



**Universidad**  
Zaragoza

## Proyecto Fin de Carrera

Síntesis y caracterización de capas zeolíticas a nivel de oblea para su incorporación en procesos de microfabricación. Desarrollo de micromembranas de MFI para separación de mezclas  $H_2/CO_2$

Autor/es

Sara García Domingo

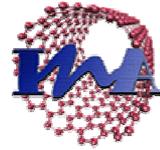
Director/es y/o ponente

M<sup>a</sup> Pilar Pina Iritia  
Miguel Ángel Urbiztondo Castro  
Javier Herguido Huerta

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2011



Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnología  
del Medio Ambiente  
**Universidad Zaragoza**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
CAPAS ZEOLÍTICAS A NIVEL DE  
OBLEA PARA SU INCORPORACIÓN EN  
PROCESOS DE MICROFABRICACIÓN.  
DESARROLLO DE MICROMEMBRANAS  
DE MFI PARA SEPARACIÓN DE  
MEZCLAS H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.**

**Proyecto Fin de Carrera  
Ingeniería Química**

Autora: Sara García Domingo  
Directora: María Pilar Pina Iritia  
Codirector: Miguel Ángel Urbiztondo Castro

Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Noviembre 2011



*Gracias a todas las personas que han hecho posible este trabajo, especialmente a M<sup>a</sup> Pilar Pina, Miguel Urbiztondo e Ismael Pellejero, y a todos mis compañeros por su ayuda y apoyo, además de los buenos ratos en el laboratorio.*

*Por supuesto a mis padres, por su apoyo y paciencia, y a Jorge, por estar siempre ahí.*

*A todos... ¡GRACIAS!*



**Síntesis y caracterización de capas zeolíticas a nivel de oblea para su incorporación en procesos de Microfabricación. Desarrollo de Micromembranas de MFI para separación de mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.**

**RESUMEN**

---

Este proyecto se enmarca dentro de una línea de investigación que desarrolla microsistemas con capas/recubrimientos zeolíticos como elemento activo. Para tal fin es necesaria la integración de la etapa de síntesis y crecimiento de las capas policristalinas de zeolita en los esquemas clásicos de microfabricación basados en tecnologías de silicio.

Más concretamente, este trabajo aborda en primer lugar la síntesis y caracterización de capas de materiales zeolíticos porosos (silicalita (estructura MFI), de zeolita tipo A (estructura LTA) y de zeolita tipo Y (estructura FAU)) sobre soportes basados en silicio. Con este objeto, va a ser necesaria una optimización de los procesos de siembra y un estudio detallado de la etapa de crecimiento secundario y la posterior eliminación del agente estructurante para conseguir recubrimientos homogéneos y con una buena adhesión al soporte de dimensiones típicas utilizadas en los procesos actuales de sala blanca. Mediante técnicas de caracterización morfológica y estructural (SEM-EDX, XRD) se definirán las condiciones de síntesis más adecuadas para cada estructura zeolítica.

Teniendo en cuenta estos resultados, en un segundo lugar se definirán los procesos de microfabricación para la obtención de diferentes microestructuras. En particular, se pretende llevar a cabo la microfabricación de micromembranas de zeolita con distintas orientaciones cristalográficas para su posterior utilización en una aplicación concreta, separación de mezclas de hidrógeno y dióxido de carbono. Se compararán los resultados obtenidos en términos de permeación y factor de separación con los publicados en la literatura.

Otra aplicación que aquí se plantea es la obtención de microtrampas o micropreconcentradores y sensores de humedad de tipo capacitivo mediante procesos de litografía y grabado húmedo. A esta escala se pueden llegar a conseguir elevadas relaciones superficie/volumen imprescindibles dentro de estos campos.



## ÍNDICE

---

1. INTRODUCCIÓN .....	10
1.1. DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS.....	10
1.2. APLICACIONES.....	11
2. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS ZEOLÍTICOS SOBRE SUSTRATOS BASADOS EN SILICIO . .....	14
2.1. MÉTODOS DE SÍNTESIS ESTUDIADOS .....	14
2.2. RESULTADOS OBTENIDOS.....	18
2.2.1. SÍNTESIS DE CRISTALES DE TAMAÑO NANOMÉTRICOS.....	18
2.2.2. MÉTODOS DE DEPOSICIÓN O SIEMBRA .....	19
2.2.3. SÍNTESIS DE CAPAS ZEOLÍTICAS INTERCRECIDAS.....	20
2.2.4. ESCALADO A NIVEL DE OBLEA .....	25
2.2.5. MÉTODOS PARA MEJORAR EL INTERCRECIMIENTO Y AUMENTAR EL ESPESOR: .....	26
3. FABRICACIÓN DE MICROMEMBRANAS DE ZEOLITA.....	30
3.1. PROCESO DE MICROFABRICACIÓN.....	31
3.2. MICROMEMBRANAS.....	33
3.3.1. SILICALITA EN ORIENTACIÓN "C" PREFERENCIAL.....	33
3.3.2. SILICALITA EN ORIENTACIÓN "B" PREFERENCIAL.....	34
4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MICROMEMBRANAS A PARTIR DE MEDIDAS DE PERMEACIÓN.....	36
4.1. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	36
4.2. RESULTADOS.....	38
CONCLUSIONES.....	42
Bibliografía.....	46

## 1. INTRODUCCIÓN

---

### 1.1. DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas se definen como aluminosilicatos hidratados cristalinos microporosos. Son ampliamente utilizadas como catalizadores, adsorbentes, intercambiadores iónicos, etc. Cronstedt propuso dicho nombre, puesto que observó cómo este mineral perdía agua al ser calentado con una llama, combinando dos términos griegos, “*zeo*” que significa hervir y “*lithos*”, piedra.

La unidad estructural básica o unidad primaria de construcción es de la forma  $TO_4$  donde T puede ser  $Si^{+4}$  o  $Al^{+3}$ , entre otros, que se unen entre sí a través de un átomo de oxígeno común para formar las denominadas unidades secundarias de construcción, que vendrán determinadas por el ángulo T-O-T. La combinación de estas últimas especies conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas. Puesto que si el átomo central es Al queda una carga negativa excedente, la neutralidad se consigue mediante la incorporación de cationes de compensación de la familia de los alcalinos y alcalinotérreos. Esta estructura tridimensional contiene cavidades abiertas en forma de jaulas y canales ocupadas normalmente por moléculas de agua y los cationes de compensación extra-framework con gran libertad de movimiento que permiten la deshidratación reversible y el intercambio iónico. De esta forma la composición de las zeolitas es del tipo:



Donde  $m$  es la carga del catión metálico  $M$ , que generalmente es  $Na^+$ ,  $K^+$  o  $Ca^{+2}$  y  $n$  el número de moles de agua de hidratación. (1) (2) (3) (4)

Las aplicaciones de las zeolitas se encuentran en función de sus propiedades que dependen básicamente de su estructura (topología) y composición química (relación Si/Al y catión de compensación).

Las zeolitas se caracterizan por su elevada **capacidad de adsorción asociada a su estructura microporosa** y a su vez función de su relación Si/Al. Puesto que la microporosidad de estos sólidos es abierta, la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el **diámetro de los canales porosos** de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio

## Introducción

intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a dicho valor. Son destacables sus **propiedades ácidas (acidez de Lewis) y su alta estabilidad química, térmica e hidrotérmica** ya que mantienen su estructura en presencia de vapor de agua. (1).

Además presentan **conductividad iónica** a temperaturas altas (superior a 350°-400°C) asociada a la presencia de cationes móviles de intercambio.

En la figura 1.1 se observan los diámetros cinéticos (expresados en nm) de algunas moléculas y el tamaño de las ventanas que definen los canales microporosos de algunas de las zeolitas más comunes.

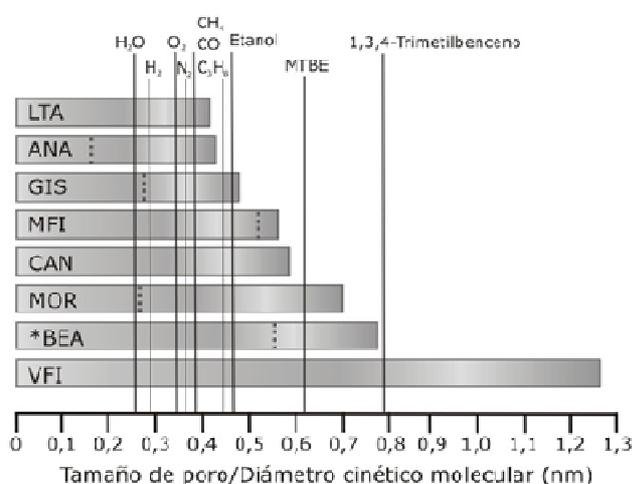


Figura 1.1: Relación entre el tamaño de poro de algunas zeolitas y el diámetro cinético de varias moléculas

## 1.2. APLICACIONES

Actualmente las zeolitas no se utilizan exclusivamente en forma de polvo, es posible conseguir un crecimiento en forma de película sobre una gran variedad de soportes, tanto inorgánicos como orgánicos. De esta forma, se permite la transferencia de algunas de las propiedades intrínsecas de las zeolitas a estructuras de dos dimensiones (limitadas en cuanto al espesor), con aplicaciones de muy variada índole como la ingeniería de reactores, separación molecular, análisis químico, sensores, liberación controlada de fármacos y micropilas de combustible (5).

Uno de los campos emergentes es la fabricación de microdispositivos como son las micromembranas, microsensores y microreactores. Así pues, las micromembranas zeolíticas tienen aplicaciones en la separación gas-gas, gas-líquido o líquido-líquido, de ahí su uso por

## *Introducción*

ejemplo, como barrera selectiva para sensores y como membranas conductoras de iones para sistemas electroquímicos (micropilas de combustible). Estas aplicaciones hacen un uso completo de las características intrínsecas de las zeolitas.

En este trabajo se ha estudiado con detalle la fabricación y caracterización de micromembranas de silicalita para la separación de mezclas binarias  $H_2/CO_2$ . En general, La miniaturización beneficia la separación puesto que permite una mayor área en un menor volumen y por tanto da lugar a un diseño de una unidad de separación más eficiente y compacta (6). Sin embargo, para ello es necesario obtener un excelente intercrecimiento entre los cristales de zeolita que configuran la membrana y de esta forma minimizar los huecos entre los mismos, ya que su presencia incide negativamente en la selectividad de la separación. La separación de esta mezcla binaria va a venir marcada por la difusividad de ambas moléculas en los microporos de la silicalita y por la afinidad de ésta hacia las moléculas que permean ya que no existen impedimentos estéricos (7).

Actualmente, en el grupo de investigación NFP se ha conseguido sintetizar materiales zeolíticos tanto en forma de nanocristales (LTA, FAU, MFI) como en delgadas capas sobre obleas de silicio con una capa de óxido de silicio. El principal inconveniente que condiciona el éxito de la síntesis de capas estructurales de zeolita sobre  $SiO_2$  es el fuerte ataque que se produce sobre el soporte dadas las condiciones convencionales de síntesis hidrotérmal (pH muy básicos, en torno a 12 (2) (3) y temperaturas por encima de  $90^\circ$  durante tiempo prolongado). Para paliar este efecto, en este proyecto se propone el desarrollo y optimización de los diferentes procedimientos de síntesis sobre obleas de silicio sobre las cuales se ha crecido por LPCVD una capa de  $1\mu m$  de nitruro de silicio. Este tipo de capas se caracterizan por la elevada resistencia química a los medios altamente básicos. Además se ha utilizado una capa de nitruro de bajo estrés interno para evitar tensiones mecánicas a la hora del proceso de microfabricación. (8)

El proyecto se ha dividido en dos bloques principales. En el primero se aborda la síntesis y optimización de recubrimientos zeolíticos sobre obleas de Si con capa fina de  $SiO_2$  y  $Si_3N_4$  respectivamente; centrándose fundamentalmente en zeolita tipo A y zeolita tipo Y. En el segundo bloque, se desarrolla el proceso completo de microfabricación de membranas zeolíticas de silicalita y su evaluación en la separación de mezclas  $H_2/CO_2$ . Si bien la consecución de membranas policristalinas de silicalita con orientación preferencial en "c" y en "b" ha sido el resultado de trabajos previos realizados por el grupo, este segundo bloque se ha centrado fundamentalmente en la definición de la secuencia de etapas de microfabricación y en la caracterización de las mismas como elemento separador de mezclas gaseosas  $H_2/CO_2$ .



