

Sonia Castarlenas Sobreviela

Materiales laminares y porosos para su aplicación al desarrollo sostenible

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
Coronas Ceresuela, Joaquín
Téllez Ariso, Carlos

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



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

MATERIALES LAMINARES Y POROSOS PARA SU APLICACIÓN AL DESARROLLO SOSTENIBLE

Autor

Sonia Castarlenas Sobreviela

Director/es

Coronas Ceresuela, Joaquín
Téllez Ariso, Carlos

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2014



Universidad
Zaragoza

ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

**“MATERIALES LAMINARES Y POROSOS
PARA SU APLICACIÓN AL DESARROLLO
SOSTENIBLE”**

Memoria para optar al grado de Doctor
por la Universidad de Zaragoza
presentada por:
Dña. Sonia Castarlenas Sobreviela
Marzo, 2014



**Universidad
Zaragoza**

D. Joaquín Coronas Ceresuela, Catedrático de Universidad, y D. Carlos Téllez Ariso, Profesor Titular de Universidad, ambos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

INFORMAN

Que la presenta memoria titulada:

“Materiales laminares y porosos para su aplicación al desarrollo sostenible”

Ha sido realizada bajo su dirección por **Dña. Sonia Castarlenas Sobreviela** y autorizan su presentación.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Zaragoza a 21 de marzo de 2014.

Fdo.: Dr. Joaquin Coronas Ceresuela

Fdo.: Dr. Carlos Tellez Ariso

ÍNDICE

ÍNDICE

1. CONTEXTO, RESUMEN Y OBJETIVOS	2
1.1. CONTEXTO	2
1.2. RESUMEN	5
1.3. OBJETIVOS E INTERÉS	7
2. INTRODUCCIÓN	14
2.1. MATERIALES LAMINARES.....	14
2.1.1. TITANOSILICATO JDF-L1	15
2.1.2. GRAFITO/GRAFENO.....	17
2.1.2.1. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL GRAFENO	18
1.1.2.2. OTRAS PROPIEDADES DEL GRAFENO.....	20
2.2. OTROS MATERIALES POROSOS: MOFS	23
2.2.1. UiO-66.....	26
2.3. MATERIALES COMPUESTOS.....	27
2.3.1. MATERIALES HÍBRIDOS MOFS-GO.....	29
2.4. MEMBRANAS MIXTAS PARA SEPARACIÓN DE GASES	31
2.4.1. DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE MEMBRANA	31
2.4.2. PRINCIPALES APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS.....	32
2.4.3. MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN MEMBRANAS	32
2.4.4. CONCEPTOS BÁSICOS EN LA SEPARACIÓN DE GASES MEDIANTE MEMBRANAS	35
2.4.5. MEMBRANAS MIXTAS.....	38
2.5. CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS	41
2.5.1. ESTRUCTURA BÁSICA DE UNA CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA	42
2.5.2. CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS DE TIPO GRÄTZEL	45
2.5.3. GRAFENO COMO MATERIAL CONDUCTOR TRANSPARENTE EN CÉLULAS SOLARES.....	48
3. EXPERIMENTAL	50
3.1. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE UZAR-S1/POLISULFONA PREPARADAS MEDIANTE EXTRUSIÓN EN FUNDIDO.....	50
3.1.1. SÍNTESIS DEL TITANOSILICATO LAMINAR JDF-L1	51
3.1.2. HINCHAMIENTO DEL TITANOSILICATO LAMINAR JDF-L1.....	52
3.1.3. PREPARACIÓN DE UZAR-S1 MEDIANTE EXTRUSIÓN EN FUNDIDO DE POLISULFONA COMERCIAL CON EL TITANOSILICATO HINCHADO.....	52
3.1.4. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS DE UZAR-S1/PSF TRAS LA EXTRUSIÓN EN FUNDIDO	54
3.1.5. SEPARACIÓN DE H ₂ /CH ₄	55
3.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE UiO-66/POLISULFONA Y DE UiO-66/POLIIMIDA.....	58
3.2.1. SÍNTESIS DE UiO-66.....	58
3.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS HÍBRIDAS DE UiO-66/POLISULFONA Y DE UiO-66/POLIIMIDA	59
3.2.3. SEPARACIÓN DE GASES.....	60
3.3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE GO_ UiO-66.....	60
3.3.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	61
3.3.2. SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS UiO-66-GO.....	62
3.3.3. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS MIXTAS DE GO, GO+UiO-66 Y MATERIALES HÍBRIDOS GO-UiO-66	64
3.3.4. SEPARACIÓN DE GASES MEDIANTE MEMBRANAS MIXTAS	67
3.4. CÉLULAS SOLARES DE TIPO GRÄTZEL	67

3.4.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (RGO).....	68
3.4.2. MONTAJE DE LAS CÉLULAS GRÄTZEL	69
3.4.3. MEDIDA DE LAS CÉLULAS GRÄTZEL.....	70
3.5. ENRIQUECIMIENTO EN GRAFENO DE POCAS CAPAS (FLG) A PARTIR DE GRAFITO	72
3.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	75
3.6.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	75
3.6.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	76
3.6.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	76
3.6.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER Y DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (FTIR/ATR).....	77
3.6.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN	78
3.6.6. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE	79
3.6.7. MEDIDAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO (BET).....	79
3.6.8. MICROSCOPIA ELÉCTRICA DE BARRIDO (SEM).....	80
3.6.9. MICROSCOPIA ELÉCTRICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	81
3.6.10. MICROSCOPIA DE SONDA LOCAL DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	81
4. MEMBRANAS MIXTAS DE UZAR-S1 /POLISULFONA PREPARADAS MEDIANTE EXTRUSIÓN EN FUNDIDO	84
4.1. SÍNTESIS DE JDF-L1.....	84
4.2. HINCHAMIENTO DE JDF-L1	85
4.3. EXTRUSIÓN EN FUNDIDO	87
4.4. MEMBRANAS MIXTAS.....	90
4.5. RESULTADOS DE SEPARACIÓN H ₂ /CH ₄	96
5. MEMBRANAS MIXTAS DE UIO-66/POLISULFONA Y DE UIO-66/POLIIMIDA	99
5.1. SÍNTESIS DE UIO-66.....	100
5.2. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS CON UIO-66 COMO ADITIVO	106
5.3. RESULTADOS DE SEPARACIÓN DE GASES.....	112
5.3.1. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE EN PESO DE UIO-66.....	113
5.3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE TRABAJO	116
6. MEMBRANAS MIXTAS DE GO_UIO-66/POLISULFONA Y DE GO_UIO-66/POLIIMIDA.....	122
6.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO.....	122
6.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES GO_UIO-66	127
6.3. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS.....	135
6.3.1. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE GO.....	135
6.3.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE GO_UIO-66.....	140
6.3.3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE LOS MATERIALES GO30_UIO-66_48h Y GO30_UIO-66_72h	144
6.4. RESULTADOS DE SEPARACIÓN DE GASES.....	150
6.4.1. SEPARACIÓN H ₂ /CH ₄	150
6.4.1.1. INFLUENCIA DE LA CARGA	150
6.4.1.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	155
6.4.2. SEPARACIÓN CO ₂ /CH ₄	159
6.4.2.1. INFLUENCIA DE LA CARGA	159
6.4.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	164
7. CÉLULAS SOLARES DE TIPO GRÄTZEL.....	172

7.1. REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO	172
7.2. RESULTADOS DE LAS CÉLULAS SOLARES	177
CAPÍTULO 8. OBTENCIÓN DE GRAFENO DE POCAS CAPAS (FLG) A PARTIR DE GRAFITO MEDIANTE EL USO DE JDF-L1.....	181
8. OBTENCIÓN DE GRAFENO DE POCAS CAPAS (FLG) A PARTIR DE GRAFITO MEDIANTE EL USO DE JDF-L1	182
8.1. RESULTADOS.....	182
8.1.1. ELECCIÓN DEL DISOLVENTE Y DEL MATERIAL DISPERSANTE	182
8.1.2. CUANTIFICACIÓN	186
8.1.3. CARACTERIZACIÓN	187
9. CONCLUSIONES.....	196
9.1. SEPARACIÓN DE GASES.....	196
9.2. CÉLULAS SOLARES.....	203
9.3. ENRIQUECIMIENTO EN NANOGRAFITO	204
10. ANEXOS	208
10.1. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE UIO-66/POLISULFONA Y DE UIO-66/POLIIMIDA.....	208
10.1.1. RENDIMIENTO	208
10.1.2. FTIR.....	208
10.1.3. SEPARACIÓN H ₂ /CH ₄	210
10.1.4. SEPARACIÓN CO ₂ /CH ₄	211
10.2. MEMBRANAS MIXTAS DE GO_UIO-66	213
10.2.1. CARACTERIZACIÓN HÍBRIDOS	214
10.2.1.1. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.....	214
10.2.1.2. SEM	215
10.2.1.3. FTIR	216
10.2.1.4. VARIACIÓN DE TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.....	216
10.2.3. FTIR.....	218
10.2.2. SEPARACIÓN DE MEZCLAS GASEOSAS	219
10.2.2.1. MEMBRANAS MIXTAS CON MEZCLA GO UIO-66 1:1.....	219
10.2.2.1.1. SEPARACIÓN H ₂ /CH ₄	219
10.2.2.1.2. SEPARACIÓN CO ₂ /CH ₄	221
10.2.2.2. MEMBRANAS MIXTAS GO(30)_UIO-66_48h/PSF Y GO(30)_UIO-66_48h/PI.....	222
10.2.2.2.1. SEPARACIÓN H ₂ /CH ₄	222
10.2.2.2.2. SEPARACIÓN CO ₂ /CH ₄	224
10.2.2.3. MEMBRANAS MIXTAS GO(30)_UIO-66_72h/PSF Y GO(30)_UIO-66_48h/PI.....	226
10.2.2.3.1. SEPARACIÓN H ₂ /CH ₄	226
10.2.2.3.2. SEPARACIÓN CO ₂ /CH ₄	228
11. NOMENCLATURA	232
12. BIBLIOGRAFÍA	236

CAPÍTULO 1. CONTEXTO, RESUMEN Y OBJETIVOS

1. CONTEXTO, RESUMEN Y OBJETIVOS

1.1. CONTEXTO

La tesis doctoral aquí presentada con el título “Materiales laminares y porosos para su aplicación al desarrollo sostenible” se ha llevado a cabo en el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) que forma parte del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y del Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza. Dentro del CREG este trabajo se ha desarrollado en uno de los subgrupos dedicado al desarrollo y modificación de materiales nanoestructurados para su posterior aplicación en diversos usos, como entre otros la preparación de membranas híbridas, la síntesis de capas continuas, la catálisis heterogénea y en la encapsulación de ciertos aditivos.

El grupo CREG tiene una amplia experiencia en el campo de las membranas inorgánicas para su aplicación en procesos de separación de gases, pervaporación y en reactores de membrana, pero no fue hasta 2005 cuando empezó a trabajar con las denominadas membranas híbridas o membranas de matriz mixta, momento a partir del cual se han desarrollado diferentes tesis, todas codirigidas por los Dres. Carlos Téllez y Joaquín Coronas, basadas en este tema y en el desarrollo y preparación de nuevos materiales:

- “Desarrollo de materiales laminares porosos para la preparación de membranas híbridas”. Patricia Gorgojo (2010).
- “Membranas híbridas polímero-material nanoestructurado poroso para la separación de mezclas gaseosas”. Beatriz Zornoza (2011).
- “Síntesis y aplicación de titanosilicatos y estañosilicatos laminares y deslaminados”. César Rubio (2012).
- “Estudio estructural de materiales laminares y su aplicación en membranas mixtas material laminar-polímero”. Alejandro Galve (2013).

- “Síntesis de materiales nanoestructurados porosos en presencia de cafeína con aplicación a la liberación controlada”. Nuria Liédana (2014).
- “Nuevas estrategias de síntesis de MOFs y su aplicación como relleno en membranas poliméricas para separación de gases” Beatriz Seoane (2014).

Esta tesis queda encuadrada entre las anteriores puesto que el desarrollo de materiales y su aplicación en la separación de gases siguen siendo una parte muy importante de la misma. Sin embargo, esta es la primera tesis en la que se introduce la aplicación de los materiales nanoestructurados en la preparación de células solares fotovoltaicas de tipo Grätzel, que se estudia el material laminar conocido como grafito y distintos métodos de obtención de grafeno, así como la preparación de híbridos derivados del grafito-MOF (metal-organic framework) para su aplicación tanto en las células solares como en la separación de gases.

Los proyectos que han hecho posible con su financiación el desarrollo de esta tesis son:

- “Desarrollo de un sistema de separación de aire basado en nuevas membranas de matriz polimérica para su utilización en sistemas de generación de N₂ y O₂ para múltiples aplicaciones” (CIT-420000-2009-32 del Ministerio de Economía y Competitividad). Este proyecto se desarrolló en colaboración con el centro INASMET-TECNALIA (coordinador) y con el grupo de Superficies y Materiales Porosos de la Universidad de Valladolid.
- “Materiales Nanoestructurados para la mejora de placas solares” (GA-LC-404 019/2011 de la Obra Social La Caixa y el Gobierno de Aragón).
- “Desarrollo y aplicación de materiales porosos con armazón organometálico (MOFs) (MAT2010-15870 del Ministerio de Economía y Competitividad).

Para situar esta tesis en el contexto industrial actual se va a proceder a definir el concepto de desarrollo sostenible y a explicar el interés que tienen las aplicaciones aquí presentadas.

A partir de los años 70, los científicos se dieron cuenta de que sus acciones tenían un impacto muy importante en la naturaleza, afectando a su biodiversidad y desarrollo. Ya en 1987

se definió por primera vez el concepto de desarrollo sostenible cuyo objetivo es llevar a cabo nuevos proyectos reconciliando los aspectos económico, social y ambiental. A partir de esta época se han buscado nuevos procesos que permitan bien mayores eficiencias o bien reducir el impacto de estos. Esta tesis busca la aplicación de materiales nanoestructurados en procesos como la separación de gases, en particular para la purificación de hidrógeno, que permitiría su posterior aplicación en células de combustible, y para la captura de CO₂, lo que permitiría la reducción de las emisiones de este gas. También está relacionada con producción de energía solar, buscando la forma de hacer que las células fotovoltaicas sean más eficientes reduciendo al mismo tiempo sus costes de producción.

Industrialmente, los procesos de membrana se han llevado a cabo para la separación de mezclas gaseosas y la purificación de gases debido a que pueden conseguir elevadas eficiencias, son procesos sencillos de controlar y suponen un menor coste en comparación con otros procesos de separación (procesos como, por ejemplo, la absorción, la condensación a baja temperatura o la destilación criogénica).^[1, 2]

Uno de los problemas que presentan los procesos de membrana es que los parámetros con los que se caracterizan, la permeabilidad y la selectividad, tienen tendencias en sentidos inversos, y es que al incrementar la permeabilidad de los gases a través de la membrana la selectividad disminuye.

Generalmente, los módulos comerciales emplean membranas poliméricas; sin embargo, presentan inconvenientes en cuanto a selectividad e incluso a permeabilidad. Se ha estudiado el uso de membranas inorgánicas, pero estas suponen costes elevados y problemas en cuanto a reproducibilidad y escalado industrial, por lo que se introdujo el concepto de membranas híbridas o membranas de matriz mixta (MMMs) que permiten mejorar el rendimiento del polímero puro preservando sus características de bajo coste, fácil procesabilidad y propiedades mecánicas. Estas son las membranas que se han desarrollado a lo largo de esta tesis.

El principal problema que presentan las MMMs se centra en el contacto entre el material de relleno y el polímero, ya que en función del tipo de interfase que se genera pueden aparecer defectos microscópicos que afectan a las propiedades macroscópicas de permeabilidad y selectividad, lo que ha provocado que estas membranas no se apliquen todavía a nivel

industrial. Para conseguir una interacción adecuada entre ambos materiales, esta tesis se enfoca en el estudio de los materiales de relleno y de la variación de las propiedades del polímero conforme se añade cierta proporción del material de relleno en cuestión. Los materiales porosos elegidos son el titanosilicato JDF-L1, el MOF UiO-66 y los derivados de grafito como óxido de grafeno (GO) así como materiales híbridos GO_UiO-66.

La otra aplicación elegida en esta tesis es la conversión de energía solar en energía eléctrica. Actualmente una parte importante del consumo de energía se basa en la energía fósil o la nuclear, pero estas implican la emisión de gases como dióxido de carbono que afectan considerablemente al medio ambiente u otros tipos de riesgos, como la radiactividad derivada de un accidente nuclear. Desde hace unos años se están estudiando otras fuentes de energía más respetuosas con el medio ambiente, y la energía solar es una de las más destacadas.

Las células solares comerciales se basan en sistemas de silicio y pueden alcanzar unas eficacias del 25%.^[3] Sin embargo, existen distintos sistemas fotovoltaicos con sus respectivas configuraciones, entre los cuales, las células solares sensibilizadas mediante un tinte (DSSC) o células Grätzel, destacan por su sencillez y por la potencialidad que presentan.^[4]

1.2. RESUMEN

En esta tesis se han trabajado con materiales laminares y/o porosos. Una de las principales aplicaciones de los materiales laminares a nivel industrial es como material de carga dispersado en un polímero que mejore las propiedades finales de este último. Así, pueden dar lugar a distintos tipos de materiales compuestos en función de la forma y el tamaño del material dispersado, siendo más interesantes los denominados nanocompuestos, en los que el material dispersado tiene un tamaño nanométrico, ya que consiguen mayores efectos para cargas relativamente bajas de material (<10 % en peso). Para materiales nanocompuestos con estos porcentajes en peso se ha comprobado que se pueden mejorar las propiedades de tipo mecánico, barrera y térmicas, minimizando al mismo tiempo el efecto en la tenacidad del material, y sin que se produzca un encarecimiento sustancial del mismo. Por otro lado, los materiales poliméricos elegidos para la preparación de las membranas híbridas son comerciales: la polisulfona Udel® y la poliimida Matrimid®.

De entre todos los métodos existentes para la preparación de materiales nanocompuestos, a lo largo de esta tesis se han seguido dos de ellos: extrusión en fundido y mezcla directa para la preparación de membranas híbridas.

La extrusión en fundido permitiría preparar un material compuesto material de relleno-matriz polimérica directamente, lo que permite la predicción de que este proceso podría ser aplicado a larga escala.

Los materiales laminares con los que se ha trabajado son por un lado el titanosilicato laminar poroso JDF-L1 y derivados desagregados, en el que el grupo tiene una intensa experiencia ya que mediante un método químico ha exfoliado JDF-L1 para obtener el material que se ha denominado (UZAR-S1), material que resulta interesante no sólo por su elevada relación de aspecto (o “aspect ratio” calculada como la longitud de las partículas entre su espesor), sino también porque tiene poros de tamaño de 3 Å, lo que permite el paso de moléculas pequeñas (por ejemplo de moléculas de hidrógeno que tienen un diámetro cinético de 2,9 Å).

Por otro lado se ha trabajado también con grafito y sus derivados óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido (idealmente grafeno). El grafeno es un material que ha despertado un profundo interés debido a que tiene unas propiedades electrónicas únicas derivadas de su estructura monodimensional. Para su síntesis se han desarrollado distintos procesos, unos por vía química, como el método de Hummers consistente en la oxidación de grafito y su posterior reducción, y otros por vía física como la Deposición Química de Vapor (CVD, del inglés “Chemical Vapour Deposition”), pero estos procesos introducen defectos en la estructura y tienen rendimientos muy bajos respectivamente. Actualmente se están desarrollando nuevos procesos consistentes en la exfoliación de grafito en medio líquido mediante la aplicación de ultrasonidos, aunque siguen obteniendo bajos rendimientos y un material todavía lejos del grafeno ideal. Es por todo esto, que se ha investigado también un nuevo método para la obtención de un material de pocas capas con propiedades atractivas.

Por otro lado, se han utilizado otros materiales porosos como son los MOFs, (del inglés “Metal-Organic Frameworks”), materiales de elevada área superficial y tamaños de poro variables gracias a la variabilidad en los ligandos orgánicos utilizados. Debido a que su doble naturaleza, inorgánica por el metal que hace de centro de la estructura y orgánica por el ligando

orgánico que se coordina, resultan interesantes en la aplicación de membranas mixtas, ya que la interacción podría ser mejor que con otros materiales inorgánicos. De entre todos los MOFs conocidos, se ha elegido el UiO-66 cuyo centro metálico es de circonio, por ser el MOF más estable térmicamente, para su aplicación en membranas mixtas y para su combinación con uno de los derivados del grafito: óxido de grafeno.

1.3. OBJETIVOS E INTERÉS

El objetivo general de la tesis es el desarrollo de materiales para aplicarlos en tecnologías emergentes y que pueden considerarse respetuosas con el medio ambiente. Estas tecnologías son: a) La separación de gases con membranas híbridas en mezclas binarias como test para la purificación de hidrógeno y la captura de CO₂. b) Células solares en las que todavía se debe mejorar la eficiencia. Para la obtención de ese objetivo general se definen los siguientes objetivos parciales:

- Síntesis de los diferentes materiales de manera que tengan propiedades adecuadas para su interacción con el polímero en el caso de las membranas híbridas y que se consiga una mejor dispersión en el caso de las células solares Grätzel.
- Estudio de las condiciones óptimas de preparación de las membranas híbridas con los polímeros comerciales Matrimid® y Udel® y los distintos materiales de relleno preparados.
- Medidas de las propiedades de separación de las membranas híbridas en mezclas binarias gaseosas H₂/CH₄ y CO₂/CH₄ en función del porcentaje en peso del aditivo adecuado y a distintas temperaturas.
- Estudio de las condiciones óptimas de preparación de las DSSC y de los parámetros característicos de este tipo de sistemas.
- Caracterización de todos los materiales preparados por diversas técnicas: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, adsorción de N₂, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia FTIR, espectroscopia Raman o microscopía de sonda local de fuerza atómica (AFM).

Para conseguir los objetivos anteriores, los materiales con los que se va a trabajar en esta tesis son:

- El titanosilicato laminar poroso JDF-L1 y sus derivados JDF-L1 hinchado, en el que se intercalan moléculas de nonilamina que hacen que las láminas de JDF-L1 se separen, y, por último, la exfoliación del titanosilicato para dar UZAR-S1 para su posterior aplicación en separación de gases. Para optimizar la interacción entre el material inorgánico y el polímero la exfoliación se ha realizado mediante un proceso de extrusión en fundido.
- El MOF poroso conocido como UiO-66. Para el que se ha estudiado la activación (eliminación del disolvente retenido en sus poros) en metanol a reflujo con distintos tiempos. Este material se aplicó en la separación de gases preparando membranas mixtas tanto de poliimida como de polisulfona y a distintas temperaturas.
- Derivados del grafito. Se ha trabajado con su oxidación, para dar el material conocido como óxido de grafeno, material que consigue una primera exfoliación debido a la introducción de los grupos oxigenados entre sus láminas, y su posterior reducción para la obtención de grafeno. Se han utilizados dos variantes del proceso de oxidación, una más agresiva para la preparación de los materiales híbridos GO_UiO-66, y otra algo menos agresiva para su aplicación en las DSSCs para reducir la introducción de defectos en la estructura final del grafeno.
- Materiales híbridos GO_UiO-66. Se ha trabajado con distintas condiciones de síntesis, tiempo de síntesis y cantidad de GO añadido a la misma. Estos materiales se caracterizaron mediante las técnicas comentadas anteriormente y se eligieron los más adecuados, principalmente por lo observado en función del rendimiento y de la adsorción de N₂, para su utilización en membranas mixtas.
- Aunque no se ha aplicado, se ha producido nanografito o grafeno de pocas capas (FLG) mediante un proceso inédito de exfoliación de grafito asistida por JDF-L1. Este proceso está basado en los métodos de exfoliación líquida por mediación de ultrasonidos, por lo que se ha trabajado con distintos disolventes hasta la optimización del proceso. Además

de JDF-L1 se han probado otros materiales en la dispersión, obteniéndose los mejores resultados con JDF-L1.

Las aplicaciones que se han desarrollado en función de los materiales son:

- Se han preparado membranas mixtas del UZAR-S1 con matriz de polisulfona para la separación de H_2/CH_4 . Gracias al proceso de extrusión en fundido se consigue una mejor interacción entre el polímero y el material inorgánico consiguiendo además cierta orientación de las partículas lo que junto al hecho de que los poros del UZAR-S1 permiten el paso de las moléculas de H_2 , favorecen la selectividad, debido a que las moléculas de CH_4 tienen un mayor recorrido que hacer para atravesar la membrana sorteando estas láminas.
- Se han preparado membranas mixtas de UiO-66, GO y los derivados híbridos elegidos dispersados tanto en polisulfona como en poliimida para la separación de H_2/CH_4 y de CO_2/CH_4 . Para una mejor comparación entre los híbridos y los materiales individuales se han preparado también membranas mixtas en las que se han incorporado GO y UiO-66 (sin reacción previa) en una proporción 1:1, lo que se considera mezcla física. Todas estas membranas se han probado a distintas temperaturas.
- En los sistemas tipo DSSC o células Grätzel, los materiales utilizados fueron los derivados de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, como electrodos ya que debido al proceso de preparación no presentan las propiedades adecuadas para actuar como material conductor, junto con dióxido de titanio, el material semiconductor, un cromóforo basado en rutenio y los soportes correspondientes. Se han hecho pruebas con soportes de vidrio y de un polímero orgánico y se han caracterizado los parámetros más importantes en estos sistemas, como son el rendimiento o eficiencia, que da la información sobre el porcentaje de energía solar que se convierte en energía eléctrica, la tensión de circuito abierto, que es el máximo valor de tensión en extremos de la célula y se da cuando no está conectada a ninguna carga y la corriente de cortocircuito, que es el máximo valor de corriente que circula por una célula fotovoltaica y se da cuando la célula está en cortocircuito.

El interés que presenta esta Tesis se encuentra en primer lugar, en la mejora de la eficiencia de la separación de gases enfocada a un posible escalado industrial, para lo que se han desarrollado nuevos materiales. En segundo lugar, se ha introducido en el grupo CREG la investigación relacionada con la energía solar y la eficiencia de su conversión a energía eléctrica, un tema muy de actualidad y muy importante en el desarrollo sostenible, para lo que se ha introducido en el grupo también la investigación de nuevos materiales, como son los derivados del grafito y los tintes necesarios para la preparación de las células DSSC. Finalmente, se ha desarrollado un nuevo método de exfoliación del grafeno que no requiere de la degradación de moléculas orgánicas y que se basa en el uso de un silicato laminar.

Finalmente, a continuación se hace un breve resumen de los contenidos de cada uno de los capítulos de esta memoria:

En el capítulo 2 se hace una introducción acerca de todos los materiales utilizados y aquí presentados, junto con sus propiedades, explicando lo que les hace materiales aptos para las aplicaciones elegidas. También se hace una introducción a las distintas aplicaciones utilizadas, los principales parámetros a caracterizar y los sistemas experimentales utilizados.

En el capítulo 3 se explica todo el proceso experimental, incluyendo las distintas síntesis de los materiales, con los parámetros modificados en su caso y su correspondiente caracterización, la preparación de las membranas mixtas y el sistema de medida y caracterización de la efectividad de estas membranas y la preparación de las células Grätzel, también con su correspondiente caracterización. También se explica con detenimiento el proceso de enriquecimiento en grafeno de pocas capas.

A partir de este empiezan los capítulos de resultados. Así, en el capítulo 4 se recogen los resultados de las membranas mixtas de UZAR-S1/polisulfona preparadas mediante extrusión en fundido, donde se explican todos los resultados de la caracterización y de la separación H_2/CH_4 .

En el capítulo 5 se muestran los resultados de las membranas mixtas de UiO-66/polisulfona y de UiO-66/poliimida. En este apartado se explican los resultados de las distintas técnicas de caracterización, gracias a las cuales se puede decidir el proceso de

activación óptimo, y los resultados de la separación de las distintas mezclas de gases en función del porcentaje de UiO-66, del polímero y de la temperatura de medida.

En el capítulo 6 se presentan los resultados de las membranas mixtas de GO, de GO+UiO-66 como mezcla física y de los híbridos elegidos, todos estos materiales dispersados tanto en polisulfona como en poliimida. En este apartado se explica también la caracterización de los distintos materiales y el proceso de elección de los materiales híbridos que finalmente se utilizan en las membranas mixtas. En esta ocasión las medidas de separación de gases también se hicieron a distintas temperaturas.

En el capítulo 7 se muestran los resultados de las células Grätzel, incluyendo la preparación del sistema, su caracterización y el sistema de medida como una comparación con una célula solar comercial.

En el capítulo 8 se explican los resultados del proceso de enriquecimiento de grafeno de pocas capas, incluyendo la elección del disolvente y del material dispersante y la caracterización de cada uno de los materiales utilizados en el mismo.

El capítulo 9 recoge las conclusiones de todos estos resultados, ordenadas de acuerdo a la aparición de los resultados.

El capítulo 10 es el de los anexos, y contiene gráficas y tablas que, por alargar demasiado los capítulos de resultados, se ha considerado mejor idea poner aparte para su consulta.

El capítulo 11 recoge la nomenclatura y abreviaturas recogidas a lo largo de la tesis. Por último, el capítulo 12 recoge toda la bibliografía que se cita a lo largo de los distintos capítulos.

CAPÍTULO 2.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

A lo largo de esta tesis se ha trabajado con diferentes materiales que se podrían clasificar en función de su estructura y de su porosidad. Así, atendiendo a su estructura, los materiales se clasificarán en laminares, grupo al que pertenecen tanto el titanosilicato JDF-L1 como el grafito, o no laminares, al que pertenece el MOF UiO-66. Por otro lado, nos centraremos en si tienen o no porosidad. Como materiales porosos tendremos de nuevo JDF-L1 y UiO-66, mientras que como no porosos, el grafito y sus derivados. Además, en esta tesis se ha buscado el uso de estos materiales en diversas aplicaciones como son la separación de gases o la preparación de células solares de tipo Grätzel. Los motivos de la elección de estos materiales para las distintas aplicaciones se hacen obvios al estudiar sus propiedades, como se verá a continuación.

2.1. MATERIALES LAMINARES

Los materiales laminares son sólidos bidimensionales que poseen átomos fuertemente unidos entre sí en dos direcciones del espacio, formando láminas, y débilmente unidos entre sí en la dirección perpendicular a estas láminas. La región de interacción débil, entre las láminas, se llama región interlaminar o galería.^[5]

En función de los átomos que se agrupan, las láminas que se obtienen pueden ser eléctricamente neutras, positivas o negativas. Como ejemplo de materiales con láminas eléctricamente neutras encontramos el grafito o el FeOCl^[6], cuya región interlaminar se encuentra vacía y cuyas láminas adyacentes están unidas mediante interacciones de tipo Van der Waals. Se pueden introducir moléculas “huésped” entre las láminas para obtener un derivado intercalado con propiedades y comportamientos muy distintos.^[7]

En la mayoría de los sólidos laminares, las láminas poseen carga eléctrica positiva o negativa, en función de los átomos que las componen. Los sólidos finales son neutros debido a que iones de carga opuesta a la de las láminas (normalmente solvatados por moléculas de agua u otras moléculas polares) se sitúan en el espacio interlaminar, estos se conocen como iones de compensación. En este grupo encontramos las arcillas^[8, 9], los hidróxidos dobles laminares^[10, 11], fosfatos, fosfitos y fosfonatos^[12], zeolitas laminares^[13], silicatos^[14], titanatos^[15] y, un caso especial de estos últimos, los titanosilicatos porosos.^[16]

La eliminación de las moléculas de compensación por desgasificación a elevadas temperaturas provoca un colapso de la región interlaminar, especialmente si los iones intercalados son pequeños en relación al espacio ocupado.^[5] Si son relativamente grandes, pueden tener la función de pilares y prevenir el colapso. En este caso, la eliminación de las moléculas de compensación da lugar a los sólidos laminares pilareados.

El número de aplicaciones de estos materiales laminares es amplio,^[17] pudiendo utilizarse tanto en catálisis heterogénea^[13, 18, 19], como en separaciones moleculares^[20-22] (para los que es muy importante su naturaleza porosa), en adsorción o incluso en electrónica debido a la superconductividad que presentan algunos de estos materiales.^[23, 24]

2.1.1. TITANOSILICATO JDF-L1

El titanosilicato JDF-L1 (Jilin-Davy-Faraday, layered solid number 1) es un material microporoso laminar de fórmula ideal $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y con un grupo espacial $\text{P4}_2\text{1}_2$.^[25] Pertenece a la familia de materiales con estructura microporosos OPT (octaédrica-pentaédrica-tetraédrica) que se caracterizan por tener átomos de silicio (u otro metales, por ejemplo Al) en coordinación tetraédrica y otros metales con geometría octaédrica o pentaédrica (Ti, Sn, Zr...). ETS-10 es uno de los materiales más representativos de esta familia.

En este caso, la estructura está formada por tetraedros $[\text{SiO}_4]$ y octaedros $[\text{TiO}_6]$ y por pentaedros $[\text{TiO}_5]$, formadas por iones de Ti (IV) y cuyos vértices están unidos a tetraedros SiO_4 , formando láminas continuas con carga neta negativa y poros de 3 Å. En el espacio interlaminar existen cationes sodio hidratados que compensan dicha carga, y que pueden intercambiarse con otros cationes. Si estos son de mayor tamaño, provocarán una expansión del espacio interlaminar. Esta expansión se denomina hinchamiento y, en este caso el material final se conoce como JDF-L1 hinchado.^[26] Normalmente este proceso se lleva a cabo mediante la intercalación de cationes de nonilamina, provocando un aumento en el espacio interlaminar de 10,7 a 29,7 Å.

En la Figura 2.1a se presenta la vista cristalográfica de las capas de JDF-L1 a lo largo de la dirección [001], en la que se puede ver una apertura con los iones Na^+ , con un índice de coordinación seis, ya que está unido a cuatro átomos de oxígeno de la estructura y a dos moléculas de agua. En la Figura 2.1b se puede observar la estructura laminar a lo largo de las

direcciones [100] o [010], en la que se ve que el espacio interlaminar está ocupado por los cationes Na^+ hidratados.

Los anillos condensados de cinco miembros consisten en cuatro unidades de SiO_4 y una de TiO_5 . La apertura (3 \AA) permite la difusión, a lo largo de los planos, de moléculas pequeñas (por ejemplo de moléculas de hidrógeno que tienen un diámetro cinético de $2,9 \text{ \AA}$).

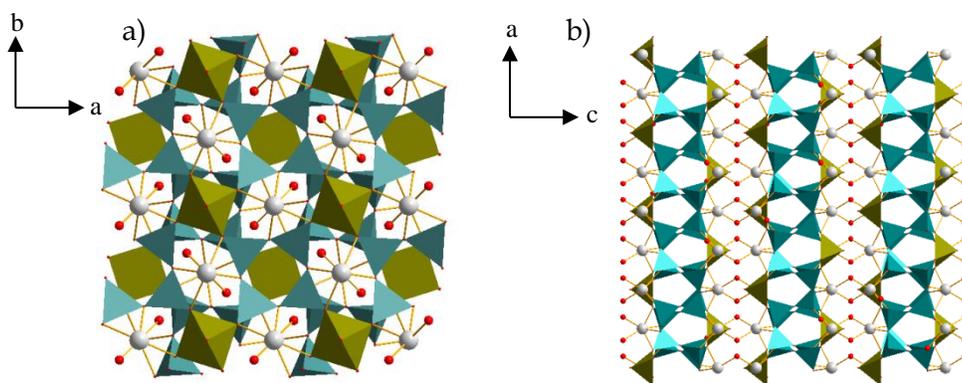


Figura 2.1. a) Vista cristalográfica de JDF-L1 a lo largo de la dirección [001] y b) a lo largo de la dirección [100] y [010] con blanco: sodio, pirámides de color verde: titanio, tetraedro azul: silicio y rojo: oxígeno. Estas estructuras fueron preparadas con el programa Diamond 3.2i a partir de los datos cristalográficos obtenidos en bibliografía.^[25]

Como ya se ha comentado previamente, a partir de este material se puede obtener el material conocido como JDF-L1 hinchado mediante el intercambio de los cationes Na^+ por cationes de nonilamina. Tras este proceso, el material se puede deslaminar completamente mediante la eliminación de la molécula orgánica. Este proceso puede llevarse a cabo mediante calcinación (aunque en este tipo de material puede provocar el colapso de la estructura cristalina) o mediante procesos de extracción química. El material deslaminado se conoce como UZAR-S1 (Universidad de Zaragoza sólido número 1).^[26] El sistema JDF-L1_UZAR-S1 tiene diferentes aplicaciones: en el intercambio nuclear, en membranas mixtas,^[21, 26] como biocida^[27] o en catálisis.^[28] El mismo proceso se ha llevado a cabo con otro titanosilicato laminar poroso, el AM-4, dando lugar al material exfoliado conocido como UZAR-S2.^[29]

Uno de los objetivos de esta tesis es la obtención del mismo material mediante un procedimiento novedoso. Este procedimiento se ha llevado a cabo en la exfoliación del material hinchado MCM-22(P) con poliestireno,^[30] sin embargo, esta es la primera ocasión en la que se utiliza con un material poroso y en la que se conserva esta naturaleza porosa. Como el material resultante se va a utilizar en la purificación de hidrógeno mediante el uso de membranas mixtas

(explicado más adelante), se va a proceder a la extrusión en fundido directamente con el polímero elegido como matriz en dichas membranas, para favorecer la exfoliación del material al mismo tiempo que se consigue una mejor interacción con el polímero y una orientación de las partículas.

2.1.2. GRAFITO/GRAFENO

El grafito es uno de los materiales más conocidos y utilizados. En la Figura 2.2 se puede observar la estructura cristalográfica del grafito en la que se puede observar la naturaleza laminar del mismo (a) y una apilación ABA de las láminas (b) (la primera y la tercera de las láminas están igualmente orientadas).

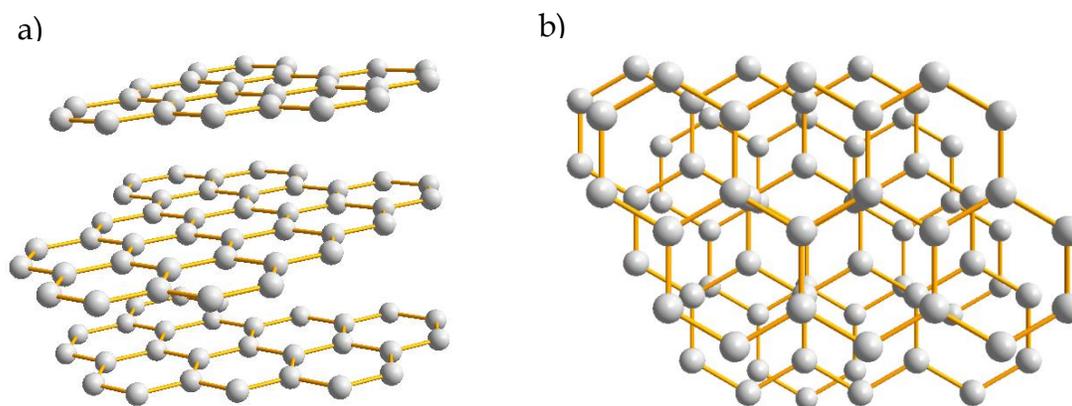


Figura 2.2. Vista cristalográfica del grafito a) estructura laminar y b) el apilamiento ABA. Esta estructura fue preparada con el programa Diamond 3.2i y con datos cristalográficos de la bibliografía.^[31, 32]

Estudiando sus propiedades a nivel estructural se observan láminas de grafeno, cuyas propiedades son muy diferentes a las del grafito y que lo convierten en un material con un amplio intervalo de aplicaciones.

El grafeno es un material que consiste en la unión de átomos de carbono con hibridación sp^2 dando lugar a una estructura hexagonal.^[33] Es uno de los alótropos del carbono más conocidos y la base estructural de los demás, de manera que su apilación da lugar al grafito, en el que la interacción entre las láminas se debe a fuerzas de Van der Waals; y su enrollamiento da lugar a nanotubos de carbono, si es en forma de tubo, o a fullerenos, si se hace en forma de esfera, estructura en la que además se introducen pentágonos de átomos de carbono.

A pesar de que el proceso de exfoliación a partir de grafito para obtener grafeno puede parecer sencillo, no fue hasta 2004 que Novoselov et al. lograron aislarlo,^[34] hecho por el que recibieron el premio Nobel de Física en 2010. Ya en 1946, P. R. Wallace^[35] describió la estructura de bandas del grafeno y de su comportamiento semimetálico. Sin embargo, en aquella época se creía que un material con estructura puramente bidimensional no podía existir, por lo que utilizó todo este trabajo como base para el estudio de la estructura y propiedades del grafito.

El profundo interés despertado por el grafeno en los últimos años se debe a sus propiedades. Se ha demostrado y estudiado teóricamente que, debido a su estructura totalmente bidimensional y a la hibridación de sus átomos de carbono, presenta unas propiedades electrónicas únicas, pero, al mismo tiempo tiene también unas propiedades mecánicas o térmicas que ningún otro material conocido hasta la fecha presenta.

2.1.2.1. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL GRAFENO

La flexibilidad estructural del grafeno se ve reflejada en sus propiedades electrónicas.

Los portadores de carga de un material se mueven a lo largo del mismo e interactúan con el campo periódico de la red atómica, formando quasipartículas (excitaciones que actúan como partículas) denominadas fermiones. Para caracterizar la conductividad de cualquier material, se trabaja con la representación de sus bandas de valencia y de conducción, dando lugar a tres tipos de materiales: aislante, conductor o semiconductor. Los diagramas de bandas de estos tipos de materiales se pueden observar en la Figura 2.3.

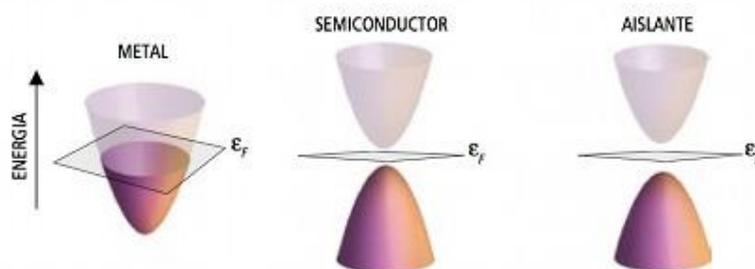


Figura 2.3. Diagrama de bandas de energía de un metal, un material semiconductor y otro aislante.^[36, 37]

La energía de Fermi representa el nivel de energía máximo ocupado por los electrones del sólido. La banda inferior es la banda de valencia y la superior la de conducción. En función de

la situación relativa entre las bandas y el nivel de Fermi tenemos un tipo de material u otro. Así en un metal están en contacto, por lo que los electrones fluyen fácilmente de una banda a la otra; en un material aislante las bandas están tan separadas que los electrones no son capaces de saltar a la banda de conducción y un material semiconductor muestra una situación intermedia.

Como ya se ha comentado anteriormente, en el caso del grafeno cada átomo de carbono presenta una hibridación sp^2 , dando lugar a una geometría trigonal plana y a enlaces σ C-C de 1,42 Å de longitud. Debido al principio de exclusión de Pauli, la banda σ está completamente llena, es la banda de valencia. Sin embargo, en cada átomo de carbono hay presente un orbital p que es perpendicular al plano de la molécula y que puede interactuar con los orbitales p de los átomos de carbono adyacentes, dando lugar a la formación de la banda π . Como cada orbital p tiene 1 electrón, la banda π originada de la combinación de estos orbitales está parcialmente ocupada, dando lugar a la banda de conducción. Estos electrones interactúan con la estructura atómica en disposición hexagonal dando lugar a los conocidos como fermiones de Dirac. Debido a que esta interacción es especial, la banda de conducción y la banda de valencia vienen representadas por conos, en lugar de parábolas, como se puede observar en la Figura 2.4.

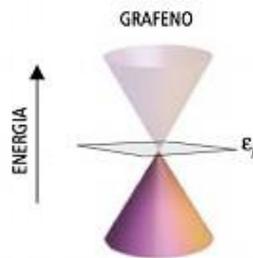


Figura 2.4. Diagrama de bandas de energía para el grafeno.^[36, 37]

La banda inferior sigue siendo la banda de valencia y la superior la de conducción, pero tienen una forma muy distinta y sólo se tocan en un punto. Dicho punto se conoce como punto de Dirac. Como no hay hueco entre ambas bandas los electrones pueden saltar sin problema de la capa de valencia a la de conducción sólo a través de ese punto.^[33]

Se dice que los electrones en este material se mueven “libremente”, es decir, sin masa, lo que implica que se mueven sin provocar colisiones con la red cristalina, incluso a temperatura ambiente. Todo esto viene reflejado por la teoría del campo cuántico relativista y por la denominada ecuación de Dirac (Ecuación 2.1).

$$H_G = \hbar \tilde{c} \sigma k \quad \text{Ecuación 2.1.}$$

En esta ecuación \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π , \tilde{c} es la velocidad del fermión de Dirac, σ representa en realidad (σ_x, σ_y) , es decir, las matrices de los spines según el principio de exclusión de Pauli y k es el vector momento.

Los fermiones de Dirac tienen un comportamiento diferente al resto de electrones cuando son sometidos a un campo magnético, dando lugar a nuevos fenómenos físicos como el fenómeno Hall cuántico entero medido experimentalmente.^[37-40]

2.1.2.2. OTRAS PROPIEDADES DEL GRAFENO

Además de unas propiedades electrónicas diferentes, el grafeno presenta muchas otras propiedades que merece la pena comentar, como las térmicas y las termoeléctricas.

De manera general, el concepto de conductividad térmica se introduce con la ley de Fourier^[41] presentada en la Ecuación 2.2.

$$q = -k \Delta T \quad \text{Ecuación 2.2.}$$

En esta ecuación q es el flujo de calor, k la conductividad térmica (constante para diferencias de temperatura pequeñas) y ΔT el gradiente de temperatura. En un amplio rango de temperaturas, k es función de la temperatura. En el caso de materiales anisotrópicos, k depende de la orientación de dicho material.^[42] En el caso de materiales sólidos el calor es transportado por fonones (resultantes de las vibraciones de los iones de la red cristalina) y electrones, de manera que la conductividad térmica puede expresarse mediante la Ecuación 2.3.

$$k = k_p + k_e \quad \text{Ecuación 2.3.}$$

En esta ecuación, k_e representa la contribución a la conductividad térmica de los electrones y k_p de los fonones. En metales, k_e predomina debido a la gran concentración de transportadores libres, haciendo que en el caso del cobre (uno de los mejores conductores térmicos) k es aproximadamente 400 WmK^{-1} a temperatura ambiente.^[43] Por otro lado, en el caso de los materiales basados en carbono, k_p predomina en la conducción térmica. Este hecho se explica por el fuerte enlace covalente sp^2 que encontramos en la estructura, lo que da a lugar a transferencias de calor eficientes gracias a las vibraciones de la red.^[44] Una de las ecuaciones más simples para el cálculo de K_p se deriva de la teoría cinética de los gases (Ecuación 2.4).

$$k_p = \frac{1}{3} C_p v \Lambda \quad \text{Ecuación 2.4.}$$

En esta ecuación C_p representa la capacidad calorífica específica. Distintos experimentos se han llevado a cabo para caracterizar la conductividad térmica de láminas o películas de grafeno,^[42, 45] obteniéndose valores de k por encima de 3000 WmK^{-1} casi a temperatura ambiente. Se pueden encontrar diferencias en los resultados, por ejemplo, para una película de grafeno preparada por CVD (del inglés “Chemical Vapor Deposition”, deposición química de vapor) se lograron valores de 2500 WmK^{-1} , mientras que el valor comentado al principio se debe a láminas de grafeno exfoliadas a partir de HOPG (del inglés “Highly Oriented Pyrolytic Graphite”). Estas diferencias se explican por las diferentes naturalezas de los materiales caracterizados y por los distintos métodos de medida. Además, hay que tener en cuenta que conforme nos alejamos de la idealidad del grafeno, conforme añadimos capas de grafeno, la dispersión de los fonones cambia provocando una disminución en la conductividad térmica.

Otras propiedades que hacen del grafeno un material muy interesante son sus propiedades mecánicas, caracterizadas mediante la ley de Hooke y cuya expresión para un material en una dimensión (isotrópico) se puede observar en la Ecuación 2.5.

$$\sigma_x = E \varepsilon_x \quad \text{Ecuación 2.5.}$$

En esta expresión σ es la fuerza por unidad de área, E es el módulo de Young y ε es el esfuerzo. Esta expresión es válida para la mayoría de los sólidos si se considera que los monocristales tienden a estar separados y con una orientación aleatoria, ya que se considera luego el valor medio de todo el sólido. En el caso del grafeno el módulo de Young se ha caracterizado mediante espectroscopia Raman con un valor de $2,5 \text{ TPa}$ para la monocapa de grafeno y de $2,0 \text{ TPa}$ para una bicapa,^[46] aunque también se puede encontrar en bibliografía un valor en torno a $1,0 \text{ TPa}$.^[47] Este valor es comparable con el del diamante ($1,2 \text{ TPa}$) y muy superior al del acero ($0,2 \text{ TPa}$).

Las últimas propiedades por comentar son las ópticas, ya que una lámina de grafeno sólo absorbe un $2,3\%$ de la radiación solar incidente,^[48] lo que permite que se pueda utilizar en una amplia variedad de dispositivos relacionados con la energía solar en los que es imprescindible el paso de la mayor parte de la radiación.

En la Figura 2.5 se puede observar el aumento del número de publicaciones relacionadas con grafeno desde 2004, el año en que se consiguió aislar por primera vez gracias a Novoselov et al.^[34], tanto de métodos de síntesis como de aplicaciones.

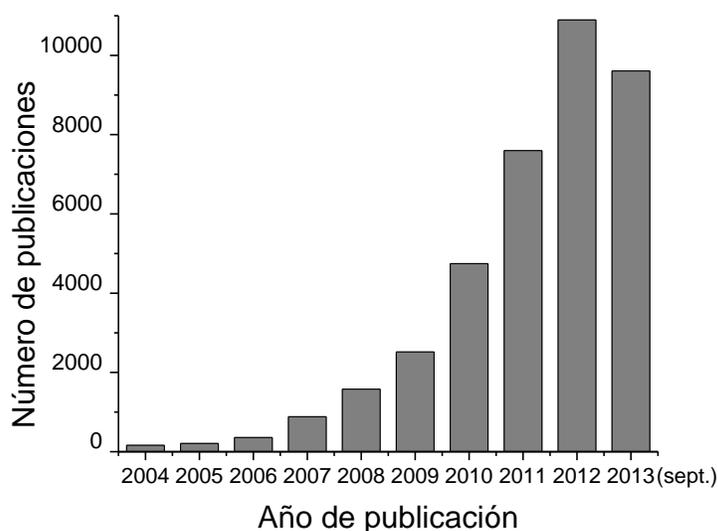


Figura 2.5. Estado de la investigación relacionada con el desarrollo y aplicaciones del grafeno. Resultados de la búsqueda bibliográfica en ISI Web of Knowledge utilizando como palabra clave graphene”.

Uno de los métodos más extendidos en la obtención de grafeno es a partir de la oxidación de grafito para obtener óxido de grafito mediante el uso de oxidantes fuertes en medio ácido, y a partir de este el óxido de grafeno mediante exfoliación en disolventes polares. Como se verá más adelante, este material tiene también mucho interés ya que se puede aplicar como adsorbente,^[49] en materiales compuestos que requieran actividad fotoquímica,^[50] conductiva,^[51] o eléctrica. El proceso final es la reducción con hidracina del óxido de grafeno.

A lo largo de esta tesis se han utilizado los distintos derivados del grafito para dos aplicaciones, en el campo de la energía solar y en el de la separación de gases. Además, se ha buscado un nuevo método de exfoliación de grafito que resulte más respetuoso con el medio ambiente y que pueda ser llevado a escala industrial. De todos los procedimientos encontrados en la bibliografía, los más prometedores son los basados en la exfoliación, directamente a partir de grafito, en fase líquida mediante tratamiento con ultrasonidos. El material final así obtenido tiene una concentración de defectos baja; el inconveniente es que los bajos rendimientos obtenidos no permiten su escalabilidad a nivel industrial. Se han utilizado distintos disolventes orgánicos para llevar a cabo esta exfoliación, obteniéndose los mejores resultados con aquellos

que tienen una tensión superficial similar a la del grafito, como o-diclorobenceno,^[52] N-metilpirrolidona^[53] o bencilamina.^[54] Sin embargo, estos disolventes resultan caros y requieren tratamientos especiales, por lo que otros investigadores han intentado la exfoliación en presencia de moléculas de surfactantes, como colato de sodio,^[55] polivinilpirrolidona,^[56] bromuro de cetiltrimetilamonio,^[57] goma arábiga^[58] o dodecilbencensulfato de sodio,^[59] que permiten el uso de agua como disolvente, o de otras sales orgánicas en disolventes también orgánicos.^[60] El hecho de añadir estas moléculas al proceso aumenta el rendimiento del mismo.

A lo largo de esta tesis se ha desarrollado un proceso de enriquecimiento a partir de grafito en FLG o grafeno de pocas capas (a partir de ahora FLG, del inglés “Few-Layer Graphene”) mediante el uso del titanosilicato laminar JDF-L1 como ayudante de dispersión del grafito en metanol. Partículas de grafeno o de FLG se depositan en la superficie externa de las láminas de JDF-L1, de manera que el sobrenadante de la dispersión se enriquece en un material con propiedades texturales y estructurales mucho mejores que las del grafito inicial. Algunos materiales laminares como sepiolita,^[61] magadiita^[62] o montmorillonita^[63] se han utilizado para obtener materiales derivados de grafeno mediante un proceso que consiste en impregnar dichos materiales con compuestos orgánicos y después llevar a cabo una carbonización en atmósfera de N₂. Sin embargo, estos procesos son mucho más complicados que el desarrollado en este capítulo, ya que implican la descomposición de moléculas orgánicas.

2.2. OTROS MATERIALES POROSOS: MOFs

MOF son las siglas de la expresión inglesa “Metal-Organic Framework”, y se refiere a materiales porosos de estructura metal-orgánica formados por iones o clústeres metálicos coordinados con ligandos orgánicos. También se les conoce como polímeros de coordinación.^[64] Son unos materiales relativamente novedosos, redescubiertos en 1999 por Yaghi et al.^[65] (MOF-5), aunque ya en 1989 se dieron los primeros pasos en la investigación de estos materiales;^[66] sin embargo, debido a sus interesantes propiedades como elevada área superficial,^[67] gran porosidad, activación sin necesidad de calcinación, síntesis en presencia de disolventes orgánicos o la flexibilidad con la que pueden prepararse en términos de composición química y funcionalización, han hecho que numerosos grupos de investigación en todo el mundo se centren en el desarrollo de estos materiales y en su aplicación en distintos campos. Esta afirmación se ve confirmada con la Figura 2.6, en la que se representa de nuevo el aumento del número de publicaciones relacionadas con estos materiales desde 2004.

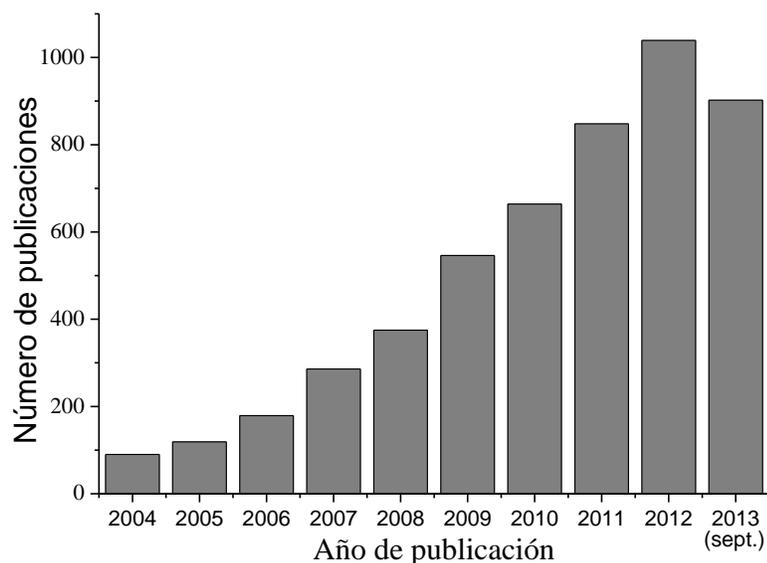


Figura 2.6. Estado de la investigación relacionada con el desarrollo y aplicaciones de MOFs. Resultados de la búsqueda bibliográfica en ISI Web of Knowledge utilizando como palabras clave “metal organic framework” o “coordination polymers”.

Las estructuras cristalinas de estos materiales son muy complejas, por lo que se simplifican utilizando el modelo de SBUs (del inglés Secondary Building Units), que permite clasificar de una manera más fácil los distintos MOFs, a semejanza de como sucede en las zeolitas.^[68] En la mayoría de los MOFs sus SBUs se pueden clasificar en conectores orgánicos (ligandos) e inorgánicos (metales o sus iones). Como ambos tienen una coordinación determinada, dan lugar a una geometría concreta y, por lo tanto a la estructura del MOF. Los ligandos orgánicos suelen ser lineales o planos con 2, 3 ó 4 grupos funcionales capaces de coordinarse al metal. Estos ligandos suelen contener anillos aromáticos, que aportan estabilidad, rigidez y facilidad a la hora de ser funcionalizados, y sus grupos funcionales suelen ser ácidos carboxílicos o aminas.

La síntesis de MOFs se lleva a cabo mediante alguna variación de los métodos solvotermales. Los precursores se disuelven en un disolvente capaz de disolver tanto a la sal del metal como al ligando e incluso puede actuar como ligando. Esta disolución se somete entonces a una serie de condiciones que dan lugar a los materiales cristalinos.

Dos de los MOFs más utilizados y estudiados son MOF-5, basado en un centro de zinc coordinado al ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, y HKUST-1 (Hong Kong University of Science

and Technology, solid 1), con cobre como centro metálico y coordinado al ácido tereftálico, cuyas estructuras se pueden observar en la Figura 2.7.

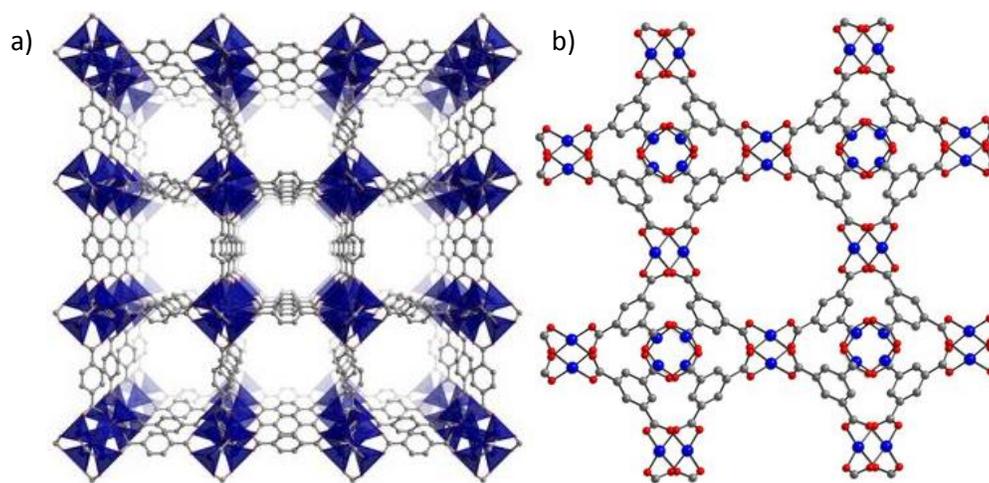


Figura 2.7. Estructuras del: a) MOF-5^[69] con gris: carbono y poliedros azules: poliedro de coordinación del zinc y b) HKUST-1,^[70] con gris: carbono, rojo: oxígeno y azul: cobre.

Existen otros tipos de MOFs, entre los que destacan los denominados ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks), que se caracterizan porque tienen las mismas topologías que las zeolitas. De este grupo los que más se conocen son ZIF-8 y ZIF-20. También se debe comentar el grupo de MOFs denominados MILs (Materials Institute Lavoisier), inventados por Férey en 2005 y entre los que destaca MIL-53 y MIL-101, el primero en ser publicado.

Estos materiales se han aplicado como adsorbentes selectivos, para almacenamiento de hidrógeno^[71], como sensores químicos, catalizadores, en membranas mixtas para separación de gases,^[72-74] como transportadores de fármacos^[75] y para encapsular diversas sustancias^[76] y se espera encontrar su aplicación a nivel industrial.

El principal problema que presentan los MOFs es su baja estabilidad térmica, ya que al estar formados por la coordinación de metales con ligandos orgánicos, son estos últimos los determinantes de la temperatura de descomposición del compuesto y del colapso de la estructura. Esta es la razón por la que se buscan MOFs que sean capaces de soportar elevadas temperaturas para que permitan su uso en un mayor número de aplicaciones. Entre todos, los que destacan son los basados en circonio como metal,^[77, 78] familia conocida como los UiO (University of Oslo) y que se caracterizan precisamente por su elevada estabilidad térmica.

2.2.1. UiO-66

Entre la familia de los UiO, el MOF elegido para el desarrollo de esta tesis es el UiO-66, cuya estructura cristalográfica se puede observar en la Figura 2.8a.

La serie isorreticular (con la misma topología) de MOFs basados en circonio UiO-66, 67 y 68 fue publicada por primera vez por Cavka et al. en 2008.^[79] Consisten en unidades $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(COO)_{12}$ (donde μ indica el átomo al que se coordina el metal) que utilizan como ligando orgánico ácido tereftálico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico y ácido 4,4'-p-terfenildicarboxílico respectivamente. El circonio tiene la habilidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente. En su forma hidratada, los 6 iones de Zr(IV) tienen una coordinación de antiprisma cuadrado, es decir, están unido a 8 átomos de oxígeno, 2 del óxido, 2 hidróxidos y 4 de los carboxilatos. Además, los antiprismas comparten uno de los vértices con otros cuatro antiprismas. Los centros metálicos se ordenan en una estructura cúbica centrada en las caras, dando lugar a una cavidad octaédrica (de 11 Å de diámetro) y 2 tetraédricas (de 8 Å de diámetro) por metal. Ambas cavidades están conectadas por ventanas triangulares de 6 Å de diámetro (Figura 2.8 b y c).^[80]

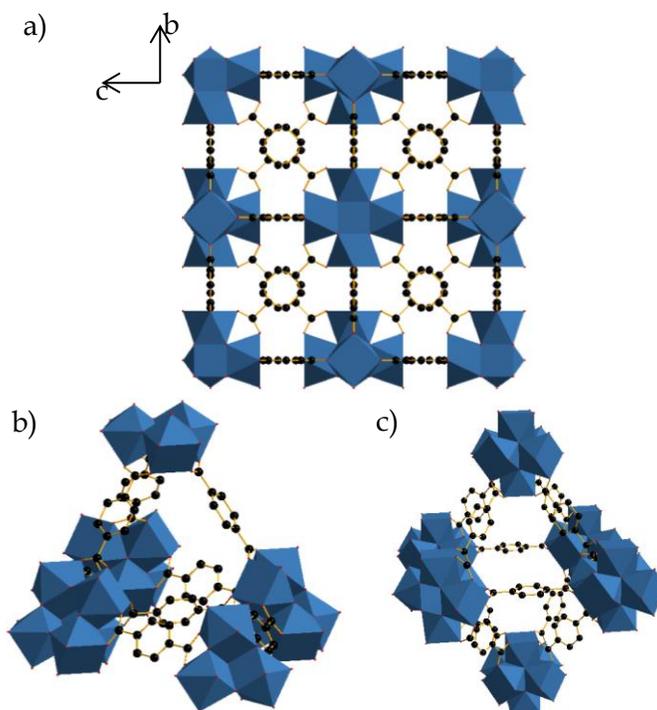


Figura 2.8. Representación cristalográfica de UiO-66: a) en la dirección [001], b) de su celda tetraédrica y c) de su celda octaédrica. Con poliedro azul: circonio, rojo: oxígeno, negro: carbono. Esta estructura fue preparada con el programa Diamond 3.2i y con los datos cristalográficos de la bibliografía.^[81]

El grupo espacial de los compuestos hidratados es $Fm\bar{3}m$. En la activación (eliminación del disolvente atrapado en la estructura durante la síntesis) el centro metálico se deshidrata, dando lugar a una estequiometría $Zr_6O_6(COO)_{12}$. La geometría se distorsiona ligeramente, pasando el centro metálico a una coordinación a 7 átomos, con una geometría prismática trigonal monoapicada. El proceso de hidratación-deshidratación no modifica la red cristalina del MOF. Este cambio es totalmente reversible en el UiO-66.^[81] Este MOF es estable incluso en agua hirviendo,^[79] mientras que otros MOFs en presencia de humedad ya colapsan;^[82, 83] a pHs extremos no pierde su cristalinidad y no se descompone en aire hasta los 375 °C. Esta estabilidad de la familia de los UiO en general se explica por la estabilidad del metal de circonio, en este caso con estado de oxidación 4, y por la gran afinidad de estos cationes por ligandos o donores, pero también con el hecho de que cada octaedro de circonio está unido a otro octaedro igual dando lugar a una estructura cúbica centrada en las caras, especialmente estable y común en metales, pero que en MOFs solo se ha observado en la familia isorreticular del UiO-66 y en la del CAU-1.^[81, 84] Esta familia de MOFs también se ha caracterizado midiendo las isotermas de adsorción de nitrógeno para calcular su superficie específica, variando la del UiO-66 entre 1100 y 1400 m²/g.^[84]

Todas estas propiedades del UiO-66 hacen que sea un material idóneo tanto para separación de gases como para catálisis, por lo que se eligió para las separaciones H₂/CH₄ y CO₂/CH₄, además de para la catálisis de azúcares.

2.3. MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto está formado por dos o más materiales de diferentes propiedades y naturaleza, de manera que el material final presenta las propiedades de ambos. El principal objetivo de un material compuesto es alcanzar una combinación de propiedades que ningún otro material posea, al mismo tiempo que incorporar las principales características de cada uno de los materiales que lo forman.^[85]

Los materiales compuestos se pueden clasificar en naturales, como los huesos o la madera, o en sintéticos, como el adobe, plásticos reforzados, cerámicas, etc., y que constituyen el grupo al que pertenece la gran mayoría de compuestos y que se obtienen buscando unas propiedades mecánicas, químicas y físicas específicas.

En un material compuesto se pueden distinguir dos fases, una es la mayoritaria y se conoce como “matriz” y la otra, presente en menor cantidad, se conoce como fase dispersa o “relleno” (del inglés “filler”). Las propiedades del material final dependen de las propiedades de las fases que lo constituyen, de la proporción en la que se encuentran, de la interacción entre ambas fases y de la geometría de la fase dispersa. Además, es necesario que la matriz recubra perfectamente al material disperso, por lo que la cantidad exacta de material de carga que puede soportar una matriz dependerá de los materiales y de las condiciones.

También se pueden clasificar en función del tamaño del material disperso. Así los elegidos para el desarrollo de esta tesis recibirían el nombre de materiales “nanocompuestos” ya que se procede a la dispersión de materiales nanoestructurados, concretamente de los materiales laminares, JDF-L1 y los derivados del grafito, y UiO-66.

Dependiendo de las interacciones entre el polímero y el material laminar, y también del método empleado para la preparación del nanocompuesto, se pueden diferenciar tres tipos de estructuras o morfologías:^[86]

- Morfología agregada: Cuando las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de la carga, intercalándose así entre las láminas, pero dando lugar a una separación de fases. Este tipo de morfología presenta agregados con un tamaño que puede ser superior a 1 μm , por lo que la mejora de las propiedades se encuentra en el intervalo de los materiales compuestos convencionales. Este tipo de morfología aparece cuando los materiales son incompatibles.
- Morfología intercalada: Una o varias cadenas poliméricas están insertadas entre las capas de la carga, manteniéndose la ordenación paralela de la estructura laminar. Esta intercalación de las cadenas poliméricas aumenta el espacio interlaminar.
- Morfología exfoliada: El polímero consigue dispersar completamente las láminas de la carga. El estado exfoliado ideal es aquel en el que las láminas están homogéneamente dispersas en el seno de la matriz polimérica.

Habitualmente los nanocompuestos con materiales laminares no presentan un único tipo de estructura, sino que la morfología suele ser una combinación de estos tres tipos descritos.

De manera general, los métodos de síntesis de los materiales compuestos se pueden clasificar en:

- Mezcla directa o vía líquida. Un método muy sencillo que consiste en la dispersión del material de relleno en una disolución del componente orgánico, seguida de la evaporación del disolvente, obteniéndose un compuesto sólido.
- Síntesis de la carga “in situ”. Esta ruta consiste en la formación “in situ” del material de relleno en una disolución acuosa que contiene disuelto el polímero.
- Polimerización “in situ”. Este método es similar al primero, con la diferencia de que, en lugar de dispersar el polímero y el “filler” en un disolvente, se añade el monómero que dará lugar al polímero, de manera que, una vez que la dispersión se prepara, se provoca la polimerización, obteniéndose así un material compuesto con las partículas inorgánicas embebidas en él.
- Extrusión.^[87-89] Es el proceso más utilizado a nivel industrial en el proceso de polímeros y otros materiales, como metales, arcillas, cerámicas, etc.,. Existen principalmente dos tipos de extrusión: la extrusión de polímeros en estado fundido o en estado sólido.

A lo largo de esta tesis se han desarrollado distintos tipos de materiales compuestos, utilizando principalmente las técnicas de mezcla directa y de extrusión tanto en la preparación de membranas mixtas como en la preparación de nuevos materiales nanocompuestos.

2.3.1. MATERIALES HÍBRIDOS MOFS-GO

Debido a la importancia que han adquirido tanto los derivados del grafeno (como el óxido) y los MOFs, era cuestión de tiempo que surgiera la combinación entre estos materiales. Así, en 2009 empiezan a publicarse los primeros artículos de este tipo de materiales híbridos utilizando óxido de grafeno (GO). En primer lugar, se probaron dos MOFs cuyas estructuras se han presentado en el apartado 1.2: uno basado en cobre, HKUST-1, y otro basado en zinc, MOF-5.^[90] Se observó que la funcionalización del grafito con grupo oxigenados permitía posteriormente coordinar centros metálicos a estos del mismo modo que en la síntesis de un MOF. El material final obtenido presentaba principalmente las características del MOF elegido ya que la proporción de óxido de grafeno incorporado era muy bajo en comparación con la del MOF correspondiente. Sin embargo, se producía un aumento en la porosidad comparado con la

calculada teóricamente.^[91] A pesar de que el valor del área específica era inferior que la del MOF, estos materiales se caracterizaron como adsorbentes de amoníaco, aumentando la capacidad de adsorción de 61 mg de amoníaco adsorbido/mg de óxido de grafeno hasta 80 mg de amoníaco adsorbido/mg de híbrido de zinc y hasta 182 mg de amoníaco adsorbido/mg de híbrido de cobre.^[92] También se observó una diferencia en la estructura final de los híbridos formados en función del metal que se utilizaba, y es que, como tienen distinta coordinación, el óxido de grafeno no se coordina de la misma forma a los dos, originando las estructuras teóricas que se muestran en la Figura 2.9.

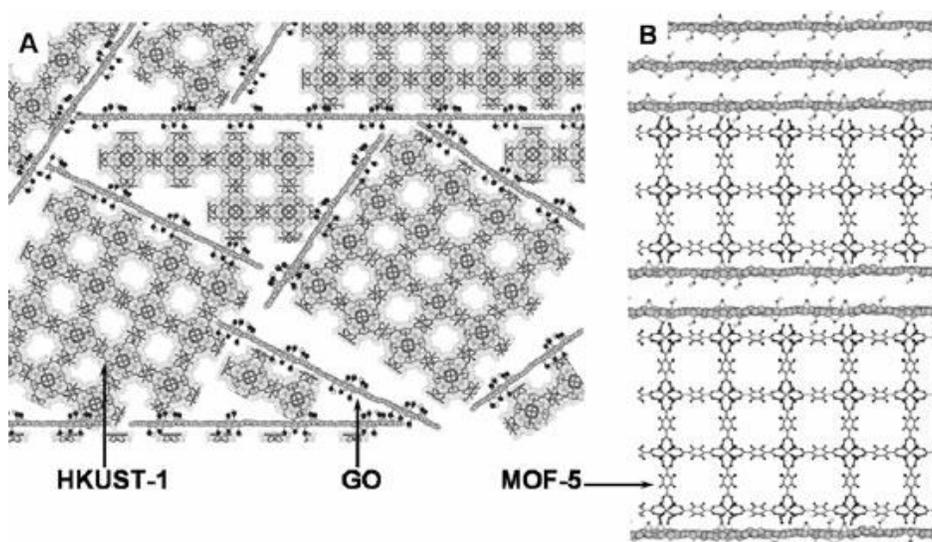


Figura 2.9. Representación de los híbridos a) HKUST-1_GO y b) MOF-5_GO.^[92]

Se cree que, debido a la preferencia de los metales en juego por los grupos carboxílicos, de todas las funcionalidades presentes en el óxido de grafeno, tales grupos serán los que más se coordinen al metal. Sin embargo, como en el caso del cobre todas las posiciones de coordinación no son equivalentes, en el híbrido HKUST-1_GO la estructura no queda tan ordenada. Indicios en los cambios de estructura de los MOFs se observaron en la difracción de rayos X en polvo. Durante los experimentos llevados a cabo los materiales colapsaron, lo que significa que durante la adsorción de amoníaco se perdió la estructura cristalográfica de los híbridos,^[93] por lo que, a pesar de que se consiguieran mejoras en la adsorción, era o es necesaria la búsqueda de otros materiales que conserven su estructura en estas condiciones. Así, en esta tesis se propone el uso del MOF UiO-66 combinado con óxido de grafeno para, en este caso, hacer pruebas en separación de gases y catalíticas.

2.4. MEMBRANAS MIXTAS PARA SEPARACIÓN DE GASES

2.4.1. DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE MEMBRANA

Se define una membrana como una barrera semipermeable que separa dos fluidos impidiendo o favoreciendo el paso de ciertas moléculas presentes en dichos fluidos a su través. El transporte logrado se debe a una fuerza impulsora como un gradiente de concentración, de temperatura o de presión.^[94] La corriente que atraviesa la membrana se conoce como permeado, y la que no es capaz de atravesarla como retenido. En la Figura 2.10 se representa un esquema general del funcionamiento de una membrana.

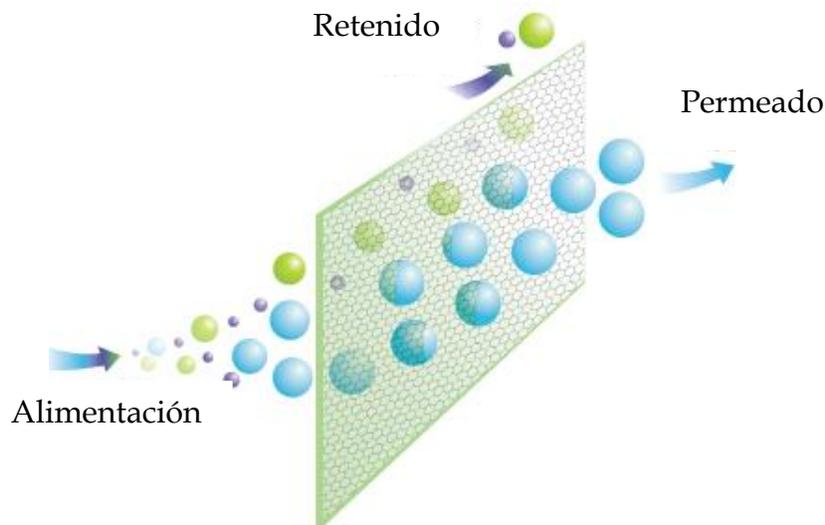


Figura 2.10. Esquema general del funcionamiento de una membrana.

Las membranas se pueden clasificar en función de distintos criterios, aunque los más habituales son su naturaleza y estructura. Teniendo en cuenta la naturaleza de las membranas se clasifican en naturales o artificiales. Estas últimas se dividen a su vez, en inorgánicas, poliméricas, líquidas y mixtas o híbridas. Si atendemos ahora a la clasificación según su estructura nos encontramos con membranas porosas o densas (simétricas o asimétricas a nivel microscópico). A nivel macroscópico se dividen en laminares, tubulares o fibras huecas. Todas las membranas preparadas en el transcurso de esta tesis doctoral son membranas híbridas formadas por distintos polímeros, todos ellos densos y añadidos como fase continua, y distintos

materiales nanoestructurados dispersados en el polímero. Además, presentan una configuración laminar.

Industrialmente, las membranas utilizadas son las de naturaleza polimérica, ya que presentan ciertas ventajas, resultan más baratas y más fáciles de procesar. Por otro lado, las membranas inorgánicas presentan mejor estabilidad química y térmica y mayor selectividad en comparación con las membranas poliméricas, pero resulta extremadamente caro y difícil producir membranas extensas de material inorgánico. Esta es la principal razón por la que surgieron las membranas de matriz mixta o híbridas, con la idea de combinar las propiedades de ambos materiales: mejorar la permeabilidad y la selectividad que presentan las membranas poliméricas sin llegar a los precios de producción de las inorgánicas.

2.4.2. PRINCIPALES APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS

Como se ha visto en el apartado anterior, una membrana trabaja gracias a la acción de una fuerza impulsora, según la cual las membranas tienen distintos campos de aplicación. Para tener en cuenta las distintas aplicaciones de las membranas hay que tener en cuenta además el diámetro efectivo de las especies a separar. Así, existen procesos como pervaporación, diálisis, ósmosis inversa, destilación con membranas o electrofiltración.^[95]

Los procesos más comunes industrialmente son los de filtración, ósmosis inversa y hemodiálisis. Procesos como la pervaporación (menos) o la separación de gases todavía presentan problemas en la integración en plantas industriales, por lo que hay un gran interés en su estudio y optimización que permita salvar estos problemas.

Como prueba de concepto, el proceso de separación elegido para esta tesis es el de separación de gases mediante el uso de membranas, que mediante diferencias de presión y de concentración permite la discriminación entre moléculas con pequeñas diferencias en su diámetro cinético.

2.4.3. MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN MEMBRANAS

Como ya se ha comentado en la definición de una membrana, el paso de las moléculas a través de la membrana se debe a las condiciones de presión y temperatura de trabajo, pero también a la porosidad de la membrana y a las propiedades de las moléculas a separar.

En el caso de las membranas poliméricas el mecanismo principal que tiene lugar es el de disolución-difusión,^[95, 96] según el cual las moléculas que atraviesan la parte polimérica de la membrana se adsorben en la superficie y difunden hacia la zona del permeado, donde se desorben. Una representación de este mecanismo se puede observar en la Figura 2.11a.

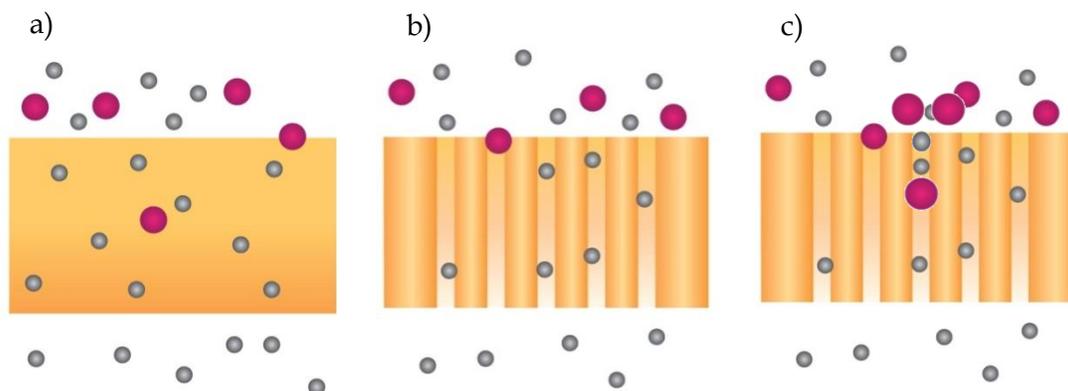


Figura 2.11. Representación del mecanismo a) disolución-difusión, b) tamizado molecular y c) difusión superficial.

Como se puede observar en la figura, una membrana polimérica es capaz de separar dos tipos de moléculas en función de su solubilidad en el polímero, de manera que las moléculas que tengan más afinidad por el polímero se disolverán mejor en él y, por lo tanto, difundirán más llegando al otro lado de la membrana.

El otro extremo es el de las membranas porosas inorgánicas, en las que el mecanismo principal es el de tamizado molecular. En este caso, la membrana es capaz de separar moléculas por exclusión de tamaño, ya que sólo las moléculas con un tamaño inferior al tamaño del poro y con geometría adecuada, podrán atravesar la membrana. En la Figura 2.11b se puede observar una representación de este otro mecanismo.

Teniendo en cuenta sólo este tipo de mecanismo se podría elegir el tipo de material poroso en función de las moléculas que se quieren separar. En la Figura 2.12, se muestran los tamaños de poro de distintos materiales inorgánicos y los diámetros cinéticos de distintas moléculas (H_2 , O_2 , CH_4 , parafinas, abreviadas como Par., isoparafinas, abreviadas como Isopar. metil terbutil éter (MTBE)).

