS-10 después de la funcionalización con 3-Mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS). Las principales bandas atribuidas a las cadenas alquilo y a los grupos  $\text{SO}_3^-$  están en  $1200 \text{ cm}^{-1}$  y se identifican claramente. Se puede concluir que la inserción del grupo terminal  $-\text{SO}_3$  se ha logrado en todos los casos, aunque el método de grafting presenta unas intensidades superiores a sus homólogos preparados por el método de filming.



**Fig. 305: Análisis FTIR para la ETS-10-SO<sub>3</sub>H**

La Fig. 306 presenta los espectros de FTIR de la ETS-10 funcionalizada con grupos carboxílicos. En general, todas las bandas características de los grupos carboxílicos y de cadenas carbonadas se encuentran entre  $1300$  y  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas son observadas en la Fig. 306 dando viabilidad a los diferentes productos químicos y disolventes usados. A diferencia de otras funcionalizaciones, los sólidos preparados por filming exhiben unos picos mejor definidos. Este hecho podría estar asociado a la hidrólisis de los grupos ciano en grupos carboxílicos.

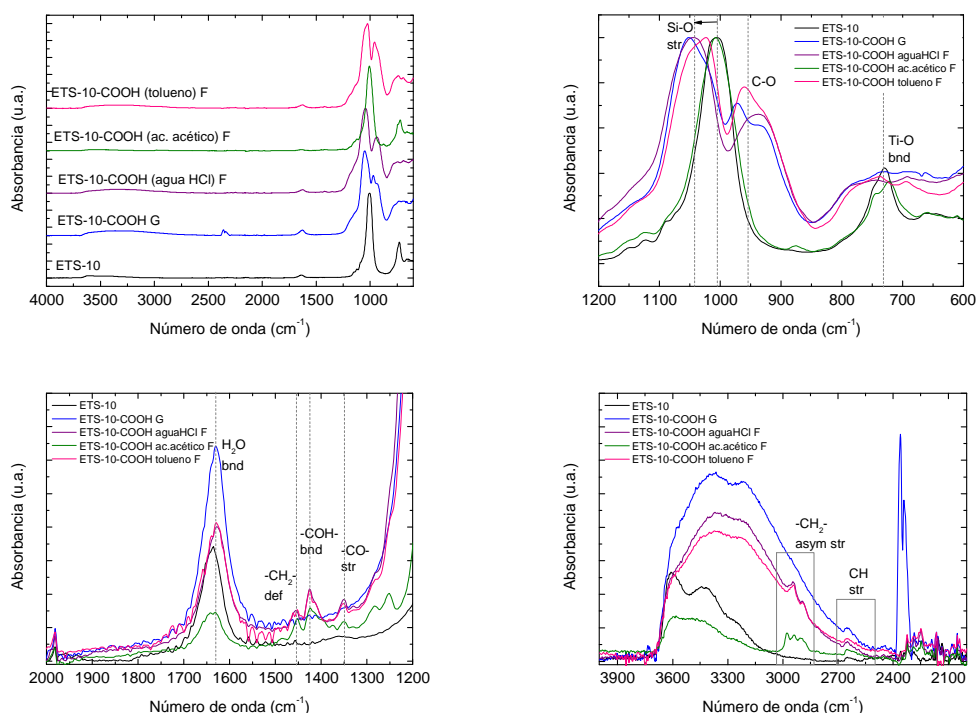


Fig. 306: Análisis FTIR para la ETS-10-COOH

La Fig. 307 muestra los espectros de FTIR de la funcionalización de la superficie de la ETS-10 con grupos  $-Cl$ . La comprobación de que la funcionalización se ha llevado a cabo con éxito la muestran las bandas en  $1450$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden con los grupos  $-CH_2$  de la cadena del organosilano. Los grupos  $-Cl$  aparecerían entre  $800$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , pero la banda de los Si-O de la ETS-10 se superpone y no es apreciable. De forma similar a la funcionalización con grupos carboxílicos, el método de filmig resulta más adecuado que el método de grafting.

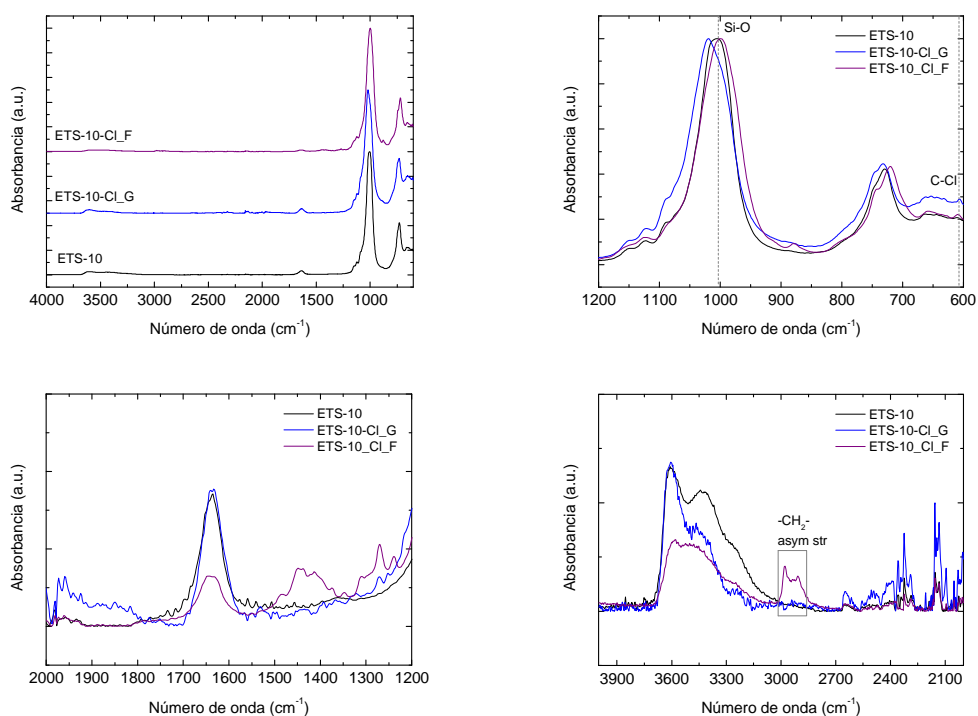


Fig. 307: Análisis FTIR para la ETS-10-Cl

Debido a la reactividad del anillo epoxi en presencia de humedad, se ha utilizado únicamente la técnica de grafting. Las bandas de CO ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ) y de la cadena alquímica ( $1450$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) se observan claramente en la Fig. 308.