## **2. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS ZEOLÍTICOS SOBRE SUSTRATOS BASADOS EN SILICIO**

---

### **2.1. MÉTODOS DE SÍNTESIS ESTUDIADOS**

A lo largo de este proyecto se han sintetizado zeolitas con estructura MFI: Silicalita-1, con estructura LTA: zeolita A y con estructura FAU: zeolita Y.

Para el proceso de optimización de las condiciones de síntesis se utilizan en primer lugar fragmentos de aproximadamente 1cm x 1cm de una oblea de silicio de 380 $\mu$ m de espesor con una capa por ambos lados de 1 $\mu$ m de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Posteriormente se realiza el escalado a obleas de 3 pulgadas de diámetro.

Además, también se han utilizado obleas de silicio con capa de óxido de silicio ya que la reactividad del óxido en el medio de síntesis es completamente distinta a la que presenta el nitruro. Los resultados obtenidos sobre ambos sustratos son posteriormente analizados y comparados en términos de ataque de la oblea, crecimiento cristalino de la fase deseada y homogeneidad/espesor del recubrimiento. En base a ello, se han definido y escalado los procesos de síntesis a nivel de oblea.

La síntesis de capas zeolíticas intercrecidas de Sil-1 con orientación "c" preferencial, de zeolita tipo A y zeolita tipo Y se lleva a cabo mediante crecimiento secundario. Para ello, en primer lugar es necesario sintetizar cristales nanométricos que actúan como núcleos de crecimiento para posteriormente sembrarlos sobre el soporte. En segundo lugar, se lleva a cabo la síntesis hidrotermal del soporte sembrado para conseguir el crecimiento de una capa policristalina de zeolita. En el *anexo I* se describen más profundamente las condiciones de síntesis de los distintos cristales nanométricos, los procedimientos experimentales empleados para la deposición o siembra del soporte y las condiciones seguidas para la síntesis hidrotermal de las distintas capas zeolíticas intercrecidas (14 condiciones de síntesis reproducidas tres veces sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y 8 síntesis sobre  $\text{SiO}_2$ ).

A continuación se describen brevemente los pasos seguidos en la obtención de las capas zeolíticas intercrecidas.

### **PASO 1: SÍNTESIS DE CRISTALES DE TAMAÑO NANOMÉTRICO**

Se lleva a cabo la síntesis de cristales discretos de tamaño nanométrico para que actúen como núcleos de crecimiento y favorezcan el crecimiento cristalino sobre el sustrato de Si frente al crecimiento en solución homogénea. También se denominan semillas y sobre ellas se pretende su crecimiento posterior para la formación de una capa policristalina intercrecida. (Anexo I, 5.1)

El resumen de las principales características de estos geles se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 2.1: Condiciones de los geles de síntesis de cristales nanométricos

Estructura	Composición	Temperatura	Tiempo	Referencia
MFI	9 TPAOH : 25 SiO <sub>2</sub> : 480 H <sub>2</sub> O	100°C	20h	(9)
LTA	13.4 (TMA) <sub>2</sub> O : 0.3 Na <sub>2</sub> O : 1.8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 11.25 SiO <sub>2</sub> : 700 H <sub>2</sub> O	100°C	8h	(1)
FAU	0.15 Na <sub>2</sub> O : 5.5 (TMA) <sub>2</sub> O : 2.3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10 SiO <sub>2</sub> : 570 H <sub>2</sub> O	100°C	50h	(10)

### **PASO 2: MÉTODOS DE DEPOSICIÓN O SIEMBRA**

El objetivo de esta siembra es depositar las semillas (cristales de zeolita nanométricos) de forma homogénea y uniforme sobre el sustrato para que actúen como puntos de crecimiento de las capas intercrecidas. En este punto es necesario llevar a cabo un estudio del punto isoeléctrico tanto de los cristales zeolíticos como del sustrato. Para el caso de la zeolita A y la zeolita Y, ambos son negativos; de ahí que sea necesario el uso de un polímero catiónico (PDDA) como mediador. En el caso de la silicalita, la siembra a pH aproximadamente neutro de la silicalita, hace que las cargas de ambas superficies sean opuestas (positivas para la zeolita y negativa para el soporte) y se realiza la siembra sin utilizar este polímero catiónico. (Anexo I, 5.2)

Los tres métodos utilizados en la siembra son: dip-coating (*anexo I, 5.2.1*), spin-coating (*anexo I, 5.2.2*) e inmersión (*anexo I, 5.2.3*).

### NIVEL 3: SÍNTESIS DE CAPAS ZEOLÍTICAS INTERCRECIDAS

El objetivo de este punto es la optimización de las condiciones de síntesis de los geles que se presentan en esta tabla: (*anexo I, 5.3*)

Tabla 2.2: Composición de los geles de síntesis de las capas zeolíticas durante la síntesis hidrotermal

Zeolita	Gel	Composición	Referencia
MFI	Sil-c (4µm)	40 TEOS : 2TPAOH : 20000 H <sub>2</sub> O	(5)
	Sil-c (8µm)	40 TEOS : 10TPAOH : 20000 H <sub>2</sub> O	(5)
	Sil-b	1 TEOS : 0.32 TPAOH : 165 H <sub>2</sub> O	(3)
LTA	A2	2,8 Na <sub>2</sub> O : 2,7 SiO <sub>2</sub> : 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,05 (TMA) <sub>2</sub> O : 347 H <sub>2</sub> O	(2)
FAU	Y1	17 Na <sub>2</sub> O : 12,8 SiO <sub>2</sub> : 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 975 H <sub>2</sub> O	(2)
	Y6	8 Na <sub>2</sub> O : 5,4 SiO <sub>2</sub> : 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 648 H <sub>2</sub> O	(2)
	Y7	14 Na <sub>2</sub> O : 10 SiO <sub>2</sub> : 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1200 H <sub>2</sub> O	(2)

El aumento de templante (TPAOH) para el caso de la estructura MFI da lugar a un aumento de la tasa de cristalización y por tanto un aumento del espesor de la capa de silicalita c. Además hay que hacer notar que en el caso de síntesis de silicalita con orientación b preferencial no se realiza una siembra previa del soporte.

De manera previa a este análisis paramétrico, se lleva a cabo un estudio de resistencia química de los distintos soportes de Si en contacto con los geles sin fuente de Si y Al en función de la temperatura y tiempo de contacto. De esta forma se acotaron las condiciones en las cuales el soporte no se veía atacado por el medio de síntesis.

A modo de resumen se presentan los distintos geles, temperaturas y tiempos para cada una de las zeolitas sintetizadas sobre trozos de oblea. De todas ellas, las que se han revelado como óptimas se han extrapolado/escalado para llevar a cabo la síntesis a nivel de oblea.

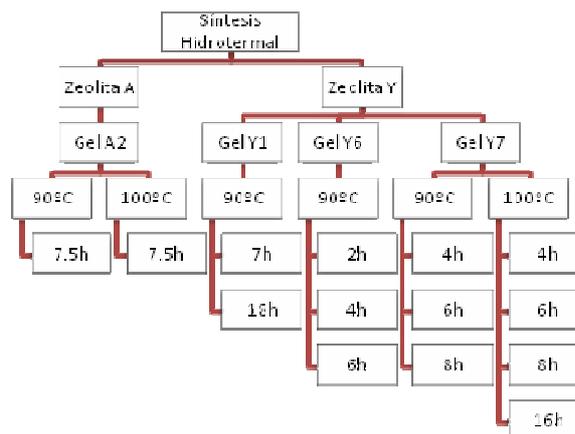


Figura 2.1: Condiciones consideradas para la síntesis de las capas de zeolita de tipo A y de tipo Y sobre trozos de oblea de  $Si+Si_3N_4$

#### PASO 4: ESCALADO A NIVEL DE OBLEA

Tras el estudio realizado en la optimización de la siembra y síntesis hidrotérmica, se lleva a cabo el escalado a nivel de oblea de  $Si+Si_3N_4$  y  $Si+SiO_2$  de 3 pulgadas. Esta etapa, que en un principio parece ser evidente, ha presentado ciertas dificultades asociadas a los perfiles de concentración y temperatura en el seno del autoclave (aproximadamente 800 ml) donde se introduce la oblea y se pone en contacto con el gel de síntesis. (Anexo I, 5.4)

#### NIVEL 5: AUMENTO DE ESPESOR

Este proyecto ha estudiado el proceso de fabricación de micromembranas como ejemplo de microdispositivo incorporando zeolitas. Sin embargo, existen otras aplicaciones para los recubrimientos zeolíticos en las que es necesario que el espesor de dichas capas sea de varias micras para aumentar la superficie microporosa adsorbente por unidad de volumen. Este es el caso de las microtrampas de agua basadas en microcanales esculpados sobre capas policristalinas de zeolitas altamente hidrófilas (baja relación Si/Al como la zeolita tipo A e Y). Para ello se ha estudiado la viabilidad de una segunda etapa de síntesis hidrotérmica (Anexo I, 5.5).

## 2.2. RESULTADOS OBTENIDOS

A continuación se describen los resultados obtenidos en los distintos pasos descritos, hasta la obtención de la capa final policristalina de zeolita.

### 2.2.1. SÍNTESIS DE CRISTALES DE TAMAÑO NANOMÉTRICOS

#### 2.2.1.1. Cristales de Sil-1 (Silicalita)

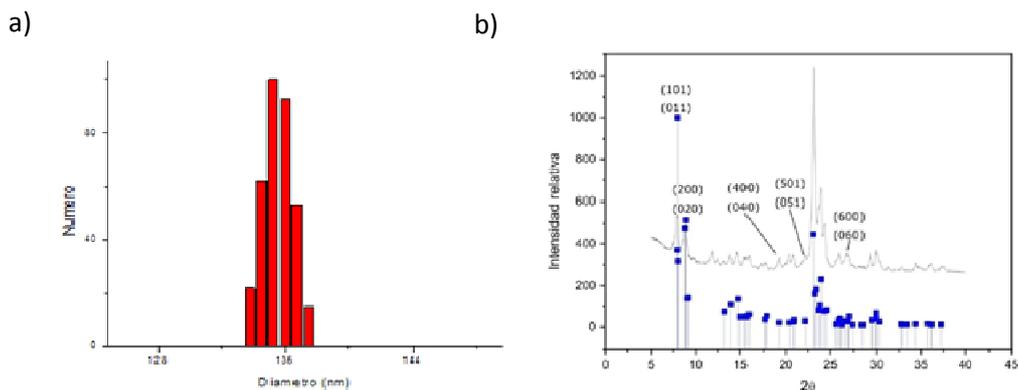


Figura 2.2: a) Distribución de tamaño de partícula de Sil 1; b) Difractograma de rayos X de cristales de silicalita.

Tras los sucesivos lavados de la suspensión se alcanza un valor de pH de 6.1 con un tamaño de partícula entorno a  $135 \pm 3$  nm. A la vista de la figura 2.2., comparando el espectro de difracción de rayos X junto con el patrón (22), se observa cómo las principales bandas de difracción presentes en la muestra coinciden con las de la silicalita, indicando que el material sintetizado y el patrón responden a la misma estructura.