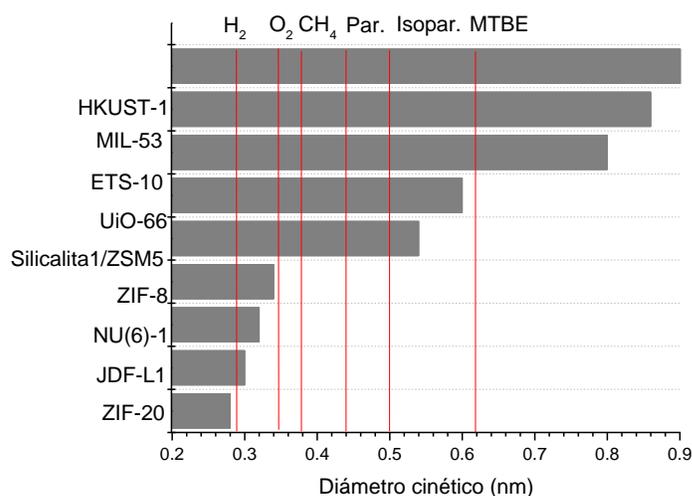


Figura 2.12. Representación de los tamaños de poro del titanosilicato ETS-10,^[97] los MOFs MIL-53^[98] y UiO-66,^[81] las zeolitas Silicalita-1/ZSM-5,^[99] el MOF ZIF-8,^[100] la zeolita laminar Nu(6)-1,^[101] el titanosilicato laminar JDF-L1,^[25] y los MOFs ZIF-20,^[102] HKUST-1^[70] y de los diámetros cinéticos de algunas moléculas.

Sin embargo, no es el único criterio a tener en cuenta ya que en las membranas hay otros mecanismos presentes. Por ejemplo, podemos encontrar el mecanismo de difusión superficial, relacionado con las propiedades de adsorción que presentan algunos de los materiales inorgánicos, por las que unas moléculas tienen una adsorción preferente sobre este material, tendiendo a bloquear total o parcialmente la entrada de otras moléculas a los poros del material. La representación de este tipo de mecanismo se puede observar en la Figura 2.11c. Este efecto se observó por ejemplo al incorporar la zeolita H-ZSM-5 en membranas de quitosano para la separación alcohol-agua debido a la adsorción preferencial de H₂O sobre dicho material.^[103] Por otro lado, el titanosilicato ETS-10 adsorbe preferencialmente alquenos frente a alcanos, por lo que sus membranas se han utilizado en la separación de mezclas de propileno/propano exitosamente.^[104]

Existen además otros mecanismos, como el de difusión Knudsen, de intercambio iónico, de condensación capilar, etc.^[105], y, en el caso de las membranas preparadas a lo largo de esta tesis, el mecanismo presente será en realidad una combinación de todos ellos, ya que estas membranas contienen tanto materiales poliméricos como inorgánicos porosos.

2.4.4. CONCEPTOS BÁSICOS EN LA SEPARACIÓN DE GASES MEDIANTE MEMBRANAS

En la actualidad las membranas para la separación de gases tienen aplicación industrial, además, el uso de estas está aumentando en los últimos años debido al ahorro energético que suponen en comparación con otros métodos de separación convencionales.^[106-108] Para la separación de gases se emplean habitualmente las membranas inorgánicas de paladio o las membranas poliméricas densas. En la Tabla 2.1 se presentan algunas de las aplicaciones que la separación de gases tiene en la industria.

Tabla 2.1. Aplicaciones de separación de mezclas de gases.^[109]

Mezcla de gases	Aplicación
O ₂ / N ₂	Enriquecimiento de oxígeno, producción de gas inerte
H ₂ / hidrocarburos	Recuperación de hidrógeno de procesos de refinado
H ₂ / N ₂	Gas de purga del amoníaco
H ₂ / CO	Ajuste de la relación del gas de síntesis
CO ₂ / hidrocarburos	Eliminación de CO ₂ del gas natural
H ₂ O / hidrocarburos	Deshidratación de gases ácidos
H ₂ S / hidrocarburos	Tratamiento de gas amargo (con ácido sulfídrico)
He / hidrocarburos	Separación de helio
He / N ₂	Recuperación de helio
Hidrocarburos / aire	Recuperación de hidrocarburos, control de la contaminación
H ₂ O / aire	Deshumidificación de aire

En la separación de gases mediante el uso de membranas destaca la recuperación de hidrógeno de procesos de refinado, el cual es un combustible con gran potencial ya que no dañaría el medio ambiente y podría presentarse como una solución ante la crisis energética. Una vez purificado se utilizaría en pilas de combustible y en aplicaciones industriales de alta tecnología. Actualmente, las membranas que se utilizan para llevar a cabo este proceso resultan demasiado caras, por lo que se están desarrollando para que resulten al mismo tiempo más económicas y efectivas. Otra de las separaciones que tienen un gran interés es la de dióxido de carbono, ya que es uno de los causantes del calentamiento global más conocidos. Si se consiguiera su captura y almacenamiento se reducirían las emisiones de este gas a la atmósfera. Los principales procesos que consiguen esto siguen resultando caros y poco efectivos, por lo

que se está estudiando el uso de membranas también en este campo. Por todo esto, estas son las mezclas elegidas a lo largo de esta tesis: la separación de H_2/CH_4 y de CO_2/CH_4 como test de la purificación de hidrógeno y de captura de dióxido de carbono respecto a metano.

Si nos fijamos en la evolución del número de publicaciones en los últimos años (Figura 2.13) podemos hacernos también una idea sobre la importancia de este tipo de membranas para separación de gases en el ámbito de la investigación.

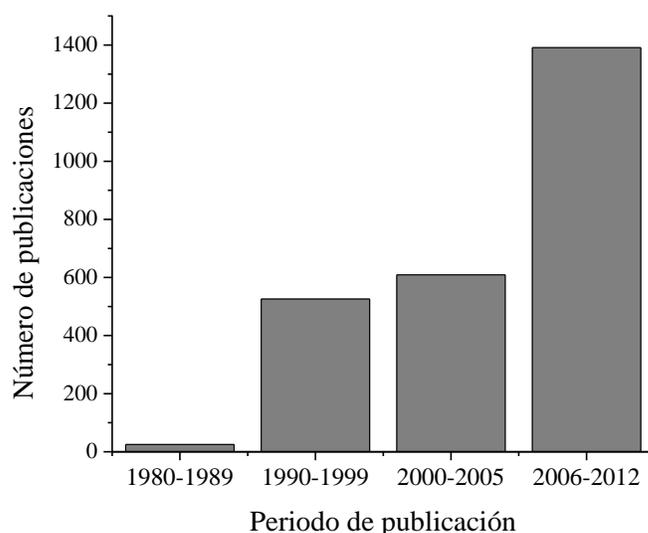


Figura 2.13. Estado de la investigación relacionada con el uso de membranas en separación de gases. Resultados de la búsqueda bibliográfica en ISI Web of Knowledge utilizando como palabras clave “gas separation” y “membranes”.

A partir del uso de membranas poliméricas en la separación de gases y del mecanismo de disolución-difusión y para poder caracterizar la capacidad de dichas membranas en la separación surgieron varios conceptos.^[110] El primero es el de solubilidad, S ; se trata de un parámetro termodinámico que hace referencia al número de moléculas disueltas en el polímero. El segundo es el coeficiente de difusión, D ; definido como un parámetro cinético que hace referencia a la movilidad de las moléculas que atraviesan la membrana. Ambos parámetros están relacionados en el concepto de permeabilidad, P (Ecuación 2.6), que es la capacidad de las moléculas de gas de atravesar la membrana:

$$P = D \cdot S \quad \text{Ecuación 2.6.}$$

Normalmente la permeabilidad se expresa en Barrer, unidad cuya equivalencia se muestra en la Ecuación 2.7.

$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad \text{Ecuación 2.7.}$$

Otro parámetro muy importante es el de selectividad, que es la capacidad de una membrana para separar los gases A y B y que se calcula como el cociente entre las permeabilidades de los gases A y B en la membrana:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \cdot \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \quad \text{Ecuación 2.8.}$$

A partir de estos parámetros es posible determinar la eficacia de una membrana en la separación de gases. A escala industrial ambos valores, permeabilidad y selectividad, son muy importantes y deben ser lo más alto posible, ya que la permeabilidad nos indica la cantidad de gas que se puede procesar y la selectividad nos habla de la eficacia de dicha separación. Maximizar estos valores permitiría además reducir el tamaño de la membrana reduciendo al mismo tiempo los costes, sin embargo, experimentalmente se encuentra que cuando se consigue aumentar uno de los valores el otro se ve reducido, por lo que hay que llegar a una situación de compromiso entre ambos para optimizar la separación.^[111]

En el caso de las membranas híbridas también podemos encontrar fórmulas que nos permiten calcular la permeabilidad teniendo en cuenta el material de relleno. Un ejemplo es la fórmula de Maxwell^[112] que tiene en cuenta la Ecuación 2.9.

$$P_{eff} = P_c \left[\frac{P_d + 2P_c - 2\Phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \Phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad \text{Ecuación 2.9.}$$

En esta fórmula, P_{eff} , P_d y P_c son la permeabilidad de la mezcla, de la fase dispersa y de la fase continua (polímero) Φ_d es la fracción en volumen de la fase dispersa.

En 1991, L. M. Robeson^[113] realizó un trabajo de búsqueda de todos los resultados de permeabilidad y selectividad para distintas mezclas de gases y para todas las membranas poliméricas existentes hasta la fecha. Para cada una de las mezclas hizo una representación como la de la Figura 2.14, en la que se observa que existe una especie de límite que no se podía sobrepasar para las membranas poliméricas que había en el momento para la mezcla H_2/CH_4 . En 2008^[114] modificó dichas gráficas y añadió más membranas basadas en polímeros más desarrollados.

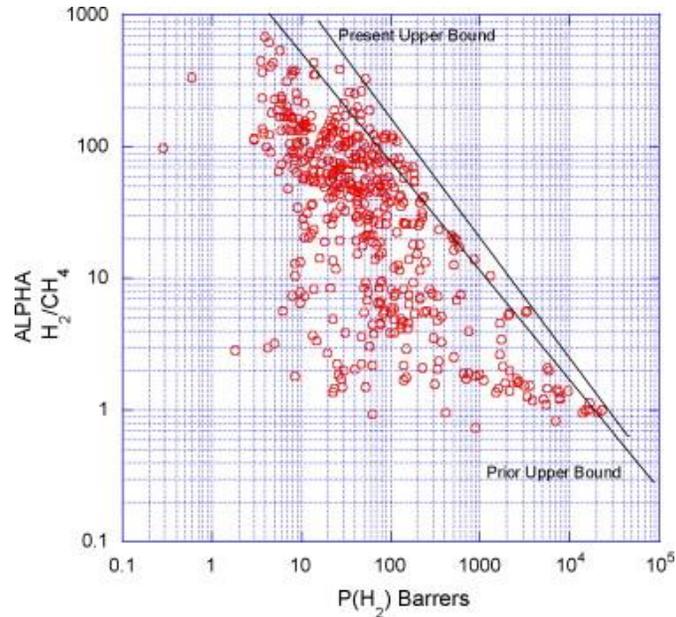


Figura 2.14. Límite de Robeson de 1991 y de 2008 para la separación de mezclas de H_2/CH_4 .^[114]

Obviamente, la región industrial o comercialmente atractiva será la que se encuentra por encima del límite de Robeson y, a pesar de que con las membranas poliméricas que existen actualmente no se sobrepasa dicho límite, se pueden encontrar en bibliografía cada vez más artículos en los que, gracias al uso de membranas mixtas este límite es no solo alcanzado, sino incluso superado.^[115-118]

2.4.5. MEMBRANAS MIXTAS

Las membranas mixtas, también conocidas como membranas híbridas o membranas de matriz mixta (del inglés “Mixed Matrix Membranes”) aparecieron como una solución a los problemas presentados por las membranas poliméricas y las inorgánicas.^[110, 119-121] Se preparan mediante la dispersión de la fase inorgánica (nanomateriales porosos) en la matriz polimérica. Podemos hacer una representación similar a las anteriores en la que reflejar cómo la investigación en este tipo de membranas ha aumentado considerablemente en los últimos años (Figura 2.15).

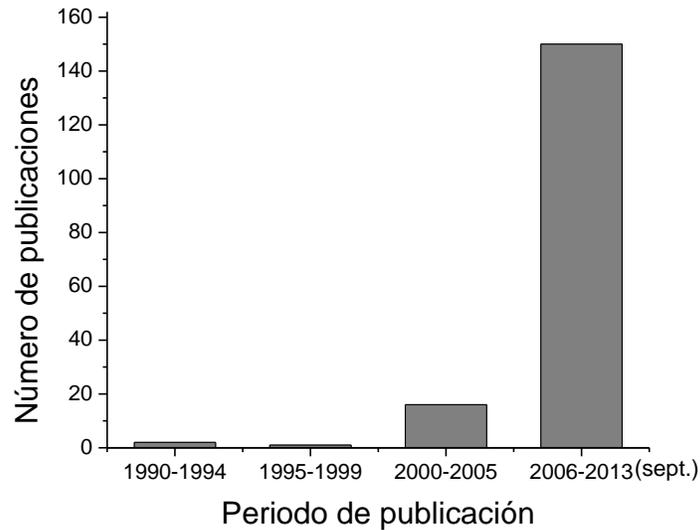


Figura 2.15. Estado de la investigación relacionada con el uso de membranas híbridas en separación de gases. Resultados de la búsqueda bibliográfica en ISI Web of Knowledge utilizando como palabras clave “mixed matrix membranes” y “gas separation”.

Debido a la naturaleza de los materiales mezclados en este tipo de membranas, hay un gran número de estudios teóricos acerca de las interacciones en la interfase entre ambos materiales.^[108] Idealmente, las cadenas del polímero son capaces de rodear totalmente a las partículas inorgánicas, sin crear ningún tipo de hueco. Sin embargo, puede haber una mala adherencia entre los materiales, generando huecos microscópicos y provocando un aumento en la permeabilidad, pero al mismo tiempo un descenso drástico en la selectividad. Todas las posibles interacciones entre los materiales en una membrana fueron caracterizados y descritos por T. T. Moore y W. J. Koros en 2004.^[122] Una representación de las distintas situaciones que nos podemos encontrar en una membrana mixta se presenta en la Figura 2.16 cuando el relleno es un tamiz molecular.

Como se puede observar en la Figura 2.16, se pueden definir 4 situaciones teniendo en cuenta el tipo de interfase que se puede formar en una membrana mixta. El denominado caso I, es el caso ideal, es decir, la interacción entre el polímero y el material de relleno no deja defectos ni el polímero entra en el tamiz. En realidad, este tipo de interfase es muy difícil de conseguir, por lo que el resto de casos son bastante más probables. El caso II implica la aparición de huecos microscópicos entre ambos materiales, otorgando un nuevo camino de permeación a las moléculas gaseosas, por lo que probablemente provocará un aumento en la permeabilidad de

los gases y la consiguiente reducción en la selectividad, dependiendo de su tamaño. En el caso III una película de polímero rígido se forma alrededor de la partícula, lo que puede provocar un aumento en la selectividad pero acompañado de una reducción en la permeabilidad de los gases. El caso IV se basa en la introducción de las cadenas poliméricas en los poros del material, para lo que los poros del material deben ser lo suficientemente grandes. Si las cadenas del polímero bloquean por completo los poros no favorece la selectividad de la membrana, sin embargo, si el bloqueo no es total y queda suficiente espacio para que las moléculas gaseosas más pequeñas pasen por ese nuevo hueco la selectividad de la membrana puede verse aumentada.

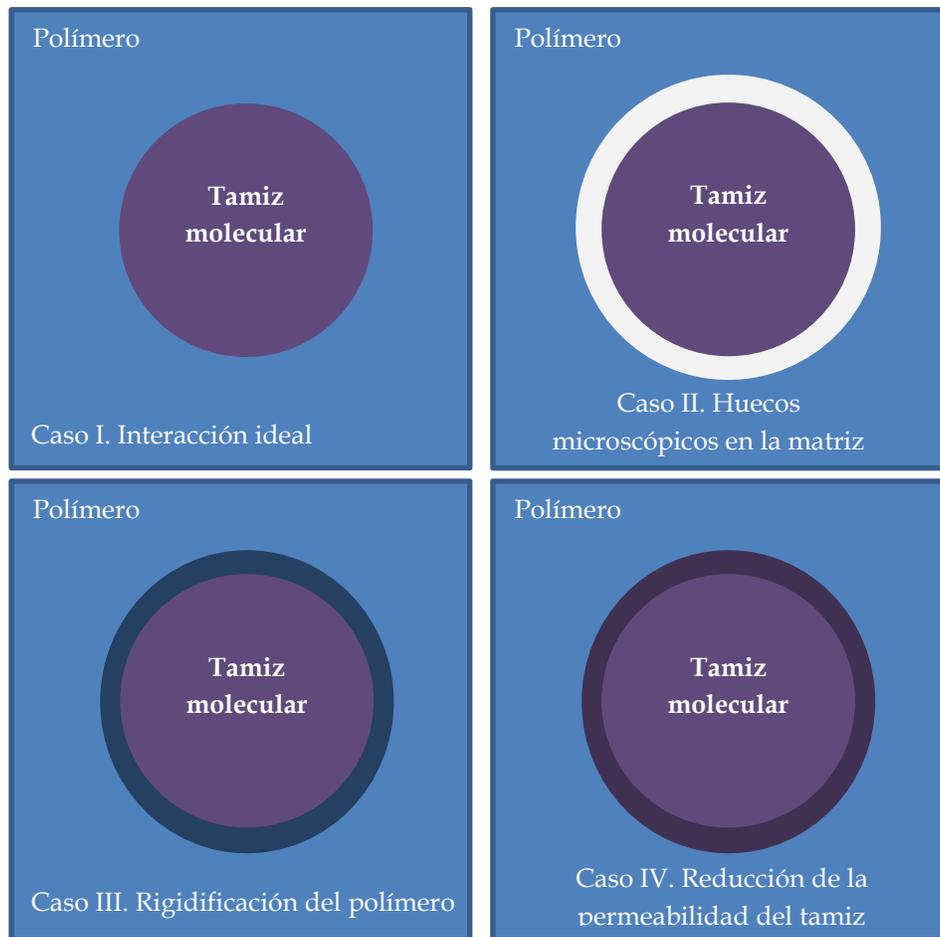


Figura 2.16. Representación de las posibles interfaces presentes en una membrana mixta con un tamiz molecular.

Como se puede ver, la elección de los materiales que se van a combinar para preparar una membrana mixta es muy importante, ya que los materiales deben tener una buena interacción entre ellos. Hay una serie de factores que han de tenerse en cuenta, por ejemplo la selectividad de cada material, la permeabilidad de los gases a través de cada uno de ellos, el tamaño del material inorgánico y de sus poros o incluso, si la aglomeración de las partículas es posible. Por todo esto, a lo largo de esta tesis se ha llevado a cabo la aplicación de todos los materiales anteriormente descritos en membranas para la separación de mezclas gaseosas dispersándolos en distintos polímeros.

2.5. CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

El consumo de energía mundial actual se basa principalmente en el uso de energías como la fósil o la nuclear. Además, en 2011 se estimó en 15,4 TW (un 2,5 % más que en 2010) y se prevé que vaya en aumento hasta alcanzar 30 TW en 2050^[123], de manera que la emisión de gases como dióxido de carbono aumentará considerablemente. No es de extrañar que debido a este aumento de la emisión de gases tóxicos unido al hecho de que las fuentes de energía comentadas tienen caducidad, haya una gran inversión en el estudio de las denominadas fuentes de energía renovables, que permitan un desarrollo sostenible. En la Figura 2.17 se presenta el consumo mundial de los distintos tipos de energía para el año 2011.^[124] Como se puede observar en este gráfico, el consumo de energías renovables supone un 20 % del consumo total, por lo que el estudio para mejorar su eficiencia y abaratar los costes está muy extendido.

Entre las energías renovables destaca la solar, ya que genera 120.000 TW de radiación sobre la Tierra. Sin embargo, la baja eficiencia de los sistemas solares existentes y el alto coste de los materiales empleados hacen que este tipo de energía resulte muy cara y, por lo tanto, no competitiva frente a las energías fósiles.

La radiación solar se puede transformar a varios tipos de energía, como térmica, química o eléctrica. En esta tesis nos centramos en la transformación en electricidad, fenómeno conocido como conversión en energía fotovoltaica.

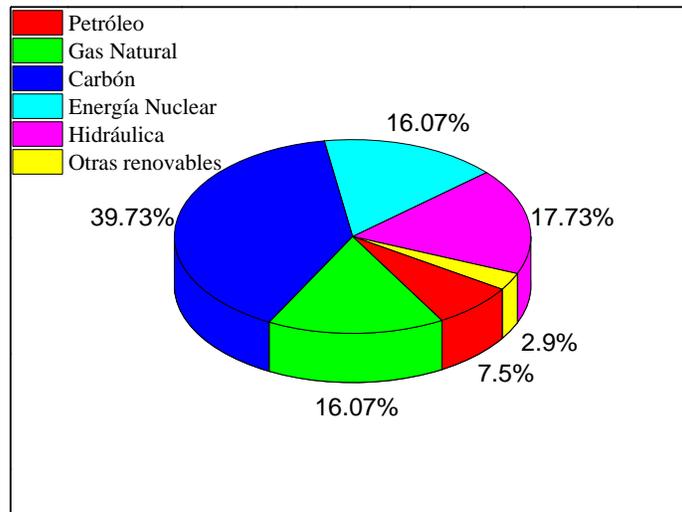


Figura 2.17. Consumo de energía mundial en función del tipo de energía para el año 2011.^[124]

Un sistema fotovoltaico, o célula solar fotovoltaica, contiene dos terminales, un cátodo y un ánodo, y transmite un voltaje a través de éstos cuando se irradia con luz (fotones).

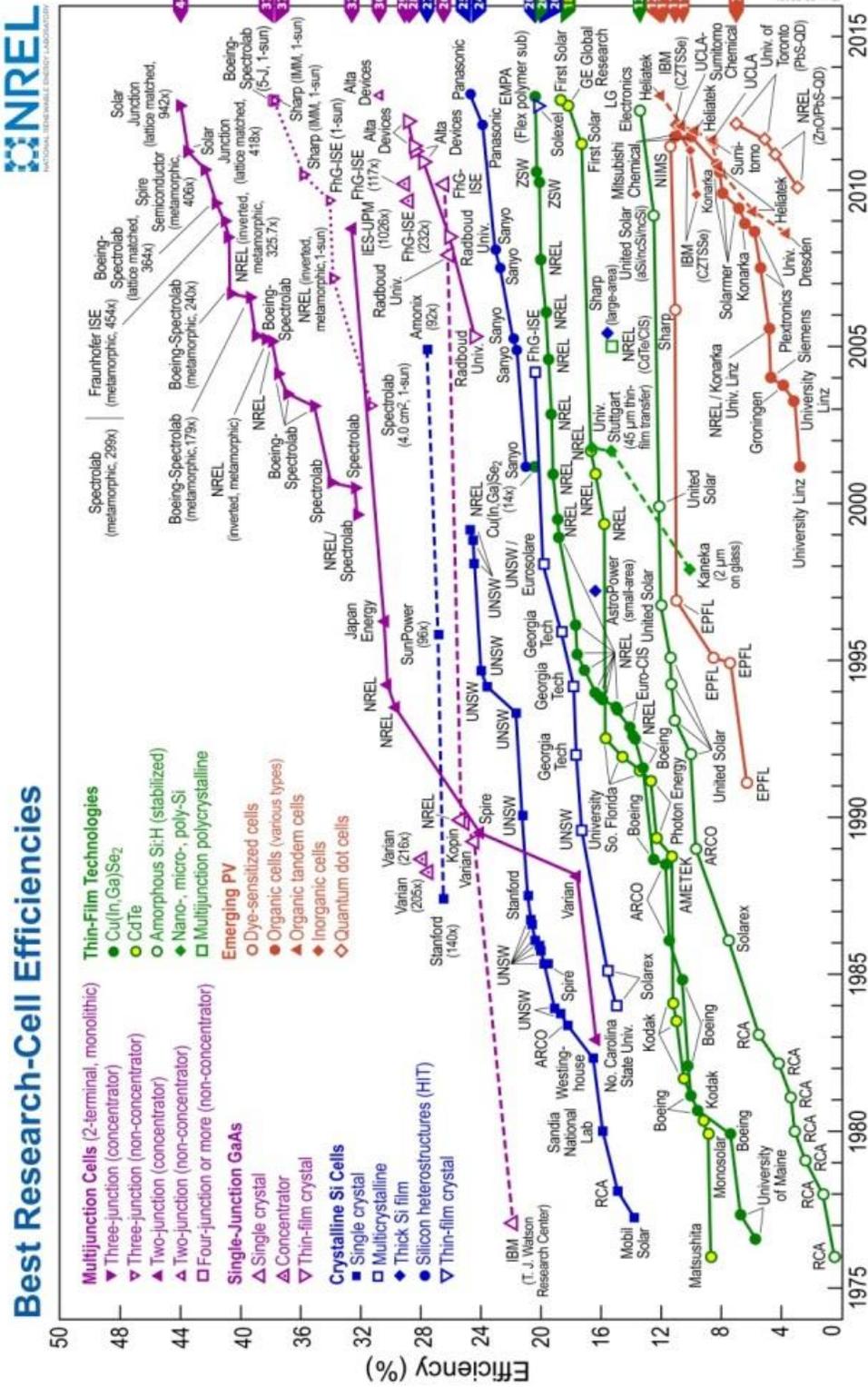
Edmond Bequerel descubrió el efecto fotovoltaico en 1839 cuando estaba haciendo experimentos irradiando electrodos de metal en un electrolito. No fue hasta 1883 que Charles Fritts creó la primera célula solar basada en una unión de selenio con oro y con una eficiencia del 1 %. Sin embargo, no fue hasta 1905 que Albert Einstein fue capaz de explicar el efecto fotoeléctrico mediante un trabajo teórico que más tarde le haría merecedor del premio Nobel de Física en 1921.^[125] En su trabajo sugirió que un sólido emitía electrones debido a la absorción de luz cuantizada (fotones).

2.5.1. ESTRUCTURA BÁSICA DE UNA CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA

El punto clave en una célula solar es un elemento que absorbe la radiación solar y que tiene un sistema de bandas electrónicas con un “band gap” intrínseco característico, de manera que absorbe los fotones cuya energía es igual o superior a este “band gap”, produciendo un par electrón-hueco (también denominado excitón). Gracias a un alineamiento adecuado de distintos materiales podemos separar el par electrón-hueco, de manera que el electrón se mueva hacia el ánodo y el hueco hacia el cátodo. En los electrodos se van acumulando las cargas hasta que se produce un “fotovoltaje”. Si los contactos están conectados mediante un circuito externo, la célula puede producir un trabajo con una carga externa.

A pesar de que el funcionamiento es bien conocido, este tipo de sistemas no tienen una mayor aplicación, o al menos todo el desarrollo deseado por la sociedad, debido a que son poco competitivos con las fuentes de electricidad actuales. Con el objetivo de reducir los costes de explotación de la energía solar y de mejorar su eficiencia se han desarrollado distintas familias o generaciones de células solares fotovoltaicas, cuyo desarrollo y eficiencias se pueden observar en la Figura 2.18.^[126] Como se puede observar, la eficiencia de las células solares está aumentando en los últimos años gracias al trabajo de numerosos grupos de investigación y a la introducción de nuevos conceptos y materiales. Así, actualmente se pueden alcanzar las eficiencias cercanas al 44% para las células de múltiples uniones. Estas mejoras se ven favorecidas también por la introducción de la nanotecnología en este campo, no sólo por la incorporación de partículas nanométricas, sino también por la introducción de nuevos métodos de preparación y fabricación de las células solares fotovoltaicas.

Las primeras células fotovoltaicas utilizadas, y más extendidas a nivel industrial, fueron las denominadas de primera generación^[3] y que estaban basadas en silicio mono y policristalino. Estas células alcanzan eficiencias cercanas al 25 %, pero presentan como principal desventaja su “band gap” y bajo coeficiente de absorción, ya que requieren de una capa gruesa activa para la conversión solar, lo que conlleva la fabricación más costosa de otros materiales, encareciendo el proceso. Además, estas células solares fotovoltaicas tienen elevadas pérdidas de eficiencia en cuanto a la conversión energética. Con el objetivo de reducir los costes de las células de primera generación surgieron las de segunda generación, en este caso basadas en la fabricación de películas delgadas de materiales activos, principalmente silicio y derivados de cobre como CdS/CuInSe₂ y Cu(In, Ga)Se₂.^[3, 127-129] Esta nueva familia presenta otros inconvenientes, principalmente el uso de metales pesados como cadmio o selenio y cuya máxima eficiencia está por debajo del 20 %. Existe una tercera generación basada en la optimización de las conexiones a escala nanométrica, con los consiguientes problemas que este tipo de fabricación, mucho más compleja y delicada, conlleva.^[130]



Year

Figura 2.18. Investigaciones en energía solar y mejores resultados en eficiencia de conversión.[106]

Debido a los problemas que todos estos tipos de células solares fotovoltaicas presentan, los materiales nanoestructurados están adquiriendo una mayor relevancia, principalmente nanopartículas de dióxido de titanio,^[131, 132] de oro o de plata,^[133, 134] de dióxido de zinc^[135, 136] y, más recientemente grafeno y sus derivados.^[137, 138]

De entre todos los tipos de células solares existentes, las solares sensibilizadas por un tinte o material cromóforo (DSSC del inglés Dye Sensitized Solar Cells) son de las más prometedoras, razón por la que se han elegido para trabajar a lo largo de esta tesis. Utilizan el tinte como material absorbente de la radiación y se preparan sin necesidad de complejos procesos de alto vacío y pueden alcanzar eficiencias cercanas al 11 %.^[139, 140] Debido a la complejidad de otros sistemas para el desarrollo de esta tesis se eligió preparar células solares sensibilizadas por un tinte, o células Grätzel. De hecho, se puede observar en la Figura 2.19 la tendencia de aumento del número de publicaciones sobre este tipo de células solares fotovoltaicas.

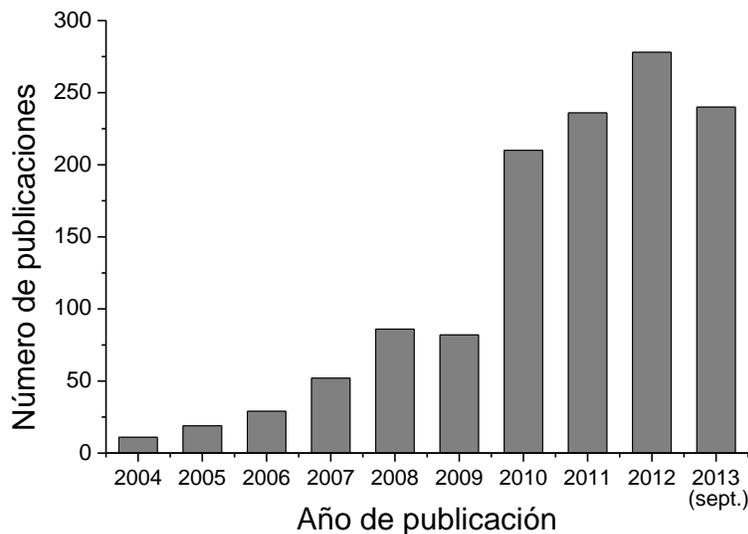


Figura 2.19. Estado de la investigación relacionada con el uso de células solares sensibilizadas con tinte o células Grätzel. Resultados de la búsqueda bibliográfica en ISI Web of Knowledge utilizando como palabras clave “Grätzel solar cells” o “dye sensitized solar cells”.

2.5.2. CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS DE TIPO GRÄTZEL

En una célula solar de tipo Grätzel un tinte se dispersa sobre un material semiconductor con un “band gap” bastante grande. Es el tinte el que absorbe la energía solar y se transforma en electricidad mediante un proceso fotovoltaico. Un electrón salta desde el tinte excitado por la

radiación solar a la banda de conducción del semiconductor. Los electrones se mueven a través del semiconductor hasta el electrodo correspondiente y el sistema se cierra en un circuito externo. Se necesita un par redox en el semiconductor que asegure que la especie oxidada del tinte se regenera continuamente para que el proceso sea cíclico. Comúnmente el material semiconductor que se utiliza en estos dispositivos dióxido de titanio en forma de nanopartículas, y como tinte se utilizan complejos de rutenio. Un esquema de este tipo de células se puede observar en la Figura 2.20.

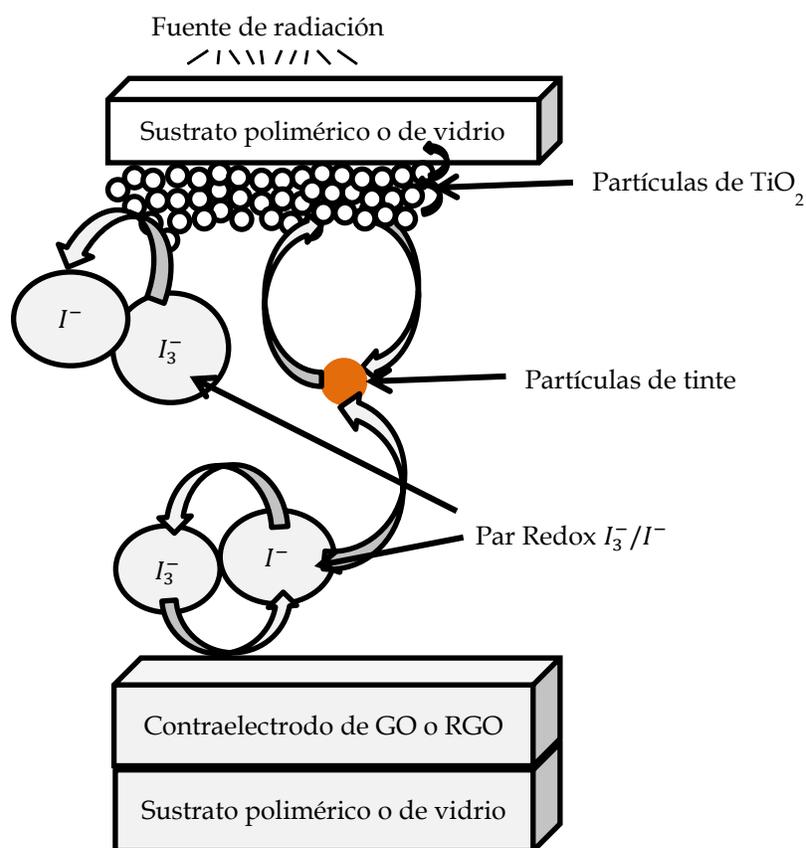


Figura 2.20. Esquema del funcionamiento de una célula tipo Grätzel utilizando nanopartículas de TiO₂.

El elemento más importante de este tipo de células es la película del material semiconductor. Una pasta de este material se deposita sobre un sustrato de vidrio o de plástico, recubierto de un óxido conductor transparente (normalmente ITO, del inglés "Indium Tin Oxide"). El tinte que se encuentra sobre este material absorberá la luz incidente. En los poros del mismo se encuentra el par redox, normalmente formado por la pareja yoduro / triyodo ion en un disolvente orgánico. A continuación se coloca otro electrodo con un segundo sustrato

conductor. Este electrodo se suele recubrir con partículas de platino catalíticamente activas para mejorar la eficiente reducción de las especies redox oxidadas.

Una conversión fotovoltaica eficiente ocurre gracias a un equilibrio entre una serie de procesos cinéticos recogidos en la Figura 2.21.^[141, 142]

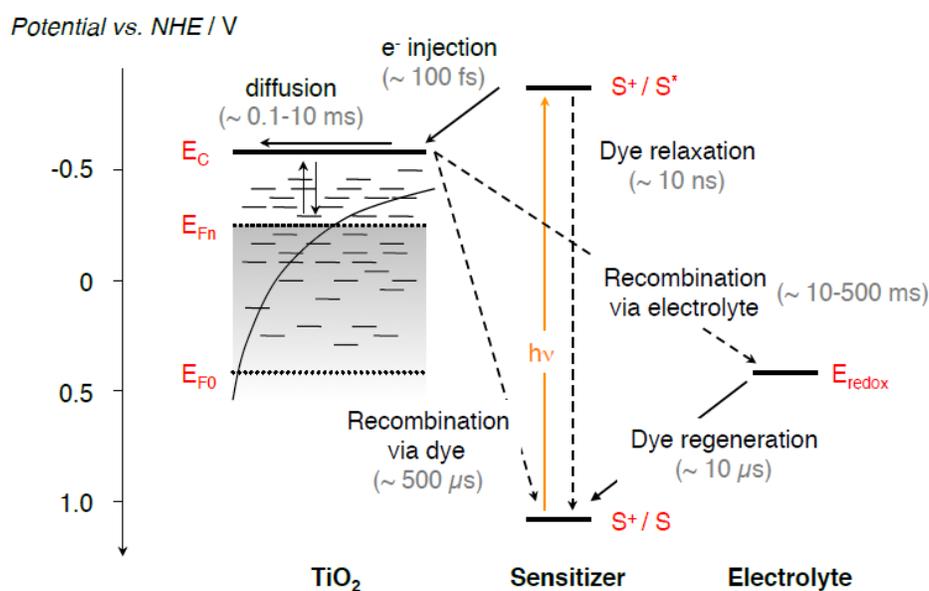


Figura 2.21. Diagrama de energía de una célula Grätzel y algunos de los procesos cinéticos que tienen lugar en dicha célula y sus respectivas escalas de tiempo. ^[141, 142]

En ausencia de luz, el nivel de Fermi de los electrones presentes en el TiO₂ está al mismo nivel que la energía del par redox del electrolito (E_{F0} = E_{redox}). Cuando el tinte (sensibilizador, S) absorbe un fotón, la molécula excitada (S^{*}) inyecta un electrón a la banda de conducción del semiconductor (E_C) antes de que el tinte pueda volver a su estado fundamental. Las moléculas del tinte quedan oxidadas (S⁺) y se reducen gracias al par redox del electrolito oxidando los iones I⁻ a I₃⁻. Esta reacción redox suele ser más rápida que la reducción de los electrones que habían sido inyectados al TiO₂. Los iones I₃⁻ se reducen en el electrodo gracias a la ayuda de las partículas de platino.^[4] Por otro lado, la carga adicional que tienen las partículas de TiO₂ forma lo que se denomina un nivel de quasi-Fermi (E_{Fn}), y sus electrones pueden sufrir dos procesos competitivos entre sí: recombinación con el ion I₃⁻ o difusión a lo largo de la película de TiO₂ hasta alcanzar el otro electrodo donde se oxidarán.

En un dispositivo ideal, cada fotón absorbido se transforma en un electrón en el ánodo. Sin embargo, esta eficiencia no se alcanza debido a problemas en la relajación del tinte o en su regeneración, o en la recombinación de los electrones del TiO_2 con el ion I_3^- .

A lo largo de los últimos años se han investigado compuestos organometálicos, llegándose a la conclusión de que los basados en rutenio ofrecen los mejores valores de eficiencia,^[143] por lo que un compuesto de rutenio será el elegido para desarrollar este tipo de células en esta tesis.

2.5.3. GRAFENO COMO MATERIAL CONDUCTOR TRANSPARENTE EN CÉLULAS SOLARES

Un punto bastante importante en los dispositivos de energía solar es el uso de óxidos conductores y transparentes, comúnmente de indio y estaño (ITO), sin embargo estos óxidos son de metales de las tierras raras y pueden difundir a lo largo de la capa polimérica reduciendo su eficiencia, son inestables en medios ácidos o básicos y son frágiles, por lo que su uso está bastante limitado en dispositivos flexibles.

Se han usado nanotubos de carbono como sustitutos, pero presentan peores resultados que las células que utilizan ITO.^[144, 145] Debido a las propiedades del grafeno en cuanto a su superficie específica, a su conductividad y a su transparencia óptica, se planteó su uso en las denominadas DSSC. De hecho, se ha utilizado ya como contraelectrodo en numerosas ocasiones, obteniéndose eficiencias de un 0,7 % para células que utilizaban un filtro de celulosa para preparar las películas^[146], de un 2,8 % para las que utilizaban el denominado grafeno exfoliado térmicamente^[147] hasta de un 6,8 % para las que preparaban la película de grafeno mediante el proceso de oxidación y reducción con hidracina y un posterior crecimiento en terpinol sobre el soporte recubierto por el óxido conductor y transparente.^[148] También se han preparado materiales compuestos en los que se ha dispersado grafeno en polímero conductores y se han utilizado también como contraelectrodos en estos sistemas, obteniéndose los mejores resultados (6,88%) para el sistema grafeno/PANI (polianilina) preparado mediante polimerización in situ.^[149]

Por todo esto, la idea de esta tesis es el uso del grafeno y sus derivados en este tipo de sistemas como electrodos conductores aprovechando sus propiedades.

CAPÍTULO 3.

EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

El capítulo experimental está organizado en función del tema de investigación, así se comenzará explicando la síntesis y preparación de las membranas mixtas de UZAR-S1 en polisulfona mediante extrusión en fundido y su posterior uso en la separación de H_2/CH_4 ; después se tratará la síntesis y preparación de las membranas mixtas de UiO-66 en los diversos polímeros para su posterior aplicación en la separación de H_2/CH_4 y de CO_2/CH_4 . Se terminará esta aplicación con la preparación del óxido de grafeno (GO) y de los materiales híbridos GO_UiO-66, de nuevo con la misma aplicación en la separación de gases. Además, y como se ha comentado en el apartado de introducción, se inicia con esta tesis una aplicación que es el uso de materiales (en este caso el GO) en la preparación de células solares sensibilizadas mediante un tinte, por lo que se procederá a la explicación de la preparación del óxido de grafeno reducido (RGO) utilizado como contraelectrodo y de los sistemas solares y de medida.

Por último, se procederá a la explicación de un nuevo método de purificación de grafito para dar un material más parecido al grafen, conocido como “grafeno de pocas capas” (FLG).

3.1. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE UZAR-S1/POLISULFONA PREPARADAS MEDIANTE EXTRUSIÓN EN FUNDIDO

Para llegar al titanosilicato deslaminado los pasos que se llevaron a cabo fueron los representados en la Figura 3.1.

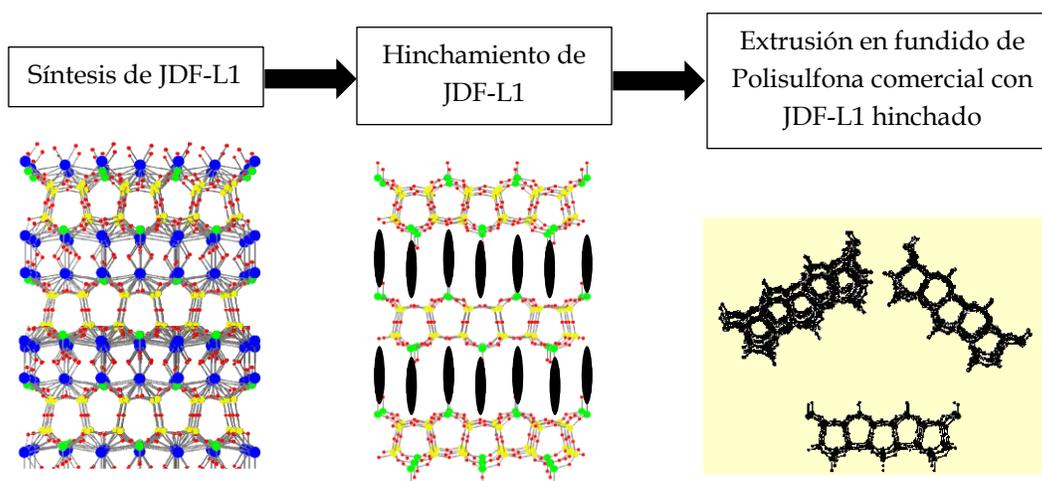


Figura 3.1. Esquema de los pasos seguidos en la síntesis de UZAR-S1 embebido en polímero.

3.1.1. SÍNTESIS DEL TITANOSILICATO LAMINAR JDF-L1

El titanosilicato laminar JDF-L1 se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.^[150] Para esta síntesis se utilizaron como reactivos una disolución de silicato de sodio (27 % en peso de dióxido de silicio, 8 % en peso de óxido de sodio, Merck, extra puro), agua destilada, hidróxido de sodio (≥ 98 % en peso, forma de lentejas, Sigma Aldrich) y una disolución de cloruro de titanio (III) (20 % en peso de tricloruro de titanio y 3 % en peso de cloruro de hidrógeno, Alfa-Aesar).

El primer paso consiste en la preparación de un gel de síntesis con una composición molar $4,2 \text{ SiO}_2 : 2,9 \text{ Na}_2\text{O} : 101 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ TiO}_2$, para ello, se dispersan 10,05 g de la disolución de silicato de sodio en 6,54 g de agua destilada a la que posteriormente se añaden 1,42 g de hidróxido de sodio. Una vez que el hidróxido de sodio se ha disuelto completamente, se añaden 8,24 g de la disolución de cloruro de titanio (III), formándose un gel de color violeta que se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Para facilitar la homogeneidad de la dispersión y su desgasificación, se introduce en un baño de ultrasonidos (P Selecta Ultrasons 50/60Hz) durante 4 min, para posteriormente transferirla a un autoclave de acero recubierto de teflón® de 40 mL de capacidad.

La reacción se lleva a cabo a 230 °C durante 93 h, periodo tras el cual se sumerge en agua para un enfriamiento rápido. El producto obtenido se lava repetidas veces con agua destilada y se filtra con un embudo Büchner y un kitasato, utilizando dos papeles de filtro (de 2-4 μm , Fisher Bioblock). Finalmente se deja secar en una estufa durante una noche a 70 °C, obteniéndose 3,9 g de un polvo blanco identificado como JDF-L1 principalmente por difracción de rayos X. El material así obtenido tiene un tamaño de partícula de unas 30 μm con espesores de 2 μm , pero para su aplicación en membranas es necesario reducir este tamaño, por lo que se procede a su utilización como semillas en un nuevo proceso de síntesis. Este consiste en llevar a cabo la misma síntesis, añadiendo todos los materiales en la misma proporción, pero una vez se ha homogeneizado la dispersión en el baño de ultrasonidos se añaden 76 mg de JDF-L1 previamente sintetizado y molido en un mortero de Ágata (semillas de JDF-L1). Esta nueva dispersión se somete a una nueva síntesis hidrotermal a 230 °C, pero en esta ocasión durante 24 h para obtener un polvo blanco (4 g) de tamaño de partícula en torno a 3-4 μm con espesores de 100 nm.

3.1.2. HINCHAMIENTO DEL TITANOSILICATO LAMINAR JDF-L1

Para obtener el material hinchado, se intercambiaron los cationes sodio por cationes de nonilamina. Esta es una reacción química reversible que tiene lugar cuando un ion presente en una disolución se intercambia por otro presente en la estructura. Si el ion que entra en la estructura es de mayor tamaño que aquél al que sustituye, como en este caso, se produce un incremento en el espaciado interlaminar o expansión, también denominado hinchamiento.

El hinchamiento se llevó a cabo de acuerdo a lo publicado anteriormente.^[26] Para este proceso se utilizaron como reactivos una disolución de nonilamina (+ 98 % en peso Alfa-Aesar), agua destilada, ácido acético glacial (+ 99 % en peso, Alfa-Aesar), JDF-L1 de pequeño tamaño sintetizado anteriormente y acetona.

El primer paso de este hinchamiento es la protonación del titanosilicato con ácido acético. Para ello, se prepara una dispersión añadiendo 0,66 g de JDF-L1 de pequeño tamaño y 0,379 g de ácido acético a 82,5 mL de agua destilada. Se agita durante 9 min a temperatura ambiente. Por otro lado, se prepara una disolución de nonilamina (5,42 g) en agua destilada (165 mL) y se calienta a 60 °C durante 50 min a reflujo. Una vez transcurrido este tiempo se mezcla la disolución de nonilamina con la dispersión de JDF-L1 y se deja reaccionando a 60 °C durante 12 h. La dispersión obtenida se centrifuga a 10000 rpm durante 15 min (Beckman Coulter, Allegra x-15 R) precipitando el sólido que se recoge con acetona. Por otro lado, el líquido se mezcla con acetona (proporción 1 : 1 en peso) y se centrifuga de nuevo. Todo el sólido recogido (polvo blanco) se dispersa en acetona con un baño de ultrasonidos y se seca en la estufa a 70 °C durante 3 h. Posteriormente el material se caracterizó e identificó como JDF-L1 hinchado (JDF-L1h) gracias a la difracción de rayos X y al análisis termogravimétrico, que además permitió la cuantificación de la cantidad de nonilamina intercalada en la estructura del JDF-L1.

3.1.3. PREPARACIÓN DE UZAR-S1 MEDIANTE EXTRUSIÓN EN FUNDIDO DE POLISULFONA COMERCIAL CON EL TITANOSILICATO HINCHADO

Para la extrusión los materiales utilizados fueron JDF-L1 hinchado sintetizado previamente y la polisulfona comercial Udel® 3500-P (cedida gratuitamente por *Solvay Advanced Polymers*).

La extrusión en fundido se llevó a cabo en un equipo de modelo DSM Xplore 5&15 Micro Compounder 2005 perteneciente al Instituto Tecnológico de Aragón (ITA) como el que se puede

observar en la Figura 3.2. Los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno para evitar posibles oxidaciones o la descomposición del polímero. La extrusora consta de 3 zonas de calentamiento diferenciadas, por lo que se probaron distintas temperaturas partiendo de lo recomendado por el fabricante del polímero, hasta llegar a las condiciones óptimas: un gradiente de temperatura desde 303 °C (en la cabeza de la extrusora) hasta 340 °C (al final de la extrusora). También se optimizaron otros parámetros, como la velocidad de rotación y el tiempo de residencia, lográndose los mejores resultados a 250 rpm y 1 hora como tiempo de residencia en la extrusora.



Figura 3.2. Imagen de la extrusora DSM Xplore 5&15 Micro Compounder 2005 utilizada para la preparación del material compuesto formado por UZAR-S1 y polisulfona Udel®.

Así mismo, se optimizaron distintas proporciones de material inorgánico durante la extrusión, tras obtener los resultados de caracterización y de permeación de gases con materiales compuestos con un porcentaje en peso del 5 % y del 10 %, se obtuvieron mejores resultados con una carga del 10 % en peso de JDF-L1 hinchado.

Para la preparación de cada lote se hicieron previamente dos extrusiones con sólo polímero (o blancos), para comprobar posteriormente que el polímero en sí no sufría cambios importantes en sus propiedades, y para homogeneizar la extrusora y eliminar posibles contaminantes presentes en la extrusora. Como el proceso alcanza una temperatura de 340 °C, se asegura la descomposición de las moléculas de nonilamina, como se demostrará posteriormente en el capítulo de caracterización de los materiales.

Los materiales extruídos resultantes, de 3 mm de diámetro, se utilizaron sin tratamiento posterior en la preparación de membranas.

3.1.4. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS DE UZAR-S1/PSF TRAS LA EXTRUSIÓN EN FUNDIDO

Se utilizaron los materiales resultantes de la extrusión en fundido, cloroformo como disolvente y dispersante de ambas fases (> 99 % en peso, Sigma Aldrich) y polisulfona comercial Udel® 3500-P. El procedimiento de preparación consiste en:

- Dispersión del material extruido en cloroformo, teniendo en cuenta la proporción de UZAR-S1 previa en el material compuesto, para obtener membranas con un porcentaje en peso entre el 0 y el 9 %.
- Inmersión en un baño de ultrasonidos de las distintas suspensiones para favorecer la dispersión del material en el polímero y la homogeneización de la membrana.
- Adición de más polisulfona comercial secada previamente en estufa de vacío (a 10 mbar, Memmert VO 200 vacuum) durante 24 h a 120 °C para conseguir una viscosidad de la mezcla adecuada (10 % en peso polímero-material dispersado con respecto al disolvente) que permita que al evaporarse el disolvente no se produzca ningún proceso de sedimentación en la membrana, y para conseguir la carga de material inorgánico final deseada.
- Agitación magnética durante una noche.
- Inmersión en el baño de ultrasonidos durante 30 min.
- Agitación magnética durante 30 min.

- Inmersión en el baño de ultrasonidos durante 30 min. Todos estos pasos sirven para una correcta dispersión del material inorgánico en el polímero.
- Volcado de la dispersión en una placa Petri de vidrio (Steriplan) (proceso conocido como “casting”), la cual se mantiene parcialmente tapada durante una noche para permitir la evaporación del disolvente a temperatura ambiente. Este proceso de evaporación del disolvente es muy importante en la preparación de las membranas, ya que si la velocidad de evaporación es muy alta pueden aparecer poros de tamaño microscópico que afectan a las propiedades de permeabilidad y selectividad de las membranas. Por otro lado, si la velocidad de evaporación del disolvente es muy baja, las partículas de material inorgánico pueden sedimentar durante este proceso haciendo que el espesor efectivo de la membrana sea distinto además de que pueda haber aglomeraciones de partículas.
- Tratamiento en estufa de vacío durante 24 h a 120 °C para evaporar completamente el disolvente que pueda quedar.
- Post-tratamiento en estufa a 160 °C para favorecer el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y la dispersión del material inorgánico.

Las membranas preparadas de este modo tienen un espesor entre 75-100 μm .

3.1.5. SEPARACIÓN DE H_2/CH_4

Las membranas preparadas se analizaron en la separación en este caso, de H_2/CH_4 . Los resultados que se pueden encontrar en bibliografía acerca del uso de membranas para separación de mezclas gaseosas trabajan principalmente por el método denominado de retardo o “time lag” que se caracteriza porque se miden los valores de permeabilidad de los gases de manera individual y, posteriormente calculan los valores de selectividad para distintas mezclas, usando estos valores medidos experimentalmente y denominados selectividades ideales. Este tipo de medida da lugar a valores más altos que los obtenidos analizando las mezclas reales.^[151] A lo largo de esta tesis las medidas se llevaron a cabo sobre mezclas de gases.

Para caracterizar las propiedades de permeabilidad y selectividad de las membranas se utilizó el sistema representado en la Figura 3.3.

En la Figura 3.3 se puede observar el esquema general de la planta de separación. Es muy importante utilizar un gas de barrido inerte en el caudal de permeado que, además de crear la fuerza impulsora a través de la membrana, diluye la corriente gaseosa que se dirige al cromatógrafo. Para la mezcla H_2/CH_4 , el gas de barrido de los gases de permeado es Ar

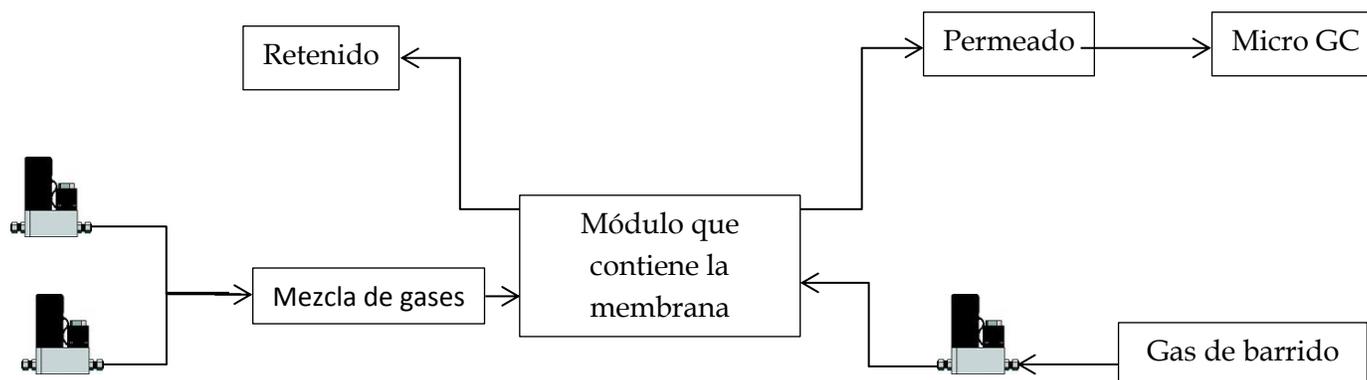


Figura 3.3. Representación del sistema de separación de gases utilizado para caracterizar las membranas.

Se pueden observar distintas líneas de gases. La alimentación está compuesta por una mezcla de los gases a separar que se mezclan a la salida de los controladores de flujo másico para ser alimentados al módulo de permeación que contiene la membrana. La línea conocida como gas de barrido va a la parte del permeado del módulo y arrastra los gases hasta el microcromatógrafo de gases. Como ya se ha dicho, se pueden elegir dos gases de barrido, la elección depende únicamente del gas portador de la columna cromatográfica donde se analiza la corriente para obtener el mayor límite de detección posible. Para controlar el porcentaje de la mezcla de alimentación y la cantidad de gas de barrido con la que se trabaja se utilizan medidores de flujo másico Alicat Scientific.

En la Figura 3.4 se puede observar una fotografía del módulo de permeación desmontado. Consta de dos partes de acero inoxidable cilíndricas. Ambas tienen soldadas dos tuberías de 1/8", también de acero inoxidable, para realizar la conexión con las líneas de entrada y salida de gases. En una de estas partes existe además un hueco en el que se coloca un disco poroso (*Mott Corporation*) de 15 cm² y tamaño medio de poro de 20 nm que sirve de soporte de las membranas. Es importante que el conjunto quede perfectamente sellado durante el análisis y para ello se emplea una junta de vitón de tamaño adecuado.

Para colocar las membranas en el módulo de permeación, se recortaron con una forma circular y con un área de 15 cm², determinadas por la forma y el tamaño del módulo que contiene la membrana.



Figura 3.4. Imagen del módulo de permeación utilizado en la separación de gases.

Una vez que se ha introducido la membrana en el módulo, este se coloca en el interior de una estufa de la marca Memmert que mantiene la temperatura del análisis constante. Para analizar las composiciones de la corriente de permeado de la separación de las distintas mezclas se utilizan microcromatógrafos de gases, con detectores de conductividad térmica, de la marca Agilent 3000A con diferentes columnas cromatográficas en función del gas que se va a analizar. En este caso se analizan en la columna que tiene un tamiz molecular y cuyo gas portador es Ar.

El procedimiento seguido en todos los análisis de separación de mezclas de gases es prácticamente el mismo. Una mezcla de 50 cm³(STP)/min, obtenida mediante los medidores-controladores de flujo másico (25 cm³(STP)/min de cada uno de los gases a separar), se introduce en la parte del retenido del módulo de permeación donde se encuentra la membrana a analizar. La presión a este lado de la membrana debe ser mayor que la presión en el lado del permeado, para crear la fuerza impulsora necesaria para la separación, y se regula mediante una válvula micrométrica situada en la línea de gas del retenido. Los valores de trabajo habituales son de aproximadamente 3 bar y nunca superiores a 5 bar (presión máxima de la línea). La corriente de gas del permeado se arrastra con una corriente muy pequeña de gas inerte de 0,8-5 cm³ (STP)/min obtenida mediante otro controlador de flujo másico. La línea de

gas de salida del permeado también cuenta con una válvula micrométrica para conseguir una presión ligeramente superior a la atmosférica y así evitar un flujo de retorno debido al sistema de funcionamiento del microcromatógrafo.

Cada medida se realiza cada cierto tiempo hasta alcanzar el estado estacionario, lo que suele tardar unas 4-6 h. Una vez alcanzado este valor, se toma el valor medio de las últimas medidas para calcular la permeabilidad.

La permeabilidad de la membrana con respecto a un gas A se calcula según la Ecuación 3.1.

$$P_A = \frac{Q_A d}{A \Delta P} \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

En esta ecuación Q_A es el caudal del gas A en el lado del permeado, obtenido experimentalmente, d es el espesor de la membrana, A es el área efectiva de la membrana y ΔP es la diferencia de presiones a ambos lados de la membrana. Calculada la permeabilidad para los dos gases de la mezcla, la selectividad se calcula como el cociente entre ambas.

Por último, de cada carga de material se preparan de 4-6 membranas para estudiar su reproducibilidad y los resultados finales se dan como el valor medio \pm desviación estándar.

3.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE UiO-66/POLISULFONA Y DE UiO-66/POLIIMIDA

En la preparación de estas membranas de matriz mixta se procedió en primer lugar a la preparación y optimización del MOF UiO-66 con un tamaño adecuado para su aplicación en la separación de gases. Estos materiales (MOFs) se preparan básicamente mediante síntesis solvotermal utilizando una sal del metal que actúa como centro metálico y el ligando orgánico adecuado. En función de las proporciones molares de estas dos sustancias y del tipo de disolvente o mezcla de disolventes, se obtienen materiales con unas propiedades determinadas en cuanto a tamaño de cristal, estructura cristalina o tamaño de poro.

3.2.1. SÍNTESIS DE UIO-66

La síntesis de este material se llevó a cabo siguiendo las indicaciones encontradas en la bibliografía^[152] y utilizando los siguientes materiales: tetracloruro de circonio (> 99,5 % en peso, Sigma Aldrich), ácido acético glacial (+ 99 % en peso, Alfa Aesar), ácido tereftálico como

ligando orgánico (98 % en peso, Sigma Aldrich), dimetilformamida (> 99,5 % en peso, Scharlau), etanol (extra puro y absoluto, 99,9 % en peso, Scharlau) y metanol (para HPLC, 99,99 % en peso, Scharlau) como disolventes en los distintos pasos de la síntesis y activación del material.

De manera general, el procedimiento consiste en preparar un gel de síntesis con las relaciones molares: 0,35 $ZrCl_4$: 5,2 CH_3COOH : 0,35 ácido tereftálico : 257 DMF. Para ello se dispersan 0,082 g de cloruro de circonio (IV) en 0,3 mL de ácido acético glacial y 20 mL de dimetilformamida. Esta dispersión se mantiene en US durante 2 min, para posteriormente añadir 0,0578 g de ácido tereftálico y trasvasarlo todo a un autoclave de acero recubierto de teflón® que se mantiene a 120 °C durante 24 h. Una vez transcurrido este tiempo se enfría hasta temperatura ambiente y se realizan varios ciclos de lavado y centrifugación a 10.000 rpm durante 15 min. El sólido obtenido se recoge y vuelve a centrifugar 2 veces en las mismas condiciones, esta vez con etanol. El sólido resultante, unos 70 mg, se trata con metanol a 80 °C durante diferentes tiempos para conseguir su activación, caracterizada mediante termogravimetría. Transcurrido este tiempo, la dispersión se vuelve a centrifugar 3 veces a 10.000 rpm durante 15 min y el sólido resultante se seca en estufa a 80 °C durante 1 día. El polvo obtenido, unos 65 mg, de color blanco, se caracterizó e identificó como UiO-66 mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido principalmente.

3.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS HÍBRIDAS DE UiO-66/POLISULFONA Y DE UiO-66/POLIIMIDA

En este caso se llevó a cabo el mismo procedimiento que el seguido para las membranas de polisulfona y UZAR-S1 explicado en el apartado 3.1.4. Los materiales utilizados fueron el UiO-66 previamente sintetizado y activado, cloroformo como disolvente y la polisulfona comercial Udel® 3500-P y la poliimida comercial Matrimid® 5218 (Huntsman). En este caso se prepararon las membranas que se muestran en la Tabla 3.1, en la que los nombres de la membrana mixta tienen la forma MMM_Pol_UiO-66_Porcentaje, donde Pol se refiere al polímero en cuestión y el porcentaje es el porcentaje en peso de UiO-66 en la membrana final.

Tabla 3.1. Nomenclatura de las membranas mixtas de UiO-66 preparadas.

Nombre MMM	% en peso de UiO-66
PI	0
MMM_PI_UiO-66_1	1
MMM_PI_UiO-66_2	2
MMM_PI_UiO-66_4	4
MMM_PI_UiO-66_8	8
MMM_PI_UiO-66_16	16
MMM_PI_UiO-66_24	24
MMM_PI_UiO-66_32	32
PSF	0
MMM_PSF_UiO-66_1	1
MMM_PSF_UiO-66_2	2
MMM_PSF_UiO-66_4	4
MMM_PSF_UiO-66_8	8
MMM_PSF_UiO-66_16	16
MMM_PSF_UiO-66_24	24
MMM_PSF_UiO-66_32	32

3.2.3. SEPARACIÓN DE GASES

En este caso, y en las membranas que se explicarán a continuación, las membranas se utilizaron tanto en la separación H_2/CH_4 como en la separación CO_2/CH_4 . Las medidas se realizaron del mismo modo que en el apartado 3.1.5, con algunas diferencias en el caso de la mezcla CO_2/CH_4 , ya que el gas de barrido es He en lugar de Ar, y el detector tiene una columna de tipo PLOT-U que también utiliza He. Además, estas membranas se realizaron a distintas temperaturas: 35, 60 y 90 °C, para observar la influencia de la temperatura en las propiedades de permeación y de selectividad y para estudiar el fenómeno de activación por difusión.

3.3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE GO_UiO-66

Debido a que el MOF elegido consiste en centros de Zr coordinados a los grupos carboxílicos del ligando orgánico, se estudió la posibilidad de unir centros metálicos libres de dicho MOF a los grupos carboxílicos presentes en el óxido de grafeno (GO), para observar las variaciones en las propiedades del material híbrido y buscar nuevas aplicaciones para los mismos. También se estudió la influencia de la cantidad de óxido de grafeno en la variación de

dichas propiedades y en la estructura final y el tamaño de partícula. Para ello, en primer lugar se procedió a la síntesis del denominado GO mediante el método Hummers.

3.3.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

Para la oxidación de grafito se utilizó: nitrato de sodio (+99% en peso, Acros Organics), permanganato de potasio (+99% en peso, Acros Organics), ácido sulfúrico concentrado (95,0-98,0% en peso, Sigma Aldrich), grafito (RANCO 9904 de 5 μm de tamaño, cedido gratuitamente por *Richard Anton KG*), agua oxigenada (30% en peso, Sigma Aldrich) y agua destilada.

La síntesis llevada a cabo es una adaptación del Método de Hummers a escala de laboratorio. Típicamente, se disuelven 1,5 g de nitrato de sodio en 70 mL de ácido sulfúrico concentrado. A continuación se añaden 3 g de grafito y se deja agitando a temperatura ambiente durante 30 min, para facilitar la formación de una dispersión homogénea, tiempo tras el cual se añaden 9 g de permanganato de potasio añadidos poco a poco y en baño de hielo para evitar que la temperatura del matraz aumente debido al calor generado durante la reacción de oxidación-reducción. Esta dispersión se mantiene en baño de hielo 30 min hasta la formación de una pasta viscosa y marrón. A esta pasta se le añaden 140 mL de agua destilada lentamente y con la ayuda de una pipeta Pasteur y se deja agitando toda la noche a 95 °C a reflujo. Al día siguiente se añaden 500 mL de agua destilada y a continuación 20 mL de agua oxigenada y se deja agitando durante 3 h a 95 °C a reflujo. Esta dispersión se filtra con un embudo Büchner y kitasato usando 2 papeles de filtro (2 - 4 μm , Prat Dumas France) lavando con una disolución acuosa de ácido clorhídrico con relación 10 : 1 en volumen y centrifugando repetidas veces con agua destilada a 10.000 rpm 15 min hasta alcanzar un pH neutro. El sólido (negro-amarronado) obtenido, 2,65 g, se seca en estufa a 70 °C durante una noche. Este sólido se identificó como el óxido de grafito mediante difracción de rayos X y mediante análisis termogravimétrico, que nos permite cuantificar la cantidad de grupos oxigenados presentes en este óxido.

Sin embargo, se probó otro tipo de síntesis de GO que finalmente se utilizó en la preparación de las células solares fotovoltaicas. Este otro método es menos oxidativo en cuanto a condiciones, para intentar introducir menos defectos en la estructura final y conseguir mejores propiedades eléctricas y electrónicas.

El procedimiento consiste en dispersar 0,5 g de grafito y 0,375 g de nitrato de sodio en 37,5 mL de ácido sulfúrico. A continuación se añaden 2,25 g de permanganato de potasio poco a

poco y en baño de hielo. Esta dispersión se mantiene en agitación y en baño de hielo durante 30 min. Transcurrido este tiempo la mezcla se calienta a 96 °C y se deja reaccionando a reflujo durante 2 h. A continuación se reduce la temperatura hasta 60 °C, se añaden 6 mL de la disolución de agua oxigenada y se agita a esta nueva temperatura durante 2 h.

Para el lavado de esta dispersión se añaden 200 mL de una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 3 % en peso y de agua oxigenada al 0,5 % en peso e introduciéndola en el baño de US durante 15 min. A continuación se filtra esta dispersión con un embudo Büchner y un quitasato a vacío y se repite el proceso utilizando en esta segunda ocasión 200 mL de agua destilada. El polvo obtenido, 0,44g, de color negro-marrón se seca en la estufa durante 12 h a 50 °C y se identificó posteriormente también como óxido de grafito mediante difracción de rayos X.

3.3.2. SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS UiO-66-GO

Esta nueva síntesis se llevó a cabo utilizando los siguientes materiales: óxido de grafito previamente sintetizado mediante el conocido método de Hummers, tetracloruro de circonio (> 99,5 % en peso, Sigma Aldrich), ácido acético glacial (+ 99 % en peso, Alfa Aesar), ácido tereftálico como ligando orgánico (98 % en peso, Sigma Aldrich), dimetilformamida (synthesis grade, > 99,5 % en peso, Scharlau), etanol (extra puro y absoluto, 99,9 % en peso, Scharlau) y metanol (Para HPLC, 99,99 % en peso, Scharlau).

Esta síntesis consiste en la adición de distintas cantidades de óxido de grafito a un gel de síntesis de UiO-66 como el del apartado anterior. Una vez preparado el nuevo gel de síntesis, este se trasvasa a un autoclave de acero recubierto de Teflón® y se lleva a cabo la reacción a la misma temperatura, 120 °C, pero en este caso se hicieron pruebas con distintos tiempos de síntesis. Así, los experimentos llevados a cabo se pueden observar en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Experimentos llevados a cabo en la síntesis de los híbridos GO_UiO-66.

Nombre del híbrido	Cantidad de GO (mg)	Tiempo de síntesis (h)	Masa material híbrido (mg)
GO(10)_UiO-66_24h	10	24	30
GO(10)_UiO-66_48h	10	48	31
GO(10)_UiO-66_72h	10	72	34
GO(10)_UiO-66_96h	10	96	39
GO(10)_UiO-66_120h	10	120	41
GO(20)_UiO-66_24h	20	24	46
GO(20)_UiO-66_48h	20	48	48
GO(20)_UiO-66_72h	20	72	49
GO(20)_UiO-66_96h	20	96	53
GO(20)_UiO-66_120h	20	120	55
GO(30)_UiO-66_24h	30	24	65
GO(30)_UiO-66_48h	30	48	69
GO(30)_UiO-66_72h	30	72	70
GO(30)_UiO-66_96h	30	96	74
GO(30)_UiO-66_120h	30	120	78
GO(100)_UiO-66_24h	100	24	87
GO(100)_UiO-66_48h	100	48	89
GO(100)_UiO-66_72h	100	72	92
GO(100)_UiO-66_96h	100	96	94
GO(100)_UiO-66_120h	100	120	98

Una vez terminada la reacción, se lleva a cabo el proceso de lavado del mismo modo que en el apartado anterior. Para ello se centrifuga a 10.000 rpm durante 15 min una vez. Posteriormente, añadiendo etanol, se centrifuga dos veces más en las mismas condiciones. El sólido recogido se activa a 80°C en metanol durante 48 h, el tiempo de activación optimizado en la síntesis de UiO-66. Finalmente, el producto activado se centrifuga 3 veces a 10.000 rpm durante 15 min. El sólido obtenido, de color grisáceo más o menos intenso en función de la cantidad de GO añadida en la síntesis, se caracterizó principalmente mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

3.3.3. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS MIXTAS DE GO, GO+UiO-66 Y MATERIALES HÍBRIDOS GO-UiO-66

En el caso de las membranas mixtas de materiales derivados del grafito el proceso tuvo que ser optimizado, ya que dichos materiales tienen mayor tendencia a la agregación durante la evaporación del disolvente. Los materiales utilizados en este caso fueron los materiales previamente preparados UiO-66, GO, materiales híbridos con las mejores propiedades en cuanto a tamaño y a área BET y los polímeros comerciales Udel® 3500-P y Matrimid® 5218 (Huntsman) como matrices dispersantes. Se probó la dispersión de estos materiales en los dos polímeros para observar cómo varía la interacción polímero-material de relleno. El disolvente utilizado fue cloroformo (> 99,5 % en peso, Sigma Aldrich) debido a que en este material el grafito de partida se dispersaba mejor que en diclorometano o tetrahidrofurano.

Para poder caracterizar bien la influencia de cada material y comparar los resultados con los obtenidos para las membranas del apartado 3.2.3, se prepararon membranas de GO, de GO+UiO-66 añadidos en proporción 1:1 y membranas con los híbridos GO30_UiO-66_48h y GO30_UiO-66_72h, ya que, como se verá en el apartado de resultados, fueron los elegidos en función de sus propiedades de tamaño, superficie específica BET y cristalinidad.

En las siguientes tablas se recogen todas las membranas preparadas en función del material de relleno y su nomenclatura, la primera de las cuales muestra las membranas que contienen GO.

Tabla 3.3. Nomenclatura de las membranas mixtas de PI/GO y PSF/GO preparadas

Nombre	Polímero	Porcentaje en peso de GO
PI	PI	0
MMM_PI_GO_1	PI	1
MMM_PI_GO_2	PI	2
MMM_PI_GO_4	PI	4
MMM_PI_GO_8	PI	8
PSF	PSF	0
MMM_PSF_GO_1	PSF	1
MMM_PSF_GO_2	PSF	2
MMM_PSF_GO_4	PSF	4
MMM_PSF_GO_8	PSF	8

A continuación se muestran las membranas mixtas que contienen la denominada mezcla física GO+UiO-66 en proporción 1:1.

Tabla 3.4. Nomenclatura de las membranas mixtas preparadas con GO y UiO-66 como materiales de relleno.

Nombre	Polímero	% en peso de GO	% en peso de UiO-66
PI	PI	0	0
MMM_PI_GO_UIO-66_2	PI	1	1
MMM_PI_GO_UIO-66_4	PI	2	2
MMM_PI_GO_UIO-66_8	PI	4	4
MMM_PI_GO_UIO-66_16	PI	8	8
MMM_PI_GO_UIO-66_32	PI	16	16

Las Tablas 3.5 y 3.6 muestran la misma información pero para las membranas que contienen los materiales híbridos GO(30)_UiO-66_48h y GO(30)_UiO-66_72h.

Tabla 3.4. Nomenclatura de las membranas mixtas preparadas con GO(30)_UiO-66_48h.

Nombre	Polímero	% en peso de material
PI	PI	0
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_2	PI	2
MMM_PI_G(30)_UiO-66_48h_4	PI	4
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_8	PI	8
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_16	PI	16
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_24	PI	24
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_32	PI	32
PSF	PSF	0
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_2	PSF	2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_4	PSF	4
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_8	PSF	8
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_16	PSF	16
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_24	PSF	24
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_32	PSF	32

Tabla 3.5. Nomenclatura de las membranas mixtas preparadas con GO(30)_UiO-66_72h.

Nombre	Polímero	% en peso de material
PI	PI	0
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_2	PI	2
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_4	PI	4
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_8	PI	8
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_16	PI	16
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_24	PI	24
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_32	PI	32
PSF	PSF	0
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_2	PSF	2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_4	PSF	4
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_8	PSF	8
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_16	PSF	16
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_24	PSF	24
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_32	PSF	32

Como se puede observar en las distintas tablas, todas las membranas comparten la nomenclatura MMM_POL_Filler_porcentaje, según la cual POL hace referencia al polímero utilizado como matriz, Filler al material de relleno utilizado y porcentaje al porcentaje en peso del material de relleno en la membrana mixta.

A pesar de tener que ser modificado, el procedimiento de preparación de estas membranas es muy similar al de anteriores, e igual para todos estos materiales de relleno:

- Dispersión del material de relleno en cloroformo para preparar membranas con un porcentaje en peso entre 0 y 32 %.
- Inmersión en un baño de ultrasonidos de las distintas suspensiones.
- Adición del polímero previamente secado en estufa de vacío a 180 °C durante 24 h en el caso de la poliimida o a 120 °C durante el mismo tiempo en el caso de la polisulfona. La cantidad de polímero añadida era la adecuada para conseguir una viscosidad de la mezcla que permita la dispersión del material (del 10 % en peso de polímero-material

dispersado con respecto del disolvente) y para conseguir la carga de material de relleno final deseada.

- Agitación magnética durante una noche.
- Inmersión en el baño de ultrasonidos durante 15 min, ya que se comprobó que si se mantenía durante más tiempo como en el caso de las membranas de UZAR-S1 en polisulfona, el calor producido en el baño de ultrasonidos provoca la evaporación del disolvente en este tiempo lo que conlleva a una aglomeración de partículas.
- Agitación magnética durante 30 min.
- Inmersión en el baño de ultrasonidos durante 15 min.
- Agitación magnética durante 30 min.
- Inmersión en el baño de ultrasonidos durante 15 min.
- Agitación magnética durante 30 min.
- Casting de la dispersión en una placa Petri de vidrio (Steriplan) la cual se mantiene parcialmente tapada durante una noche para permitir la evaporación del disolvente.
- Tratamiento en estufa de vacío durante 24 h a 180 °C en el caso de la poliimida y en el caso de la polisulfona a 120 °C.
- Post-tratamiento en estufa durante 2 h a 200 °C en el caso de la poliimida y a 160 °C en el caso de la polisulfona.

3.3.4. SEPARACIÓN DE GASES MEDIANTE MEMBRANAS MIXTAS

En este caso las membranas se caracterizaron exactamente igual que las membranas de UiO-66, se probaron en la separación tanto de H₂/CH₄ como de CO₂/CH₄ y se midieron a 35, 60 y 90 °C para estudiar el efecto de la temperatura en las propiedades de las membranas.

3.4. CÉLULAS SOLARES DE TIPO GRÄTZEL

Las células solares preparadas a lo largo de este trabajo están basadas en la estructura presentada en la Figura 2.20 del capítulo de introducción, en la que el contraelectrodo es de GO

o de grafeno (también conocido como óxido de grafeno reducido o RGO), por lo que antes de la preparación de las células solares, primero se procedió a la preparación y caracterización de estos materiales.

3.4.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (RGO)

La obtención de grafeno se puede observar en la Figura 3.5.

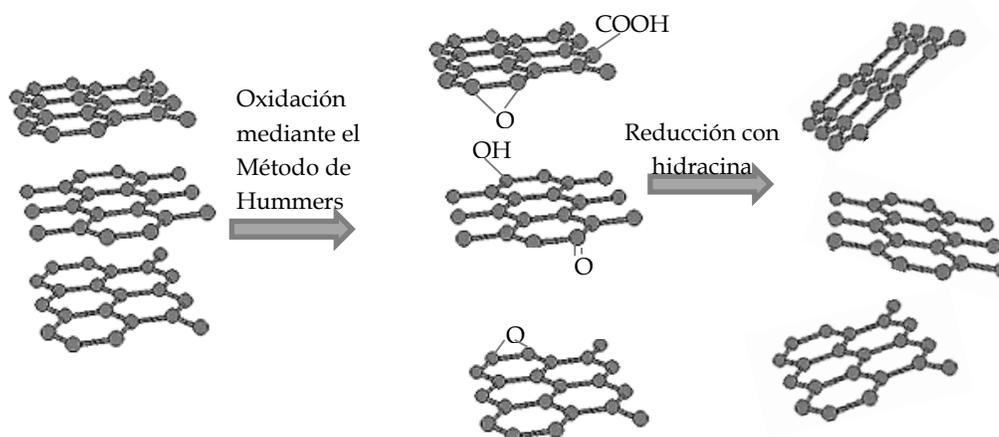


Figura 3.5. Representación esquemática de la exfoliación química del grafito para dar grafeno.

Como se puede observar en la Figura 3.5, para la preparación del RGO el primer paso es la oxidación de grafito mediante el método de Hummers algo menos agresivo, realizada en el apartado 3.3.1. Una vez obtenido este material se procede a su reducción con hidracina.

La reducción del GO se llevó a cabo también según la bibliografía,^[153] y los materiales empleados fueron: el óxido obtenido previamente, hidrato de hidracina (99,99 % en peso, Sigma Aldrich), disolución de amoníaco (25 % en peso, PANREAC) y agua destilada.

El primer paso consiste en dispersar 90 mg de GO en agua y en US durante 30 min, así se consigue separar las láminas del óxido obteniendo óxido de grafeno. La reacción se mantiene a un pH de 10,4 mediante la adición de 10 mL de una disolución de amoníaco. A continuación se lleva a cabo el proceso de reducción propiamente dicho mediante la adición de 30 μ L de hidrato de hidracina. La mezcla se mantiene a 90 °C durante 2 h. De esta forma se obtienen suspensiones acuosas de grafeno. Esta dispersión se filtra usando un papel de filtro (2 - 4 μ m, Fisher Bioblock) por gravedad y el sólido obtenido se seca en estufa a 70 °C durante 3 h, obteniéndose 40 mg de un sólido negro que se identificó como grafeno mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones principalmente.

3.4.2. MONTAJE DE LAS CÉLULAS GRÄTZEL

Los materiales utilizados en el montaje de una célula tipo Grätzel son: sustrato de vidrio o de polímero orgánico (PET, suministrado gratuitamente por la Universidad Nacional de Colombia) recubiertos del material conductor ITO (del inglés "Indium Tin Oxide"), dióxido de titanio (fase rutilo, 99,99 % en peso, Sigma-Aldrich) para que actúe como electrodo semiconductor, hexahidrato de tris (2,2' bipyridil diclororutenio(II)), (TBDR, 99,9 % en peso Sigma Aldrich) como cromóforo, y cristales de yodo (99,8 % en peso, Sigma-Aldrich) y yoduro de potasio (99,0 % en peso, Sigma-Aldrich) para preparar el par redox (I_3^-/I^-). Como disolventes se utilizan agua destilada, etanol (extrapuro 99,9 % en peso, Scharlau) y etilenglicol (99 % en peso, Sigma-Aldrich), acetona y metanol para preparar las distintas dispersiones.

El proceso de montaje de las células solares empieza con la formación de una fina capa de dióxido de titanio sobre uno de los soportes mediante el uso de un sistema conocido como Doctor Blade, el cual se puede observar en la Figura 3.6.