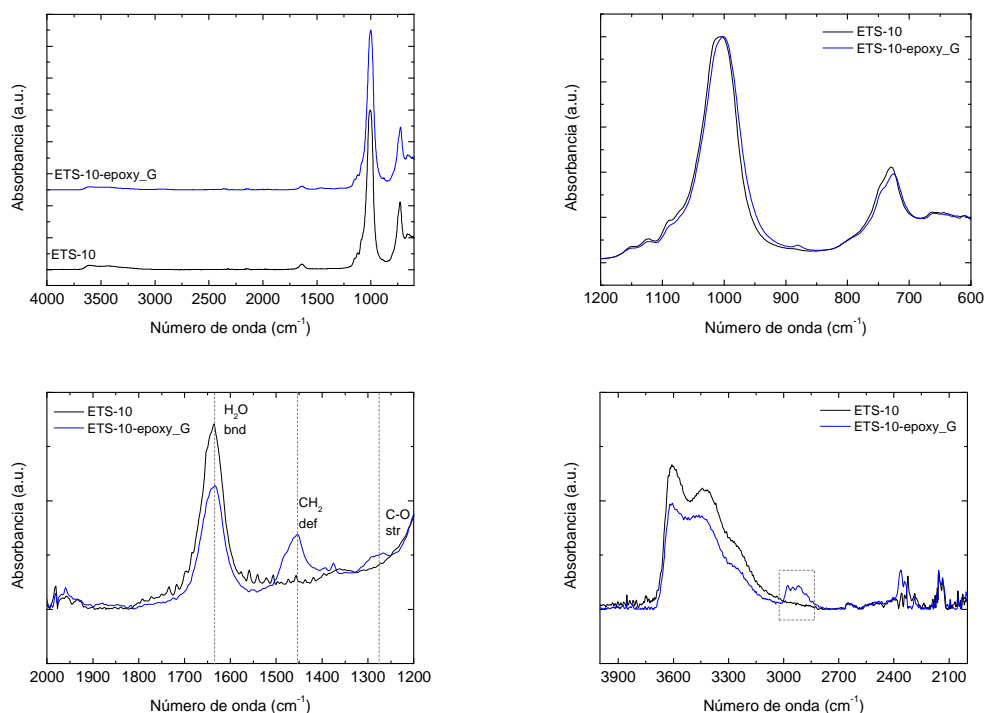
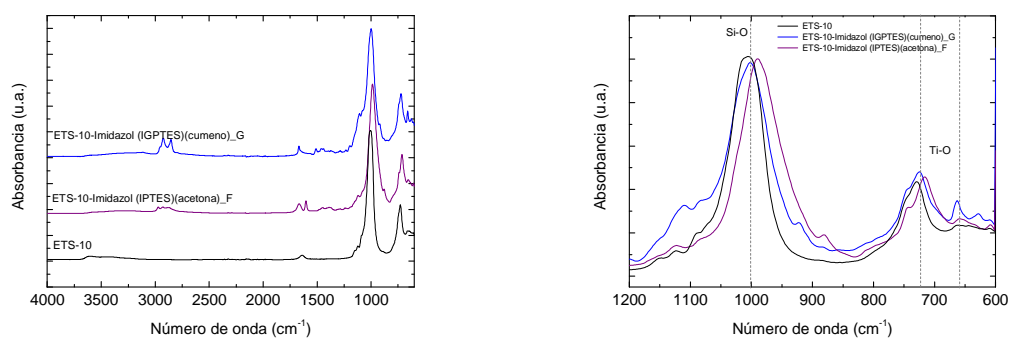


Fig. 308: Análisis FTIR de ETS-10-epoxi

Los espectros FTIR de las muestras de ETS-10-Im se muestran en la Fig. 309. Se observa claramente la banda de  $-\text{CH}_2$ -alquilo simétricas y asimétricas ( $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ ) para los dos métodos utilizados.



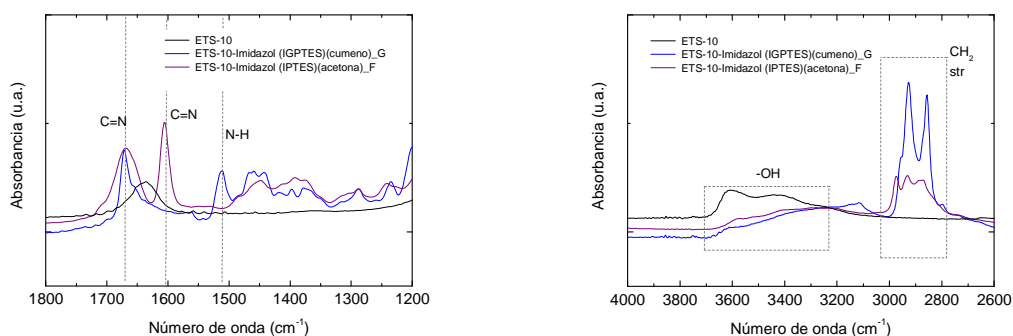
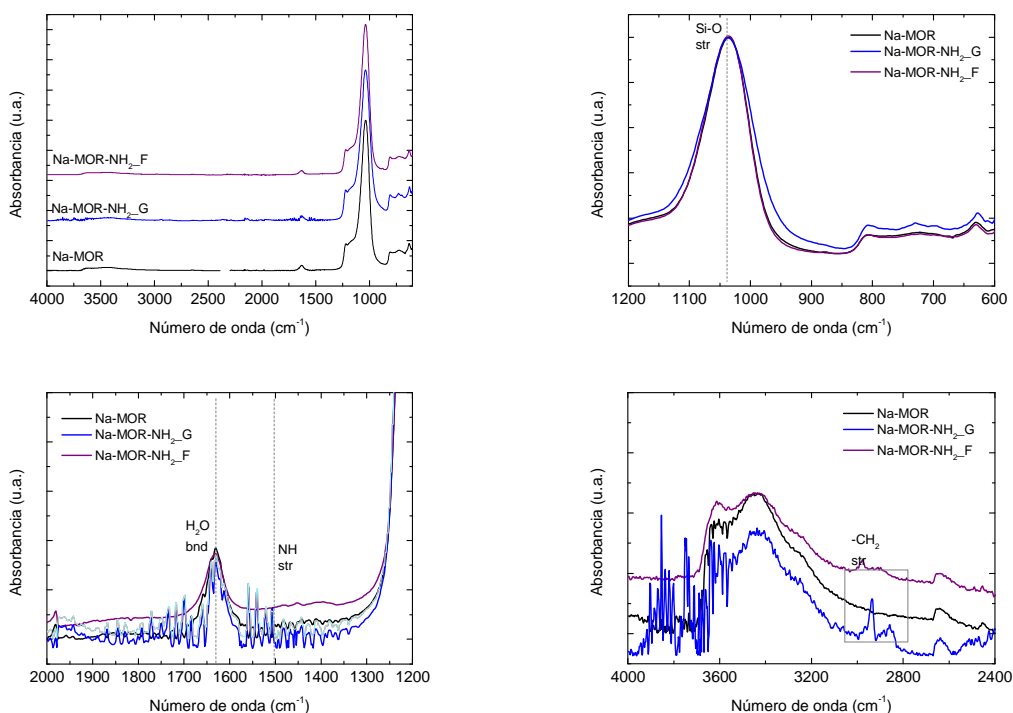


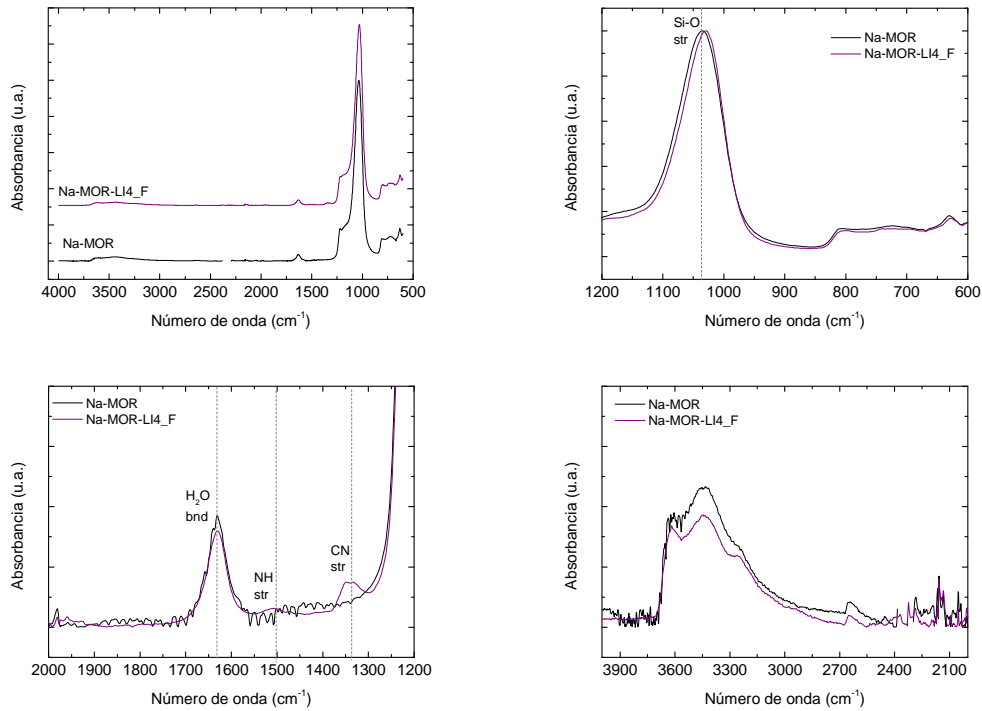
Fig. 309: Análisis FTIR para ETS-10-Im

### Análisis FTIR para la Na-MOR funcionalizada

En general, los espectros de FTIR de las muestras de Na-MOR funcionalizada con grupos amino difieren significativamente de sus homólogos con la ETS-10. Como se puede observar en la Fig. 310 las únicas bandas importantes corresponden a las cadenas de alquilo del organosilano.