#### 2.2.1.2. Cristales de Zeolita A

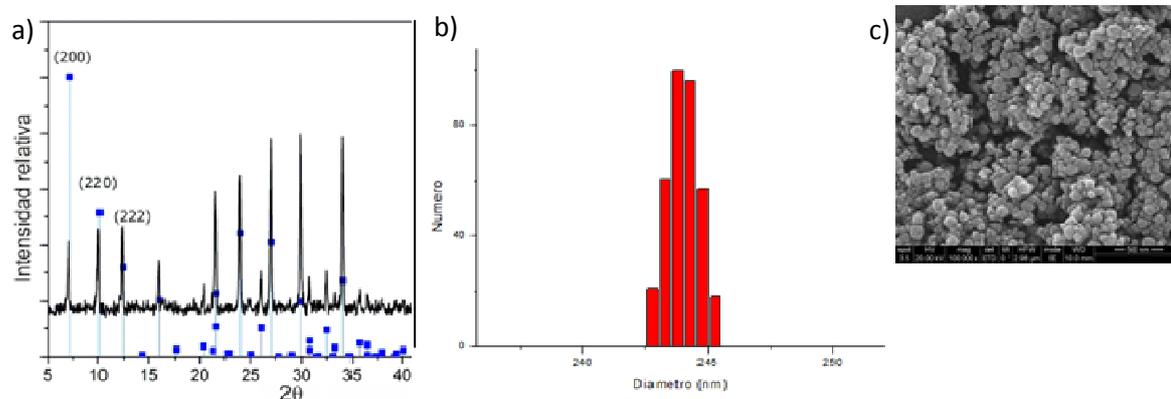
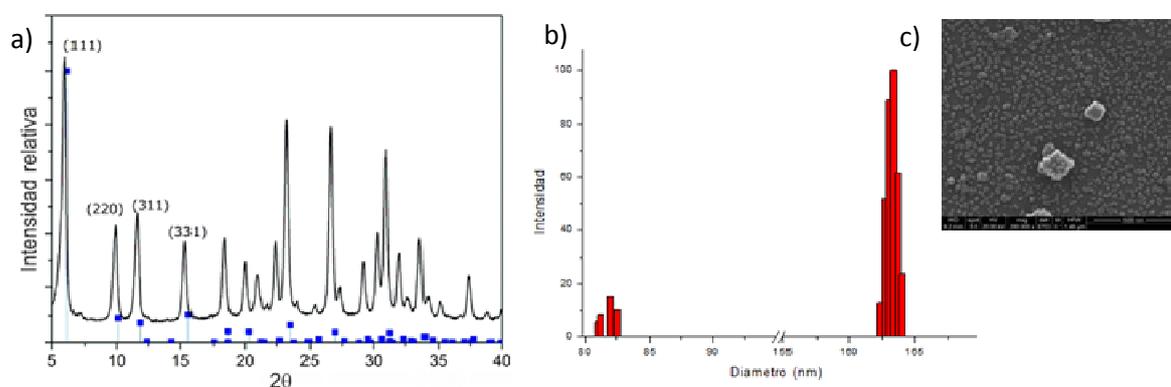


Figura 2.3: a) Difractograma de rayos X de cristales de zeolita A; b) Distribución de tamaño de partícula de Zeolita A; c) Micrografía electrónica de barrido de los cristales sintetizados.

La suspensión obtenida presenta un pH de 9.8, una concentración de 0.39% y un tamaño de partícula de  $242 \pm 3$  nm aproximadamente. La estructura cristalina también se comprueba por difracción de rayos X. (Ver figura 2.3.)

### 2.2.1.3. Cristales de Zeolita Y

Para este caso, la suspensión final preparada presenta un pH de 9.8, una concentración de 0.34% y un tamaño de partícula medio de  $163 \pm 2$  nm. En la figura siguiente puede comprobarse como su estructura encaja con el patrón y los resultados del DLS que confirman su tamaño.



*Figura 2.4: a) Difractograma de rayos X de cristales de zeolita Y; b) Tamaños de partícula de Zeolita Y; c) Micrografía electrónica de barrido de los cristales sintetizados tras la siembra.*

La fotografía de microscopía electrónica de barrido indica la presencia de impurezas de cristales de zeolita A de mucho mayor tamaño que los cristales de zeolita Y. También puede observarse la presencia de dos distribuciones de tamaños de semillas de zeolita tipo Y en el DLS. Los cristales de zeolita tipo A no se observan en el DLS puesto que, debido a su mayor tamaño, han sedimentado antes de la medida.

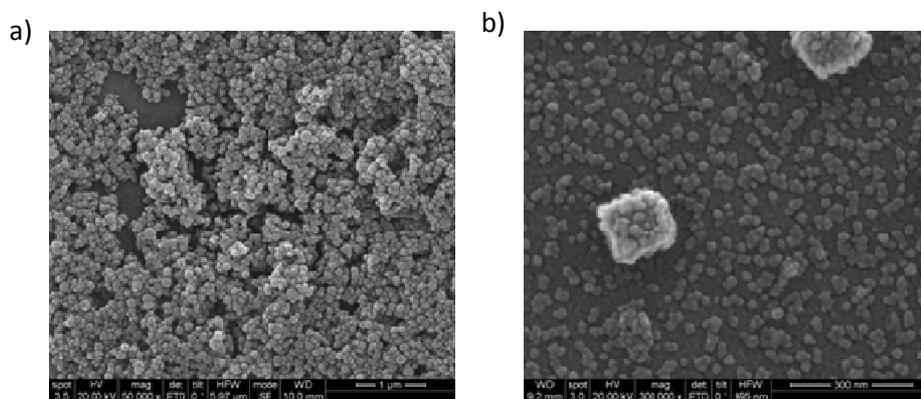
### 2.2.2. MÉTODOS DE DEPOSICIÓN O SIEMBRA

A continuación se presentan los resultados para los distintos métodos de deposición empleados en la siembra.

Sobre trozos de oblea se utiliza principalmente dip-coating; mientras que para obleas enteras se usa spin-coating o inmersión. Para las zeolitas A e Y se utiliza PDDA tal y como se

describe en el anexo y por aumentar el grado de recubrimiento se repite el proceso en los casos que sea necesario.

Los resultados obtenidos en la siembra de zeolita A e Y, tras observarlas mediante el microscopio electrónico de barrido, son los siguientes:



*Figura 2.5: a) Siembra de zeolita A sobre oblea de  $Si_3N_4$ ; b) Siembra de zeolita Y sobre oblea de  $Si_3N_4$*

A la vista de las imágenes anteriores, se observa que se obtiene una siembra homogénea y suficiente tanto de zeolita A como de zeolita Y, favorecida en ambos casos por el uso de PDDA. En la figura 2.5. b) puede observarse la presencia de cristales de zeolita A, comentado en el apartado anterior.

### 2.2.3. SÍNTESIS DE CAPAS ZEOLÍTICAS INTERCRECIDAS

En primer lugar y con objeto de reproducir y comparar con los resultados anteriores obtenidos en el grupo, se han sintetizado capas de zeolita A y zeolita Y sobre obleas de Si+SiO<sub>2</sub> con excelentes resultados.

En las fotos de microscopía electrónica de barrido de la figura 2.6 pueden verse capas intercrecidas de zeolita A y de zeolita Y. Se observa la existencia de espacios intercristalinos debido a la simetría y crecimiento cristalino típicos de estas zeolitas. La presencia de estos defectos ejercería una influencia capital en las propiedades de separación en caso de aplicarse como micromembranas. Para poder cerrar estos espacios intercristalinos se debería aumentar el tiempo de síntesis e incluso la temperatura, corriendo el riesgo de atacar el soporte. Por ello se ha planteado la utilización de obleas de Si con Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como capa. Una vez optimizado el método de siembra sobre trozos de Si+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se procede al crecimiento secundario de los distintos tipos de zeolita planteados.

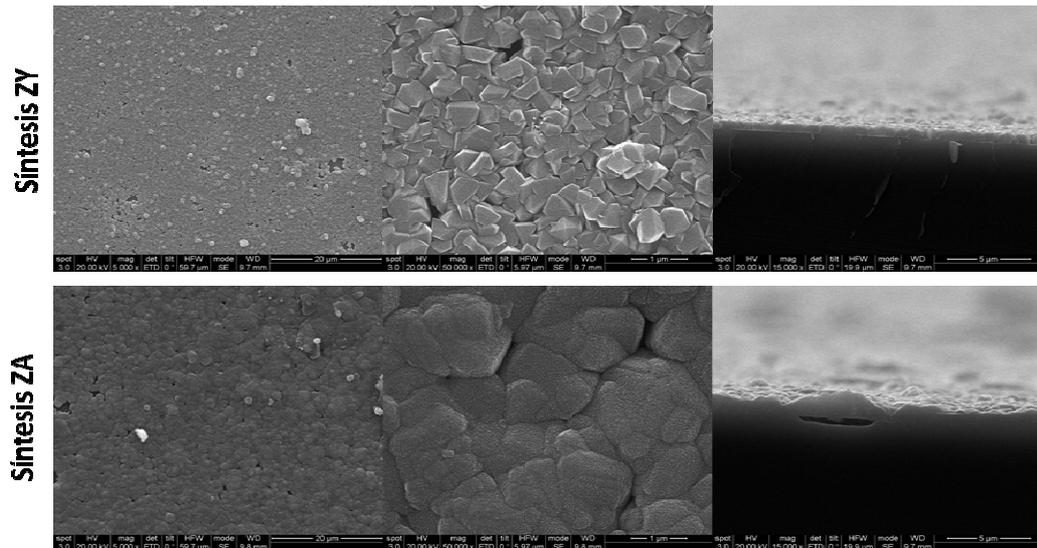


Figura 2.6: Síntesis de zeolita A a partir del gel A2 a 90°C durante 7,5 y de zeolita Y a partir del gel Y7 a 90°C durante 4,5h sobre obleas de Si+SiO<sub>2</sub>

#### Capa intercrecida de ZEOLITA A

Se repiten las condiciones utilizadas con las obleas de Si+SiO<sub>2</sub>. Tras la preparación del gel **A2**, se lleva a cabo la síntesis hidrotérmica a 90°C durante 7,5h. El resultado observado por medio del Microscopio Electrónico de Barrido es el que se observa en la figura 2.7. Se consigue sintetizar una capa homogénea de zeolita A intercrecida con un espesor de 0,5µm aproximadamente (teniendo en cuenta que 1µm del espesor corresponde a la capa de nitruro de silicio). En la foto anexa también se puede apreciar como la capa de zeolita A no presenta buena adherencia con el soporte, algo que no ocurriría cuando el soporte era con capa de SiO<sub>2</sub>.

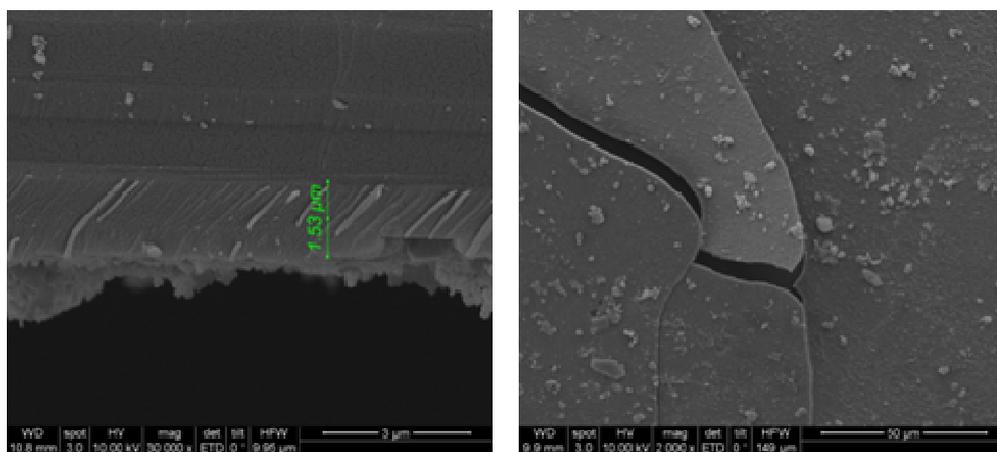


Figura 2.7: Síntesis de zeolita A a partir del gel A2 durante 7.5h a 90°C sobre oblea con Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (espesor de 0,5µm)

## Síntesis de recubrimientos zeolíticos sobre sustratos basados en silicio

Para subsanar dicho problema de adherencia, se decide aumentar la temperatura de síntesis, buscando con ello que el soporte de nitruro de silicio se vea ligeramente atacado. De esta forma, parte del silicio de la oblea actuará como nutriente y se incorporará en la etapa de crecimiento de la capa de zeolita A mejorando la adherencia al sustrato.

Por otro lado, el aumento de la temperatura de síntesis da lugar a un mayor espesor de la capa de zeolita A, como se observa en la siguiente figura.

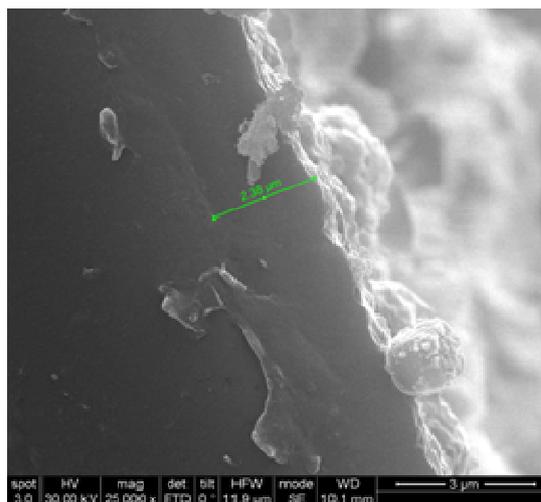


Figura 2.8: Síntesis de zeolita A a partir del gel A2 durante 7.5h a 100°C sobre oblea con  $Si_3N_4$  (espesor de 2,38 $\mu$ m)

### Capa intercrecida de ZEOLITA Y

Previo al estudio del crecimiento de las capas zeolíticas se realiza el estudio del ataque químico del soporte con capas de nitruro de silicio. Este estudio pensado inicialmente solo para la zeolita Y es extrapolable a otras zeolitas, ya que lo que se estudia es la influencia del pH (debido a la concentración de NaOH y TMAOH del gel) y a la temperatura y tiempo de síntesis sobre estos soportes; con el fin de establecer los valores “techo” de síntesis. Los resultados, para las distintas condiciones estudiadas, se han analizado en base a las imágenes obtenidas con el microscopio óptico y los detalles se encuentran en el *anexo 5.4.2*.