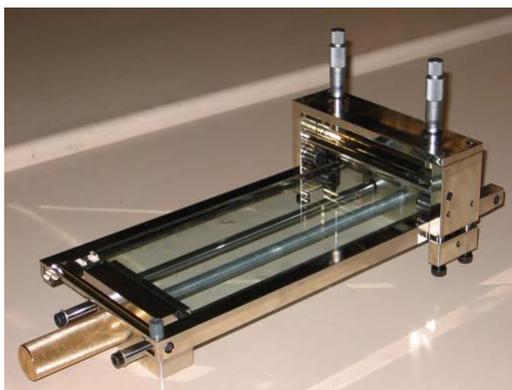


Figura 3.6. Imagen del sistema Doctor Blade utilizado en la preparación de la capa de dióxido de titanio y del material grafitico.

Típicamente se dispersa 1 g de dióxido de titanio en 10 mL de agua destilada. Para mejorar la homogeneidad de la dispersión, se la somete a US durante 30 min. Una vez preparada esta dispersión, se procede a preparar una capa de unas 5 μm mediante el uso del sistema Doctor Blade comentado. El siguiente paso en la preparación de una célula tipo Grätzel consiste en impregnar con el cromóforo la capa de dióxido de titanio, para ello, se dispersan 0,0115 g de TBDR en 2 mL de etanol absoluto, por medio de una jeringuilla se añaden los 2 mL sobre la superficie del soporte previamente recubierto con la película de dióxido de titanio. Para

favorecer la adhesión del cromóforo, se procede a un calentamiento en estufa durante 10 min a 50 °C. La siguiente capa es la que contiene el par redox, como tiene que estar en disolución se crearon unos bordes para delimitar el área y permitir su contención. A este nuevo depósito se le añadió una dispersión compuesta de 0,127 g de los cristales de yodo y 0,130 g de yoduro de potasio en 10 mL de etilenglicol.

Para preparar el contraelectrodo se prepara una dispersión acuosa del material grafitico elegido (con concentración de 6 mg/mL) y se deposita sobre otro soporte igual que el anterior mediante el mismo proceso de Doctor Blade, en este caso preparando una película de unas 2 μm de espesor. Se hicieron pruebas con distintos disolventes para ver cuál conseguía una mejor dispersión de los materiales. Así, se probó con agua destilada, acetona, tolueno, etanol y metanol (para HPLC, 99,99 % en peso, Scharlau).

El siguiente paso es colocar un soporte encima del otro y conectarlos mediante unas pinzas de cocodrilo para cerrar el circuito.

3.4.3. MEDIDA DE LAS CÉLULAS GRÄTZEL

Una vez que las células se han preparado se procede a su medida y caracterización. Para estudiar de una manera más sencilla la calidad de los electrodos, se procedió a medir la resistencia de hoja con un multímetro Fluke y con una separación entre las puntas de 1 cm tal y como se puede observar en el esquema de la Figura 3.7. Esta medida da una idea acerca de la conductividad superficial de los materiales.

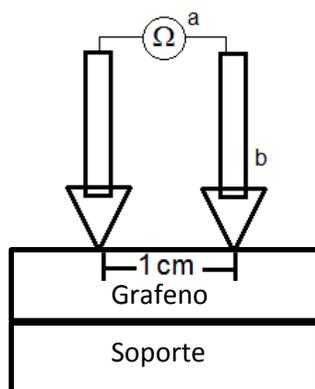


Figura 3.7. Sistema de caracterización de la resistencia de hoja de las células solares con a) multímetro y b) las puntas.

Para determinar los parámetros típicos de una célula solar se utilizó un analizador de células solares fotovoltaicas. El modelo del equipo es ISM 490 ISO-TECH cuya resolución de voltaje es de 0,001 V y de corriente de 0,001 mA. Como fuente de radiación solar se utilizó una lámpara halógena situada siempre a 10 cm de la célula, de manera que la radiación que llega a la celda es de 1.000 W/m². El primero de los parámetros determinados es la tensión de circuito abierto, V_{OC} , que es la máxima tensión que puede dar una célula solar y que ocurre cuando la corriente es cero. Esta tensión se corresponde con la magnitud de la corriente generada por la luz incidente necesaria para superar la unión con la célula solar. Otro parámetro importante es la corriente de cortocircuito, I_{SC} , que es la corriente que circula a través de la célula solar cuando la tensión es cero. La eficiencia es el parámetro más utilizado para comparar el rendimiento entre distintas células solares y se define como la relación entre la energía obtenida en la célula solar y la energía aportada por el sol o un simulador solar. Esta eficiencia depende también de la intensidad y el rango espectral de la luz solar incidente y también de la temperatura de media. Por lo tanto, la eficiencia, η , se calcula como la fracción de energía incidente que se transforma en electricidad según las Ecuaciones 3.2 y 3.3.

$$P_{max} = V_{OC} I_{SC} FF \quad \text{Ecuación 3.2.}$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} 100 \quad \text{Ecuación 3.3.}$$

Para poder comparar los resultados con los presentes en bibliografía o en la industria, se utilizó una célula comercial CIGSe de $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ conectada en serie para determinar los parámetros fotovoltaicos, ya que no se utiliza un simulador de energía solar convencional y el sistema no es lo suficientemente sensible para detectar corrientes eléctricas de baja magnitud. En realidad, los parámetros de la célula preparada se obtienen mediante una comparación entre los medidos con respecto a los de la célula comercial, que son: V_{oc} 6,593 V, J_{sc} 4,9 mA cm⁻², factor de relleno o “fill factor” (0,77 %) y una eficiencia η de 17,7%.

La ecuación utilizada para calcular la variación de la eficiencia de la célula comercial al estar conectada a la célula Grätzel es: $A_T \cdot \eta_T = (A_1 \cdot \eta_1) + (A_2 \cdot \eta_2)$, donde A_T es el área total (área de la célula comercial más el área de la célula Grätzel), η_T es la eficiencia observada experimentalmente, A_1 es el área de la célula comercial, A_2 es el área de la célula fabricada, η_1 es la eficiencia de la célula comercial, es decir, 17,7 % y η_2 es la eficiencia de la célula Grätzel preparada.

3.5. ENRIQUECIMIENTO EN GRAFENO DE POCAS CAPAS (FLG) A PARTIR DE GRAFITO

En esta tesis se ha ideado un método de fraccionamiento del grafito comercial, es decir, un método por el cual se pueden extraer las fracciones más finas presentes en el grafito. El método consiste se basa en la dispersión de materiales gráfiticos (grafito comercial, óxido de grafeno, y óxido de grafeno reducido) junto con un material que ayude a esta dispersión (principalmente el titanosilicato JDF-L1, JDF-L1h y nonilamina) en un disolvente apropiado. Este proceso se puede observar en la Figura 3.7.

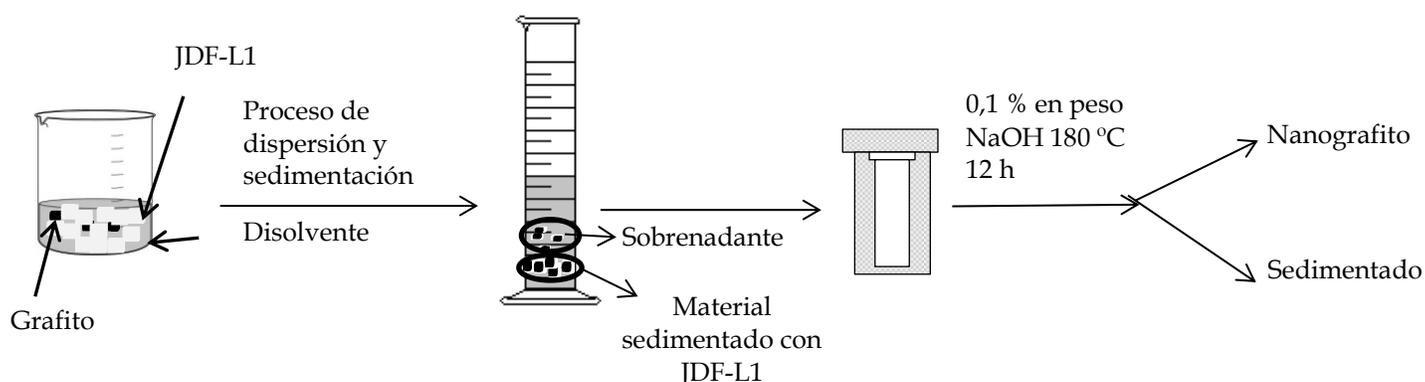


Figura 3.7. Esquema general del proceso de enriquecimiento llevado a cabo.

Para estas pruebas se utilizó como material de partida Grafito de 5 micras (RANCO 9904 de 5 micras de tamaño, cedido gratuitamente por *Richard Anton KG*). Como materiales dispersantes se hicieron pruebas con el titanosilicato JDF-L1 y su derivado hinchado con moléculas de nonilamina y la propia dispersión de nonilamina (+ 98 % en peso, Alfa Aesar). También se hicieron pruebas con distintos disolventes elegidos en función de su densidad, polaridad y tensión superficial, así se utilizó agua destilada, acetona, cloroformo (anhidro, > 99 % en peso, Sigma Aldrich), tetrahidrofurano (99 % en peso, Alfa Aesar), metanol (para HPLC, 99,99 % en peso, Scharlau), etanol (absoluto, extra puro 99,9 % en peso, Scharlau) y alcohol bencílico (99,8 % en peso, Sigma Aldrich). Finalmente se utilizó hidróxido de sodio (extra puro en forma de lentejas, Scharlau) para disolver el titanosilicato y purificación del material gráfitico para caracterizarlo posteriormente. En la Tabla 3.6 se muestran las propiedades de los distintos disolventes utilizados que podrían influir en esta dispersión.

Tabla 3.6. Resumen de los disolventes utilizados, su tensión superficial, temperatura de ebullición y constante dieléctrica.

Disolvente	Tensión Superficial (mN/m)	Temperatura de ebullición (°C)	Constante Dieléctrica
Metanol	22,61	64,7	32,6
Etanol	22,75	78,4	24,0
Alcohol bencílico	22,8	205,0	-
Acetona	23,70	56,0	21
Cloroformo	27,14	61,2	4,8
Tetrahidrofurano	28,2	66,0	7,5
Agua destilada	72,75	100,0	78,5

Las pruebas consisten en dispersar el grafito comercial y el material dispersante correspondiente en el disolvente elegido añadiendo los materiales en proporción titanossilicato: grafito 4 : 1 en peso. De manera general, se pesaron 1,60 g del titanossilicato correspondiente y 400 mg del grafito y se añadieron 150 mL de disolvente. Se agita la dispersión preparada durante 2 h, para, posteriormente someterla a 2 h más de ultrasonidos manteniendo la temperatura en 25 °C. Por último, se deja la dispersión sedimentando durante una hora, separando el dispersado del resto. Estos materiales, tanto el dispersado como el sedimentado con el titanossilicato se secan en estufa a 70 °C durante 12 h. En el caso de las dispersiones que incluyen el titanossilicato en cualquiera de sus variables los materiales son más o menos grises en función de la proporción titanossilicato-material gráfico obtenido. Posteriormente se caracterizan por análisis termogravimétrico (TGA) para cuantificar la proporción de cada uno de los materiales utilizados en el material dispersado y sedimentado y por adsorción de nitrógeno para calcular el área superficial específica por el método BET.

En la Tabla 3.7 se hallan los experimentos llevados a cabo con los distintos materiales dispersantes utilizados y los distintos disolventes junto con su densidad.

Tabla 3.7. Lista de experimentos US-agitación llevados a cabo para grafito de 5 μm

Muestra	Material Dispersante	Disolvente	
	Tipo	Tipo	ρ (g/mL)
1	X	Agua destilada	1
2	X	Metanol	0,79
3	X	Etanol	0,79
4	X	Acetona	0,79
5	X	Cloroformo	1,48
6	X	Tetrahidrofurano	0,89
7	X	Alc. Bencílico	1,04
8	JDF-L1	Agua destilada	1
9	JDF-L1	Metanol	0,79
10	JDF-L1	Etanol	0,79
11	JDF-L1	Acetona	0,79
12	JDF-L1	Cloroformo	1,48
13	JDF-L1	Tetrahidrofurano	0,89
14	JDF-L1	Alc. Bencílico	1,04
15	JDF-L1h	Agua destilada	1
16	JDF-L1h	Metanol	0,79
17	JDF-L1h	Etanol	0,79
18	JDF-L1h	Acetona	0,79
19	JDF-L1h	Cloroformo	1,48
20	JDF-L1h	Tetrahidrofurano	0,89
21	JDF-L1h	Alc. Bencílico	1,04
22	Nonilamina	Agua destilada	1
23	Nonilamina	Metanol	0,79
24	Nonilamina	Etanol	0,79
25	Nonilamina	Acetona	0,79
26	Nonilamina	Cloroformo	1,48
27	Nonilamina	Tetrahidrofurano	0,89
28	Nonilamina	Alc. Bencílico	1,04

Como ya se ha comentado, estos materiales son una mezcla del material dispersante y material grafitico, por lo que se debe proceder a la eliminación de dicho material dispersante. En el caso del JDF-L1 y de su derivado hinchado se hizo mediante su disolución total en

hidróxido de sodio a 180 °C durante 48 h en estufa rotatoria con una rotación de 15 rpm. El material resultante se centrifuga con agua destilada durante 15 min a 10.000 rpm unas 6 veces hasta confirmar mediante análisis termogravimétrico que ya no queda titanosilicato o hidróxido de sodio.

En el caso de las dispersiones con nonilamina se añaden 3,38 g de la disolución de nonilamina a 400 mg del grafito comercial y 150 mL del disolvente. El proceso de fraccionamiento se lleva a cabo exactamente igual que para el titanosilicato y, tras la sedimentación, se procede a su lavado mediante centrifugación a 15.000 rpm durante 15 min con acetona.

Los materiales obtenidos fueron de nuevo caracterizados mediante las mismas técnicas y las pruebas que mejores resultados dieron en cuanto a área BET fueron también caracterizadas por difracción de rayos X para observar si realmente se había producido la exfoliación y si había habido algún tipo de cambio estructural.

3.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Todas las muestras preparadas fueron caracterizadas por análisis termogravimétrico, espectroscopia FTIR y medidas de adsorción-desorción de nitrógeno. Además, algunas fueron también caracterizadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica o espectroscopía RAMAN.

3.6.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Esta técnica da información acerca de las fases cristalográficas presentes en la muestra analizada. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado con diferentes ángulos 2θ y se representa en un difractograma como el número de cuentas que llegan al detector frente al ángulo dispersado. Mediante la aplicación de la ley de Bragg (Ecuación 3.4), se puede determinar la distancia entre las direcciones cristalográficas que generan la difracción (d):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{Ecuación 3.4.}$$

Donde n es un número entero, λ la longitud de onda de los rayos X y θ el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Las medidas se realizaron con un difractómetro D-Max Rigaku X-ray de la Universidad de Zaragoza, que utilizaba un ánodo de Cobre y un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuK_α , con $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$. Los ángulos de medida variaron en un intervalo de $2,5^\circ$ a 40° con una velocidad de $0,03^\circ/\text{s}$. En el caso de las medidas de ángulo bajo, las medidas se realizaron en un difractómetro de multiposición Philips X'Pert, con geometría Bragg-Brentano y radiación CuK_α de la Universidad de Madrid. En este caso, el rango de ángulos es de $0,6^\circ$ a 8° con una velocidad de $0,02^\circ/\text{s}$.

3.6.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Los análisis termogravimétricos ayudan a la caracterización del material, en la cuantificación de la carga de las membranas y de los materiales híbridos, y, además, da información acerca de la interacción entre materiales con distinta naturaleza. Los análisis se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

En un análisis termogravimétrico, la masa de la muestra analizada se registra en modo continuo a medida que la temperatura aumenta. A continuación, se representa la masa frente a la temperatura en un termograma. Para caracterizar este peso con gran precisión se utiliza una termobalanza, además de un horno con su respectivo controlador (termopar) a una presión controlada. Los experimentos se llevaron a cabo bien bajo atmósfera de nitrógeno, como bajo atmósfera de aire (con flujos en torno a $50 \text{ mL}/\text{min}$) desde temperatura ambiente a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ó $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en el caso del óxido de grafeno. Los resultados se muestran como una representación del porcentaje en peso de la muestra frente a la temperatura de la muestra.

3.6.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Esta técnica fue utilizada para caracterizar la interacción entre los materiales dispersados en polímeros mediante la medida de la temperatura de transición vítrea. Las medidas se realizaron en un equipo Mettler Toledo Stare SW 8.10 perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Esta técnica se basa en la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de la muestra, en comparación con una referencia. La muestra de referencia es normalmente un crisol de

aluminio, como el que contiene la muestra, pero en este caso vacío. Ambos crisoles se encuentran a la misma temperatura a lo largo del experimento.

Para calcular la temperatura de transición vítrea del material, tres ciclos de enfriamiento y calentamiento se llevan a cabo. El primero de ellos se hace de temperatura ambiente a 120 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, para eliminar moléculas de agua y del disolvente adsorbidas en la muestra, entonces, el segundo y el tercer ciclo se hacen de 25 °C a 300 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Matemáticamente, la temperatura de transición vítrea, T_g , corresponde al punto de inflexión de la curva calculado matemáticamente como el valor que hace cero la segunda derivada.

3.6.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER Y DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (FTIR/ATR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se utiliza principalmente para caracterizar los grupos funcionales presentes en una muestra y para observar ciertos cambios en el número de onda al que aparecen las señales debidas a nuevas interacciones por la incorporación por ejemplo, de los materiales nanoestructurados en la matriz polimérica para formar membranas mixtas.

Esta técnica se basa en que los enlaces covalentes tienen frecuencias características a las que rotan y vibran y que vienen influenciadas por el resto de átomos que tienen en su entorno químico. El procedimiento consiste en hacer incidir un rayo de luz infrarroja a través de la muestra. Cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. El equipo registre la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda, usando una transformada de Fourier, que permite medir todas las longitudes de onda al mismo tiempo. A partir de estos datos se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia. A lo largo de esta tesis se ha trabajado siempre en modo de absorbancia.

Las muestras en polvo se prepararon en forma de pastilla con KBr (especialmente purificada) tras tritularlas en un mortero de Ágata. Esta mezcla en polvo se comprimió en una prensa manual dando lugar a una pastilla translúcida. Cada espectro se calcula como la media de 40 medidas en los números de onda comprendidos entre 4000 y 600 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1} .

Otro de los modos utilizados es el de reflexión total atenuada, ATR (“Attenuated Total Reflexion”), en el que la luz infrarroja atraviesa un cristal, en contacto con la muestra, antes de atravesar la muestra y vuelve de nuevo al cristal. Esta técnica es aplicable a muestras donde interesa conocer la composición de la superficie, por lo que se utilizó en la caracterización de las membranas usadas en la separación de gases.

Todas las medidas se llevaron a cabo con un equipo Bruker Vertex 70 FTIR (Instituto de Nanociencia de Aragón, edificio de I+D+i) equipado con un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) y un accesorio ATR Golden Gate (“Attenuated Total Reflectance”) de diamante para el caso de las membranas.

3.6.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman estudia principalmente los modos vibratorios y rotatorios de las moléculas. Consiste principalmente en iluminar la muestra con un rayo láser. La luz del punto iluminado es recogida por una lente y enviada a un monocromador y después llega al detector.

Esta técnica es complementaria a la espectroscopia infrarroja por lo que sirve también para identificar moléculas en función de sus grupos funcionales y, en concreto, permite diferenciar una monocapa de grafeno de un sistema bicapa, tricapa o multicapa.

Un micro-Raman combina un espectrómetro Raman usual con un microscopio confocal. El microscopio confocal limita la cantidad de radiación que se recoge de las zonas fuera de foco de la muestra, por lo que la imagen es de mayor calidad y libre de interferencias, con una resolución espacial lateral mucho mejor que un microscopio convencional. Se ilumina la muestra a través del microscopio óptico con un láser de anchura espectral pequeña (en este caso a una longitud de onda de 532nm). El fotón agita los electrones sin que se produzca la absorción, causando vibraciones de los átomos a su frecuencia natural, y generando fonones. En este caso, cuando los electrones devuelven la energía como otro fotón, este fotón habrá perdido (Stokes) o ganado (anti-Stokes) energía de las vibraciones de los átomos.

Las medidas se llevaron a cabo con el espectrómetro microRaman WITEC presente en el Instituto de Nanociencia de Aragón. Un objetivo de 20x se utilizó para enfocar la muestra y un tiempo de integración de 1,5 segundos. Se tuvo especial cuidado para evitar daños en la

muestra o calor inducido por el láser y aun así utilizar la máxima intensidad posible. Las muestras se prepararon en polvo sobre un soporte de vidrio.

3.6.6. ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE

La espectroscopia ultravioleta-visible se utiliza generalmente en la determinación cuantitativa de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. También permite, por lo tanto, la determinación cualitativa de ciertos grupos que originan conjugación en la estructura de la molécula, por lo que en esta tesis se utilizará principalmente para diferenciar las distintas especies derivadas del grafito.

Esta técnica utiliza radiación electromagnética de las regiones visible, ultravioleta cercana e infrarroja cercana (entre 380 y 780 nm) y se basa en que las moléculas pueden absorber esta radiación provocando la promoción de un electrón a un estado excitado (lo que origina el nombre de las transiciones).

Sin embargo, esta técnica es de las más limitadas para dar información acerca de la estructura y enlaces de los compuestos, ya que sólo los compuestos que contengan cromóforos (cualquier grupo de átomos que absorbe luz) o insaturaciones son visibles.

Las medidas se llevaron a cabo con un equipo V-670 Jasco perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Este equipo consta de doble haz y un monocromador que de manera que se puede medir en la región comprendida entre 190 y 2700 nm. Las muestras se midieron dispersadas en agua tras agitación y ultrasonidos.

3.6.7. MEDIDAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO (BET)

Las medidas de adsorción-desorción de nitrógeno dan información acerca diferentes propiedades texturales de los materiales como son el área superficial (o área específica del sólido que se divide en área externa y área interna) y el volumen y la distribución de tamaño de poros. Esta técnica permite diferenciar el tipo de materiale sporoso en función de la forma de la isoterma.

Para determinar los parámetros que interesan, se realizan medidas de adsorción de un gas, en este caso N_2 , pero se podrían usar también CO_2 o Ar. El procedimiento de medida consiste en hacer pasar una corriente de gas a través de la muestra sólida, previamente

desgasificada, haciendo un barrido de presiones a temperatura constante (77 K), obteniendo de esta forma la isoterma de adsorción como la cantidad de gas adsorbida a cada presión relativa. A partir de las isotermas se obtienen las superficies específicas BET (Brunauer-Emmet-Teller) ya que conociendo la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa cada una de estas moléculas adsorbidas es posible estimar el área del sólido. Para calcular la cantidad de gas adsorbido para la formación de una monocapa se utiliza la siguiente ecuación.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 3.5.}$$

En esta ecuación P representa la presión a la que se adsorbe el gas, V es la cantidad de gas adsorbido, P₀ es la presión de saturación del gas utilizado como adsorbente, V_m es la cantidad de gas adsorbido en la formación de la monocapa y C es una constante.

Para la caracterización de los distintos materiales se han empleado dos equipos: el analizador de porosidad TriStar 3000 con tres puertos de análisis, que permite analizar tres muestras de manera simultánea, y un desgasificador de muestras VACPREP 061 con seis puertos de calentamiento; y un equipo Micrometrics ASAP 2020 que consta de una zona de desgasificación con dos puertos y otra de análisis, con un solo puerto, ambos en el Instituto de Nanociencia de Aragón. Para todas las muestras se realizó una desgasificación a vacío con el objeto de eliminar cualquier impureza que pudiesen tener adsorbida. Normalmente se llevó a cabo a 200 °C durante 8-10 h con rampa de calentamiento 10°C/min.

3.6.8. MICROSCOPIA ELÉCTRICA DE BARRIDO (SEM)

Esta técnica se utiliza para observar la morfología de las partículas (tamaño, forma, etc.) y la dispersión homogénea de los materiales en las membranas, así como la interacción entre los materiales. Se basa en el escaneo de la muestra con haz de electrones de alta energía. Los electrones emitidos por la superficie de la muestra son la principal señal que recoge el detector.

Una imagen topográfica de la muestra se obtiene debido a los electrones poco energéticos o a los electrones secundarios y a los retrodispersados. Las muestras han de ser previamente recubiertas por una capa fina de metal conductor, ya que la muestra debe ser conductora. Los microscopios usados, JEOL JSM 6400, pertenecen a la Universidad de Zaragoza y al Instituto de Nanociencia de Aragón, respectivamente.

3.6.9. MICROSCOPIA ELÉCTRICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, "Transmission Electron Microscope") utiliza también un haz de electrones, pero en este caso el detector se sitúa debajo de la muestra, de manera que sólo los electrones que atraviesan la muestra sin modificación en su trayectoria son detectados. Debido a esta base teórica, la muestra tiene que ser ultrafina, por lo que las muestras llevadas han sido polvos o, en el caso de las membranas, han sido embebidas en una resina epoxi y cortadas con un ultramicrotomo con cuchilla de diamante que permite cortar muestras de tamaño adecuado para esta técnica.

Se ha utilizado para observar la interacción entre los distintos materiales, y, en el caso de las membranas mixtas de UZAR-S1, para medir el espacio interlaminar de las partículas. Además, se ha utilizado para caracterizar las muestras basadas en grafeno, para observar la exfoliación del grafito principalmente.

Los equipos utilizados fueron JEOL-2000 FXII que opera a 200 kV y FEI TECNAI T20, pertenecen a la Universidad de Zaragoza y al Instituto de Nanociencia de Aragón respectivamente.

Con el mismo microscopio se puede llevar a cabo la difracción de electrones, que permite identificar la estructura que tiene la muestra y que fue utilizada principalmente en el caso del grafeno.

3.6.10. MICROSCOPIA DE SONDA LOCAL DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Esta técnica forma parte de las microscopías de sonda local. Consiste en rastrear la superficie de una muestra haciendo uso de una punta afilada (idealmente monoatómica) registrando continuamente la topografía de la muestra con una elevada resolución. Requiere del uso de piezoeléctricos que aseguran movimientos muy pequeños y precisos, ya que se requiere exactitud en dichos movimientos de la punta para lograr la resolución de este sistema. Permite hacer medidas a escala nanométrica, por lo que en este caso se utilizó para caracterizar las muestras relacionadas con el grafeno y medir su altura, lo que permite calcular el número de capas que forman el material.

El equipo usado fue un VEECO-AFM que trabaja a temperatura ambiente y perteneciente al Instituto de Nanociencia de Aragón. Todas las muestras se midieron en el

modo "tapping" habiendo preparado previamente dispersiones muy diluidas en etanol y depositándolas en un soporte de mica. En este modo, la punta se hace oscilar a una frecuencia cercana a la de resonancia gracias a un piezoeléctrico presente en el portamuestras. Conforme la punta se acerca a la superficie de la muestra interacciona con ella, modificando la amplitud de la oscilación de la punta. La imagen que se obtiene (en 3 D) es el resultado de los contactos intermitentes de la punta con la superficie de la muestra. En este modo, tanto la punta como la muestra sufren menos que por ejemplo, en el "contact mode" en el que si aparecen fuerzas atractivas entre la punta y la superficie, pueden provocar que la punta choque contra ella.

**CAPÍTULO 4.
MEMBRANAS MIXTAS DE
UZAR-S1/POLISULFONA
PREPARADAS
MEDIANTE EXTRUSIÓN
EN FUNDIDO**

4. MEMBRANAS MIXTAS DE UZAR-S1 /POLISULFONA PREPARADAS MEDIANTE EXTRUSIÓN EN FUNDIDO

En este apartado 4 se presentan los resultados obtenidos en la separación de H₂/CH₄ con las membranas UZAR-S1/polisulfona, así como los resultados de las técnicas de caracterización pertinentes. En este caso, las etapas correspondientes a la preparación de UZAR-S1 consistieron en la síntesis del titanosilicato JDF-L1, su hinchamiento y su posterior exfoliación mediante extrusión en fundido con la polisulfona comercial Udel®.

4.1. SÍNTESIS DE JDF-L1

Tras el tratamiento y el secado del material obtenido mediante la síntesis descrita en la sección 3.1.1, este se caracterizó mediante difracción de rayos X para identificar la fase presente. Como se puede observar en la Figura 4.1 tanto los cristales de menor tamaño como los mayores tienen la misma estructura cristalográfica. Las direcciones (001) indexadas aparecen a valores de $2\theta = 8,3^\circ$ (001), $16,5^\circ$ (002) y $25,5^\circ$ (003). Aplicando la ley de Bragg ($n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$) a cualquiera de estas señales teniendo en cuenta que $n=1, 2$ y 3 , se obtiene que el espacio interlaminar (valor medio calculado en 6 muestras) es de $10,7 \pm 0,3 \text{ \AA}$. Este parámetro sirve para identificar el hinchamiento del material, ya que cuando el espacio interlaminar aumenta, se observa un desplazamiento de estos picos a ángulos más bajos.

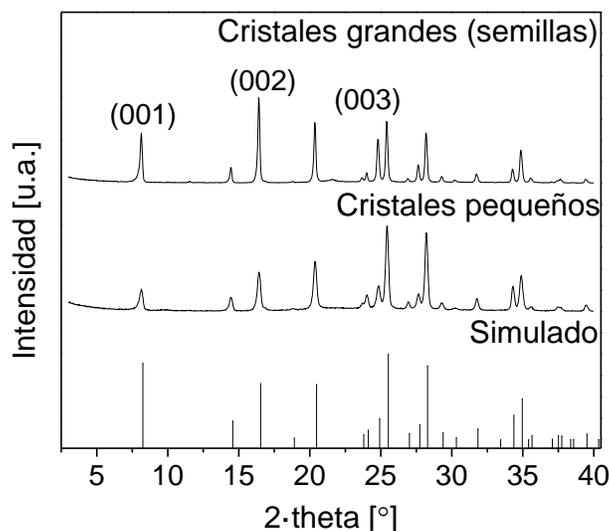


Figura 4.1. Difracción de rayos X de las semillas de JDF-L1, JDF-L1 de tamaño pequeño y el patrón de JDF-L1 simulado mediante Diamond 3.2i a partir de los datos encontrados en la bibliografía.^[25]

La morfología y el tamaño de los cristales se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 4.2, se observa que la forma y tamaño de los cristales es homogénea y que las láminas se disponen en grupos de tamaño micrométrico con forma de rosa. La diferencia principal entre la imagen a, las semillas, y la b, material final, es el espesor, siendo el de las semillas de alrededor de $2\ \mu\text{m}$ y el de los cristales más pequeños en torno a $100\ \text{nm}$.

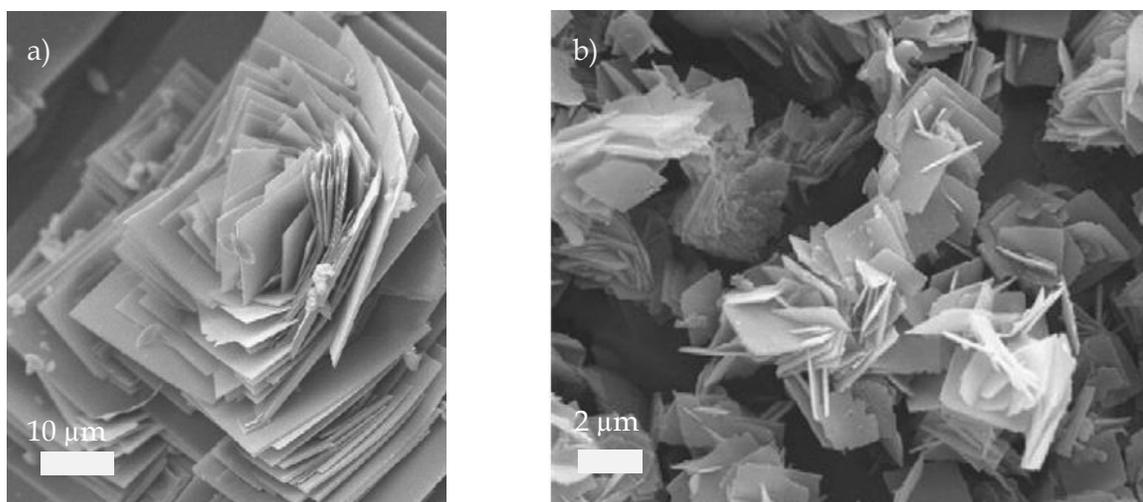


Figura 4.2. Imágenes de SEM de a) cristales usados como siembra y b) cristales de menor tamaño.

4.2. HINCHAMIENTO DE JDF-L1

El hinchamiento del titanosilicato JDF-L1 con nonilamina se explica en la sección 3.1.2. Una de las técnicas de caracterización empleadas para diferenciar JDF-L1 del hinchado es la difracción de rayos X. De la Figura 4.3 se concluye que el material de partida, tras la adsorción de nonilamina, se ha hinchado, corroborado por el desplazamiento de los picos a ángulos más bajos (aumento del espacio interlaminar).

Para poder determinar este desplazamiento con mayor precisión, las muestras se caracterizaron también por difracción de rayos X a ángulo bajo. Como puede observarse en la Figura 4.4, el pico (001) aparece a un valor $2\ \theta$ de $2,94^\circ$ y el (002) a $5,91^\circ$. Una vez más, aplicando la ley de Bragg a los distintos picos se puede calcular el espacio interlaminar, obteniendo un valor de $29,4 \pm 0,3\ \text{Å}$ (media de 3 muestras), concluyendo que el hinchamiento ha sido efectivo, de acuerdo con el valor encontrado en bibliografía ($29,6\ \text{Å}$).

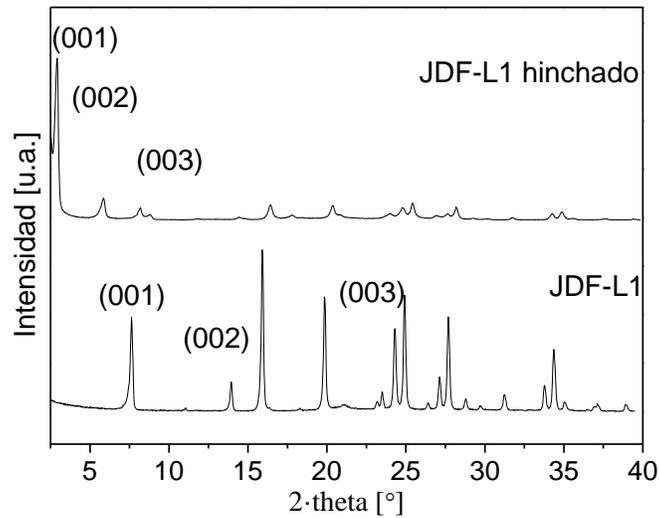


Figura 4.3. Difracción de rayos X de JDF-L1 y de JDF-L1 hinchado.

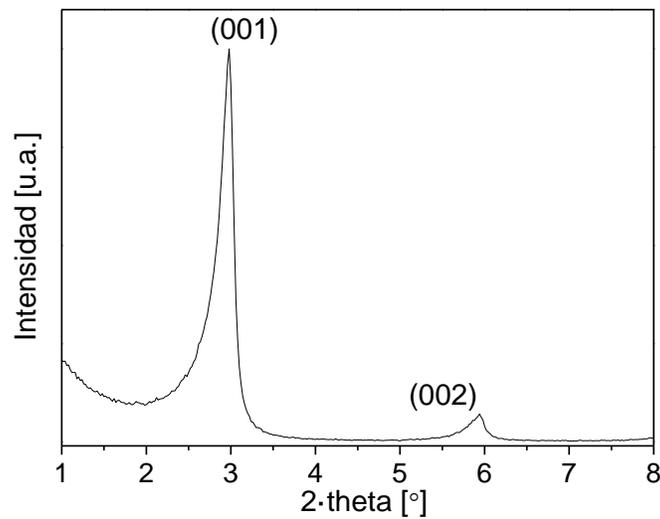


Figura 4.4. Difracción de rayos X a Ángulo Bajo del JDF-L1 hinchado.

La siguiente técnica empleada para confirmar la obtención de JDF-L1 hinchado es la termogravimetría, que pone de manifiesto la descomposición de la nonilamina. En la Figura 4.5, se puede observar cómo varía la curva de pérdida de peso de la muestra de JDF-L1 en comparación con la del material hinchado. Si todas las pérdidas de masa se consideran de nonilamina, el contenido total de amina es del 34 % en peso, siendo del 28 % en peso la encontrada en bibliografía, produciéndose en dos intervalos de temperatura distintos. El primer intervalo aparece entre 150-275 °C y se asocia a la pérdida de amina protonada y el segundo

intervalo, por encima de 275 °C se asocia a la pérdida de amina no protonada.^[26] Esta diferenciación se ha hecho también en la zeolita laminar MCM-22P.^[154]

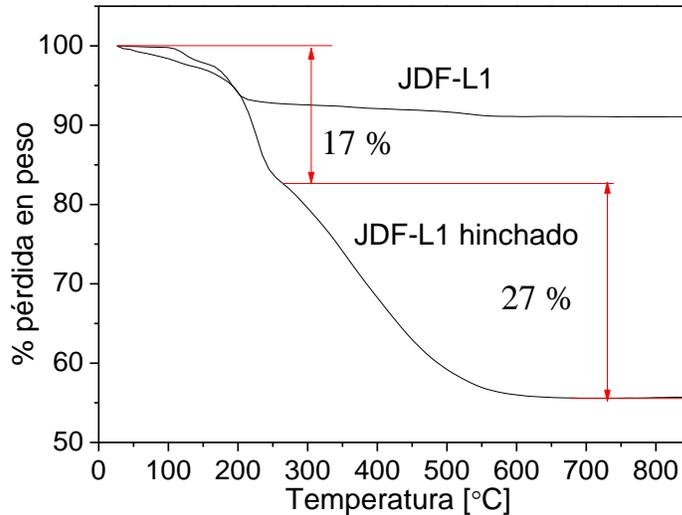


Figura 4.5. Curvas de pérdida de peso de JDF-L1 hinchado y sin hinchar. Las medidas se realizaron con una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de aire.

4.3. EXTRUSIÓN EN FUNDIDO

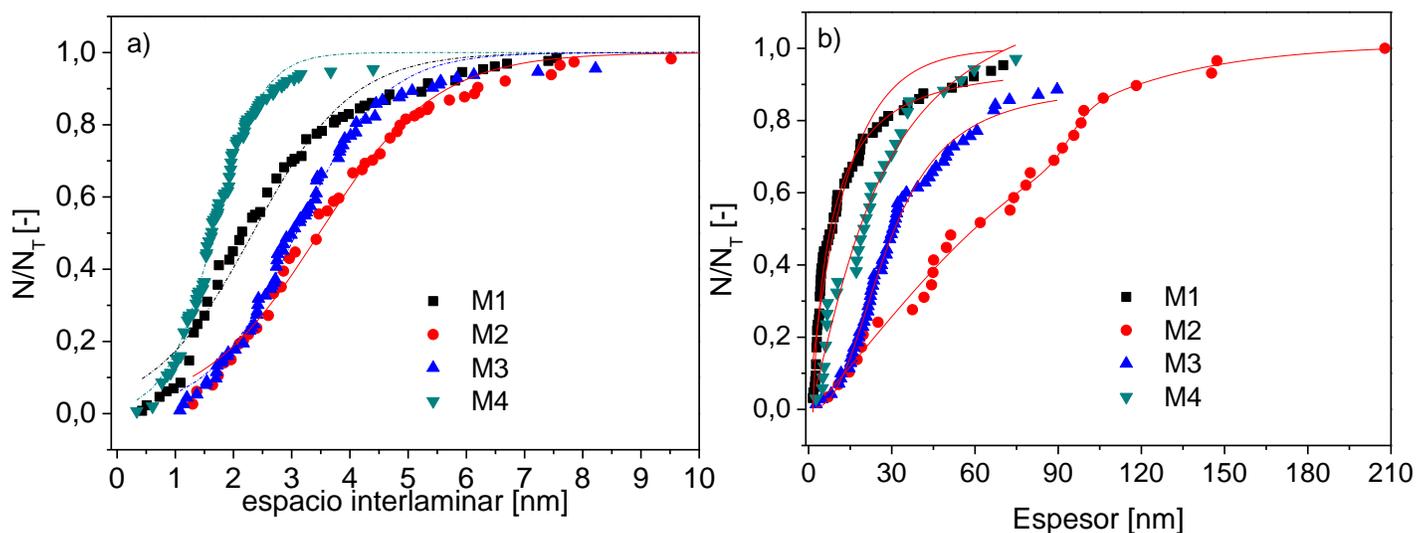
Una vez preparado JDF-L1 hinchado se procedió a su extrusión junto con PSF con la intención de conseguir la exfoliación del titanosilicato y la mejor interacción posible entre ambos materiales, incluyendo la orientación de las partículas. Esta extrusión se hizo con JDF-L1 hinchado y no JDF-L1 para que las moléculas de nonilamina ayudaran en el proceso al tener la misma naturaleza que el polímero (orgánica). Para obtener un material con las mejores propiedades, distintos parámetros se modificaron en sucesivos procesos de extrusión en fundido: la temperatura de la cabeza de la extrusora (T_{cab}), la temperatura al final de la extrusora (T_{fin}), la velocidad de rotación (rot), el tiempo de residencia (t) y la carga del material inorgánico (% peso). Estas condiciones pueden observarse en la Tabla 4.1, para la que los materiales se nombran con la letra M y los denominados blancos con la B.

Se prepararon 4 materiales: M1, M2, M3 y M4, ya que los materiales B1, B2, B3, y B4 consistieron en la adición únicamente de polisulfona (blancos) para homogeneizar la extrusora y para estudiar si el proceso de extrusión podía afectar a las propiedades del polímero puro.

Tabla 4.1. Parámetros de la extrusión en fundido de JDF-L1 hinchado en polisulfona.

Material	T cab [°C]	T fin [°C]	rot (rpm)	t (min)	% peso de JDF-L1 hinchado
B1	302	340	250	15	0
B2	302	340	250	15	0
M1	302	340	250	60	10
M2	302	340	250	60	5
B3	340	340	190	45	0
B4	340	340	190	45	0
M3	340	340	190	60	10
M4	340	340	190	90	10

Para estudiar el rendimiento del proceso de exfoliación, se observaron los distintos materiales obtenidos por microscopía electrónica de transmisión, midiendo el espesor y el espacio interlaminares de hasta 168 partículas y representando posteriormente el número acumulado normalizado de partículas frente a dichos parámetros. La distribución de espaciados interlaminares puede observarse en la Figura 4.6a y la de espesores en la Figura 4.6b.

**Figura 4.6.** Distribución acumulativa de los cuatro materiales deslaminados en fundido de a) espaciados interlaminares y b) espesores medios de partícula.

En estas figuras se calcula el espacio interlaminares medio y el espesor medio como el valor que se corresponde con $N/N_T = 0,5$. A partir de estas gráficas se puede concluir que las mejores condiciones fueron aquellas usadas para la obtención del material M1, ya que se consigue el material con menor espesor medio y con casi el espacio interlaminares medio menor. Esto implica que las mejores condiciones son aquellas en las hay gradiente de temperatura a lo

largo de la extrusora. Según el fabricante (Solvay Advanced Polymers) el rango de temperatura de fusión de la PSF es de 316 a 371 °C, por lo que en el caso de los materiales M1 y M2 el polímero no está fundido desde el primer momento ya que la T_{cab} es de 302 °C. A pesar de no estar fundido sí que está en estado viscoso ya que la temperatura es superior a la temperatura de transición vítrea, y este estado permite que las cadenas del polímero se metan entre las láminas del titanosilicato, mientras que en el caso de los materiales M3 y M4, como sí que están fundidos, las cadenas poliméricas se mueven demasiado como para poder ejercer una fuerza que permita la exfoliación del material. En cuanto a los materiales M1 y M2 la diferencia es el porcentaje en peso de JDF-L1 hinchado, mayor en el caso del material M1. Esto puede deberse a que se requiere un mínimo de titanosilicato para que la exfoliación sea efectiva.

En la Figura 4.7 se muestra de nuevo la distribución del espacio interlaminar para el material M1 con la curva de Boltzmann ajustada. La derivada de esta muestra un único máximo que es el espacio interlaminar medio (se corresponde con el valor de $N/N_T=0,5$), de 3,3 nm. En las imágenes de TEM se muestran partículas que tienen un interespaciado de 10,2 nm y otras con un interespaciado de 4,1 nm.

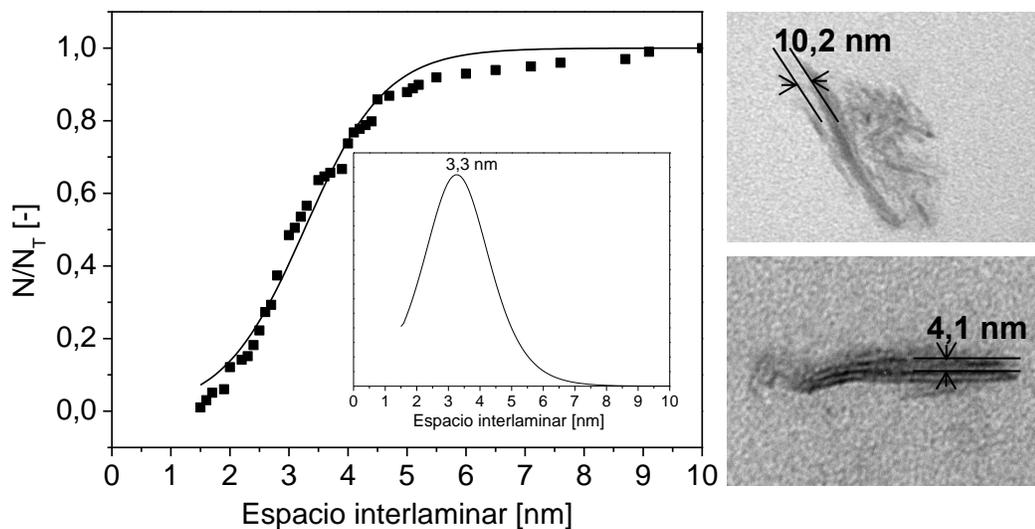


Figura 4.7. Distribución acumulativa de M1, con la derivada de la curva ajustada. Dos imágenes de TEM que muestran dicho espacio interlaminar.

Así mismo, para M1 se representó la distribución acumulada del parámetro conocido como relación de aspecto (o “aspect ratio”): longitud de las partículas dividida entre su

correspondiente espesor, y se comparó con el JDF-L1 de partida (Figura 4.8), observándose que el “aspect ratio” del material extruido aumenta hasta 15,4 desde 10,9 del material de partida.

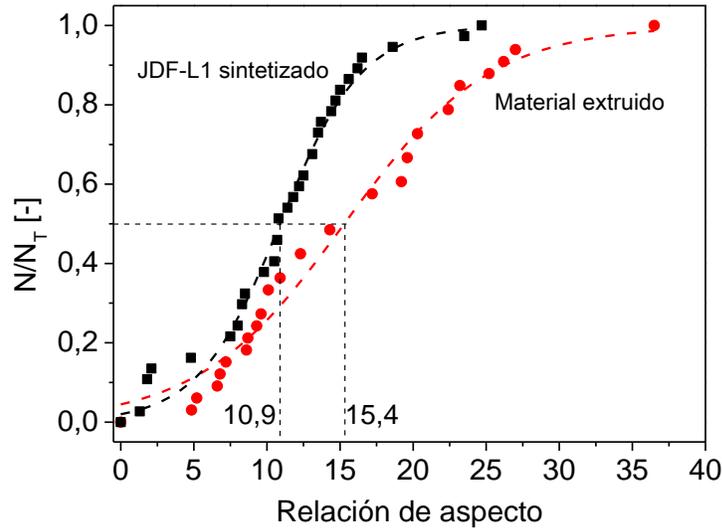


Figura 4.8. Representación del número de partículas del material 3 frente a la relación de aspecto.

Con toda esta información se concluyó que el material obtenido mediante este proceso consiste en láminas de JDF-L1 con un espesor de decenas de nanómetros y una relación de aspecto de 15,4. A pesar de que la exfoliación no fue completa, ya que se encontraron partículas de relativo gran espesor, el espesor de las partículas observadas en los distintos materiales es claramente menor que el del material inicial.

4.4. MEMBRANAS MIXTAS

El procedimiento llevado a cabo en la preparación de membranas mixtas se explicó en la sección 3.1.3. Las membranas preparadas con estos materiales se caracterizaron para observar cómo las distintas condiciones aplicadas durante la exfoliación en fundido podían llevar a materiales con propiedades diferentes.

Las membranas preparadas se caracterizaron mediante SEM, técnica que sirvió para observar la distribución homogénea de las partículas a lo largo del espesor de la membrana (Figura 4.9). En esta figura se evidencian partículas de mayor tamaño (espesor) distribuidas a lo largo y ancho de la membrana. Por otro lado, también se observan zonas en las que aparentemente no hay material inorgánico, pero, posteriormente, por TEM se observó la presencia inequívoca de partículas de menor espesor, tal y como ya se ha discutido en el examen de los materiales directamente obtenidos del procesado en fundido. De hecho, en la

Figura 4.10, se muestran imágenes de TEM para membranas preparadas a partir de los distintos materiales extruidos, es decir, donde el fruto del procesado en fundido se habría diluido en polímero fresco.

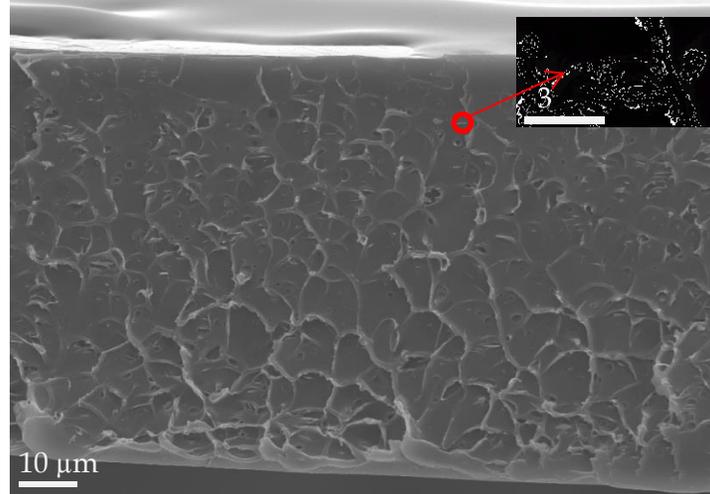


Figura 4.9. Imagen de SEM de una membrana del 7,8 % en peso de M1; inset ampliación de una de las partículas.

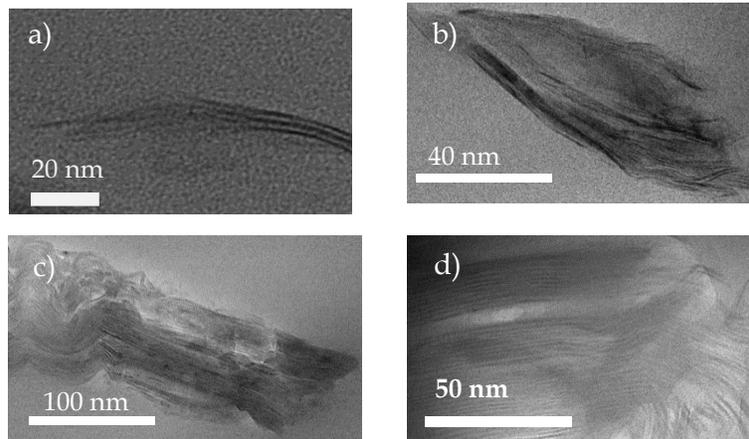


Figura 4.10. Imágenes de TEM de membranas preparadas con a) M1, b) M2, c) M3 y d) M4.

A pesar de que en todos los materiales se encontraron partículas como la de la primera imagen (correspondiente a M1), en el caso de M1 no se encontraron partículas tan grandes o formadas por el alto número de láminas que se pueden observar en los demás casos. En todos los materiales se observa una buena interacción con el polímero. A partir de estas imágenes y de las representaciones de número de partículas frente a interespaciados se concluyó que las mejores condiciones fueron las empleadas en la obtención de M1, por lo que los siguientes resultados corresponderán solo a este material. Por otro lado, y para comprobar la naturaleza

laminar del material extruido, se llevaron a cabo variaciones en el ángulo de inclinación (-10° , 0° y 10°) del portamuestras en el TEM, como se puede observar en la Figura 4.11. Se observa cómo varía el aspecto de las partículas conforme se inclina el portamuestras y que son planas.

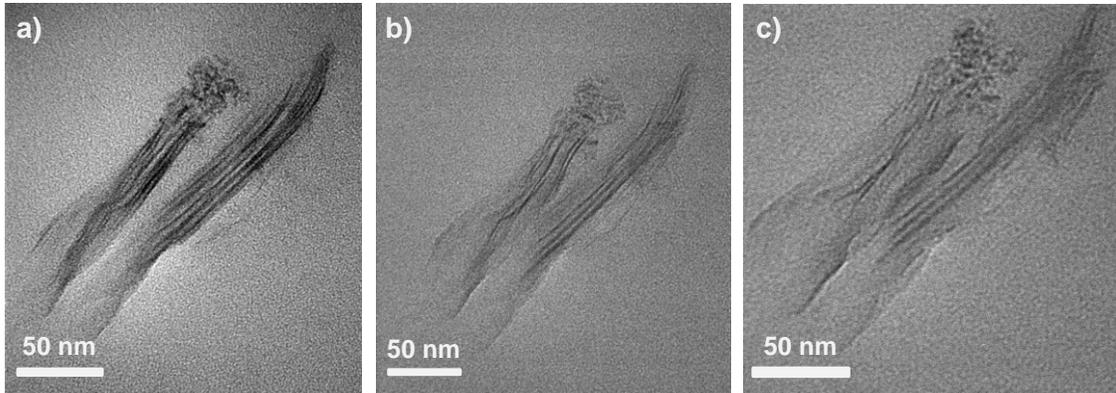


Figura 4.11. Imágenes de TEM de una membrana del 7,3 % en peso, a distintos ángulos de inclinación del portamuestras a) -10° , b) 0° y c) $+10^\circ$.

De las membranas preparadas con M1 se procedió a una caracterización más a fondo; así, en la Figura 4.12, se pueden observar los difractogramas para distintas membranas mixtas. Para comprobar que las variaciones en las propiedades de las membranas se deben a la interacción generada durante el proceso de extrusión en fundido, se prepararon membranas en las mismas condiciones pero con el material denominado JDF-L1 desagregado (d).^[21]

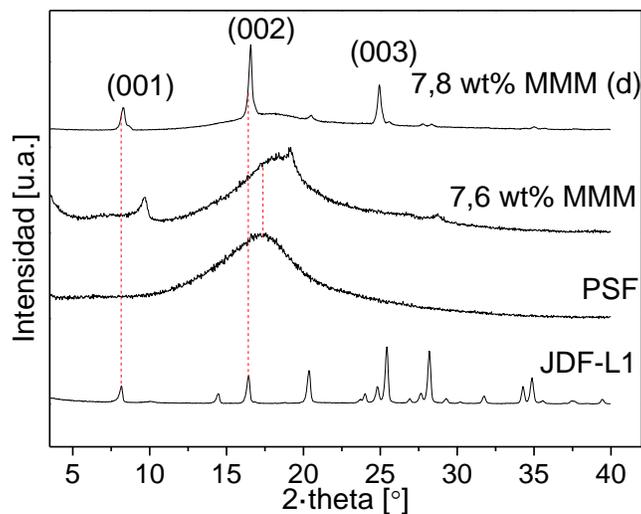


Figura 4.12. Difractogramas de JDF-L1, una membrana de PSF, otra del 7,6 % en peso de material extruido en fundido y otra del 7,8 % en peso de material desagregado.

Como puede verse en la Figura 4.12, en la membrana híbrida del 7,6 % en peso se observa únicamente la presencia de los picos 00 l del material inorgánico, lo que implica una orientación horizontal (es decir, paralela a la propia membrana que tiene una geometría plana) de las partículas con respecto al polímero. Este hecho es consistente con lo observado en las imágenes de SEM para las partículas no exfoliadas. Sin embargo, se observan desplazamientos de dichos picos hacia mayores valores de 2θ , lo que sugiere algún tipo de deformación en la red cristalina del material inorgánico debida a la interacción con el polímero o bien a la elevada temperatura del proceso de extrusión en fundido. Por otro lado, se ha reportado un ensanchamiento asimétrico del pico (001) y un desdoblamiento del (002) a 300 °C en JDF-L1.^[155] Además, las intensidades de los tres picos en la membrana mixta son relativamente pequeñas comparadas con las del JDF-L1 puro. Este hecho se debe no solo a que el material se encuentra diluido en polímero, sino también a que la mayor parte del material se ha exfoliado. De hecho, la membrana mixta preparada con el material desagregado y polímero puro presenta mayores intensidades para estos picos, y a la vez menores desplazamientos con respecto a los otros materiales, tal y como puede observarse en la Figura 4.12.

La buena interacción entre el polímero y el titanosilicato se evidencia también por el desplazamiento del pico característico de la polisulfona desde un ángulo de 17,9 ° hasta 18,9 °, debida a una reducción de la distancia entre las cadenas poliméricas que se puede caracterizar mediante el cálculo del correspondiente espaciado atómico, calculado mediante la ley de Bragg, siendo de 0,52 nm en el caso de la polisulfona y de 0,47 para la membrana del 7,6 % en peso del titanosilicato.^[74, 156]

En general, la exfoliación de JDF-L1 para dar UZAR-S1 se caracteriza porque el pico 001 se ensancha y se desplaza a ángulos mucho menores, por lo que se realizaron experimentos de difracción de rayos X a ángulo bajo.

Como se puede observar en la Figura 4.13, como consecuencia del proceso de exfoliación en fundido, el pico característico de JDF-L1 hinchado que aparece a un valor de 2θ de 3° (que se corresponde a un espaciado de 3,3 nm) se desplaza hasta un pico ancho y poco intenso centrado en torno a 2,2 ° (que se corresponde con un espaciado de 4,0 nm). Este hecho no indica exclusivamente que la exfoliación ha tenido lugar, sino que implica que las cadenas del polímero penetran en la estructura de JDF-L1 dando lugar a un material compuesto.^[157] Este espacio interlaminar se corresponde con el calculado anteriormente mediante imágenes de

TEM. Considerando que el ensanchamiento del pico se debe exclusivamente a la introducción de las cadenas poliméricas en el titanosilicato, se puede calcular el tamaño medio de partícula mediante la aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer, obteniéndose un valor entre 4-8 nm.

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

Donde K es una constante que depende de la forma de la partícula, en este caso se ha considerado 0,9, λ es la longitud de onda de los rayos X, en este caso la longitud de onda del cobre denominada K_{α} , 1,5418 Å, β es la anchura del pico a la altura media y θ es el ángulo al que aparece el pico.

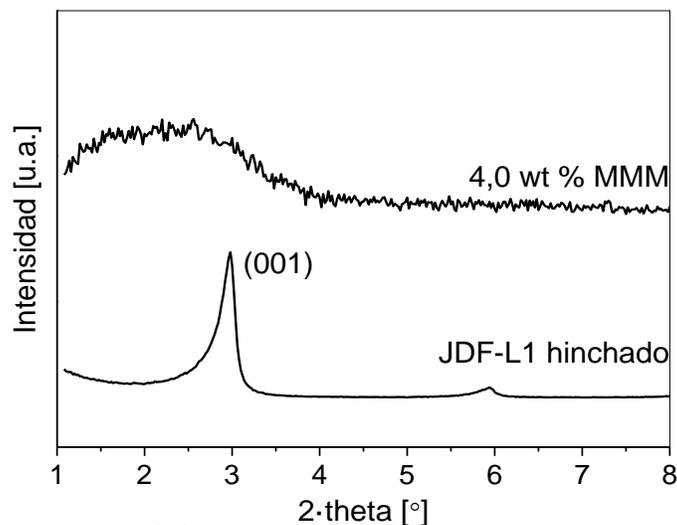


Figura 4.13. Difractogramas a ángulo bajo de JDF-L1 hinchado y una membrana mixta del 4,0 % en peso de titanosilicato extruido.

La variación de la temperatura de transición vítrea del material compuesto con respecto a la carga de material inorgánico obtenida a partir de los datos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observa en la Figura 4.14 la temperatura de transición vítrea del material compuesto va aumentando conforme lo hace la carga de material inorgánico, desde 183 °C, para una membrana de polisulfona pura extruida, hasta casi 195 °C, para una membrana del 7,8 % en peso de material extruido 3. Esta variación, que supone un aumento del 6,7 % con respecto al valor inicial, se debe a que existe una interacción entre ambos materiales que hace que el polímero se rigidifique, lo que se manifiesta en dicho aumento de T_g , [79, 158] efecto que va en la línea con lo observado también en los experimentos de permeación de gases, como se comentará más adelante.

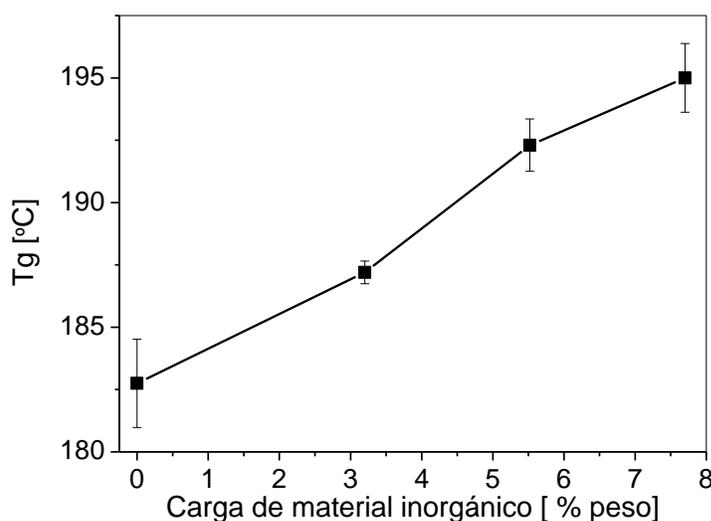


Figura 4.14. Variación de la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g) en función de la carga de titanosilicato extruido.

Dicha interacción también se ha observado mediante el estudio de las curvas de pérdida de masa de la Figura 4.15. Estos análisis termogravimétricos se realizaron para determinar la cantidad exacta de material inorgánico incorporado a cada membrana. Como se puede observar en la figura, el material conocido como JDF-L1 hinchado tiene una pérdida de masa por debajo de 400 °C que se corresponde con las moléculas de nonilamina como se ha comentado en el apartado 4.2; sin embargo, en las membranas obtenidas a partir del material extruido no se observa ninguna descomposición por debajo de esta temperatura, por lo que se concluye que durante el procesado del JDF-L1 hinchado en fundido no solo se consiguió la gran interacción entre el titanosilicato y el polímero observada, sino que también las moléculas de nonilamina se eliminaron. Tampoco se observaron restos del disolvente, cuyas pérdidas aparecerían por debajo de 100 °C, por lo que las membranas fueron tratadas adecuadamente. La descomposición total del polímero se produce a unos 700 °C, por lo que el peso remanente a 850 °C indica la cantidad de titanosilicato presente en la membrana.

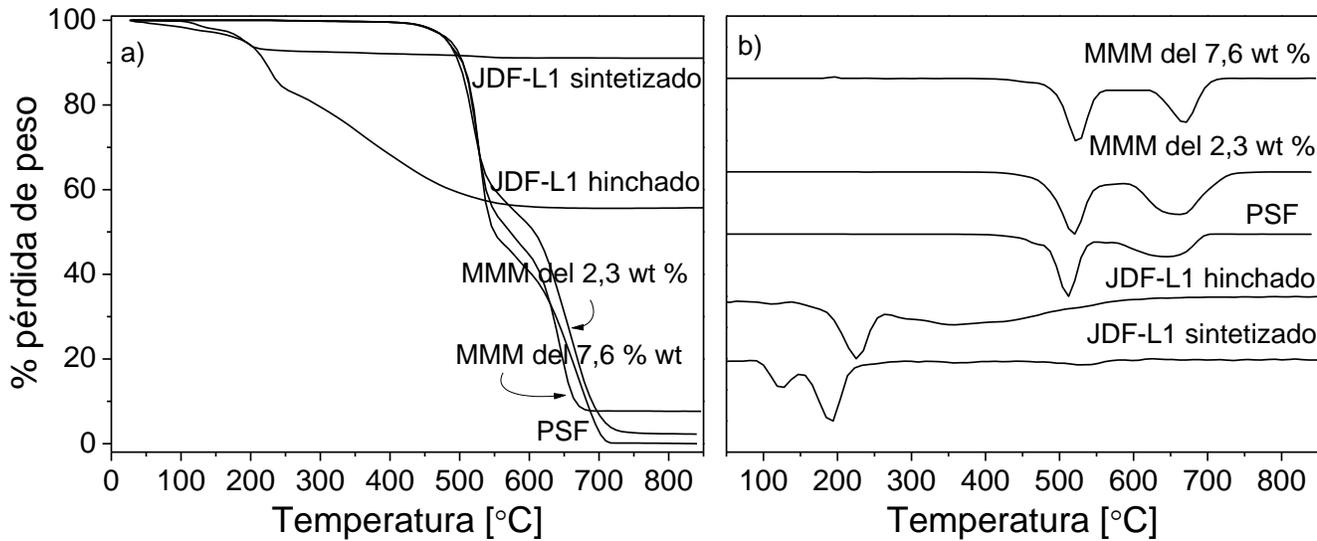


Figura 4.15. a) TGA de una membrana de polisulfona pura, otra del 2,3 % en peso, otra del 7,6 %, de JDF-L1 y de JDF-L1 hinchado y b) las derivadas de dichos termogramas. Las medidas se realizaron con una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de aire.

Para todas las muestras con PSF se observaron dos pérdidas, cuyas temperaturas características aparecen en las derivadas, una en torno a 510 °C, atribuida a la emisión de moléculas como SO₂, benceno, fenol, tolueno, estireno y xileno procedentes del polímero,^[159] y otra entre 640 y 670 °C debida a la completa degradación del polímero. Además, la interacción entre la matriz polimérica y el material inorgánico se evidencia con la variación de estas temperaturas de descomposición que van de 508 °C y 646 °C en el caso de la membrana de polisulfona pura a 526 °C y 668 °C para una membrana del 7,6 % en peso. Esta variación implica un aumento de la estabilidad térmica de la membrana,^[160] pero también va en la línea de la rigidificación observada mediante el análisis de su T_g. Este aumento puede explicarse también por el hecho de que JDF-L1 ralentice la difusión de oxígeno (y de gases, en general) en la matriz polimérica, tal y como se ha observado en otros nanocompuestos de materiales laminares tipo arcilla y polisulfona.^[161] Por último, el ensanchamiento observado en el segundo pico de descomposición, podría deberse también al efecto barrera inducido por el aumento de la cantidad de JDF-L1.

4.5. RESULTADOS DE SEPARACIÓN H₂/CH₄

Tras la preparación y caracterización de las membranas se procedió a su prueba en el sistema de separación de gases. De cada carga se midieron de 3-5 membranas, por lo que los resultados que se muestran son el valor medio y los errores son los valores de desviación

estándar. En el caso del 0 % en peso se calculó como el valor medio entre una membrana de PSF^[156] y otra de PSF extruida preparada con el material B2. Cabe destacar que no se observaron diferencias de permeabilidad y de selectividad entre membranas de polisulfona pura y las membranas preparadas con polisulfona pura tras el proceso de extrusión en fundido; en todo caso membranas de sin carga inorgánica.

Ya que las moléculas de H₂ tienen un diámetro cinético de 2,89 Å y las de CH₄ de 3,8 Å y que el tamaño de poro de JDF-L1 es aproximadamente de 3 Å, cabe esperar una difusión favorecida de H₂ con respecto a CH₄, así como un efecto barrera con respecto al CH₄, de acuerdo con estimaciones previas de permeabilidades de H₂ y de CH₄ en JDF-L1 de 13,9 y 0,21 Barrer, respectivamente.^[21] Así, se observa que para cargas superiores al 5 % en peso se produce un aumento en la selectividad y aparece el comentado efecto barrera para el CH₄, mientras que para el H₂ la permeabilidad sigue aumentando. Esto es un argumento para decir que la estructura de JDF-L1 se mantiene tras el proceso de extrusión en fundido. Por otro lado, se ha observado un efecto barrera para las moléculas de H₂ cuando se han preparado membranas mixtas de JDF-L1 no hinchado.^[21] Sin embargo, la Figura 4.16 muestra que cantidades pequeñas de JDF-L1 bien dispersado, prácticamente exfoliado por el proceso de extrusión en fundido, da lugar a un aumento en la permeabilidad.

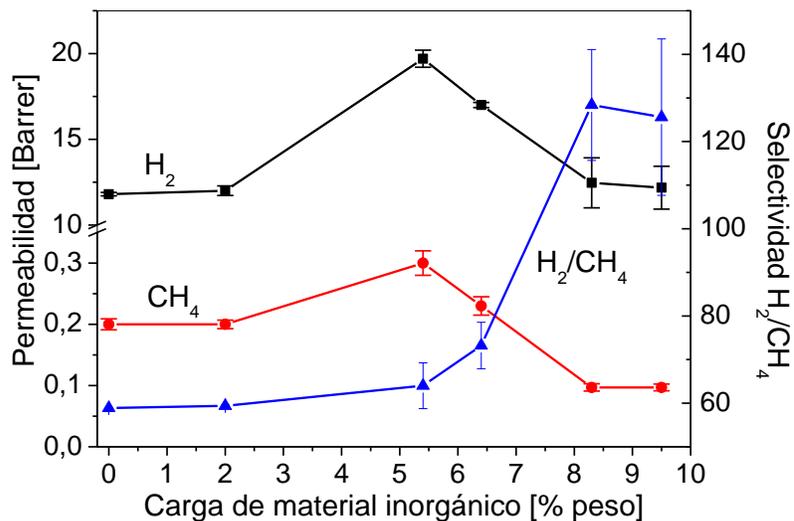


Figura 4.16. Resultados de los experimentos de separación de la mezcla H₂/CH₄.

En cuanto a la selectividad se observa una tendencia de aumento que va desde $58,9 \pm 0,1$ para la membrana de polisulfona pura hasta 128 ± 13 para una membrana del 8,3 % en peso.

Para mayores cargas, la cantidad de material inorgánico resulta demasiado elevada para que el polímero la envuelva correctamente, y se produce un descenso en la selectividad.

Se prepararon membranas de cargas similares (4,0 - 6,4 % en peso) de UZAR-S1 exfoliado químicamente^[26] para compararlas con estos resultados. En el caso del material preparado mediante procesado en fundido se obtuvieron permeabilidades de H₂ y selectividades H₂/CH₄ de $19,7 \pm 0,5$ y $17,0 \pm 0,2$ Barrer y $64,0 \pm 5,3$ y $73,2 \pm 5,3$ para membranas del 5,4 y del 6,4 % en peso, respectivamente; mientras que para una membrana del 4 % en peso de UZAR-S1 obtenido químicamente se obtuvo una permeabilidad de H₂ de $11,5 \pm 0,5$ Barrer y una selectividad de $69,2 \pm 3,7$.^[26]

También se compararon estos resultados con los de las membranas de material desagregado (utilizando una copoliimida como polímero).^[21] En este caso, tanto la permeabilidad de H₂ como de CH₄ aumentaban al mismo tiempo que la selectividad. Sin embargo, aquí, como las partículas tienen no sólo menor espesor, sino también una mayor relación longitud/espesor, al estar dispersadas en el polímero producen una mayor área interfacial por unidad de volumen de membrana que en el caso del material desagregado, lo que implica dicho incremento en la permeabilidad de ambos gases.^[21]

CAPÍTULO 5.
MEMBRANAS MIXTAS DE
UiO-66/POLISULFONA Y
DE UiO-66/POLIIMIDA

5. MEMBRANAS MIXTAS DE UiO-66/POLISULFONA Y DE UiO-66/POLIIMIDA

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la preparación y caracterización del MOF UiO-66 y de las correspondientes membranas mixtas (MMMs) polímero-MOF, así como los resultados de separación de las mezclas de gases H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 con las MMMs preparadas con poliimida (PI) y polisulfona (PSF), polímeros que actuarán como fase continua y en los que se dispersa UiO-66.

5.1. SÍNTESIS DE UiO-66

En la reacción llevada a cabo en la síntesis de UiO-66 se produce una coordinación del metal con los grupos carboxilato del ácido tereftálico dando lugar a una geometría octaédrica, en la que el metal se sitúa en el centro del octaedro cuyas aristas son los anillos aromáticos del ligando orgánico, de modo que los vértices se corresponden con los grupos carboxilato (ver apartado 2.2.1).

Un aspecto muy importante en la cristalización de los MOFs es la formación de enlaces entre los centros metálicos y los ligandos orgánicos. En este caso se tiene un ligando con grupos carboxilato disuelto en DMF, y se asume que las moléculas de DMF se descomponen en condiciones ácidas para formar dimetil amina, una molécula más básica.^[162] Esta es la razón por la que se añade ácido acético al gel de síntesis, de modo que, al final, el anión carboxilato puede atacar al metal.

La preparación de este material ya estaba reportada, pero se procedió a la optimización del tiempo de activación del material en metanol, ya que hasta la fecha se hacía durante 5 días en cloroformo y posterior secado a vacío.^[163] En la Figura 5.1 en la Tabla 5.1 se pueden observar los resultados del análisis termogravimétrico para el material recién sintetizado y el material activado en metanol durante 24 h, 48 h y 72 h a reflujo.

Todos los materiales presentan los mismos intervalos de temperaturas de descomposición, determinados mediante las derivadas de las curvas de pérdida de peso presentadas en la Figura 5.1b, así, por debajo de 200 °C aparecen dos temperaturas de descomposición, la primera en torno a 80°C se asocia a moléculas de agua y de metanol

adsorbidas en la superficie del material, y la segunda, sobre 180°C, a moléculas de DMF también adsorbidas. La siguiente temperatura de descomposición, en torno a 300 °C, se liga a la eliminación de moléculas de DMF retenidas en los poros del material, y la última, a 550 °C, se debe al colapso de la estructura del material propiamente dicho.^[81, 163] El material residual que queda en todas las muestras se identifica como óxido de zirconio (IV) debido a la destrucción de la estructura del MOF; a partir de este valor se calcula el rendimiento de la síntesis.

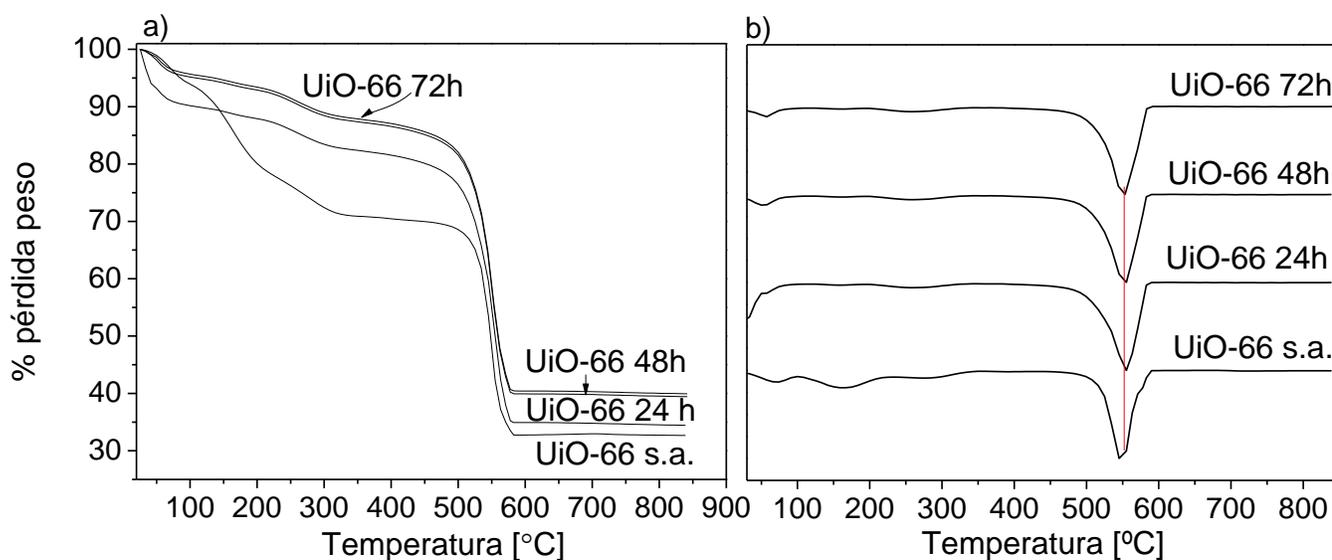


Figura 5.1. Análisis termogravimétricos de UiO-66 sin activar (s.a.) y tras una activación de 24 h, de 48 h y de 72 h.

Tabla 5.1. Porcentajes en peso de las pérdidas observadas en la Figura 5.1.

Material	Pérdida en peso [%]		
	< 200 °C	200-350 °C	> 350 °C
UiO-66 sin activar	22,2	7,6	37,6
UiO-66 24 h a reflujo	13,0	5,5	46,6
UiO-66 48 h a reflujo	7,1	3,8	49,3
UiO-66 72 h a reflujo	6,5	3,7	49,4

El UiO-66 sin activar tiene un contenido en disolventes de aproximadamente el 30 % en peso si tenemos en cuenta tanto el superficial, entre partículas, como el que se encuentra dentro de los poros. El proceso de activación es muy importante, ya que los poros no están accesibles si el disolvente del interior de los poros no se ha eliminado. Se puede observar también que el

contenido de DMF de dentro de los poros se reduce desde un 7,6 % en el material sin activar hasta un 5,5 % en el UiO-66 activado durante 24 h a reflujo con metanol y hasta 3,8 % si el tiempo de la activación se aumenta a 48 h. Sin embargo, la activación no mejora sustancialmente al seguir aumentando este tiempo hasta las 72 h, por lo que se concluyó que el mejor tiempo de activación era el de 48 h. A partir de este punto, cada vez que se hable de UiO-66 activado se hará referencia al tratado durante 48 h. El rendimiento de la síntesis se calcula en función del residuo a altas temperaturas, ZrO_2 , y considerando que la estructura final del UiO-66 responde a la fórmula $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$. Así, teniendo en cuenta que se obtienen unos 65 mg de sólido en la síntesis (0,043 mmol) el rendimiento obtenido es del 74%.

Para caracterizar el material se llevó a cabo difracción de rayos X. En la Figura 5.2 se muestran el difractograma del simulado con el programa Diamond 3.2i y el obtenido con el material activado. La concordancia es total y están presentes todos los picos característicos del material UiO-66.

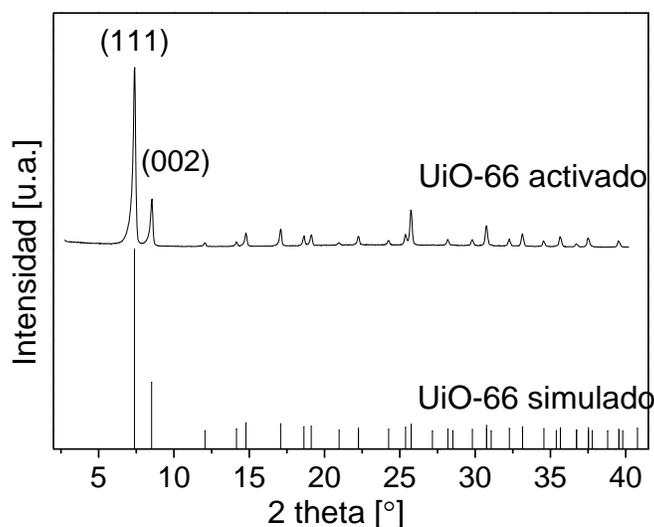


Figura 5.2. Difractograma del UiO-66 simulado mediante Diamond 3.2i a partir de los datos de la bibliografía^[81] y difractograma del UiO-66 activado durante 48 h en metanol.

La morfología y el tamaño de las partículas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y se obtuvieron imágenes como las de la Figura 5.3.

De acuerdo con lo encontrado en bibliografía,^[163, 164] se observa un crecimiento de las partículas con forma cúbica y algunos agregados de mayor tamaño formados probablemente durante el secado de la muestra en la estufa.

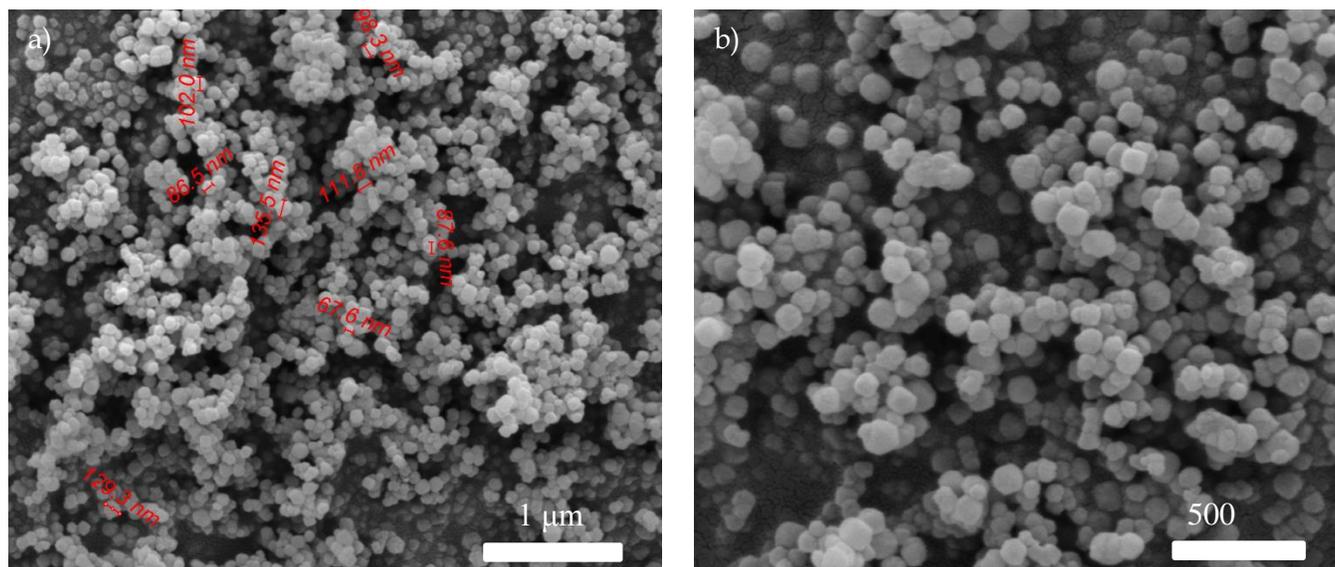


Figura 5.3. Imágenes de SEM de UiO-66 activado durante 48 h en metanol a) magnificación de 60000x y b) magnificación de 120000x.