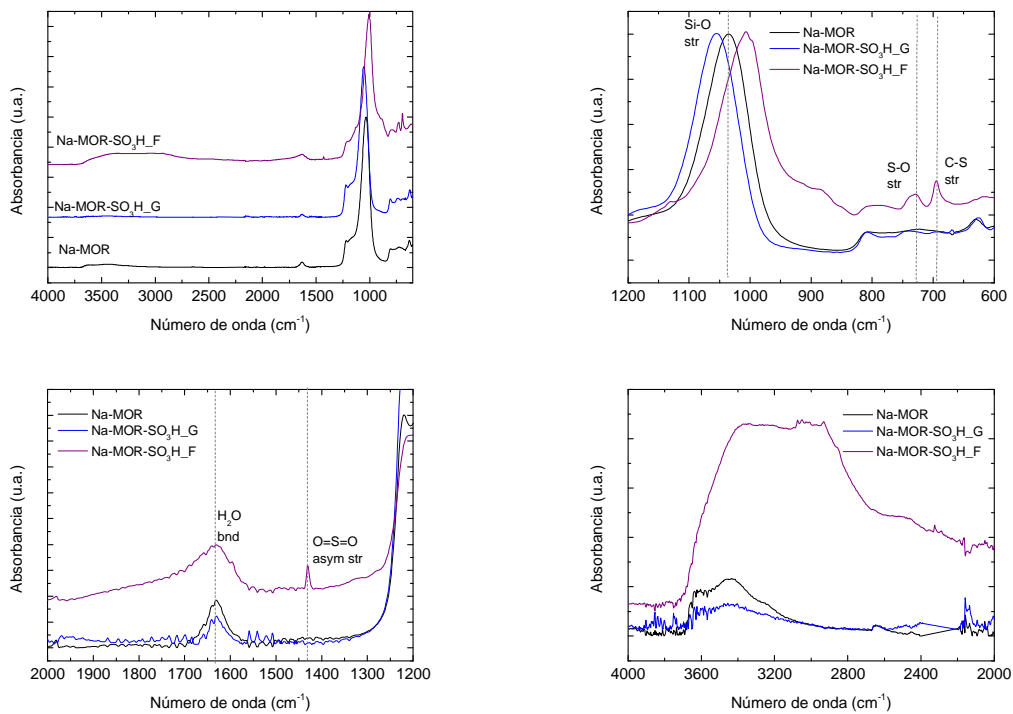
Fig. 310: Análisis FTIR de la Na-MOR-NH<sub>2</sub>

De acuerdo a los resultados obtenidos con la ETS-10, la funcionalización con el LI4 sobre la mordenita sólo se llevo a cabo por el método de filming usando agua como disolvente. Las bandas de FTIR que corresponden con el anillo imidazol se encuentran entre 1600-1200 cm<sup>-1</sup>, región que se identifica en la Fig. 311.



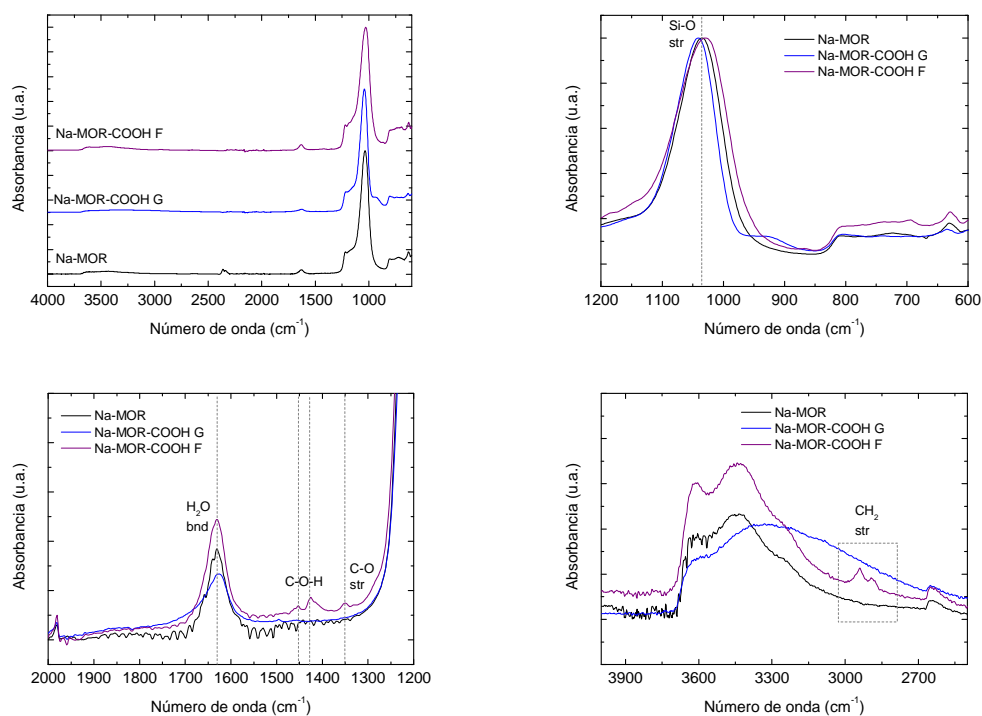
**Fig. 311: Análisis de FTIR de Na-MOR-Li4**

El método de filming es el más adecuado para la funcioanlización sulfónica de los cristales de Na-MOR como se puede observar en la Fig. 312 (cadenas alquilo a  $3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{O}-\text{S}$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  y  $\text{S}-\text{C}$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ ).



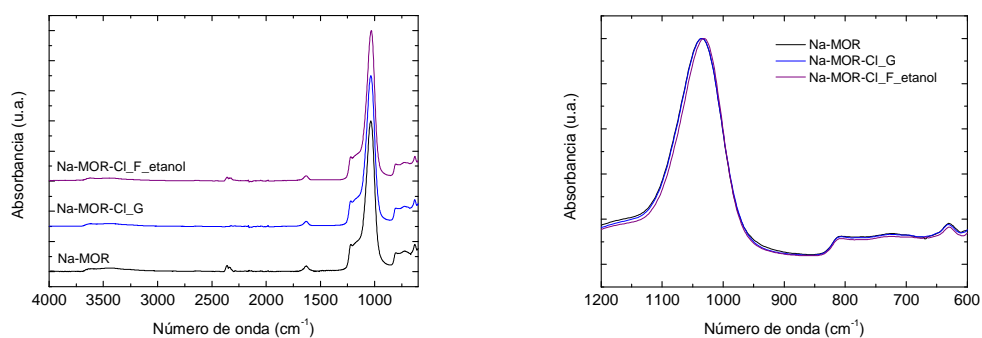
**Fig. 312: Análisis de FTIR de Na-MOR-SO<sub>3</sub>H**

La funcionalización de la superficie de la mordenita con grupos carboxílicos sólo se logró mediante la técnica de filming como muestra la Fig. 313. Sin embargo, la intensidad de las bandas características son similares a las obtenidas en la funcionalización de la ETS-10.