Tabla 2.3: Condiciones del estudio del ataque químico

GEL	CONDICIONES
Y1	De 2 a 18h a 90°C
Y6	De 2 a 6h a 90°C
Y7	De 2 a 8h a 90°C y de 2 a 6h a 100°C

## Síntesis de recubrimientos zeolíticos sobre sustratos basados en silicio

Con este estudio preliminar se establecen las condiciones óptimas para cada gel. A continuación se muestran los resultados obtenidos para los geles Y6 e Y7, puesto que para el caso del gel Y1 no se obtuvieron resultados satisfactorios en el crecimiento de la capa de zeolita Y.

En particular para el gel Y6 se ha estudiado la evolución del espesor de la capa policristalina así como el grado de intercrecimiento. En este estudio se decide comenzar partiendo de 2h hasta 6h de tiempo de síntesis.

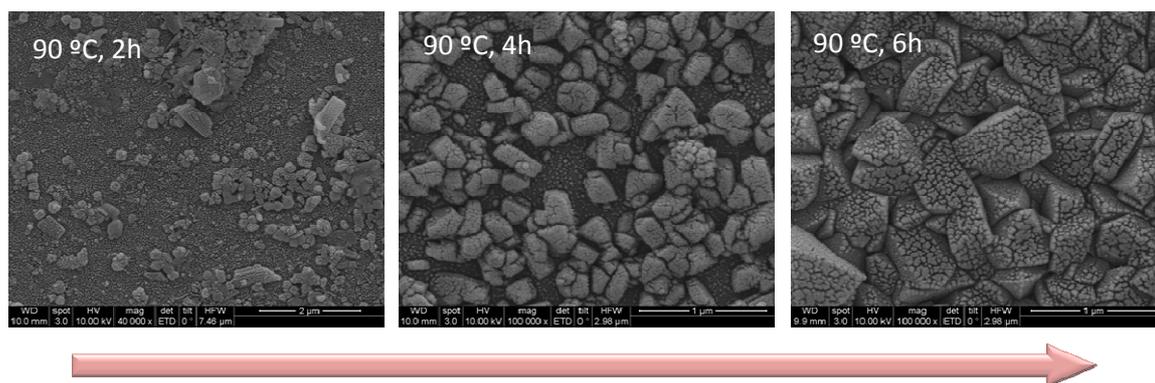


Figura 2.9: Síntesis de zeolita Y a partir del gel Y6 a 90°C durante 2, 4 y 6h sobre oblea de  $Si_3N_4$

En la figura 2.9, se observa que un aumento del tiempo de síntesis favorece el intercrecimiento de la capa zeolítica, siempre dentro del intervalo de tiempos que preserva la integridad del soporte.

Tras la síntesis mediante el gel **Y7**, también se observa la influencia del tiempo en la síntesis de capas intercrecidas además de la influencia de la temperatura. Los resultados obtenidos tras observar las muestras en el microscopio electrónico de barrido se muestran en la figura 2.10.

Tabla 2.4: Espesores de las capas de zeolita Y de la figura 2.10

	4h	6h	8h
90°C	≈125 nm	≈500 nm	≈500 nm
100°C	≈500 nm	≈600 nm	≈1000 nm

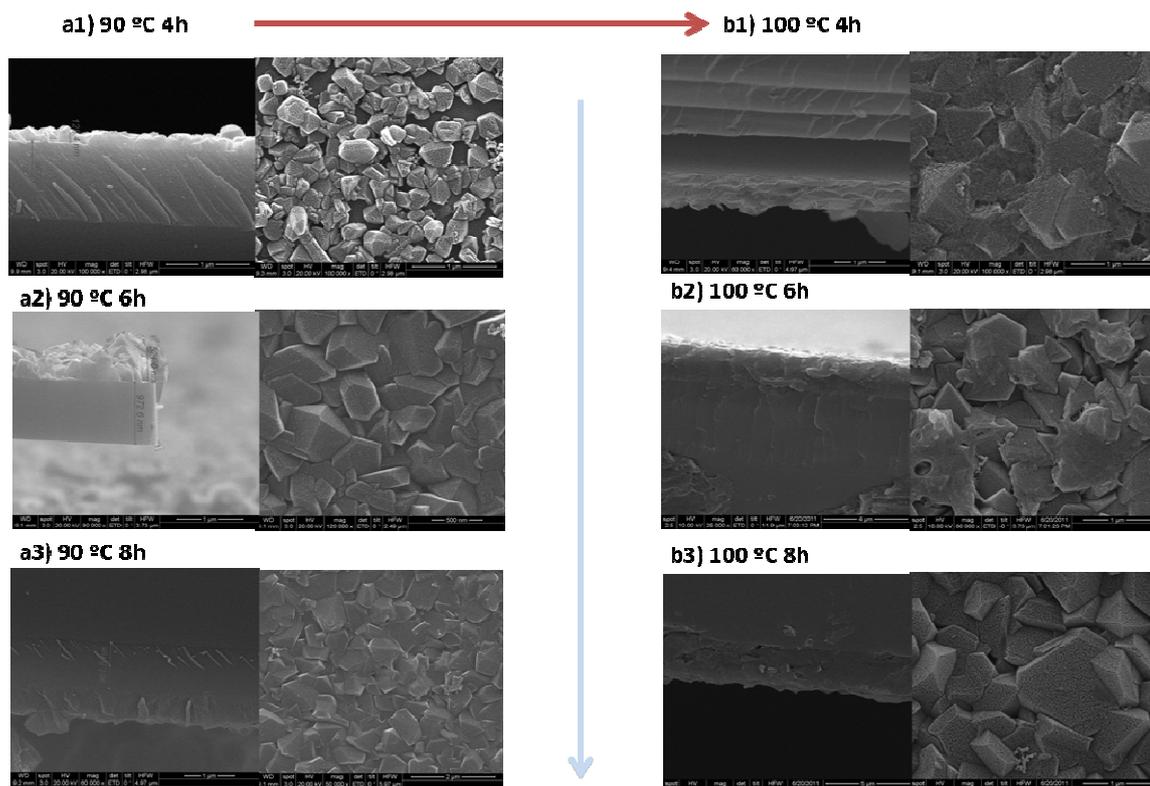


Figura 2.10: Síntesis de zeolita Y a partir del gel Y7 a 90 y 100°C durante 4, 6 y 8h sobre oblea de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Se observa cómo al aumentar tanto el tiempo como la temperatura de síntesis se obtienen capas zeolíticas de un mayor espesor, lo que hace posible controlar el crecimiento de la capa en función de las necesidades de la aplicación final.

Con objeto de obtener un mayor espesor e intercrecimiento, se decide realizar nuevamente la síntesis de zeolita Y a partir del gel Y7 aumentando el tiempo de síntesis a 16h manteniendo la temperatura a 100°C.

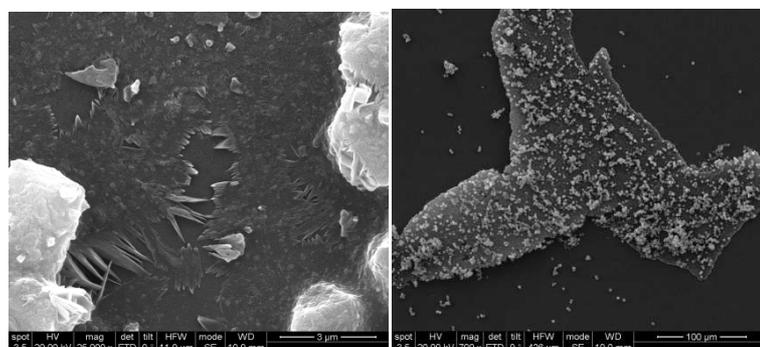


Figura 2.11: Síntesis de zeolita Y a partir del gel Y7 durante 16h a 100°C sobre oblea  $\text{Si}_3\text{N}_4$

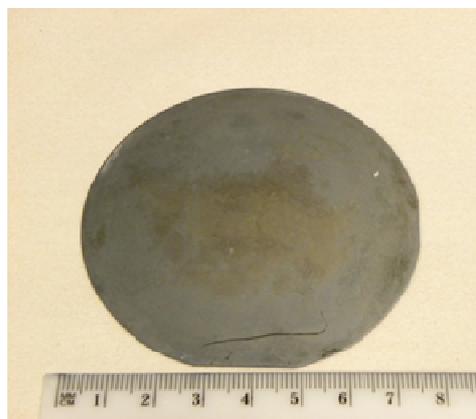
Tal y como se podía intuir en los estudios previos de ataque, los procesos de síntesis hidrotermal prolongados atacan al sustrato de Si. En este caso un aumento del tiempo no implica un mayor espesor de la capa de zeolita. Al contrario, se observa una capa rota y poco homogénea debido a la disolución del soporte y pérdida de adherencia de la capa.

#### 2.2.4. ESCALADO A NIVEL DE OBLEA

A partir de las diferentes síntesis realizadas sobre los trozos de oblea de silicio con capa de nitruro de silicio, es posible determinar un óptimo de las condiciones de síntesis. Para el caso de la síntesis de zeolita A las condiciones óptimas son 7.5h a 100°C y para el caso de la zeolita Y 8h a 100°C.

Se han realizado numerosos intentos en los que los resultados obtenidos a nivel de oblea no correspondían con los obtenidos durante la optimización, en particular los espesores eran inferiores o incluso el crecimiento cristalino de las semillas era nulo. Estas observaciones estaban relacionadas con la necesidad de llevar a cabo un precalentamiento previo del autoclave utilizado durante la síntesis hidrotermal. Se ha comprobado que la disolución/gel de síntesis en el interior del autoclave alcanza los 90°C transcurridas 5 horas. Por tanto, en las experiencias iniciales de síntesis a nivel de oblea, los tiempos “efectivos” de crecimiento secundario fueron inferiores a los utilizados en la optimización realizada a nivel de superficie de 1 cm<sup>2</sup> en autoclaves de 50 cm<sup>3</sup> de capacidad aproximadamente. (*Anexo I, 5.5*)

En base a estas consideraciones, se ha llevado a cabo la síntesis a nivel de oblea para sustratos de Si+SiO<sub>2</sub>. En la imagen se ve una fotografía de la oblea de zeolita A sintetizada por este método.



*Figura 2.12: Síntesis de zeolita A a partir del gel A2 durante 7,5h a 90°C sobre oblea de SiO<sub>2</sub>*

2.2.5. MÉTODOS PARA MEJORAR EL INTERCRECIMIENTO Y AUMENTAR EL ESPESOR:

Como el objeto final de este trabajo es la fabricación de micromembranas para aplicación en separaciones de mezclas gaseosas, es necesario sintetizar capas policristalinas con buen grado de intercrecimiento. Además, un mejor intercrecimiento implica también un aumento del espesor de la capa, favorable como se ha comentado, para otras aplicaciones.