A partir de imágenes como estas se hizo un estudio del tamaño de partícula acumulado, obteniéndose la representación de la Figura 5.4.

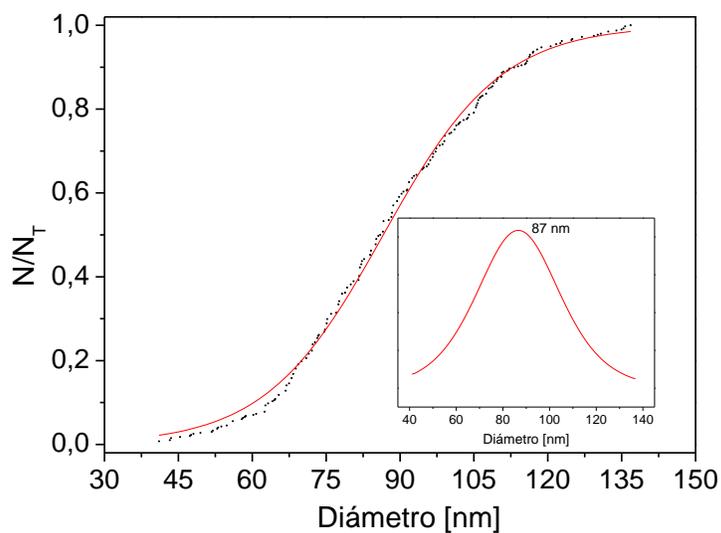


Figura 5.4. Representación del tamaño de partícula acumulado (N/N_T) frente al tamaño de partícula medido en 200 partículas de imágenes de SEM.

La representación de la Figura 5.4 se puede ajustar a una distribución Boltzmann cuya derivada da el valor más probable del tamaño medio de partícula, que en este caso es de 87 nm, un tamaño adecuado para su uso en membranas mixtas para separación de gases.

Para caracterizar la coordinación y los grupos funcionales presentes en UiO-66 se llevó a cabo espectroscopia FTIR, obteniéndose el espectro de la Figura A.1. Este espectro está de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía.^[79] La banda ancha con números de entre 3170 y 3600 cm^{-1} se corresponde con moléculas de agua adsorbidas en la superficie del MOF y el pico más estrecho en torno a 3650 cm^{-1} se debe a grupos -OH aislados en la superficie externa del mismo y a posibles grupos -OH procedentes del metanol o agua. En torno a 3100 cm^{-1} se observa un hombro en el pico ancho que se debería a los enlaces C-H de los anillos aromáticos y justo por debajo, a 2920 y 2850 cm^{-1} los debidos a los enlaces C-H de los carbonos alifáticos, que podrían deberse a restos de disolvente, en este caso al grupo metilo del metanol. El hombro que aparece en torno a 1667 cm^{-1} se debe al estiramiento del enlace C=O de la DMF, por lo que se concluyó que la activación no había sido completa, de acuerdo con lo observado en la termogravimetría. Los picos entre 1630 y 1550 cm^{-1} se asocian al estiramiento del enlace C=O de los carboxilatos coordinados al metal. La región comprendida entre 1450 y 1580 cm^{-1} se asigna a la vibración C=C del esqueleto aromático. El pico en torno a 1400 cm^{-1} se asocia a enlaces C-O y C-OH de los distintos centros de coordinación al metal.

Por último, para caracterizar la porosidad del material se realizaron experimentos de adsorción de N_2 , tras una desgasificación a 200 °C durante 8 h, cuyos resultados se pueden observar en la Figura 5.5 y en la Tabla 5.2. UiO-66 presenta una isoterma de tipo IV, característica de materiales mesoporosos según la definición de la IUPAC. La superficie específica BET es la suma del área externa y del área interna debida a los poros del material cristalino, por lo que conforme mejora la activación (esto es, conforme se aumenta el tiempo de activación de 24 h a 48 h) se observa cómo aumenta la superficie microporosa. Es interesante comentar que para el material sin activar, la superficie específica ya es de 813 m^2/g , probablemente debido a que el pretratamiento de las muestras para estas medidas es a 230 °C durante 8 h a vacío, lo que provoca que parte de los poros se libere. Además, comparando los resultados entre el material activado durante 48 h (1335 m^2/g) y el activado durante 72 h (1385 m^2/g) las diferencias son mínimas, por lo que se confirma que el mejor tiempo de activación con metanol es el de 48 h, ya que aumentar este tiempo no conlleva mejoras sustanciales. Las

diferencias en cuanto al área superficial externa no son significativas. Sí que se observan cambios importantes en el volumen de microporo, ya que conforme aumenta el tiempo de activación este también aumenta, siendo de $0,31 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ en el material sin activar y de $0,56 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ en el material activado durante 72h. Estos resultados son similares a los encontrados en bibliografía para este MOF, aunque inferiores, ya que la superficie BET encontrada para el UiO-66 sintetizado por Abid et al. es de $1433 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen de microporo de $0,63 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$, pero esto puede deberse a que el tamaño de partícula es de 87 nm cuando en el caso de Abid et al. es de 100 nm .^[163]

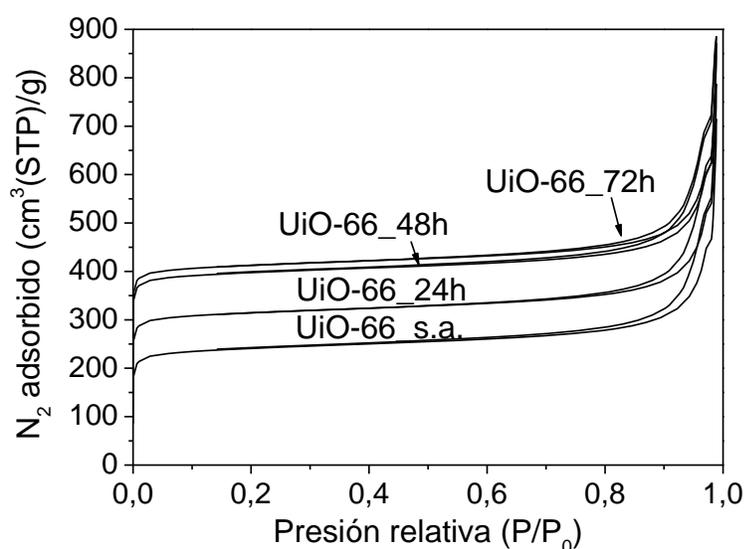


Figura 5.5. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 para UiO-66 sin activar (s.a.) y para distintos tiempos de activación.

Tabla 5.2. Resultados de adsorción de N_2 para el material recién sintetizado y los materiales activados durante distintos tiempos.

Material	Superficie BET (m^2/g)	Superficie microporosa (m^2/g)	Superficie externa (m^2/g)	Volumen de microporo ($\text{cm}^3/(\text{STP})/\text{g}$)
UiO-66 s.a.	813 ± 14	677 ± 8	136 ± 6	0,31
UiO-66 24 h act.	1059 ± 20	923 ± 12	136 ± 5	0,43
UiO-66 48 h act.	1335 ± 24	1199 ± 17	136 ± 3	0,56
UiO-66 72 h act.	1385 ± 16	1249 ± 24	136 ± 1	0,58

5.2. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS CON UiO-66 COMO ADITIVO

A lo largo de esta sección se aparecen los resultados obtenidos para diferentes membranas preparadas. En el capítulo 3.2.2 se explicó esta preparación. Cabe destacar que el nombre de las membranas que se van a utilizar a lo largo de este capítulo tiene la forma MMM_POL_UiO-66_Porcentaje, donde POL se refiere al polímero utilizado como matriz, polisulfon (PSF) o poliimida (PI) y el porcentaje al porcentaje en peso del UiO-66 en la membrana mixta.

Las membranas preparadas con este material se caracterizaron para estudiar la interacción con los dos polímeros comerciales utilizados, observando su dispersión y los cambios en las propiedades con respecto a las de los polímeros puros (PI y PSF). En la Figura 5.6a se muestra una imagen de SEM para una membrana híbrida del 4% en peso de UiO-66 en PI y en la Figura 5.6b la imagen ampliada de una de las zonas. Se observa que la distribución de las partículas es homogénea sin aparente aglomeración.

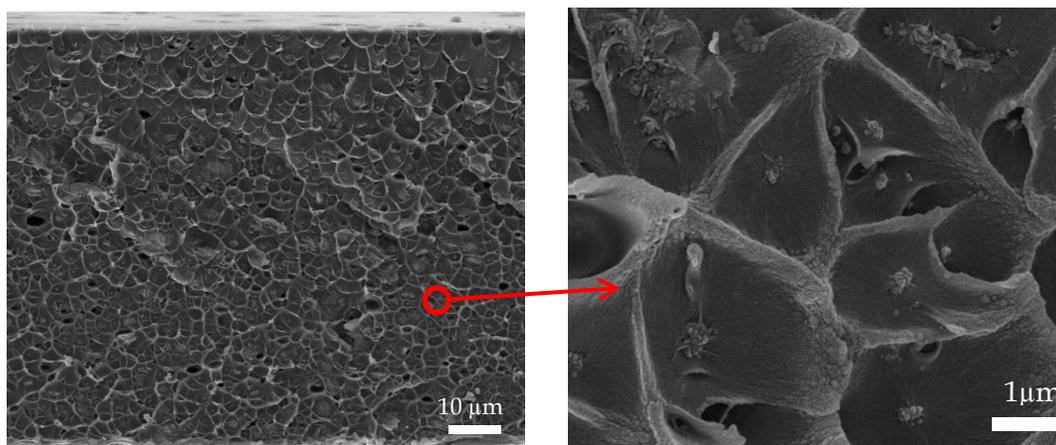


Figura 5.6. Imagen de SEM de a) una membrana híbrida de PI y UiO-66 al 4% en peso y b) imagen ampliada.

El análisis termogravimétrico se utilizó para calcular la carga de la membrana y estudiar la interacción entre el polímero correspondiente y el MOF. En la Figura 5.7 se muestran las curvas (a) y sus derivadas (b) para UiO-66, PI y una membrana mixta del 16 % en peso de UiO-66.

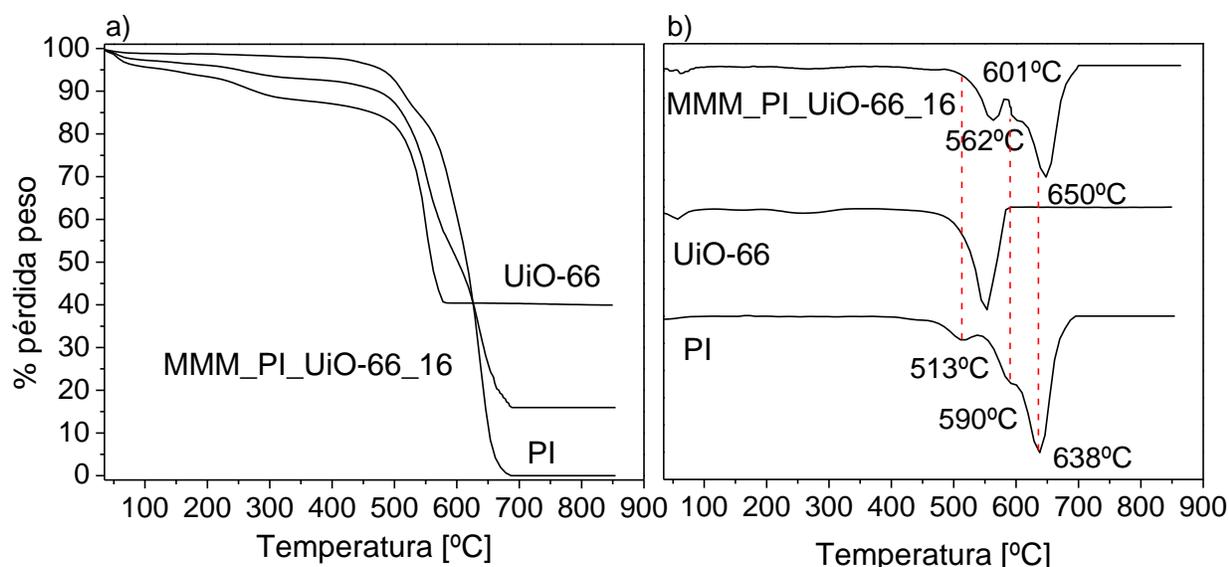


Figura 5.7. a) Termogramas de UiO-66, PI y una membrana mixta del 16 % en peso de UiO-66 y b) derivadas. Las medidas se realizaron en atmósfera de N₂ y con una rampa de temperatura de 10°C/min.

Como se observa en la Figura 5.7, en el caso del polímero PI el primer mínimo en la derivada se encuentra a 513 °C, y se atribuye, de acuerdo con la bibliografía,^[165] a una primera degradación del polímero en la que se emiten gases como H₂, CO, CO₂ y CH₄. Además, como no hay pérdidas importantes antes de esta temperatura se puede concluir que el tratamiento de secado de las membranas es efectivo y que no queda disolvente en los poros del MOF.^[156] Las descomposiciones, en torno a 590 y 638°C, se atribuyen a la completa degradación del polímero. En la membrana híbrida se observan las degradaciones típicas tanto del polímero como del MOF, esta última en menor proporción y de acuerdo con el porcentaje final de carga en la membrana. Las temperaturas correspondientes a los valores mínimos de las derivadas varían un poco en la membrana mixta y aumentan hasta 562 y hasta 648 °C la primera y la segunda degradación, respectivamente, lo que muestra que la interacción entre la poliimida y el UiO-66 aumenta la estabilidad térmica de la membrana mixta y/o rigidifica la matriz polimérica.^[166]

En la Figura 5.8 se muestran las curvas de PSF, UiO-66 y una membrana mixta del 24 % en peso de UiO-66 en PSF. Como ya se ha comentado en la sección 4.4, las temperaturas típicas de degradación máxima de la PSF aparecen a 510 °C (debida a la emisión de gases procedentes del polímero) y en torno a 640 °C (debida a la degradación del polímero propiamente dicha), tal y como se puede observar en los mínimos de la curva derivada. Observando las derivadas se observa fácilmente un aumento de estabilidad térmica como el encontrado para las membranas

de PI, así, a pesar de que los intervalos de temperaturas de degradación sean similares, se observa que las temperaturas de degradación máxima del polímero varían desde 510 °C y ~640 °C en la membrana de polisulfona hasta 527 °C (3,3 %) y 661 °C en la membrana del 24% en peso de UiO-66.

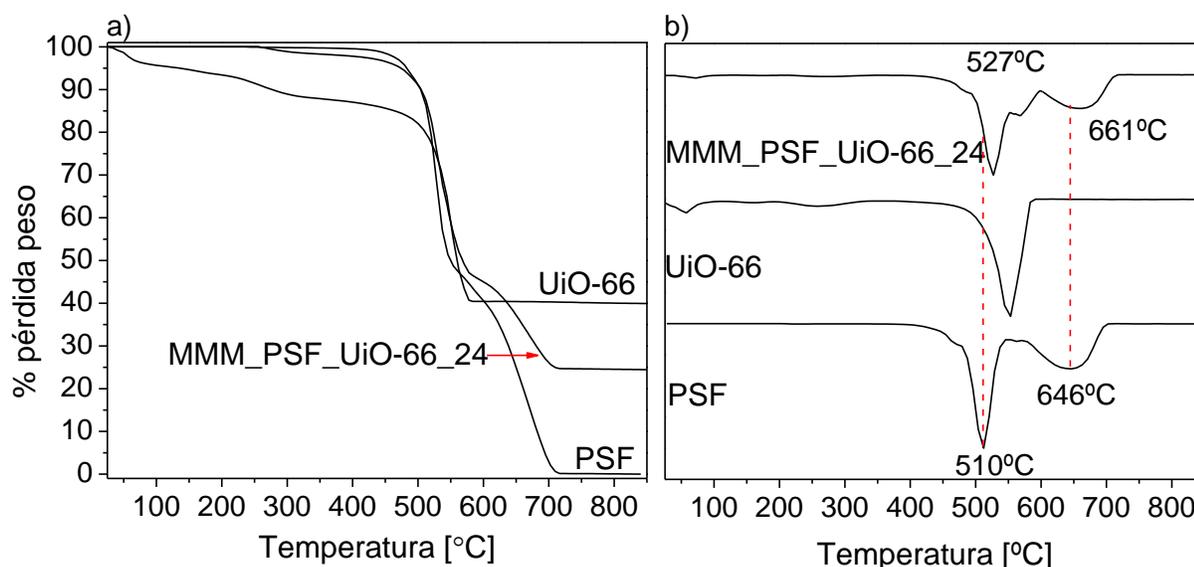


Figura 5.8. a) Termogramas de UiO-66, PSF y una membrana del 24% en peso de UiO-66 y b) derivadas. Las medidas se realizaron en atmósfera de N₂ y con una rampa de temperatura de 10C/min.

El porcentaje presente en la membrana mixta se calcula en función del material residual a altas temperaturas, que es ZrO₂. En la Tabla 5.3 se presentan los resultados de carga obtenida mediante análisis termogravimétrico en comparación con la carga nominal para membranas del 4, 16 y 32 % en peso de UiO-66 de ambos polímeros PI y PSF. Cada uno de los resultados se ha calculado como el valor medio obtenido para 3 MMMs. Como se puede observar, conforme aumenta la carga de la membrana hay una mayor diferencia entre la carga nominal y la determinada mediante TGA, debido a que conforme se aumenta la carga la dispersión del UiO-66 en el polímero es peor, aunque de cualquier modo están dentro del error experimental.

Tabla 5.3. Comparación entre el porcentaje en peso de las membranas calculado mediante TGA y el nominal.

Carga nominal (% en peso)	Carga determinada mediante TGA (% en peso)	
	PSF	PI
4 % de UIO-66	4,1 ± 0,5	4,0 ± 0,4
16 % de UIO-66	16,3 ± 1,0	16,2 ± 0,6
32 % de UIO-66	31,5 ± 1,3	32,3 ± 1,1

En la Figura 5.9 se muestra la variación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los diferentes polímeros en función de la carga de UiO-66, calculadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En ambos polímeros se observa un aumento en la temperatura de transición vítrea conforme aumenta el porcentaje de UiO-66 presente, esto se debe a un proceso de rigidificación del polímero al estar en contacto con el MOF, y sugiere también cierta interacción MOF-polímero, como se discute abajo.

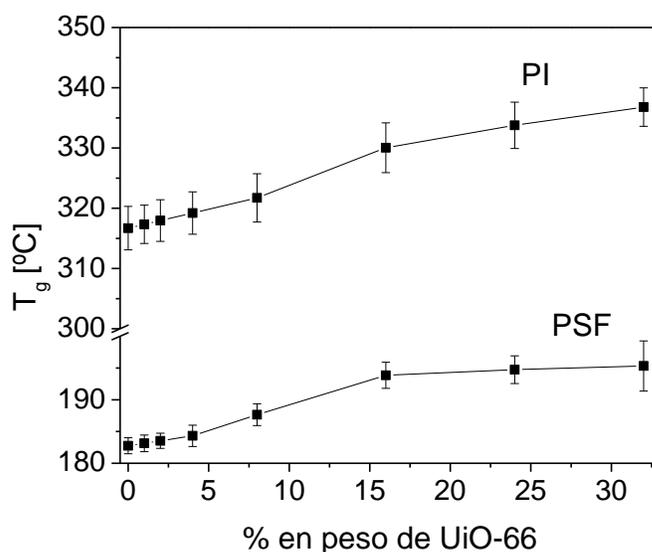


Figura 5.9. Variación de la T_g en función del porcentaje en peso de UiO-66 para membranas de PSF y de PI. Cada resultado es el valor medio del obtenido para 3 membranas.

Este aumento de T_g va de 182,8 °C de la PSF pura hasta 195,3 °C para la membrana MMM_PSF_UiO-66_32 y de 316,7 °C en el caso de la PI pura a 336,8 °C en el caso de la membrana MMM_PI_UiO-66_32. Esta rigidificación puede deberse a la formación de enlaces de hidrógeno o incluso fuerzas de Van der Waals presentes entre los grupos funcionales del UiO-66 y los de los polímeros correspondientes, lo que restringe el movimiento de las cadenas poliméricas. Comportamientos similares se han observado para estos polímeros con otros materiales de relleno.^[167] Al introducir MOFs en matrices poliméricas se han observado diferentes comportamientos en cuanto a la variación de la temperatura de transición vítrea de los polímeros. Por ejemplo, en el caso de membranas de HKUST-1 dispersado en el polímero denominado P84 (otra poliimida), la tendencia de la variación de T_g depende de la carga, así, disminuye desde 345 hasta 329 °C al aumentar el porcentaje desde el 0 hasta el 20 % en peso de MOF, pero al incrementar la carga hasta el 40 % en peso de HKUST-1 aumenta hasta 338 °C.^[168]

Sin embargo, en el caso de las membranas de NH₂-MIL-53 en la copoliimida 6FDA-ODA se observa un aumento en la T_g con la carga de MOF, aunque en menor medida.^[169] Si comparamos estos resultados con los obtenidos en el capítulo 4, para una membrana del 8 % en peso de material extruído en PSF se alcanzaba una T_g de 195°C, por lo que en el caso del UiO-66 el aumento es mucho menor, ya que para una membrana del 8% en peso de UiO-66 apenas se alcanza una T_g de 190°C. Esto puede deberse a que la interacción sea mejor cuando el material se pone en contacto con el polímero durante la extrusión en fundido, o porque en el caso del UiO-66 la rigidificación de la matriz sea menor.

La Figura A.2a (en el Capítulo 10 de Anexos) muestra el espectro FTIR de UiO-66, de una membrana de PSF pura, de una membrana mixta del 4% en peso de UiO-66 y de otra mixta del 32% en peso de UiO-66. El espectro del UiO-66 se ha comentado anteriormente. El de la membrana de PSF presenta un pico ancho cerca de 3600 cm⁻¹ asociado a grupos OH que puedan ser superficiales y, justo por encima de 3000 cm⁻¹ un pico asociado al estiramiento del enlace C-H de los anillos aromáticos. Entre 3000 y 2800 cm⁻¹ aparecen varios picos que se asignan al estiramiento C-H, en este caso de carbonos alifáticos (sp³). Aparecen picos entre 1200 y 1300 cm⁻¹ referentes al estiramiento S=O, Ar-SO₂-Ar y al Ar-O-Ar (donde Ar corresponde a carbono aromático). Entre 1100 y 1000 cm⁻¹ aparecen picos que se corresponde con el estiramiento C-C y por debajo aparecen varios picos asignados al enlace C-H.^[170]

En el caso de la membrana mixta del 4 % en peso de UiO-66 se observan únicamente los picos de PSF (ya que se necesitan cargas elevadas de material de relleno para poder observarse con esta técnica) mientras que en el caso de la membrana mixta del 32 % en peso de UiO-66 se observan principalmente los picos de PSF y en menor medida los de UiO-66. En este caso, la banda ancha con valores de entre 3170 y 3600 cm⁻¹ se corresponde con moléculas de agua adsorbidas en la superficie del MOF y el pico más estrecho en torno a 3650 cm⁻¹ se debe a grupos -OH aislados en la superficie externa del mismo y a posibles grupos -OH procedentes del metanol o agua. En torno a 3100 cm⁻¹ se observa un hombro en el pico ancho que se debería a los enlaces C-H de los anillos aromáticos y justo por debajo, a 2920 y 2850 cm⁻¹ los debidos a los enlaces C-H de los carbonos alifáticos, que podrían deberse a restos de disolvente, en este caso al grupo metilo del metanol. El hombro que aparece en torno a 1667 cm⁻¹ se debe al estiramiento del enlace C=O de la DMF, por lo que se concluyó que la activación no había sido completa, de acuerdo con lo observado en la termogravimetría. Los picos entre 1630 y 1550 cm⁻¹

se asocian al estiramiento del enlace C=O de los carboxilatos coordinados al metal. La región comprendida entre 1450 y 1580 cm^{-1} se asigna a la vibración C=C del esqueleto aromático. El pico en torno a 1400 cm^{-1} se asocia a enlaces C-O y C-OH de los distintos centros de coordinación al metal. En este caso no se observan desplazamientos de los picos como se ha observado en otros casos,^[171] lo que estaría de acuerdo con lo observado en una menor variación de la Tg al compararla por ejemplo con el material extruido del capítulo 4.

La Figura A.2b, del mismo capítulo, muestra el espectro FTIR de UiO-66, de una membrana de PI pura, de una membrana mixta del 8% en peso de UiO-66 y de otra mixta del 32% en peso de UiO-66. En el espectro de PI se observan picos justo por encima de 3000 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace C-H presente en los anillos aromáticos. Los picos que aparecen por debajo de 3000 cm^{-1} se deben al estiramiento de los enlaces C-H alifáticos. Entre 1800 y 1670 cm^{-1} aparecen picos debidos al estiramiento de los enlaces C=O de los grupos imida y benzofenona.^[172] En este caso para una MMM del 8 % en peso de UiO-66 se empiezan a observar los picos característicos del UiO-66, pero los picos predominantes son los de la PI. En el caso de la membrana del 32 % en peso de UiO-66 se observan mucho más claramente los picos del material de relleno. Tampoco se observan desplazamientos de los picos como en el caso de la PSF.

Mediante difracción de rayos X se estudió la interacción entre el polímero correspondiente y el MOF UiO-66. La ley de Bragg permite calcular los espaciados correspondientes a las distancias entre las cadenas de polímero. En la Figura 5.10a para la membrana de PSF pura se obtiene un valor de 0,52 nm (2θ es 17,3°), coincidiendo con lo especificado en la bibliografía.^[156] Sin embargo, este valor disminuye ligeramente con la adición de UiO-66 y que, con una MMM del 8 % en peso de UiO-66 es de 0,49 nm (2θ de 17,8°). Este comportamiento también se ha observado para otras membranas mixtas y se justifica por la rigidificación de las cadenas poliméricas debida a la interacción con el material de relleno y está de acuerdo con el aumento de la Tg de 5 °C observado en la Figura 5.9.^[171] Además, en la membrana mixta se mantienen los principales picos presentes en UiO-66, pero también se ha producido un desplazamiento hacia ángulos más altos. El primer pico, que se corresponde con la dirección cristalográfica (111) en el material puro, aparece a un ángulo 2θ de 7,4°, mientras que en la membrana mixta este valor es de 7,8°. La misma tendencia se aprecia en el resto de picos presentes. Estas diferencias sugieren de nuevo algún tipo de deformación en la red cristalina del

UiO-66 debida a la interacción con el polímero. Las intensidades relativas de este pico (111) y el siguiente (002), que dan información acerca de la orientación del MOF, prácticamente se mantienen en la membrana mixta, lo que implica que no hay orientación al dispersar el MOF en el polímero.^[168] Sin embargo, en la membrana mixta de PI (Figura 5.10b) no se observa el desplazamiento de los picos (111) y (002) del UiO-66; el pico característico de PI se desplaza a ángulos más bajos pasando la distancia entre sus cadenas de 0,62 nm (2 θ de 14,3°) a 0,69 nm (2 θ de 12,9°), al igual que lo encontrado en la bibliografía.^[156] Esto puede deberse a que la introducción de la carga de MOF aumenta la distancia entre las cadenas de polímero, aumentando a su vez el volumen libre.^[173]

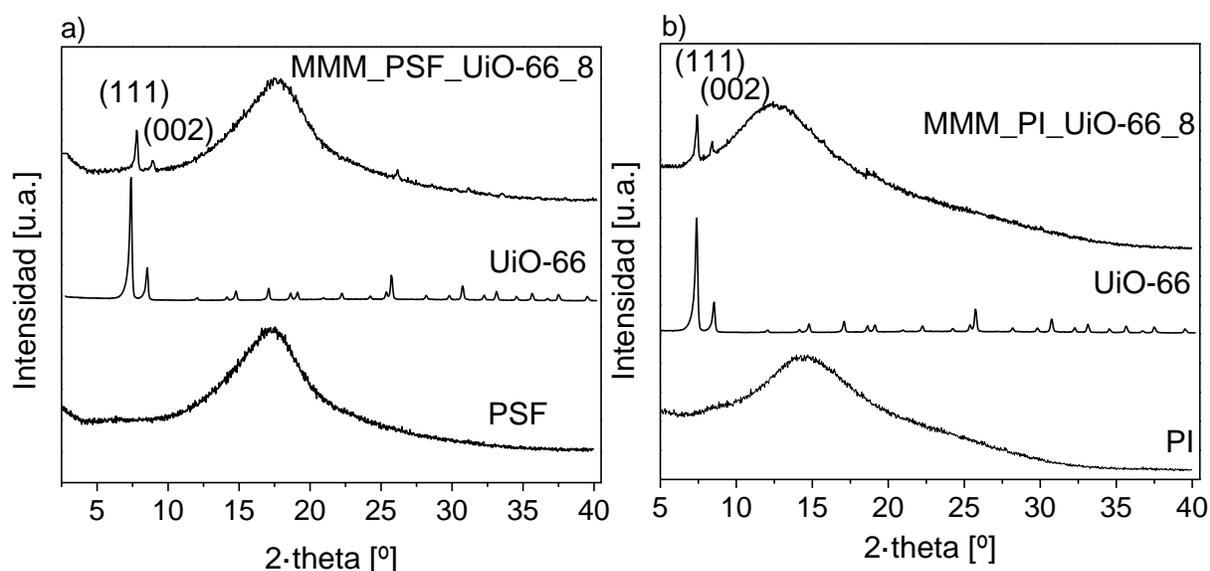


Figura 5.10. a) Difractogramas de PSF, UiO-66 y una membrana mixta del 8 % en peso de UiO-66, b) difractogramas de PI, UiO-66 y una membrana mixta del 8 % en peso de UiO-66.

5.3. RESULTADOS DE SEPARACIÓN DE GASES

Las membranas preparadas se utilizaron en la separación de las mezclas H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 . Los resultados obtenidos para cada matriz polimérica se agrupan en función de los distintos parámetros que se han estudiado: la carga de material de relleno y la temperatura de trabajo. Los resultados que se presentan son el valor medio de 3-5 membranas mixtas obtenidas en las mismas condiciones y los errores la desviación estándar de los mismos.

5.3.1. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE EN PESO DE UiO-66

En primer lugar, en la Figura 5.11 se pueden observar los resultados de las membranas híbridas que utilizan PSF para la separación H_2/CH_4 obtenidos a $35\text{ }^\circ\text{C}$.

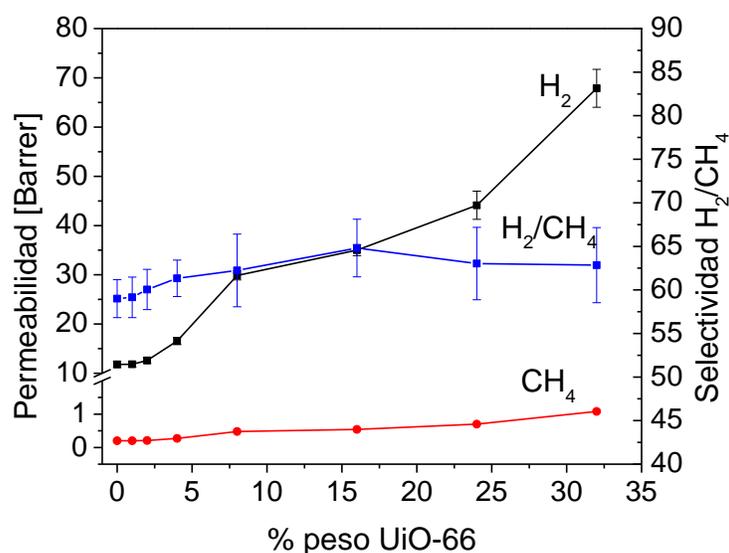


Figura 5.11. Separación H_2/CH_4 para membranas de PSF en función del porcentaje en peso de UiO-66.

Como se observa en la Figura 5.11, conforme se aumenta la cantidad de UiO-66 aumenta la permeabilidad con respecto a ambos gases, esto puede ser debido bien a la permeabilidad intrínseca del MOF, cuyo tamaño de poro es de unos $5\text{-}6\text{ \AA}$, mayor que los diámetros cinéticos de H_2 (2.89 \AA) y de CH_4 (3.8 \AA), por lo que el denominado efecto de tamizado molecular podría no ser tan decisivo. Sin embargo, también podría deberse a la aparición de defectos que provocan el aumento en la permeabilidad, tal y como sugerirían algunas de las caracterizaciones anteriores que preconizaban un aumento del volumen libre en la fase continua de la membrana. Este mismo efecto se ha observado en membranas de HKUST-1^[174] o MOF-5^[175] dispersos en PI. Se produce un aumento en la selectividad H_2/CH_4 conforme se aumenta la cantidad de material de relleno desde 59 para una membrana de PSF pura hasta 65 para una membrana del 16 % en peso de UiO-66, probablemente debido al efecto de rigidificación del polímero. Cabe destacar que el aumento en la selectividad observado para la membrana con un 1% en peso de UiO-66 es nimio, ya que para tan poca cantidad de material de relleno los efectos son insignificantes. Para una membrana del 32 % en peso de UiO-66 el aumento en la permeabilidad de H_2 es del 475 % y en la de CH_4 del 440%. Estos aumentos en las permeabilidades son similares a los observados con otros tipos de materiales porosos.^[74, 118]

Por último, hay que comentar que para los porcentajes superiores al 16 % en peso de UiO-66 la selectividad H_2/CH_4 cae hasta 63 en el caso del 32 % en peso, probablemente debido a que es un porcentaje demasiado alto para que el polímero recubra correctamente todas las partículas de MOF, por lo que la interacción entre ambos materiales es peor que para porcentajes de material de relleno inferiores. Así, aparecen huecos en la interfase que permiten a los dos gases pasar a través de la membrana más fácilmente.

A continuación se presentan los resultados de la separación H_2/CH_4 a 35 °C para las membranas de PI en función de la carga de UiO-66.

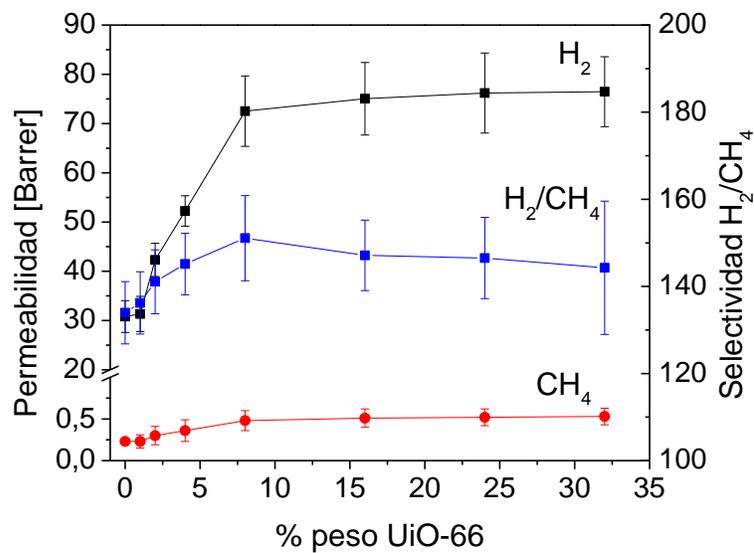


Figura 5.12. Separación H_2/CH_4 para membranas de PI en función del porcentaje en peso de UiO-66.

Para las membranas de PI se observa la misma tendencia que para las de PSF. Así, conforme aumenta la carga de UiO-66 lo hace la permeabilidad de ambos gases, debido a los mismos efectos que los comentados anteriormente: a posibles defectos aparecidos en la interfase y a la porosidad intrínseca del UiO-66. Para bajos porcentajes de MOF el aumento en la permeabilidad de H_2 es mayor, por lo que se produce también un aumento en la selectividad H_2/CH_4 desde 134 para una membrana de poliimida pura hasta 151 para una membrana del 8 % en peso de UiO-66, valor para el que se alcanza el máximo de selectividad.

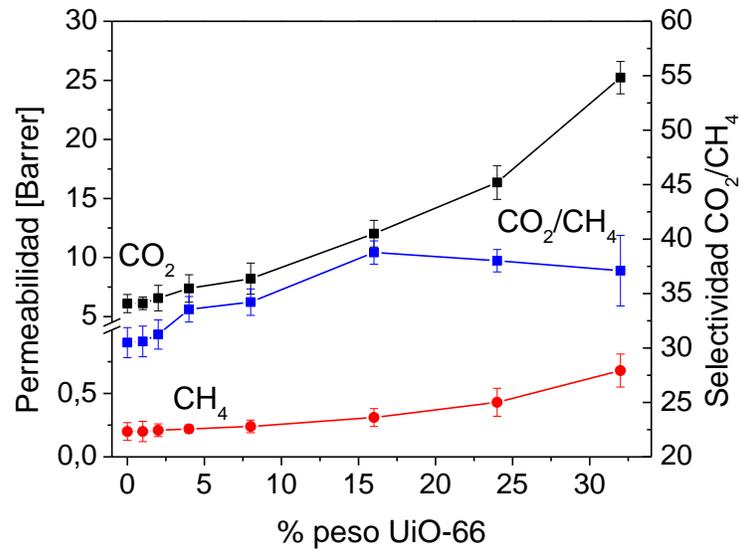


Figura 5.13. Separación CO₂/CH₄ para membranas de PSF en función del porcentaje en peso de UiO-66.

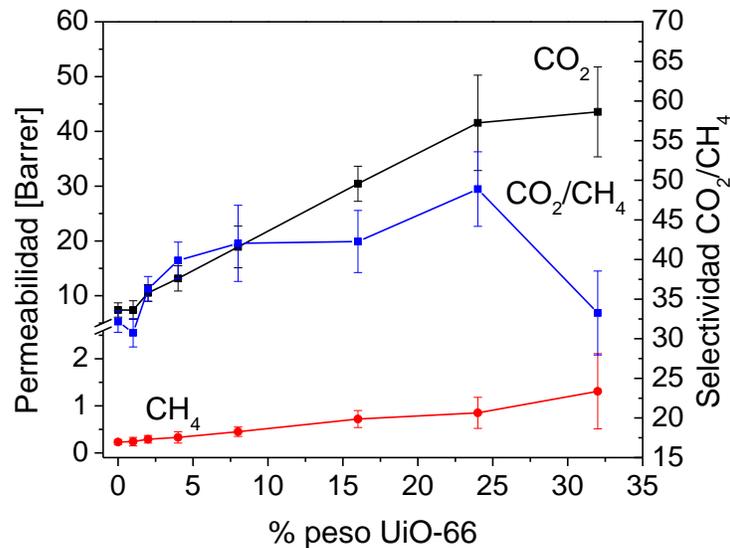


Figura 5.14. Separación de CO₂/CH₄ en función del porcentaje en peso de UiO-66.

En la Figura 5.14 se presentan los resultados de la separación CO₂/CH₄ a 35 °C para las membranas de PI. Con la cantidad de UiO-66 en la membrana aumenta la permeabilidad con respecto a ambos gases. Esto puede deberse a los mismos efectos que los comentados para las membranas de PSF: la aparición de huecos en la interfase o la permeabilidad intrínseca del MOF. Sin embargo, se puede observar cómo el aumento de la permeabilidad de las moléculas de CO₂ es mucho mayor que el de las de CH₄, debido a una adsorción preferencial de dichas moléculas como lo observado en las membranas de PSF. Esto queda reflejado en un aumento en la selectividad CO₂/CH₄ conforme lo hace la cantidad de material desde 32 para el polímero puro hasta 49 para una membrana del 24 % en peso de UiO-66. En este caso, cabe destacar que

para 1% parece haber una disminución en la permeabilidad de CO₂ e incluso en la selectividad, sin embargo esta diferencia es insignificante y se debe a posibles errores experimentales. Por último, se observa de nuevo que para un porcentaje del 32 % en peso de UiO-66 la selectividad CO₂/CH₄ cae hasta 33.

5.3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE TRABAJO

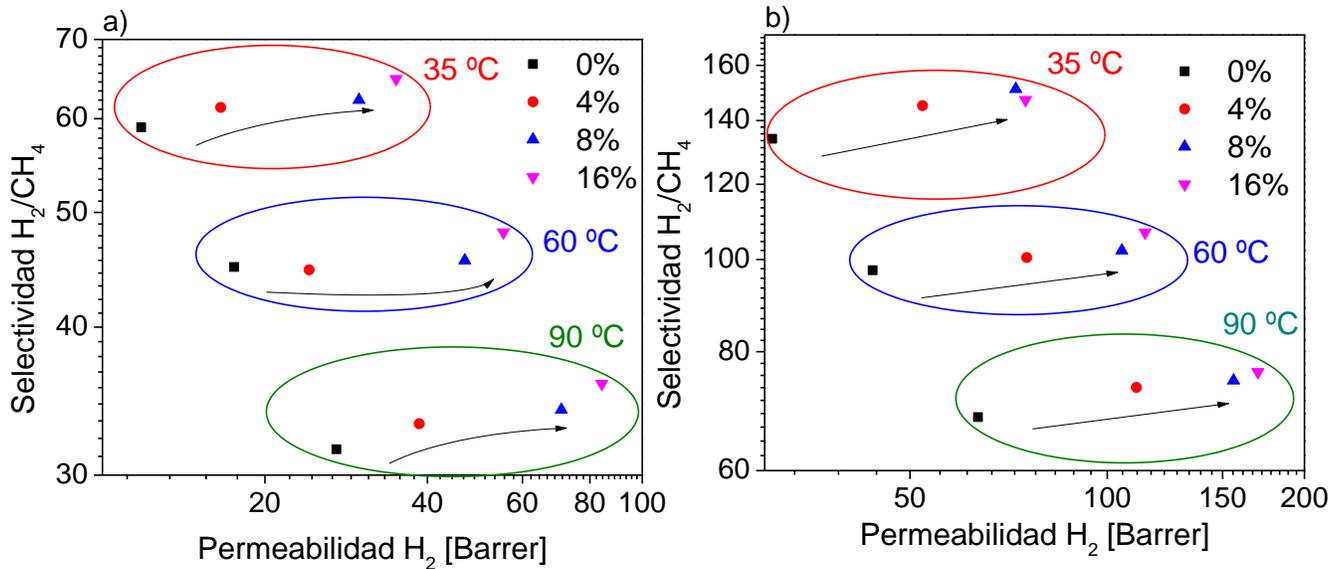


Figura 5.15. Selectividad para la mezcla H₂/CH₄ frente a la permeabilidad de H₂ a 35, 60 y 90 °C, para las membranas de 0, 4, 8 y 16 % en peso de UiO-66 utilizando como matriz polimérica: a) PSF y b) PI. La flecha para cada temperatura indica aumento de carga con el % en peso que se indica en la leyenda de la Figura.

En la Figura 5.15 se muestran los resultados para la mezcla H₂/CH₄ a temperaturas de 35, 60 y 90 °C para las membranas de PSF (Figura 5.15a) y de PI (Figura 5.15b) del 0, 4, 8 y 16 % en peso de UiO-66. Nótese que cada Figura tiene una escala diferente, debido a que las propiedades de cada polímero en cuanto a permeabilidad y selectividad son diferentes. Como se puede observar, con la temperatura aumentan las distintas permeabilidades y disminuye la selectividad, este comportamiento es muy común en membranas mixtas.^[156] En cuanto a las membranas de PSF, para las que el valor máximo de selectividad se conseguía para un 16 % en peso de UiO-66, la permeabilidad de H₂ aumenta desde 35 Barrer a 35 °C hasta 84 Barrer a 90 °C, esto es un aumento del 141%. En el caso del CH₄ este aumento se corresponde con un 335 %, mientras que, en consecuencia, la selectividad disminuye de 65 a 35 °C hasta 36 a 90 °C. Estos valores están de acuerdo con lo observado en otras membranas mixtas sometidas a diferentes temperaturas^[156] y puede deberse tanto a un efecto de difusión activada con la temperatura

(propio del transporte a través de microporos), por el que al aumentar la temperatura las moléculas tienen mayores energías cinéticas o al aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas, como a los huecos presentes en la interfase MOF-polímero.^[176]

Por otro lado, observando el valor máximo de selectividad para las membranas de PI, el del 8 % en peso de UiO-66, la permeabilidad de H₂ aumenta desde 73 Barrer a 35 °C hasta 156 Barrer a 90 °C, es decir, un aumento del 115 %. En el caso del CH₄ este incremento en la permeabilidad es del 335 %, lo que hace que la selectividad correspondiente disminuya en un 51 %, desde 151 a 35 °C hasta 75 a 90 °C.

Es interesante recordar que la permeabilidad de un gas a través de una membrana se debe al producto entre la difusión y la solubilidad. El hecho de aumentar la temperatura favorece el flujo del gas debido a que el movimiento y la flexibilidad de las cadenas poliméricas también aumentan. Sin embargo, la solubilidad del gas en el polímero disminuye con la temperatura, por lo que, si al aumentar la temperatura aumenta la permeabilidad, se puede concluir que este movimiento viene dominado por la difusión y no por la solubilidad, por lo que hablaremos de un proceso de difusión activada, propio del transporte a través de microporos. Esto sugiere que los gases atraviesan las partículas microporosas de MOF y que el transporte a través de posibles defectos en la membrana podría no ser determinante. No obstante, junto con este argumento, hay que tener en cuenta que la membrana sin carga presenta un comportamiento similar.

El mismo estudio se realizó para la mezcla de CO₂/CH₄. En la Figura 5.16 se representan los resultados para la mezcla CO₂/CH₄ a 35, 60 y 90 °C para las membranas de PSF (Figura 5.18a) y de PI (Figura 5.18b) del 0, 4, 16 y 24 % en peso de UiO-66. Como se puede observar, al aumentar la temperatura aumentan las distintas permeabilidades. En cuanto a las membranas de PSF, el valor óptimo de selectividad se obtiene para un 16 % en peso de UiO-66. En este caso, al aumentar la temperatura de trabajo la permeabilidad de CO₂ aumenta desde 12 Barrer a 35 °C hasta 25 Barrer a 90 °C (un 106%), mientras que en el caso de la permeabilidad de CH₄ y de la selectividad CO₂/CH₄ se produce un aumento del 426 % y una reducción del 61 %, respectivamente.

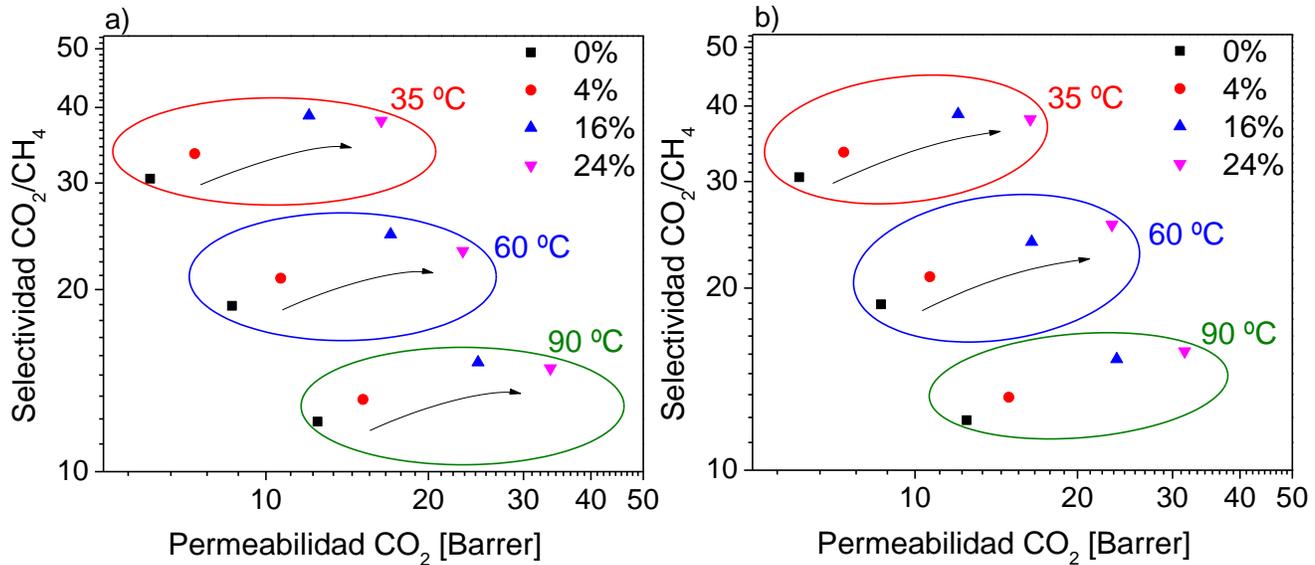


Figura 5.16. Selectividad para la mezcla CO₂/CH₄ frente a la permeabilidad de CO₂ a 35, 60 y 90 °C, para las membranas de 0, 4, 16 y 24 % en peso de UiO-66 utilizando como matriz a) PSF y b) PI. La flecha para cada temperatura indica aumento de carga con el % en peso que se indica en la leyenda de la Figura.

Por otro lado, en el caso de las membranas de PI, para las que el valor óptimo de selectividad se obtiene con un 24 % en peso de UiO-66, la permeabilidad de CO₂ aumenta desde 42 Barrer a 35 °C hasta 93 Barrer a 90 °C, es decir, un aumento del 125 % en la permeabilidad. En el caso del CH₄ este incremento en la permeabilidad es del 350 %, mientras que la selectividad se ve reducida en un 50%.

En general, y como se ha observado en ambas mezclas, el aumento en la temperatura y en la permeabilidad tiene un efecto negativo en la selectividad debido a que al mejorar la movilidad del polímero se aumenta el volumen libre, por lo que el transporte de ambos gases se ve mejorado. De hecho, el del metano se ve mejorado en mayor proporción, lo que explica que la selectividad disminuya.

La variación de la permeabilidad con la temperatura sigue un comportamiento de tipo Arrhenius, por lo que se procedió a calcular la energía de activación aparente de la permeabilidad con la siguiente ecuación:

$$P = P_0 e^{-\frac{E_p}{RT}}$$

Ecuación 5.4.

En esta ecuación P (Barrer) es la permeabilidad medida a cada temperatura, P_0 es el factor preexponencial (con las mismas unidades que la permeabilidad, Barrer), E_p es la energía de activación aparente a calcular y R es la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$). En la Tabla 5.4 se muestran las energías de activación aparentes de los distintos gases en función de la cantidad de material de relleno. Comparando los valores de H_2 , CO_2 y de CH_4 se puede observar que el gas con mayor permeabilidad se corresponde con el de menor E_p , de acuerdo con lo encontrado en bibliografía,^[177] esto se debe a que los gases que tienen mayor movilidad a través del polímero no requieren de tanta energía para aumentar esta movilidad como los otros.

Se puede observar que las energías de activación de permeación son mayores en el caso de metano. Esto puede deberse a que la difusión en las membranas depende del tamaño del gas y de la forma y estructura química de la membrana. Por ello, las moléculas más grandes necesitan mayores huecos entre las cadenas poliméricas, para poder moverse por difusión.^[176] Las membranas de matriz mixta tienen una E_p ligeramente mayor que el polímero puro, esto puede deberse a un proceso de rigidificación del polímero en contacto con el material de relleno, lo que confirma lo observado mediante las técnicas de caracterización comentadas anteriormente, pero también, y como se ha comentado más arriba, al transporte a través de los microporos del MOF. En todos los casos, el aumento de la E_p conforme se aumenta la cantidad de MOF no es muy grande, lo que sugeriría a la vez rigidificación del polímero y generación de volumen libre con respecto a los polímeros puros.

Tabla 5.4. Energías de activación aparentes.

% peso UiO / Polímero	Mezcla H ₂ /CH ₄		Mezcla CO ₂ /CH ₄	
	E _p H ₂ (kJ/mol ·K)	E _p CH ₄ (kJ/mol ·K)	E _p CO ₂ (kJ/mol ·K)	E _p CH ₄ (kJ/mol ·K)
0% / PSF	14,1	24,7	12,1	27,7
1% / PSF	14,1	24,6	12,1	27,7
2% / PSF	14,2	24,7	12,1	27,8
4% / PSF	14,3	24,7	12,1	27,9
8% / PSF	14,6	24,8	12,2	28,0
16% / PSF	14,8	24,8	12,2	28,0
24% / PSF	14,9	24,9	12,2	28,1
32% / PSF	15,3	25,2	12,2	28,4
0% / PI	12,2	23,6	12,8	24,7
1% / PI	12,2	23,7	12,8	24,7
2% / PI	12,3	23,8	12,8	24,7
4% / PI	12,7	24,2	12,9	25,0
8% / PI	12,9	24,9	13,1	25,0
16% / PI	13,8	24,9	13,6	25,4
24% / PI	13,9	25,0	13,7	25,5
32% / PI	14,0	25,0	13,7	25,5

**CAPÍTULO 6.
MEMBRANAS MIXTAS DE
GO_UiO-
66/POLISULFONA Y DE
GO_UiO-66/POLIIMIDA**

6. MEMBRANAS MIXTAS DE GO_UiO-66/POLISULFONA Y DE GO_UiO-66/POLIIMIDA

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la separación de H₂/CH₄ y CO₂/CH₄ de las membranas mixtas preparadas con poliimida y polisulfona como matrices poliméricas y como aditivos, GO, GO+UiO-66 y los materiales híbridos seleccionados. Este capítulo, por lo tanto, se subdivide en la síntesis de los distintos materiales y posteriormente en la preparación y resultados de las membranas mixtas preparadas con cada uno de dichos materiales.

6.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO

La preparación de óxido de grafeno (GO) se ha realizado modificando el Método de Hummers tal y como se describe en el apartado 3.3.1. Tras el filtrado y secado, el GO se caracterizó mediante diferentes técnicas, siendo las más concluyentes la difracción de rayos y el análisis termogravimétrico. Además, también se caracterizó mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), microscopía de sonda local de fuerza atómica (AFM), adsorción/desorción de nitrógeno y microscopías de barrido (SEM) y transmisión (TEM).

Al igual que el hinchamiento de materiales laminares, GO se identifica fácilmente mediante difracción de rayos X debido a un desplazamiento del pico característico del grafito a menores valores de ángulo 2θ . Como se puede observar en la Figura 6.1, el pico característico del grafito que aparece a un ángulo 2θ de 26,5° (002) se convierte en un hombro poco definido, y aparece un nuevo pico en torno a un ángulo 2θ de 11°, lo que implica un aumento en el espacio interlaminar debido a la introducción de los grupos oxigenados entre las láminas. Este espacio interlaminar se puede calcular mediante la ley de Bragg, y aumenta de 0,34 nm en el grafito de partida a 0,82 nm en el material oxidado, lo que coincide con lo encontrado en la bibliografía.^[178]

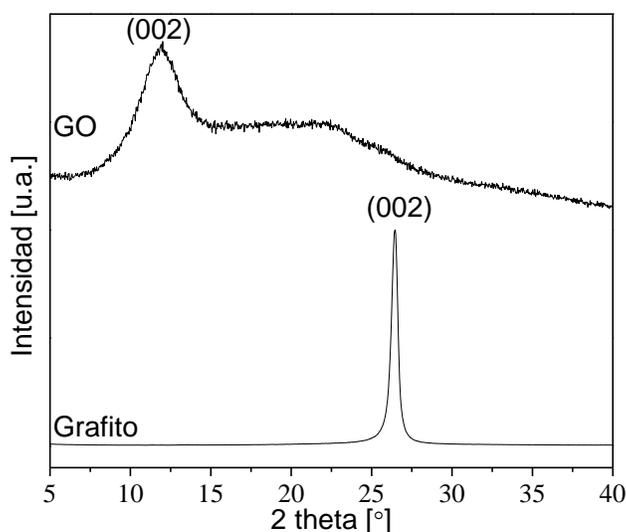


Figura 6.1. Diffractogramas del grafito de partida y del GO obtenido.

Por otro lado, se puede cuantificar el número de grupos oxigenados que hay en GO mediante termogravimetría. En este caso, y debido a las propiedades del material, el análisis se llevó a cabo con una rampa de temperatura de $1\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ en atmósfera de aire, para poder cuantificar exactamente estos grupos oxigenados, siguiendo lo recomendado en la bibliografía.^[153] En la Figura 6.2a se muestran los termogramas para el material de partida y para el oxidado en las mismas condiciones, mientras que en la Figura 6.2b se presentan las curvas derivadas de las anteriores en las que se diferencian las temperaturas de descomposición pertenecientes a diferentes grupos. Como se observa, en el caso del grafito de partida solo aparece una descomposición, correspondiente a 783°C como se puede observar en el mínimo de su derivada, y es debida a la combustión propiamente dicha del material. Sin embargo, en el caso del GO se observan varias descomposiciones. La primera, en torno a 110°C , se atribuye a moléculas de agua que puedan quedar retenidas en la estructura hidrófila del GO y que supone un 6,6 % en peso del total. Las pérdidas a 184 y 285°C , se deben a la descomposición de los grupos oxigenados introducidos en la estructura, y a que se produce la pirólisis de estos dando lugar a CO , CO_2 y vapor de agua^[153, 179], y se corresponde con un 38,6 % en peso del total del material. La última, que aparece a 562°C (si se compara con la del grafito, más de 200°C antes, lo que confirma que el GO es un material menos estable que el grafito de partida) y se debe a la combustión total del GO. Cabe destacar que en el caso del GO existe un residuo de 4,0 % en peso, lo que no ocurre en el caso del grafito de partida en el que toda la materia acaba

descomponiéndose. Este residuo podría estar relacionado con restos de reactivos (degradados a los correspondientes óxidos metálicos) usados durante el proceso de oxidación del grafito y que no se eliminaron a pesar de los procesos de lavado. Este residuo, dada su constancia, se utilizará más adelante para estimar el porcentaje de GO en las membranas mixtas.

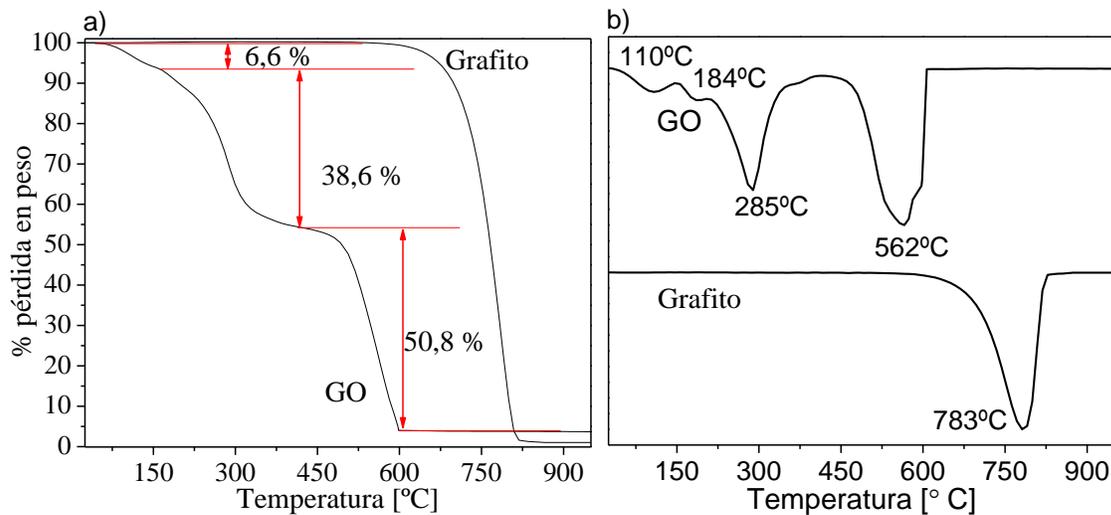


Figura 6.2. a) Curvas de pérdida de peso de grafito y de GO y, b) curvas derivadas. Rampa de temperatura de 1 °C/min en atmósfera de aire.

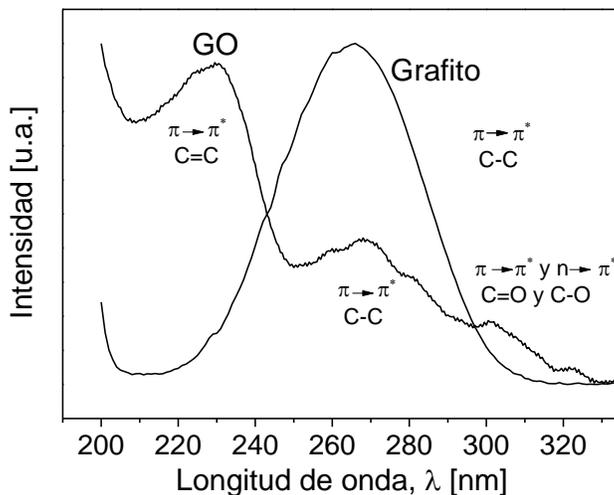


Figura 6.3. Espectros UV-Vis del grafito de partida y del GO obtenido.

En la Figura 6.3 se muestran los espectros de UV-Vis para el GO obtenido y el grafito de partida en el intervalo de 200 a 350 nm.^[180, 181] En el caso del grafito aparece un máximo de absorción en torno a 265 nm asociado a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de la estructura hexagonal del grafito. En el caso del GO aparecen varios máximos de absorción: un pico en torno a 230 nm, asociado a las interacciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=C de los anillos aromáticos, otro en la

misma región que el grafito debido a que no se han oxidado todos los átomos de carbono, y una tercera absorción en torno a los 300 nm debida a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ debida a los enlaces C-O y C=O. Estas asignaciones concuerdan con el hecho de la introducción de grupos oxigenados debida a la reacción de oxidación.

En la Figura 6.4a se muestra una imagen de SEM del grafito de partida, donde se observan partículas de distintos tamaños, más o menos agregadas. En la Figura 6.4b se muestra una imagen de SEM del GO obtenido en la que se observa que los espesores de las partículas se han reducido, lo que sugiere que la exfoliación ha tenido lugar debido a la introducción de los grupos oxigenados.

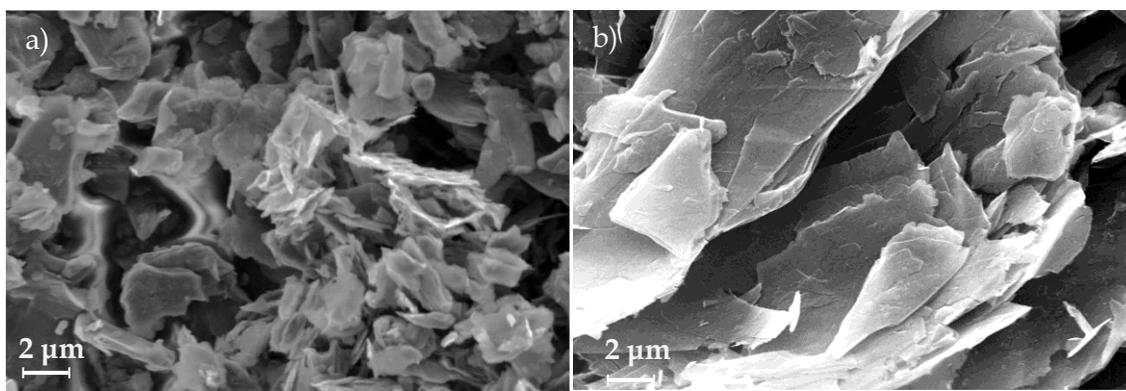


Figura 6.4. Imágenes de SEM: a) Grafito de partida y b) GO obtenido.

Además, el GO se estudió también mediante TEM y difracción de electrones (SAED). Como se observa en la Figura 6.5a, la exfoliación se ha conseguido, ya que se encuentran láminas finas. A partir de la difracción de electrones (Figura 6.5b) se puede deducir que esta exfoliación da lugar a agregados de grafeno donde las láminas o series de estas estarían rotadas las unas con respecto a las otras, ya que se observan diferentes anillos con los puntos de difracción.

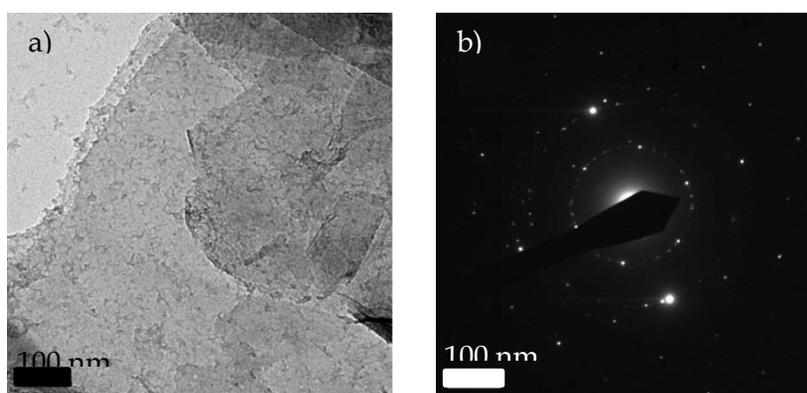


Figura 6.5. a) Imagen de TEM de GO obtenido, b) SAED de dicha partícula.

Para completar la caracterización de este material se hizo AFM. Tal y como se observa en la Figura 6.6, se encontraron láminas de espesores de menos de 15 nm. En el caso del GO se acepta que una lámina tiene un espesor de 0,7 nm,^[182] por lo que en este caso, la lámina estaría formada por aproximadamente 21 láminas, lo que, estando lejos de la exfoliación total, sí que indica que se ha conseguido algo de exfoliación, como se ha observado principalmente por TEM y SAED. Por otra parte, la difracción de rayos X reveló un espaciado de unos 0,8 nm que sugiere que, además de quedar partículas gruesas poco exfoliadas, las partículas de menor espesor podrían haberse aglomerado.

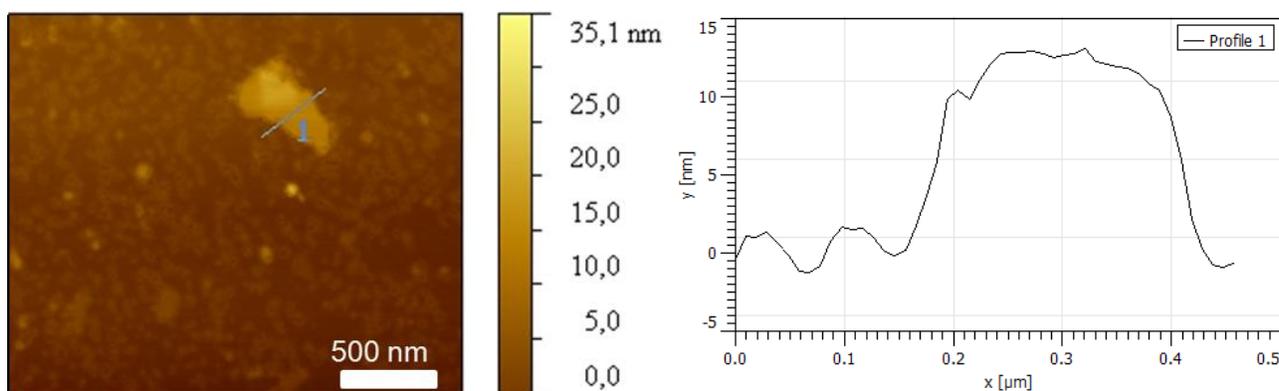


Figura 6.6. Imagen topográfica de AFM de una muestra de óxido de grafeno y su perfil.

Por último, este material se estudió por adsorción de nitrógeno habiendo desgasificado previamente las muestras a 200 °C durante 8 h, obteniéndose una superficie específica BET de 25 m²/g, valor más bajo incluso que el del material de partida, de 40 m²/g, pero que concuerda con lo encontrado en bibliografía para el óxido obtenido mediante este mismo método^[183] y que,

ya que no se trata de un material poroso, este valor de superficie específica BET es indicativo del llenado del espacio entre las láminas.^[184]

6.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES GO_UiO-66

La preparación de los materiales híbridos GO_UiO-66 se describe enT detalle en la sección 3.3.2 del capítulo experimental. Se realizó la síntesis de UiO-66 en presencia de distintas cantidades de GO y modificando el tiempo de síntesis (ver tabla 3.1), dicha información se encuentra en el nombre dado a cada muestra. Así la muestra GO(10)_UiO-66_24h está preparada con 10 mg de GO en una síntesis de 24 h. Tras el lavado y secado de los distintos materiales se procedió a su caracterización mediante difracción de rayos X en polvo (XRD), termogravimetría (TGA) y adsorción de N₂, entre otras técnicas.

En primer lugar se muestran los resultados de la difracción de rayos X, que confirman la formación de la estructura del UiO-66 en presencia de GO (Figura 6.7). Nótese que en esta Figura solo se presentan los resultados para los híbridos que utilizan 20 y 30 mg de GO y para 24 y 48 h de síntesis, esto es porque los demás materiales se descartaron para su utilización en membranas, como se observará más adelante, pero para la correcta explicación de la estructura y propiedades de los mismos se ha considerado mejor comentar esta técnica en primer lugar.

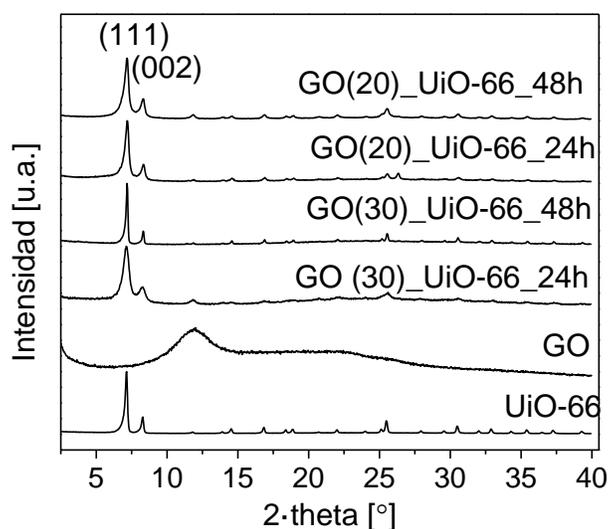


Figura 6.7. Difractogramas del GO de partida, de UiO-66 y de los híbridos GO(30)_UiO-66_24h, GO(30)_UiO-66_48h, GO(20)_UiO-66_24h y GO(20)_UiO-66_48h.

En los materiales híbridos no se observan los picos del GO, aunque esto está de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía para algunos MOFs y podría deberse a una dispersión o incluso exfoliación del GO durante la síntesis, ya que esta se hace con DMF como disolvente, el cual se ha demostrado que favorece dicha dispersión.^[90-92] Por otra parte, en la mezcla de dos materiales, uno muy cristalino y otro poco (es decir con gran diferencia en las intensidades de los correspondientes picos, es normal que el primero predomine sobre el segundo. Los distintos híbridos presentan, por lo tanto, los picos del UiO-66, principalmente. De todos los picos, los que mejor se observan son los (111) y (002), cuya relación de intensidades da información acerca de una orientación preferencial del MOF.^[168] Cuanto mayor sea la intensidad del pico (111) con respecto al (002) más favorecida estará dicha orientación. Esta relación varía desde 3,0 en UiO-66 a 3,4 cuando se añaden 30 mg de GO y la síntesis es de 24 h y hasta 4,6 cuando se añaden 30 mg de GO pero la síntesis es de 72 h. Si se añade menos cantidad de GO (20 mg) en la síntesis, esta relación entre las intensidades es algo menor, así, para la síntesis de 24 h esta relación es de 3,2 y para la de 72 h es de 3,4. Por lo tanto, esta orientación es mayor cuanto mayor es la cantidad de GO presente, ya que es el agente orientador (dada la gran relación de aspecto que tienen sus partículas), y cuanto mayor es el tiempo de síntesis, ya que aumenta el tiempo de contacto entre ambos materiales. Además, el pico (111) del UiO-66 es más ancho en los 2 materiales que contienen 20 mg de GO y en el que contiene 30 mg de GO pero la síntesis es de 24 h. Este ensanchamiento, se debe a menor tamaño de partícula, como se comprobará más adelante en el estudio mediante imágenes de SEM.

En la Figura A.3 de los anexos se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno para varios híbridos GO_UiO-66. Como se puede observar en estas figuras, los materiales preparados con 10, 20 y 30 mg de GO (Figuras A.3a, b y c, respectivamente) presentan una isoterma muy similar a la del UiO-66 puro. Estas isotermas son de tipo IV, características de materiales mesoporosos según la definición de la IUPAC, al presentar un hombro a bajos valores de presión relativa y una histéresis que comienza en valores de presión relativa de aproximadamente 0,7, debida a condensación capilar en mesoporos. El efecto del material no poroso GO, que prácticamente no da adsorción de N₂ como se ha visto en el apartado 6.1, se observa en la disminución de la superficie específica BET y en el área microporosa, así como en la condensación capilar que se produciría entre partículas producidas en la exfoliación sin descartar este fenómeno entre partículas nanométricas de UiO-66.

En las Figuras 6.8a y 6.8b, se muestran los resultados de superficie específica BET y superficie microporosa estimada con el método t-plot a partir de las isothermas de adsorción de N_2 de todos los materiales híbridos. Como se observa, al incorporar el GO en la estructura, la superficie específica BET se reduce drásticamente, y esta reducción se observa sobre todo en el área microporosa, ya que GO no tiene poros. Una reducción en la superficie específica BET también se observó en los híbridos GO_MOF-5 aunque en ese caso era en menor proporción ya que el híbrido final solo tenía un 5 % en peso de GO, ^[185] y, como se mostrará en la caracterización por termogravimetría, estos híbridos tienen mayor porcentaje de GO. Además de obtener mayores áreas BET para los materiales híbridos que tienen menor cantidad de GO, para una cantidad fija de GO añadido en la síntesis el área aumenta conforme lo hace el tiempo de síntesis, que hace aumentar la cantidad de UiO-66 cristalizado. Observando estos resultados, se descartaron los materiales híbridos que contenían 100 mg de GO en el medio de síntesis porque sus superficies específicas BET eran demasiado pequeñas y muy probablemente no tendrían tanto efecto en la permeabilidad de los gases a través de las membranas mixtas.

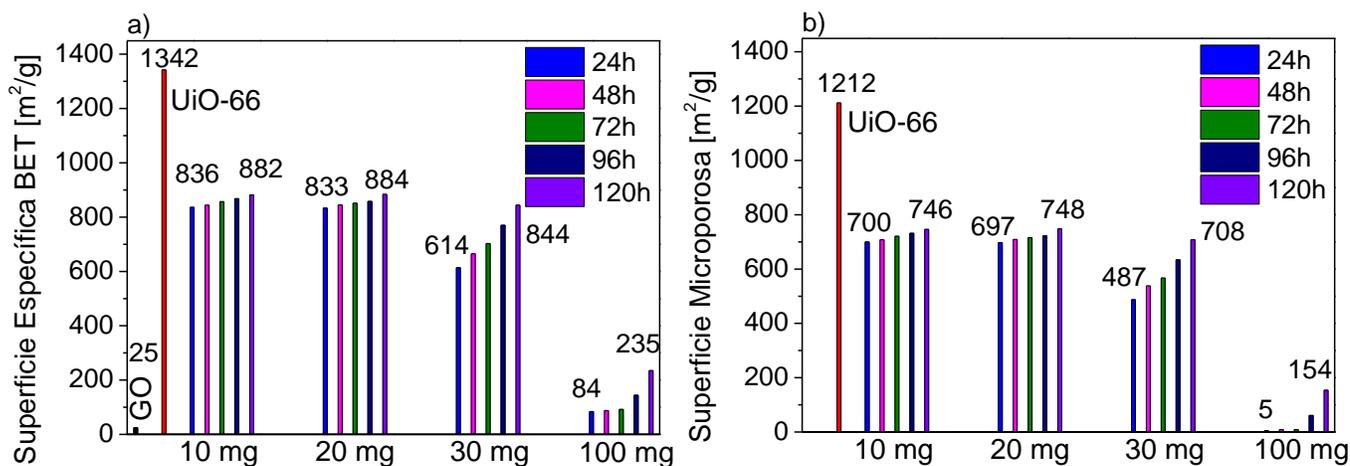


Figura 6.8. a) Superficie específica BET de UiO-66, los distintos híbridos y b) superficie microporosa de los mismos.

Posteriormente se caracterizaron estos materiales mediante SEM. En la Figura A.4 se muestran las imágenes de SEM de los materiales híbridos a) GO(10)_UiO-66_24h, b) GO(10)_UiO-66_48h, c) GO(10)_UiO-66_72h, d) GO(20)_UiO-66_24h, e) GO(20)_UiO-66_48h, f) GO(20)_UiO-66_72h, g) GO(30)_UiO-66_24h, h) GO(30)_UiO-66_48h e i) GO(30)_UiO-66_72h. En todas las imágenes pueden verse partículas como las observadas en la síntesis de UiO-66, pero en este caso el tamaño de las partículas varía en función del tiempo de síntesis y de la cantidad de GO añadido en la síntesis. También se observan láminas correspondientes al GO de

manera que las partículas de UiO-66 crecen sobre las láminas de GO. Las partículas formadas tienen la misma textura y sólo se diferencian en la proporción GO/UiO-66, ya que se observaron partículas de GO más recubiertas para las muestras que contenían menos GO y para las que se aumentó el tiempo de síntesis. También se puede observar que las partículas obtenidas con 10 mg de GO parecen más amorfas que para mayores cantidades de GO. A partir de este tipo de imágenes se realizó el estudio de los tamaños de partícula de UiO-66 mediante el estudio de la correspondiente distribución acumulativa. Se midieron para cada caso hasta 60 partículas, de modo que en la Figura 6.9 se muestran los resultados para los materiales híbridos preparados en función de la cantidad de GO añadida y para los distintos tiempos de síntesis.

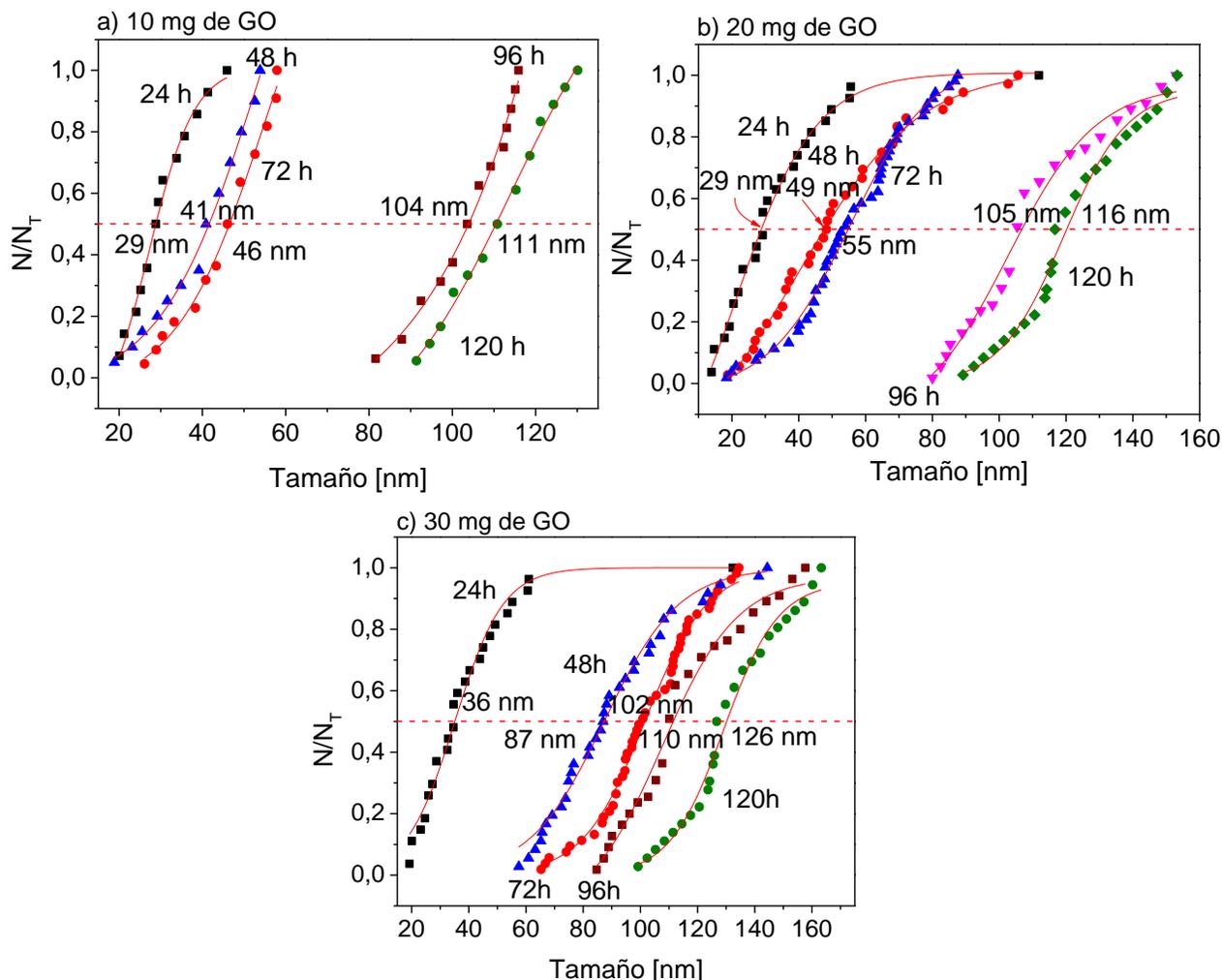


Figura 6.9. Representación acumulativa del tamaño de partícula para los híbridos a) que utilizaron 10 mg de GO, b) 20 mg de GO y c) 30 mg de GO.

A partir de estas gráficas se obtienen los tamaños medios de partícula presentados en la Figura 6.10. Se observa que el tamaño de partícula de UiO-66 se reduce considerablemente al estar presente GO, ya que si se compara las síntesis de 24 h con la del UiO-66 obtenemos tamaños entre 29 nm y 36 nm en los híbridos cuando en el material puro era de 87 nm. Esto sugiere que el GO favorece la nucleación generándose más núcleos de menor tamaño. Conforme aumenta el tiempo de síntesis para la misma cantidad de GO se observa que el tamaño de partícula aumenta. Por otro lado, se observa que conforme se aumenta la cantidad de GO presente en el medio, el tamaño de partícula del UiO-66 también aumenta ligeramente.