**Fig. 313: Análisis de FTIR de Na-MOR-COOH**

La inserción de los grupos cloro en la superficie externa de la mordenita no funcionó por ninguna de las dos técnicas como se observa en la Fig. 314, debido a la naturaleza hidrofílica de la zeolita que facilita la polimerización del organosilano antes de reaccionar.





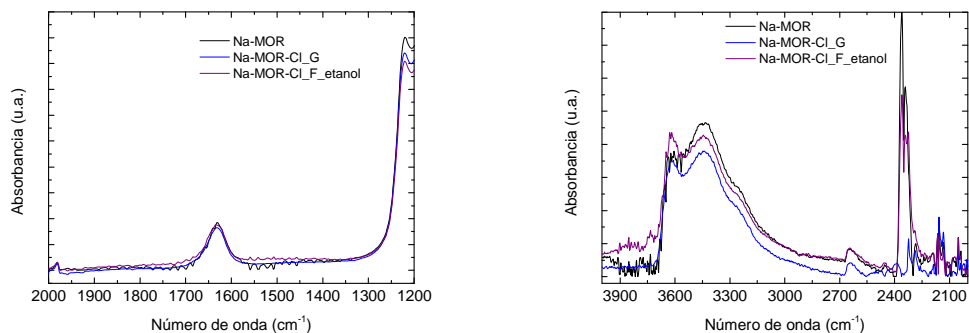


Fig. 314: Análisis de FTIR de Na-MOR-Cl

De manera similar que en las muestras de ETS-10, el método de grafting parece más satisfactorio para la funcionalización con grupos epoxy, aunque las bandas son menos intensas (bandas de  $\text{-CH}_2\text{-}$  simétricas y asimétricas a  $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ ).

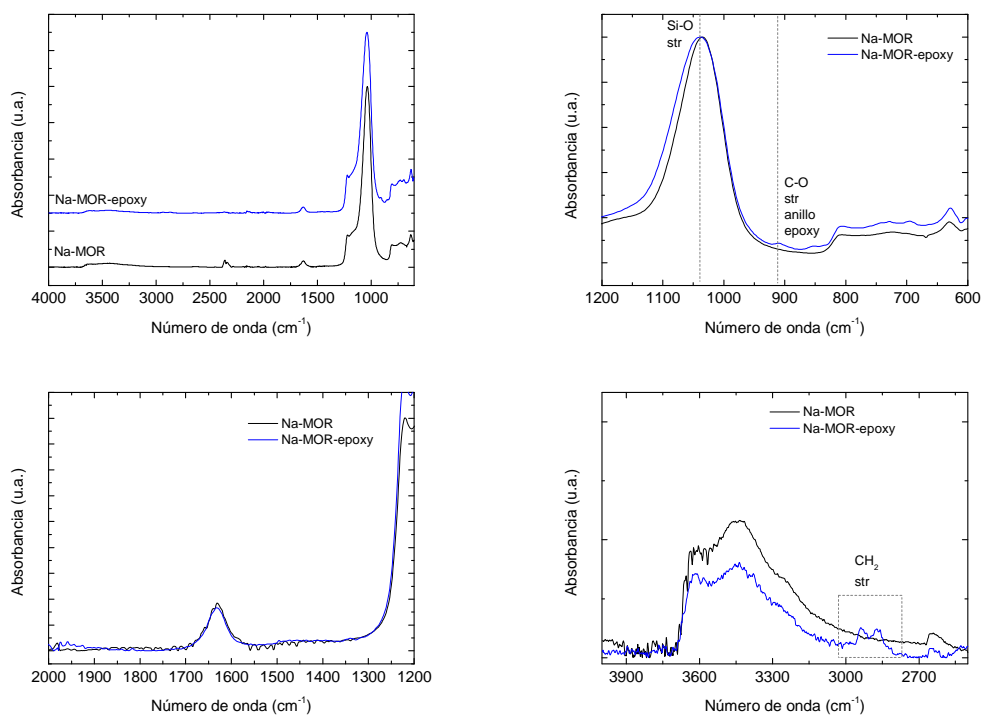


Fig. 315: Análisis FTIR de Na-MOR-epoxi

La funcionalización con grupos imidazol sólo tuvo éxito por el método de grafting que utiliza como disolvente cumeno, como se muestra en la Fig. 316. La característica más notable es la saturación de los grupos Si-OH terminales que resultan del acoplamiento de organosilanos acompañados por una disminución en la absorción dentro de la región ( $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ).

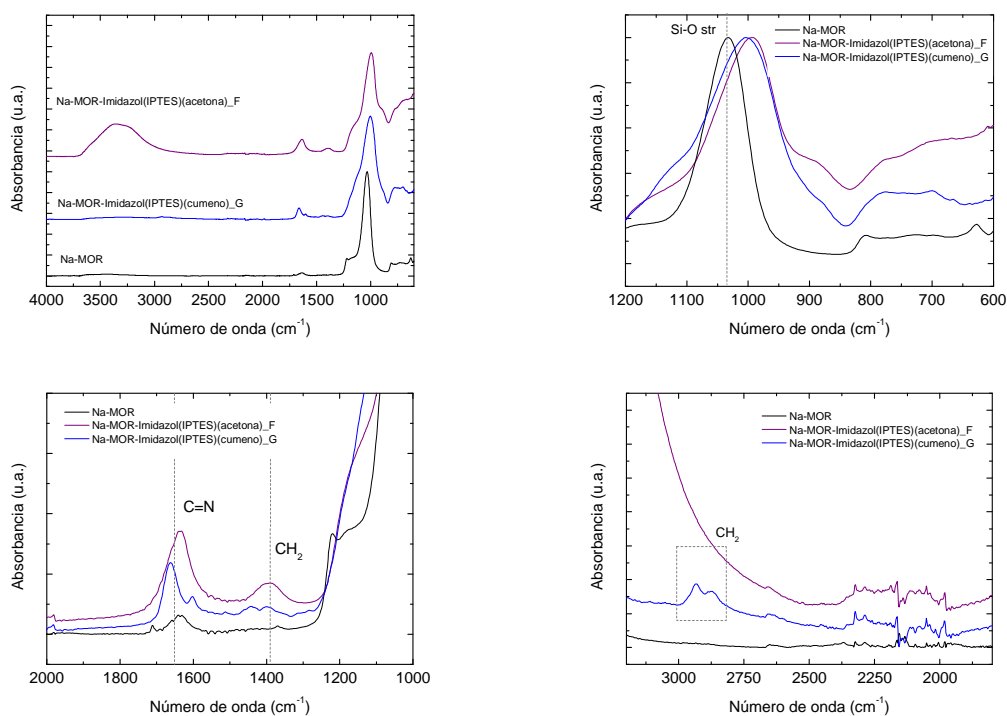


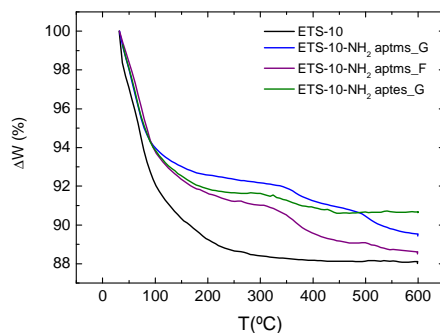
Fig. 316: Análisis FTIR de NaMOR-Im

### Análisis termogravimétrico

Esta técnica de caracterización se ha utilizado principalmente para estudiar la descomposición y eventos de la degradación de materia orgánica y las propiedades de adsorción de agua. En particular, el análisis de TGA nos permitirá cuantificar la cantidad de grupos orgánicos unidos covalentemente a la superficie y distinguirlos de las especies sólo fisiorbidas. La preparación de la muestra consiste en una saturación de las mismas con los vapores de agua a temperatura ambiente. Los análisis de TGA se llevaron a cabo con  $N_2$  como gas de arrastre ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) y  $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  como velocidad de calentamiento hasta  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Experimentos adicionales se realizaron con un 5 % (porcentaje molar) de  $H_2O$  en el gas de arrastre en un intento de reproducir la presión parcial de agua de una pila de combustible.