El procedimiento seguido para sustratos de  $\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4$  es la realización de una segunda síntesis sobre la primera según las siguientes condiciones:

Tabla 2.5: Condiciones consideradas para la segunda síntesis a partir de la optimización anterior e indicación del uso de la siembra previa e intermedia

GEL	TEMPERATURA	TIEMPO	SIEMBRA INICIAL	SIEMBRA ENTRE SÍNTESIS
A2	90°C	7.5h	SI	SI
				NO
Y7	100°C	8h	SI	SI
				NO
			NO	NO

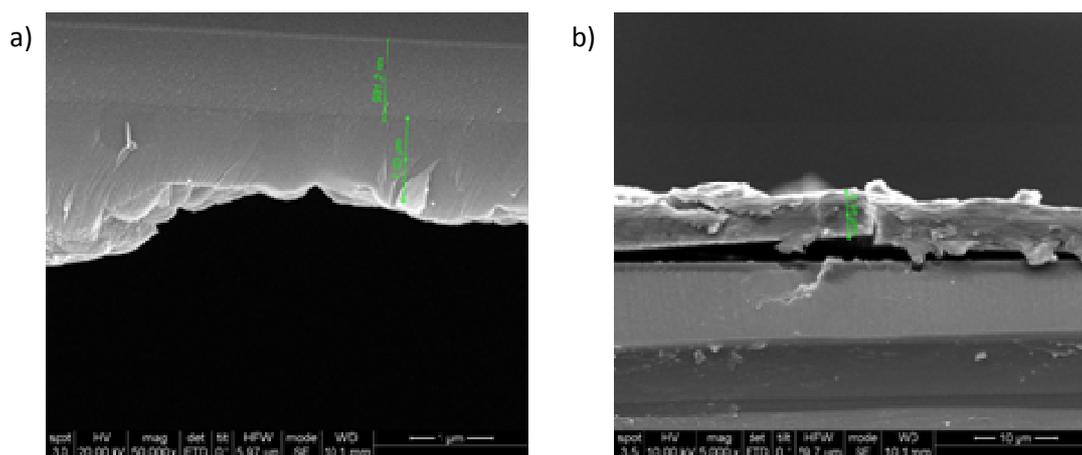


Figura 2.13: Doble síntesis de zeolita A a partir del gel A2 a) con siembra intermedia (espesor de  $1\mu\text{m}$ ), b) sin siembra intermedia (espesor de  $5,5\mu\text{m}$ ); ambas durante 7,5h a  $100^\circ\text{C}$  sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$

## Síntesis de recubrimientos zeolíticos sobre sustratos basados en silicio

Para ambos métodos la capa de zeolita A aumenta su espesor, de forma más destacada para el caso b) sin siembra intermedia. Sin embargo, la adherencia sigue siendo el punto débil en estas condiciones. A la vista de los resultados mostrados en la figura 2.8, se postula que el aumento de temperatura a 100°C es necesario para mejorar la adherencia de la capa de zeolita A al realizar la segunda síntesis.

Los resultados para la zeolita a Y tras los tres distintos métodos de síntesis son los siguientes.

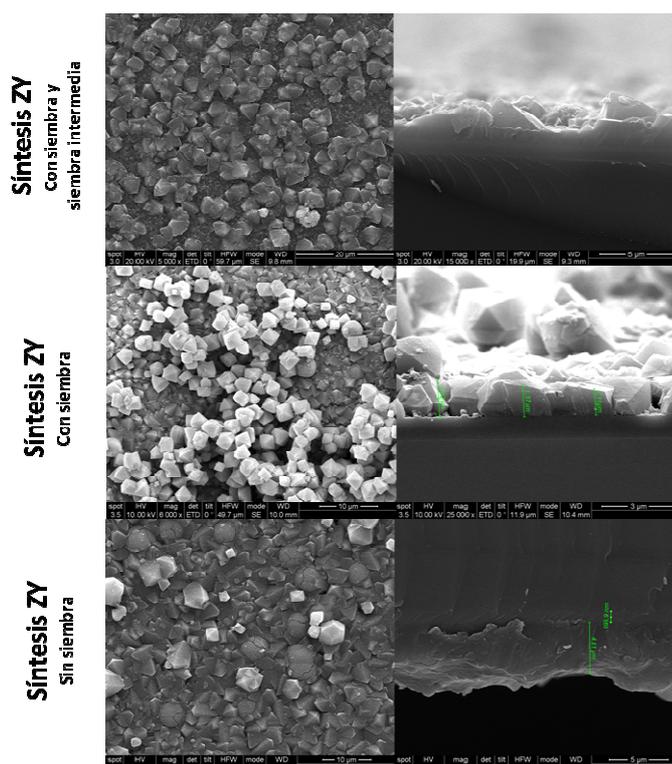


Figura 2.14: Doble síntesis de zeolita Y a partir del Y7 según las condiciones de la tabla 2.5.sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$

En general en las dos muestras sembradas se ven cristales de dos tamaños, unos pequeños de menos de 100nm y otros grandes de 3-6 micras. Estos últimos se ven de igual forma en la síntesis realizada sin siembra, lo cual indica una contribución de nucleación y crecimiento de cristales de Y en fase homogénea. Para el caso sin sembrar no se aprecian estos cristales pequeños, todos los núcleos creados son los que crecen durante la síntesis.

Destacar de igual forma como en los casos donde se siembra el soporte, el nitruro no se ve afectado, mientras que en el no sembrado se ve tras la primera etapa de síntesis cómo los cristales crecen a partir del sustrato. Las estrías que se observan en la imagen son típicas del ataque del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

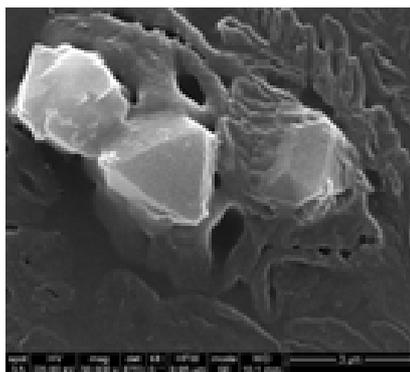


Figura 2.15: 1ª síntesis de zeolita Y a partir del gel Y7 a 100°C durante 8h sobre  $Si_3N_4$  sin siembra previa

En todas las muestras se consigue una capa intercrecida, formada principalmente por cristales grandes y una capa de menor espesor intercrecida por debajo de estos cristales. Esto se aprecia con mayor claridad en el segundo perfil, en el se ve la capa fina intercrecida y los cristales mas grandes sobre la misma.

Hay que tener en cuenta que en el caso donde el soporte está sembrado una segunda vez, se favorece la formación de un mayor número de cristales grandes. Teniendo en cuenta esta apreciación puede verse como en el caso sin sembrar, la población de estos cristales es mucho menor y que la capa presenta una mayor uniformidad. Lo que no se explica con claridad es como se obtiene un mayor espesor, pudiendo ser debido a la no existencia de los cristales individuales que favorece el crecimiento de la capa en lugar de favorecer el crecimiento de estos núcleos individuales.

Finalmente y como resumen de esta parte se puede afirmar que sobre pequeños trozos de silicio se han conseguido sintetizar de forma exitosa capas intercrecidas de zeolita A e Y. Y además, se ha conseguido aumentar el espesor y homogeneidad mediante una segunda síntesis.

Tabla 2.6: Condiciones óptimas de síntesis de zeolita A e Y sobre trozos de oblea de  $Si_3N_4$  (a partir de los gels A2 e Y7)

	TEMPERATURA	TIEMPO
ZEOLITA A	100°C	7,5h
ZEOLITA Y	100°C	8h

Todo esto nos permitiría incorporar estas capas en elementos estructurales para posibles micromembranas. En este trabajo y por limitación natural del mismo, se ha realizado esta parte, la fabricación de micromembranas, utilizando silicalita como membrana, ya que de esta zeolita ya se conocían las condiciones óptimas para su síntesis a gran escala.



### **3. FABRICACIÓN DE MICROMEMBRANAS DE ZEOLITA**

---

Las membranas zeolíticas se han desarrollado y usado ampliamente para la separación de diversas mezclas de gases y vapores, además de otras aplicaciones a escala macro pero siempre a nivel de laboratorio. La única aplicación industrial de membranas zeolíticas es la deshidratación de alcoholes por pervaporación utilizando membranas de zeolita NaA por Mitsui Engineering Co. Es por ello que uno de los objetivos de este proyecto se basa en el uso de las tecnologías de microfabricación para desarrollar membranas zeolíticas autosoportadas para su integración en los llamados dispositivos “lab on a chip”.

Los sistemas “lab on a chip” son microdispositivos que integran en un solo chip del tamaño de milímetros o pocos centímetros varias de las funciones que se pueden desarrollar a nivel de laboratorio. Estos dispositivos están teniendo un gran auge sobre todo como herramientas analíticas, dispositivos para ensayos biomédicos o en el desarrollo de micro pilas de combustible ( $\mu$ fuel-cells).

El grupo del profesor Yeung de la Universidad de Hong Kong es autor de varias publicaciones de micromembranas autosoportadas de zeolita tipo MFI en la que se estudia la separación de mezclas de  $H_2/CH_4/CO_2$ , teniendo como objetivo poder ser utilizadas junto con un reformador de combustible para suministro de hidrógeno a micropilas de combustible. (12) (13)

La incorporación de un enrejado de nitruro de silicio para darle estabilidad a la capa de zeolita, como se comentará a continuación, supone un gran avance a la hora de aumentar la superficie permeable por oblea y permite la fabricación de micromembranas de zeolita de amplia relación de aspecto (perímetro permeable/espesor de membrana). Este parámetro es capital para justificar su integración en microseparadores, microrreactores y dispositivos “lab on a chip”.

A continuación se explica con detalle la fabricación de micromembranas de silicalita (estructura MFI), ya que las condiciones de síntesis óptimas han sido establecidas en el grupo con anterioridad. Las síntesis y optimización de capas intercrecidas de zeolita A e Y estudiadas en el capítulo anterior van a ser un pilar fundamental para la fabricación, en un futuro próximo, de microestructuras/micromembranas de zeolitas altamente hidrófilas.

### 3.1. PROCESO DE MICROFABRICACIÓN

Se parte de una oblea de silicio <100> de 3 pulgadas y 380  $\mu\text{m}$  de espesor con 1  $\mu\text{m}$  de nitruro de silicio crecido por LPCVD. El proceso de microfabricación es el mostrado en la siguiente figura (*anexo II, 6.1*):

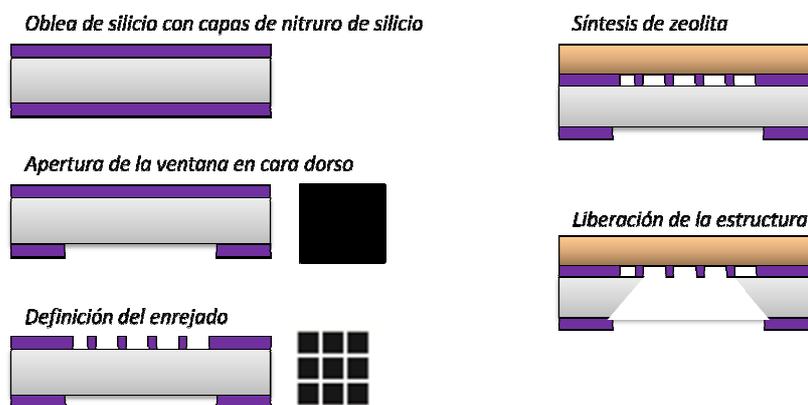


Figura 3.1: Etapas de fabricación de la micromembrana

A continuación se enumeran los pasos del proceso:

0. Limpieza
1. Apertura de la ventana en cara dorso
2. Definición del enrejado
3. Síntesis de zeolita
4. Liberación de la estructura (Ataque húmedo básico)

Tras el proceso de microfabricación, se lleva a cabo la liberación del agente estructurante presente en los microporos zeolíticos de la membrana mediante ozono, también denominado calcinación (*anexo II, 6.2*). Es preciso realizar esta etapa tras la liberación de la estructura mediante el ataque húmedo básico ya que si se elimina el templante de la estructura antes de la liberación de la misma la zeolita se vuelve permeable y el ataque húmedo con TMAOH hace que se rompa.

Tras la caracterización de las micromembranas fabricadas, a la vista de los resultados obtenidos, se decide realizar la ozonización a 200°C “in situ”, es decir, realizado sobre las micromembranas ya alojadas en la celda de permeación. El resultado es muy satisfactorio ya que se mejora notablemente el contacto ozono-micromembrana. Mediante este método es posible aumentar en hasta dos órdenes de magnitud los valores de permeación obtenidos.

## Fabricación de Micromembranas de zeolita

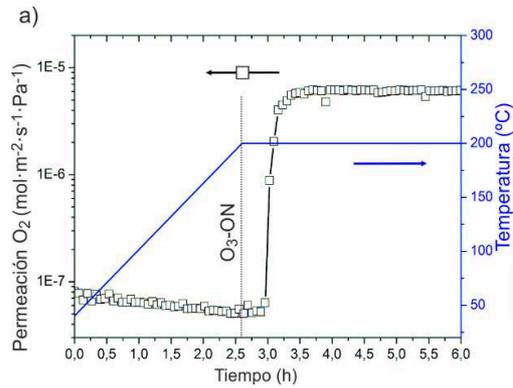


Figura 3.2: Ozonización in situ de una micromembrana.