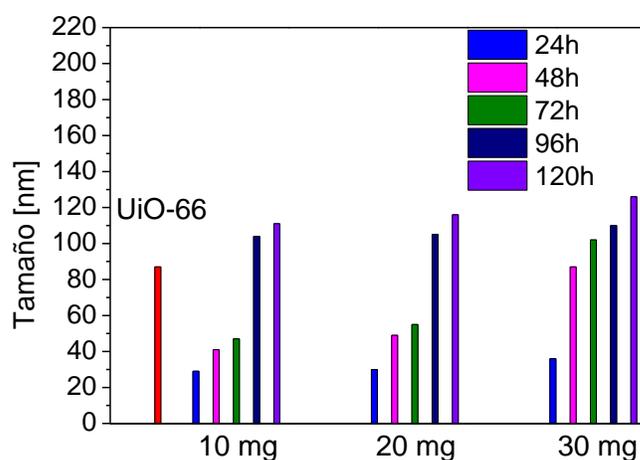


Figura 6.10. Tamaños de partícula obtenidos a partir de las imágenes de SEM para UiO-66 y los híbridos de 10, 20 y 30 mg de GO a los distintos tiempos de síntesis.

A partir de estos resultados se descartaron también los materiales que contenían 10 mg de GO en el medio de síntesis porque las partículas observadas en las imágenes de SEM parecían más amorfas. Por otro lado, también los tiempos de síntesis superiores a 72h fueron descartados, debido a que los tamaños de partícula eran superiores a 100 nm, lo que implica partículas demasiado grandes para dispersarlas de manera homogénea en una MMM. Cabe decir que la variación de los tamaños correlaciona con las anchuras de los picos de difracción de rayos X, de modo que tiempos de reacción bajos los picos observados eran más anchos.

Para cuantificar la cantidad de cada uno de los materiales en el híbrido final se realizaron análisis termogravimétricos en presencia de aire. En la Figura 6.11a se presentan las curvas de pérdida de masa de los materiales individuales, GO y UiO-66, y para los materiales híbridos preparados mediante la adición de 30 mg de GO, durante distintos tiempos de síntesis (24, 48 y 72 h). En la Figura 6.11b se muestran las correspondientes derivadas.

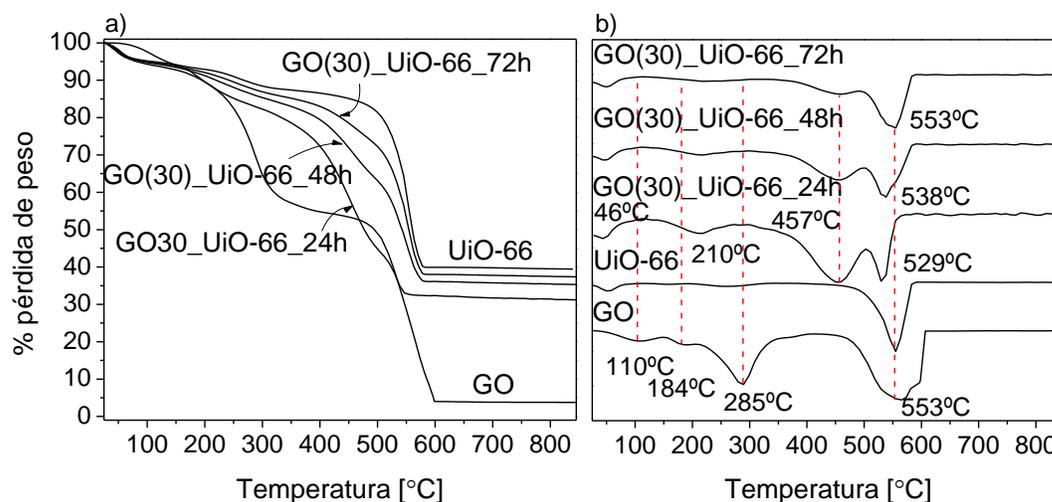


Figura 6.11. a) Curvas de pérdida de peso del GO de partida, de UiO-66 y de los materiales híbridos preparados con 30 mg de GO y con síntesis de 24, 48 y 72 h; b) derivadas de las curvas representadas en a). Las medidas se hicieron con una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de aire.

Como se puede observar en la Figura 6.11, la principal temperatura de descomposición del UiO-66 se encuentra en el mismo intervalo que la del GO, lo que dificulta la caracterización y la cuantificación de ambos materiales en el material híbrido. En el análisis del material híbrido de 24 h de síntesis, se pueden observar cuatro pérdidas de peso. La primera, en torno a 46 °C, se debe a moléculas de disolvente adsorbidas en la superficie del material; la segunda pérdida, a 210°C, se debe a la descomposición de los grupos oxigenados aportados por el GO y, si se compara con él (en el que aparecía a 285°C la pérdida mayoritaria de estos grupos) la estabilidad de este material se ha reducido en más de 70 °C. Las siguientes descomposiciones (a 457 y 529 °C) se deben a la pérdida de las estructuras tanto del MOF como del GO. Esta disminución en los rangos de temperatura confirma la interacción entre GO y el UiO-66 formado. Conforme se aumenta el tiempo de síntesis, la temperatura de descomposición aumenta hasta alcanzar de nuevo la del UiO-66, esto se debe a que al aumentar el tiempo de síntesis el material híbrido obtenido se parece más al UiO-66, además de que aumenta su tamaño de partícula dificultando la difusión del aire. Teniendo en cuenta esto y observando que el porcentaje de muestra que se descompone entre 350 y 500 °C aumenta conforme se aumenta el porcentaje de GO, se puede concluir que esta pérdida de masa se debe a la degradación de los grupos oxigenados del GO y, se adelanta con respecto a lo observado en el material puro debido al efecto catalítico del metal presente en el MOF.

En la Figura 6.12a se muestran las curvas de pérdida de peso y sus derivadas en la Figura 6.14b para los híbridos de 20 y 30 mg (no descartados) y con un tiempo de síntesis de 24 h. Para una mejor comparación se incluyen de nuevo las curvas del GO y del UiO-66 puros. En este caso se observa que cuanto menor es la cantidad de GO en el híbrido, la última temperatura de descomposición es más cercana a la del UiO-66 original.

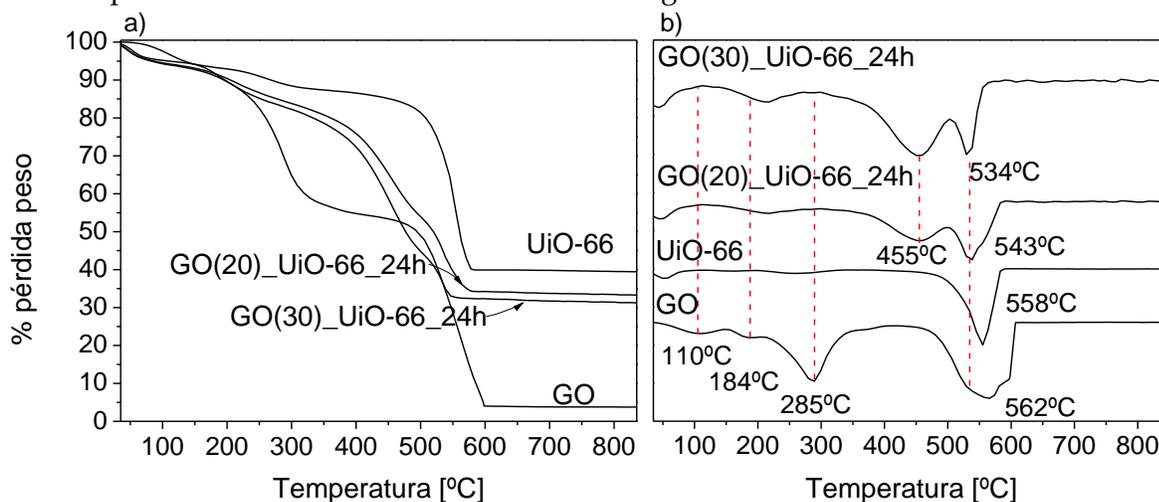


Figura 6.12. a) Curvas de pérdida de peso del GO de partida, de UiO-66 sintetizado previamente y de los híbridos de 20 y 30 mg obtenidos durante 24 h y b) sus derivadas. Las medidas se hicieron con una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de N₂.

Se procedió al cálculo de la proporción de cada material, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 6.1. Al mantener la síntesis durante el mismo tiempo, el único parámetro que modifica la proporción de GO y de UiO-66 en el híbrido final es la cantidad añadida de GO en el gel de síntesis. Este resultado cuadra con lo observado en las isotermas de adsorción de N₂, en las que para un tiempo de síntesis, la superficie específica BET disminuía conforme se aumentaba la cantidad de GO añadida. Por otro lado, para una misma cantidad de GO añadida en la síntesis, conforme se aumenta el tiempo de síntesis aumenta la proporción de UiO-66, lo que está de acuerdo con el estudio de tamaños de partícula, ya que por motivos difusionales la temperatura de descomposición del UiO-66 puede disminuir al disminuir el tamaño,^[186] y con la variación de las áreas BET. A partir del porcentaje de UiO-66 en el material híbrido y en comparación con lo obtenido en la síntesis de UiO-66 puro, se calculan los rendimientos que aparecen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Porcentajes de GO y de UiO-66 presentes en los híbridos no descartados (media entre 3 muestras preparadas en distintos experimentos realizados en las mismas condiciones).

Híbrido	% GO	% UiO-66	η (%)
GO(20)_UiO-66_24h	19,7 \pm 3,6	80,3 \pm 8,1	43
GO(20)_UiO-66_48h	12,8 \pm 1,8	87,2 \pm 5,3	48
GO(20)_UiO-66_72h	7,9 \pm 1,3	92,1 \pm 5,1	52
GO(30)_UiO-66_24h	25,2 \pm 4,0	74,8 \pm 7,5	56
GO(30)_UiO-66_48h	14,0 \pm 1,2	86,0 \pm 3,9	59
GO(30)_UiO-66_72h	8,3 \pm 1,4	91,7 \pm 9,2	63

A la vista de los rendimientos obtenidos en la síntesis, los híbridos que contienen 20 mg de GO se descartaron, ya que son menores que los obtenidos para los híbridos que de 30 mg.

En la Figura A.5 se muestran los espectros de FTIR para UiO-66, GO, y los materiales híbridos GO(30)_UiO-66_48h, GO(30)_UiO-66_72h, GO(20)_UiO-66_48h y GO(20)_UiO-66_72h. En los materiales híbridos se observan mayoritariamente los picos característicos del UiO-66 descritos en el apartado 5.1. En torno a 3650 cm^{-1} aparece un pico característico del enlace O-H, entre 3000 y 3500 cm^{-1} aparece un pico ancho característico de moléculas de agua adsorbidas en el MOF, por debajo de 3000, a 2920 y 2850 cm^{-1} , aparecen los picos característicos de los enlaces C-H presentes en los grupos CH_2 y CH_3 . En el caso del GO, los picos en torno a 1600 cm^{-1} , asociados a enlaces C-O y C=O, aparecen en la misma región que los del UiO-66 ya que presentan esos mismos grupos funcionales. No se observan cambios significativos.

A partir de los resultados de todas las técnicas de caracterización se descartaron los materiales que utilizaban 100 mg de GO en el gel de síntesis por tener áreas demasiado pequeñas; los que utilizaban 10 mg de GO en el gel de síntesis porque las partículas observadas en el SEM parecían más amorfas que para las otras cantidades de GO; y los de 20 mg porque al calcular los rendimientos comparados con el del UiO-66, eran menores que los obtenidos para los híbridos de 30 mg. En cuanto a los híbridos de 30 mg, se concluyó que los materiales más adecuados para la preparación de MMMs son GO(30)_UiO-66_48h y GO(30)_UiO-66_72h, ya que el tamaño de partícula estaba por encima de 60 nm (partículas más pequeñas podrían llevar a la aglomeración, aunque de algún modo estén soportadas sobre el GO e inmovilizadas, durante la preparación de las membranas dificultando la obtención de MMMs homogéneas) y por debajo de 100 nm (que se obtenían con mayores tiempos de síntesis), ya que darían lugar a un área interfacial polímero/partícula, empeorando la separación de la membrana.^[110] De

cualquier modo, estos dos materiales híbridos presentaban área BET elevada y buenos rendimientos en la síntesis.

6.3. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS

A continuación se muestran los resultados de las membranas mixtas preparadas con cada uno de los materiales explicados en este capítulo. Para poder hacer una comparación completa se prepararon membranas mixtas de GO, membranas de GO y UiO-66 en las que se hizo una mezcla física al 50 % en peso y membranas de los materiales híbridos de 30mg de GO con 48 y 72 h de síntesis. Este capítulo está organizado en función del tipo de aditivo.

6.3.1. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE GO

Los nombres de estas membranas se muestran en la Tabla 3.2 del capítulo experimental y corresponden a la forma MMM_POL_GO_PORCENTAJE (POL será el polímero correspondiente). Se prepararon membranas mixtas con PSF y PI como matrices poliméricas y porcentajes de GO en peso desde el 0% al 8%. Las membranas se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 6.13a se muestra una imagen de SEM del corte transversal de la membrana MMM_PI_GO_2 a modo de ejemplo, en la que se rodean en rojo láminas de GO. No se observa mayor aglomeración de las láminas que la observada en el propio GO, ni sedimentación, además la distribución de las partículas es homogénea. Aunque no se aprecia la sección completa de la membrana, su espesor aproximado es de 68 μm .

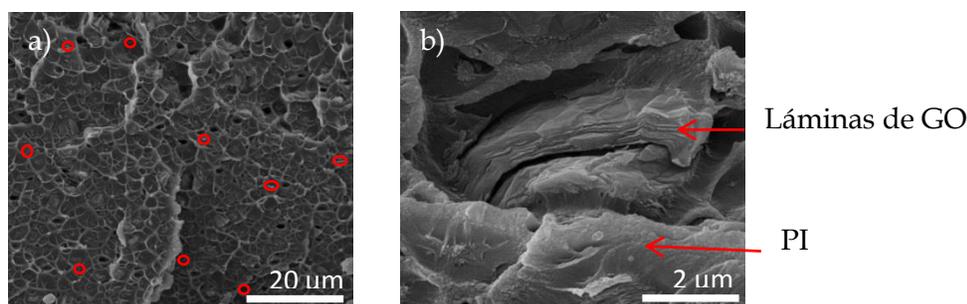


Figura 6.13. Imagen de SEM de a) corte transversal de la membrana MMM_PI_GO_2 y b) ampliación de una de las zonas de dicha membrana.

En la Figura 6.14a se muestran las curvas de pérdida de peso para GO, PI y una membrana del 8% en peso GO. La carga de la membrana se calcula con el residuo obtenido al final del termograma (resultados mostrados en la Tabla 6.2). En la Figura 6.14b se pueden observar las derivadas, gracias a las cuales se puede estudiar la variación de las temperaturas de descomposición entre las distintas muestras, lo que también da una idea de la interacción entre el polímero y el material de relleno. Así, y como se comentó en la sección 5.2, en el caso de PI la primera pérdida de peso aparece en el intervalo de a 513°C, lo que se atribuye, de acuerdo con la bibliografía,^[165] a una primera degradación del polímero en la que se emiten gases como H₂, CO, CO₂ y CH₄. Además, como no hay pérdidas antes de esta temperatura se puede concluir que el tratamiento de secado de las membranas es efectivo y que no queda disolvente.^[156] Las dos últimas descomposiciones aparecen a 590 y 638°C y se atribuyen a la completa degradación del polímero. En el caso de la membrana mixta se observa la primera pérdida de los grupos oxigenados del GO (entre 180 y 300 °C), pero la segunda parece enmascarada por las pérdidas características de PI. Podría ser también que esta pérdida se prolonga hasta temperaturas más altas, lo que indicaría cierta interacción entre el polímero y el material de relleno.

Por otro lado, se muestran los resultados para la membrana MMM_PSF_GO_8. En la Figura 6.14c se observan las curvas de pérdida de masa para GO, una membrana de PSF pura y la membrana MMM_PSF_GO_8. Como se comentó en la sección 4.4, la primera temperatura de degradación de PSF aparece a 510°C y se debe a la emisión de moléculas como SO₂, y derivados del benceno, y la segunda que se da a 646 °C se atribuye a la degradación propiamente dicha del polímero. En la membrana mixta con el 8 % de GO, se observa un aumento en la temperatura de los mínimos de las derivadas, centrándose la primera en torno a 526°C. La siguiente temperatura de descomposición también varía llegando a ser a 672°C. También se observan, pero en menor medida, los picos correspondientes a la degradación de los grupos funcionales presentes en el GO de partida a temperaturas entre 180 y 300°C. Estas variaciones se deben a la interacción entre el polímero y las láminas de GO y a una posible rigidificación de la membrana al entrar en contacto el polímero con el GO. Esta tendencia, de un aumento en las temperaturas de pérdida de masa, se ha observado también en otras membranas mixtas que contenían láminas de GO dispersas, por ejemplo, en membranas de poliimina con GO modificado con ácido poliacrílico se observó un aumento de hasta 25 °C en la temperatura de descomposición del polímero.^[175] Estos aumentos también podrían deberse a un efecto barrera, frente tanto al

aire en el que se hace la medida como a los gases que abandonan la membrana, debido a las láminas de GO, que iría aumentando conforme lo hiciera el contenido en este material de relleno.

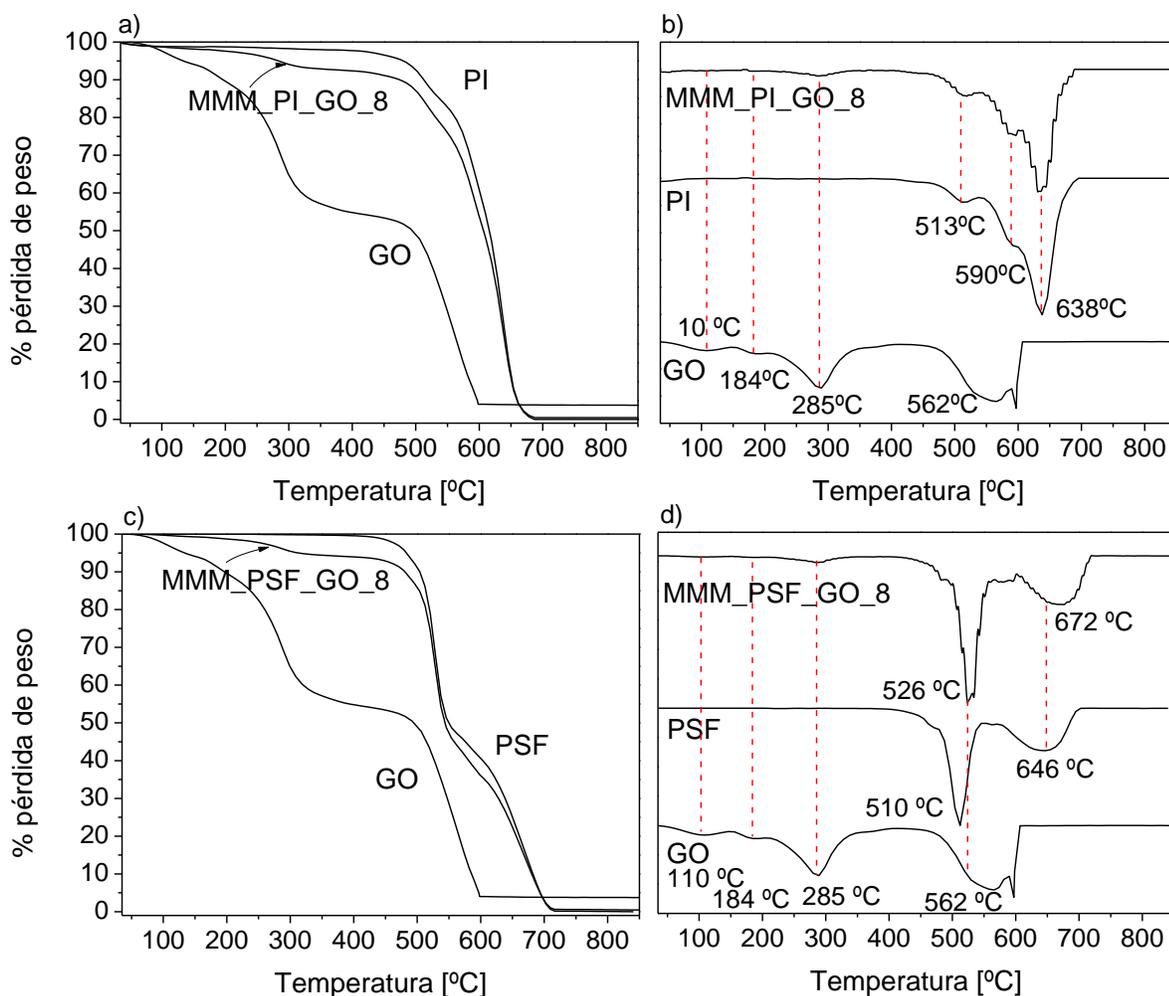


Figura 6.14. a) Termogramas del GO de partida, de una membrana de PI pura y de una membrana del 8 % en peso de GO, b) derivadas de los termogramas de membranas mixtas de PI, c) termogramas del GO de partida, de una membrana de PSF pura y de una membrana del 8 % en peso de GO y, d) derivadas de los termogramas de membranas de PSF. Las medidas se hicieron con una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de aire.

Tabla 6.2. Comparación entre el porcentaje en peso de las membranas calculado mediante TGA y el nominal.

Carga nominal	Carga determinada mediante TGA (% en peso)	
	PSF	PI
1 % de GO	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,2
2 % de GO	2,1 ± 0,3	2,2 ± 0,2
4 % de GO	3,8 ± 0,4	3,8 ± 0,3
8 % de GO	7,8 ± 0,3	7,9 ± 0,2

Para profundizar en el estudio de la interacción entre el polímero y el material de relleno correspondiente se procedió a realizar calorimetría diferencial de barrido y al cálculo de la temperatura de transición vítrea de las membranas preparadas. Estos resultados se muestran en la Figura A.6 de los anexos.

Sin ser muy grande y estar próxima al error de las medidas, la variación de la temperatura de transición vítrea conforme aumenta el porcentaje de material de relleno sugiere un proceso de rigidificación del polímero en torno a la carga. Comparando los resultados de Tg con los obtenidos en el capítulo anterior para membranas de UiO-66 se ve que la rigidificación con GO es parecida, ya que para la membrana MMM_PSF_UiO-66_8 tiene un valor de $187,7 \pm 1,7$ °C y para la membrana MMM_PSF_GO_8 un valor de $186,5 \pm 2,2$ °C. Lo mismo ocurre para las membranas de PI, ya que, la membrana MMM_PI_UiO-66_8 tiene una temperatura de transición vítrea de $321,7 \pm 4,0$ °C y la membrana MMM_PI_GO_8 de $320,1 \pm 3,1$ °C.

Esta tendencia se ha observado en otras membranas mixtas que contenían materiales derivados del grafito. Así, para membranas de PMMA que contenían los denominados “graphitic nanoplatelets” obtenidos a partir de grafito expandido, se alcanzaban aumentos en la temperatura de transición vítrea del polímero de hasta 30 °C para un 5 % en peso de este material.^[174] En el caso de Ramanathan et al.^[16], que atribuyen también el aumento en la Tg a la interacción de los materiales gráfiticos con el polímero PMMA, este aumento es mayor debido a que la exfoliación conseguida es también más efectiva, lo que implica partículas con mayor área superficial que podrían dispersarse mejor y, por lo tanto, interaccionar mejor con el polímero.

En la Figura A.9 se muestran los espectros FTIR de MMMs de GO siendo a) PI y b) PSF. Para las membranas del 8% en peso de GO, tanto de PI como de PSF, se observan únicamente los picos del polímero correspondiente comentados en la sección 5.2. No se observan desplazamientos de tales picos, lo que se debe a que la proporción de GO en la matriz es pequeña para la sensibilidad de esta técnica, lo mismo se había observado previamente en el caso de las membranas de partículas de sílice dispersadas en polisulfona.^[156]

Por último, en la Figura 6.15a se muestran los resultados de difracción de rayos X del GO, de una membrana de PI y de la membrana MMM_PI_GO_8 y en la Figura 6.15b el difractograma del GO, de una membrana de PSF y de la membrana MMM_PSF_GO_8.

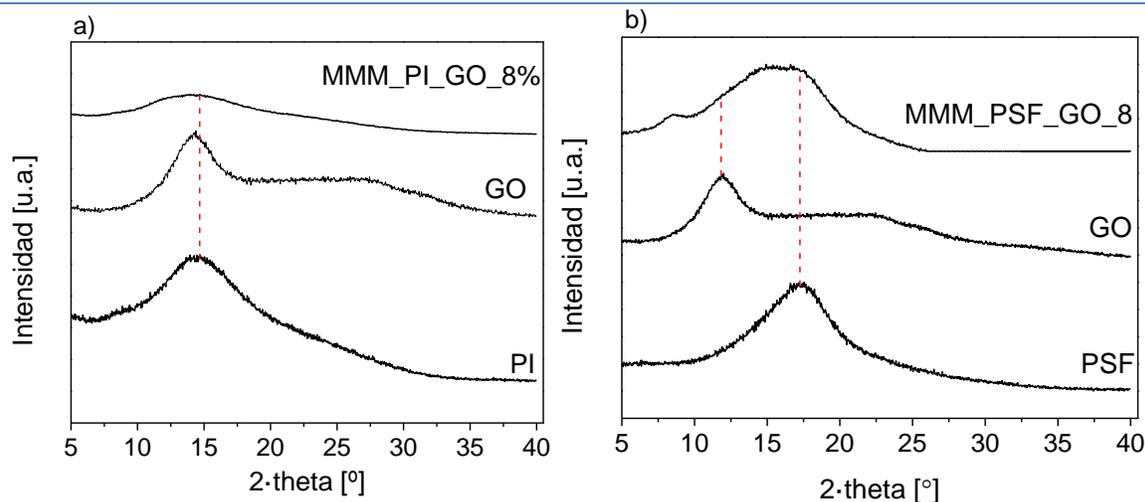


Figura 6.15. a) Difractogramas de GO, PI, y MMM_PI_GO_8%; b) difractogramas de GO, PSF y MMM_PSF_GO_8.

Como se puede observar en la Figura 6.15b al dispersar las láminas de GO en polisulfona para preparar las membranas se produce un cierto grado de exfoliación, ya que el pico principal del GO se mueve desde un valor de $2 \cdot \theta$ de 11° hasta 8° en la membrana mixta, lo que supone una variación del espaciado interlamina en el GO de 0,82 nm a 1,11 nm. Este mismo efecto se ha observado en membranas de óxido de polietileno en las que se dispersaron láminas de GO, aunque en este caso la exfoliación era todavía mayor, ya que el pico característico del GO se desplazaba hasta un ángulo $2 \cdot \theta$ de $4,5^\circ$.^[187] Además, el pico característico de la polisulfona también se desplaza y se ensancha. Al calcular el espaciado entre las cadenas poliméricas se observa que pasa de los 0,52 nm de la polisulfona pura hasta 0,57 nm en la membrana mixta del 8 % en peso, ya que el pico característico de la PSF pasa de $17,3^\circ$ hasta 16° y se asocia a que las láminas de GO se introducen entre ellas.

Sin embargo, al preparar una membrana del 8 % en peso de GO en PI (Figura 6.15a) parece que el pico del GO se desplaza a mayores ángulos, esto puede deberse a algún tipo de deformación en la estructura cristalina como los observados anteriormente. En cuanto al pico principal de la poliimida, no se observa una variación significativa, parece que se ensancha y que se desplaza a ángulos más bajos, lo que indicaría un aumento del espaciado entre las cadenas del polímero, aunque en este caso no se puede determinar con exactitud. Esto parece indicar que la interacción con PSF facilita además una exfoliación parcial del GO, lo que se discutirá de nuevo más adelante en la separación de gases, ya que en las membranas de PSF/GO se observa un mayor efecto barrera (al disminuir en mayor proporción las permeabilidades de los gases) que en el caso de las membranas de PI/GO.

6.3.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE GO_UiO-66

Se prepararon membranas híbridas de GO y UiO-66 en proporción 1:1 en peso, con PSF y PI como matrices poliméricas. Los nombres de estas membranas se muestran en la tabla 3.3 del capítulo experimental, pero en este caso se corresponden con la forma MMM_POL_GO_UiO_66_PORCENTAJE, de manera que el POL será el polímero correspondiente y el porcentaje es la suma de GO+UiO-66.

En la Figura 6.16a se muestra una imagen de SEM (a modo de ejemplo) de la membrana MMM_PI_GO_UiO-66_2 en la que no se observa agregación de partículas y la interacción con el polímero es bastante buena. El espesor de la membrana es de aproximadamente 90 μm .

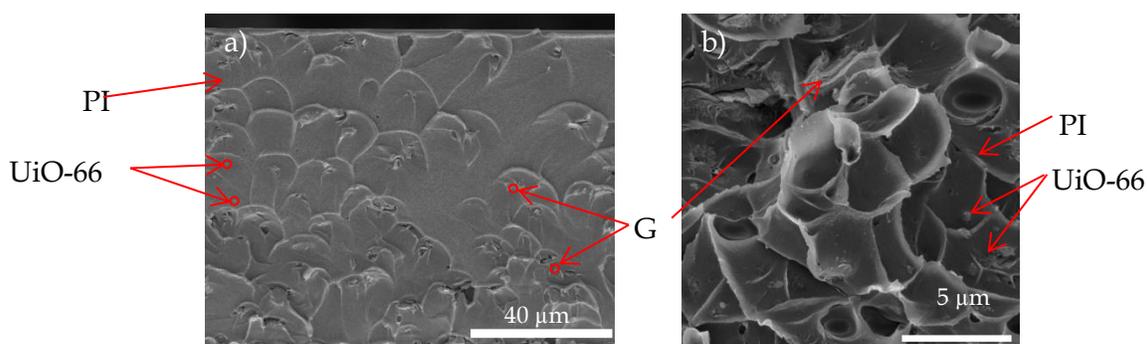


Figura 6.16. Imagen SEM a) del corte transversal de la membrana MMM_PI_GO_UiO-66_2 y b) ampliación de una de las zonas.

En la Figura 6.17a se muestran las curvas de pérdida de peso para GO, UiO-66, PI y una membrana del 8% en peso GO. La carga de la membrana se calcula con el residuo obtenido al final del termograma (resultados mostrados en la tabla 6.3). En la Figura 6.17b se presentan las derivadas, gracias a las cuales se puede estudiar la variación de los intervalos de temperatura de descomposición entre las distintas muestras, lo que también da una idea de la interacción entre el polímero y el material de relleno. Así, la primera pérdida de peso aparece a 513 $^{\circ}\text{C}$, lo que se atribuye, de acuerdo con la bibliografía,^[165] a una primera degradación del polímero en la que se emiten gases como H_2 , CO , CO_2 y CH_4 . Además, como no hay pérdidas antes de esta temperatura, se puede concluir que el tratamiento de secado de las membranas es efectivo y que no queda disolvente ni en el polímero ni en los poros del MOF.^[156] Las siguientes descomposiciones, a 590 y 638 $^{\circ}\text{C}$ se atribuyen a la completa degradación del polímero. En el caso de la membrana mixta se observa la primera pérdida de los grupos oxigenados del GO

(entre 180 y 300 °C), pero la segunda parece enmascarada por la pérdida de UiO-66. Podría ser también que esta pérdida se prolongase hasta temperaturas más altas, lo que indicaría cierta interacción entre el polímero y el material de relleno.

Por otro lado, se muestran los resultados para una membrana del tipo MMM_PSF_GO_UiO-66_16. En la Figura 6.18a se observan las curvas de pérdida de masa para GO, una membrana de PSF pura y la membrana MMM_PSF_GO_UiO-66_16. La primera temperatura de degradación de PSF aparece a 512°C y se debe a la emisión de moléculas como SO₂, y derivados del benceno, y la segunda que se da a 646°C se atribuye a la degradación propiamente dicha del polímero. En la membrana mixta con el 16% de la mezcla GO+UiO-66 se observa un comportamiento similar al caso de las membranas de GO, y es que se produce un aumento en la temperatura de los mínimos de las derivadas, centrándose el primero en torno a 526 °C y la segunda a 665°C. También se observan, los picos correspondientes a la degradación de los grupos funcionales presentes en el GO a temperaturas inferiores a 300°C.

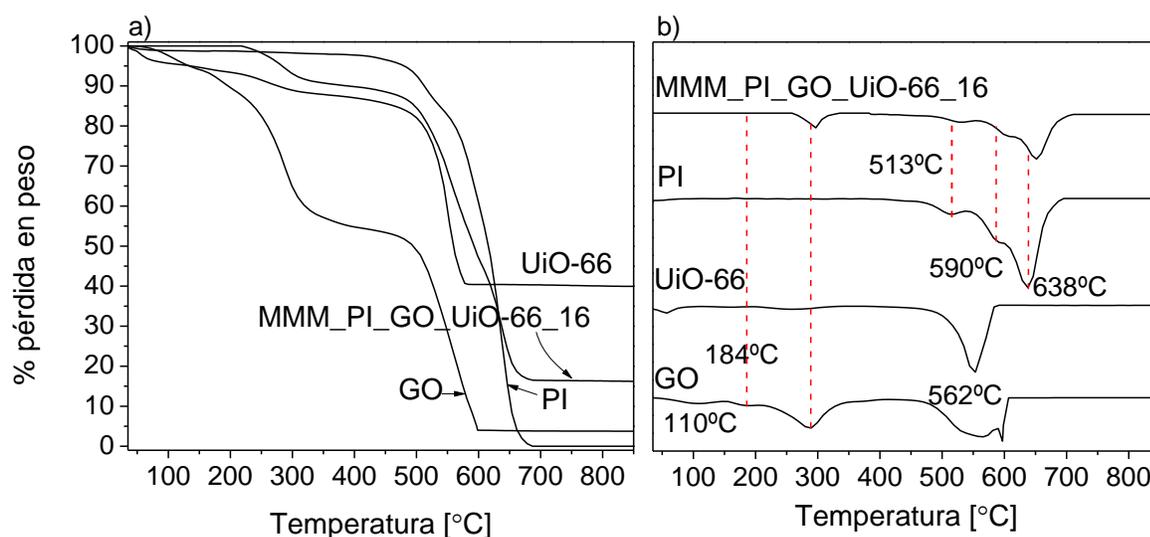


Figura 6.17. a) Curvas de pérdida de peso para los materiales de partida, GO y UiO-66, para la poliimida pura (PI) y para la membrana mixta MMM_PI_GO_UiO-66_16 y b) sus derivadas. Las medidas se hicieron con una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de aire.

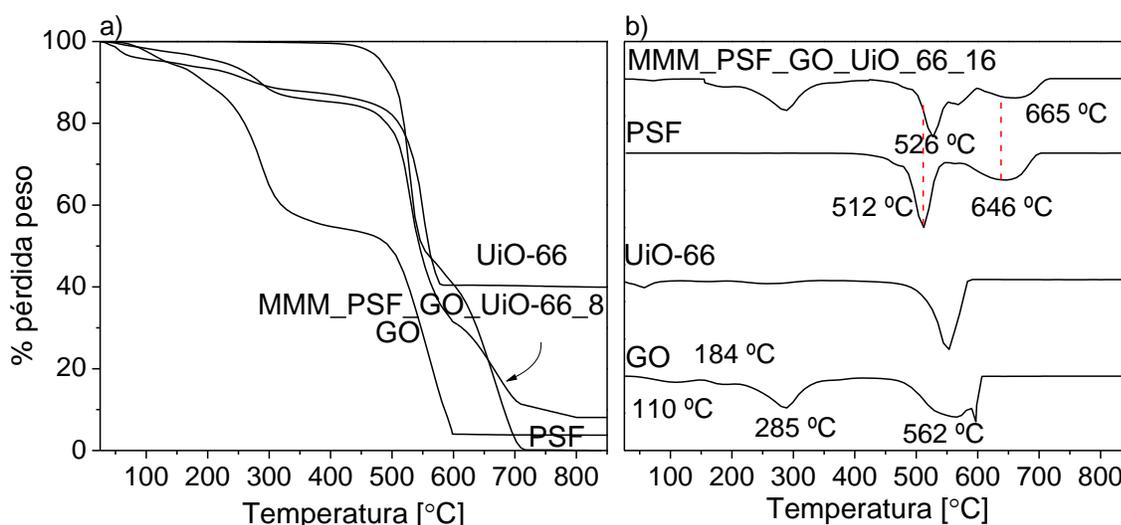


Figura 6.18. a) Curvas de pérdida de peso de GO, UiO-66, una membrana de PSF y la membrana MMM_PSF_GO_UiO-66_8 y b) derivadas. Las medidas se hicieron con una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de aire.

Los desplazamientos sufridos por las derivadas sugieren cierta interacción entre el polímero y el material de relleno. Así, las temperaturas de los mínimos asociados a degradación máxima del polímero varían desde 510 °C y 640 °C en la membrana de PSF hasta 527 °C y 659 °C en la membrana MMM_PSF_GO_UiO-66_8. De nuevo se observa un posible efecto de rigidificación, pero este podría deberse también al efecto barrera comentado en las membranas de GO, que aumentaría con el porcentaje de GO. El pico de menor temperatura entre 200 y 300 °C se asocia a la degradación de los grupos oxigenados procedente del GO.

Tabla 6.3. Comparación entre el porcentaje en peso de las membranas calculado mediante TGA y el nominal. Membranas de PSF y mezcla física de GO y UiO-66 (en proporción 1:1 en peso).

Carga nominal (% en peso)	Carga determinada mediante TGA (% en peso)	
	PSF	PI
2	1,9 ± 0,2	2,1 ± 0,2
4	4,1 ± 0,1	4,0 ± 0,3
8	7,9 ± 0,1	8,0 ± 0,2
16	16,2 ± 0,3	16,1 ± 0,4
32	31,2 ± 0,6	31,6 ± 0,5

La interacción entre el polímero y estos dos materiales de relleno se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido, para ver si la variación de la temperatura de transición vítrea tenía un comportamiento diferente al observado con anterioridad. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura A.7, en la que se puede observar cómo la Tg aumenta con el

porcentaje de material de relleno, lo que puede deberse a un proceso de rigidificación del polímero en torno al relleno, como el observado en las membranas comentadas previamente. En este caso varían desde $182,8 \pm 1,3$ °C hasta $190,9 \pm 2,1$ °C en el caso de PSF y de $316,7 \pm 3,6$ °C hasta $330,7 \pm 2,6$ °C en el caso de PI.

En la sección 5.2. se observó cómo la temperatura de transición vítrea de PSF aumentaba hasta $195,3 \pm 4,0$ °C para la membrana MMM_PSF_UiO-66_32, sin embargo, en este caso, aumenta solo hasta $190,9 \pm 2,1$ °C para una membrana con un 32% en peso de carga, aunque hay que tener en cuenta que en este caso, sólo el 16 % en peso es UiO-66. Si se compara con la membrana MMM_PSF_UiO-66_16, que tiene el mismo contenido en UiO-66, la temperatura de transición vítrea es de $194,0 \pm 2,1$ °C, es decir, en el caso de hacer la mezcla física de GO y UiO-66 la rigidificación es menor que en el caso de las membranas mixtas de PSF/UiO-66. En el caso de las membranas de PI, la temperatura de transición vítrea aumenta hasta $330,7 \pm 2,6$ °C para la membrana MMM_PI_GO_UiO-66_32. En la membrana MMM_PI_UiO-66_32 esta temperatura era superior ($336,8 \pm 3,2$ °C), aunque si se compara con la membrana con el mismo contenido en UiO-66 es bastante similar, ya que la Tg de la membrana MMM_PI_UiO-66_16 era de $330,1 \pm 4,1$ °C. La misma comparación se puede hacer con las membranas de GO, en este caso se puede comparar la membranas con 16% en peso de GO+UiO-66 con las de 8% en peso de GO. Así, en el caso de las membranas de PSF, para la membrana MMM_PSF_GO_UiO-66_16 la Tg aumenta hasta $187,9 \pm 2,5$ °C, mientras que la membrana MMM_PSF_GO_8 alcanzaba $186,5 \pm 2,2$ °C y la MMM_PSF_UiO-66_8 $187,7 \pm 1,7$ °C, por lo que para este porcentaje se observa una mayor interacción o rigidificación del polímero para la mezcla física de GO+UiO-66 que para UiO-66 o GO puros. En el caso de las membranas PI, lo que se observa es que para la membrana MMM_PI_GO_UiO-66_16 la Tg aumenta hasta $323,9 \pm 3,0$ °C, mientras que la membrana MMM_PI_GO_8 alcanzaba $320,1 \pm 3,1$ °C y la MMM_PI_UiO-66_8 $321,7 \pm 4,0$ °C. De nuevo, en las membranas de PI se observa que la mayor variación de Tg se da para la mezcla de GO+UiO-66.

En la Figura A.10 se muestran los espectros FTIR para GO, UiO-66 y el polímero, y MMMs del 8 y del 32% en peso de la mezcla física de ambos materiales siendo a) PI y b) PSF. En el caso de las membranas del 8% en peso solo se diferencian los picos correspondientes a los polímeros puros, comentados en la sección 5.2. Sin embargo, para las membranas del 32 % en

peso ya se observan los picos de los grupos funcionales de UiO-66 y de GO, principalmente los correspondientes a los enlaces C=O presentes en ambos y que aparecen en torno a 1600 cm^{-1} , aunque de nuevo no se observan desplazamientos de los mismos.

La estructura de las MMMs se estudió mediante medidas de difracción de rayos X. los resultados se presentan en la Figura 6.19. Se observan los picos más característicos del UiO-66 en ambas membranas mixtas y es difícil ver la señal relacionada con el GO y por supuesto menos el desplazamiento observado en la membrana de PSF con solo GO. Sin embargo, el pico característico de la polisulfona se desplaza dando lugar a un espacio interlaminar de $0,51\text{ nm}$, una variación mucho menor que para el resto de los materiales (llega a un valor de 2θ de $17,4^\circ$). En el caso de la membrana mixta de PI, el pico del GO se atenúa hasta el punto de que no se puede determinar con exactitud su posible desplazamiento.

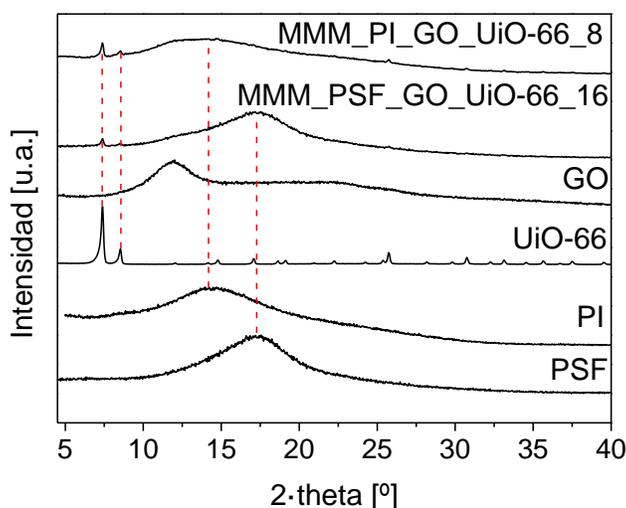


Figura 6.19. Difractogramas de rayos X de PSF, PI, UiO-66, GO y las membranas MMM_PSF_GO_UiO-66_16 y MMM_PI_GO_UiO-66_8.

6.3.3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE LOS MATERIALES GO30_UiO-66_48h Y GO30_UiO-66_72h

En la discusión de la preparación de los materiales híbridos se concluyó que los mejores propiedades tenían para la preparación de membranas mixtas eran los híbridos GO(30)_UiO-66_48h y GO(30)_UiO-66_72h, ya que tienen tamaños de partícula de 87 nm y 102 nm ,

sus áreas específicas BET eran de 665 y 703 m²/g, respectivamente, y presentaban los mejores rendimientos en la síntesis. Distintas membranas mixtas de estos materiales se prepararon con los polímeros PI y PSF, cuyas características se presentan en las tablas 3.4 y 3.5 del capítulo experimental. De nuevo el nombre de las membranas presentan la forma MMM_POL_HÍBRIDO_PORCENTAJE.

Estas membranas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido para observar la dispersión de los materiales híbridos en el polímero, obteniéndose imágenes como las de la Figura 6.20. En la imagen de SEM, se muestra una membrana mixta de PSF con un 8% en peso del híbrido GO(30)_UiO-66_72h con un espesor aproximado de 55 μm. Se puede observar que es homogénea a lo largo del espesor de la membrana. En la Figura 6.20a se rodean algunas de las partículas del híbrido encontradas; no se observan aglomeraciones del material híbrido usado como carga.

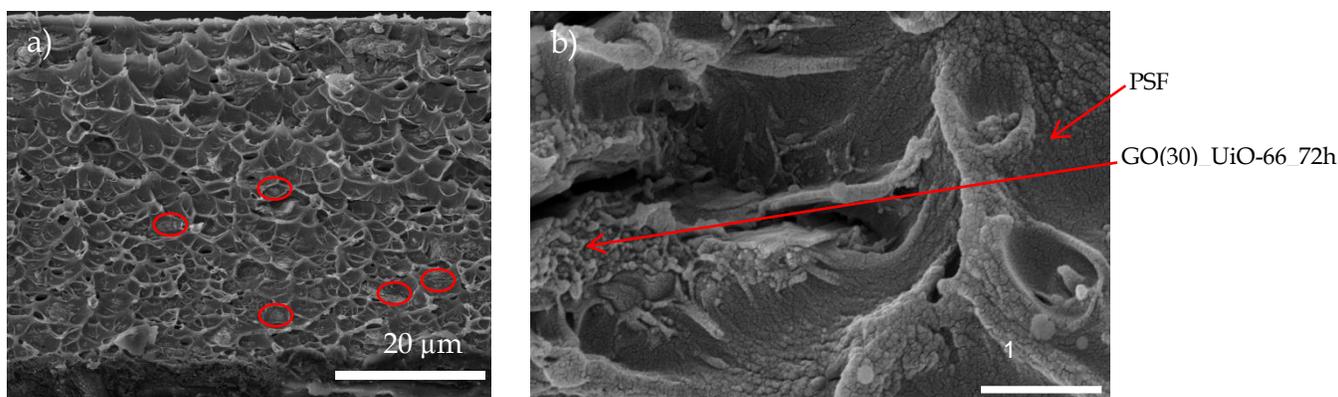


Figura 6.20. Imágenes de SEM de la membrana MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_8 a) corte transversal y b) ampliación de una zona de la misma membrana.

En la Figura 6.21 se muestran los resultados de los análisis termogravimétricos de las membranas mixtas, utilizados tanto para calcular el porcentaje en peso de material de relleno en función del material residual (cuyos resultados se muestran en la Tabla 6.4) como para observar cambios en las propiedades térmicas del mismo.

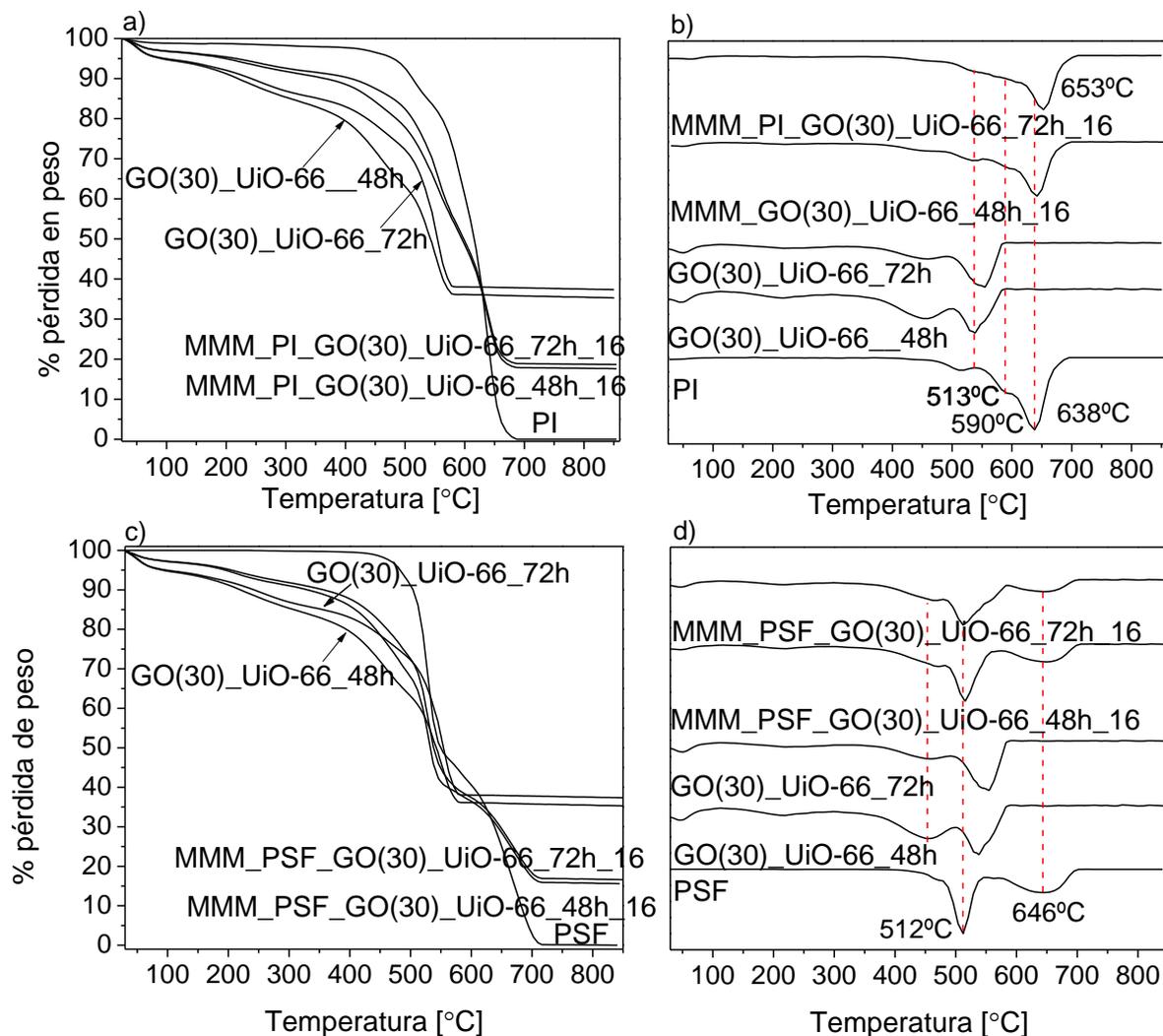


Figura 6.21. Curvas de pérdida de masa de a) una membrana pura de PI, los materiales híbridos de partida y las membranas MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_16 y MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_16, b) las derivadas de las curvas de la gráfica a, c) curvas de pérdida de masa de una membrana pura de PSF, los materiales híbridos de partida y las membranas MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_16 y MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_16 y d) las derivadas de las curvas de la gráfica c. Las medidas se hicieron con una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de N₂.

Tabla 6.4. Comparación entre el porcentaje en peso de las membranas calculado mediante TGA y el nominal.

Carga nominal	Carga determinada mediante TGA (% en peso)	
	PSF	PI
4 % de GO(30)_UiO-66_48h	3,9 ± 0,2	4,1 ± 0,2
16 % de GO(30)_UiO-66_48h	16,1 ± 0,1	16,0 ± 0,3
32 % de GO(30)_UiO-66_48h	31,9 ± 0,5	32,2 ± 0,4
4 % de GO(30)_UiO-66_72h	4,2 ± 0,3	4,1 ± 0,4
16 % de GO(30)_UiO-66_72h	16,2 ± 0,6	15,9 ± 0,5
32 % de GO(30)_UiO-66_72h	31,8 ± 0,7	32,3 ± 0,6

En las membranas de PI se observa una variación en los intervalos de descomposición del polímero, sobre todo en el máximo de degradación, y es que en la membrana de PI las dos últimas degradaciones tienen lugar a 590 y 638 °C, mientras que para la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_16 pasan a ser de 589 y 640 °C, lo que en principio podría ser despreciable. Sin embargo, en la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_16 estas temperaturas se modifican en mayor medida, pasando a ser de 588 y 654 °C. Además, las temperaturas a las que la degradación es máxima aumenta desde 630 °C en la membrana de PI hasta 641 °C para la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_16 y hasta 655 °C para la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_16. La variación de esta temperatura es mayor para la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_16 que la observada para la membrana con la mezcla física de GO:UiO-66 (1:1) MMM_PI_GO_UiO-66_16 (llegaba a 652 °C), lo que podría indicar que con el híbrido de 72 h hay una mayor interacción. Por otro lado, la variación de esta temperatura es menor para la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_16 que para MMM_PI_GO_UiO-66_16, lo que podría indicar una menor interacción entre PI y el híbrido de 48h que entre PI y el híbrido de 72h.

Un comportamiento similar se observa en las membranas de PSF. Así, se observa la primera temperatura de descomposición a 512 °C, mientras que en la membrana MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_16 aumenta hasta 514 °C y hasta 516 °C en la MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_16. Este aumento no es muy significativo e indicaría que las membranas de PSF tienen una mayor interacción con el híbrido GO(30)_UiO-66_48h. En cuanto al segundo intervalo de degradación, la descomposición se hace máxima en la PSF a ~640 °C, y en la membrana MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_16 se ve incrementada hasta 647 °C y hasta 650 °C en MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_16. Esta interacción es menor que la observada para la membrana MMM_PSF_GO_UiO-66_8, en la que estas temperaturas aumentaba hasta 527 y 659 °C, a pesar de tener una carga menor de material de relleno, por lo que se puede concluir que en las membranas de PSF la interacción es mayor si contienen la mezcla física GO+UiO-66 que si contienen los materiales híbridos.

Para estudiar este posible efecto de rigidificación se procedió al análisis por calorimetría diferencial de barrido y al cálculo de la temperatura de transición vítrea. Los resultados se muestran en la Figura A.8. Para el híbrido GO(30)_UiO-66_48h, la Tg de la PSF aumenta hasta

194,9 ± 1,7 °C para una membrana del 32%. Un comportamiento similar se observa para las membranas MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h, en las que la Tg alcanza un valor de 193,6 ± 1,8 °C. Lo mismo ocurre con las membranas de PI, para las que la Tg llega a ser de 336,1 ± 3,5 °C para la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_32 y de 332,9 ± 3,3 °C para la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_32. Comparando estos resultados, se observa que la rigidificación es mayor cuando el híbrido es GO(30)_UiO-66_48h, lo que está de acuerdo con lo observado en las TGAs. Esto puede deberse a que como el contenido en UiO-66 es menor en el híbrido GO(30)_UiO-66_48h (y, por lo tanto el de GO es mayor), los grupos oxigenados de GO interaccionen mejor con los grupos funcionales del polímero. Esta rigidificación es menor que la observada para las membranas de UiO-66, ya que para la membrana MMM_PSF_UiO-66_32 la Tg aumentaba hasta 195,3 ± 4,0 °C y la de la membrana MMM_PI_UiO-66_32 hasta 336,8 ± 3,2 °C. Hay que tener en cuenta también que la comparación se está haciendo con una membrana del 32% en peso de UiO-66 y que en las que contienen los híbridos, aunque la membrana sea del 32% en peso de híbrido, todo no es UiO-66. Así, en el caso de la membrana MMM_Pol_GO(30)_UiO-66_48h_32, teniendo en cuenta los porcentajes de cada material obtenidos en el híbrido por TGA, en realidad constará de un 27,52 % de UiO-66 y un 4,48 % de GO. De todos modos, como en los dos materiales, GO y UiO-66 se observó un aumento de la Tg conforme se aumentaba el porcentaje, sí que se puede concluir que el aumento es menor para los híbridos. De este modo, se observa una tendencia en la variación de la Tg que va $GO < GO(30)_UiO-66_48h < GO(30)_UiO-66_72h < UiO-66$,

En la Figura A.11 se muestran los espectros FTIR para estas membranas. En las membranas mixtas se observan principalmente las señales correspondientes a los polímeros, pero en la región en torno a 1600 cm⁻¹ aparecen las señales relacionadas con los enlaces C=O aportados por los materiales híbridos, tanto por el UiO-66 como por los grupos funcionales del GO. También se observan las señales que aparecen por debajo de 3000 cm⁻¹, correspondientes a enlaces C-H presentes en los híbridos y procedentes del UiO-66 y del GO. No se observan desplazamientos de dichos picos.

En la Figura 6.22 se muestran los resultados de difracción de rayos X para las membranas mixtas. En las membranas de PI no se observan variaciones en ninguno de los picos representativos de cada uno de los materiales, así, en las membranas mixtas

MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_8 y MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_8 se observan los picos (111) y (002) del UiO-66 con la misma relación entre sus intensidades que en los materiales híbridos correspondientes (siendo de 4 para el híbrido GO(30)_UiO-66_48h y de 4,6 para el híbrido GO(30)_UiO-66_72h). En el caso de las membranas de polisulfona se observa solo el pico (111) del UiO-66, que es el que más se observa (debido a que el UiO-66 está en mayor proporción). Además, en el caso de la membrana MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_8 se observa un pico muy ancho debido al contenido en GO del híbrido. Dicho pico aparece a un valor de 2θ de $11,8^\circ$, lo que implica que las láminas de GO se han acercado hasta un valor de espacio interlamilar de 0,8 nm. Además, se observa un desplazamiento del pico característico de PSF a mayores valores de 2θ , ya que en la PSF pura el valor es de $17,3^\circ$ (lo que implica una separación de las cadenas de 0,52 nm) hasta $18,2^\circ$ en la membrana MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_16 (separación entre las cadenas de 0,49 nm) y hasta $18,7^\circ$ en la membrana MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_8 (separación entre las cadenas de 0,48 nm), debido a la rigidificación de las cadenas poliméricas en contacto con el material de relleno, como la observada para las membranas de PSF/UiO-66 en las que el valor llegaba a $17,8^\circ$ o en las de PSF/GO, para las que este valor se quedaba en $17,4^\circ$. Teniendo en cuenta esto, conforme aumenta la proporción de UiO-66 en la membrana, menor es la distancia entre las cadenas del polímero, por lo que el MOF tiene más influencia en la rigidificación del polímero, lo que está de acuerdo con lo observado en la variación de la Tg.

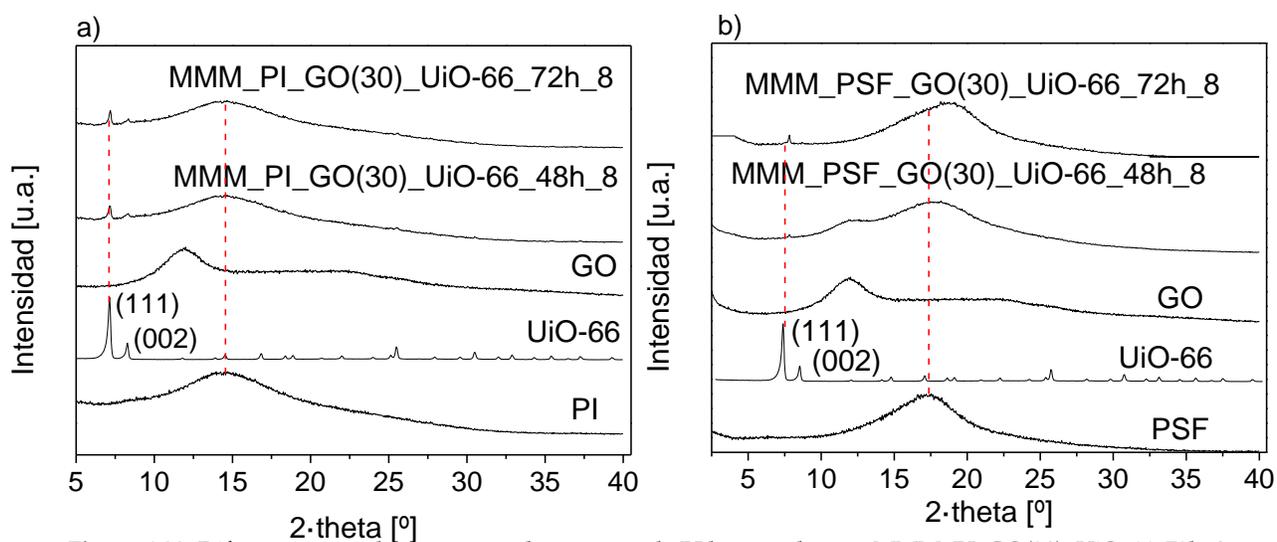


Figura 6.22. Difractogramas de a) una membrana pura de PI las membranas MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_8 y MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_8 y b) una membrana pura de PSF las membranas MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_8 y MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_8.

Teniendo en cuenta estos resultados de caracterización, parece que en el caso de las membranas de GO la interacción es mejor con las membranas de PSF, ya que por XRD se observa cierta exfoliación del mismo. En el resto de los materiales de relleno parece que las mejores membranas son las de PI, debido a que se preserva mejor la estructura del UiO-66 según se ha visto por XRD. Entre los híbridos GO(30)_UiO-66_48h y GO(30)_UiO-66_72h, parece mejor el de 72h, también porque mantiene mejor la estructura del UiO-66. Todo esto queda confirmado al ver los resultados de separación de gases.

6.4. RESULTADOS DE SEPARACIÓN DE GASES

Se hicieron medidas de separación de las mezclas binarias H₂/CH₄ y CO₂/CH₄ para las distintas membranas preparadas en este apartado. Así mismo, se llevaron a cabo estos estudios en función de la temperatura. Por todo esto, esta sección se divide en función de la mezcla usada, estudiando la influencia de la carga y de la temperatura en cada material. Varias tablas que recogen todos estos resultados se muestran en la sección 10.2.2 del capítulo de Anexos.

6.4.1. SEPARACIÓN H₂/CH₄

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la separación H₂/CH₄ para todas las membranas preparadas y nombradas a lo largo de este capítulo. Se estudió el efecto de la carga de la membrana y de la temperatura en las propiedades de permeación y selectividad de las distintas membranas.

6.4.1.1. INFLUENCIA DE LA CARGA

Las membranas mixtas preparadas con distintas proporciones de material de relleno se probaron en el sistema de separación de gases. En la Figura 6.25 se presentan los resultados para la separación H₂/CH₄ en función de la carga de la membrana para los distintos materiales de relleno empleados para las membranas de PSF. Todos estos resultados se muestran en las tablas presentes en la sección 10.2.2.1 de los anexos.

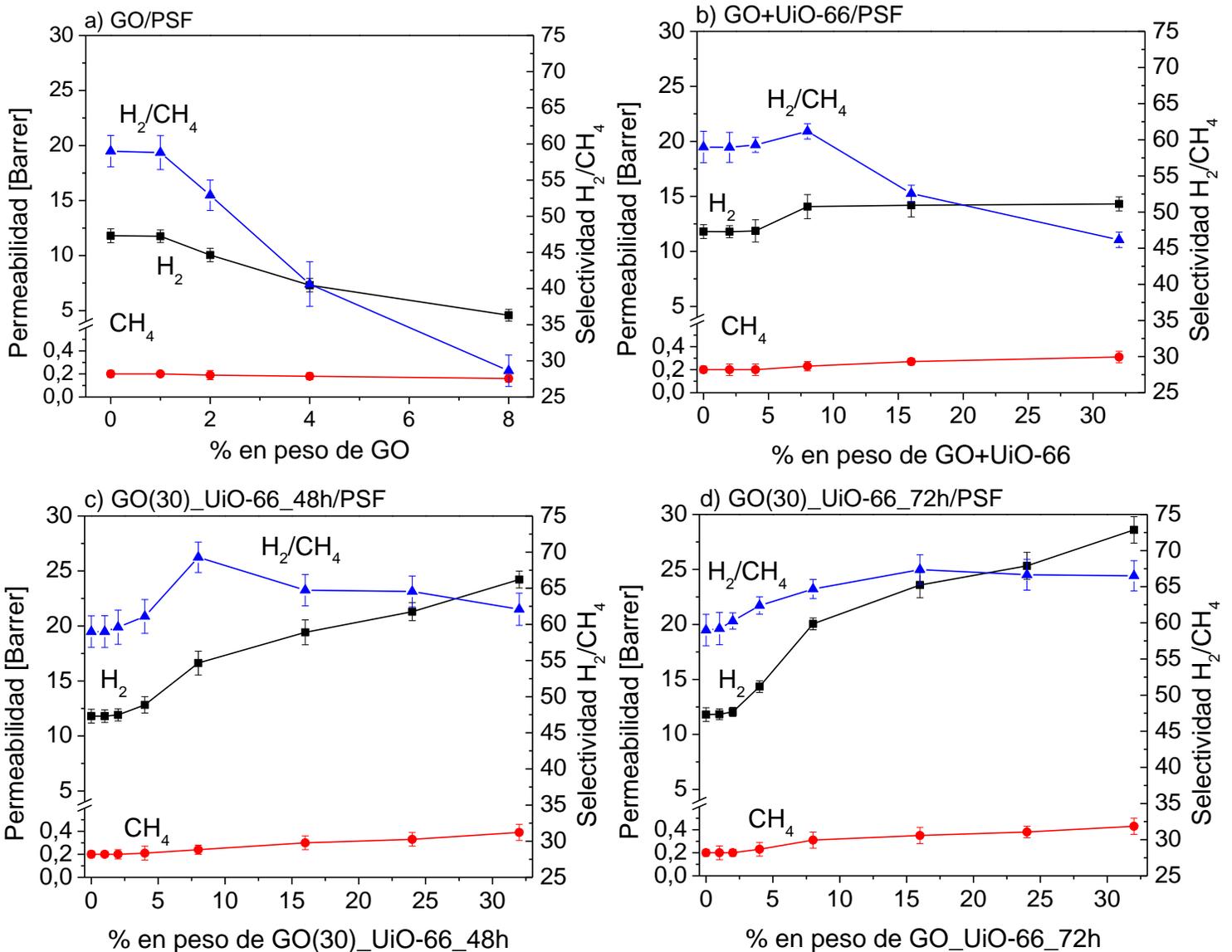


Figura 6.23. Separación de la mezcla H₂/CH₄ a 35 °C en función del porcentaje en peso de a) GO, b) mezcla física GO+UiO-66, c) híbrido GO(30)_UiO-66_48h y d) híbrido GO(30)_UiO-66_72h en PSF.

Se observan distintos comportamientos en función del material de relleno. Así, en las membranas de GO (Figura 6.23a) se encuentra un marcado efecto barrera debido a que estas láminas son impermeables. Como consecuencia, tanto la permeabilidad de H₂ como la de CH₄ se ven reducidas dando lugar a una reducción también de la selectividad. Así, la permeabilidad de H₂ se ve reducida en un 61 % al comparar las membranas de polisulfona pura con las del 8% en peso de GO, mientras que en CH₄ la reducción es del 20%. En cualquier caso estos porcentajes son inferiores a aquellos encontrados para nitrógeno o helio y para membranas que

contenían GO como material de relleno.^[188, 189] En el caso de la selectividad, esta disminuye desde 59,0 de la polisulfona pura hasta 28,6 para un 8% en peso de GO, probablemente debido a la formación de defectos en la unión entre el polímero y el GO, lo que daría lugar a un polímero simultáneamente menos permeable y menos selectivo.

Al introducir UiO-66 y GO en la membrana se espera que el resultado final sea la suma de los efectos individuales ya que están mezclados al 50%. Para bajos porcentajes, hasta el 4 %, en membranas mixtas de polisulfona las permeabilidades tanto de H₂ como de CH₄, así como la selectividad, se mantienen prácticamente constantes (Figura 6.23b), por lo que se podría decir que hay una sinergia entre ambos y que el UiO-66 mejora los efectos del GO, ya que si no debería caer la selectividad. Este hecho podría deberse a que el GO esté más disperso y con mayor contacto con el polímero, aunque no se hayan encontrado diferencias mediante SEM, pero sí se haya observado un efecto en la variación de la Tg. Sin embargo, para un 8 % en peso de la mezcla de ambos materiales se produce un aumento en las permeabilidades y un aumento en la selectividad que alcanza el valor de 61,2, para el cual la permeabilidad de H₂ es de 14,1 Barrer y la de CH₄ de 0,23 Barrer. Esto se debe a que, a partir del 4 % en peso de material de relleno, el efecto del UiO-66 es mayor que el del GO, viéndose compensado, y superado, el efecto de este último. Si se sigue aumentando la carga, por encima del 10 % en peso, la interacción entre ambos materiales ya no es tan buena o ya no se ve la sinergia comentada, por lo que el efecto del GO se hace más importante, ya que la permeabilidad de H₂ se mantiene en torno 14,3 Barrer y la selectividad disminuye considerablemente. Comparando estos resultados con los presentados en el capítulo 5 para las membranas de UiO-66, la mezcla física de los dos es peor en cuanto a permeabilidad y selectividad, debido al efecto del GO.

Como se puede observar en la Figura 6.23c y 6.23d, al aumentar el porcentaje del híbrido lo hacen también las permeabilidades de H₂ y CH₄ para todas las membranas medidas. En el caso del híbrido GO(30)_UiO-66_48h la permeabilidad de H₂ aumenta hasta 24,2 Barrer para una membrana del 32% en peso. Se observa un máximo en la selectividad para las membranas del 8% en peso de este híbrido, para las que se alcanza una permeabilidad de H₂ de 16,6 Barrer y una selectividad H₂/CH₄ de 69,3. Por otro lado, en el caso del híbrido GO(30)_UiO-66_72h la permeabilidad de H₂ aumenta hasta 28,6 Barrer para un 32 % en peso y el máximo en la selectividad se presenta para la membrana MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_16, para la que se

obtiene una permeabilidad de H₂ de 23 Barrer y la selectividad de 67,0. Si se comparan estos resultados con los de las membranas de PSF/UiO-66 se observa que el aumento de permeabilidad en las membranas de los híbridos es menor, y, si los comparamos con las membranas que tienen la mezcla física GO+UiO-66 es mayor, debido a que la relación GO:MOF en los híbridos no es 1:1 sino es menor. La mejora en la selectividad con respecto a las membranas de UiO-66 puede deberse también a que al formarse una estructura híbrida GO/UiO-66 se mejora la dispersión de las partículas de MOF.

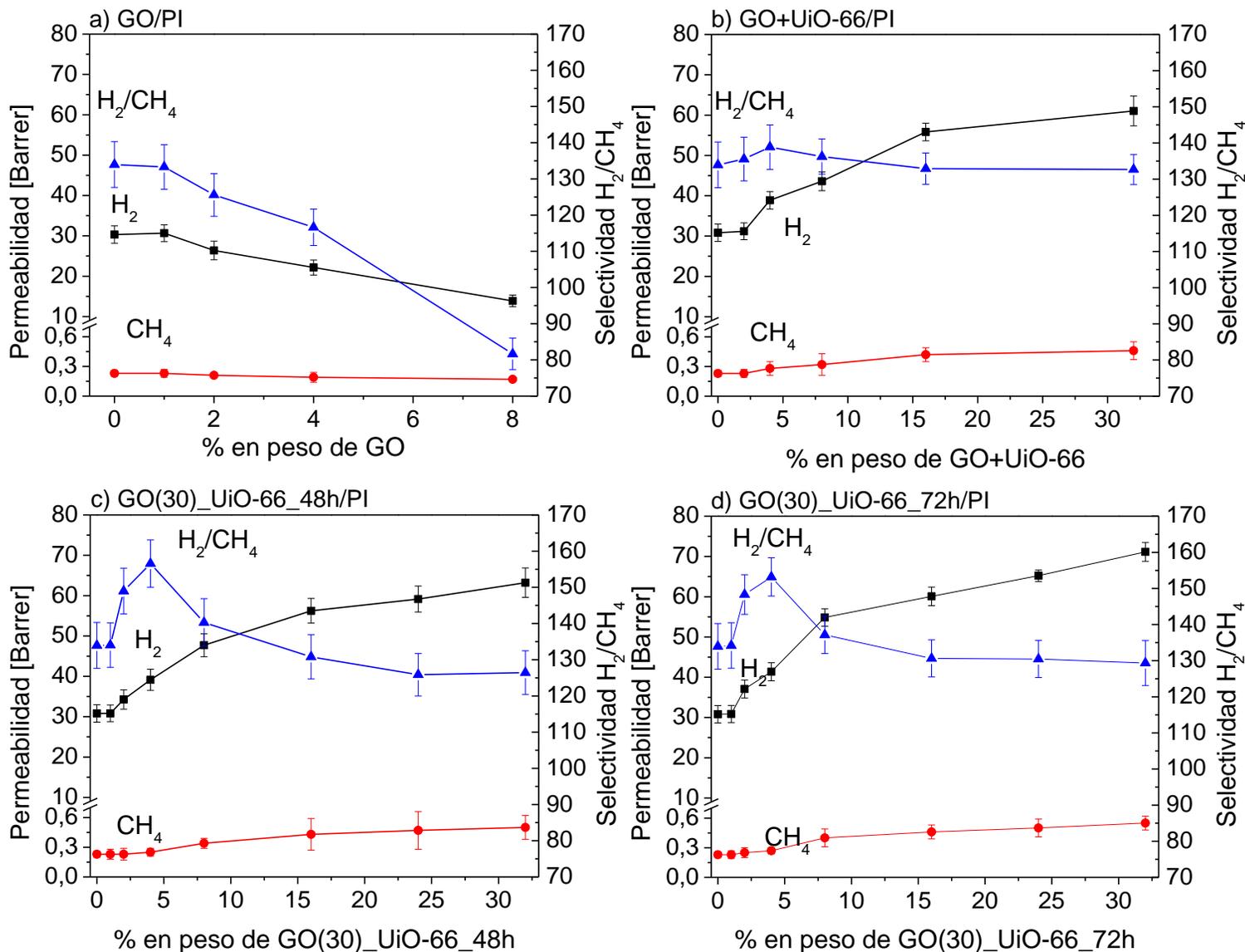


Figura 6.24. Separación de la mezcla H₂/CH₄ a 35 °C en función del porcentaje en peso de a) GO, b) mezcla física GO+UiO-66, c) híbrido GO(30)_UiO-66_48h y d) híbrido GO(30)_UiO-66_72h en PI.

En el caso de las membranas de PI que contienen GO (Figura 6.24a) se observa el mismo efecto barrera que para las membranas de PSF, aunque en este caso la disminución en la permeabilidad de H₂ es del 55 % y la de CH₄ del 17 %. Esta reducción en la permeabilidad sigue siendo inferior a la encontrada para nitrógeno o helio.^[188, 189] En el caso de la selectividad, esta disminuye desde 134 de la poliimida pura hasta 81,7 para un 8% en peso de GO, probablemente debido a la formación de defectos en la unión entre el polímero y el GO, que provocarían que la selectividad disminuyese y también la permeabilidad, aunque esta última en menor medida.

En el caso de las membranas que contienen la mezcla física GO+UiO-66 (Figura 6.24b) dispersados en PI se observa algo diferente con respecto a las de PSF, y es que la sinergia entre ambos materiales es mayor y el MOF tiene mayor efecto a cargas bajas, aumentando tanto la permeabilidad de H₂ como la de CH₄. La selectividad alcanza un máximo (139) para un porcentaje del 4 %, que se corresponde con una permeabilidad de H₂ de 38,9 Barrer y una permeabilidad de CH₄ de 0,28 Barrer. Si se aumenta la cantidad de material la permeabilidad de H₂ alcanza 61,0 Barrer para un 32 % y la de CH₄ 0,46 Barrer; sin embargo, la selectividad se queda en 133.

En cuanto a las membranas que contienen los materiales híbridos GO(30)_UiO-66_48h y GO(30)_UiO-66_72h presentan un comportamiento muy similar (Figura 6.24c y 6.24). En el caso del GO(30)_UiO-66_48h la permeabilidad de H₂ alcanza 63,2 Barrer y el máximo en selectividad aparece para una membrana del 4 % en peso de híbrido, con una permeabilidad de H₂ de 39,1 Barrer y una selectividad de 157. Por otro lado, en el caso del GO(30)_UiO-66_72h la permeabilidad de H₂ alcanza 71,1 Barrer para una carga del 32% en peso y el máximo en selectividad se consigue para un porcentaje de híbrido del 4% en peso, para el que la permeabilidad de H₂ es de 41,4 Barrer y la selectividad es de 153. En todos estos casos, el aumento en la permeabilidad es inferior al conseguido en las membranas de UiO-66.

Este aumento en la permeabilidad podría deberse a un efecto de tamizado molecular, debido a los poros presentes en el UiO-66, lo que explicaría por qué sólo se presenta en el caso de las membranas que contienen este material. Sin bien es cierto que el tamaño de poro de UiO-66 (ponerlo) no es capaz de discernir entre las moléculas de H₂ (diámetro cinético 0,29 nm) y las de CH₄ (diámetro cinético 0,38 nm) excluyendo a estas últimas, sí que es posible, como se ha visto en otros casos,^[74, 156] favorecer el transporte de la molécula de menor tamaño. Otro efecto

que podría explicar este hecho sería el de rigidificación del polímero en torno al material de relleno, que podría originar huecos en la matriz que sí discernieran entre las moléculas.

Hay que comentar el caso especial de las membranas de GO, en las que la disminución en la permeabilidad de los distintos gases se debe al efecto barrera del GO, como ya se ha comentado anteriormente. Este efecto barrera es mayor en el caso de las membranas PSF ya que el GO está más exfoliado, según lo observado en XRD. Una mayor exfoliación implica un mayor número de láminas dispersas en el polímero para la misma carga. En resumen, los mejores resultados en cuanto a permeabilidad y selectividad se obtienen para las membranas de PI (ya que de partida este polímero es más permeable y selectivo que la PSF) y los materiales híbridos, concretamente para el híbrido GO(30)_UiO-66_72h, lo que coincide con lo observado en la difracción de rayos X. Sin embargo, los resultados obtenidos con UiO-66 son mejores que estos.

6.4.1.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Todas las membranas preparadas se midieron a 35, 60 y 90 °C para observar el efecto de este parámetro como se ha hecho en otras membranas, como por ejemplo las membranas de esferas de sílice recubiertas de ZIF-8 dispersada en PSF.^[190] En la Figura 6.25 se muestran los resultados obtenidos para los distintos materiales de relleno y algunas de las cargas cuando la matriz polimérica es PSF. Los resultados para los demás porcentajes en peso se muestran en las tablas presentes en el capítulo 10.2.2 de los anexos.

Como se puede observar en la Figura 6.25, cada material tiene rangos de permeabilidad y de selectividad distintos, por lo que se ha optado por adaptar la escala en cada caso de modo que se vean los resultados más claramente. En todos los casos se observa el mismo efecto que para las membranas de UiO-66, y es que cuando se aumenta la temperatura de trabajo lo hace también la permeabilidad de ambos gases, pero la de CH₄ aumenta en mayor medida, por lo que la selectividad disminuye. En este caso para las membranas de GO se obtuvo el máximo en selectividad para las membranas puras. Fijándonos en estas, la selectividad varía desde 59 a 35 °C hasta 31 a 90 °C. En cuanto a la permeabilidad de H₂, esta aumenta de 11,8 a 27,1 Barrer con la temperatura y la de CH₄ de 0,2 a 0,9 (Figura 6.25a).