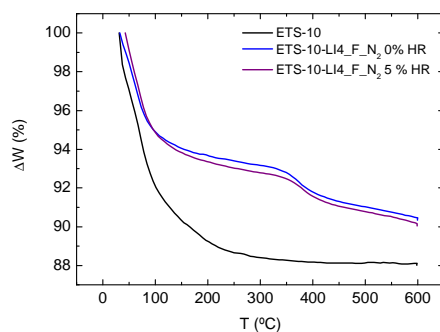
#### Análisis de TGA para K/Na ETS-10

En esta sección se muestran las gráficas de TGA obtenidas para la ETS-10. Todos las muestras funcionalizadas con aminos (véase la Fig. 317) presentan capacidades de absorción de agua inferior a la observada para los cristales de ETS-10 utilizado como referencia, de acuerdo con los grupos silanol terminales de condensación. Sin embargo, los valores registrados para las muestras preparadas por el método de grafting son más bajos que sus homólogos preparados por el método de filming, por lo que el grado de funcionalización es mayor para este último (ya observado por el análisis de ATR-FTIR). A pesar de ello, la pérdida de peso total es más alta para la muestra de filming debido a la formación de varias capas. La cantidad de agua adsorbida aumenta cuando se alimentan  $5070 \text{ Pa}$  como presión parcial de  $H_2O$  continuamente a la cámara, como se esperaba, pero no se modifican los eventos de alta temperatura asociada a la eliminación del organosilano.



**Fig. 317: Análisis de TGA para ETS-10-NH<sub>2</sub>**

Un comportamiento similar se puede observar para la ETS-10 funcionalizada con LI4 (ver Fig. 318) preparadas mediante la técnica de filming con agua como disolvente. En este caso la captura de agua es más baja que la observada en la ETS-10 de referencia. No existen modificaciones en la región de alta temperatura debido a la presencia de vapores de agua.



**Fig. 318: Análisis de TGA para ETS-10-LI4**

La ETS-10 funcionalizada con grupos SO<sub>3</sub>H por el método de filming (Fig. 319) presenta una capacidad de absorción de agua similar a la observada para los cristales de ETS-10. Por otra parte, la pérdida registrada de masa total es mayor en comparación con el método de grafting debido a la formación de varias capas. Un patrón diferencial se distingue claramente en la muestra de filming, exhibiendo dos valores de desorción y de descomposición a 349 °C y 505 °C, respectivamente. Sin embargo, la resistencia térmica a la humedad es más que suficiente para el funcionamiento en pilas de combustible.

Además, vale la pena mencionar que la presencia de grupos sulfónicos y fenil sulfónico sobre la superficie externa permiten casi mantener o incluso mejorar las propiedades de adsorción de agua de la ETS-10 como consecuencia de enlaces de hidrógeno.

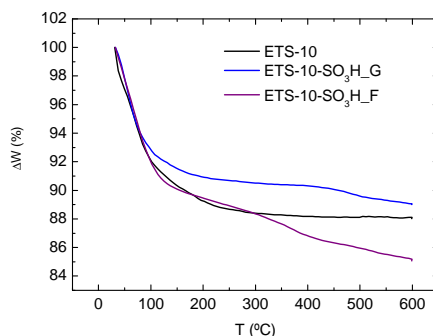


Fig. 319: Análisis de TGA para ETS-10-SO<sub>3</sub>H.

La Fig. 320 recopila los análisis de TGA para la funcionalización con ph-SO<sub>3</sub>H. Las gráficas diferenciales para el grafting indican claramente la presencia de dos picos a 403 °C y 540 °C, respectivamente. La presencia 5070 Pa de presión parcial de agua en la cámara tiene un notable efecto sobre el injerto de la muestra ya que provocan la descomposición de los grupos orgánicos unidos a la superficie en la zona de baja temperatura y el aumento de la capacidad de absorción de agua. Los valores de pérdidas totales de masa registrados para el grafting son muy dependientes de la presencia de humedad (hasta 12 puntos porcentuales). Por el contrario, las gráficas de filming son casi independientes de la humedad en la fase de gas debido a la estabilidad del conjunto multicapa-organosilano-polimerizado.

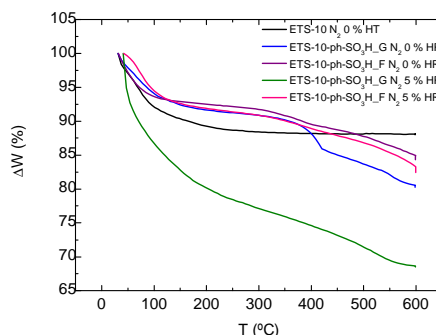


Fig. 320: Análisis de TGA para ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H

Los análisis termogravimétricos de la ETS-10 funcionalizada con grupos -COOH se muestran en la Fig. 321. De forma similar a las muestras funcionalizadas con grupos fenil sulfónicos, existe un remarcado efecto de adsorción de agua cuando se tiene la presencia de 5070 Pa de presión parcial de agua en las muestras preparadas mediante grafting. Sin embargo, no existen modificaciones en la región de alta temperatura en presencia de vapores de agua, demostrando la estabilidad en atmósferas húmedas. Por otro lado, los disolventes empleados en el proceso de filming (agua y tolueno) afectan claramente a la funcionalización. En particular, cuando se usa agua como disolvente se observa un pico bien definido en torno a 363 °C, lo que implica la obtención de un buen recubrimiento debido a la funcionalización. En general, este tipo de funcionalización es capaz de captar más agua debido a la formación de puentes de hidrógeno con los grupos ácidos carboxílicos terminales. Este efecto es más notorio en las muestras generadas con grafting debido a que el grado de cubrimiento es mayor que en las preparadas por filming de acuerdo a los análisis de FTIR.

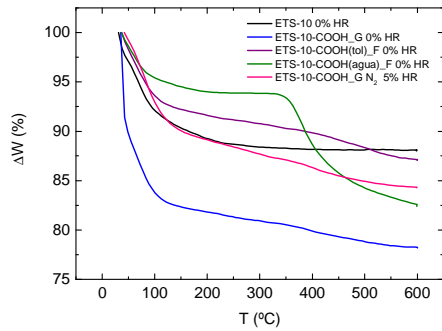


Fig. 321: Análisis de TGA para ETS-10-COOH

La ETS-10 funcionalizada con grupos  $-Cl$  (Fig. 322) y preparada por la técnica de grafting presenta un comportamiento, en cuanto a captura de agua, similar a la ETS-10-pura de acuerdo al escaso grado de cubrimiento de la superficie externa (11,5 %) también evaluado mediante ATR-FTIR. Además, se observa un claro comportamiento diferente en la muestra preparada mediante filming, donde se observan dos eventos diferentes de la desorción de agua, debidos a la descomposición del organosilano que forma una multicapa sobre la ETS-10.

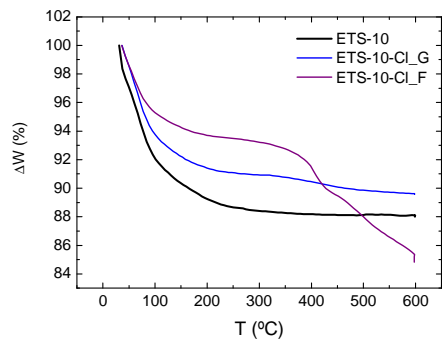


Fig. 322: Análisis de TGA para ETS-10-Cl

La Fig. 323 muestra los resultados de la funcionalización con grupos epoxi preparadas por el método de grafting utilizando tolueno como disolvente. No hay modificaciones en la zona de alta temperatura de las gráficas que se producen debido a la presencia de vapores de agua, lo que indica la estabilidad en presencia de humedad. Las pérdidas de peso son hasta 5 puntos porcentuales registrados en la región de alta temperatura (por encima de 250 °C), correspondiente a la descomposición del organosilano (a unos 350 °C).