Una vez realizadas todas las etapas de la secuencia de microfabricación se incorpora la membrana al disco de acero perforado para su posterior medida.

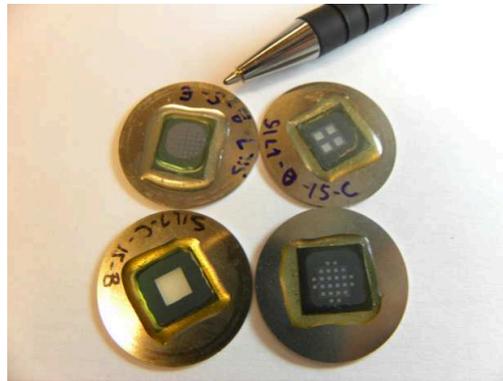


Figura 3.3: Micromembranas fabricadas pegadas al disco perforado de acero donde se realizan las medidas de permeación.

Si se compara el protocolo seguido con el diseño de fabricación descrito por el grupo del profesor Yeung, la gran diferencia es la posibilidad de disponer de una mayor área permeable gracias al enrejado del sustrato que le confiere resistencia mecánica a la membrana zeolítica no solo durante el procesado y la etapa de crecimiento sino también en la manipulación necesaria en el sellado y ensayos posteriores de separación.

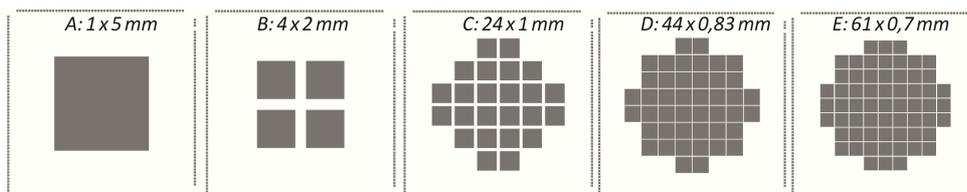


Figura 3.4: Diseños de la máscara de fotolitografía para la apertura de ventanas en la capa de nitruro de silicio de la cara dorso.

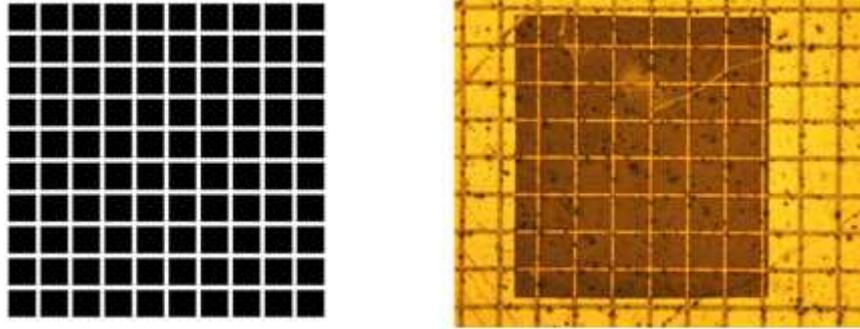


Figura 3.5: Esquema e imagen del microscopio del modelo de enrejado propuesto

### 3.2. MICROMEMBRANAS

#### 3.3.1. SILICALITA EN ORIENTACIÓN "C" PREFERENCIAL

Se preparan cuatro obleas mediante el procedimiento descrito de microfabricación. Sobre tres de ellas se lleva a cabo la síntesis hidrotermal para la obtención de una capa de silicalita con orientación "c" preferencial con un espesor de 4  $\mu\text{m}$ . Sobre la cuarta oblea se sintetiza una capa de silicalita con orientación "c" preferencial pero de 8  $\mu\text{m}$  de espesor (anexo I, 5.4.1).

Los distintos tamaños de micromembranas son los siguientes.

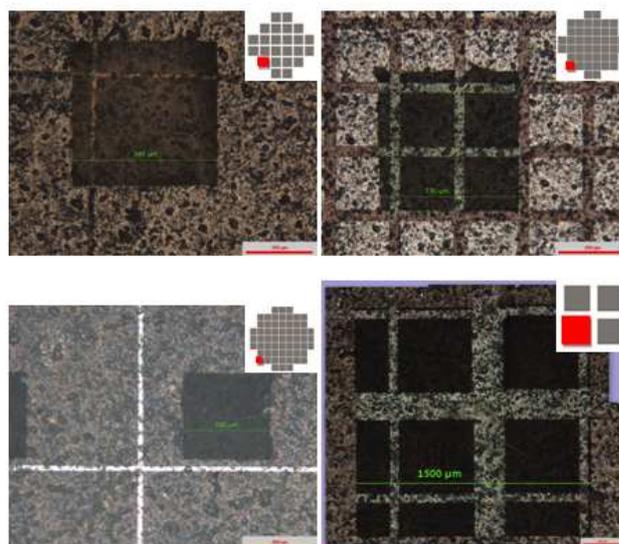
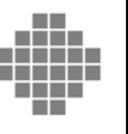
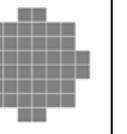
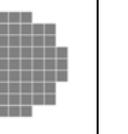


Figura 3.6: Fotografías de las ventanas de las micromembranas: a) 540x540nm, b) 530x530nm c) 330x330nm, d) 1500x1500nm

Tabla 3.1: Área total de la máscara y área teórica permeable de los distintos diseños propuestos

DISEÑO					
Lado membrana (mm)	5	2	1	0,83	0,7
Lado Real (mm)	4,45	1,5	0,54	0,53	0,33
Área teórica permeable (mm <sup>2</sup> )	25,00	4,00	1,00	0,69	0,49
Área real permeable (mm <sup>2</sup> )	19,80	2,25	0,29	0,28	0,11

### 3.3.2. SILICALITA EN ORIENTACIÓN “B” PREFERENCIAL

En este caso se utilizan dos obleas para la síntesis de capas de silicalita con orientación “b” preferencial. Una oblea en la que se ha realizado el proceso de microfabricación anterior y una segunda con ataque RIE exclusivamente sobre la cara dorso, es decir, sin enrejado.

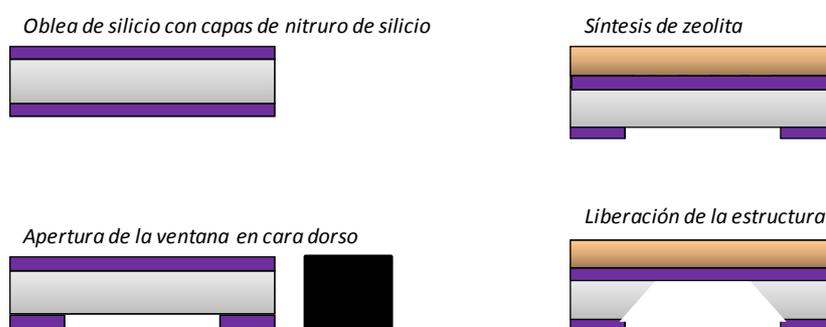


Figura 3.7: Esquema de fabricación sin enrejado

De esta forma es posible estimar los beneficios del uso del enrejado de la capa soporte así como comparar la resistencia a las tensiones entre la silicalita-b y la silicalita-c. (Anexo I, 5.4.1)

Tras el ataque básico del Si bulk, posterior a la síntesis de la capa policristalina sobre la oblea sin enrejado, para liberar la membrana, es necesario el grabado de la capa de nitruro de la cara componentes de la membrana. (7) Para dicho ataque se utiliza una disolución de ácido ortofosfórico al 85% a 190°C durante tres horas en un autoclave.

## Fabricación de Micromembranas de zeolita

Para ambos casos, los resultados no son favorables. Tras el grabado con ácido ortofosfórico las membranas están rotas, debido a tensiones superficiales de la membrana. Sobre la otra oblea no es posible conseguir, tras varios intentos, una capa de silicalita-b bien intercrecida.

A continuación se presentan las imágenes tanto de antes como de después del ataque ácido, tomadas mediante el Microscopio Electrónico de Barrido. En ellas se observa cómo tras el ataque ácido, la membrana se extrae del autoclave rota.

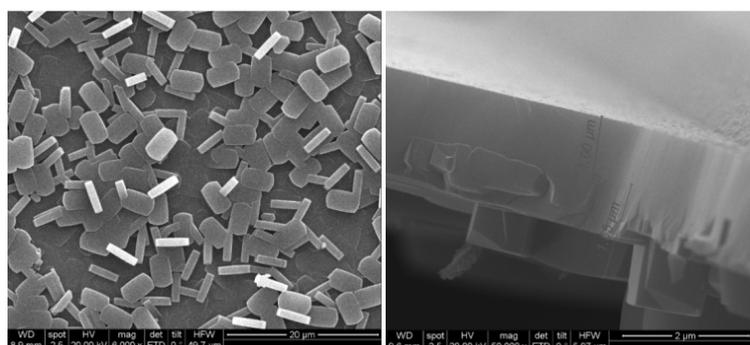


Figura 3.8: Capa de Silicalita "b" antes del ataque ácido sobre oblea de nitruro sin enrejado

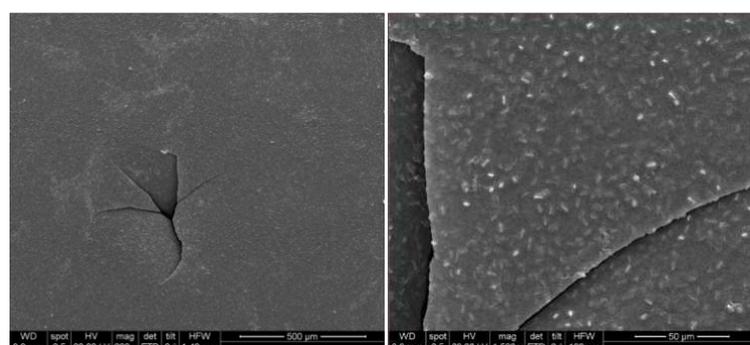


Figura 3.9: Capa de Silicalita "b" después del ataque ácido sobre oblea de nitruro sin enrejado

Uno de los posibles motivos es la aparición de tensiones superficiales sobre la superficie de la membrana.

Tras los resultados observados, se decide realizar la síntesis sobre una oblea con ataque RIE sobre ambas caras de la misma. El resultado no es favorable, la capa de silicalita b, tras varios intentos, no alcanza un intercrecimiento adecuado y suficiente para su uso como micromembranas.

## **4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MICROMEMBRANAS A PARTIR DE MEDIDAS DE PERMEACIÓN**

---

La última parte del proyecto se ha centrado en la fabricación de micromembranas de zeolita, más concretamente de silicalita, para posteriormente aplicarlas en la separación de gases, hidrógeno y dióxido de carbono.

Una membrana es un medio semipermeable capaz de separar los componentes de una mezcla gaseosa o líquida por medio de una fuerza impulsora. Esta fuerza impulsora que crea un flujo a través de la membrana puede ser debida a una diferencia de presión total, presión parcial, concentración o potencial eléctrico. El flujo permeado estará enriquecido en uno de los componentes de la mezcla de alimentación.

En membranas mesoporosas los factores de separación suelen ser demasiado pequeños para su uso en la separación de gases. Para mejorar el factor de separación, el diámetro medio de poro debe ser disminuido considerablemente. De esta manera, la contribución de la difusión de Knudsen del flujo total de gas disminuye y, al mismo tiempo la difusión a través de la superficie interna aumenta. (15)

Los mecanismos en los que se basa la separación con membranas zeolíticas son dos: separación por tamiz molecular (discriminación por tamaño) y separación por adsorción específica (discriminación por afinidad química). Cuando el tamaño de las moléculas a separar es relativamente inferior al tamaño de poro de la zeolita, el mecanismo predominante va a depender de las diferentes interacciones químicas zeolita – molécula. En este caso, en una mezcla, la molécula más grande que interaccione fuertemente con la estructura puede atravesar la membrana más rápido que la pequeña que no se adsorbe.

### **4.1. SISTEMA EXPERIMENTAL**

Tras la microfabricación de membranas, el siguiente paso es su caracterización. Para ello se prepara un sistema capaz de determinar la composición de las fases separadas por la membrana. De esta forma, se puede determinar la permeabilidad de un gas individual o el factor de separación de la mezcla binaria de hidrógeno y dióxido de carbono.