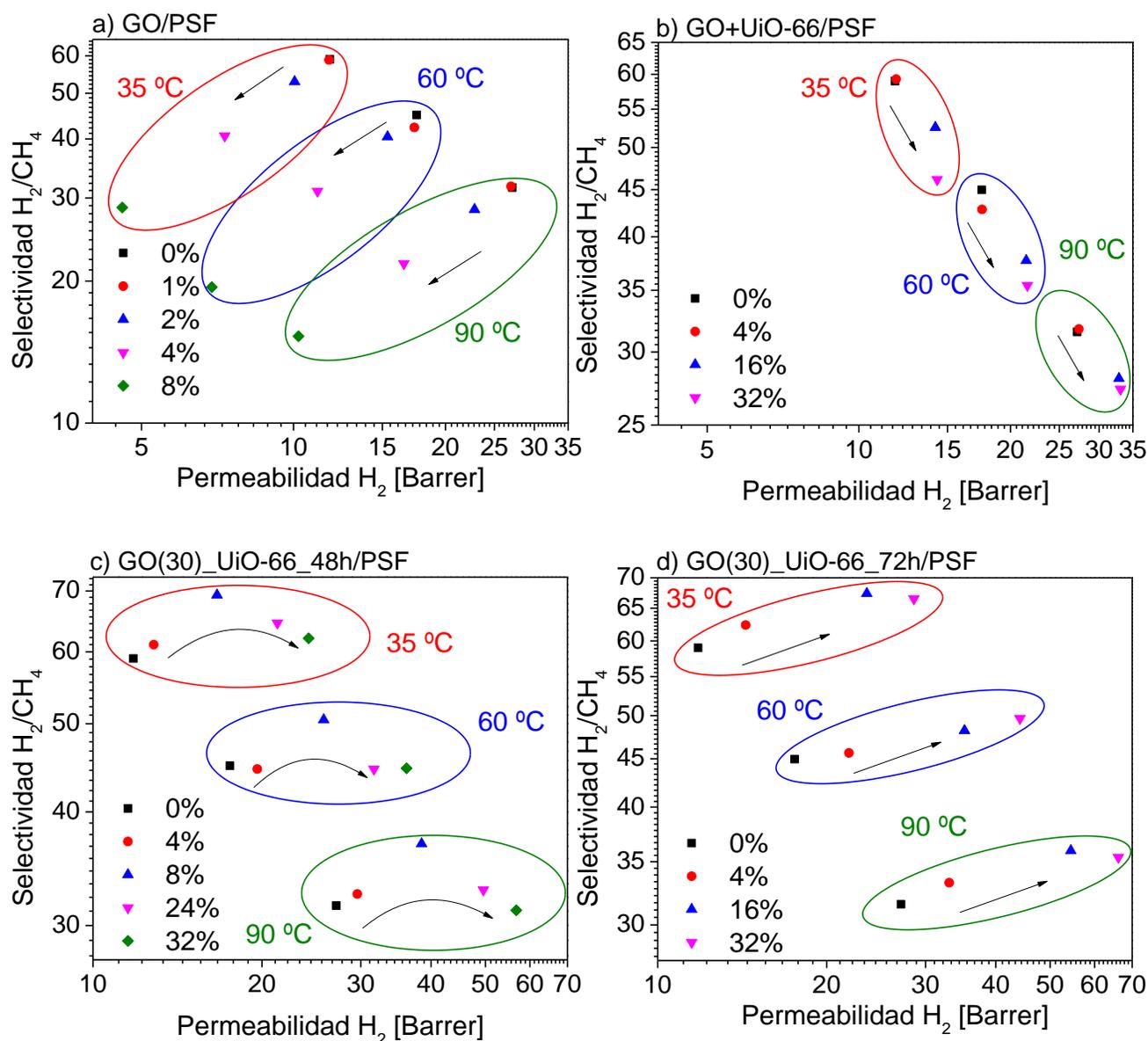
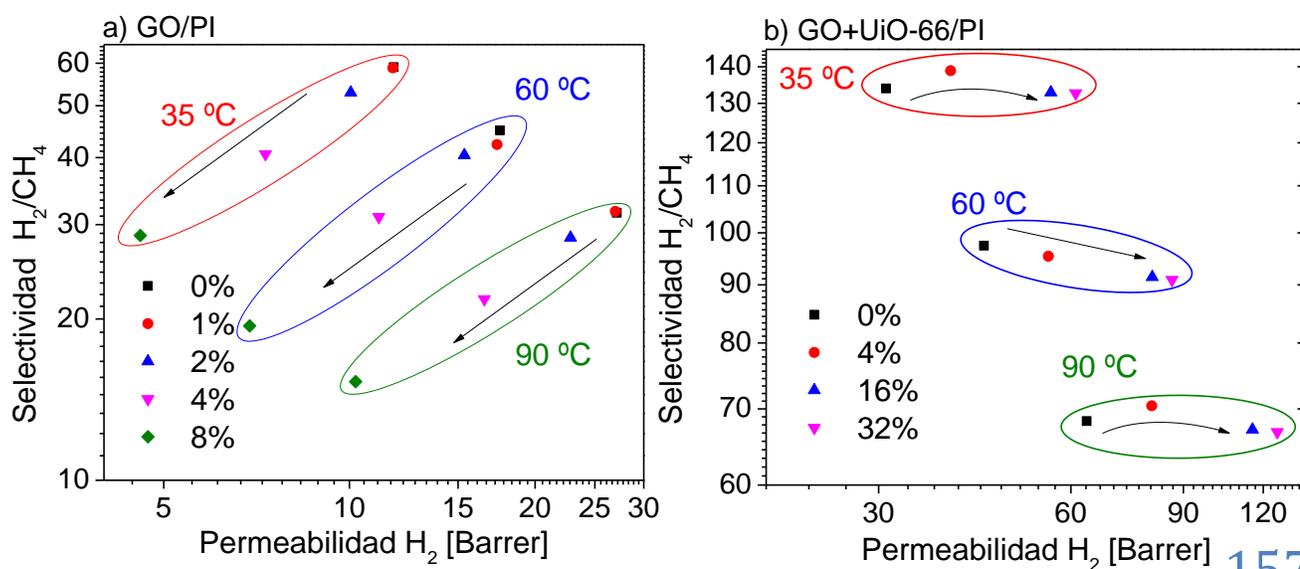


Figura 6.25. Separación H₂/CH₄ en función de la permeabilidad de H₂ a 35, 60 y 90 °C para membranas a) de GO, b) de GO+UiO-66, c) híbrido GO(30)_UiO-66_48h y d) híbrido GO(30)_UiO-66_72h en PSF. La flecha para cada temperatura indica aumento de carga con el porcentaje en peso que se indica en la leyenda de la figura.

Por otro lado, en las membranas que usan GO+UiO-66 (Figura 6.25b) se conseguía un máximo para un porcentaje en peso del 8%. En este caso, la permeabilidad de H₂ varía desde 14,1 Barrer a 35 °C hasta 32,5 Barrer a 90 °C. Por otro lado, la permeabilidad de CH₄ aumenta hasta 1,0 Barrer y la selectividad disminuye hasta 33. En el caso del híbrido GO(30)_UiO-66_48h (Figura 6.25c) se obtenía un valor óptimo de selectividad para un porcentaje en peso del 8%. En este caso, la permeabilidad de H₂ aumenta desde 16,6 Barrer a 35 °C hasta 38,5 Barrer a 90 °C,

mientras que la selectividad disminuye desde 69,3 a 35 °C hasta 36,9 a 90 °C. Por último, las membranas que contienen el híbrido GO(30)_UiO-66_72h (Figura 6.25d) presentaban un valor máximo de selectividad para un porcentaje en peso del 16%. En este caso, la permeabilidad de H₂ aumenta desde 23,6 Barrer a 35 °C hasta 54,6 Barrer a 90 °C y la selectividad disminuye desde 67,4 a 35 °C hasta 36,0 a 90 °C. El aumento en las permeabilidades de H₂ y de CH₄ con la temperatura muestra un comportamiento típico de activación por difusión. Recordando que la permeabilidad de una membrana es el producto del coeficiente de difusión (D) y el de solubilidad (S) y que la solubilidad normalmente disminuye con el aumento de temperatura, temperaturas más altas favorecen el flujo de gas debido a que crecen la movilidad y flexibilidad de las cadenas poliméricas, lo que hace que la difusión de los gases a través de las membranas sea mayor. Por otro lado, se observa una disminución en la selectividad, probablemente debido a que al subir la temperatura aumenta también el volumen libre de la membrana. Esto hace que se mejore el transporte de ambos gases, de manera no selectiva. Estas tendencias indican que la solubilidad tiene poca influencia en el proceso.^[156, 190]

Las membranas de PSF con el híbrido GO(30)_UiO-66_72h presentan mejores resultados a altas cargas, ya que el valor óptimo aparece a valores más altos que en los otros casos. Esto puede deberse a que es el que mejor conserva la estructura una vez formada la membrana, como se ha visto por XRD. Cabe recordar que la temperatura de transición vítrea aumentaba menos que en el caso del híbrido GO(30)_UiO-66_48h. Teniendo en cuenta los resultados de separación de gases, podría decirse que en este caso la menor rigidificación del polímero favorece la dispersión del material a más altas cargas.



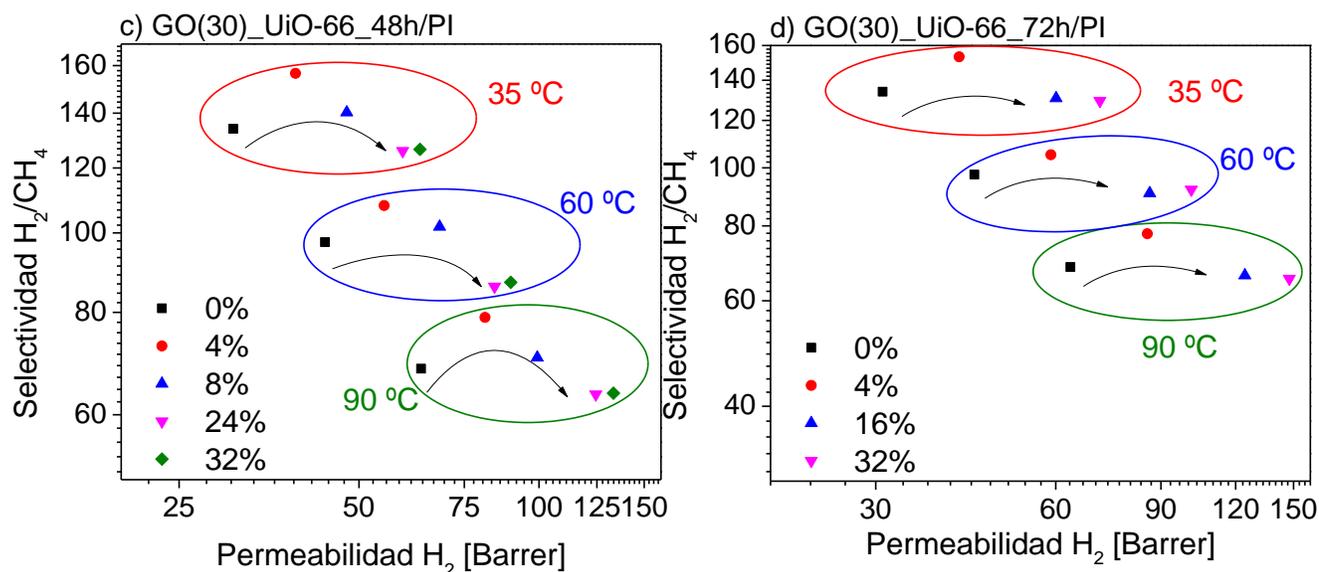


Figura 6.26. Separación H_2/CH_4 en función de la permeabilidad de H_2 a 35, 60 y 90 °C para membranas a) de GO, b) de GO_UiO-66, c) híbrido GO(30)_UiO-66_48h y d) híbrido GO(30)_UiO-66_72h en PI. La flecha para cada temperatura indica aumento de carga con el porcentaje en peso que se indica en la leyenda de la figura.

En la Figura 6.26 se presentan estos resultados para las membranas que tienen PI como matriz polimérica. Los resultados para los demás porcentajes en peso se muestran en las tablas presentes en el capítulo 10.2.2 de los anexos. De nuevo se representan con distintas escalas en función de los rangos de permeabilidad y selectividad obtenidos para cada material. En el caso de las membranas de PI se observa un comportamiento muy similar al de las de PSF. Se observa un comportamiento de activación por difusión como el comentado en las membranas de PI, y es que cuando se aumenta la temperatura de trabajo aumenta la permeabilidad de ambos gases y la selectividad disminuye. En cada uno de los casos se va a explicar el de la selectividad máxima.

En el caso de las membranas de GO (Figura 6.26a) la selectividad máxima se conseguía también con el polímero puro, con una permeabilidad de H_2 de 30,8 Barrer a 35 °C que aumenta hasta 63,5 Barrer a 90 °C mientras que la selectividad disminuye 134 hasta 68,3 para la membrana de PI pura.

Por otro lado, en las membranas que utilizaban la mezcla de GO y UiO-66 (Figura 6.26b) se encontró el valor máximo de selectividad para la membrana MMM_PI_GO_UiO_4, un

porcentaje inferior al de las membranas de PSF. En este caso, la permeabilidad de H₂ aumenta desde 38,9 Barrer a 35 °C hasta 80,3 Barrer a 90 °C, mientras que la selectividad disminuye en un desde 139 hasta 70,5 más que en las membranas de PSF.

Para las membranas que utilizan el híbrido GO(30)_UiO-66_48h se obtuvo la selectividad máxima para la membrana del 4% en peso, un porcentaje de carga menor que para las membranas de PSF, con una permeabilidad de H₂ de 39,1 Barrer y una selectividad de 157, mientras que a 90 °C estos valores son de 81,3 Barrer y 79, respectivamente. En este caso la selectividad disminuye en menor medida que para las membranas de PSF, lo que estaría de acuerdo con la caracterización por XRD de que las membranas de PI mantienen mejor la estructura del MOF.

Por último, las membranas que contienen el híbrido GO(30)_UiO-66_72h (Figura 6.26d) consiguieron una selectividad máxima para la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_4, un porcentaje de carga mucho menor que para las membranas de PSF, pero con una selectividad mayor. En este caso, la permeabilidad de H₂ varía de 41,4 Barrer a 35 °C a 85,4 Barrer a 90 °C, y la selectividad de 153 a 35°C a 78 a 90 °C. En proporción esta disminución es menor que la observada para la membrana MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_16.

Como conclusión en las membranas de PI, los mejores resultados de permeabilidad y selectividad se obtienen de nuevo para el híbrido GO(30)_UiO-66_72h, de acuerdo con lo observado por XRD.

6.4.2. SEPARACIÓN CO₂/CH₄

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la separación CO₂/CH₄ para las mismas membranas. También se hicieron las medidas a distintas temperaturas, por lo que la organización de esta sección sigue el mismo esquema que la sección 6.4.1.

6.4.2.1. INFLUENCIA DE LA CARGA

Las membranas mixtas con distintas proporciones de material de relleno se probaron en la separación CO₂/CH₄. Los resultados de las membranas de PSF se muestran en la Figura 6.27 en función del tipo de material de relleno. Todos estos resultados están recogidos en las tablas presentes en el capítulo 10.2.2 de los anexos.

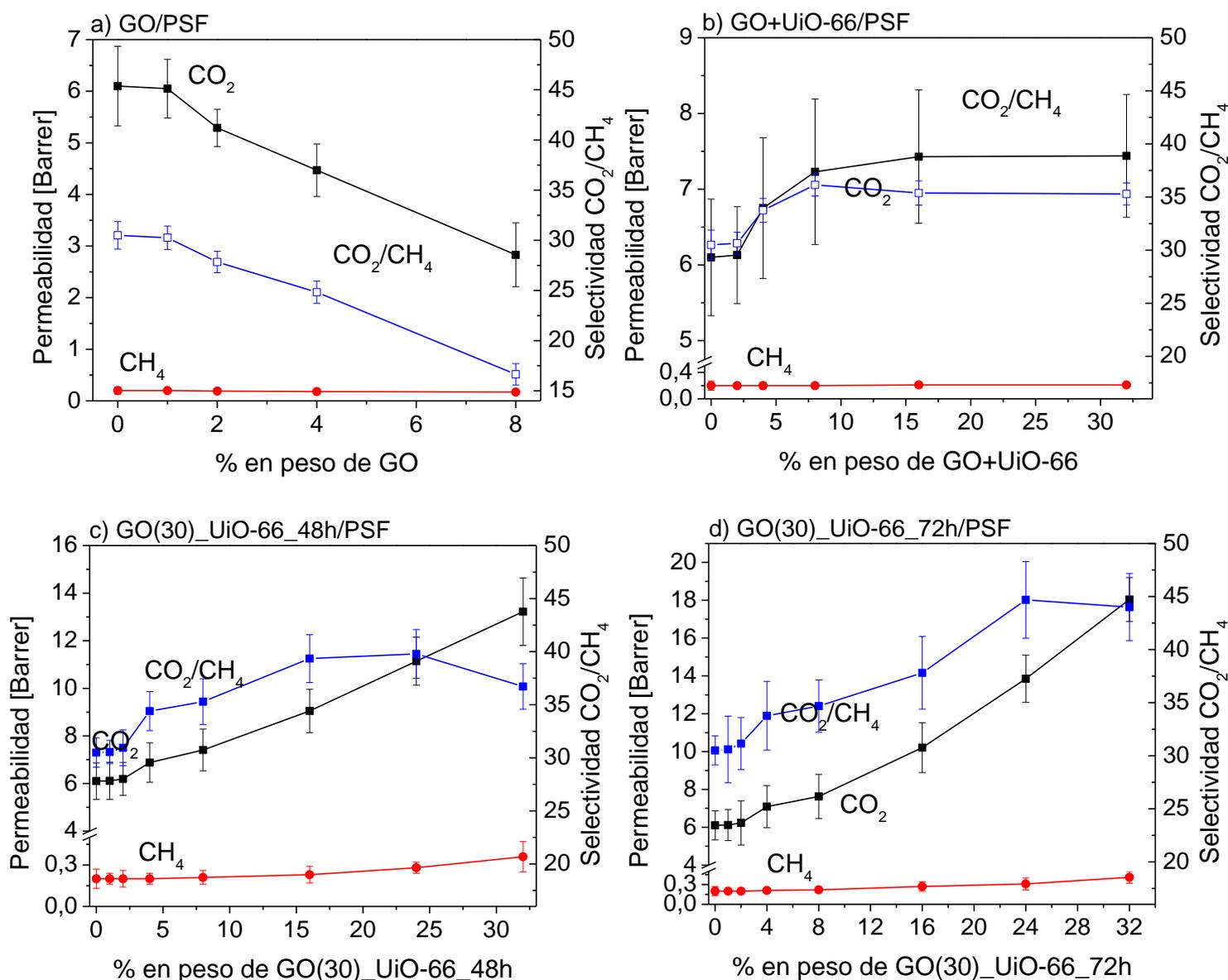


Figura 6.27. Separación de la mezcla CO_2/CH_4 en función del porcentaje en peso de a) GO, b) mezcla física GO+UiO-66, c) híbrido GO(30)_UiO-66_48h y d) híbrido GO(30)_UiO-66_72h en PSF.

Se observan tendencias análogas a las de la mezcla H_2/CH_4 . En el caso de las membranas de GO predomina el efecto barrera (Figura 6.27a), provocando que la permeabilidad de CO_2 disminuya hasta 2,8 Barrer y la de CH_4 hasta 0,2 Barrer para una membrana del 8 % en peso de GO. La selectividad CO_2/CH_4 disminuye desde 30,5 a 16,7.

En el resto de los casos se observa que las permeabilidades aumentan aunque en menor medida que en el caso de las membranas de solo UiO-66 debido a la presencia de las láminas de

GO. Así, en el caso de las membranas de GO+UiO-66 (Figura 6.27b) la permeabilidad de CO₂ aumenta desde 6,1 Barrer para la membrana de PSF hasta 7,4 Barrer para una membrana del 32 % en peso. Se alcanza un máximo en la selectividad (36) para las membranas con un 8 % en peso de la mezcla física de estos materiales, mientras que en el caso de las membranas de UiO-66 para un 4% de UiO-66 se alcanzaba una selectividad de 33,6 y se lograba un máximo en la selectividad de 37 para un 32 % en peso de UiO-66. La tendencia es similar a la observada en la mezcla H₂/CH₄ y es que, para bajas cargas tanto las permeabilidades como la selectividad no varían mucho, debido probablemente a la sinergia entre los dos materiales, ya que, igual que en el caso de la otra mezcla si no existiera dicha sinergia se reduciría la selectividad. Sin embargo, a partir del 4 % en peso se produce el aumento en las permeabilidades y en la selectividad, debido a que en este caso el efecto del UiO-66 es más importante que el del GO. Comparando estos resultados con los presentados en el capítulo 5, la mejor de las membranas con la mezcla física GO+UiO-66 no supera a la mejor de las membranas de UiO-66.

Para las membranas que contienen el híbrido GO(30)_UiO-66_48h (Figura 6.27c), la permeabilidad de CO₂ aumenta hasta 13,2 Barrer para las membranas del 32 % en peso. En este caso, el máximo en selectividad se alcanza para las membranas con un 24 % en peso de material híbrido, para las que la permeabilidad de CO₂ es de 11,1 Barrer y la selectividad CO₂/CH₄ de 39,8. Por último, para las membranas que contienen el híbrido GO(30)_UiO-66_72h (Figura 6.27d), la permeabilidad de CO₂ aumenta hasta 18,0 Barrer para la membrana MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_32. Además, el máximo en selectividad se alcanza para las membranas con un 24 % en peso, para las que la permeabilidad de CO₂ es de 13,9 Barrer y la selectividad CO₂/CH₄ de 44,7. En el caso de las membranas que contenían UiO-66 (capítulo 5) se observaba que la permeabilidad de CO₂ aumentaba en mayor medida que la de CH₄ hasta un punto en el que hay demasiado material de relleno como para que las cadenas de polímero puedan rodear perfectamente a las partículas. Esto se explicaba porque la entalpía de adsorción del CO₂ sobre el UiO-66 es superior que la del CH₄, ya que este último es una molécula apolar y el CO₂ tiene un momento cuadrupolar.^[191, 192] Este efecto se observa también en las membranas que contienen la mezcla física GO+UiO-66 y en los híbridos, pero en menor medida, ya que al intervenir el GO aparece el efecto barrera previamente comentado.

Comparando estos resultados con los de las membranas del MOF UiO-66 dispersado en este mismo polímero, se observa que el aumento en la permeabilidad debido al efecto de los materiales híbridos es inferior al efecto producido sólo por el UiO-66. Por otro lado, si se compara con las membranas que contienen la mezcla GO+UiO-66, este aumento en la permeabilidad es mayor en los híbridos, debido a que en estos nuevos materiales la proporción de MOF con respecto a GO es mayor que en la mezcla física. La mejora en la selectividad con respecto a las membranas de UiO-66 puede deberse también a que la nueva estructura híbrida GO/UiO-66 favorezca la dispersión de las partículas a lo largo del espesor de la membrana.

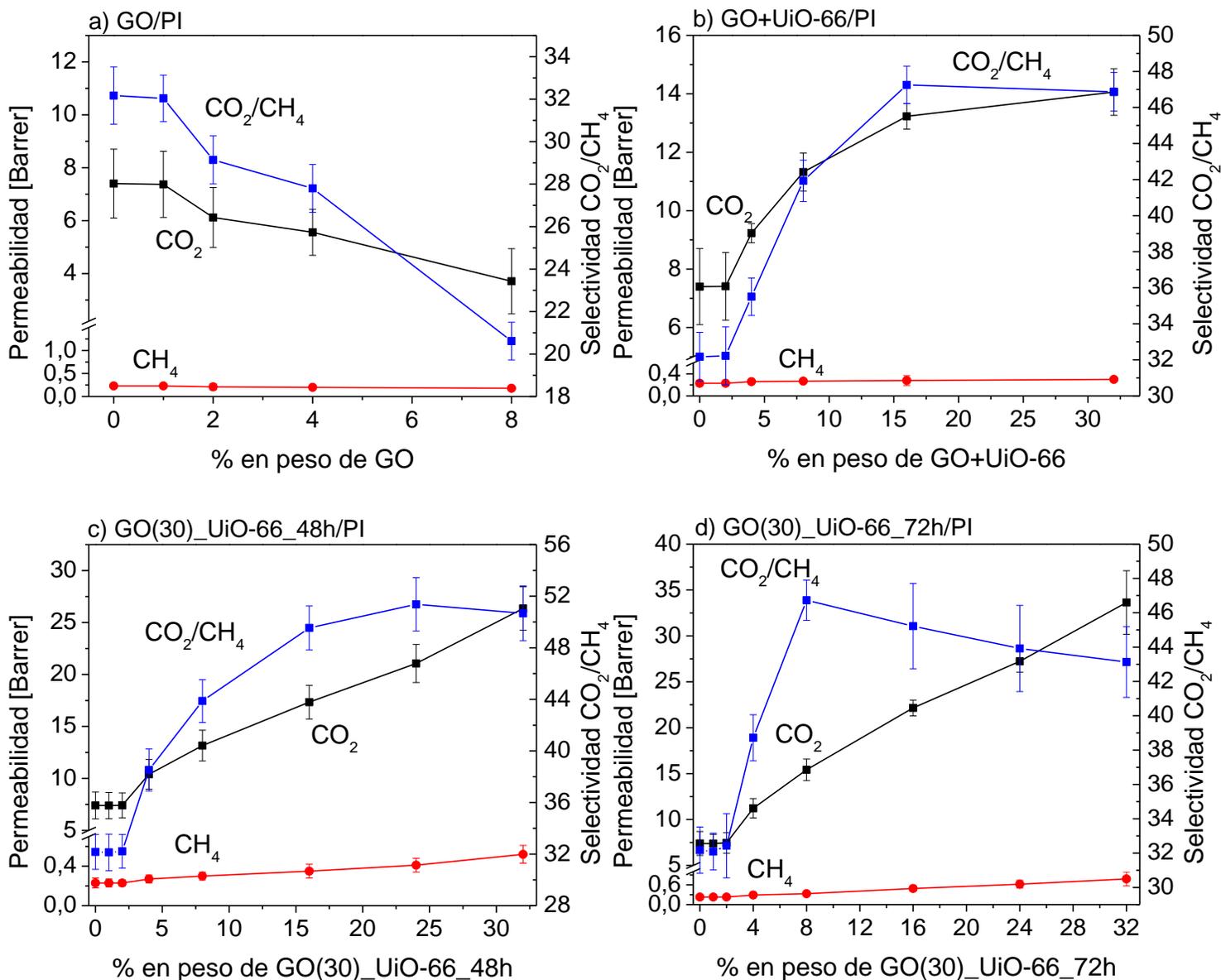


Figura 6.28. Separación de la mezcla CO₂/CH₄ en función del porcentaje en peso de a) GO, b) mezcla física GO+UiO-66, c) híbrido GO(30)_UiO-66_48h y d) híbrido GO(30)_UiO-66_72h en PI.

En la Figura 6.28 se presentan los resultados obtenidos para esta misma mezcla pero con las membranas que tienen PI como matriz polimérica. Se observan comportamientos muy similares a los encontrados para las de PSF y para la mezcla H₂/CH₄. Así, para las membranas que contienen GO (Figura 6.31a) se observa el efecto barrera, ya que la permeabilidad de CO₂ disminuye de 7,4 Barrer de la membrana pura hasta 3,7 Barrer en la membrana del 8% en peso de GO. Lo mismo ocurre con la permeabilidad de CH₄, que disminuye desde 0,23 en la PI pura hasta 0,18 Barrer en la membrana MMM_PI_GO_8. Sin embargo, en este caso la selectividad apenas de 32,2 hasta 27,8.

En el resto de materiales de relleno se observa un aumento en la permeabilidad conforme lo hace el porcentaje de material de relleno. En particular, las membranas de GO+UiO-66 (Figura 6.28b) consiguen una permeabilidad de CO₂ de 14,1 Barrer y en el caso del CH₄ alcanzan 0,30 Barrer. En este caso la sinergia entre ambos materiales hace que las permeabilidades y la selectividad se mantengan casi constantes a bajos porcentajes de carga, aunque a partir del 4% en peso de carga ya se hace evidente que el efecto del UiO-66 es mayor que el del GO.

En el caso de las membranas con el híbrido GO(30)_UiO-66_48h (Figura 6.28c), el aumento de permeabilidad de CO₂ va de 7,4 Barrer en la membrana pura hasta 26,4 Barrer en la membrana que contiene el 32% en peso de este híbrido. Por otro lado, la permeabilidad de CH₄ aumenta hasta 0,5. La selectividad CO₂/CH₄ alcanza un máximo para la membranas MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_24 con una permeabilidad de CO₂ de 21,1 Barrer y una selectividad de 51,4. Por último, para las membranas con el híbrido GO(30)_UiO-66_72h (Figura 6.28d), el aumento de permeabilidad de CO₂ aumenta hasta 33,6 Barrer para una membrana del 32% en peso de este híbrido y la de CH₄ hasta 0,8 Barrer. La selectividad CO₂/CH₄ alcanza un máximo para las membranas del 8% en peso, para las que la permeabilidad de CO₂ es de 15,4 Barrer y la selectividad de 46,7. En todos estos casos, el aumento en la permeabilidad es inferior al conseguido en las membranas de UiO-66.

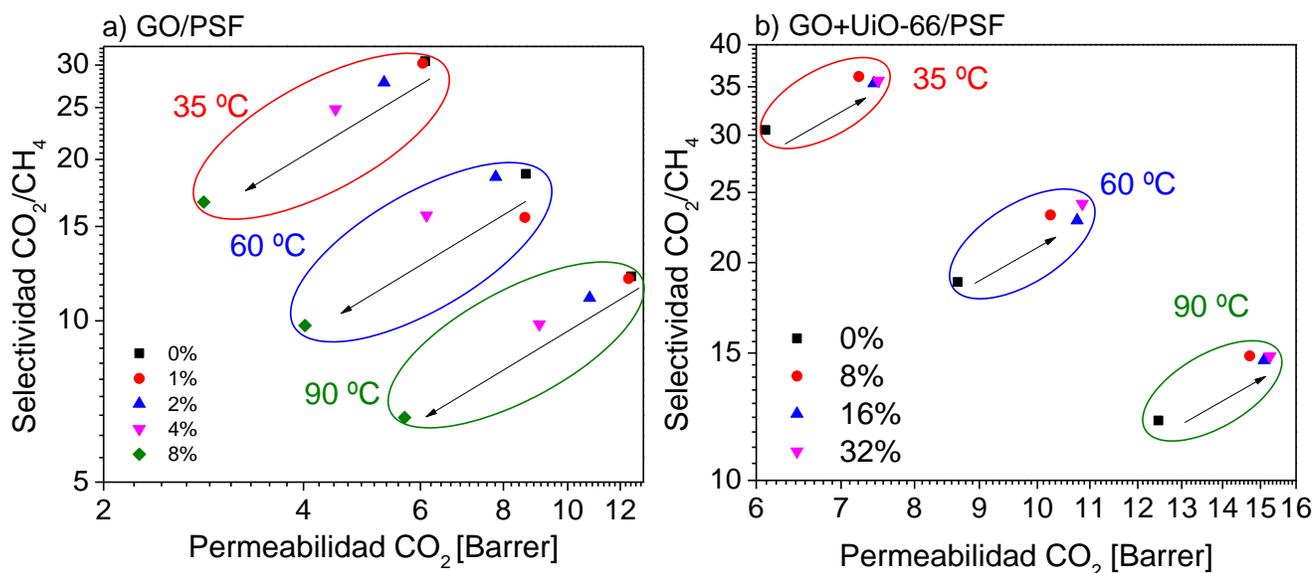
De nuevo este aumento en la selectividad no parece debido al efecto de tamizado molecular ya que los poros presentes en UiO-66 (entre 0,6 y 1,1 nm) no son capaces de diferenciar por tamaño entre las moléculas de CO₂ (diámetro cinético 0,33 nm) y las de CH₄ (diámetro cinético 0,38 nm). Otro efecto que podría explicar este aumento en la selectividad

sería el de rigidificación del polímero en torno al material de relleno, que podría originar huecos en la matriz que sí diferenciaran entre el tamaño de las moléculas. Al tratarse de CO₂ hay que tener en cuenta también el efecto de la adsorción de las moléculas de CO₂, que favorecerían la selectividad.

En resumen, los mejores resultados en cuanto a permeabilidad y selectividad se obtienen para las membranas preparadas con PI (ya que de partida este polímero tiene mejor selectividad) y los materiales híbridos, concretamente para el híbrido GO(30)_UiO-66_72h, lo que coincide con lo observado en la difracción de rayos X. Sin embargo, los resultados obtenidos con UiO-66 son mejores que estos.

6.4.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Se procedió al estudio del comportamiento de las membranas en función de la temperatura mediante la medida de las mismas a 35, 60 y 90 °C. En la Figura 6.29 se presentan los resultados para las membranas de PSF en función del tipo de material de relleno y para los porcentajes del mismo más representativos. Teniendo en cuenta los resultados de cada material, la representación se ha hecho con la escala más adecuada para material. El resto de datos se presentan en las tablas del capítulo 10.2.2 de los anexos.



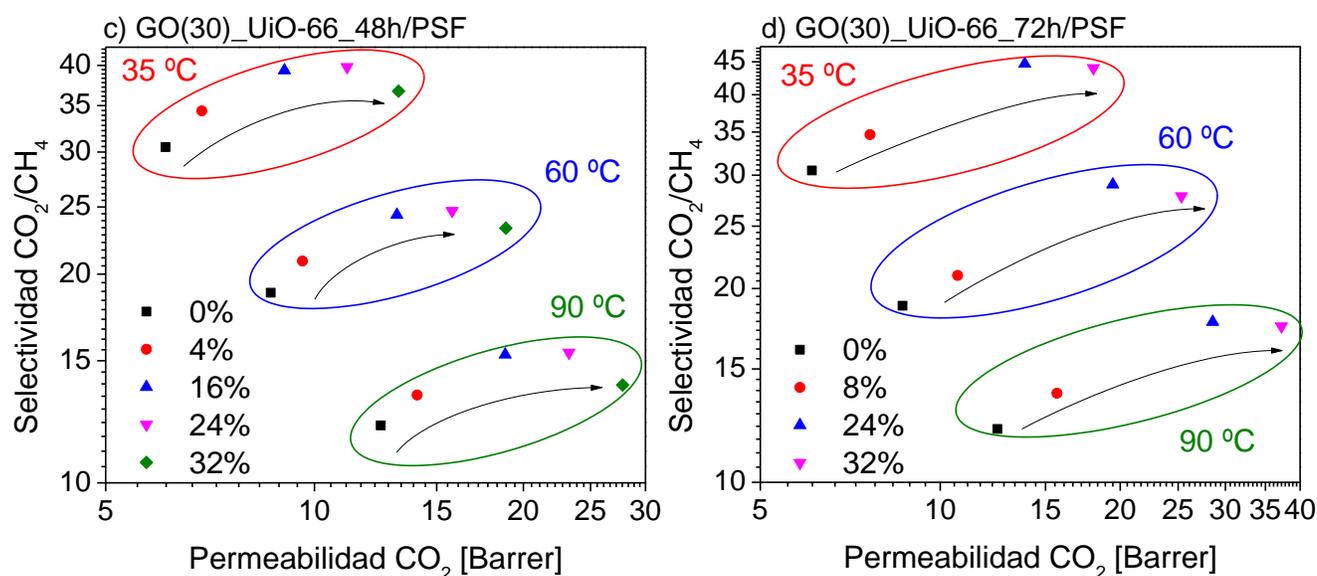


Figura 6.29. Separación CO₂/CH₄ en función de la permeabilidad de CO₂ a 35, 60 y 90 °C para membranas a) de GO, b) de GO_UiO-66, c) híbrido GO(30)_UiO-66_48h y d) híbrido GO(30)_UiO-66_72h en PSF. La flecha para cada temperatura indica aumento de carga con el porcentaje en peso que se indica en la leyenda de la figura.

De manera general, la permeabilidad aumenta y la selectividad disminuye conforme crece la temperatura. Así, para las membranas que contienen GO (Figura 6.29a), que presentaban un valor de selectividad máximo con PSF, la permeabilidad de CO₂ aumenta en un 104%, la permeabilidad de CH₄ en un 415%, mientras que la selectividad disminuye en un 60% al aumentar la temperatura de 35 a 90 °C.

En el caso de las membranas que mezclan GO+UiO-66 (Figura 6.29b), el máximo en la selectividad se obtuvo para la membrana MMM_PSF_GO_UiO-66_8. Para este porcentaje la permeabilidad de CO₂ aumenta desde 7,23 Barrer a 35 °C hasta 14,7 Barrer a 90 °C y la selectividad disminuye desde 33,8 a 35 °C hasta 13,4 a 90 °C.

En cuanto a las membranas que contienen el híbrido GO(30)_UiO-66_48h (Figura 6.29c), el valor máximo de selectividad se daba para la membrana del 24 % en peso. Para dicha membrana la permeabilidad de CO₂ aumenta desde 11,1 Barrer a 35 °C hasta 23,3 Barrer a 90 °C y la selectividad disminuye desde 39,8 a 35 °C hasta 15,4 a 90 °C. Por último, para las membranas del híbrido GO(30)_UiO-66_72h (Figura 6.29d) se obtenía un valor máximo de selectividad también para el 24 % en peso. En este caso, la permeabilidad de CO₂ aumenta

desde 13,9 Barrer a 35 °C hasta 28,6 Barrer a 90 °C, mientras que la selectividad disminuye desde 44,7 a 35 °C hasta 17,8 a 90 °C.

Al igual que en la mezcla H₂/CH₄, el aumento en las permeabilidades de CO₂ y de CH₄ con la temperatura muestra un comportamiento típico de activación por difusión. De nuevo se observa una disminución en la selectividad, probablemente debido a que el aumento de la temperatura aumenta también el volumen libre de la membrana. Esto hace que se mejore el transporte de ambos gases, de manera no selectiva indicando, como se ha comentado en la otra mezcla, que la solubilidad tiene poca influencia en el proceso.^[156, 190]

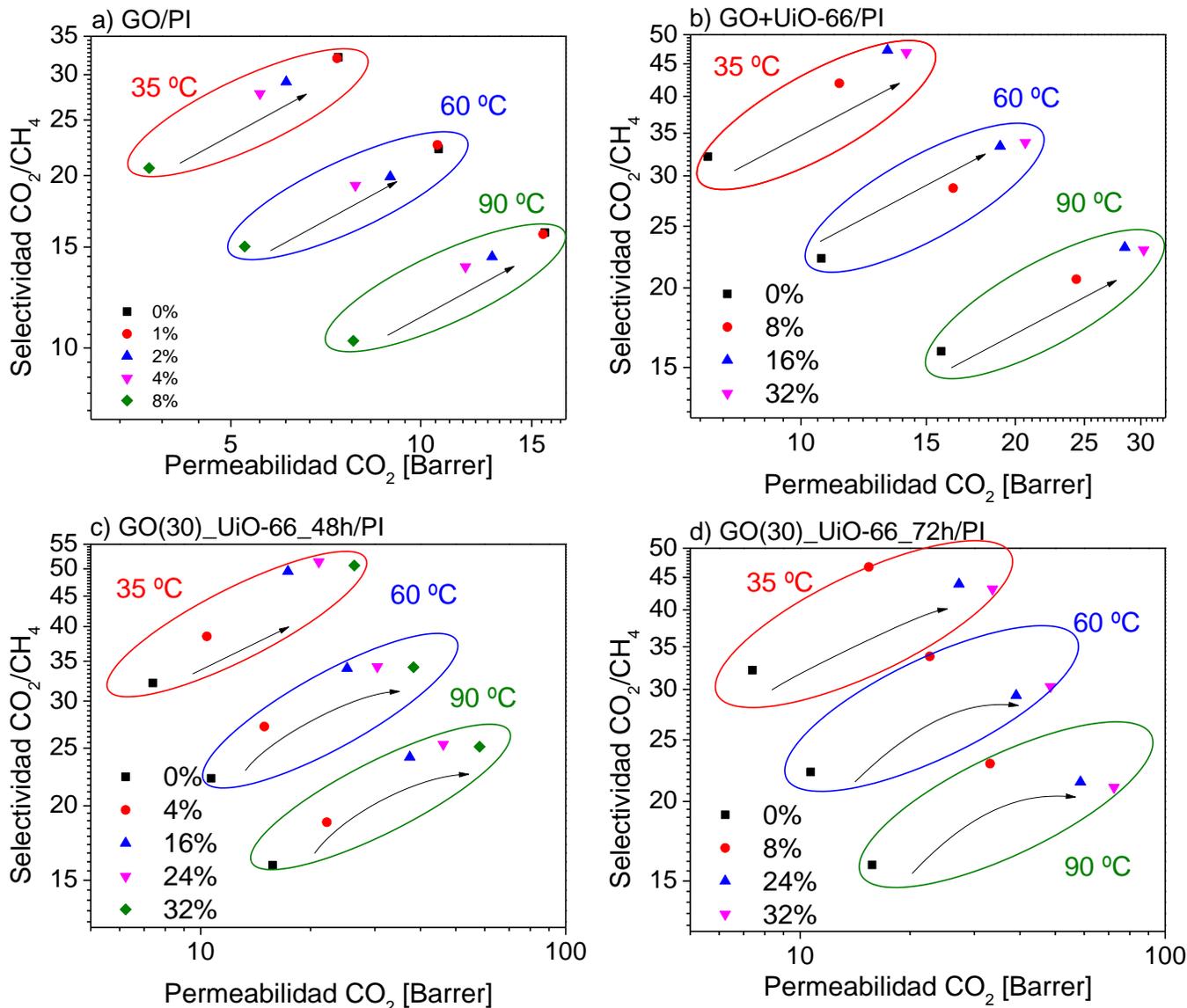


Figura 6.30. Separación CO₂/CH₄ en función de la permeabilidad de CO₂ a 35, 60 y 90 °C para membranas a) de GO, b) de GO+UiO-66, c) híbrido GO(30)_UiO-66_48h y d) híbrido GO(30)_UiO-66_72h en PI. La flecha para cada temperatura indica aumento de carga con el % en peso que se indica en la leyenda de la figura.

En la Figura 6.30 se presentan los resultados para las membranas de PI. Debido al proceso de difusión activada, de nuevo se observa la tendencia de aumento en la permeabilidad y de disminución en la selectividad conforme crece la temperatura. En el caso de las membranas de GO, al introducir este material se empeoraban las propiedades tanto de permeabilidad como de selectividad, por lo que se consideran las membranas de solo PI. Para estas, la permeabilidad de CO₂ aumenta desde 7,40 Barrer a 35 °C hasta 15,7 Barrer a 90 °C y la selectividad disminuye en un desde 32,2 hasta 16.

Para la mezcla física GO+UiO-66 se encontró un valor máximo de selectividad para las membranas que contenían un 16 % en peso. Para estas membranas la permeabilidad de CO₂ aumenta desde 13,2 Barrer a 35 °C hasta 28,5 Barrer a 90 °C y la selectividad disminuye de 47,3 hasta 23,2.

En el caso de las membranas que utilizan el híbrido GO(30)_UiO-66_48h el valor máximo de selectividad se conseguía para las membranas del 24% en peso. Para estas membranas la permeabilidad de CO₂ aumenta de 21,1 Barrer a 46,2 Barrer al aumentar la temperatura de 35 a 90 °C, mientras que la selectividad disminuye de 51 a 25. Por último, las membranas que utilizan el híbrido GO(30)_UiO-66_72h presentan un valor máximo de selectividad para las membranas del 8% en peso con una permeabilidad de CO₂ de 15,4 Barrer y una selectividad de 47. Estos valores aumentan hasta 33,1 Barrer y 23, respectivamente, al aumentar la temperatura a 90 °C.

En todos los casos, y para ambas mezclas, se puede observar que la variación de la permeabilidad con la temperatura tiene un comportamiento exponencial, por lo que se procedió al ajuste a una ecuación de tipo Arrhenius como en el caso de las membranas de UiO-66. En la Tabla 6.5 se presentan los resultados de las energías de activación aparentes que se han considerado más destacables para las distintas membranas mixtas y materiales de relleno.

En el caso de las membranas que contienen GO se observa que las energías de activación aparentes disminuyen, presentando la mayor disminución la E_{pH_2} del 3,6 % para las membranas de PSF. Esta pequeña disminución puede sugerir que la interacción entre GO y el respectivo polímero, además de tener un efecto barrera, puede producir defectos en la interfase, por lo que la activación del flujo es menor que para el polímero puro. El descenso en la energía

de activación de permeación se ha observado en membranas de PSF que contienen zeolita beta y en membranas que contienen silicalita-1; se atribuye al efecto barrera.^[164, 176] En el resto de materiales de relleno se observa que la energía de activación aumenta, aunque en proporciones muy bajas, siendo máximo este aumento para las membranas tanto de PSF como de PI que contienen el material híbrido GO(30)_UiO-66_48h, debido probablemente al efecto de rigidificación comentado en la caracterización de las membranas y de acuerdo con lo observado en otras membranas mixtas que contienen por ejemplo ZIF-8 o zeolita beta.^[173, 187]

Tabla 6.5. Energías de activación aparentes.

Membrana	Mezcla H ₂ /CH ₄		Mezcla CO ₂ /CH ₄	
	E _p H ₂ (kJ/mol)	E _p CH ₄ (kJ/mol)	E _p CO ₂ (kJ/mol)	E _p CH ₄ (kJ/mol)
PSF	14,1	24,7	12,1	27,7
MMM_PSF_GO_8	13,6	24,2	11,8	27,4
MMM_PSF_GO_UiO-66_32	14,2	24,8	12,0	26,8
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_32	14,4	26,0	12,6	29,1
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_32	14,2	24,8	12,2	27,8
PI	12,2	23,6	12,8	24,7
MMM_PI_GO_8	12,1	23,4	12,6	24,4
MMM_PI_GO_UiO-66_32	12,3	23,9	13,0	25,0
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_32	12,6	24,2	13,4	25,2
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_32	12,3	23,9	13,0	25,1

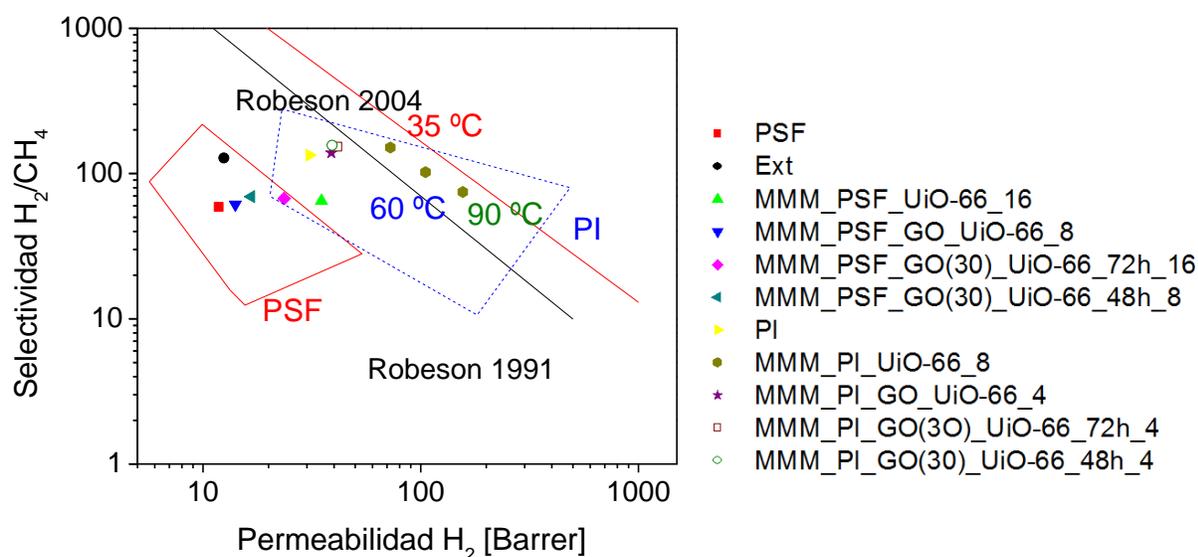


Figura 6.31. Mejores resultados de la separación H₂/CH₄ de todas las MMMs medidas a lo largo de la tesis.

A continuación, en la Figura 6.31, se presentan los mejores resultados obtenidos para la separación H_2/CH_4 en comparación con los límites de Robeson de 1991 y de 2008. A pesar de que los valores más altos de selectividad H_2/CH_4 se hayan alcanzado para las membranas de poliimida que utilizan los materiales híbridos GO_UiO-66, como la permeabilidad de H_2 en estos casos no ha aumentado tanto, solo se supera el límite de Robeson de 1991 para la membrana del 8% en peso de UiO-66. Las medidas de esta membrana a las 3 temperaturas se encuentran entre los dos límites de Robeson.

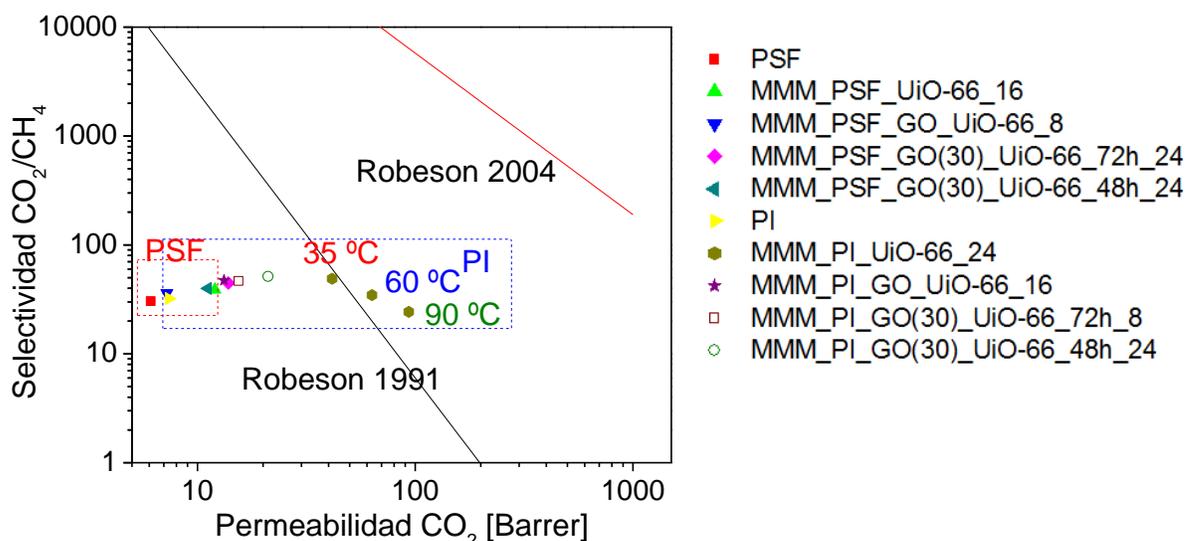


Figura 6.32. Mejores resultados de la separación CO_2/CH_4 de todas las MMMs medidas a lo largo de la tesis.

Como se puede observar en la Figura 6.32, a pesar de que los valores más altos de selectividad CO_2/CH_4 se hayan alcanzado para las membranas de poliimida que utilizan el híbrido GO_UiO-66_48h con un 24 % en peso, el mejor resultado dentro de la comparación con el límite de Robeson es el logrado con la membrana compuesta poliimida_UiO-66 al 24 % en peso. Las membranas medidas a 35 °C no superan en ningún caso el límite de Robeson; sin embargo, en el caso de la membrana poliimida_UiO-66 al 24 % en peso sí que se supera al aumentar la temperatura a 60 y 90 °C.

Sin embargo, estos límites de Robeson no tienen en cuenta la temperatura de medida, para ello Paul et al.^[193] hicieron un estudio de estos límites a diferentes temperaturas. Los resultados junto con los límites a 27, 77 y 127 °C se muestran en la Figura 6.33 para la mezcla CO_2/CH_4 .

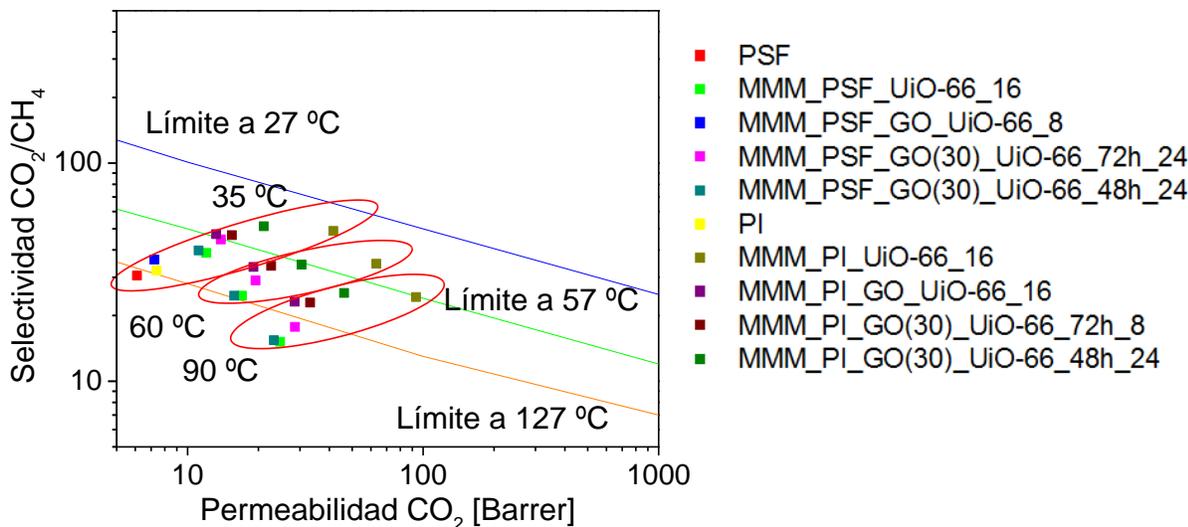


Figura 6.33. Límites de la separación CO₂/CH₄ a 27, 57 y 127 °C junto con los mejores resultados obtenidos a lo largo de la tesis.

Al tener en cuenta la temperatura de medida en el cálculo de este límite, este se reduce considerablemente. Teniendo en cuenta el límite a 57 °C (el más próximo a las temperaturas de medida de esta tesis, 60 y 90 °C) la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_24 pasa a estar rozando el límite; sin embargo, el resto de membranas siguen alejadas del mismo.

No se disponen de los datos del límite en la separación H₂/CH₄ a distintas temperaturas, pero es de suponer que ocurrirá algo parecido.

CAPÍTULO 7. CÉLULAS SOLARES DE TIPO GRÄTZEL

7. CÉLULAS SOLARES DE TIPO GRÄTZEL

Para preparar este tipo de sistemas se utilizó el óxido de grafeno (GO) previamente sintetizado y caracterizado y el óxido de grafeno reducido (RGO), cuya caracterización se explica a continuación. Además, en este capítulo se comentan los resultados preliminares de los sistemas fotovoltaicos preparados.

7.1. REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Para la obtención de grafeno se llevó a cabo la reducción del material oxidado (GO). Este paso se caracterizó mediante las mismas técnicas que el material oxidado: difracción de rayos X, termogravimetría, espectroscopias FTIR y UV-Vis, adsorción de nitrógeno y microscopías electrónicas.

Como se observa en la Figura 7.1, una vez reducido el material el pico vuelve a la posición del grafito a un valor de 2θ de $26,6^\circ$ (correspondiente a un interespaciado de 0,32 nm según la ley de Bragg y de acuerdo con la bibliografía^[194]), lo que puede implicar la presencia de partículas de grafito. Sin embargo, se puede observar cómo el pico se ha ensanchado y es menos intenso con respecto al del grafito de partida. Esto podría deberse a una pérdida de cristalinidad por formación de defectos en las láminas o a un aumento del desorden debido a la exfoliación de acuerdo a lo observado en la bibliografía.^[195] También es interesante comentar que en este caso los difractogramas no se han normalizado, de manera que el área del pico de la muestra de grafito es 18 veces mayor que la del RGO, por lo que, aunque no se haya producido grafeno estrictamente hablando, sí que se habría conseguido una alta exfoliación del grafito.

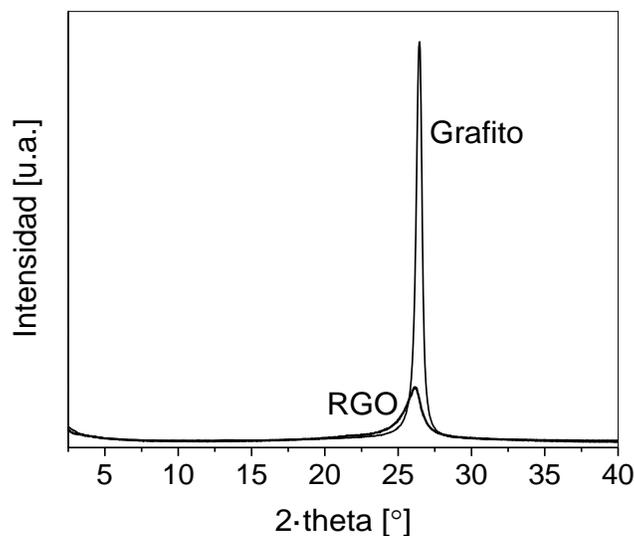


Figura 7.1. Difractogramas del grafito y del óxido de grafeno reducido (RGO).

Una de las técnicas para observar la desaparición de los grupos oxigenados es la termogravimetría. Como se puede observar en la Figura 7.2a, en el caso del GO se observan tres intervalos distintos de pérdida de peso. El primero, por debajo de unos 150 °C, se atribuye a moléculas de agua que puedan quedar más o menos retenidas en la estructura hidrófila ahora del GO y que supone un 6,6 % en peso del total. A continuación aparecen pérdidas a partir de 180 °C, debidas a la descomposición de los grupos oxigenados introducidos en la estructura, y a que se produce la pirólisis de estos dando lugar a CO, CO₂ y vapor de agua^[153, 179], y se corresponde con un 39,3 % en peso del total del material. El último intervalo aparece por encima de 450 °C (si la comparamos con la del grafito, más de 200 °C antes) y se debe a la descomposición o combustión total del GO. En el GO existe un residuo del 4,0 % en peso, lo que no ocurre en el caso del RGO en el que toda la materia acaba descomponiéndose. Este residuo podría estar relacionado con restos de reactivos (degradados a los correspondientes óxidos metálicos) usados durante el proceso de oxidación del grafito. En el material reducido el porcentaje de grupos oxigenados disminuye hasta un 15 % en peso, lo que implica que, aunque sigan quedando grupos oxigenados, la reducción ha tenido lugar en gran medida, estos porcentajes concuerdan con lo encontrado en bibliografía para la reducción con hidracina.^[196] Además, como se puede observar en la Figura 7.2b, el último intervalo de degradación aparece a mayores temperaturas, de manera que el mínimo de la derivada aparece en torno a 625 °C en

el RGO mientras que en el GO lo hace a 560 °C, por lo que aunque no alcanza la del grafito de partida (780 °C) sí que se puede deducir que la reducción lleva a una estructura más estable.

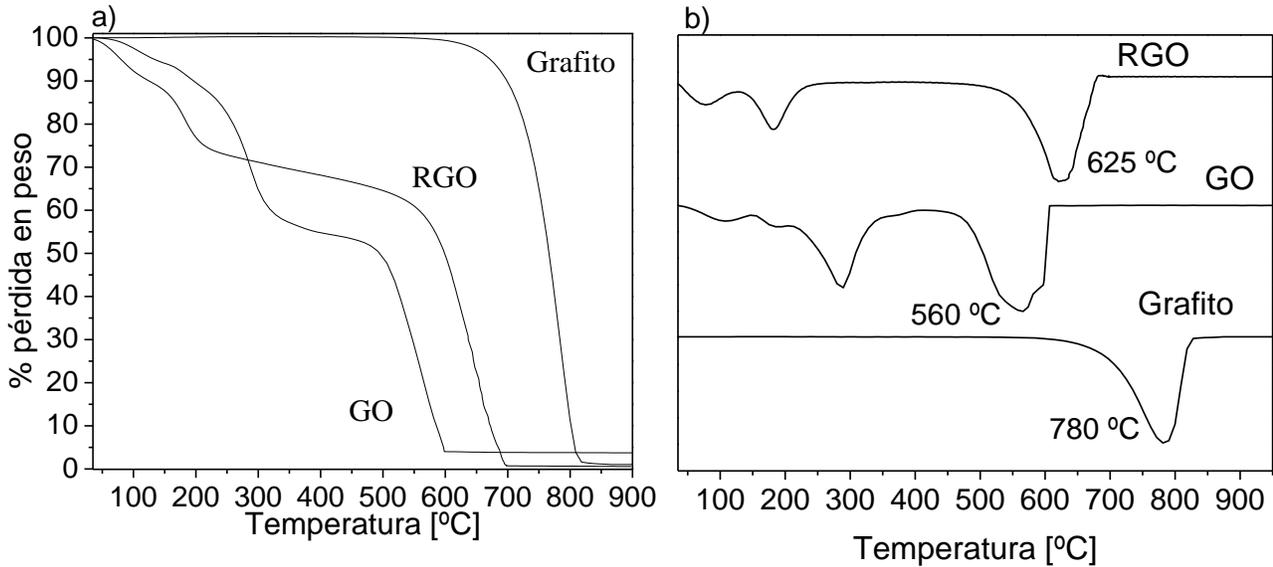


Figura 7.2. a) Curvas de pérdida de peso del grafito de partida, GO y RGO y b) sus derivadas. Las medidas se llevaron a cabo en atmósfera de aire y con 10°C/min como rampa de temperatura.

Mediante la espectroscopia UV-Vis se puede confirmar que los grupos oxigenados han desaparecido o se han visto reducidos (Figura 7.3). Como se puede observar, los picos asociados a estos grupos y descritos en la sección 6.1 desaparecen en el reducido. La prácticamente ausencia total de la señal a 230 nm, correspondiente con el sistema aromático, implica que la mayor parte de la muestra mantiene los enlaces C-C, típicos de la estructura del grafeno.

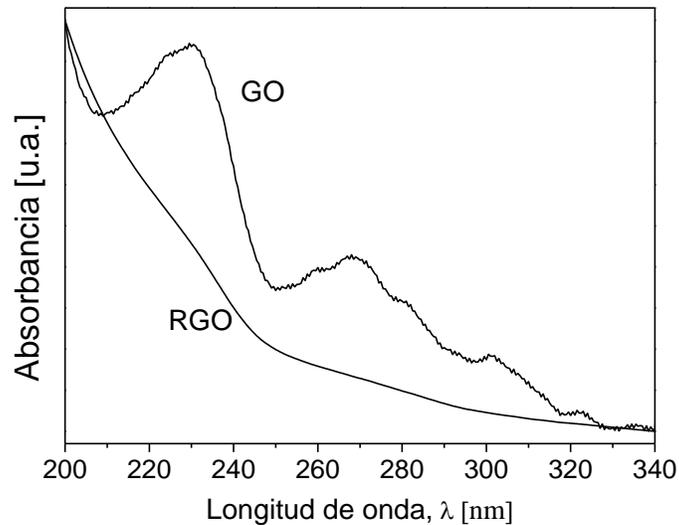


Figura 7.3. Espectros UV-Vis para el óxido de grafeno y para el reducido.

La morfología de las partículas en el material reducido se estudia por SEM, y, como puede verse en la Figura 7.4, no hay un gran cambio con respecto a las partículas observadas en la sección 6.1 del óxido de grafeno. Siguen viéndose láminas de diferentes tamaños, aunque los espesores se ven reducidos con respecto a los del GO, sugiriendo un proceso de exfoliación con una eficiencia relativamente alta.

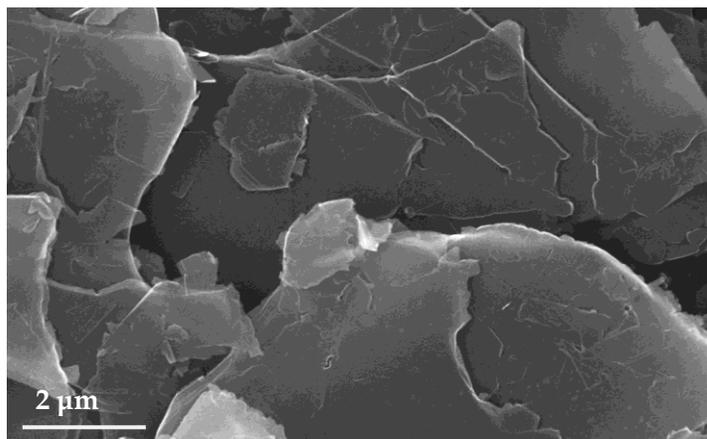


Figura 7.4. SEM del óxido de grafeno reducido.

El material se caracterizó también mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y mediante difracción de electrones (SAED). Los resultados, que se muestran en la Figura 7.5 muestran una imagen de TEM en la que se observan partículas de 1, 2 y 3 capas (Figura 7.5a) y un patrón de difracción de electrones hexagonal, propio del grafeno (Figura 7.5b). El primer anillo de 6 miembros se corresponde con un plano de reflexión (100), mientras que el segundo se corresponde con el plano (110), ambas señales indican una estructura hexagonal propia del grafito y del grafeno. Sin embargo, al realizar la difracción de electrones en una de las zonas en las que se observan varias láminas, no se obtuvo un patrón de difracción definido. Teniendo en cuenta estos resultados y lo comentado con respecto a la difracción de rayos X y a la termogravimetría, se puede decir que, a pesar de que no se haya obtenido un material formado únicamente de grafeno (monocapas de grafito), sí que se ha conseguido una exfoliación elevada en la que se obtienen algunas monocapas de grafeno.

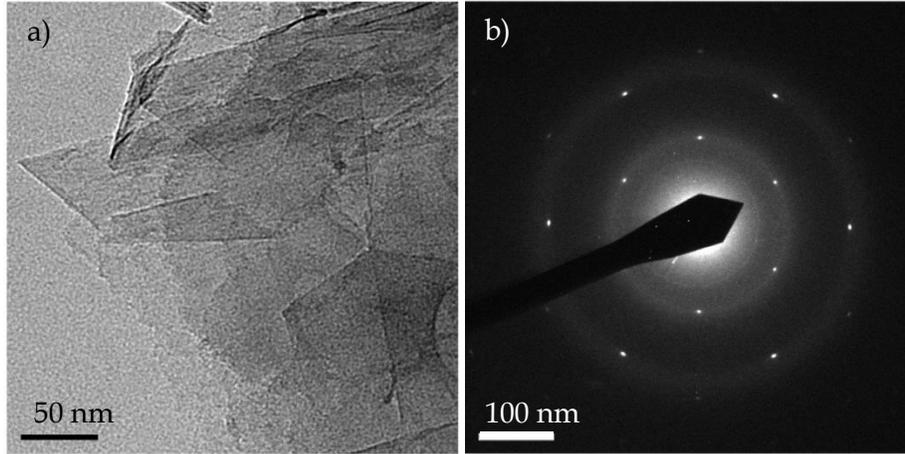


Figura 7.5. a) imagen de TEM de óxido de grafeno reducido, b) SAED de dicha una lámina.

Además, el material se caracterizó mediante espectroscopia Raman, gracias a la que se puede hablar de que el material se ha exfoliado parcialmente. Esta exfoliación se caracteriza mediante la relación entre la intensidad del pico G y la del 2D que aparecen en todos los espectros de la Figura 7.6.

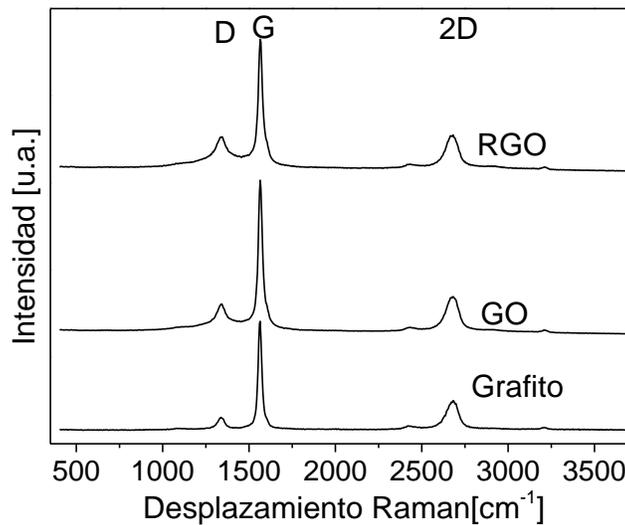


Figura 7.6. Espectros Raman para el grafito de partida, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido.

Todos los materiales presentan un primer pico en torno a 1340 cm^{-1} denominado D y que hace referencia a los defectos presentes en la estructura. Como este pico aparece ya en el material de partida, los defectos en el material final se pueden atribuir tanto a estos defectos como a los generados en el proceso de oxidación. Es necesario mencionar que este pico D es mayor en el caso del RGO que en el GO, debido a dicho proceso químico, de manera que el

material reducido tiene más defectos. El pico G (1565 cm^{-1}) se debe a los denominados fonones de centro de zona con simetría E_{2g} , mientras que el denominado pico 2D (2675 cm^{-1}) se debe a fonones de límite de zona con dispersión de segundo orden.^[197] Al calcular la relación I_G/I_{2D} , que indica el grado de exfoliación del proceso, se obtiene 3,8, 3,1 y 2,2 para el grafito de partida, GO y RGO, respectivamente, lo que implica que efectivamente se ha producido una progresiva exfoliación con respecto al material de partida, aunque esta no es total sino que lleva a unas 19 láminas, según lo encontrado en bibliografía, ya que en materiales con 6 capas se obtiene una relación de 0,7.^[194]

7.2. RESULTADOS DE LAS CÉLULAS SOLARES

Una vez preparadas las células solares, estas se caracterizaron midiendo su resistencia eléctrica, y posteriormente los parámetros de eficiencia explicados en el capítulo experimental.

La medida indirecta de la “resistencia de hoja” da una idea de la conductividad superficial de las películas formadas con GO y con RGO sobre los distintos soportes. En la figura 7.7 se muestran estos valores. GO dio unos resultados de resistencia eléctrica de 0,028 y de 0,160 $\text{k}\Omega/\text{cuadrado}$ sobre los soportes de PET y de vidrio (recubiertos por ITO) denominados SLG, respectivamente. Teniendo en cuenta estos resultados, el valor de resistencia eléctrica de GO es aproximadamente 6 veces superior si lo depositamos sobre un soporte de vidrio que si lo depositamos sobre uno de PET. Sin embargo, si se utiliza RGO para preparar las películas, los valores de resistencia eléctrica aumentan hasta 0,391 $\text{k}\Omega/\text{cuadrado}$ sobre un soporte de PET y hasta 0,413 $\text{k}\Omega/\text{cuadrado}$ sobre vidrio, lo que muestra una influencia menor del soporte sobre las propiedades eléctricas en este caso. Teniendo en cuenta que la resistencia y la conductividad eléctricas son inversamente proporcionales, se esperaría un comportamiento opuesto al observado, y es que deberían obtenerse mayores conductividades para el grafeno (RGO en este caso) con respecto al GO. Sin embargo, los resultados obtenidos se explican por los defectos en la estructura observados mediante la espectroscopia Raman. Estos resultados se confirmaron también con la medida de la eficiencia de la célula solar (η).

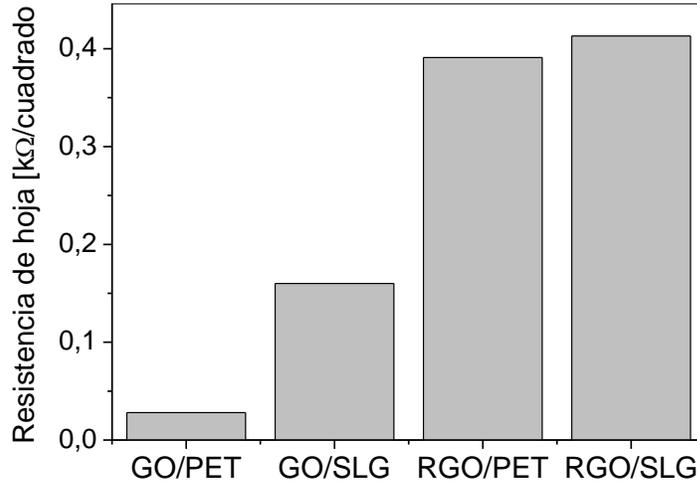


Figura 7.7. Resultados de resistencia eléctrica de hoja para los soportes de GO sobre PET, de GO sobre vidrio (SLG), de RGO sobre PET y de RGO sobre vidrio.

En la tabla 7.1 se muestran los resultados obtenidos para las celdas solares preparadas. Se puede observar que el V_{OC} (tensión de circuito abierto, del inglés “open circuit voltaje”) es mayor cuando el soporte es de PET que de vidrio, lo que está de acuerdo con lo observado en la medida de resistencia eléctrica. Los mejores resultados se obtuvieron para un sustrato de PET, GO como contraelectrodo y con un recubrimiento del tinte, denominado TBDR (hexahidrato de tris (2,2’bipiridildiclororutenio(II))). Sin embargo, cuando se hicieron 3 recubrimientos de tinte el parámetro V_{OC} aumentó para ambas celdas con RGO, de manera que el aumento fue de un 26 % en el caso de los sustratos de vidrio y de un 9,2 % en el caso de los sustratos de PET, mientras que en el caso de las celdas que utilizan GO como contraelectrodo se observa una reducción del 33 % en el caso de los sustratos de PET y de un 61 % en los de vidrio. En consecuencia, los valores de eficiencia más elevados (η) se consiguieron para el sistema basado en PET/ITO/TiO₂/TBDR/(I₃⁻/I⁺)/GO/ITO/PET siendo de 0,25 % (un recubrimiento de TBDR) y para el sistema PET/ITO/TiO₂/TBDR/(I₃⁻/I⁺)/RGO/ITO/PET siendo de 0,20 % (con 3 recubrimientos de TBDR). Cuando la cantidad de tinte supera el área disponible de las partículas de TiO₂, las partículas de tinte pueden agregarse. Si la radiación solar con suficiente energía ($h\nu$) puede promocionar electrones desde el nivel HOMO hasta el LUMO del tinte, no pueden escapar inmediatamente a la banda de conducción del TiO₂ debido a la agregación de las partículas del tinte, que hacen que el límite de grano sea superior. Lo que ocurre es que como el electrón no es capaz de pasar a la banda de conducción del TiO₂ se relaja, volviendo el

tinte al estado fundamental y el electrón al nivel HOMO. Sin embargo, cuando la célula Grätzel utiliza PET como sustrato contiene RGO el proceso de recombinación parece ser más rápido cuando se hacen 3 recubrimientos con TBDR. De todos modos, estos resultados pueden considerarse como preliminares a falta de un estudio más profundo y las eficiencias alcanzadas son bajas comparadas con otros sistemas que utilizan grafeno como contraelectrodo, ya que se han alcanzado valores de eficiencia de hasta 6,8 %.^[148, 198]

Tabla 7.1. Parámetros solares V_{oc} , J_{sc} y η en función del tipo de celda preparada y del número de recubrimientos de tinte.

Tipo de celda	Recubrimientos TBDR, #	V_{oc} [mV/cm]	J_{sc} [mA/cm]	η [%]
SLG/ITO/TiO ₂ /TBDR/(I ₃ ⁻ /I ⁻)/RGO/ITO/SLG	1	41,2 ± 3,6	0,031 ± 0,003	0,11
	3	52,0 ± 2,2	0,039 ± 0,002	0,14
PET/ITO/TiO ₂ /TBDR/(I ₃ ⁻ /I ⁻)/RGO/ITO/PET	1	70,4 ± 5,6	0,052 ± 0,004	0,19
	3	76,9 ± 3,1	0,057 ± 0,002	0,20
SLG/ITO/TiO ₂ /TBDR/(I ₃ ⁻ /I ⁻)/GO/ITO/SLG	1	56,8 ± 3,2	0,042 ± 0,002	0,15
	3	38,0 ± 2,2	0,028 ± 0,002	0,10
PET/ITO/TiO ₂ /TBDR/(I ₃ ⁻ /I ⁻)/GO/ITO/PET	1	94,4 ± 5,6	0,070 ± 0,004	0,25
	3	36,0 ± 1,4	0,027 ± 0,001	0,09

CAPÍTULO 8. OBTENCIÓN DE GRAFENO DE POCAS CAPAS (FLG) A PARTIR DE GRAFITO MEDIANTE EL USO DE JDF-L1

8. OBTENCIÓN DE GRAFENO DE POCAS CAPAS (FLG) A PARTIR DE GRAFITO MEDIANTE EL USO DE JDF-L1

Como ya se ha comentado en la sección 3.5 el proceso consiste en preparar una dispersión de JDF-L1 previamente sintetizado y grafito en metanol, mantenerlo en agitación durante 2 h y después en ultrasonidos durante otras 2 h. Tras este proceso se lleva a cabo una etapa de sedimentación de 1 h que permite la separación de las partículas más grandes (material preferencialmente sedimentado con JDF-L1) de las más pequeñas (material dispersado que queda como sobrenadante). Tras la caracterización de estos materiales mediante adsorción de nitrógeno, termogravimetría, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y diversas microscopías electrónicas se procedió a la eliminación del JDF-L1 mediante un tratamiento hidrotérmico a elevada temperatura en presencia de NaOH. Este tratamiento dio lugar a los materiales FLG y sedimentado, que también fueron caracterizados por las técnicas mencionadas.

A continuación se muestran todos estos resultados.

8.1. RESULTADOS

Esta sección se ha organizado en distintos apartados, así, primero se explica la optimización del procedimiento, con la elección del disolvente y del material dispersante, para proseguir con la cuantificación de la dispersión y la caracterización.

8.1.1. ELECCIÓN DEL DISOLVENTE Y DEL MATERIAL DISPERSANTE

Como se ha comentado en la parte experimental, se hicieron pruebas con diferentes disolventes. De cada prueba se obtuvieron dos materiales: el sobrenadante y el sedimentado. Una vez secados estos materiales se caracterizaron, en primer lugar, mediante adsorción de N_2 , ya que esta técnica permite el cálculo del área superficial externa, por lo que cuanto mayor sea esta menor será el número de capas del material. Estos resultados se pueden observar en la tabla 8.1. En la que el error mostrado se debe al ajuste por el método BET para el cálculo de las diferentes superficies específicas, salvo en el caso del metanol en presencia de JDF-L1, que es el promedio de 5 muestras diferentes(*)

A simple vista se observa que el mejor resultado se obtuvo para la combinación Grafito 5 micras + JDF-L1 + metanol, pero, además, se observa para todos los materiales dispersantes el área BET obtenida para el material dispersado aumenta del siguiente modo: metanol > etanol > alc. Bencílico > acetona > cloroformo > THF > agua destilada (ver Tabla 8.1). Esta tendencia se puede explicar con los valores de tensión superficial de los distintos disolventes, aunque no explica la gran diferencia del caso del metanol. La tensión superficial es una manifestación de las interacciones intermoleculares del líquido en cuestión y, como se puede observar en los resultados, cuanto menor es esta mejor es la dispersión del material en su seno. Hasta la fecha se había observado que la dispersión era mejor cuanto más parecida era la tensión superficial del disolvente a la del grafito al igual que sucedía en el caso de los nanotubos de carbono,^[53] ya que las interacciones intermoleculares que se producen son más numerosas y estables. Sin embargo, esta tensión superficial es de 70-80 mN/m para nanotubos de carbono y materiales gráfiticos en general,^[199] y metanol es el disolvente cuya tensión superficial más se aleja de este valor. El resultado observado aquí puede deberse a que la tensión superficial de la dispersión disminuye con respecto a la del grafito al añadir JDF-L1 (un material hidrófilo), siendo el disolvente cuya tensión superficial mejor se ajusta a la de la dispersión el metanol. Sin embargo, habría que comentar que con cada uno de los disolventes distintos de metanol sólo se realizó una prueba. Por otro lado, entre disolventes con tensiones superficiales parecidas se ve que la dispersión es mejor cuanto mayor es su constante dieléctrica, lo que favorecería la dispersión del silicato polar. Es interesante notar que la relativamente baja temperatura de ebullición del metanol favorece la eliminación fácil de posibles restos de disolvente.

Podría parecer que la dispersión dependiera también de la constante dieléctrica del disolvente (Tabla 3.6), sin embargo, no se observa una tendencia entre ésta y la superficie específica BET obtenida.

Tabla 8.1. Resultados de adsorción de N₂.

Material Dispersante	Disolvente	Área superficial específica BET (m ² /g)	
		Dispersado	Sedimentado
x	Agua destilada	14 ± 2	14 ± 3
x	Metanol	33 ± 1	20 ± 3
x	Etanol	28 ± 1	13 ± 2
x	Acetona	25 ± 1	17 ± 1
x	Cloroformo	17 ± 1	10 ± 3
x	THF	14 ± 1	12 ± 1
x	Alc. Bencílico	27 ± 5	18 ± 2
JDF-L1	Agua destilada	23 ± 1	11 ± 1
JDF-L1	Metanol ^(*)	258 ± 8	15 ± 6
JDF-L1	Etanol	55 ± 3	18 ± 1
JDF-L1	Acetona	44 ± 6	21 ± 2
JDF-L1	Cloroformo	30 ± 2	15 ± 2
JDF-L1	THF	28 ± 2	14 ± 2
JDF-L1	Alc. Bencílico	66 ± 1	19 ± 3
JDF-L1h	Agua destilada	20 ± 1	16 ± 1
JDF-L1h	Metanol	35 ± 1	15 ± 1
JDF-L1h	Etanol	31 ± 0	14 ± 0
JDF-L1h	Acetona	26 ± 1	24 ± 2
JDF-L1h	Cloroformo	22 ± 3	13 ± 1
JDF-L1	THF	20 ± 1	18 ± 1
JDF-L1h	Alc. Bencílico	30 ± 2	3 ± 0
Nonilamina	Agua destilada	25 ± 0	5 ± 0
Nonilamina	Metanol ^(*)	68 ± 0	21 ± 1
Nonilamina	Etanol	45 ± 0	15 ± 0
Nonilamina	Acetona	31 ± 0	156 ± 0
Nonilamina	Cloroformo	29 ± 1	9 ± 0
Nonilamina	THF	27 ± 1	4 ± 0
Nonilamina	Alc. Bencílico	40 ± 1	19 ± 2

Se cuantificó la cantidad de titanosilicato presente en las muestras (explicado más adelante), y se observó que en el caso del metanol el material dispersado contenía un 27 % en peso de JDF-L1 y el sedimentado un 84 % en peso del mismo. Sin embargo, con el resto de los disolventes orgánicos usados en el dispersado el porcentaje era considerablemente inferior, en torno al 10 % en el caso del etanol y de la acetona y del 2 % en el caso del THF, lo que indica que el papel del disolvente es muy importante en la dispersión de partículas de FLG.

Una vez conseguido un material con un área BET de 258 ± 8 m²/g utilizando metanol como disolvente, se procedió a la eliminación del titanosilicato y a su posterior caracterización.

En la Figura 8.1 se representan las distintas áreas superficiales específicas de los distintos materiales obtenidos para el mejor de los procedimientos (JDF-L1 + metanol). En esta gráfica, las muestras control se corresponden con experimentos en los que solo se añade grafito (sin JDF-L1 como material dispersante).

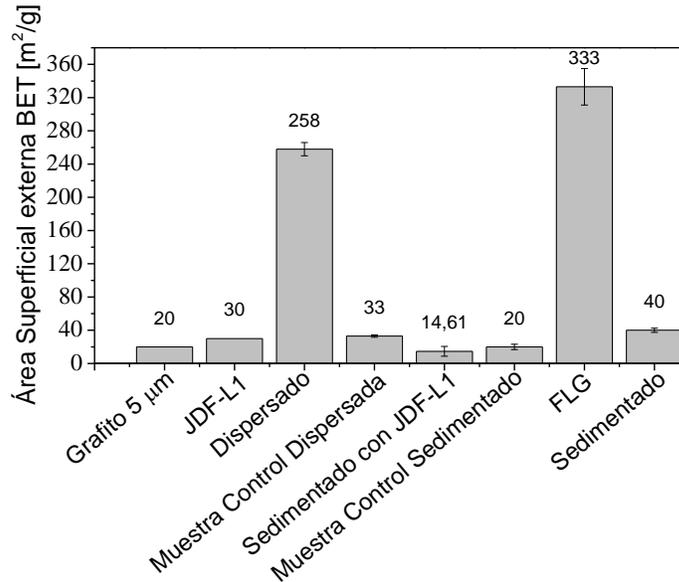


Figura 8.1. Áreas BET de los distintos materiales obtenidos para el sistema JDF-L1/Grafito/Metanol.