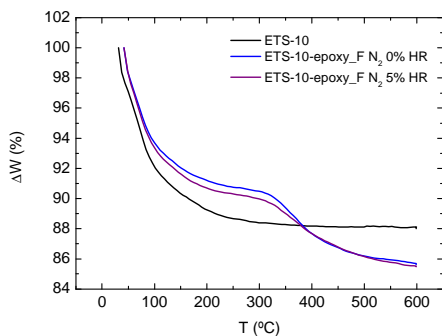


Fig. 323: Análisis de TGA para ETS-10-epoxi

El comportamiento exhibido por los grupos imidazol se muestran en la Fig. 324. Las capacidades de absorción de agua se ven dificultadas por la descomposición de los organosilanos en la región de baja temperatura (por debajo de 200 °C) altamente sensible para la muestra de ETS-10-IGPTES (hasta 57 % en peso) y avivado por la presencia de humedad (hasta un 65 %). Una descomposición del organosilano al principio también es observado para ETS-10-IPTES, a pesar de las pérdidas de peso son menos notorios (alrededor de 40% en total), debido al menor peso molecular del precursor organosilano. Estas observaciones están de acuerdo con la evaluación de las propiedades de conductividad por encima de 80 °C (ver apartado siguiente).

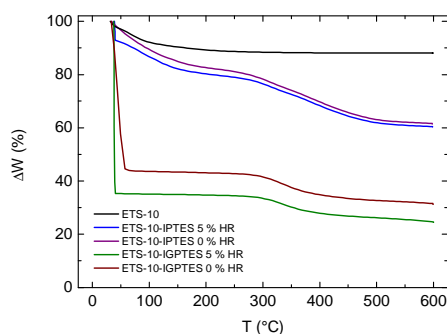


Fig. 324: Análisis de TGA para ETS-10-Im

### ***Análisis termogravimétrico para Na MOR***

Al igual que en la ETS-10, en este apartado se muestran las gráficas de TGA obtenidas para la Na-MOR.

Los termogramas obtenidos para la Na-MOR funcionalizada con grupos amino (Fig. 325) confirman el escaso grado de funcionalización obtenido mediante FTIR. Sin embargo, la pérdida de peso observada en presencia de un 5 % de agua indica los grupos terminales amino tienen menos afinidad por el agua. Un comportamiento similar se observa en la muestras funcionalizadas con LI4 (Fig. 326), aunque la cantidad de organosilano enlazado en la superficie es sustancialmente superior ( $-\Delta W_{TGA,200^{\circ}-600^{\circ}C} = 2,5\% \text{ vs } 7,4\%$ ).

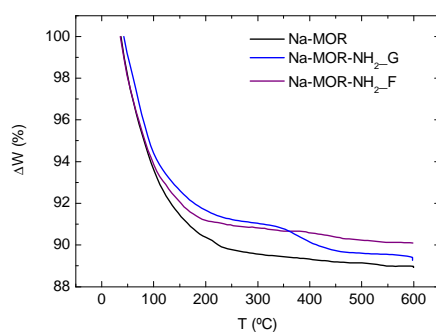
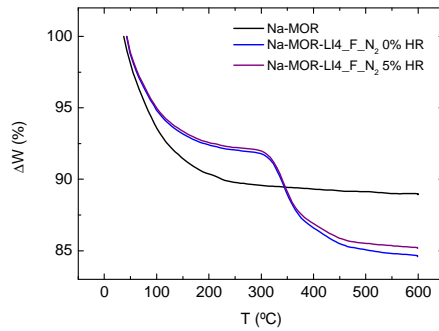
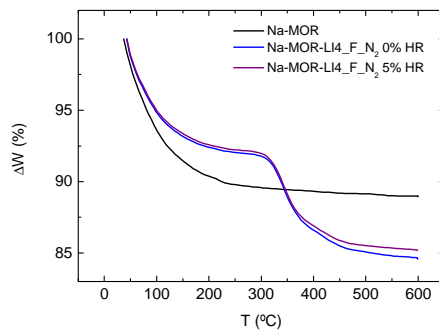


Fig. 325: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-NH<sub>2</sub>



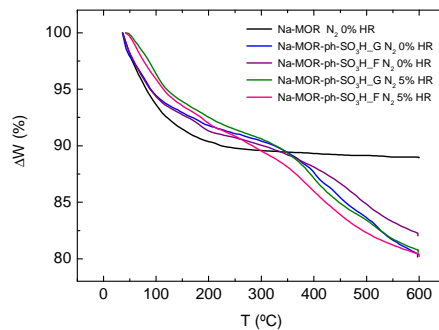
**Fig. 326: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-LI4**

La Na-MOR funcionalizada con grupos sulfónico mediante grafting (ver Fig. 327) presenta una capacidad de absorción de agua similar a la observada para la Na-MOR, lo que concuerda con el grado más pobre de funcionalización (ya observada por análisis ATR-FTIR).



**Fig. 327: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-SO<sub>3</sub>H**

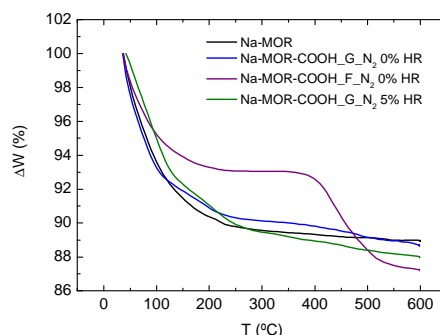
La Fig. 328 recopila los análisis de TGA para la Na-MOR funcionalizada con ph-SO<sub>3</sub>H. Se observa un comportamiento muy distinto cuando los grupos fenil sulfónicos se adjuntan en lugar de los grupos sulfónicos a la superficie exterior. Para los dos métodos la cantidad de organosilano unido a la superficie es superior al 10 % en peso. Sin embargo, múltiples eventos térmicos están registrados por debajo de 200 °C debido al agua fisisorbida y también a las moléculas de agua unidas a los grupos orgánicos.



**Fig. 328: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-ph-SO<sub>3</sub>H**

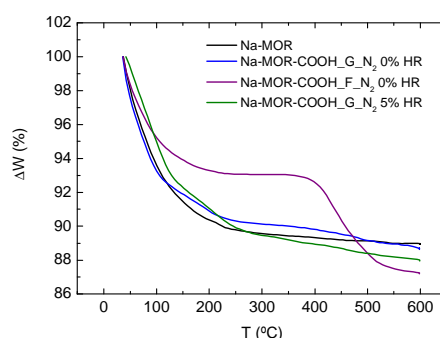
Los análisis de TGA de la mordenita funcionalizada con grupos carboxílicos se muestran en la Fig. 329. De forma similar a las muestras funcionalizadas con SO<sub>3</sub>H, se observa una captura de agua similar a la mordenita pura. Por otro lado, se observa un remarcado evento en la región

de alta temperatura en la muestra preparada mediante filming. El disolvente empleado en el proceso de filming afecta claramente en la disposición de multicapa generada sobre la zeolita. En particular, los resultados obtenidos con el uso de agua como disolvente son mejores ya que se define un pico a 439 °C.



**Fig. 329: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-COOH**

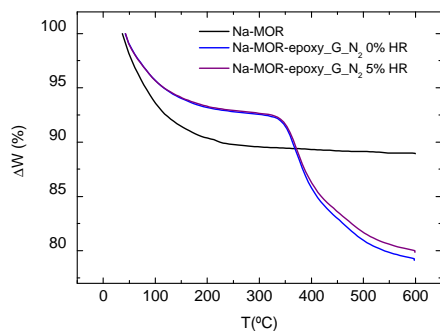
El análisis termogravimétrico de la funcionalización de la superficie de la mordenita con grupos Cl se muestra en la Fig. 330. Se observa que la captura de agua es similar a la mordenita pura debido a bajo grado de funcionalización observado con la técnica de ATR-FTIR.