El esquema de la planta de permeación es el siguiente (anexo II, 6.3)

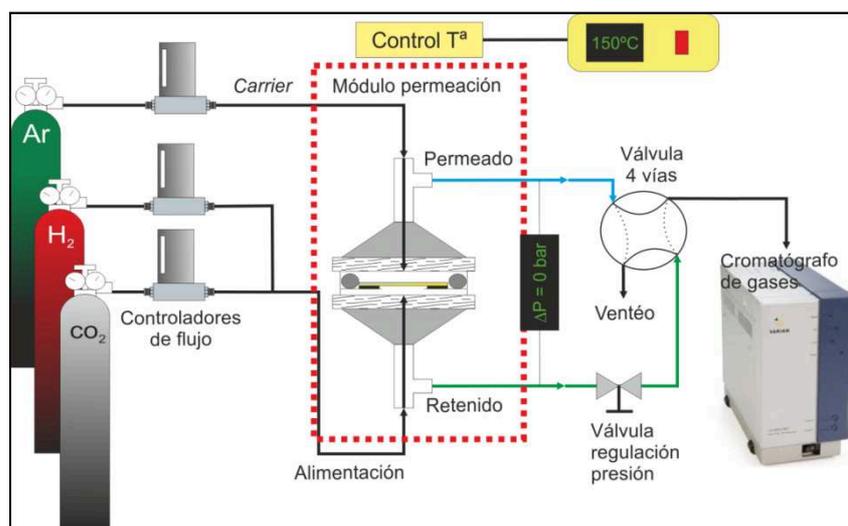


Figura 4.1: Planta de permeación

En primer lugar se realiza el estudio de las permeaciones individuales tanto del hidrógeno como del dióxido de carbono. Además, estas medidas se realizan tanto con sobrepresión como sin ella para poder comparar la influencia de la presión. Los caudales de entrada de alimentación y de barrido son para ambos casos de 10 mL/min.

Posteriormente se realiza el experimento con una corriente de entrada de una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono, 5 mL/min de cada uno, junto con la de barrido de 10 mL/min. De esta forma también se puede determinar la permeación individual de los dos gases y además el factor de separación  $H_2/CO_2$ .

Antes de realizar la medida se decide hacer una prueba previa a las micromembranas fabricadas que consiste en hacer pasar un gas con un diámetro cinético molecular superior al diámetro de poro de la membrana. De esta forma, es posible determinar, en función de la permeación de dicho gas, las posibles grietas y puntos poco intercrecidos de la capa de zeolita. (16) En este caso se hace uso de  $SF_6$  y se realizan las pruebas en el mismo sistema experimental descrito. (Anexo II, 6.4)

En el caso de tratarse de una membrana rota o mediante defectos, la sobrepresión que era posible alcanzar era insignificante, de aproximadamente 2 cm de columna de agua (0.02 bar). Sin embargo para membranas intercrecidas y cerradas era posible alcanzar 0,5 bar de sobrepresión con una permeación de  $SF_6$  del orden de  $10^{-10}$ .

## 4.2. RESULTADOS

Los resultados más significativos obtenidos durante la medida de todas aquellas membranas que se consideran con ausencia de defectos son los siguientes:

Permeaciones individuales:

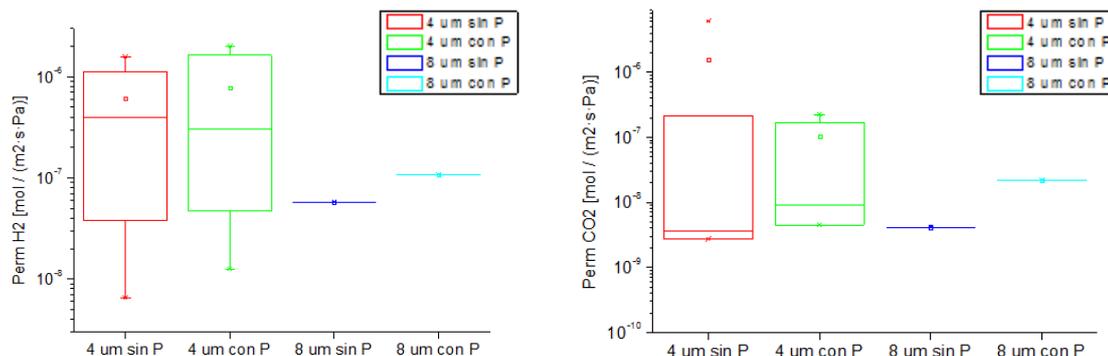


Figura 4.2: Permeaciones individuales de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (media y desviación)

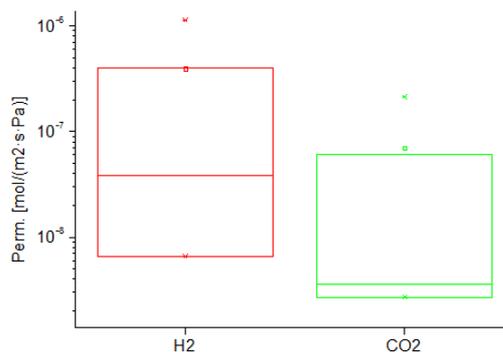


Figura 4.3: Comparación de las permeaciones individuales de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>

A la vista de las gráficas se observa cómo se obtienen resultados de las permeaciones individuales muy bajos y de forma general, inferiores cuanto mayor es el espesor de la capa crecida. Sin embargo, estas permeaciones difieren en un orden de magnitud según sean del hidrógeno o del dióxido de carbono. Esto favorece la obtención de factores de separación ideales superiores a la unidad, definiéndose el factor de separación como el cociente entre la permeación del hidrogeno y la permeación del dióxido de carbono.

Se observa, tras el tratamiento de los datos (*anexo II, 6.5 y 6.6*) y como era de esperar, que el factor de separación ideal (cociente de las permeaciones) es superior al real, sin embargo

## Caracterización de las micromembranas a partir de medidas de permeación

se obtienen resultados de dicho factor real considerablemente superior a la unidad por lo que se alcanza el objetivo de la separación. Los valores promedio son los siguientes:

Tabla 4.1: Promedio de las permeaciones individuales y los factores de separación

		$\Delta P=0 \text{ bar}$	$\Delta P=0,5 \text{ bar}$
<b>IDEAL</b>	<b>Perm H<sub>2</sub></b>	$1.58 \cdot 10^{-6}$	$6.87 \cdot 10^{-7}$
	<b>Perm CO<sub>2</sub></b>	$5.65 \cdot 10^{-8}$	$8.62 \cdot 10^{-8}$
	<b>Selectividad</b>	8.75	4.90
<b>REAL</b>	<b>Perm H<sub>2</sub></b>	$9.15 \cdot 10^{-6}$	$5.35 \cdot 10^{-7}$
	<b>Perm CO<sub>2</sub></b>	$4.71 \cdot 10^{-6}$	$1.78 \cdot 10^{-7}$
	<b>Selectividad</b>	5.68	3.70

Tabla 4.2: Ejemplo de medidas de permeación tanto individuales de hidrógeno y dióxido de carbono como de la mezcla binaria (al 50% cada gas) junto con los factores de separación ideal y real

PERMEACIÓN SEPARACIÓN			
Sil-1 de 4 $\mu$ m	H <sub>2</sub>	4,43E-06	4,11
	CO <sub>2</sub>	1,08E-06	
	Mezcla	3,92E-06	3,37
		1,16E-06	

A la vista de los resultados de una de las membranas, se puede observar cómo en el permeado se encuentra aproximadamente 4 veces más de hidrógeno que de dióxido de carbono. Sin embargo los valores de permeación ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) son muy pequeños.

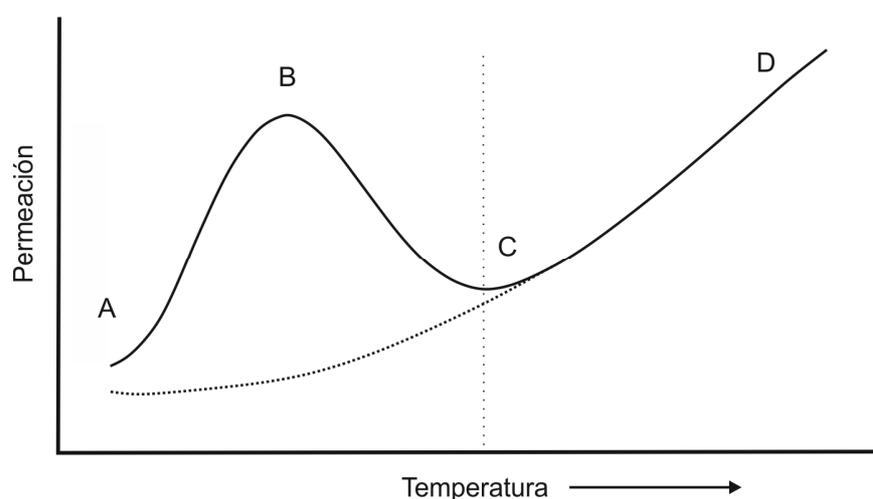
En teoría cabrían esperar valores de permeación superiores, sin embargo estos valores se pueden justificar de varias formas, considerando que la zeolita esta obstruida con moléculas de los vapores desprendidos durante el curado del pegamento. Este razonamiento cobra más peso cuando se analizan los resultados de las permeaciones con la temperatura. Se ve que ésta aumenta, quizás por desorciones producidas por este aporte de calor. También se podría pensar en que no todo el agente estructurante ha sido eliminado de la membrana.

Es por ello que se lleva a cabo el nuevo procedimiento de ozonizado “in situ” que se ha comentado en el apartado anterior. A la vista de la figura 3.2, tras este procedimiento, se obtienen permeaciones dos órdenes de magnitud superiores a los resultados mostrados. De esta forma, sería posible obtener valores de permeaciones superiores manteniendo los factores de separación alcanzados.

La temperatura es uno de los parámetros que más influye en la permeación de las moléculas y por tanto en la separación, ya que está íntimamente ligada a las propiedades químicas tanto del sustrato como de las propias moléculas. Es por ello que se realizan distintas medidas de permeación y separación a diferentes temperaturas y poder así conocer el comportamiento de las membranas.

En la siguiente figura se muestra la evolución típica de permeación individual de un gas a través de una membrana zeolítica. (17) (18)

Se distinguen tres zonas, a bajas temperaturas (AB) la adsorción es alta, y aumenta con la temperatura debido a que la movilidad de las moléculas aumenta, aunque la superficie ocupada decrezca. A una temperatura dada (B) se llega a un máximo de adsorción, después del cual la permeación decrece (BC) debido a que el aumento de la movilidad de las moléculas no compensa la disminución de la superficie disponible. En el tramo ABC, el mecanismo de transporte viene controlado por la adsorción específica seguida de la difusión superficial de las moléculas en los poros de la zeolita. El punto C representa la temperatura a la cual la adsorción ya no es el mecanismo predominante, a partir del cual el transporte está controlado por la difusión molecular en los microporos. La línea punteada correspondería a la permeación característica de una molécula que a las temperaturas estudiadas no tuviera una especial adsorción interacción con la zeolita.



*Figura 4.4: Curva de permeación ideal respecto de la temperatura*

## Caracterización de las micromembranas a partir de medidas de permeación

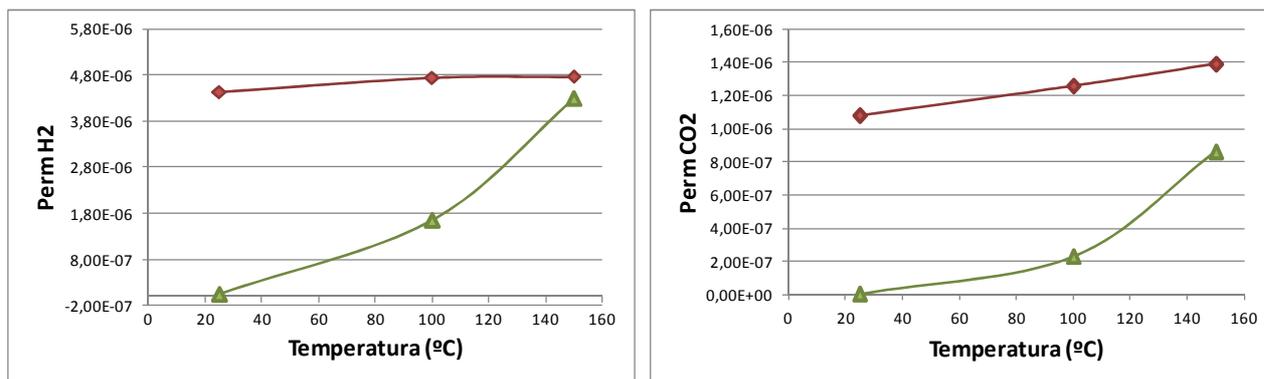


Figura 4.5: Curvas de permeación individual ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ) de los dos gases utilizados de dos membranas distintas, ambas de  $4\mu\text{m}$  de espesor.