El grafito de partida tiene un área superficial externa de 20 m²/g y el titanosilicato de 30 m²/g, por lo que el incremento en el área observado para el material dispersado hasta alcanzar 258 ± 8 m²/g (valor medio de 5 muestras) y en el material final, obtenido una vez que se ha eliminado JDF-L1, hasta 333 ± 22 m²/g (valor medio de 3 muestras) se debe a un enriquecimiento en las partículas más pequeñas presentes en el grafito de partida. En el caso del material sedimentado se observa un pequeño aumento del área BET, alcanza 40 ± 3 m²/g (valor medio de 5 muestras), debido a un proceso de exfoliación en medio líquido (metanol) y al tratamiento de ultrasonidos en presencia del material laminar (ya que la muestra control presenta un área similar a la del grafito de partida, 20 ± 3 m²/g). Con esta información no se puede descartar una exfoliación en fase líquida, pero de cualquier manera, el titanosilicato laminar consigue separar las partículas más finas presentes en el grafito de partida y las que se puedan producir durante el proceso de dispersión.

8.1.2. CUANTIFICACIÓN

Para cuantificar la cantidad de titanosilicato presente en cada una de las muestras se llevaron a cabo análisis termogravimétricos. Los resultados para JDF-L1, grafito de partida, el material dispersado y el sedimentado se presentan en la Figura 8.2. Una vez descontados los efectos de hidratación, el titanosilicato presenta un material residual que supone el 91 % en peso del material total, ya que en el grafito de partida no hay material residual, se puede utilizar para realizar dicha cuantificación.

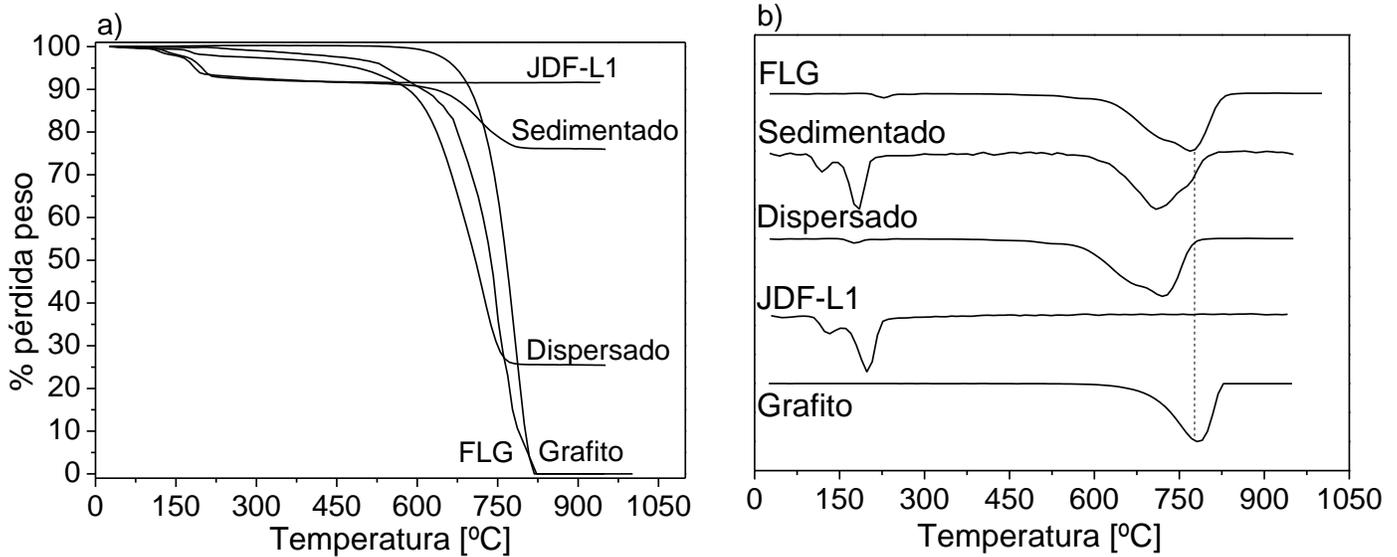


Figura 8.2. a) Curvas de pérdida de peso y b) sus derivadas para el titanosilicato JDF-L1, el grafito de partida, los materiales sedimentado, dispersado y FLG obtenidos tras el proceso de enriquecimiento. Las medidas se hicieron con una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de aire.

El sobrenadante o material dispersado contiene un 27 ± 2 % en peso de JDF-L1 y el sedimentado un 84 ± 5 %, lo que implica que durante el proceso de sedimentación la mayor parte del titanosilicato se deposita llevándose las partículas de grafito más grandes. Este porcentaje de titanosilicato en el sobrenadante del material dispersado concuerda bastante bien con el aumento en el área BET al eliminar dicho material desde 258 (en el sobrenadante) hasta 333 m²/g (en FLG). Además, la temperatura de descomposición para el material dispersado disminuye si se la compara con la del grafito de partida; esto podría deberse a un efecto catalítico del titanosilicato. Lo mismo ocurre con el FLG, observando las derivadas el pico es mucho más ancho que en el del grafito de partida, lo que implica una reducción en la estabilidad térmica debida probablemente al enriquecimiento en las partículas pequeñas. Por

último, se puede concluir que en el FLG no queda JDF-L1 como material residual a elevadas temperaturas, cuando el termograma baja hasta cero, como en el caso del grafito sin tratar.

La medida del potencial zeta está de acuerdo con el área específica BET y con los análisis termogravimétricos. La muestra control presenta un potencial zeta de 6,5 mV, mientras que el sobrenadante de -26 mV, parecido al del JDF-L1 (-25 mV). Esto indica la presencia del titanosilicato en dicho sobrenadante. Tras eliminar el titanosilicato en el tratamiento con NaOH y diferentes lavados hasta un pH de 6,9, la dispersión correspondiente al material FLG tenía un potencial zeta de -5,9mV, lo que coincide con los valores de las láminas de grafeno que se encuentran entre -10 y -5 mV.^[200]

8.1.3. CARACTERIZACIÓN

Para observar los cambios estructurales en los materiales se llevó a cabo difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la figura 8.3. No se observaron desplazamientos de los picos característicos del grafito o del JDF-L1 en los materiales que son una mezcla de ambos. Sin embargo, sí que puede observarse una orientación preferencial de las partículas de JDF-L1 inducida por esta mezcla con el grafito, ya que el pico de JDF-L1 a un valor de 2θ 25°, correspondiente al plano cristalográfico (003), se hace más intenso en la mezcla. De hecho, se calculó el índice CPO (del inglés “crystallographically preferred orientation” u orientación cristalográfica preferente) en función de la Ecuación 8.1^[201], a partir de las áreas de este pico (003) para el sedimentado y el sobrenadante, ambos en comparación con el del JDF-L1.

$$CPO_{material} = \frac{[A(003)]_{material} - [A(003)]_{JDF-L1}}{[A(003)]_{JDF-L1}} \quad \text{Ecuación 8.1.}$$

Se obtuvieron valores de 0,86 y de 0,75 para el sobrenadante y el sedimentado respectivamente, por lo que se concluyó que efectivamente existía una orientación preferencial, superior en el caso del sobrenadante (si no hubiera orientación preferente alguna el CPO sería cero). Por último, pudo concluirse que no se produjo una intercalación del grafeno entre las láminas de JDF-L1 ya que no hay un desplazamiento de los picos característicos de este como se ha observado en el caso de las membranas con polisulfona.^[186]

Una vez que el titanosilicato se ha eliminado, no hay diferencias importantes entre el material sedimentado y el grafito de partida. Sin embargo, en el caso del FLG, el pico típico del grafito se ensancha considerablemente y la anchura a la mitad del máximo (FWHM, del inglés

“full width at half maximum”) aumenta desde 0,28 a 0,44° comparado con el grafito de partida, lo que está de acuerdo con la presencia de partículas de menor tamaño y con el aumento en el área externa superficial comentado previamente.

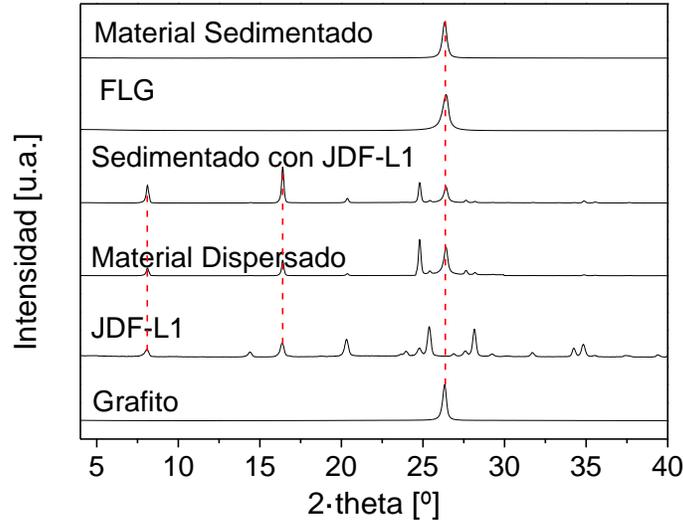


Figura 8.3. Difractogramas del grafito, JDF-L1, material dispersado, material sedimentado con y eliminando JDF-L1, y FLG.

Para caracterizar el proceso de exfoliación también se llevó a cabo espectroscopia UV-Vis en estos mismos materiales (Figura 8.4). Como se puede observar, todos los materiales presentan un pico en la región en torno a 260-290 nm, pero en el caso del JDF-L1 aparece un pico más ancho en torno a 220 nm. Este pico adicional no se observó en el material final, lo que concuerda con las técnicas de caracterización anteriormente comentadas. A mayores longitudes de onda no se aprecia ningún pico de absorción. El pico en torno a 220 nm en el JDF-L1 se corresponde con una banda de transferencia de carga debida a los átomos de Ti con coordinación pentaédrica y el que aparece en torno a 260 nm con una banda de transferencia de carga de los átomos con coordinación octaédrica.^[202, 203] En el caso del grafito aparece un máximo de absorción en torno a 265 nm asociado a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de la estructura hexagonal del grafito. Se observa que este máximo de absorción se desplaza a mayores longitudes de onda, hasta alcanzar 287 nm para el FLG. El desplazamiento a mayores longitudes de onda se ha observado en la dispersión de grafito pirolítico de alta orientación (HOPG, del inglés “highly oriented pyrolytic graphite”) asistido por un surfactante iónico como

CTAB en DMF.^[57] En este caso el máximo alcanzaba una longitud de onda de 280 nm y se asociaba a la formación de partículas de grafeno estables y sin ruptura de la estructura electrónica.

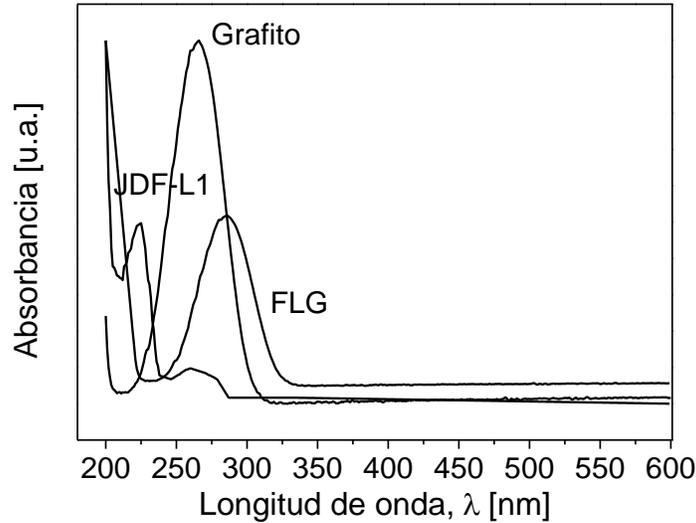


Figura 8.4. Espectros UV-Vis para grafito, JDF-L1 y FLG en el rango 200-600 nm.

A partir de estos espectros se puede calcular lo que se conoce como el “band gap” óptico, E_g , siguiendo el modelo de Tauc.^[204, 205] La ecuación de Tauc (Ecuación 8.2) muestra la relación entre la absorbancia óptica, la frecuencia angular de la radiación y E_g :

$$\omega^2 A = (h\omega - E_g)^2 \quad \text{Ecuación 8.2.}$$

En esta ecuación ω es la frecuencia angular de la radiación (m^{-1} , relacionada inversamente con λ), A es la absorbancia a esa determinada frecuencia (u.a.), h es la constante de Planck (J s) y E_g es el band gap (eV). E_g se calcula mediante una extrapolación de la tendencia lineal observada en la representación de $(Ah\omega)^2$ frente a $h\omega$ en la región de máxima absorbancia. A partir de esta representación se calcularon los valores de E_g de 3,6 y de 3,0 eV para el grafito de partida y para el FLG, respectivamente. A pesar de que el valor está lejos del calculado para grafeno (0 eV), esta disminución observada está en consonancia con la reducción en el espesor de las partículas.

Otra confirmación de esta reducción del espesor viene dada por la espectroscopia Raman. Se hizo un estudio similar al previamente comentado, en el que se caracterizó el cociente entre las intensidades de los picos G y 2D. En este caso, la relación de intensidades entre el pico G

(1565 cm^{-1}) y el pico 2D (2675 cm^{-1}) varía desde 3,8 en el grafito de partida hasta 2,5 en el FLG. La reducción de este valor y el aumento del área BET y los resultados de la espectroscopia UV-Vis son pruebas de que el FLG obtenido está enriquecido en grafeno de pocas capas a través de un proceso de dispersión de un grafito comercial asistida por el titanosilicato laminar JDF-L1. El pico D (1340 cm^{-1}), correspondiente con defectos en la estructura, está presente tanto en el grafito de partida como en el material final. Por último, en el material final no se observan los picos característicos del JDF-L1, lo que confirma, de acuerdo con las técnicas anteriores, que el tratamiento hidrotérmal con NaOH es efectivo y lo elimina totalmente.

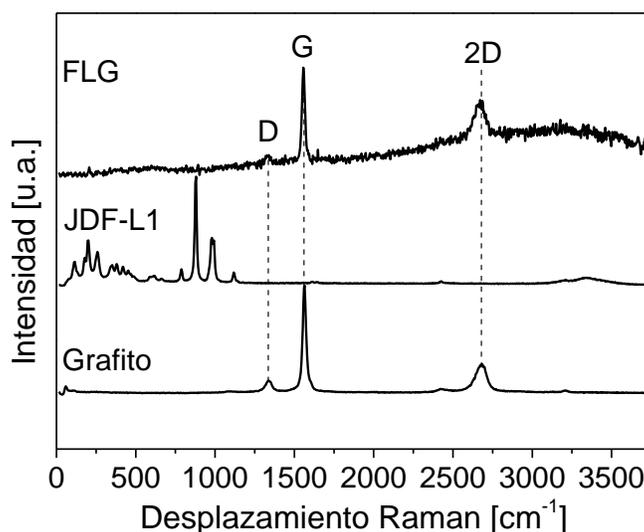


Figura 8.5. Espectro Raman del grafito de partida, JDF-L1 y FLG.

Los materiales de partida, grafito y JDF-L1, y el sobrenadante y el material final se caracterizaron por SEM (Figura 8.6). Como se puede observar en la Figura 8.6b, JDF-L1 es un material laminar con un tamaño de partícula (paralelepípedos cuadrados muy finos) en torno a $0,1 \times 3 \times 3 \mu\text{m}$. Sin embargo, durante el proceso de mezcla con el grafito, el JDF-L1 se recubre con las partículas más finas de grafito presentes en la dispersión, y parece no estar presente en el material de la figura 8.6c. Esta imagen muestra también partículas con orientación horizontal, lo que concuerda con lo observado en la difracción de rayos X. Finalmente, la figura 8.4d muestra una imagen del FLG obtenido, con espesores medios de partícula inferiores que en el grafito de partida.

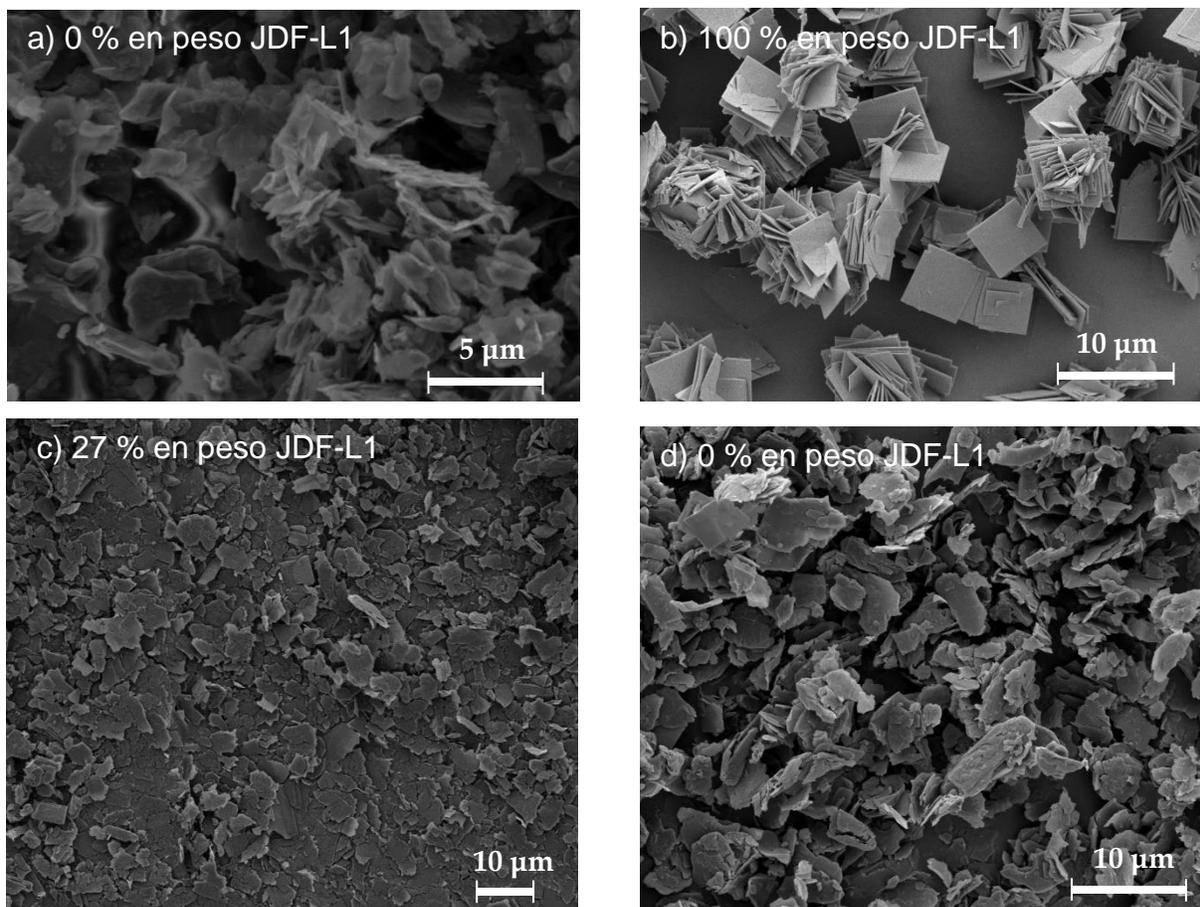


Figura 8.6. Imágenes de SEM de a) grafito de partida (0 % en peso de JDF-L1), b) JDF-L1 (100 % en peso de JDF-L1), c) sobrenadante (27 % en peso de JDF-L1) y d) FLG (0 % en peso de JDF-L1).

El material final o FLG, se caracterizó también mediante AFM en modo de contacto para observar su topografía y cuantificar el número de capas. A pesar de que se encontraron partículas con diferentes tamaños, como cabría esperar de los resultados de las técnicas de caracterización previamente discutidas, es interesante comentar que también se encontraron partículas como la de la Figura 8.7. La altura de esta partícula es de 1,3 nm, lo que se corresponde con 4 capas.^[206] Esta imagen confirma el potencial de esta metodología con posible aplicación en electrónica^[207] o en la preparación de materiales compuestos poliméricos,^[208] entre otros.

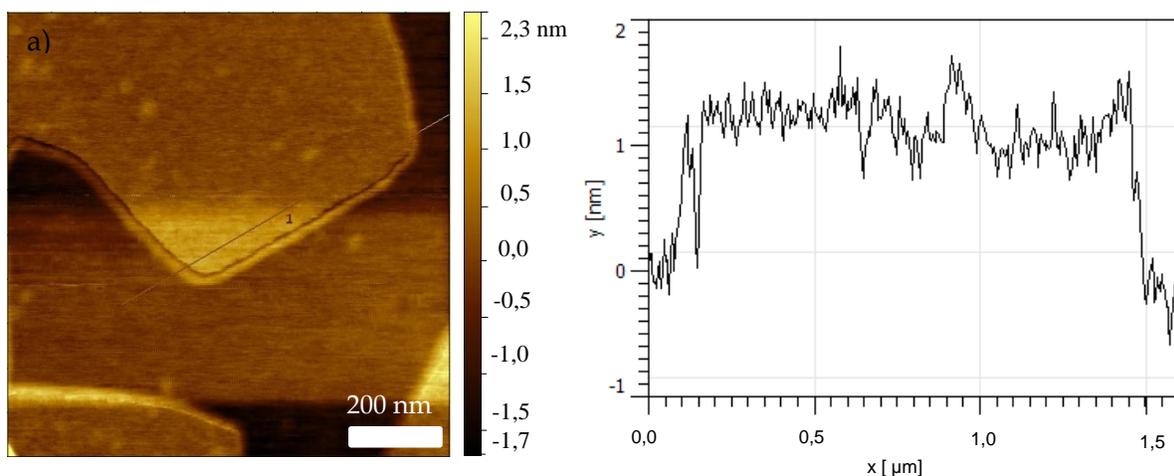


Figura 8.7. a) Imagen de AFM en modo topográfico, y b) perfil de la lámina de la figura a (línea 1).

El análisis mediante TEM muestra evidencias sobre la interacción entre el titanosilicato y las láminas de grafito tal y como se muestra en la Figura 8.8. Las Figuras 8.8a y 8.8b se corresponden con una imagen de TEM y otra de STEM-HAADF de dos partículas, JDF-L1 y FLG. Se muestra también el mapa químico que confirma la presencia de Si en el titanosilicato laminar (amarillo) y de C en las láminas de FLG (rojo). Se observa la estructura de este material en la Figura 8.9. La Figura 8.9a presenta una partícula de algunas micras de FLG junto con el espectro de difracción de electrones (SAED). La presencia de los puntos de difracción confirma que el material está formado por varias láminas rotadas unas con respecto de las otras. La Figura 8.9b representa una aproximación a estas partículas. En ciertas regiones se observan láminas de grafito (monocapas) también, y la Figura 8.9c muestra la distribución con resolución atómica de una única lámina, grafito propiamente dicho, libre de defectos.

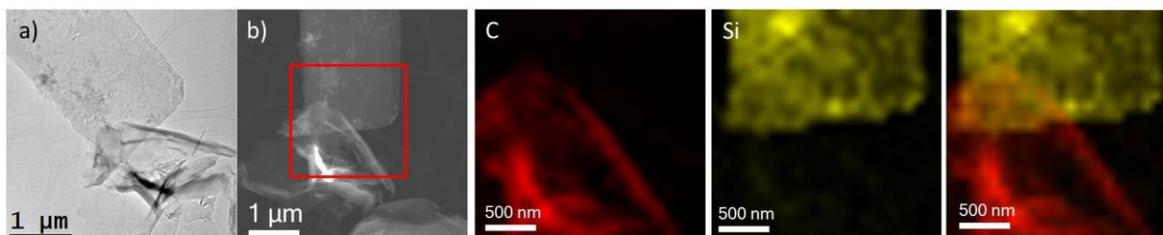


Figura 8.8. Imágenes de a) TEM, b) STEM de JDF-L1 y FLG; c) análisis de composición de Si y C del área marcada con el rectángulo rojo en la imagen b.

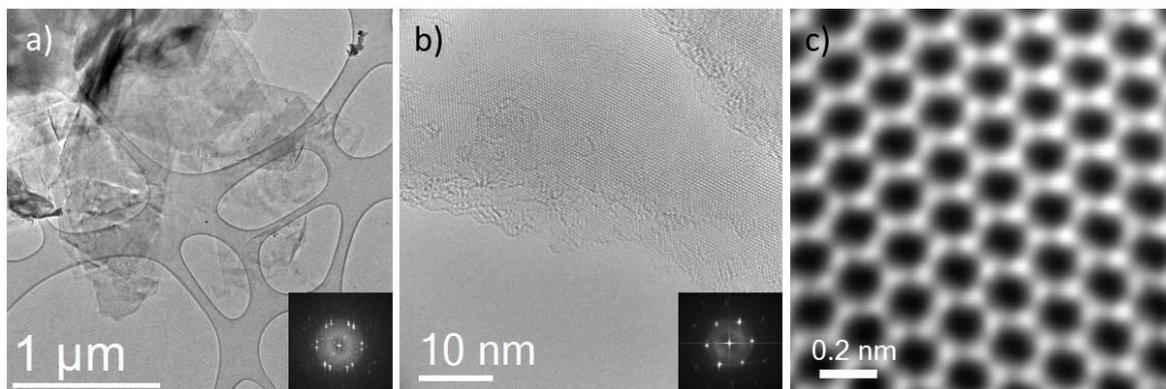


Figura 8.9. Imágenes de TEM con corrección de aberraciones de: a) partícula de FLG con su patrón de difracción de electrones, b) alta resolución mostrando la estructura hexagonal característica del grafeno con FFT, y c) imagen de resolución atómica de una monocapa grafito (grafeno), en la que se identifica la distribución hexagonal de los átomos de carbono.

CAPÍTULO 9.

CONCLUSIONES

9. CONCLUSIONES

Esta tesis está enfocada hacia el desarrollo sostenible ya que se han estudiado dos aplicaciones íntimamente relacionadas con los procesos energéticos: la separación de mezclas gaseosas y la conversión de energía solar en eléctrica. La separación de mezclas gaseosas mediante el uso de membranas es un proceso que requiere menos energía que otros procesos de purificación como la destilación o la ósmosis. Además, los procesos de separación aquí elegidos son la purificación de hidrógeno, para su posterior uso en pilas de combustible, y la captura de CO₂, para separarlo de otros hidrocarburos y reducir la emisión del mismo. Por otro lado, la otra aplicación es en el campo de la energía solar, una energía limpia y que se encuentra a la cabeza de las energías renovables.

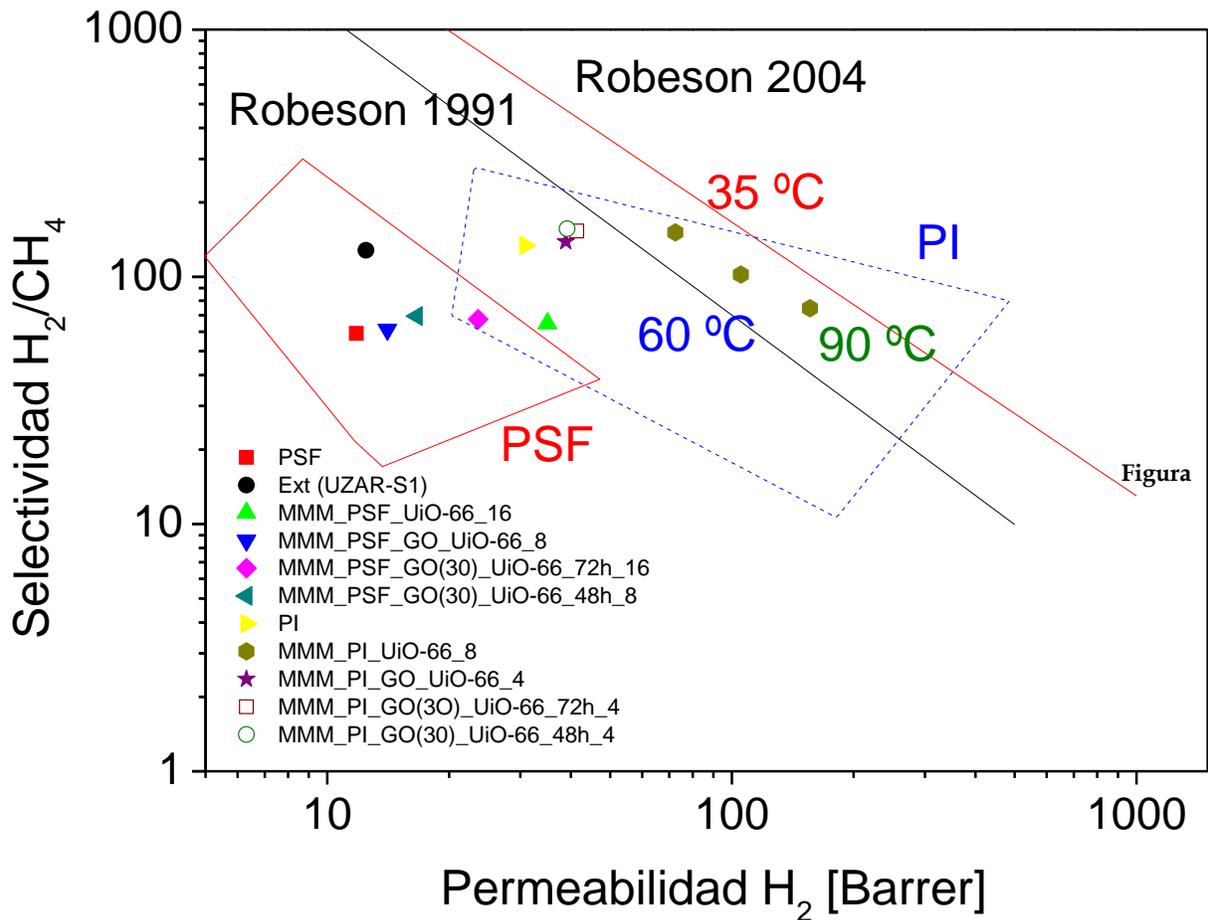
9.1. SEPARACIÓN DE GASES

En el caso de la separación de mezclas gaseosas se han utilizado membranas de matriz mixta (MMMs) en la que se han utilizado dos polímeros comerciales (Polisulfona Udel®, PSF, y poliimida matrimid®, PI) y materiales nanoestructurados (preparados en el laboratorio) como cargas dispersadas para mejorar el compromiso entre permeabilidad y selectividad. Los resultados se han presentado en función del tipo de material de relleno, presentando en primer lugar los resultados de las membranas mixtas de material extruido/PSF habiendo preparado este material a partir de JDF-L1 hinchado en contacto directo con PSF.

El material JDF-L1 hinchado es un derivado del titanosilicato laminar JDF-L1, ampliamente estudiado en el grupo en que se ha realizado esta tesis, en el que se han intercambiado los cationes Na⁺, propios de la estructura, por moléculas de nonilamina, de manera que la separación entre las capas de silicato, o espacio interlaminar, aumenta. Este titanosilicato se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA), entre otros, confirmando la formación de la estructura del titanosilicato y su posterior hinchamiento.

Una vez realizado el proceso de extrusión en fundido, el material obtenido se utilizó directamente en la preparación de MMMs, las cuales fueron caracterizadas mediante diversas técnicas. Así, y gracias a un estudio estadístico del tamaño de las partículas encontradas en

imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), se concluyó que las mejores condiciones para la extrusión en fundido eran aquellas recomendadas por el fabricante de PSF, y que consistían en un gradiente de temperatura de 302 °C a 340 °C, una velocidad de giro del tornillo de 250 rpm, un tiempo de residencia dentro de la extrusora de 60 minutos y en la que la proporción JDF-L1 hinchado en PSF era del 10 % en peso. En este caso, el XRD permitió establecer que la exfoliación había tenido lugar, ya que el pico característico del JDF-L1 hinchado, que aparece a un valor 2θ de 3° , se convertía en un pico ancho y poco intenso en torno a un valor de $2,2^\circ$. Además de exfoliación, por esta misma técnica se observó que el material que quedaba sin deslaminar estaba orientado paralelo a la propia membrana, ya que los únicos picos presentes en las membranas correspondientes al JDF-L1 que aparecían se correspondían con su orientación cristalográfica (001). Por último, estas MMMs se probaron en la separación H_2/CH_4 , ya que el tamaño de poro del titanosilicato permite el paso de las moléculas de H_2 pero no de CH_4 . Este efecto barrera del CH_4 se observó sobre todo en membranas mixtas que contienen más del 5% en peso de material extruido. En este caso, y como se puede observar en la Figura 9.1, en la que se muestran los mejores resultados de esta separación en comparación con los límites de Robeson, se alcanzó un máximo en la selectividad para las membranas del 8,3% en peso de material extruido, para las que la permeabilidad de H_2 era 11,5 Barrer y la selectividad de 128, mientras que la de PSF tenían 11,8 Barrer y 59 respectivamente.



9.1. Mejores resultados de la separación H₂/CH₄ de todas las membranas medidas a lo largo de la tesis.

Continuando el estudio de la separación de mezclas gaseosas con materiales porosos se procedió a utilizar el MOF basado en Zr denominado UiO-66. La caracterización de este material consistió de nuevo en XRD, para confirmar la formación de la estructura al compararla con la información de la bibliografía, en SEM, para ver la estructura y el tamaño de partícula, y otras técnicas como adsorción de N₂ para caracterizar el área específica BET y el área microporosa, o TGA, para calcular el rendimiento de la síntesis y determinar si la activación del material había sido completa o no. Durante este proceso, se optimizó la denominada activación del MOF, consistente en encontrar las mejores condiciones para eliminar el disolvente retenido en los poros del mismo consistente en mantener el MOF en metanol a reflujo a 80°C durante 48h.

Con este material se prepararon membranas mixtas con PSF y con PI que se probaron en la separación tanto de H_2/CH_4 como de CO_2/CH_4 . Además, estas separaciones se hicieron a distintas temperaturas. En el caso de la mezcla H_2/CH_4 y para membranas de PSF, se obtuvieron los mejores resultados para las membranas que contenían el 16 % en peso de UiO-66 medidas a 35 °C. En este caso la permeabilidad de H_2 era de 35 Barrer y la selectividad H_2/CH_4 de 65, mientras que el de la PSF pura era de 11,8 Barrer y de 59 respectivamente. Al aumentar el porcentaje de MOF se observó un aumento en la permeabilidad de ambos gases, pero una disminución en la selectividad, lo que podría deberse bien a la permeabilidad del MOF y a que su tamaño de poro (5 a 6 Å) no es capaz de discernir entre las moléculas gaseosas, o bien a la aparición de ciertos defectos que se vieron durante la caracterización, como el de la posible rigidificación de la matriz. En cuanto al efecto de la temperatura en esta mezcla, se observó un efecto de activación por difusión, ya que al subir la temperatura las permeabilidades aumentaban al aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas y dejar pasar mejor a las moléculas gaseosas. Sin embargo, la selectividad disminuía debido a que el aumento de la movilidad de CH_4 era mayor. Por otro lado, en el caso de las membranas de PI y para esta misma mezcla se observó un resultado similar, aunque el mejor resultado en selectividad se obtuvo para una membrana del 8% en peso de UiO-66, con una permeabilidad de H_2 de 73 Barrer y una selectividad H_2/CH_4 de 151, cuando el de la PI era de 30,8 Barrer y 134, respectivamente. El efecto de la temperatura mostraba la misma activación por difusión que con PSF.

La mezcla CO_2/CH_4 presentaba un comportamiento parecido, ya que para ambos polímeros al aumentar el contenido de UiO-66 lo hacían también las permeabilidades de ambos gases, mientras que la selectividad aumentaba al principio y luego disminuía. Así, para las membranas de PSF se volvió a conseguir un máximo para un 16% en peso de UiO-66 con una selectividad de 39 y una permeabilidad de CO_2 de 12 Barrer (en la PSF era de 31 y 6,1 Barrer respectivamente). En las membranas de PI el máximo se consiguió para el mismo porcentaje en peso de UiO-66 con una permeabilidad de CO_2 de 30 Barrer y una selectividad CO_2/CH_4 de 42, mientras que la PI presenta 7,4 Barrer y 32, respectivamente. Se observó el mismo efecto de la temperatura que para la mezcla anterior.

A continuación, el trabajo se centró en el desarrollo de otros tipos de materiales de relleno. Se desarrollaron los materiales híbridos GO_UiO-66, estableciendo medios de síntesis

con diferentes cantidades de óxido de grafeno (GO), 10, 20, 30 y 100 mg, y distintos tiempos de reacción (24, 48, 72, 96 y 120 h). Estos materiales híbridos se caracterizaron mediante XRD, SEM y adsorción de N_2 , entre otras técnicas. Los resultados obtenidos permitieron descartar distintos híbridos en función de sus propiedades. Los híbridos que contenían 100 mg de GO en el medio de síntesis fueron descartados porque presentaban superficies específicas BET demasiado pequeñas (entre 84 y 235 m^2/g). Los híbridos que contenían 10 mg de GO en el medio de síntesis también se descartaron, pero en este caso debido a la apariencia algo amorfa de las partículas formadas observadas por SEM. Los híbridos que contenían 20 mg de GO se descartaron porque los rendimientos de las respectivas síntesis eran mucho menores. Por último, se eligieron los tiempos de síntesis de 48 y 72 h, ya que daban lugar a los tamaños de partícula, cristalinidad y propiedades texturales más adecuadas para su uso en membranas. Teniendo en cuenta todo esto, los materiales GO(30)_UiO-66_48h y GO(30)_UiO-66_72h se dispersaron tanto en PSF como en PI preparando membranas mixtas que se probaron en la separación H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 . Para poder comparar adecuadamente estos resultados, se prepararon membranas con GO y mediante una mezcla física de GO y UiO-66.

En general, los materiales preparados tienen una buena interacción con las matrices poliméricas, observándose en función del caso distintos grados de interacción y de rigidificación de la matriz polimérica, teniendo en cuenta lo observado en la variación de la temperatura de transición vítrea. De todos estos materiales de relleno el que dio resultados más diferentes fue GO, para el que se observó, en primer lugar, que se conseguía una mayor exfoliación del material al dispersarlo en PSF que en PI. En el caso de la separación H_2/CH_4 se observó sobre todo un acusado efecto barrera debido a las láminas de GO, por lo que tanto la permeabilidad de H_2 como la de CH_4 se vieron reducidas a la vez que la correspondiente selectividad. Así, la permeabilidad de H_2 se redujo en un 61 % al comparar las membranas de PSF pura con las del 8% en peso de GO, mientras que en CH_4 la reducción fue del 20%. La selectividad disminuyó desde 59,0 de la PSF pura hasta 28,6 para un 8% en peso de GO probablemente debido a la formación de defectos en la membrana. En el estudio de esta misma mezcla pero en membranas de PI, la disminución en la permeabilidad de H_2 fue del 55 % y la de CH_4 del 17 %. La selectividad bajó desde 134 de la PI pura hasta 82 para un 8% en peso de GO.

En la mezcla CO_2/CH_4 se observó la misma tendencia, siendo, en membranas de PSF, la reducción de la permeabilidad de CO_2 de un 54 % y la de CH_4 de un 15 % para una membrana

del 8 % en peso de GO. En este caso la selectividad CO_2/CH_4 disminuyó desde 31 a 17. En las membranas de PI, la permeabilidad de CO_2 disminuyó un 50 % y la de CH_4 un 22 %. Sin embargo, en este caso la selectividad disminuyó ligeramente.

En el resto de los materiales de relleno se consiguió mejorar los resultados de las membranas puras para ambas mezclas de gases y ambos polímeros. Entre todos estos, los mejores resultados en la separación H_2/CH_4 se obtuvieron para las membranas del híbrido GO(30)_UiO-66_48h dispersado en PI, aunque con resultados similares a los de las membranas del híbrido GO(30)_UiO-66_72h también en PI, como se puede observar en la Figura 9.1, en la que se recogen los mejores resultados para esta mezcla. En estos casos, para GO(30)_UiO-66_48h el máximo en selectividad apareció para una membrana del 4 % en peso de híbrido, con una permeabilidad de H_2 de 38,9 Barrer y una selectividad de 139; para GO(30)_UiO-66_72h la permeabilidad de H_2 el máximo en selectividad también se consigue para un porcentaje de híbrido del 4% en peso, para el que la permeabilidad de H_2 es de 39,1 Barrer y la selectividad es de 157. Si se comparan estas membranas con las de UiO-66, se observa que para los híbridos la selectividad es mayor, pero el aumento en la permeabilidad mucho menor, debido al efecto del GO y a la sinergia entre ambos materiales, por lo que al representarlas en el gráfico de Robeson aparecen en una peor posición (Figura 9.1).

En el caso de la separación CO_2/CH_4 , los mejores resultados se obtuvieron para las membranas del híbrido GO(30)_UiO-66_48h dispersado en PI, para las que la permeabilidad de CO_2 de 21 Barrer y la selectividad de 51. De nuevo, al representar estos resultados en el gráfico de Robeson, Figura 9.2, los resultados son peores que para las membranas de UiO-66 ya que, aunque el aumento en la permeabilidad conseguido es inferior que en el caso del UiO-66.

En todos estos materiales de relleno también se estudió el efecto de la temperatura, observándose de nuevo la activación por difusión también observada en el caso de las membranas de UiO-66.

Como se muestra en la Figura 9.1, a pesar de que los valores mayores de selectividad H_2/CH_4 se hayan alcanzado para las membranas de PI que utilizan los materiales híbridos GO(30)_UiO-66, solo se supera el límite de Robeson de 1991 para la membrana del 8% en peso de UiO-66 dispersado en PI.

En la Figura 9.2 se muestran los resultados de la separación CO₂/CH₄ en comparación con los límites de Robeson.

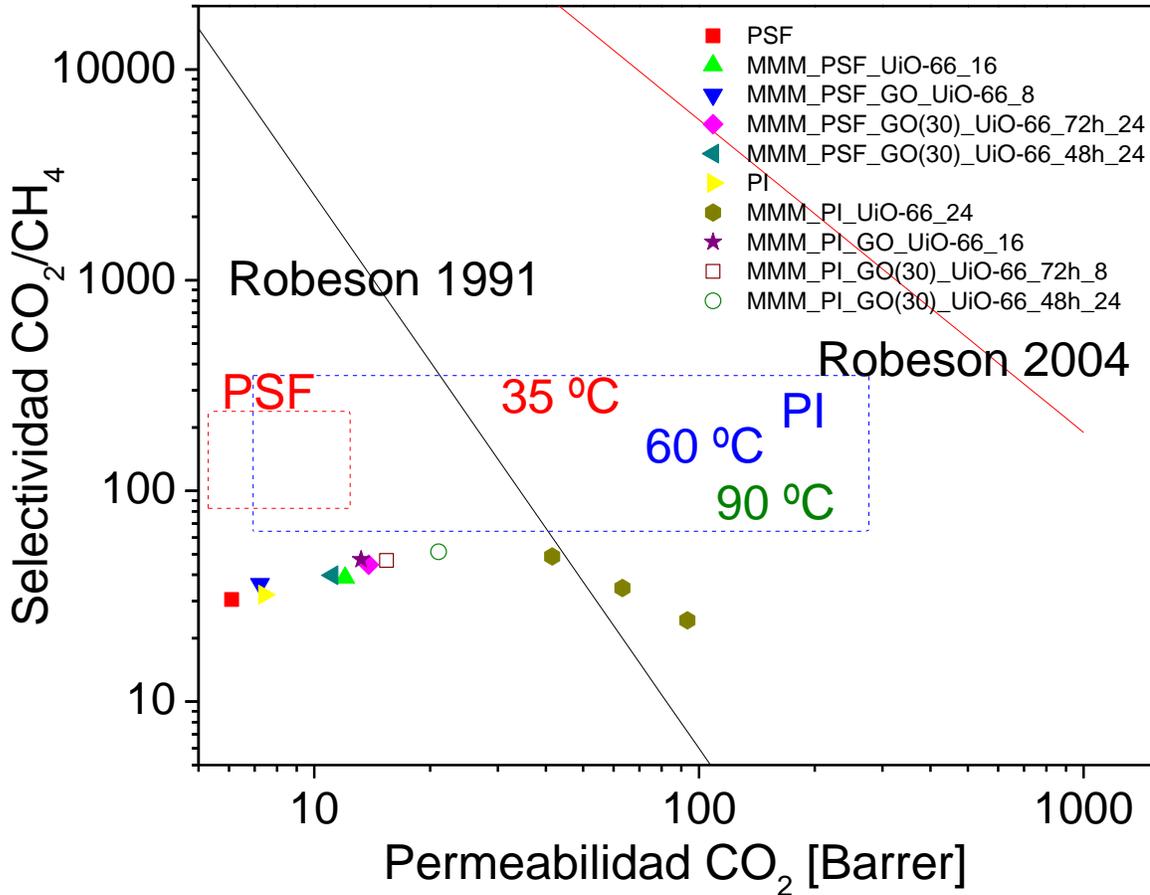


Figura 9.2. Mejores resultados de la separación CO₂/CH₄ de todas las membranas medidas a lo largo de la tesis.

En la mezcla CO₂/CH₄ se alcanzan los mejores resultados de selectividad para las membranas que contienen los materiales híbridos de hecho se obtienen para las membranas del híbrido GO_UiO-66_48h con un 24 % en peso en PI. Por otro lado, el mejor resultado en comparación con el límite de Robeson es el alcanzado por la membrana mixta MMM_PI_UiO-66_24. Es interesante comentar que las membranas medidas a 35 °C no superan en ningún caso el límite de Robeson; sin embargo, en el caso de la membrana MMM_PI_UiO-66_24 sí que se supera al aumentar la temperatura a 60 y 90 °C.

En resumen, se puede concluir lo siguiente:

- Para la mezcla H_2/CH_4 se han preparado membranas que utilizan bien PSF o bien PI con los siguientes aditivos: UZAR-S1 preparado directamente mediante extrusión con PSF, GO, UiO-66, la mezcla física GO+UiO-66 en proporción 1:1 y los materiales híbridos GO(30)_UiO-66_48h y GO(30)_UiO-66_72h, obteniéndose el mejor resultado de selectividad para la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_4, en la que era de 157. Teniendo en cuenta también la permeabilidad, el mejor resultado se obtiene para la membrana MMM_PI_UiO-66_24, para la que la permeabilidad de H_2 era de 76,2 Barrer y la selectividad de 147.
- Para la mezcla CO_2/CH_4 se han preparado también membranas que utilizan PSF o PI con los siguientes materiales de relleno: UiO-66, la mezcla física GO+UiO-66 en proporción 1:1 y los materiales híbridos GO(30)_UiO-66_48h y GO(30)_UiO-66_72h. El mejor resultado en esta mezcla atendiendo solo a la selectividad se ha conseguido para la membrana MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_24 con un valor de 44,7. Sin embargo, atendiendo también a la permeabilidad y comparando los resultados en el gráfico de Robeson, se observa que de nuevo el mejor resultado es el de la membrana MMM_PI_UiO-66_24, para la que la permeabilidad de CO_2 es de 41,6 Barrer y la selectividad es de 49.

9.2. CÉLULAS SOLARES

En el caso de la aplicación en células solares, no solo se ha introducido en el grupo la preparación de estos sistemas, sino que también la investigación de un nuevo tipo de materiales basados en grafeno. Así, se ha estudiado la preparación de óxido de grafeno (GO) y del material reducido (RGO) para su aplicación en células solares sensibilizadas con un tinte (DSSC) o células Grätzel, y se han caracterizado los parámetros solares. En la Tabla 9.1 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 9.1. Resultados de eficiencias solares obtenidos con los sistemas preparados.

Tipo de celda	Recubrimientos TBDR, #	V _{oc} [mV/cm]	J _{sc} [mA/cm]	η [%]
SLG/ITO/TiO ₂ /TBDR/(I ₃ ⁻ /I ⁻)/RGO/ITO/SLG	1	41,2 ± 3,6	0,031 ± 0,003	0,11
	3	52,0 ± 2,2	0,039 ± 0,002	0,14
PET/ITO/TiO ₂ /TBDR/(I ₃ ⁻ /I ⁻)/RGO/ITO/PET	1	70,4 ± 5,6	0,052 ± 0,004	0,19
	3	76,9 ± 3,1	0,057 ± 0,002	0,20
SLG/ITO/TiO ₂ /TBDR/(I ₃ ⁻ /I ⁻)/GO/ITO/SLG	1	56,8 ± 3,2	0,042 ± 0,002	0,15
	3	38,0 ± 2,2	0,028 ± 0,002	0,10
PET/ITO/TiO ₂ /TBDR/(I ₃ ⁻ /I ⁻)/GO/ITO/PET	1	94,4 ± 5,6	0,070 ± 0,004	0,25
	3	36,0 ± 1,4	0,027 ± 0,001	0,09

Los mejores resultados se han obtenido para los sistemas que utilizan PET recubierto con ITO como soporte y GO como contraelectrodo, a pesar de que deberían obtenerse mejores resultados para los sistemas que utilizan RGO como contraelectrodo, esto se explica por los posibles defectos introducidos en la estructura durante las reacciones químicas llevadas a cabo y por los grupos funcionales que todavía quedan tras la reducción con hidracina del GO, ya que esta no es total.

En resumen:

- Se han preparado células solares con GO y con RGO como contraelectrodos.
- Se han preparado estos sistemas con PET recubierto de ITO y con vidrio también recubierto de ITO, como soportes, obteniéndose los mejores resultados con PET.
- Por último, se han utilizado distinto número de recubrimientos (1 y 3) con el tinte, obteniéndose el mejor resultado con 1 recubrimiento.
- El mejor resultado se consigue, por lo tanto, para el sistema: PET/ITO/TiO₂/TBDR(I₃⁻/I⁻)/GO/ITO/PET, con una eficiencia de 0,25%.

9.3. ENRIQUECIMIENTO EN NANOGRFITO

Por último, una vez observados los problemas presentados en la preparación de grafeno, se propuso otro método de preparación inédito hasta el momento, que no conlleva ningún tipo de reacción química. Este consiste en un enriquecimiento-exfoliación de las partículas más finas

a partir del grafito comercial. Para este procedimiento se ha hecho uso del titanosilicato JDF-L1 y de procesos físicos como son la dispersión y la sedimentación. Se han obtenido resultados esperanzadores en cuanto al proceso de purificación que vienen reflejados sobre todo por el aumento en superficie BET de las muestras obtenidas (Figura 9.3) desde 20 m²/g del grafito de partida hasta 333 ± 22 m²/g en el material final; y por las partículas encontradas mediante AFM de hasta 1,3 nm de espesor, lo que se corresponde con unas 4 capas de grafeno (Figura 9.3). Este material final es el que se presenta como nanografito o FLG (“Few Layer Graphene”) y se caracterizó también mediante SEM, Raman, XRD o potencial Zeta. En la caracterización mediante SEM y XRD se observó que gracias a este proceso se produce una orientación de las partículas de JDF-L1, que se cuantificó mediante el índice CPO (“crystallographically preferred orientation”), obteniéndose un valor de 0,86 en el material FLG en comparación con el JDF-L1 de partida y respecto al plano cristalográfico (003). Por último, en TEM de alta resolución se observaron partículas de grafeno sin defectos.

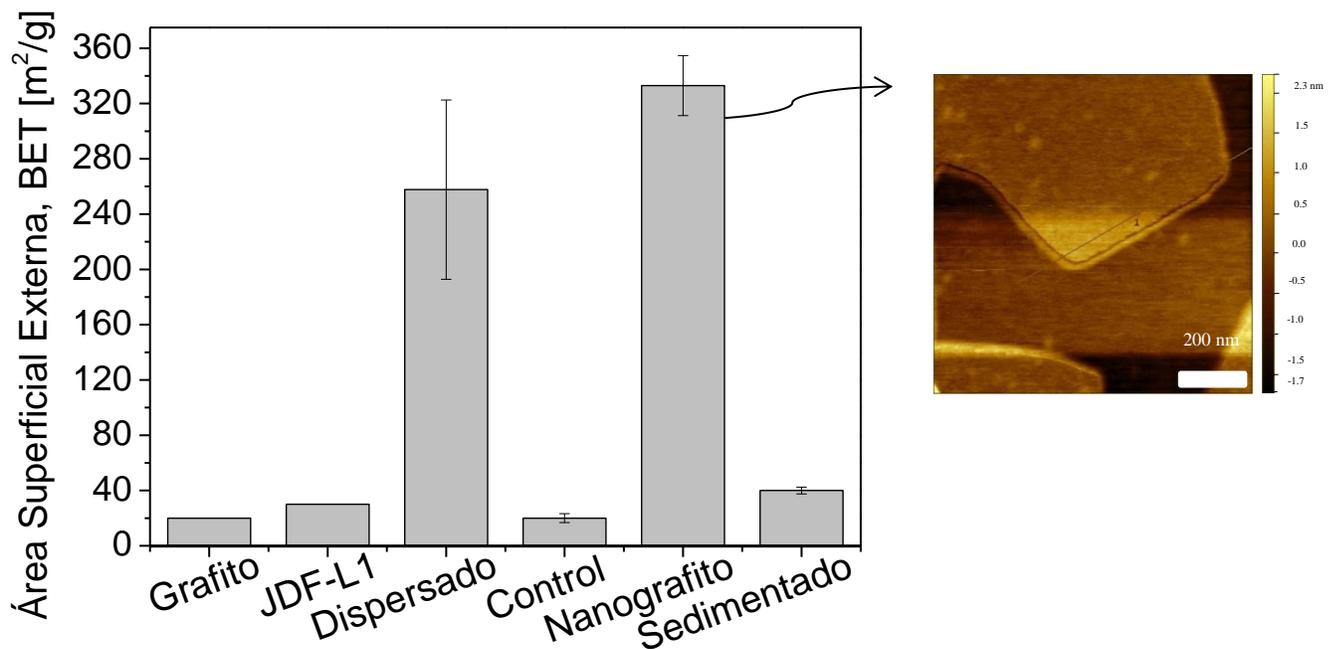


Figura 9.3. Resultados de área superficial externa, BET obtenidos para las muestras grafito, JDF-L1, material dispersado (contiene un 27% en peso de JDF-L1), control (0% en peso de JDF-L1), nanografito (0% en peso de JDF-L1) y sedimentado (0% en peso de JDF-L1). Además, se muestra la imagen de AFM de una de las partículas observadas en una muestra de nanografito.

Como resumen, se puede concluir:

- Se han hecho dispersiones con distintos disolventes obteniéndose los mejores resultados con metanol.
- Se han probado también distintos materiales dispersantes, obteniéndose en este caso, el mejor resultado con JDF-L1.
- Los distintos materiales fueron caracterizados mediante distintas técnicas, siendo determinantes los resultados de área BET, AFM (Figura 9.3) y XRD, que habla de la orientación de las partículas de JDF-L1.

CAPÍTULO 10. ANEXOS

10. ANEXOS

A lo largo de este capítulo se presentan todas las gráficas y resultados comentados en los distintos capítulos de resultados. En primer lugar, se dividen en función del capítulo de resultados al que pertenecen. Así, el anexo 10.1 corresponde a UiO-66 y sus membranas y el 10.2 contiene los resultados de GO, GO+UiO-66 y los híbridos.

10.1. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE UiO-66/POLISULFONA Y DE UiO-66/POLIIMIDA

En el capítulo 5 se muestra la síntesis y caracterización del UiO-66 y la posterior preparación y también caracterización de las membranas mixtas. En el apartado 10.1.1 se hace una aclaración del cálculo del rendimiento de la síntesis de UiO-66, en el 10.1.2 se muestran los espectros FTIR tanto del MOF como de las membranas mixtas preparadas con este material. En el apartado 10.1.3 se muestran todos los resultados de la separación de H₂/CH₄ y de CO₂/CH₄ de dichas membranas. Este último apartado se subdivide en función del tipo de mezcla gaseosa.

10.1.1. RENDIMIENTO

Se considera el material UiO-66 tras una activación de 48h ya que se encuentra que es la óptima. En este caso, en la Figura 5.1 y en la 5.1 se observó que el residuo era del 49,3% en peso del material final. Teniendo en cuenta que este residuo es ZrO₂, con lo que se puede calcular el peso molecular del UiO-66 y a partir de éste, y con la cantidad de material obtenida en la síntesis, calcular el rendimiento como un porcentaje.

10.1.2. FTIR

La siguiente figura (Figura A.1) muestra el espectro FTIR del MOF UiO-66 activado.

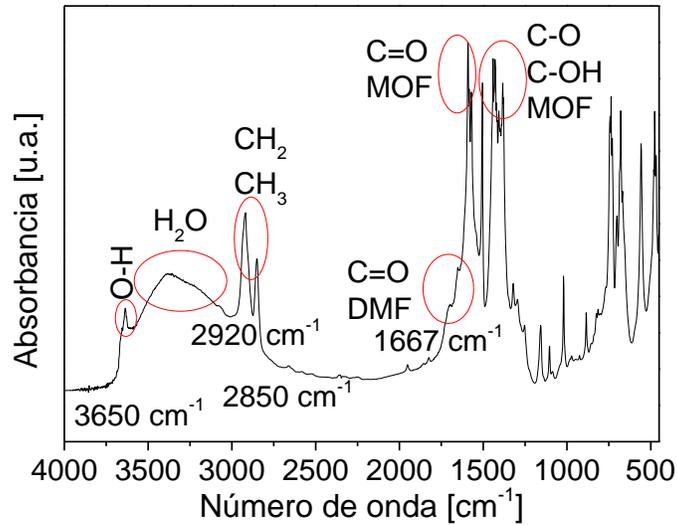


Figura A.1. Espectro FTIR de UiO-66 activado durante 48 h en metanol.

En la Figura A.2a se muestra el espectro FTIR de UiO-66, de una membrana de PSF pura, de una membrana mixta del 4% en peso de UiO-66 y de otra mixta del 32% en peso de UiO-66. La asignación de estos picos se encuentra también en el capítulo 5. La Figura A.2b presenta el espectro FTIR de UiO-66, de una membrana de PI pura, de una membrana mixta del 8% en peso de UiO-66 y de otra mixta del 32% en peso de UiO-66.

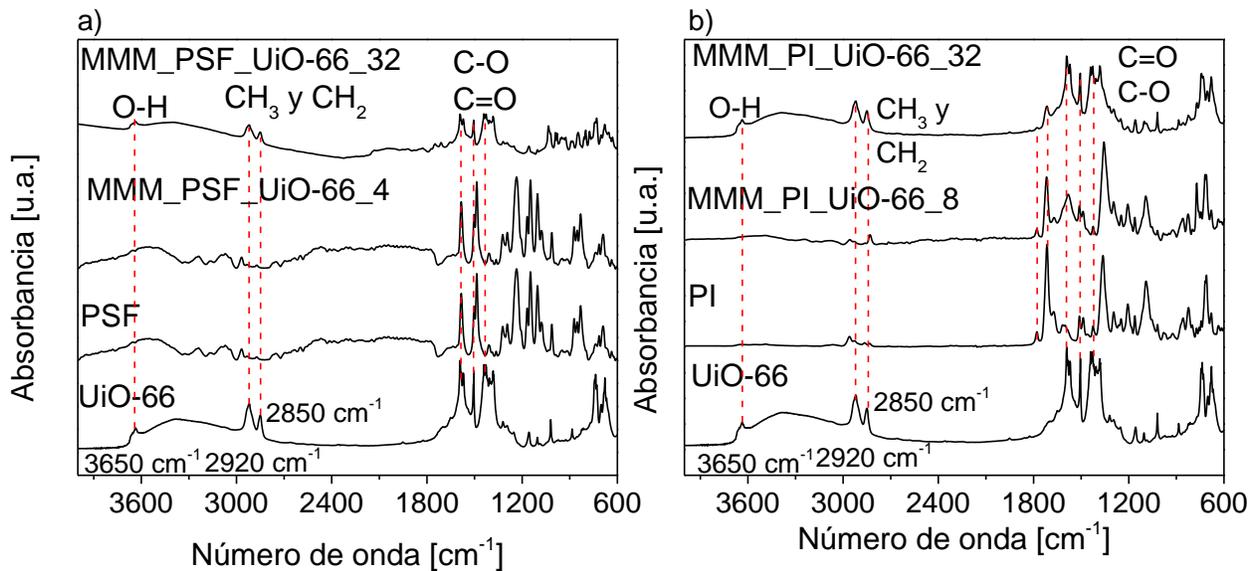


Figura A.2. a) Espectros FTIR de UiO-66, de una membrana de PSF pura, de una membrana mixta del 4% en peso de UiO-66 y de otra mixta del 32% en peso de UiO-66 y; b) espectros FTIR de UiO-66, de una membrana de PI pura, de una membrana mixta del 8% en peso de UiO-66 y de otra mixta del 32% en peso de UiO-66.

10.1.3. SEPARACIÓN H₂/CH₄

En las Tablas A1 y A2 se muestran los resultados de esta separación a 30, 60 y 90 °C para las membranas de PSF y de PI respectivamente. De nuevo, los nombres de las membranas tienen la forma MMM_Pol_UiO-66_porcentaje, en la que Pol hace referencia al polímero en cuestión y el porcentaje al porcentaje en peso de UiO-66 presente en la membrana.

Tabla A1. Resultados de la separación H₂/CH₄ para las membranas de UiO-66/PSF

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad H ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad H ₂ /CH ₄
PSF	30	11,8 ± 0,6	0,2 ± 0,0	59 ± 2
	60	17,5 ± 1,1	0,4 ± 0,1	45 ± 2
	90	27,1 ± 1,6	0,9 ± 0,1	32 ± 2
MMM_PSF_UiO-66_1	30	11,8 ± 0,6	0,2 ± 0,1	59 ± 2
	60	17,6 ± 0,6	0,4 ± 0,1	42 ± 2
	90	27,3 ± 0,8	0,9 ± 0,2	32 ± 2
MMM_PSF_UiO-66_2	30	12,6 ± 0,6	0,2 ± 0,0	60 ± 2
	60	18,6 ± 0,8	0,5 ± 0,1	41 ± 2
	90	29,2 ± 1,1	0,9 ± 0,1	32 ± 2
MMM_PSF_UiO-66_4	30	16,6 ± 0,7	0,3 ± 0,1	61 ± 2
	60	24,2 ± 0,9	0,5 ± 0,1	45 ± 2
	90	38,6 ± 1,1	1,2 ± 0,6	33 ± 1
MMM_PSF_UiO-66_8	30	29,9 ± 0,9	0,5 ± 0,1	62 ± 4
	60	46,9 ± 1,2	1,0 ± 0,3	46 ± 2
	90	70,8 ± 3,0	2,1 ± 0,8	34 ± 1
MMM_PSF_UiO-66_16	30	35,0 ± 1,1	0,5 ± 0,1	65 ± 3
	60	55,3 ± 2,4	1,2 ± 0,4	48 ± 3
	90	84,2 ± 3,1	2,4 ± 1,1	36 ± 2
MMM_PSF_UiO-66_24	30	44,1 ± 2,9	0,7 ± 0,1	63 ± 4
	60	66,7 ± 3,5	1,5 ± 0,5	43 ± 3
	90	106 ± 5	3,2 ± 0,8	33 ± 2
MMM_PSF_UiO-66_32	30	67,9 ± 3,9	1,1 ± 0,2	63 ± 4
	60	104 ± 5	2,2 ± 1,0	48 ± 3
	90	167 ± 6	4,8 ± 2,3	35 ± 3

Tabla A2. Resultados de la separación H₂/CH₄ para las membranas de UiO-66/PI

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad H ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad H ₂ /CH ₄
PI	30	30,8 ± 3,2	0,2 ± 0,0	134 ± 7
	60	43,9 ± 3,6	0,5 ± 0,2	97 ± 7
	90	63,5 ± 3,8	0,9 ± 0,2	68 ± 6
MMM_PI_UiO-66_1	30	31,3 ± 3,6	0,2 ± 0,1	136 ± 7
	60	44,2 ± 3,4	0,5 ± 0,1	96 ± 5
	90	64,6 ± 5,2	0,9 ± 0,3	60 ± 4
MMM_PI_UiO-66_2	30	42,3 ± 3,4	0,3 ± 0,1	141 ± 7
	60	61,1 ± 4,8	0,6 ± 0,3	100 ± 5
	90	87,7 ± 5,2	1,2 ± 0,8	70 ± 4
MMM_PI_UiO-66_4	30	52,3 ± 3,1	0,4 ± 0,1	145 ± 7
	60	75,4 ± 4,1	0,8 ± 0,3	101 ± 7
	90	111 ± 6	1,5 ± 0,9	73 ± 6
MMM_PI_UiO-66_8	30	72,5 ± 7,1	0,5 ± 0,1	151 ± 10
	60	105 ± 8	1,0 ± 0,4	102 ± 9
	90	156 ± 10	2,1 ± 1,1	75 ± 7
MMM_PI_UiO-66_16	30	75,0 ± 7,4	0,5 ± 0,1	147 ± 8
	60	114 ± 9	1,1 ± 0,5	107 ± 7
	90	170 ± 12	2,2 ± 0,9	76 ± 7
MMM_PI_UiO-66_24	30	76,2 ± 8,1	0,5 ± 0,1	147 ± 9
	60	116 ± 10	1,2 ± 0,5	101 ± 7
	90	173 ± 15	2,3 ± 1,0	76 ± 7
MMM_PI_UiO-66_32	30	76,5 ± 7,1	0,5 ± 0,1	144 ± 15
	60	120 ± 11	1,2 ± 0,5	99 ± 12
	90	175 ± 16	2,3 ± 0,9	75 ± 9

10.1.4. SEPARACIÓN CO₂/CH₄

En las tablas A3 y A4 se muestran los resultados de esta separación a 30, 60 y 90 °C para las membranas de PSF y de PI respectivamente. De nuevo, los nombres de las membranas tienen la forma MMM_Pol_UiO-66_porcentaje, en la que Pol hace referencia al polímero en cuestión y el porcentaje al porcentaje en peso de UiO-66 presente en la membrana.

Tabla A3. Resultados de la separación CO₂/CH₄ para las membranas de UiO-66/PSF

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
PSF	30	6,1 ± 0,8	0,2 ± 0,1	31 ± 1
	60	8,9 ± 1,3	0,5 ± 0,1	19 ± 1
	90	12,5 ± 2,2	1,0 ± 0,2	12 ± 1
MMM_PSF_UiO-66_1	30	6,1 ± 0,5	0,2 ± 0,1	31 ± 1
	60	8,7 ± 1,0	0,5 ± 0,1	19 ± 1
	90	12,5 ± 1,7	1,0 ± 0,3	12 ± 1
MMM_PSF_UiO-66_2	30	6,6 ± 1,1	0,2 ± 0,1	31 ± 1
	60	9,2 ± 1,2	0,5 ± 0,1	19 ± 1
	90	13,4 ± 1,6	1,1 ± 0,5	12 ± 1
MMM_PSF_UiO-66_4	30	7,4 ± 1,2	0,2 ± 0,0	34 ± 1
	60	10,7 ± 1,3	0,5 ± 0,2	21 ± 1
	90	15,1 ± 1,7	1,2 ± 0,6	13 ± 1
MMM_PSF_UiO-66_8	30	8,2 ± 1,3	0,2 ± 0,1	34 ± 1
	60	11,5 ± 1,5	0,6 ± 0,1	20 ± 1
	90	16,9 ± 1,6	1,3 ± 0,2	13 ± 1
MMM_PSF_UiO-66_16	30	12,0 ± 1,1	0,3 ± 0,1	39 ± 1
	60	17,2 ± 1,3	0,7 ± 0,1	25 ± 1
	90	24,7 ± 1,3	1,6 ± 0,3	15 ± 1
MMM_PSF_UiO-66_24	30	16,4 ± 1,4	0,4 ± 0,1	38 ± 1
	60	23,2 ± 1,5	1,0 ± 0,2	23 ± 1
	90	33,6 ± 1,2	2,3 ± 0,3	15 ± 1
MMM_PSF_UiO-66_32	30	25,2 ± 1,4	0,7 ± 0,1	37 ± 3
	60	33,8 ± 1,4	1,6 ± 1,0	23 ± 3
	90	51,9 ± 1,5	3,7 ± 1,1	14 ± 2

Tabla A4. Resultados de la separación CO₂/CH₄ para todas las membranas de UiO-66/PI

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
PI	30	7,4 ± 1,3	0,2 ± 0,1	32 ± 1
	60	10,7 ± 2,3	0,5 ± 0,2	22 ± 2
	90	15,7 ± 3,8	1,0 ± 0,3	16 ± 2
MMM_PI_UiO-66_1	30	7,4 ± 1,7	0,2 ± 0,1	31 ± 2
	60	11,0 ± 2,3	0,5 ± 0,2	23 ± 2
	90	15,7 ± 3,8	1,0 ± 0,2	15 ± 3
MMM_PI_UiO-66_2	30	10,5 ± 1,5	0,3 ± 0,1	36 ± 2
	60	16,6 ± 1,3	0,6 ± 0,2	27 ± 1
	90	26,0 ± 0,9	1,3 ± 0,3	21 ± 1
MMM_PI_UiO-66_4	30	13,2 ± 2,3	0,3 ± 0,1	40 ± 2
	60	21,1 ± 4	0,7 ± 0,2	29 ± 2
	90	28,6 ± 4	1,5 ± 0,3	20 ± 4
MMM_PI_UiO-66_8	30	18,9 ± 3,8	0,5 ± 0,1	42 ± 4
	60	27,6 ± 3	1,0 ± 0,4	29 ± 4
	90	41,1 ± 5	2,0 ± 0,7	21 ± 4
MMM_PI_UiO-66_16	30	30,4 ± 3,2	0,7 ± 0,2	42 ± 4
	60	47,3 ± 3,9	1,7 ± 0,7	28 ± 2
	90	68,0 ± 4,2	3,2 ± 1,2	21 ± 1
MMM_PI_UiO-66_24	30	41,6 ± 3,7	0,9 ± 0,3	49 ± 6
	60	63,3 ± 9,3	1,8 ± 0,6	35 ± 4
	90	93,4 ± 12,4	3,8 ± 1,1	24 ± 3
MMM_PI_UiO-66_32	30	43,6 ± 3,1	1,3 ± 0,4	33 ± 2
	60	69,7 ± 7,2	2,8 ± 1,1	25 ± 2
	90	97,9 ± 12,1	5,9 ± 1,9	17 ± 2

10.2. MEMBRANAS MIXTAS DE GO_UiO-66

En el capítulo 6 se muestran los resultados de la caracterización y preparación de membranas que utilizan como materiales de relleno los materiales GO, GO+UiO-66 como mezcla física y los híbridos GO(30)_UiO-66_48h y GO(30)_UiO-66_72h. En el apartado 10.2.1 se muestran algunas de las técnicas de caracterización de los materiales híbridos preparados, como las isothermas de adsorción de N₂, imágenes de SEM, espectros FTIR, así como la explicación del cálculo del rendimiento de la síntesis; en el apartado 10.2.2 se muestran las variaciones de la temperatura de transición vítrea de los polímeros en función de la carga y tipo de material de relleno, en el 10.2.3 todos los espectros FTIR de estas muestras, incluyendo los de las membranas, y, por último, en el 10.2.4 la separación de gases, subdividida a su vez en la mezcla gaseosa a separar y en el tipo de material de relleno.

10.2.1. CARACTERIZACIÓN HÍBRIDOS

Para el cálculo de los rendimientos de las síntesis se tuvo en cuenta los resultados obtenidos en las distintas TGAs, utilizando los porcentajes de UiO-66 en el híbrido final presentados en la tabla 6.1, se pudo calcular el número de moles de UiO-66 y a partir de este dato, y con la masa final de material híbrido obtenido, se procedió al cálculo del rendimiento como un porcentaje.

10.2.1.1. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

En la Figura A.3 se muestran las isothermas de adsorción de N₂ para cada uno de los híbridos obtenidos en las diferentes síntesis.

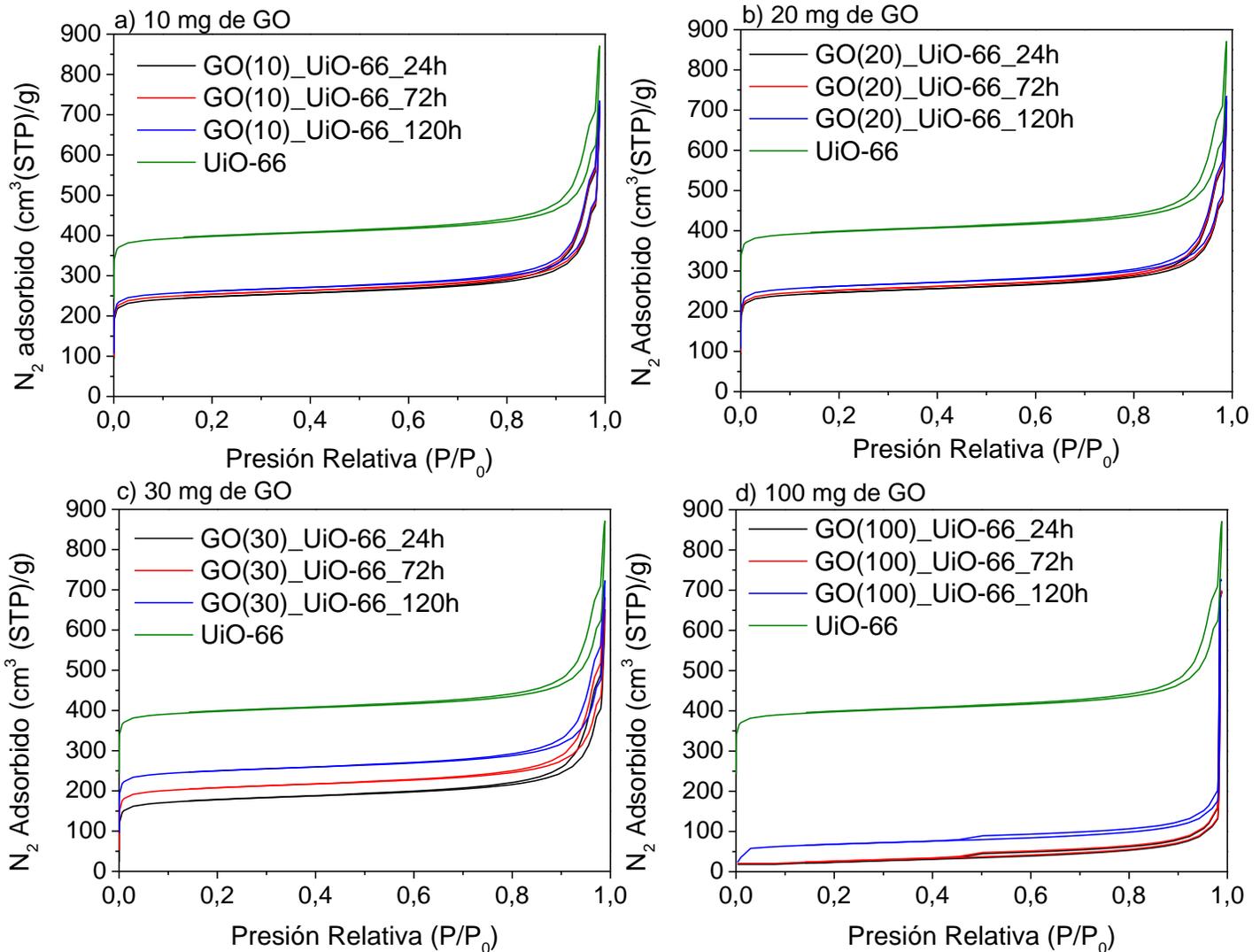


Figura A.3. Isothermas de adsorción de N₂ de los distintos materiales híbridos: a) 10 mg de GO, b) 20 mg de GO, c) 30 mg de GO y d) 100 mg de GO.

10.2.1.2. SEM

En la Figura A.4 se muestran las imágenes de SEM de los distintos híbridos obtenidos a partir de las cuales se hace un estudio estadístico del tamaño de partícula.

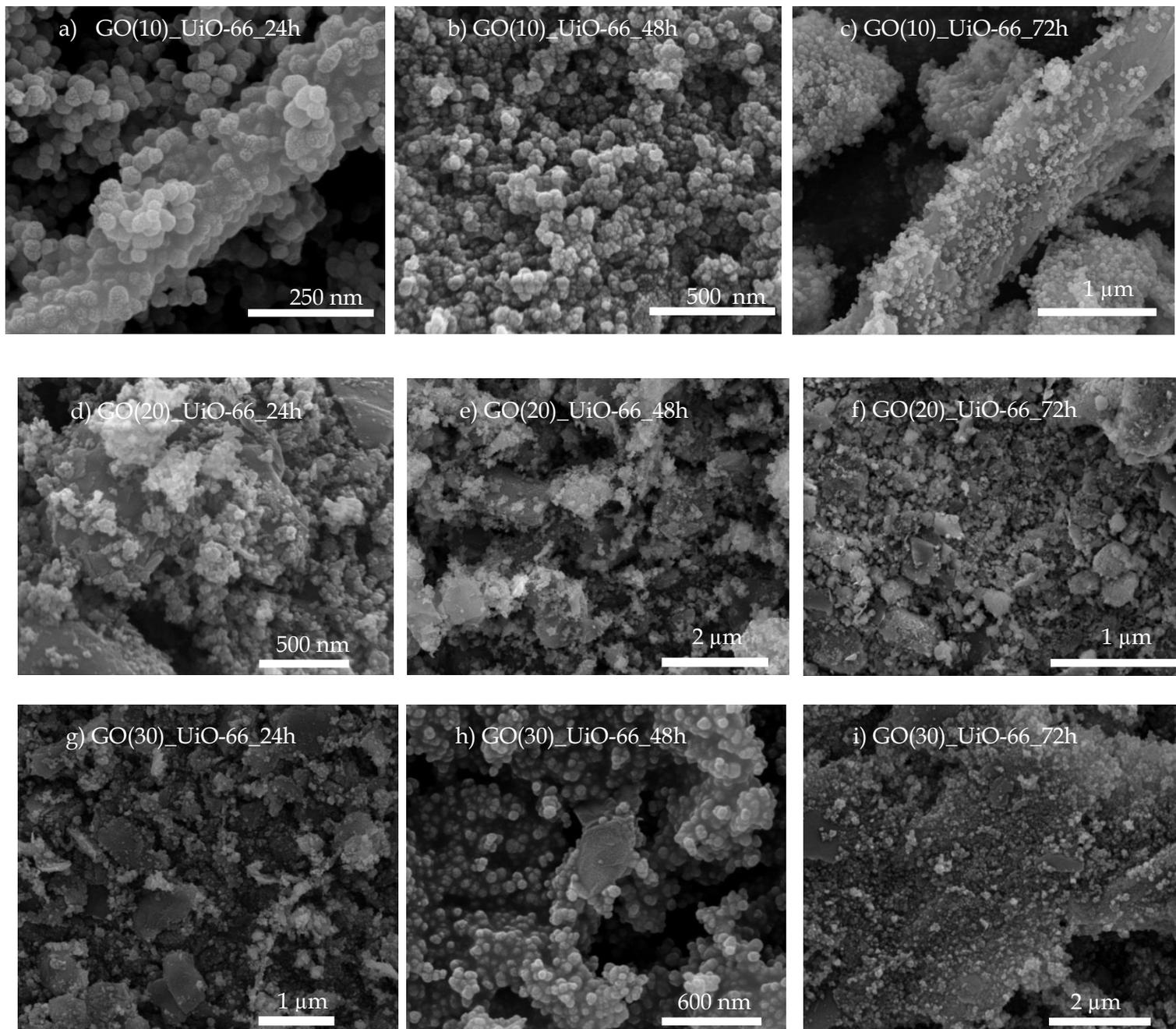


Figura A.4. Imágenes de SEM de los materiales híbridos a) GO(10)_UiO-66_24h, b) GO(10)_UiO-66_48h, c) GO(10)_UiO-66_72h, d) GO(20)_UiO-66_24h, e) GO(20)_UiO-66_48h, f) GO(20)_UiO-66_72h, g) GO(30)_UiO-66_24h, h) GO(30)_UiO-66_48h e i) GO(30)_UiO-66_72h.

10.2.1.3. FTIR

En la Figura A.5 se muestran los espectros FTIR para UiO-66, GO, y algunos de los materiales híbridos obtenidos.

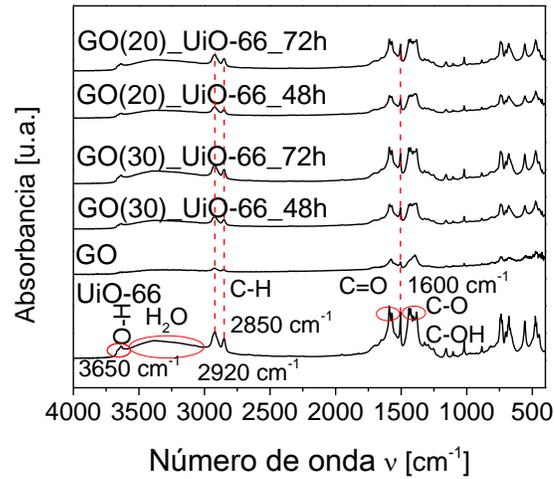


Figura A.5. FTIR de GO, UiO-66, y los híbridos GO(30)_UiO-66_48h, GO(30)_UiO-66_72h, GO(20)_UiO-66_48h y GO(20)_UiO-66_72h.

10.2.1.4. VARIACIÓN DE TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

En la Figura A.6 se muestra la variación de temperatura de transición vítrea (T_g) para PSF y PI en función del porcentaje en peso de GO contenido.

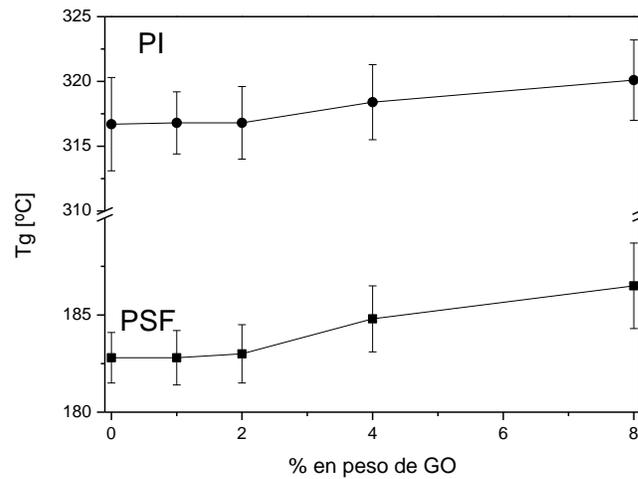


Figura A.6. Variación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de PSF y PI en función del porcentaje en peso de GO presente en la membrana mixta. Cada valor corresponde a la media obtenida para 3 membranas.