**Fig. 330: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-Cl**

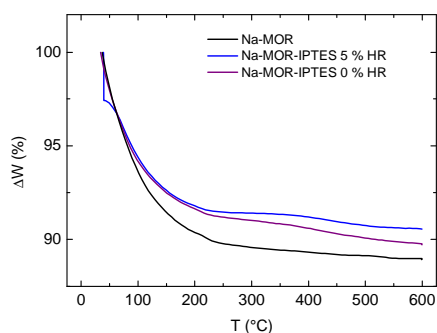
La Fig. 331 muestra los resultados de la Na-MOR funcionalizada con epoxi preparadas por el método de grafting utilizando tolueno como disolvente. La cantidad de organosilano unido a la superficie (que retiró a los 376 °C) representa el 14 % en peso. Las capacidades de absorción de agua son inferiores a los observados para Na-MOR sin importar el contenido de humedad en la fase gaseosa. Por otra parte, ninguna modificación en la región de alta temperatura de los termogramas se producen debido a la presencia de vapores de agua.





**Fig. 331: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-epoxi**

El comportamiento exhibido por la Na-MOR funcionalizada con IPTES se muestra en la Fig. 332. De manera similar a las muestras ETS-10-IPTES, las capacidades de absorción de agua se ven dificultadas por la descomposición del organosilano en la zona de baja temperatura (por debajo de 250 °C), aunque las pérdidas de peso son menos notorias que para las muestras de ETS-10 (alrededor de 10% en total), debido al menor grado de funcionalización alcanzado para la mordenita.



**Fig. 332: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-Im**

---

## Anexo III: Otras técnicas de caracterización

### Microscopía

---

#### *Microscopía óptica*

---

Un microscopio óptico emplea fotones de luz visible que, tras interactuar con la muestra, se recogen por la lente, convirtiendo el objeto en imagen y produciendo un aumento de ella. La resolución de un microscopio óptico es mucho menor que la de un microscopio electrónico, ya que el primero utiliza un haz de luz en el rango de las longitudes de onda del visible, mientras el segundo emplea un haz de electrones de muy corta longitud de onda.

El microscopio óptico utilizado es de la marca Leica (*Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i*) con objetivos de 50x10 y 100x10.

#### *Microscopía electrónica de barrido (SEM, "Scanning Electron Microscopy")*

---

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles que permite la visualización de la estructura tridimensional y la textura de superficies de muestras sólidas. Se basa en la utilización de un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Este haz barre la superficie de la muestra a inspeccionar y produce electrones retrodispersados y secundarios que proporcionan información sobre la morfología y topología de la muestra. Posee una gran profundidad de campo y una alta resolución (3,5 nm).

Esta técnica se empleó para conocer la morfología y tamaño real de los materiales preparados. Se realizaron fotografías de microscopía electrónica (SEM) y análisis elemental (SEM-EDX) con un microscopio FEI FEC F-Inspect, capaz de proporcionar desde 10 hasta 300000 aumentos y generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados en tensiones de 0,2 a 40 kV (*Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i*).

La preparación de las muestras es relativamente sencilla ya que solo requiere que éstas sean conductoras. Algunas de las muestras son previamente recubiertas de una delgada capa de oro para mejorar el contraste, utilizando para ello una unidad de recubrimiento por evaporación en alto vacío, marca Balzers modelo NED 010. La preparación para observar los cortes de las muestras poliméricas requiere de la previa inmersión en N<sub>2</sub> líquido para provocar una fractura limpia.

#### *Microscopía electrónica de transmisión (TEM, "Transmisión Electron Microscopy")*

---

Un microscopio electrónico de transmisión se transmite en un haz de electrones de alta energía (100-400 kV) obteniendo la imagen de los electrones que atraviesan la muestra. Debido a que los materiales sólidos son altamente absorbentes para favorecer la transmisión de una fracción apreciable de un haz de electrones la muestra debe ser ultrafina.

La preparación de la muestra consiste en la dispersión del sólido a analizar en un disolvente apolar volátil que no pueda interactuar con el haz de electrones y que no afecte ni a

---

la muestra ni a la composición de la rejilla de Cu donde se soporta la muestra (para nuestro tipo de muestras hemos utilizado etanol pero también pueden usarse acetona o incluso agua). Se sonica la disolución con ultrasonidos durante 1 minuto para conseguir un mejor dispersión y se depositan varias gotas sobre la rejilla. Esta rejilla que servirá como soporte a la muestra puede tener diferentes formas y composiciones para adecuarlas más al tipo de técnica microscópica que vayamos a utilizar, en nuestro caso utilizamos rejillas de Cu recubiertas de un film de carbono. La rejilla con las gotas de la suspensión se deja secar al aire una vez evaporado el disolvente puede procederse al análisis.

Se tomaron las imágenes en los microscopios de transmisión electrónica JEOL-2000 FXII y TECNAI T20 termoiónico, de filamento de LaB<sub>6</sub> a 200 KeV (*Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i*).

## **Cristalografía**

---

### ***Difracción de rayos X (XRD, "X-Ray Diffraction")***

---

Una vez sintetizadas o activadas las zeolitas, se utilizó la técnica de difracción de rayos X para comprobar la cristalografía del material.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado, con una longitud de onda de 0,5 a 2 Å, sobre la muestra a analizar. La difracción resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos atómicos que configuran la estructura y del ángulo de difracción  $2\theta$ . Los espectros de difracción de rayos X se obtienen mediante la representación de pares de valores intensidad frente a un ángulo de difracción, y son característicos de cada sólido y pueden interpretarse mediante la ley de Bragg.

Para ello se utilizó un difractómetro de la marca Rigaku/Max System con ánodo rotatorio y un monocromador de grafito con el objeto de selección de radiación  $\text{CuK}\alpha$  del ánodo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) (*Servicio de Apoyo a Investigación de la Universidad de Zaragoza*). Todas las muestras se midieron con un rango de ángulo de difracción de 3 a 80 ° a una velocidad de 0,03 °·s<sup>-1</sup>.

## **Análisis térmico**

---

### ***Análisis Termogravimétrico (TGA, "Thermogravimetric Analysis")***

---

Esta técnica se utiliza para observar los cambios de peso ocurridos durante el proceso de calcinación u oxidación de distintos materiales, debidos a la descomposición de los diferentes materiales orgánicos e inorgánicos de los cuales esté formado. Mediante termogravimetría se pueden medir las variaciones de peso de una muestra mientras se aplica un programa de temperatura controlado en una atmósfera determinada. Se utilizó un equipo modelo SDT 2960 simultaneous TGA-DTA de la marca TA Instruments (*Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i*).

### ***Calorimetría diferencial de barrido (DSC, "Differential Scanning Calorimetry")***

---

Esta técnica se basa en la diferencia de la cantidad de calor requerida por una muestra y una referencia para incrementar su temperatura. Esta técnica se aplica principalmente en el estudio de transición de fases que involucran cambios de energía o de capacidad de calor detectándose con gran sensibilidad. Se puede medir el punto de fusión, el punto de descomposición exotérmico o la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de polímeros.

El equipo empleado es un instrumento Mettler Toledo DSC822<sup>e</sup> (*Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i*).

---

## **Propiedades texturales**

---

### ***Superficie de adsorción de nitrógeno (BET)***

---

La adsorción-desorción de gases es una técnica que permite determinar diferentes propiedades texturales de materiales porosos como son el área superficial (o área específica del sólido) y el volumen y la distribución de tamaño de poros. Esta técnica permitió clasificar las isotermas de las muestras analizadas dentro del tipo I (típica de materiales microporosos, < 2nm) o del tipo IV (típica de materiales mesoporosos, 2-50 nm) según la clasificación de la IUPAC.