Los mecanismos de transporte típicos de medios microporosos son el tamizado molecular, la difusión superficial y adsorción multicapa. Cuando el tamaño de las moléculas a separar es relativamente inferior al tamaño de poro de la zeolita, el mecanismo predominante va a depender de la existencia o no de interacciones entre la pared del microporo y la molécula que permea. Puede darse el caso de que la molécula de mayor tamaño con coeficientes de difusividad menores que los correspondientes a la más ligera, presente valores de permeación más altos debido a su mayor afinidad-adsorción por la zeolita. A temperaturas elevadas, el grado de adsorción superficial es despreciable y lo que predomina es el flujo difusivo activado con la temperatura a través de los microporos zeolíticos (ver Figura 4.4).

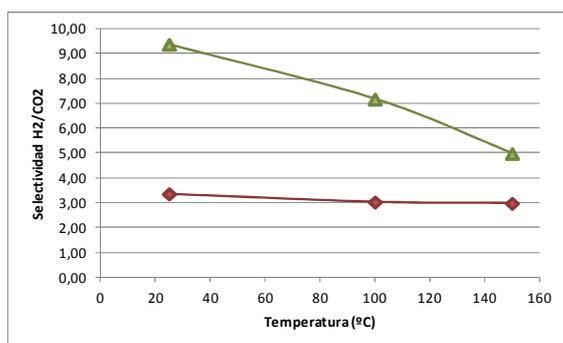


Figura 4.6: Curvas de la selectividad ( $\text{H}_2/\text{CO}_2$ )

Por otro lado, el hecho de que la relación de separación  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  disminuya con la temperatura implica que la difusión Knudsen adquiere cada vez más influencia en la separación. Es conocido que conforme aumenta la temperatura disminuye la adsorción del gas, y por ello predomina el transporte por difusión.

## CONCLUSIONES

---

A la vista de los resultados mostrados en sendos capítulos, se pueden derivar las siguientes conclusiones:

- ❖ Se ha conseguido escalar la síntesis mediante crecimiento secundario de capas intercrecidas de zeolita tipo A (estructura LTA) a nivel de oblea de Si+ SiO<sub>2</sub> de tres pulgadas. Las condiciones óptimas de síntesis son 90°C durante 7,5h en contacto con un gel de la siguiente composición molar: 2,8 Na<sub>2</sub>O :2,7 SiO<sub>2</sub> :1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,05 (TMA)<sub>2</sub>O :347 H<sub>2</sub>O. Para ello ha sido necesario el precalentamiento previo del autoclave y vaso de teflón hasta la temperatura de 90°C para reducir los tiempos de inducción. Como resultado se obtienen capas con buena adherencia al soporte debido a la incorporación de nutrientes de Si procedentes de la capa de SiO<sub>2</sub> sembrada. Además, los espesores obtenidos de 2 micras son adecuadas para procesos de microfabricación en sala blanca (micropreconcentradores, microtrampas de agua, microsensores de tipo capacitivo para detección de humedad).
- ❖ Análogamente, sobre el mismo sustrato Si+ SiO<sub>2</sub> se han identificado las siguientes condiciones óptimas de síntesis de zeolita Y mediante crecimiento secundario a nivel de 1 cm<sup>2</sup> de superficie: 90°C durante 4 h en contacto con un gel de la siguiente composición molar: 14 Na<sub>2</sub>O :10 SiO<sub>2</sub> :1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :1200 H<sub>2</sub>O. Las capas resultantes presentan buena adherencia y espesores de 1 μm. Actualmente se está llevando a cabo la validación del procedimiento optimizado a nivel de oblea de 3 pulgadas.
- ❖ En lo que concierne a sustratos del tipo Si+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se ha llevado a cabo la optimización de las condiciones de síntesis mediante crecimiento secundario tanto de la zeolita tipo A como tipo Y a nivel de superficie de 1 cm<sup>2</sup>. En el caso de la síntesis de zeolita A, dada la mayor resistencia química de la capa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ha sido necesario elevar la temperatura a 100°C para mejorar la adherencia de la capa. De este modo, tras 7,5 h en contacto con un gel de la siguiente composición molar: 2,8 Na<sub>2</sub>O :2,7 SiO<sub>2</sub> :1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,05 (TMA)<sub>2</sub>O :347 H<sub>2</sub>O se consiguen capas de 2,5μm. De forma similar, las condiciones óptimas de síntesis para zeolita Y han sido de 100°C durante 8h en contacto con un gel de la siguiente composición molar: 14 Na<sub>2</sub>O :10 SiO<sub>2</sub> :1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :1200 H<sub>2</sub>O. De esta forma se consiguen espesores de 1 μm. La validación de ambas recetas de síntesis a nivel de oblea sembrada en autoclaves precalentados ha

quedado supeditada a la disponibilidad de obleas de Si con capa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crecida por LPCVD.

- ❖ El aumento en los espesores de capa intercrecida se ha conseguido de forma satisfactoria en las capas de zeolita A (de hasta 5 μm) sobre sustratos de Si+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediante una doble síntesis sin siembra intermedia. Para el caso de de la zeolita tipo Y se han realizado varios procedimientos de doble síntesis, siendo el mejor el de doble síntesis hidrotermal sin ninguna etapa de siembra previa que conduce a espesores de hasta 4 μm. La validación de ambas recetas de síntesis a nivel de oblea sembrada en autoclaves precalentados ha quedado supeditada a la disponibilidad de obleas de Si con capa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crecida por LPCVD. Una vez sea escalada la etapa de síntesis de capas intercrecidas de estas zeolitas altamente hidrófilas, serán integradas en los procesos de microfabricación ya definidos para la obtención de micromembranas para deshidratación de solventes por pervaporación, separaciones en fase gas, micropreconcentradores, microtrampas de agua y microsensores de tipo capacitivo para detección de humedad, entre otros.
- ❖ Se ha definido y demostrado la correcta secuenciación de las etapas del proceso de microfabricación de micromembranas zeolíticas de silicalita orientadas en “c” autosoportadas. En concreto, se ha demostrado que la etapa de eliminación del agente estructurante debe ser la última, ya que si se elimina el templante antes de la liberación de las micromembranas mediante grabado húmedo, se rompen.
- ❖ Con el objetivo de aumentar el área permeable por área total de oblea se han incluido en el diseño de la máscara fotolitográfica distintas aperturas de ventanas en la cara dorso que permiten área permeables desde 1,61 mm<sup>2</sup> a 19,91 mm<sup>2</sup> por cm<sup>2</sup> de chip.
- ❖ La presencia de un enrejado grabado en la capa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de la cara componentes sobre la que crece la capa policristalina ha permitido mejorar la estabilidad mecánica de las micromembranas que permiten empaquetar mayor área permeable efectiva por área total de oblea donde el valor de la relación de aspecto definida como el cociente entre el perímetro permeable y el espesor es la más alta.
- ❖ De los ensayos de separación de mezclas binarias realizados con las micromembranas de silicalita se desprenden factores de separación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de hasta 15 a temperatura ambiente debido a la mayor difusividad del H<sub>2</sub> frente al CO<sub>2</sub> y a la baja afinidad de éste último por la silicalita (de marcado carácter apolar y con baja acidez de Lewis). Además, los factores de separación disminuyen con la

## Conclusiones

temperatura lo que se explica por una mayor energía de activación para el flujo difusivo activado de CO<sub>2</sub>.

- ❖ El procedimiento de eliminación del templante mediante ozonización a 200°C “in situ”, es decir, realizado sobre las micromembranas ya alojadas en la celda de permeación mejora notablemente el contacto ozono-micromembrana lo que ha permitido aumentar en hasta dos órdenes de magnitud los valores de permeación obtenidos frente a los que se midieron en los chips ozonizados siguiendo el protocolo estándar (entre  $5 \cdot 10^{-8}$  y  $10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>.s.Pa). Esta observación pone de manifiesto que el protocolo standard de ozonización realizado sobre varios chips simultáneamente alojados en un reactor tubular de flujo no permite la eliminación completa del agente estructurante en las micromembranas con la relación de aspecto y área permeable estudiadas en este trabajo.



## Bibliografía

---

1. **Bosch, Pedro y Schifter, Isaac.** *La zeolita: Una piedra que hierve.* 2001.
2. **Urbiztondo Castro, Miguel Ángel.** *Microdispositivos basados en zeolitas: Sensores y otras aplicaciones.* 2008.
3. **Luaces Orobítg, Susana.** *Development of Zeolite-Silicon composites to be used as substrates in Microfabrications Applications.* 2011.
4. **Vera Irún, Abel Ulises.** *Síntesis de zeolitas sobre soportes de silicio, para su posterior uso como microdispositivos.* 2008.
5. **Chau, Joseph Lik Hang, Leung, Adian Yat Lai y Yeung, King Lun.** *Zeolite micromembranes.* s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2003. págs. 53-55. Vol. 3.
6. **Téllez Ariso, Carlos y Arauzo Pérez, Jesús.** *Problemas de Transferencia de Materia.* s.l. : Prensa Universitaria de Zaragoza, 2008.
7. **Sundaram, K.B., y otros.** *Wet etching studies of silicon nitride thin films deposited by electron cyclotron resonance (ECR) plasma enhanced chemical vapor deposition.* s.l. : Microelectronic Engineering, 2003. págs. 109-114. Vol. 70.
8. **Shan, S., y otros.** *Microstructure control and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics.* s.l. : Ceramics International, 2009. págs. 3371-3374. Vol. 35.
9. **Schoeman, B.J., y otros.** *The growth of sub-micron films of TPA-silicalite-1 on single crystal silicon wafers from low-temperature clear solution.* s.l. : Zeolites, 1997. págs. 21-28. Vol. 19.
10. **Pina, M.P., y otros.** *Zeolite films and membranes. Emerging applications.* s.l. : Microporous and Mesoporous Materials, 2011.
11. **Mintova, S. y Valtchev, V.** *Synthesis of Nanosized FAU-Type Zeolite.* s.l. : Porous Materials in Environmentally Friendly Processes, 1999. págs. 141-148. Vol. 125.

12. **Liu, Xiang W., y otros.** *Calcium-doped ceria/titanate tabular functional nanocomposite by layer-by-layer coating method.* s.l. : Journal of Solid State Chemistry, 2010. Vol. 183.
  13. **Kwan, S.M., Leung, A. Y. L. y Yeung, K. L.** *Gas permeation and separation in ZSM-5 micromembranes.* s.l. : Separation and Purification Technology, 2010. págs. 44-50. Vol. 73.
  14. **Kwan, S. M. y Yeung, K. L.** *Zeolite micro fuel cell.* s.l. : Chemical Communications, 2008. págs. 3631-3633.
  15. **Hedlund, J. y Jareman, F.** *Permeation of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He and SF<sub>6</sub> in real MFI membranes.* s.l. : Microporous and Mesoporous Materials, 2005. págs. 326-332. Vol. 83.
  16. **Fan, W., y otros.** *Phase selection of FAU and LTA zeolites by controlling synthesis parameters.* s.l. : Microporous and Mesoporous Materials, 2006. págs. 227-234. Vol. 89.
  17. **Caro, J., y otros.** *Zeolite membranes - state of their development and perspective.* s.l. : Microporous and Mesoporous Materials, 2000. págs. 3-24. Vol. 38.
  18. **Burggraaf, A.J., y otros.** *Permeation of single gases in thin zeolite MFI membranes.* s.l. : Journal of Membrane Science, 1998. págs. 77-86. Vol. 144.
  19. **Arruebo, M., y otros.** *Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes.* s.l. : Separation and Purification Technology, 2001. págs. 275-286. Vol. 25.
  20. **Algieri, C., y otros.** *Permeation properties of a thin silicalite-1 (MFI) membrane.* s.l. : Journal of Membrane Science, 2003. págs. 181-190. Vol. 222.
  21. **Albano, M.P. y Garrido, L.B.** *Influencia del pH en la dispersión de polvos de nitruro de silicio cubiertos con hidróxido de aluminio.* 2000.
  22. IZA Structure Commission. [En línea] <http://www.iza-structure.org/>.
-