En la Figura A.7 se muestra la variación de esta temperatura y para los mismo polímero, pero cuando el material de relleno es la mezcla física (1:1) de GO+UiO-66.

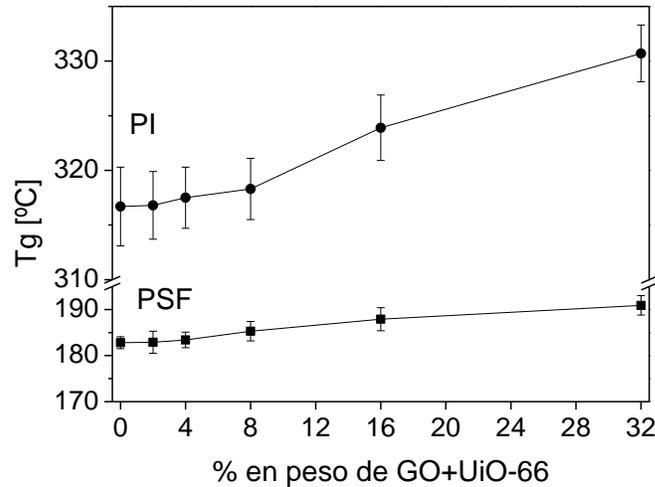


Figura A.7. Variación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de PI y PSF conforme se aumenta el porcentaje en peso de GO+UiO-66. Las medidas se realizaron para tres membranas de cada porcentaje.

En la Figura A.8 se muestra la variación de T_g de ambos polímeros para las membranas mixtas a) del híbrido GO(30)_UiO-66_48h y b) del híbrido GO(30)_UiO-66_72h.

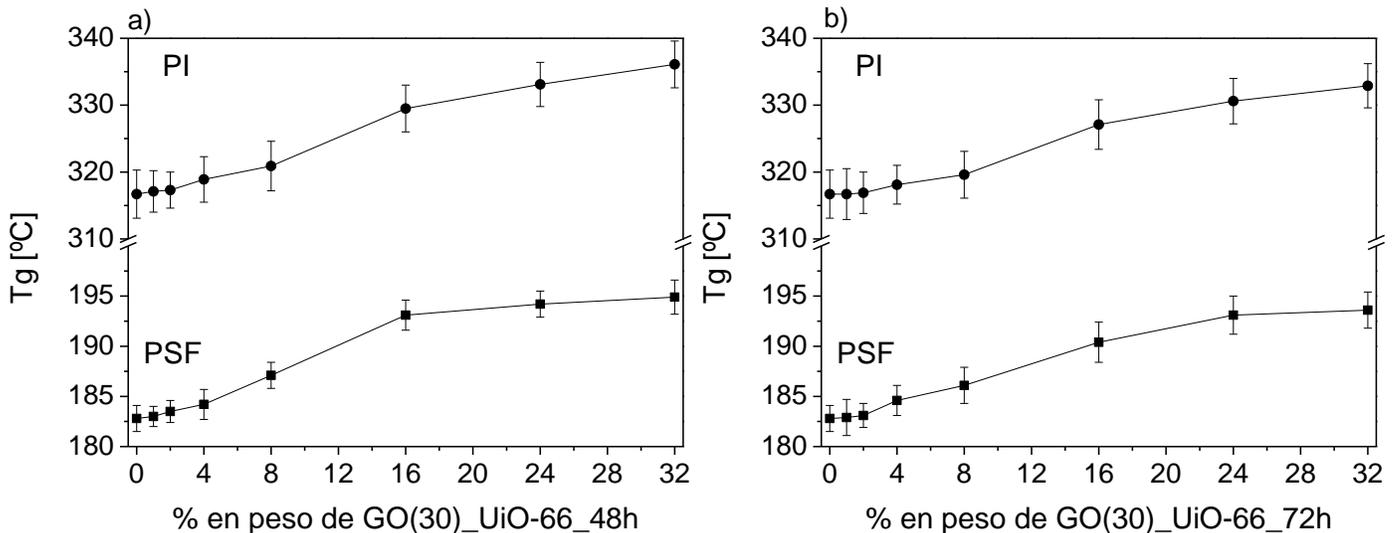


Figura A.8. Variación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de PI y PSF en función del porcentaje de a) híbrido GO(30)_UiO-66_48h y b) híbrido GO(30)_UiO-66_72h.

10.2.3. FTIR

En la Figura A.9, se muestra el mismo tipo de espectro, pero para las membranas PI/GO (Figura A.9a) y PSF/GO (Figura A.9b).

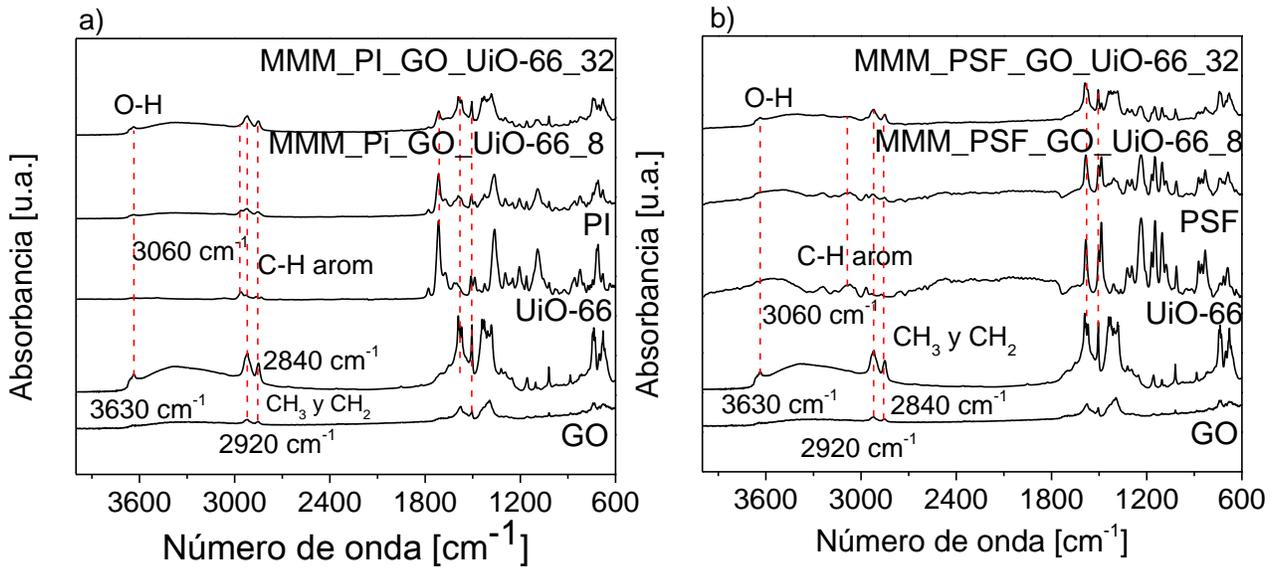


Figura A.9. FTIR de a) GO, PI, y una MMM del 8% de GO; b) GO, PSF y una MMM del 8% de GO.

En la Figura A.10 se muestran los espectros FTIR para GO, Uio-66 y el polímero, y MMMs del 8 y del 32% en peso de la mezcla física de ambos materiales siendo a) PI y b) PSF.

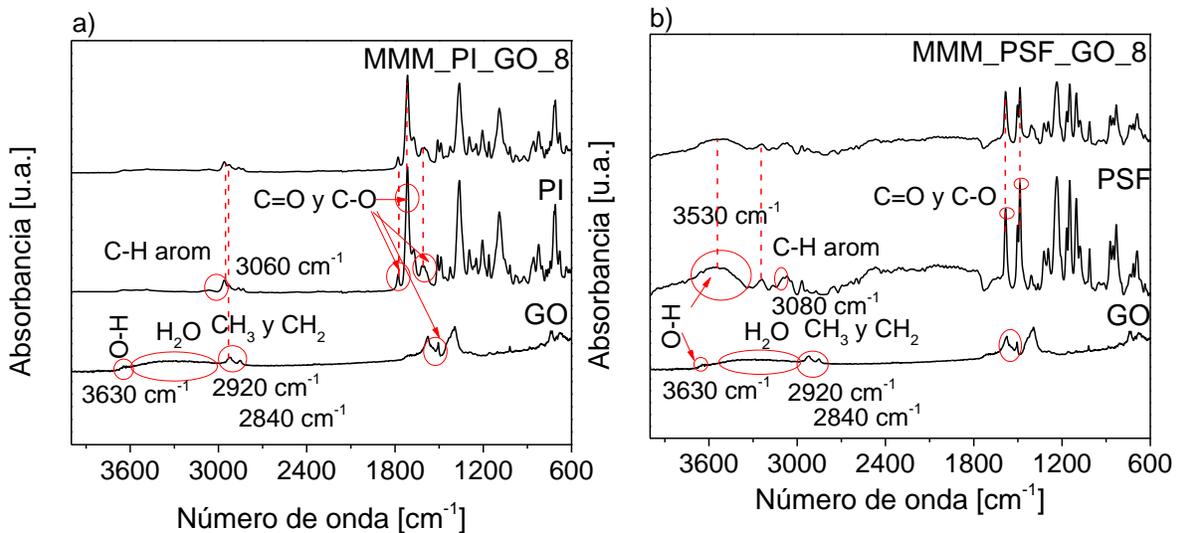


Figura A.10.a) Espectros de FTIR de GO, Uio-66, PI, y una MMM del 8% en peso de GO+Uio-66 y otra del 32 % en peso de GO+Uio-66 en PI; b) espectros de FTIR de GO, Uio-66, PSF y una MMM del 8% en peso de GO+Uio-66 y otra del 32 % en peso de GO+Uio-66 en PSF.

En la Figura A.11 se muestran los espectros FTIR para los híbridos y los polímeros puros y para algunas de las membranas mixtas preparadas con su combinación.

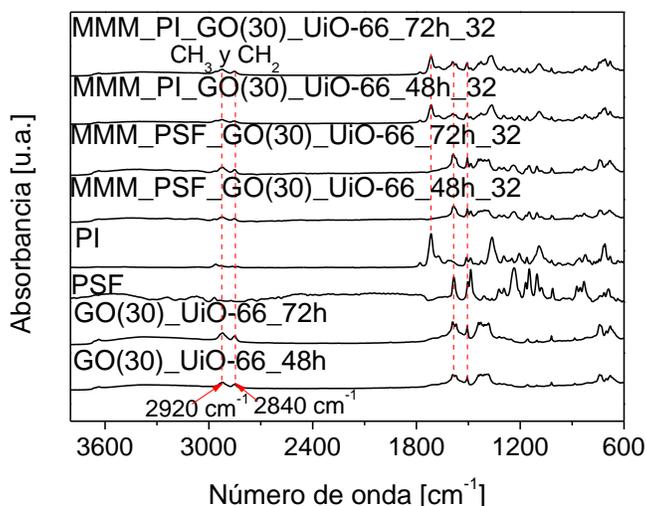


Figura A.11. Espectros de FTIR de los híbridos GO(30)_UiO-66_48h y GO(30)_UiO-66_72h, una membrana pura de PSF y otra de PI, y las membranas MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_32, MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_32, MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_32 y MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_32.

10.2.2. SEPARACIÓN DE MEZCLAS GASEOSAS

En este apartado se van a presentar todos los resultados de las separaciones H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 para los distintos materiales de relleno. Primero se clasificarán por la mezcla a separar y después, por el material de relleno.

10.2.2.1. MEMBRANAS MIXTAS CON MEZCLA GO UiO-66 1:1

A continuación se muestran todos los resultados de separación de gases de las membranas que contienen GO y UiO-66 como materiales de relleno para los dos polímeros utilizados. Este apartado se subdivide en función de la mezcla a separar.

10.2.2.1.1. SEPARACIÓN H_2/CH_4

En las tablas A5 y A6 se muestran los resultados de esta separación a 30, 60 y 90 °C para las membranas de PSF y de PI respectivamente. De nuevo, los nombres de las membranas

tienen la forma MMM_Pol_GO_UiO-66_porcentaje, en la que Pol hace referencia al polímero en cuestión y el porcentaje al porcentaje en peso de GO+UiO-66 presente en la membrana.

Tabla A5. Resultados de la separación H₂/CH₄ para las membranas de GO_UIO-66/PSF

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad H ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad H ₂ /CH ₄
PSF	30	11,8 ± 0,6	0,2 ± 0,0	59 ± 2
	60	17,5 ± 1,1	0,4 ± 0,1	45 ± 2
	90	27,1 ± 1,6	0,9 ± 0,1	32 ± 2
MMM_PSF_GO_UIO-66_2	30	11,8 ± 0,6	0,2 ± 0,0	59 ± 2
	60	17,5 ± 1,1	0,4 ± 0,1	45 ± 2
	90	27,1 ± 1,6	0,9 ± 0,1	32 ± 2
MMM_PSF_GO_UIO-66_4	30	11,9 ± 1,0	0,2 ± 0,1	59 ± 1
	60	17,6 ± 1,2	0,4 ± 0,1	43 ± 1
	90	27,4 ± 1,3	0,9 ± 0,1	32 ± 1
MMM_PSF_GO_UIO-66_8	30	14,1 ± 1,1	0,2 ± 0,0	61 ± 1
	60	20,1 ± 1,3	0,5 ± 0,1	44 ± 1
	90	32,5 ± 1,3	1,0 ± 0,1	33 ± 1
MMM_PSF_GO_UIO-66_16	30	14,2 ± 1,1	0,3 ± 0,0	53 ± 1
	60	21,5 ± 1,3	0,6 ± 0,1	38 ± 1
	90	32,9 ± 1,3	1,2 ± 0,1	28 ± 1
MMM_PSF_GO_UIO-66_32	30	14,3 ± 0,6	0,3 ± 0,1	46 ± 1
	60	21,6 ± 0,8	0,6 ± 0,1	35 ± 1
	90	33,1 ± 0,8	1,2 ± 0,1	27 ± 1

Tabla A6. Resultados de la separación H₂/CH₄ para las membranas de GO_UIO-66/PI

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad H ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad H ₂ /CH ₄
PI	30	30,8 ± 3,2	0,2 ± 0,0	134 ± 7
	60	43,9 ± 3,6	0,5 ± 0,2	97 ± 7
	90	63,5 ± 3,8	0,9 ± 0,2	68 ± 6
MMM_PI_GO_UIO-66_2	30	31,2 ± 2,1	0,2 ± 0,0	136 ± 6
	60	45,2 ± 2,1	0,5 ± 0,1	98 ± 6
	90	64,3 ± 3,1	0,9 ± 0,2	69 ± 5
MMM_PI_GO_UIO-66_4	30	38,9 ± 2,2	0,2 ± 0,1	139 ± 6
	60	55,3 ± 3,1	0,6 ± 0,1	95 ± 6
	90	80,3 ± 3,9	1,1 ± 0,2	71 ± 5
MMM_PI_GO_UIO-66_8	30	43,6 ± 2,3	0,3 ± 0,1	136 ± 5
	60	64,1 ± 2,9	0,7 ± 0,2	99 ± 4
	90	90,1 ± 4,6	1,3 ± 0,2	69 ± 4
MMM_PI_GO_UIO-66_16	30	55,8 ± 2,2	0,4 ± 0,1	133 ± 4
	60	80,5 ± 4,1	0,9 ± 0,1	91 ± 4
	90	116 ± 5	1,7 ± 0,3	67 ± 3
MMM_PI_GO_UIO-66_32	30	61,0 ± 3,7	0,5 ± 0,1	133 ± 4
	60	86,4 ± 4,0	1,0 ± 0,2	91 ± 4
	90	126 ± 4	1,9 ± 0,2	67 ± 4

10.2.2.1.2. SEPARACIÓN CO₂/CH₄

En las tablas A7 y A8 se muestran los resultados de esta separación a 30, 60 y 90 °C para las membranas de PSF y de PI respectivamente. De nuevo, los nombres de las membranas tienen la forma MMM_Pol_GO_UIO-66_porcentaje, en la que Pol hace referencia al polímero en cuestión y el porcentaje al porcentaje en peso de GO_UIO-66 presente en la membrana.

Tabla A7. Resultados de la separación CO₂/CH₄ para las membranas de GO_UIO-66/PSF

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
PSF	30	6,1 ± 0,8	0,2 ± 0,1	31 ± 1
	60	8,9 ± 1,3	0,5 ± 0,1	19 ± 1
	90	12,5 ± 2,2	1,0 ± 0,2	12 ± 1
MMM_PSF_GO_UIO-66_2	30	6,1 ± 0,6	0,2 ± 0,0	31 ± 1
	60	8,7 ± 0,9	0,5 ± 0,1	19 ± 1
	90	12,5 ± 1,1	1,0 ± 0,1	12 ± 1
MMM_PSF_GO_UIO-66_4	30	6,8 ± 0,9	0,2 ± 0,1	34 ± 1
	60	9,1 ± 1,1	0,4 ± 0,1	21 ± 1
	90	13,8 ± 1,1	1,0 ± 0,1	13 ± 1
MMM_PSF_GO_UIO-66_8	30	7,2 ± 1,0	0,2 ± 0,0	36 ± 1
	60	10,2 ± 1,1	0,4 ± 0,1	23 ± 1
	90	14,7 ± 1,2	1,0 ± 0,1	15 ± 1
MMM_PSF_GO_UIO-66_16	30	7,4 ± 0,9	0,2 ± 0,0	35 ± 1
	60	10,8 ± 0,9	0,5 ± 0,1	23 ± 1
	90	15,1 ± 1,0	1,0 ± 0,1	15 ± 1
MMM_PSF_GO_UIO-66_32	30	7,5 ± 0,8	0,2 ± 0,0	36 ± 1
	60	10,9 ± 0,9	0,5 ± 0,1	24 ± 1
	90	15,3 ± 1,1	1,0 ± 0,1	15 ± 1

Tabla A8. Resultados de la separación CO₂/CH₄ para Las membranas de GO_UIO-66/PI

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
PI	30	7,4 ± 1,3	0,2 ± 0,1	32 ± 1
	60	10,7 ± 2,3	0,5 ± 0,2	22 ± 2
	90	15,7 ± 3,8	1,0 ± 0,3	16 ± 2
MMM_PI_GO_UIO-66_2	30	7,4 ± 1,2	0,2 ± 0,0	32 ± 2
	60	10,7 ± 1,1	0,5 ± 0,1	23 ± 1
	90	15,8 ± 1,2	1,0 ± 0,1	16 ± 1
MMM_PI_GO_UIO-66_4	30	9,2 ± 0,5	0,3 ± 0,0	36 ± 1
	60	13,2 ± 0,6	0,5 ± 0,0	26 ± 1
	90	19,7 ± 1	1,1 ± 0,1	17 ± 1
MMM_PI_GO_UIO-66_8	30	11,3 ± 0,7	0,3 ± 0,0	42 ± 1
	60	16,4 ± 0,7	0,6 ± 0,1	29 ± 1
	90	24,4 ± 0,9	1,2 ± 0,1	21 ± 1
MMM_PI_GO_UIO-66_16	30	13,2 ± 0,4	0,3 ± 0,1	47 ± 1
	60	19,0 ± 0,8	0,6 ± 0,1	33 ± 1
	90	28,5 ± 0,9	1,2 ± 0,2	23 ± 1
MMM_PI_GO_UIO-66_32	30	14,1 ± 0,8	0,3 ± 0,0	47 ± 1
	60	20,7 ± 0,9	0,6 ± 0,1	34 ± 1
	90	30,3 ± 1,1	1,3 ± 0,1	23 ± 1

10.2.2.2. MEMBRANAS MIXTAS GO(30)_UiO-66_48h/PSF Y GO(30)_UiO-66_48h/PI

En el capítulo 6 se muestran los resultados de la separación de gases de las membranas que contienen el híbrido GO(30)_UiO-66_48h como único material de relleno. En este apartado se recogen todos los resultados obtenidos en función de la mezcla a separar.

10.2.2.2.1. SEPARACIÓN H₂/CH₄

En las tablas A9 y A10 se muestran los resultados de esta separación a 30, 60 y 90 °C para las membranas de PSF y de PI respectivamente. De nuevo, los nombres de las membranas tienen la forma MMM_Pol_GO(30)_UiO-66_48h_porcentaje, en la que Pol hace referencia al polímero en cuestión y el porcentaje al porcentaje en peso de GO(30)_UiO-66_48h presente en la membrana.

Tabla A9. Resultados de la separación H₂/CH₄ para las membranas de GO(30)_UiO-66_48h/PSF

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad H ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad H ₂ /CH ₄
PSF	30	11,8 ± 0,6	0,2 ± 0,0	59 ± 2
	60	17,5 ± 1,1	0,4 ± 0,1	45 ± 2
	90	27,1 ± 1,6	0,9 ± 0,1	32 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_1	30	11,8 ± 0,6	0,2 ± 0,0	59 ± 2
	60	17,5 ± 0,9	0,4 ± 0,1	43 ± 2
	90	27,1 ± 1,0	0,9 ± 0,1	32 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_2	30	11,9 ± 0,6	0,2 ± 0,0	60 ± 2
	60	17,6 ± 1,0	0,4 ± 0,1	43 ± 2
	90	27,4 ± 1,1	0,9 ± 0,1	32 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_4	30	12,8 ± 0,7	0,2 ± 0,1	61 ± 2
	60	19,6 ± 1,1	0,4 ± 0,1	45 ± 2
	90	29,6 ± 1,2	0,9 ± 0,1	33 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_8	30	16,6 ± 1,1	0,2 ± 0,0	69 ± 2
	60	25,8 ± 1,3	0,5 ± 0,1	51 ± 2
	90	38,5 ± 1,6	1,0 ± 0,2	37 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_16	30	19,4 ± 1,1	0,3 ± 0,1	65 ± 2
	60	29,3 ± 1,3	0,6 ± 0,2	46 ± 2
	90	45,1 ± 1,6	1,3 ± 0,2	34 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_24	30	21,3 ± 0,8	0,3 ± 0,1	65 ± 2
	60	31,7 ± 1,1	0,7 ± 0,1	45 ± 2
	90	49,6 ± 1,4	1,5 ± 0,2	33 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_32	30	24,2 ± 0,8	0,4 ± 0,1	62 ± 2
	60	36,2 ± 1,1	0,8 ± 0,1	45 ± 2
	90	56,7 ± 1,4	1,8 ± 0,2	31 ± 2

Tabla A10. Resultados de la separación H₂/CH₄ para las membranas de GO(30)_UiO-66_48h/PI

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad H ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad H ₂ /CH ₄
PI	30	30,8 ± 3,2	0,2 ± 0,0	134 ± 7
	60	43,9 ± 3,6	0,5 ± 0,2	97 ± 7
	90	63,5 ± 3,8	0,9 ± 0,2	68 ± 6
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_1	30	30,8 ± 2,1	0,2 ± 0,1	134 ± 6
	60	43,9 ± 2,2	0,5 ± 0,2	95 ± 5
	90	63,6 ± 2,5	0,9 ± 0,3	68 ± 4
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_2	30	34,3 ± 2,4	0,2 ± 0,1	149 ± 6
	60	48,2 ± 2,6	0,5 ± 0,1	103 ± 6
	90	70,7 ± 3,0	0,9 ± 0,3	76 ± 5
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_4	30	39,1 ± 2,6	0,3 ± 0,0	157 ± 7
	60	55,1 ± 2,8	0,5 ± 0,2	108 ± 6
	90	81,3 ± 3,0	1,0 ± 0,3	79 ± 6
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_8	30	47,7 ± 2,8	0,3 ± 0,1	140 ± 7
	60	68,2 ± 3,2	0,7 ± 0,1	102 ± 6
	90	99,3 ± 3,3	1,4 ± 0,2	71 ± 6
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_16	30	56,2 ± 3,1	0,4 ± 0,2	131 ± 6
	60	80,6 ± 3,4	0,9 ± 0,2	94 ± 6
	90	118 ± 4	1,8 ± 0,3	66 ± 5
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_24	30	59,2 ± 3,2	0,5 ± 0,2	126 ± 6
	60	84,3 ± 3,2	1,0 ± 0,2	86 ± 6
	90	125 ± 4	2,0 ± 0,4	64 ± 5
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_32	30	63,2 ± 3,6	0,5 ± 0,1	126 ± 6
	60	89,7 ± 3,9	1,0 ± 0,2	87 ± 6
	90	133 ± 5	2,1 ± 0,3	64 ± 5

10.2.2.2.2. SEPARACIÓN CO₂/CH₄

En las tablas A11 y A12 se muestran los resultados de esta separación a 30, 60 y 90 °C para las membranas de PSF y de PI respectivamente. De nuevo, los nombres de las membranas tienen la forma MMM_Pol_GO(30)_UiO-66_48h_porcentaje, en la que Pol hace referencia al polímero en cuestión y el porcentaje al porcentaje en peso de GO(30)_UiO-66_48h presente en la membrana.

Tabla A11. Resultados de la separación CO₂/CH₄ para las membranas de GO(30)_UiO-66_48h/PSF

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
PSF	30	6,1 ± 0,8	0,2 ± 0,1	31 ± 1
	60	8,9 ± 1,3	0,5 ± 0,1	19 ± 1
	90	12,5 ± 2,2	1,0 ± 0,2	12 ± 1
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_1	30	6,1 ± 0,8	0,2 ± 0,0	31 ± 1
	60	8,6 ± 1,0	0,5 ± 0,1	18 ± 1
	90	12,5 ± 1,1	1,0 ± 0,2	12 ± 1
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_2	30	6,2 ± 0,7	0,2 ± 0,1	31 ± 2
	60	8,7 ± 0,9	0,5 ± 0,1	19 ± 1
	90	12,7 ± 1,2	1,0 ± 0,1	12 ± 1
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_4	30	6,9 ± 0,8	0,2 ± 0,0	34 ± 2
	60	9,6 ± 1,1	0,5 ± 0,1	21 ± 2
	90	14,1 ± 1,1	1,1 ± 0,2	13 ± 1
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_8	30	7,4 ± 0,9	0,2 ± 0,1	35 ± 2
	60	10,7 ± 1,0	0,5 ± 0,1	23 ± 2
	90	15,4 ± 1,4	1,1 ± 0,3	14 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_16	30	9,1 ± 0,9	0,2 ± 0,1	39 ± 2
	60	13,2 ± 1,1	0,5 ± 0,1	24 ± 2
	90	18,8 ± 1,5	1,2 ± 0,3	15 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_24	30	11,1 ± 1,0	0,3 ± 0,0	40 ± 2
	60	15,8 ± 1,3	0,6 ± 0,2	25 ± 2
	90	23,3 ± 1,6	1,5 ± 0,3	15 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_48h_32	30	13,2 ± 1,4	0,4 ± 0,1	37 ± 2
	60	18,9 ± 1,6	0,8 ± 0,2	23 ± 2
	90	27,8 ± 2,0	2,0 ± 0,6	14 ± 1

Tabla A12. Resultados de la separación CO₂/CH₄ para las membranas de GO(30)_UiO-66_48h/PI

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
PI	30	7,4 ± 1,3	0,2 ± 0,1	32 ± 1
	60	10,7 ± 2,3	0,5 ± 0,2	22 ± 2
	90	15,7 ± 3,8	1,0 ± 0,3	16 ± 2
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_1	30	7,4 ± 1,3	0,2 ± 0,0	32 ± 2
	60	10,7 ± 1,3	0,5 ± 0,1	22 ± 1
	90	15,7 ± 1,6	1,0 ± 0,1	16 ± 1
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_2	30	7,4 ± 1,2	0,2 ± 0,0	32 ± 1
	60	10,7 ± 1,2	0,2 ± 0,0	32 ± 1
	90	15,8 ± 1,7	1,0 ± 0,2	16 ± 1
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_4	30	10,4 ± 1,4	0,3 ± 0,0	39 ± 2
	60	15,0 ± 1,6	0,6 ± 0,1	27 ± 1
	90	22,2 ± 1,8	1,2 ± 0,1	19 ± 1
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_8	30	13,2 ± 1,5	0,3 ± 0,0	44 ± 2
	60	19,4 ± 1,5	0,6 ± 0,1	32 ± 2
	90	28,3 ± 1,7	1,3 ± 0,1	22 ± 1
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_16	30	17,3 ± 1,6	0,4 ± 0,1	50 ± 2
	60	25,2 ± 1,8	0,7 ± 0,1	34 ± 1
	90	37,4 ± 2,1	1,6 ± 0,3	24 ± 1
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_24	30	21,1 ± 1,8	0,4 ± 0,1	53 ± 2
	60	30,5 ± 2,2	0,9 ± 0,2	34 ± 2
	90	46,2 ± 2,3	1,8 ± 0,2	25 ± 1
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_48h_32	30	26,4 ± 2,1	0,5 ± 0,1	51 ± 2
	60	38,3 ± 2,3	1,1 ± 0,2	34 ± 2
	90	58,1 ± 2,7	2,3 ± 0,2	25 ± 1

10.2.2.3. MEMBRANAS MIXTAS GO(30)_UiO-66_72h/PSF Y GO(30)_UiO-66_48h/PI

En el capítulo 5 se muestran los resultados de la separación de gases de las membranas que contienen GO(30)_UiO-66_72h como único material de relleno. Sin embargo, para una mayor comodidad, en los apartados en los que se estudia la influencia de la temperatura se muestran solo los resultados más importantes. En este capítulo de anexos se recogen todos los datos obtenidos en función de la mezcla a separar.

10.2.2.3.1. SEPARACIÓN H₂/CH₄

En las tablas A13 y A14 se muestran los resultados de esta separación a 30, 60 y 90 °C para las membranas de PSF y de PI respectivamente. De nuevo, los nombres de las membranas tienen la forma MMM_Pol_GO(30)_UiO-66_72h_porcentaje, en la que Pol hace referencia al

polímero en cuestión y el porcentaje al porcentaje en peso de GO(30)_UiO-66_72h presente en la membrana.

Tabla A13. Resultados de la separación H₂/CH₄ para las membranas de GO(30)_UiO-66_72h/PSF

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad H ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad H ₂ /CH ₄
PSF	30	11,8 ± 0,6	0,2 ± 0,0	59 ± 2
	60	17,5 ± 1,1	0,4 ± 0,1	45 ± 2
	90	27,1 ± 1,6	0,9 ± 0,1	32 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_1	30	11,8 ± 0,5	0,2 ± 0,1	59 ± 2
	60	17,6 ± 0,6	0,4 ± 0,1	42 ± 2
	90	27,2 ± 1,1	0,9 ± 0,2	32 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_2	30	12,1 ± 0,4	0,2 ± 0,0	60 ± 1
	60	18,3 ± 0,5	0,4 ± 0,1	44 ± 1
	90	27,7 ± 1,1	0,9 ± 0,1	32 ± 1
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_4	30	14,4 ± 0,5	0,2 ± 0,1	62 ± 1
	60	21,9 ± 0,7	0,5 ± 0,1	46 ± 1
	90	33,1 ± 1,1	1,0 ± 0,1	33 ± 1
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_8	30	20,1 ± 0,5	0,3 ± 0,1	65 ± 1
	60	30,1 ± 0,6	0,7 ± 0,2	46 ± 1
	90	46,3 ± 1,1	1,3 ± 0,3	35 ± 1
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_16	30	23,6 ± 1,2	0,4 ± 0,1	67 ± 2
	60	35,2 ± 1,3	0,7 ± 0,1	48 ± 2
	90	54,4 ± 1,5	1,5 ± 0,2	36 ± 1
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_24	30	25,3 ± 1,2	0,4 ± 0,1	63 ± 2
	60	37,8 ± 1,6	0,8 ± 0,1	47 ± 2
	90	58,6 ± 1,3	1,7 ± 0,2	36 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_32	30	28,6 ± 1,2	0,5 ± 0,1	57 ± 2
	60	44,2 ± 1,4	0,9 ± 0,1	50 ± 2
	90	66,2 ± 1,5	1,9 ± 0,2	35 ± 2

Tabla A14. Resultados de la separación H₂/CH₄ para las membranas de GO(30)_UiO-66_72h/PI

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad H ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad H ₂ /CH ₄
PI	30	30,8 ± 3,2	0,2 ± 0,0	134 ± 7
	60	43,9 ± 3,6	0,5 ± 0,2	97 ± 7
	90	63,5 ± 3,8	0,9 ± 0,2	68 ± 6
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_1	30	30,9 ± 2,1	0,2 ± 0,0	134 ± 6
	60	43,9 ± 3,2	0,5 ± 0,1	96 ± 6
	90	63,7 ± 3,5	0,9 ± 0,2	68 ± 6
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_2	30	37,1 ± 2,2	0,3 ± 0,1	148 ± 6
	60	53,5 ± 2,3	0,5 ± 0,1	105 ± 5
	90	76,6 ± 3,4	1,0 ± 0,1	76 ± 5
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_4	30	41,4 ± 2,2	0,3 ± 0,0	153 ± 5
	60	58,9 ± 2,3	0,6 ± 0,1	105 ± 4
	90	85,4 ± 2,5	1,1 ± 0,3	78 ± 4
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_8	30	54,9 ± 2,2	0,4 ± 0,1	137 ± 5
	60	77,4 ± 2,3	0,8 ± 0,1	96 ± 5
	90	114 ± 4	1,6 ± 0,2	70 ± 5
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_16	30	60,1 ± 2,3	0,5 ± 0,1	131 ± 5
	60	86,2 ± 2,6	1,0 ± 0,2	91 ± 5
	90	124 ± 3	1,9 ± 0,2	66 ± 5
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_24	30	65,2 ± 1,4	0,5 ± 0,1	131 ± 5
	60	92,6 ± 1,9	1,0 ± 0,1	91 ± 5
	90	135 ± 3	2,1 ± 0,2	66 ± 4
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_32	30	71,1 ± 2,3	0,6 ± 0,1	129 ± 6
	60	101 ± 3	1,1 ± 0,2	92 ± 6
	90	148 ± 4	2,3 ± 0,9	65 ± 4

10.2.2.3.2. SEPARACIÓN CO₂/CH₄

En las tablas A15 y A16 se muestran los resultados de esta separación a 30, 60 y 90 °C para las membranas de PSF y de PI respectivamente. De nuevo, los nombres de las membranas tienen la forma MMM_Pol_GO(30)_UiO-66_72h_porcentaje, en la que Pol hace referencia al polímero en cuestión y el porcentaje al porcentaje en peso de GO(30)_UiO-66_72h presente en la membrana.

Tabla A15. Resultados de la separación CO₂/CH₄ para las membranas de GO(30)_UiO-66_72h/PSF

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
PSF	30	6,1 ± 0,8	0,2 ± 0,1	31 ± 1
	60	8,9 ± 1,3	0,5 ± 0,1	19 ± 1
	90	12,5 ± 2,2	1,0 ± 0,2	12 ± 1
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_1	30	6,1 ± 1,3	0,2 ± 0,0	31 ± 3
	60	8,7 ± 2,1	0,4 ± 0,1	21 ± 3
	90	12,5 ± 3,1	1,0 ± 0,1	12 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_2	30	6,2 ± 1,2	0,2 ± 0,0	31 ± 3
	60	8,9 ± 1,4	0,4 ± 0,1	20 ± 2
	90	12,7 ± 1,6	1,0 ± 0,1	12 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_4	30	7,1 ± 1,1	0,2 ± 0,0	34 ± 3
	60	9,9 ± 1,2	0,5 ± 0,1	22 ± 3
	90	14,5 ± 1,5	1,1 ± 0,1	13 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_8	30	7,6 ± 1,2	0,2 ± 0,0	35 ± 3
	60	10,7 ± 1,4	0,5 ± 0,1	21 ± 2
	90	15,7 ± 1,5	1,1 ± 0,1	14 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_16	30	10,2 ± 1,3	0,3 ± 0,1	38 ± 3
	60	14,5 ± 1,5	0,6 ± 0,1	24 ± 3
	90	21,0 ± 1,7	1,4 ± 0,3	15 ± 2
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_24	30	13,9 ± 1,3	0,3 ± 0,1	45 ± 4
	60	19,4 ± 1,5	0,7 ± 0,2	29 ± 3
	90	28,6 ± 1,7	1,6 ± 0,3	18 ± 3
MMM_PSF_GO(30)_UiO-66_72h_32	30	18,0 ± 1,2	0,4 ± 0,1	44 ± 3
	60	25,3 ± 1,3	0,9 ± 0,1	28 ± 3
	90	37,2 ± 2,3	2,1 ± 0,5	18 ± 2

Tabla A16. Resultados de la separación CO₂/CH₄ para las membranas de GO(30)_UiO-66_72h/PI

Membrana	Temperatura (°C)	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
PI	30	7,4 ± 1,3	0,2 ± 0,1	32 ± 1
	60	10,7 ± 2,3	0,5 ± 0,2	22 ± 2
	90	15,7 ± 3,8	1,0 ± 0,3	16 ± 2
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_1	30	7,4 ± 1,0	0,2 ± 0,0	32 ± 1
	60	10,7 ± 1,2	0,5 ± 0,1	23 ± 1
	90	15,7 ± 1,5	1,0 ± 0,1	16 ± 1
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_2	30	7,5 ± 1,1	0,2 ± 0,0	32 ± 2
	60	10,8 ± 1,2	0,5 ± 0,1	23 ± 1
	90	15,9 ± 1,3	1,0 ± 0,2	16 ± 1
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_4	30	11,2 ± 1,1	0,3 ± 0,0	39 ± 1
	60	16,3 ± 1	0,6 ± 0,1	26 ± 1
	90	24,0 ± 1,8	1,3 ± 0,2	19 ± 1
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_8	30	15,4 ± 1,2	0,3 ± 0,1	47 ± 1
	60	22,3 ± 1,4	0,7 ± 0,1	34 ± 1
	90	33,1 ± 2,1	1,5 ± 0,2	23 ± 1
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_16	30	22,2 ± 0,9	0,5 ± 0,1	45 ± 3
	60	32,7 ± 1,0	1,0 ± 0,1	32 ± 2
	90	47,7 ± 1,2	2,2 ± 0,3	22 ± 2
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_24	30	27,2 ± 1,2	0,6 ± 0,1	44 ± 3
	60	39,1 ± 0,9	1,3 ± 0,4	29 ± 2
	90	58,6 ± 1,4	2,7 ± 0,9	22 ± 2
MMM_PI_GO(30)_UiO-66_72h_32	30	33,6 ± 3,5	0,8 ± 0,2	43 ± 2
	60	48,5 ± 3,6	1,6 ± 0,9	30 ± 2
	90	72,4 ± 3,8	3,4 ± 1,1	21 ± 1

CAPÍTULO 11.

NOMENCLATURA

11. NOMENCLATURA

a. área de una membrana [cm^2] / Parámetro de una estructura cristalina [Å].

a_m : área ocupada por una molécula de N_2 ($16,4 \text{ Å}^2$).

b. Parámetro de celda de una estructura de celda cristalina [Å].

Barrer: Unidad de medida de la permeabilidad de un gas a través de una membrana [$10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$].

BET: Brunauer-Emmett- Teller.

c. Parámetro de celda de una estructura cristalina [Å] / Constante de velocidad de la luz = $3 \cdot 10^8$ [m/s] / Constante relacionada con el calor de adsorción y condensación del adsorbato en la ecuación BET.

CVD: Deposición química de vapor (*Chemical Vapour Deposition*)

d. Distancia entre los planos de la red cristalina que generan difracción [Å].

DSC: Calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*).

DSSC: Célula solar sensibilizada por tinte (*Dye Sensitized Solar Cell*)

e. Espesor de una membrana [cm] / carga elemental de un electrón = $-1,602 \cdot 10^{-19}$ C.

ED: Electrodiálisis.

FLG: Grafeno de pocas capas (*Few Layer Graphene*)

FTIR-ATR: Espectroscopía de infrarrojo por reflexión total atenuada (*Infrared Attenuated Total Refraction*).

GS: Separación de gases (*Gas Separation*).

GO: Óxido de grafeno (*Graphene Oxide*)

h: Constante de Plank, $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$.

I_{sc} : Tensión de cortocircuito (Short-circuit voltage)

IR: Infrarrojo.

IUPAC: *Internacional Unit for Pure and Applied Chemistry.*

JDF-L1: Titanosilicato laminar (*Jilin-Davy-Faraday, layered solid number 1*).

L: Altura de la cámara del microscopio electrónico de transmisión [Å].

MMM: Membrana de matriz mixta (*Mixed Matrix Membrane*)

MOF: *Metal Organic Framework*.

NA: Número de Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol.

p0: Presión de saturación del adsorbato en la ecuación BET.

Px: Permeabilidad del gas "X" a través de una membrana [Barrer].

Peff: Permeabilidad de un gas a través de una membrana híbrida, ecuación de Maxwell [Barrer].

Pd: Permeabilidad de un gas a través de la fase dispersa de una membrana híbrida, ecuación de Maxwell [Barrer].

Pc: Permeabilidad de un gas a través de la fase continua de una membrana híbrida, ecuación de Maxwell [Barrer].

PI: Poliimida.

PSF: Polisulfona.

Q: Caudal de gas a través de una membrana [cm^3 (STP)/s].

RGO: Óxido de grafeno reducido (*Reduced graphene oxide*)

S: Área superficial externa de una partícula [Å²].

S_{MIC}: Superficie de microporos obtenida a partir del método "t-plot" [m^2/g].

S_{EXT}: Superficie específica BET [m^2/g].

SX/Y: Selectividad del gas X frente al Y en una membrana.

SAED: Difracción de electrones de área seleccionada (*Selected Area Electron Diffraction*).

SEM: Microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*).

t: Espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa [Å].

TEM: Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*).

Tg: Temperatura de transición vítrea (*Glass Transition Temperature*).

TGA: Análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric analysis*).

THF: Tetrahidrofurano.

u.a.: Unidades arbitrarias.

UiO-66: University of Oslo, solid number 66.

UZAR-S1: Titanosilicato JDF-L1 deslaminado (*Universidad de Zaragoza, sólido número 1*).

UV: Ultravioleta.

V: Volumen de N₂ adsorbido a una determinada presión relativa en un sólido poroso [Å³].

V_{OC}: Tensión de circuito abierto (*Open circuit voltage*)

Vis-UV: Visible-Ultravioleta.

VTOT: Volumen total de poro [cm³/g].

VMIC: Volumen de microporos [cm³/g].

XRD: Difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*).

ΔP: Diferencia de presiones parciales de los gases entre el lado del permeado y el del retenido de una membrana [cmHg].

λ: Longitud de onda [Å].

λ_m: Número de moles adsorbidos en una monocapa completa, ecuación BET.

θ: Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión en XRD [°].

Φ_d: Fracción en volumen de la fase dispersa en una membrana híbrida.

CAPÍTULO 12.

BIBLIOGRAFIA

12. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Baker, R. W., Future directions of membrane gas separation technology, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002**, *41*, 1393-1411.
- [2] Mahajan, R. and Koros, W. J., Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2000**, *39*, 2692-2696.
- [3] Hu, Y. H., Wang, H. and Hu, B., Thinnest two-dimensional nanomaterial-graphene for solar energy, *ChemSusChem*, **2010**, *3*, 782-796.
- [4] Grätzel, M., Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, *164*, 3-14.
- [5] Pergher, S. B. C., Corma, A. and Fornes, V., Pillared layered materials: Preparation and properties, *Quimica Nova*, **1999**, *22*, 693-709.
- [6] Lind, M. D., Refinement of the crystal structure of iron oxychloride, *Acta Crystallographica Section B*, **1970**, *26*, 1058-1062.
- [7] Jarrige, I., Cai, Y. Q., Shieh, S. R., Ishii, H., Hiraoka, N., Karna, S. and Li, W. H., Charge transfer in FeOCl intercalation compounds and its pressure dependence: An x-ray spectroscopic study, *Physical Review B*, **2010**, *82*, 165121.
- [8] Lin, C. L., Lee, T. and Pinnavaia, T. J., Organoclay assemblies and their properties as triphase catalysts, *Acs Symposium Series*, **1992**, *499*, 145-154.
- [9] Vieira Coelho, A. C. and Santos, P. d. S., Special clays: What they are, characterization and properties, *Quimica Nova*, **2007**, *30*, 146-152.
- [10] Ma, Y., Tong, W., Zhou, H. and Suib, S. L., A review of zeolite-like porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, *37*, 243-252.
- [11] Pesquera, C., Gonzalez, F., Benito, I., Mendioroz, S. and Pajares, J. A., Synthesis and characterization of pillared montmorillonite catalysts, *Applied Catalysis*, **1991**, *69*, 97-104.
- [12] Furman, B. R., Wellinghoff, S. T., Thompson, P. M., Beall, G. W., Laine, R. M. and Rawls, H. R., Preparation, characterization, and modeling of α -zirconium phosphonates with ether-functional surfaces, *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 5491-5499.
- [13] Corma, A., Garcia, H. and Miralles, J., High activity of layered zeolite ITQ-2 as catalyst for the hydroxyalkylation of 2-methoxynaphthalene and naphthalene with paraformaldehyde. Comparison of its performance with that of conventional zeolites or mesoporous Al/MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, *43*, 161-169.
- [14] Alexandre, M. and Dubois, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science & Engineering R-Reports*, **2000**, *28*, 1-63.
- [15] Nakato, T., Kusunoki, K., Yoshizawa, K., Kuroda, K. and Kaneko, M., Photoluminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) ions intercalated in layered niobates and titanates: Effect of interlayer structure on host-guest and guest-guest interactions, *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 17896-17905.
- [16] Kostov-Kytin, V., Mihailova, B., Kalvachev, Y. and Tarassov, M., Atomic arrangements in amorphous sodium titanosilicate precursor powders, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, *86*, 223-230.

- [17] Jeong, H.-K., Nair, S., Vogt, T., Dickinson, L. C. and Tsapatsis, M., A highly crystalline layered silicate with three-dimensionally microporous layers, *Nature Materials*, **2003**, 2, 53-58.
- [18] Chu, Y., Zhang, B., Zhang, Q., Wang, Y., Su, D. S. and Wei, F., The use of deposited nanocarbon for characterization of zeolite supported metal catalyst, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, 169, 201-206.
- [19] Okumura, K., Ishida, S., Takahata, R. and Katada, N., Structure and catalysis of layered Nb-W oxide constructed by the self-assembly of nanofibers, *Catalysis Today*, **2013**, 204, 197-203.
- [20] Destefanis, A., Perez, G. and Tomlinson, A. A. G., Pillared layered structures vs zeolites as sorbents and catalysts .1. Hydrocarbon separations on 2 alumina-pillared clays and alpha-tin phosphate analog, *Journal of Materials Chemistry*, **1994**, 4, 959-964.
- [21] Galve, A., Sieffert, D., Vispe, E., Téllez, C., Coronas, J. and Staudt, C., Copolyimide mixed matrix membranes with oriented microporous titanosilicate JDF-L1 sheet particles, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 370, 131-140.
- [22] Huang, A., Wang, N. and Caro, J., Synthesis of multi-layer zeolite Ita membranes with enhanced gas separation performance by using 3-aminopropyltriethoxysilane as interlayer, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 164, 294-301.
- [23] Coronado, E., Marti-Gastaldo, C., Navarro-Moratalla, E., Burzuri, E., Camon, A. and Luis, F., Hybrid magnetic/superconducting materials obtained by insertion of a single-molecule magnet into TaS₂ layers, *Advanced Materials*, **2011**, 23, 5021-5026.
- [24] Coronado, E., Marti-Gastaldo, C., Navarro-Moratalla, E., Ribera, A., Blundell, S. J. and Baker, P. J., Coexistence of superconductivity and magnetism by chemical design, *Nat Chem*, **2010**, 2, 1031-1036.
- [25] Ferdov, S., Kolitsch, U., Lengauer, C., Tillmanns, E., Lin, Z. and Sa Ferreira, R. A., Refinement of the layered titanosilicate AM-1 from single-crystal X-ray diffraction data, *Acta Crystallographica Section E*, **2007**, 63, i186.
- [26] Rubio, C., Casado, C., Gorgojo, P., Etayo, F., Uriel, S., Téllez, C. and Coronas, J., Exfoliated titanosilicate material UZAR-S1 obtained from JDF-L1, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 2010, 159-163.
- [27] Perez-Carvajal, J., Lalueza, P., Casado, C., Tellez, C. and Coronas, J., Layered titanosilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications, *Applied Clay Science*, **2012**, 56, 30-35.
- [28] Roberts, M. A., Sankar, G., Thomas, J. M., Jones, R. H., Du, H., Chen, J., Pang, W. and Xu, R., Synthesis and structure of a layered titanosilicate catalyst with five-coordinate titanium, *Nature*, **1996**, 381, 401-404.
- [29] Casado, C., Ambroj, D., Mayoral, Á., Vispe, E., Téllez, C. and Coronas, J., Synthesis, swelling, and exfoliation of microporous lamellar titanosilicate AM-4, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2011**, 2011, 2247-2253.
- [30] Maheshwari, S., Jordan, E., Kumar, S., Bates, F. S., Penn, R. L., Shantz, D. F. and Tsapatsis, M., Layer structure preservation during swelling, pillaring, and exfoliation of a zeolite precursor, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 1507-1516.
- [31] Lukesh, J. S. and Pauling, L., The problem of the graphite structure, *American Mineralogist*, **1950**, 35, 125-125.

- [32] Pauling, L., Structure and properties of graphite and boron nitride, *Proc Natl Acad Sci U S A*, **1966**, 56, 1646-8.
- [33] Castro Neto, A. H., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. and Geim, A. K., The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, **2009**, 81, 109-162.
- [34] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, **2004**, 306, 666-669.
- [35] Wallace, P. R., The band theory of graphite, *Physical Review*, **1947**, 71, 622-634.
- [36] Guinea, F., Castro Neto, A. H. and Peres, N. M. R., Electronic properties of stacks of graphene layers, *Solid State Communications*, **2007**, 143, 116-122.
- [37] Peres, N. M. R., Castro Neto, A. H. and Guinea, F., Conductance quantization in mesoscopic graphene, *Physical Review B*, **2006**, 73, 195411.
- [38] Gusynin, V. P. and Sharapov, S. G., Unconventional integer quantum hall effect in graphene, *Physical Review Letters*, **2005**, 95, 146801.
- [39] Novoselov, K. S., McCann, E., Morozov, S. V., Fal'ko, V. I., Katsnelson, M. I., Zeitler, U., Jiang, D., Schedin, F. and Geim, A. K., Unconventional quantum hall effect and berry's phase of 2π in bilayer graphene, *Nature Physics*, **2006**, 2, 177-180.
- [40] Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L. and Kim, P., Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene, *Nature*, **2005**, 438, 201-204.
- [41] Balandin, A. A., Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nat Mater*, **2011**, 10, 569-581.
- [42] Türkes, P., Thermal conduction in semiconductors. By c. M. Rhandari and d. M. Rowe., *Advanced Materials*, **1990**, 2, 507-507.
- [43] Choi, S. U. S. and Eastman, J. A., Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, *Conference: 1995 International mechanical engineering congress and exhibition, San Francisco, CA (United States)*, **1995**.
- [44] Klemens, P. G., Theory of the a-plane thermal conductivity of graphite, *Journal of Wide Bandgap Materials*, **2000**, 7, 332-339.
- [45] Cahill, D. G., Thermal conductivity measurement from 30 to 750 k: The 3ω method, *Review of Scientific Instruments*, **1990**, 61, 802-808.
- [46] Lee, J.-U., Yoon, D. and Cheong, H., Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy, *Nano Lett*, **2012**, 12, 4444-4448.
- [47] Jiang, J.-W., Wang, J.-S. and Li, B., Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study, *Physical Review B*, **2009**, 80, 113405.
- [48] Stauber, T., Peres, N. M. R. and Geim, A. K., Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum, *Physical Review B*, **2008**, 78, 085432.
- [49] Seredych, M., Petit, C., Tamashausky, A. V. and Bandoz, T. J., Role of graphite precursor in the performance of graphite oxides as ammonia adsorbents, *Carbon*, **2009**, 47, 445-456.
- [50] Matsuo, Y., Tabata, T., Fukunaga, T., Fukutsuka, T. and Sugie, Y., Preparation and characterization of silylated graphite oxide, *Carbon*, **2005**, 43, 2875-2882.

- [51] Bissessur, R., Liu, P. K. Y., White, W. and Scully, S. F., Encapsulation of polyanilines into graphite oxide, *Langmuir*, **2006**, *22*, 1729-1734.
- [52] Hamilton, C. E., Lomeda, J. R., Sun, Z., Tour, J. M. and Barron, A. R., High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene, *Nano Lett*, **2009**, *9*, 3460-3462.
- [53] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C. and Coleman, J. N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nat Nanotechnol*, **2008**, *3*, 563-568.
- [54] Khan, U., O'Neill, A., Lotya, M., De, S. and Coleman, J. N., High-concentration solvent exfoliation of graphene, *Small*, **2010**, *6*, 864-871.
- [55] Lotya, M., King, P. J., Khan, U., De, S. and Coleman, J. N., High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 3155-3162.
- [56] Bourlinos, A. B., Georgakilas, V., Zboril, R., Steriotis, T. A., Stubos, A. K. and Trapalis, C., Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes, *Solid State Communications*, **2009**, *149*, 2172-2176.
- [57] Vadukumpully, S., Paul, J. and Valiyaveetil, S., Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes, *Carbon*, **2009**, *47*, 3288-3294.
- [58] Chabot, V., Kim, B., Sloper, B., Tzoganakis, C. and Yu, A. P., High yield production and purification of few layer graphene by gum arabic assisted physical sonication, *Scientific Reports*, **2013**, *3*.
- [59] Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L. S., Blighe, F. M., De, S., Wang, Z., McGovern, I. T., Duesberg, G. S. and Coleman, J. N., Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *J Am Chem Soc*, **2009**, *131*, 3611-3620.
- [60] Du, W., Lu, J., Sun, P., Zhu, Y. and Jiang, X., Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene, *Chemical Physics Letters*, **2013**, *568-569*, 198-201.
- [61] Gomez-Aviles, A., Darder, M., Aranda, P. and Ruiz-Hitzky, E., Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites, *Applied Clay Science*, **2010**, *47*, 203-211.
- [62] Fulvio, P. F., Hillesheim, P. C., Bauer, J. C., Mahurin, S. M. and Dai, S., Magadiite templated high surface area graphene-type carbons from metal-halide based ionic liquids, *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, *1*, 59-62.
- [63] Zhang, Z., Liao, L., Xia, Z. and Li, C., Montmorillonite-carbon nanocomposites with nanosheet and nanotube structure: Preparation, characterization and structure evolution, *Applied Clay Science*, **2012**, *55*, 75-82.
- [64] Kitagawa, S. and Uemura, K., Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds, *Chem Soc Rev*, **2005**, *34*, 109-119.
- [65] Hailian, L., Mohamed, E., Keeffe, M. O. and Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, **1999**, *402*, 276-279.
- [66] Hoskins, B. F. and Robson, R., Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments, *Journal of the American Chemical Society*, **1989**, *111*, 5962-5964.
- [67] Yaghi, O. M., Li, H. L., Davis, C., Richardson, D. and Groy, T. L., Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids, *Accounts of Chemical Research*, **1998**, *31*, 474-484.

- [68] Auerbach, S. M., Carrado, K. A. and Dutta, P. K., Handbook of zeolite science and technology, *Dekker, Inc.*, **2003**.
- [69] Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R. and Yaghi, O. M., Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8553-8557.
- [70] Murray, L. J., Dinca, M. and Long, J. R., Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Chem Soc Rev*, **2009**, *38*, 1294-1314.
- [71] Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks, *Science (New York, N.Y.)*, **2003**, *300*, 1127-1129.
- [72] Keskin, S. and Sholl, D. S., Assessment of a metal-organic framework membrane for gas separations using atomically detailed calculations: CO₂, CH₄, N₂, H₂ mixtures in MOF-5, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, *48*, 914-922.
- [73] Perez, E. V., Balkus, K. J., Ferraris, J. P. and Musselman, I. H., Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations, *Journal of Membrane Science*, **2009**, *328*, 165-173.
- [74] Zornoza, B., Seoane, B., Zamaro, J. M., Téllez, C. and Coronas, J., Combination of MOFs and zeolites for mixed-matrix membranes, *ChemPhysChem*, **2011**, *12*, 2781-2785.
- [75] Patricia, H., Tamim, C., Christian, S., Brigitte, G., Catherine, S., Tarek, B., Jarrod, F. E., Daniela, H., Pascal, C., Christine, K., Jong-San, C., Young Kyu, H., Veronique, M., Phuong-Nhi, B., Luc, C., Sophie, G., Gérard, F., Patrick, C. and Ruxandra, G., Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nature Materials*, **2009**, *9*, 172-178.
- [76] Liédana, N., Marín, E., Téllez, C. and Coronas, J., One-step encapsulation of caffeine in SBA-15 type and non-ordered silicas, *Chemical Engineering Journal*.
- [77] Chavan, S., Vitillo, J. G., Gianolio, D., Zavorotynska, O., Civalleri, B., Jakobsen, S., Nilsen, M. H., Valenzano, L., Lamberti, C., Lillerud, K. P. and Bordiga, S., H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2012**, *14*, 1614-1626.
- [78] Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., Larabi, C., Quadrelli, E. A., Bonino, F. and Lillerud, K. P., Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs, *Chemistry of Materials*, **2010**, *22*, 6632-6640.
- [79] Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. and Lillerud, K. P., A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J Am Chem Soc*, **2008**, *130*, 13850-13851.
- [80] Yang, Q., Wiersum, A. D., Llewellyn, P. L., Guillerm, V., Serre, C. and Maurin, G., Functionalizing porous zirconium terephthalate UiO-66(Zr) for natural gas upgrading: A computational exploration, *Chem Commun (Camb)*, **2011**, *47*, 9603-9605.
- [81] Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M. H., Jakobsen, S., Lillerud, K. P. and Lamberti, C., Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory, *Chemistry of Materials*, **2011**, *23*, 1700-1718.
- [82] Cychosz, K. A. and Matzger, A. J., Water stability of microporous coordination polymers and the adsorption of pharmaceuticals from water, *Langmuir*, **2010**, *26*, 17198-17202.
- [83] Greathouse, J. A. and Allendorf, M. D., The interaction of water with MOF-5 simulated by molecular dynamics, *J Am Chem Soc*, **2006**, *128*, 10678-10679.

- [84] Kim, M., Boissonnault, J. A., Dau, P. V. and Cohen, S. M., Metal–organic framework regioisomers based on bifunctional ligands, *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, *50*, 12193-12196.
- [85] Callister, W. D., *Materials science and engineering, an introduction.*, **2006**.
- [86] Sinha Ray, S. and Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, **2003**, *28*, 1539-1641.
- [87] Rauwendaal, C., *Polymer extrusion*, **2001**.
- [88] Rauwendaal, C., *Understanding extrusion*, 2nd ed., **2010**.
- [89] Henser, F., *Plastics extrusion technology*, **1997**.
- [90] Petit, C. and Bandoz, T. J., Mof-graphite oxide nanocomposites: Surface characterization and evaluation as adsorbents of ammonia *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, *19*, 6521-6528.
- [91] Petit, C. and Bandoz, T. J., Mof-graphite oxide composites: Combining the uniqueness of graphene layers and metal-organic frameworks, *Advanced Materials*, **2009**, NA-NA.
- [92] Bandoz, T. J. and Petit, C., Mof/graphite oxide hybrid materials: Exploring the new concept of adsorbents and catalysts, *Adsorption*, **2010**, *17*, 5-16.
- [93] Petit, C. and Bandoz, T. J., Enhanced adsorption of ammonia on metal-organic framework/graphite oxide composites: Analysis of surface interactions, *Advanced Functional Materials*, **2010**, *20*, 111-118.
- [94] Baker, R. D., *Future direction of membrane separation technology*, **2004**.
- [95] Paul, D. R., The solution-diffusion model for swollen membranes, *Separation & Purification Reviews*, **1976**, *5*, 33-50.
- [96] Wijmans, J. and Baker, R., The solution-diffusion model: A review, *Journal of Membrane Science*, **1995**, *107*, 1-21.
- [97] Xu, H. W., Zhang, Y. P. and Navrotsky, A., Enthalpies of formation of microporous titanosilicates ETS-4 and ETS-10, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, *47*, 285-291.
- [98] Couck, S., Remy, T., Baron, G. V., Gascon, J., Kapteijn, F. and Denayer, J. F. M., A pulse chromatographic study of the adsorption properties of the amino-MIL-53 (Al) metal-organic framework, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, *12*, 9413-9418.
- [99] Vroon, Z. A. E. P., Keizer, K., Gilde, M. J., Verweij, H. and Burggraaf, A. J., Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite mfi membranes, *Journal of Membrane Science*, **1996**, *113*, 293-300.
- [100] Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M. and Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2006**, *103*, 10186-10191.
- [101] Zanardi, S., Alberti, A., Cruciani, G., Corma, A., Fornés, V. and Brunelli, M., Crystal structure determination of zeolite Nu-6(2) and its layered precursor Nu-6(1), *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, *43*, 4933-4937.
- [102] Hideki, H., Adrien, P. C., Hiroyasu, F., Michael, O. K. and Omar, M. Y., Zeolite A imidazolate frameworks, *Nature Materials*, **2007**, *6*, 501-506.
- [103] Sun, H., Lu, L., Chen, X. and Jiang, Z., Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration of ethanol, *Applied Surface Science*, **2008**, *254*, 5367-5374.

- [104] Tiscornia, I., eacute, Irusta, S., llez, C., Coronas, J., iacute, Santamar, a, J. and uacute, Separation of propylene/propane mixtures by titanosilicate ETS-10 membranes prepared in one-step seeded hydrothermal synthesis, *Journal of Membrane Science*, **2008**, *311*, 326-335.
- [105] Rautenbach, R., Membrane separations technology - principles and applications. R. D. Noble, s. A. Stern. Elsevier, amsterdam 1995. 718 seiten, us \$ 340,-, *Chemie Ingenieur Technik*, **1996**, *68*, 168-169.
- [106] Bernardo, P., Drioli, E. and Golemme, G., Membrane gas separation: A review/state of the art, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2009**, *48*, 4638-4663.
- [107] Gascon, J. and Kapteijn, F., Metal-organic framework membranes-high potential, bright future?, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2010**, *49*, 1530-1532.
- [108] Moore, T. T. and Koros, W. J., Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes, *Journal of Molecular Structure*, **2005**, *739*, 87-98.
- [109] Spillman, R. W., Economics of gas separation membranes, *Chemical Engineering Progress*, **1989**, *85*, 41-62.
- [110] Chung, T.-S., Jiang, L. Y., Li, Y. and Kulprathipanja, S., Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, **2007**, *32*, 483-507.
- [111] Freeman, B. D., Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 375-380.
- [112] Zimmerman, C. M., Singh, A. and Koros, W. J., Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, **1997**, *137*, 145-154.
- [113] Robeson, L. M., Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, **1991**, *62*, 165-185.
- [114] Robeson, L. M., The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science*, **2008**, *320*, 390-400.
- [115] Chen, X. Y., Vinh-Thang, H., Rodrigue, D. and Kaliaguine, S., Amine-functionalized mil-53 metal-organic framework in polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 9999.
- [116] Jeong, H.-K., Krych, W., Ramanan, H., Nair, S., Marand, E. and Tsapatsis, M., Fabrication of polymer/selective-flake nanocomposite membranes and their use in gas separation, *Chemistry of Materials*, **2004**, *16*, 3838-3845.
- [117] Li, Y.-S., Liang, F.-Y., Bux, H., Feldhoff, A., Yang, W.-S. and Caro, J., Molecular sieve membrane: Supported metal-organic framework with high hydrogen selectivity, *Angewandte Chemie*, **2010**, *122*, 558-561.
- [118] Tanh Jeazet, H. B., Staudt, C. and Janiak, C., Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation, *Dalton Transactions*, **2012**, *41*, 14003-14027.
- [119] Smith, S. W., Hall, C. K., Freeman, B. D. and Rautenbach, R., Corrections for analytical gas-permeation models for separation of binary gas mixtures using membrane modules, *Journal of Membrane Science*, **1996**, *118*, 289-294.
- [120] Ward, J. K. and Koros, W. J., Crosslinkable mixed matrix membranes with surface modified molecular sieves for natural gas purification: I. Preparation and experimental results, *Journal of Membrane Science*, **2011**, *377*, 75-81.

- [121] Zornoza, B., Gorgojo, P., Casado, C., Téllez, C. and Coronas, J., Mixed matrix membranes for gas separation with special nanoporous fillers, *Desalination and Water Treatment*, **2011**, 27, 42-47.
- [122] Moore, T. T., Mahajan, R., Vu, D. Q. and Koros, W. J., Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases, *AIChE Journal*, **2004**, 50, 311-321.
- [123] McGehee, M. D. and Goh, C., Organic semiconductors for low-cost solar cells, *Physics of Sustainable Energy: Using Energy Efficiently and Producing It Renewably*, **2008**, 1044, 322-330.
- [124] Agency, I. E., Electricity balance worldwide, **2011**.
- [125] Foundation, N., Nobel prize in physics **1921**.
- [126] Laboratory, T. N. C. f. P. a. t. N. R. E., Best research - cell efficiencies, **2012**.
- [127] Brown, B. J. and Bates, C. W., The effect of substrate on the morphology of CuInSe₂ films prepared by chemical spray pyrolysis for CuInSe₂/CdS solar cells, *Journal of Applied Physics*, **1990**, 68, 2517-2519.
- [128] Hong, K. J., Jeong, T. S. and Youn, C. J., Temperature dependence and valence band splitting of the photocurrent response in undoped p-type CuInSe₂ layers, *Journal of Applied Physics*, **2006**, 100, 123518-123518-123515.
- [129] Kazmerski, L. L., Ayyagari, M. S., White, F. R. and Sanborn, G. A., Growth and properties of vacuum deposited CuInSe₂ thin films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **1976**, 13, 139-144.
- [130] Brown, G. F. and Wu, J., Third generation photovoltaics, *Laser & Photonics Reviews*, **2009**, 3, 394-405.
- [131] Alivov, Y. and Fan, Z. Y., Dye-sensitized solar cells using TiO₂ nanoparticles transformed from nanotube arrays, *Journal of Materials Science*, **2010**, 45, 2902-2906.
- [132] Jung, H. S., Lee, J.-K., Nastasi, M., Lee, S.-W., Kim, J.-Y., Park, J.-S., Hong, K. S. and Shin, H., Preparation of nanoporous mgo-coated TiO₂ nanoparticles and their application to the electrode of dye-sensitized solar cells, *Langmuir*, **2005**, 21, 10332-10335.
- [133] Kim, S.-S., Na, S.-I., Jo, J., Kim, D.-Y. and Nah, Y.-C., Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited ag nanoparticles, *Applied Physics Letters*, **2008**, 93, 073307-073303.
- [134] Pudasaini, P. R. and Ayon, A. A., Nanostructured thin film silicon solar cells efficiency improvement using gold nanoparticles, *physica status solidi (a)*, **2012**, 209, 1475-1480.
- [135] Beek, W. J. E., Wienk, M. M. and Janssen, R. A. J., Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer, *Advanced Materials*, **2004**, 16, 1009-1013.
- [136] Hau, S. K., Yip, H.-L., Baek, N. S., Zou, J., O'Malley, K. and Jen, A. K. Y., Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer, *Applied Physics Letters*, **2008**, 92, 253301-253303.
- [137] Wu, J., Becerril, H. c. A., Bao, Z., Liu, Z., Chen, Y. and Peumans, P., Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes, *Applied Physics Letters*, **2008**, 92, 263302.
- [138] Xiaobao, X., Dekang, H., Kun, C., Mingkui, W., Shaik, M. Z. and Michael, G., Electrochemically reduced graphene oxide multilayer films as efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Scientific Reports*, **2013**, 3.
- [139] Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N. and Han, L., Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2006**, 45, 638-640.

- [140] Nazeeruddin, M. K., De Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., Ito, S., Takeru, B. and Grätzel, M., Combined experimental and dft-tddft computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers, *J Am Chem Soc*, **2005**, *127*, 16835-16847.
- [141] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. and Pettersson, H., Dye-sensitized solar cells, *Chemical Reviews*, **2010**, *110*, 6595-6663.
- [142] Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M. K. and Grätzel, M., Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%, *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 4613-4619.
- [143] Gao, F., Wang, Y., Zhang, J., Shi, D., Wang, M., Humphry-Baker, R., Wang, P., Zakeeruddin, S. M. and Gratzel, M., A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell, *Chem Commun (Camb)*, **2008**, 2635-2637.
- [144] Hu, L., Hecht, D. S. and Grüner, G., Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks, *Nano Lett*, **2004**, *4*, 2513-2517.
- [145] Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J. M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J. R., Tanner, D. B., Hebard, A. F. and Rinzler, A. G., Transparent, conductive carbon nanotube films, *Science*, **2004**, *305*, 1273-1276.
- [146] Wan, L., Wang, S., Wang, X., Dong, B., Xu, Z., Zhang, X., Yang, B., Peng, S., Wang, J. and Xu, C., Room-temperature fabrication of graphene films on variable substrates and its use as counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Solid State Sciences*, **2011**, *13*, 468-475.
- [147] Kaniyoor, A. and Ramaprabhu, S., Thermally exfoliated graphene based counter electrode for low cost dye sensitized solar cells, *Journal of Applied Physics*, **2011**, *109*, 124308.
- [148] Zhang, D. W., Li, X. D., Li, H. B., Chen, S., Sun, Z., Yin, X. J. and Huang, S. M., Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Carbon*, **2011**, *49*, 5382-5388.
- [149] Wang, G., Zhuo, S. and Xing, W., Graphene/polyaniline nanocomposite as counter electrode of dye-sensitized solar cells, *Materials Letters*, **2012**, *69*, 27-29.
- [150] Rubio, C., Casado, C., Uriel, S., Téllez, C. and Coronas, J., Seeded synthesis of layered titanosilicate JDF-L1, *Materials Letters*, **2009**, *63*, 113-115.
- [151] Khan, A. L., Cano-Odena, A., Gutierrez, B., Minguillon, C. and Vankelecom, I. F. J., Hydrogen separation and purification using polysulfone acrylate-zeolite mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, **2010**, *350*, 340-346.
- [152] Schaate, A., Roy, P., Godt, A., Lippke, J., Waltz, F., Wiebcke, M. and Behrens, P., Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals, *Chemistry – A European Journal*, **2011**, *17*, 6643-6651.
- [153] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T. and Ruoff, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, **2007**, *45*, 1558-1565.
- [154] Pergher, S. B. C., Corma, A. and Fornés, V., Preparation and characterization of MCM-22 zeolite and its layered precursor, *Química Nova*, **2003**, *26*, 795-802.
- [155] Kostov-Kytin, V., Mihailova, B., Ferdov, S. and Petrov, O., Temperature-induced structural transformations of layered titanosilicate jdf-l1, *Solid State Sciences*, **2004**, *6*, 967-972.

- [156] Zornoza, B., Téllez, C. and Coronas, J., Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 368, 100-109.
- [157] Lan, T. and Pinnavaia, T. J., Clay-reinforced epoxy nanocomposites, *Chemistry of Materials*, **1994**, 6, 2216-2219.
- [158] Moaddeb, M. and Koros, W. J., Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles, *Journal of Membrane Science*, **1997**, 125, 143-163.
- [159] Molnár, G., Botvay, A., Pöpl, L., Torkos, K., Borossay, J., Máthé, Á. and Török, T., Thermal degradation of chemically modified polysulfones, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 89, 410-417.
- [160] Zornoza, B., Irusta, S., Tellez, C. and Coronas, J., Mesoporous silica sphere-polysulfone mixed matrix membranes for gas separation, *Langmuir*, **2009**, 25, 5903-5909.
- [161] Sur, G. S., Sun, H. L., Lyu, S. G. and Mark, J. E., Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites, *Polymer*, **2001**, 42, 9783-9789.
- [162] Ganesan, S. V., Lightfoot, P. and Natarajan, S., A new zinc pyromellitate, $[(C_4N_2H_{12})_0.5(NH_2(CH_3)_2)[Zn(C_{10}H_2O_8)] \cdot 1.78H_2O$, with a layered structure, *Solid State Sciences*, **2004**, 6, 757-762.
- [163] Abid, H. R., Tian, H., Ang, H.-M., Tade, M. O., Buckley, C. E. and Wang, S., Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 187, 415-420.
- [164] Jiang, L. Y., Chung, T. S. and Kulprathipanja, S., An investigation to revitalize the separation performance of hollow fibers with a thin mixed matrix composite skin for gas separation, *Journal of Membrane Science*, **2006**, 276, 113-125.
- [165] Barsema, J. N., Klijnstra, S. D., Balster, J. H., van der Vegt, N. F. A., Koops, G. H. and Wessling, M., Intermediate polymer to carbon gas separation membranes based on matrimid pi, *Journal of Membrane Science*, **2004**, 238, 93-102.
- [166] Cheng, S., Shen, D., Zhu, X., Tian, X., Zhou, D. and Fan, L.-J., Preparation of nonwoven polyimide/silica hybrid nanofiberous fabrics by combining electrospinning and controlled in situ sol-gel techniques, *European Polymer Journal*, **2009**, 45, 2767-2778.
- [167] Li, F., Li, Y., Chung, T.-S. and Kawi, S., Facilitated transport by hybrid poss[®]-matrimid[®]-Zn²⁺ nanocomposite membranes for the separation of natural gas, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 356, 14-21.
- [168] Hinterholzinger, F. M., Wuttke, S., Roy, P., Preu, Schaate, A., Behrens, P., Godt, A. and Bein, T., Highly oriented surface-growth and covalent dye labeling of mesoporous metal-organic frameworks, *Dalton Transactions*, **2012**, 41, 3899-3901.
- [169] Ramanathan, T., Abdala, A. A., Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Chen, X., Ruoff, R. S., Nguyen, S. T., Aksay, I. A., Prud'Homme, R. K. and Brinson, L. C., Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nature Nanotechnology*, **2008**, 3, 327-331.
- [170] Pihlajamäki, A., Vaisanen, P. and Nystrom, M., Characterization of clean and fouled polymeric ultrafiltration membranes by fourier transform ir spectroscopy-attenuated total reflection, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**, 138, 323-333.

- [171] Zornoza, B., Esekhiile, O., Koros, W. J., Téllez, C. and Coronas, J., Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation, *Separation and Purification Technology*, **2011**, *77*, 137-145.
- [172] Musto, P., Abbate, M., Lavorgna, M., Ragosta, G. and Scarinzi, G., Microstructural features, diffusion and molecular relaxations in polyimide/silica hybrids, *Polymer*, **2006**, *47*, 6172-6186.
- [173] Díaz, K., López-González, M., del Castillo, L. F. and Riande, E., Effect of zeolitic imidazolate frameworks on the gas transport performance of zif8-poly(1,4-phenylene ether-ether-sulfone) hybrid membranes, *Journal of Membrane Science*, **2011**, *383*, 206-213.
- [174] Ramanathan, T., Stankovich, S., Dikin, D. A., Liu, H., Shen, H., Nguyen, S. T. and Brinson, L. C., Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites—an investigation of particle size and dispersion and their influence on nanocomposite properties, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2007**, *45*, 2097-2112.
- [175] Wang, N., Ji, S., Zhang, G., Li, J. and Wang, L., Self-assembly of graphene oxide and polyelectrolyte complex nanohybrid membranes for nanofiltration and pervaporation, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, *213*, 318-329.
- [176] He, L., Li, D., Wang, K., Suresh, A., Bellare, J., Sridhar, T. and Wang, H., Synthesis of silicalite-poly(furfuryl alcohol) composite membranes for oxygen enrichment from air, *Nanoscale Research Letters*, **2011**, *6*, 1-9.
- [177] Vijay, Y. K., Jain, A. K., Acharya, N. K., Awasthi, K. and Kulshrestha, V., Temperature dependence study of gas permeability in metal doped composite polymeric membranes, *MRS Online Proceedings Library*, **2006**, 973.
- [178] Seredych, M., Rossin, J. A. and Bandosz, T. J., Changes in graphite oxide texture and chemistry upon oxidation and reduction and their effect on adsorption of ammonia, *Carbon*, **2011**, *49*, 4392-4402.
- [179] Lerf, A., He, H., Forster, M. and Klinowski, J., Structure of graphite oxide revisited, *The Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 4477-4482.
- [180] Lai, Q., Zhu, S., Luo, X., Zou, M. and Huang, S., Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides, *AIP Advances*, **2012**, *2*, 032146-032145.
- [181] Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A. and Tascón, J. M. D., Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir*, **2008**, *24*, 10560-10564.
- [182] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R. and Ruoff, R. S., Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications, *Advanced Materials*, **2010**, *22*, 3906-3924.
- [183] Gao, Y., Ma, D., Wang, C., Guan, J. and Bao, X., Reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitrobenzene at room temperature, *Chemical Communications*, **2011**, *47*, 2432-2434.
- [184] Srinivas, G., Burrell, J. and Yildirim, T., Graphene oxide derived carbons (GODCs): Synthesis and gas adsorption properties, *Energy & Environmental Science*, **2012**, *5*, 6453-6459.
- [185] Petit, C. and Bandosz, T. J., Mof-graphite oxide nanocomposites: Surface characterization and evaluation as adsorbents of ammonia, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, *19*, 6521-6528.
- [186] Castarlenas, S., Gorgojo, P., Casado-Coterillo, C., Masheshwari, S., Tsapatsis, M., Tellez, C. and Coronas, J., Melt compounding of swollen titanosilicate JDF-L1 with polysulfone to obtain mixed matrix membranes for h₂/ch₄ separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2013**, *52*, 1901-1907.

- [187] Sadeghi, M., Mehdi Talakesh, M., Ghalei, B. and Shafiei, M., Preparation, characterization and gas permeation properties of a polycaprolactone based polyurethane-silica nanocomposite membrane, *Journal of Membrane Science*, **2013**, 427, 21-29.
- [188] Kim, H., Miura, Y. and Macosko, C. W., Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity, *Chemistry of Materials*, **2010**, 22, 3441-3450.
- [189] Nair, R. R., Wu, H. A., Jayaram, P. N., Grigorieva, I. V. and Geim, A. K., Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes, *Science*, **2012**, 335, 442-444.
- [190] Sorribas, S., Zornoza, B., Téllez, C. and Coronas, J., Mixed matrix membranes comprising silica-(ZIF-8) core-shell spheres with ordered meso-microporosity for natural- and bio-gas upgrading, *Journal of Membrane Science*, **2014**, 452, 184-192.
- [191] Jasuja, H. and Walton, K. S., Experimental study of CO₂, CH₄, and water vapor adsorption on a dimethyl-functionalized UiO-66 framework, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 117, 7062-7068.
- [192] Yang, Q., Wiersum, A. D., Jobic, H., Guillerm, V., Serre, C., Llewellyn, P. L. and Maurin, G., Understanding the thermodynamic and kinetic behavior of the CO₂/CH₄ gas mixture within the porous zirconium terephthalate UiO-66(zr): A joint experimental and modeling approach, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 13768-13774.
- [193] Rowe, B. W., Robeson, L. M., Freeman, B. D. and Paul, D. R., Influence of temperature on the upper bound: Theoretical considerations and comparison with experimental results, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 360, 58-69.
- [194] Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K., Stampfer, C., Jungen, A., Hierold, C. and Wirtz, L., Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene, *Nano Letters*, **2007**, 7, 238-242.
- [195] Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S. and Ruoff, R. S., Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon*, **2011**, 49, 3019-3023.
- [196] Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A. and Tascón, J. M. D., Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 6426-6432.
- [197] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S. and Geim, A. K., Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical Review Letters*, **2006**, 97, 187401.
- [198] Wang, H. and Hu, Y. H., Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells, *Energ. Environment. Sci.*, **2012**, 5, 8182-8188.
- [199] Girifalco, L. A. and Good, R. J., A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension, *The Journal of Physical Chemistry*, **1957**, 61, 904-909.
- [200] Viinikanoja, A., Kauppila, J., Damlin, P., Mäkilä, E., Leiro, J., Ääritalo, T. and Lukkari, J., Interactions between graphene sheets and ionic molecules used for the shear-assisted exfoliation of natural graphite, *Carbon*, **2014**, 68, 195-209.
- [201] Mateo, E., Lahoz, R., de la Fuente, G. F., Paniagua, A., Coronas, J. and Santamaría, J., Growth of silicalite-1 by a method involving separation of reactants, *Chemistry of Materials*, **2007**, 19.
- [202] Kumar, A. and Srinivas, D., Selective oxidation of cyclic olefins over framework Ti-substituted, three-dimensional, mesoporous Ti-SBA-12 and Ti-SBA-16 molecular sieves, *Catalysis Today*, **2012**, 198, 59-68.

- [203] Reichinger, M., Schmidt, W., Narkhede, V. V., Zhang, W., Gies, H. and Grünert, W., Ordered mesoporous materials with mfi structured microporous walls – synthesis and proof of wall microporosity, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, *164*, 21-31.
- [204] Sánchez-Vergara, M. E., Alonso-Huitron, J. C., Rodríguez-Gómez, A. and Reider-Burstin, J. N., Determination of the optical gap in thin films of amorphous dilithium phthalocyanine using the Tauc and Cody models, *Molecules*, **2012**, *17*, 10000-10013.
- [205] Tan, S. T., Chen, B. J., Sun, X. W., Fan, W. J., Kwok, H. S., Zhang, X. H. and Chua, S. J., Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition, *Journal of Applied Physics*, **2005**, *98*, 013505.
- [206] Dong, X., Su, C.-Y., Zhang, W., Zhao, J., Ling, Q., Huang, W., Chen, P. and Li, L.-J., Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, *12*, 2164-2169.
- [207] Pang, S., Hernandez, Y., Feng, X. and Muellen, K., Graphene as transparent electrode material for organic electronics, *Advanced Materials*, **2011**, *23*, 2779-2795.
- [208] Vadukumpully, S., Paul, J., Mahanta, N. and Valiyaveetil, S., Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability, *Carbon*, **2011**, *49*, 198-205.