Para determinar estos parámetros se realizan medidas de adsorción de un gas ( $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar, etc), las cuales consisten en conocer los moles de gases adsorbidos en una cantidad determinada de sólido. Para ello se hace pasar una corriente de gas a través de la muestra sólida, previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a una temperatura constante (77 K para  $N_2$ , 273 o 298 K para  $CO_2$  o 84 K para Ar, etc) obteniendo de esta forma la isoterma de adsorción, es decir, la cantidad de gas adsorbida a cada presión relativa.

Para conocer el área superficial, área interna, área y volumen de poro de los materiales sintetizados se utilizó un equipo de adsorción de nitrógeno TriStar 3000 Gas Adsorption Analyzer Micromeritics Instrument Corporation (*Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente*). Las muestras fueron previamente evacuadas a 250 °C por 8 h antes de ser sometidas al proceso de adsorción de nitrógeno.

---

### ***Ángulo de contacto***

---

El ángulo de contacto se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo es menor de 90°, teniendo como resultado que el líquido moja la superficie. Para determinar el ángulo de contacto existen varias técnicas que pueden estar basadas en una fuerza, una presión o una deformación.

En esta tesis se ha hecho uso de la técnica basada en una fuerza en concreto del método de la placa (Whihelmy). Se utiliza una placa de geometría rectangular perfectamente conocida suspendida verticalmente a una balanza de precisión (Ver Fig. 333). El lado inferior de la placa se pone en contacto (horizontalmente) con la superficie del líquido para que se moje (2). Luego se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla. La placa se levanta poco a poco, y de

cada lado se forma una interfase curva (3); se levanta la placa hasta que se produzca el arranque (4).

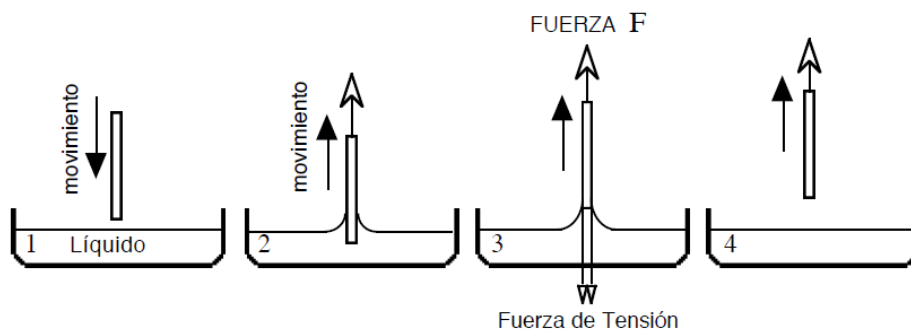
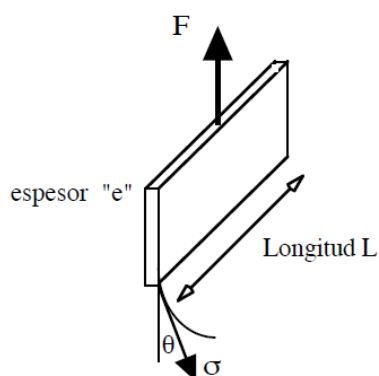


Fig. 333: Método de la placa de Whihelmy

En la posición justo antes del arranque (Fig. 333, caso 3) se puede calcular el equilibrio de fuerzas entre las fuerzas de tensión que se aplican de parte y otra de la placa (por eso el factor 2) y la fuerza de levantamiento F (Fig. 334).



Balace de Fuerzas

$$F = 2 (L+e) \sigma \cos \theta$$

pero  $e \ll L$  y  $\theta = 0$

$$\sigma = \frac{F}{2 L}$$

Fig. 334: Método de la placa. Balance de fuerzas

El equipo utilizado se encuentra en el departamento de química orgánica y química física de la Universidad de Zaragoza.

## Espectroscopía

### *Espectroscopía Infrarroja (IR, "Infrared Spectroscopy")*

Para confirmar la presencia de grupos funcionales unidos a la superficie de las zeolitas se llevaron a cabo análisis de FTIR de los cristales de ETS-10 Na/K y Na-MOR y de las zeolitas funcionalizadas. También se realizaron ensayos de FTIR a membranas para ver los enlaces poliméricos y las interacciones con los materiales de relleno utilizados.

El fundamento de la técnica de espectroscopia de infrarrojo son los cambios energéticos que se producen en una determinada molécula por la transición de un estado de energía vibracional o rotacional a otro, cuando es irradiada con un haz de luz infrarroja. Este método de análisis consiste en producir una interacción entre un haz de luz infrarroja con una muestra, de modo que la muestra absorbe la radiación correspondiente a las frecuencias características de los enlaces de las moléculas que la componen.

Esta técnica se llevó a cabo en un equipo Bruker Vertex 70 con un portamuestras MKII Golden Gate ATR (*Attenuated Total Reflectance*) (*Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i*). Se trabajó en un rango de nº de onda de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  con 256 scans de resolución 5  $\text{cm}^{-1}$  en cada medida.

### ***Espectroscopía fotoelectrónica emitidos por rayos X (XPS, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy")***

---

Esta técnica de caracterización, también conocida como ESCA (Electrón Spectroscopy for Chemical Analysis), es una técnica de superficie y no destructiva que proporcionan información cuantitativa sobre el estado químico de todos los elementos, excepto para hidrógeno y helio. Se ha utilizado un equipo del fabricante KRATOS y el modelo utilizado es un AXIS ULTRA (*Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i*).

### ***Espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX, "Energy Dispersión X-Ray Spectroscopy")***

---

Esta técnica permite examinar la composición química atómica de las muestras. Se trata de un analizador de energía dispersiva acoplado al microscopio electrónico de barrido (*Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i*). Para el análisis elemental las muestras en polvo se recubren con carbono en lugar de oro.

### ***Espectroscopía de Absorción Atómica (AA, "Atomic Absorption")***

---

La técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica se utiliza para evaluar la concentración de un analito en una muestra líquida.

La AAS se ha utilizado para determinar la cantidad de platino depositado sobre las muestras de zeolitas activadas, las cuales fueron sometidas a una digestión previa del material inorgánico. Para ello, se utilizó un horno microondas modelo MILLESTONE ETHOS Plus, de la casa comercial Milestone Srl, perteneciente al grupo NFP del Instituto de Nanociencia de Aragón. Los catalizadores se digieren en medio ácido con agua regia (solución altamente corrosiva compuesta por ácido nítrico y ácido clorhídrico en relación 1:3). Las muestras con agua regia, se introducen en el horno en un vaso de teflón capaz de resistir agentes químicos altamente corrosivos a elevadas temperaturas. Por seguridad, estos vasos de teflón se colocan dentro de una camisa con un disco de ruptura, para evitar sobrepresiones en el interior del mismo. El proceso de digestión se llevó a cabo calentando en el microondas hasta 200 °C y manteniendo dicha temperatura durante 15 minutos con un posterior enfriamiento a temperatura ambiente.

La técnica de AAS se basa en que los electrones de los átomos en el atomizador, pueden ser promocionados a orbitales superiores por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía de una determinada longitud de onda. Esta longitud de onda, es específica a una transición de electrones de un determinado elemento. Cada longitud de onda corresponde a un elemento determinado. Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el detector se puede medir, es posible, a partir de la Ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

---

El equipo utilizado es un Spectra A 110 (Varian®). Se ha usado una lámpara para detección de platino con las siguientes condiciones: flujo de una mezcla de aire/acetileno de 3,5/1,5, la lámpara tenía una intensidad de 8 mA y una longitud de onda de a 265,9 nm. La recta de calibrado se ha realizado a partir de una solución de platino estándar (Sigma-Aldrich®). El equipo realiza automáticamente tres medidas por muestra. Este equipo está situado en la Escuela Politécnica Superior de Huesca de la Universidad de Zaragoza.