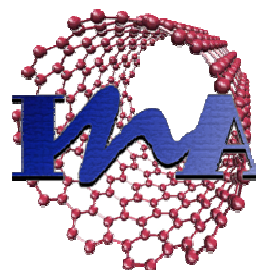


**Instituto de Nanociencia de Aragón**  
**Universidad de Zaragoza**



**Trabajo Fin de Máster**

**Máster Universitario en Iniciación a la Investigación en  
Ingeniería Química y del Medio Ambiente**

**POP de Ingeniería Química y del Medio Ambiente**

**Curso 2009/2010**

# **DESARROLLO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA SU USO EN PEMFCs**

Autora: Adela Eguizábal Alguacil  
Directora: María Pilar Pina Iritia

Septiembre 2010

# DESARROLLO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA SU USO EN PEMFCs

## RESUMEN

El objetivo general de este trabajo fin de máster ha sido el estudio de un nuevo material compuesto y multifuncional resultado de la combinación sinérgica de zeolitas y polímeros para su uso en PEMFCs de alta temperatura.

Se han preparado membranas densas híbridas polímero-zeolita mediante proceso de casting seguido de un tratamiento de dopado con ácido fosfórico. Se eligió como polímero el polibencimidazol debido a que puede trabajar a altas temperaturas ( $> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y mantiene sus excelentes propiedades en entornos reductores y oxidantes; y se utilizaron diferentes tipos de zeolitas funcionalizadas como material inorgánico para dar estabilidad térmica e hidrofiliidad a la membrana.

Inicialmente, se sintetizaron dos tipos zeolitas: ETS-10 y Na-MOR. Se obtuvieron materiales con diferente tamaño de cristal. Las zeolitas fueron caracterizadas mediante XRD, FTIR, TGA, SEM, BET, XPS y se evaluaron las propiedades eléctricas.

Posteriormente, las zeolitas fueron funcionalizadas con diferentes grupos funcionales (amino, sulfónico, epoxy e imidazol) para atribuirles propiedades como, mayor conductividad o mayor afinidad por el polímero, con el fin de mejorar la interfase polímero-zeolita presente en la membrana híbrida. Estos materiales se caracterizaron por FTIR, TGA y XPS y se midió la conductividad en función de la temperatura.

Por último se prepararon membranas puras y membranas híbridas con el fin de estudiar varios parámetros en la conductividad de las membranas con respecto al PBI puro. Las variables fueron:

- Tamaño de cristal
- Funcionalización de las zeolitas
- Carga inorgánica
- Procedimiento de dopado
- Tipo de zeolita

Se evaluó la conductividad de todas las membranas y las más prometedoras se caracterizaron por TGA, SEM y se les midió la permeación al metanol.

---

**ÍNDICE DE LA MEMORIA**

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación.....	1
1.2. Antecedentes y estado actual.....	1
1.2.1. Pilas de combustible.....	1
1.2.2. Membranas poliméricas: problemas y desafíos.....	3
1.2.3. Estrategias para operar a altas temperaturas.....	4
1.3. Membranas híbridas PBI-zeolita.....	4
1.4. Objetivos.....	6
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>7</b>
2.1. Materiales.....	7
2.2. Zeolitas como filler inorgánico.....	7
2.2.1. Síntesis.....	7
2.2.2. Funcionalización de la superficie de la zeolita.....	9
2.3. Preparación de membranas densas híbridas polímero-zeolita.....	11
2.3.1. Preparación de la disolución de PBI al 5% wt.....	11
2.3.2. Preparación de las membranas: proceso de casting.....	12
2.3.3. Dopado con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> de las membranas.....	12
<b>3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>14</b>
3.1. Medición de conductividad en función de la temperatura.....	14
3.2. Permeación de metanol.....	15
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>16</b>
4.1. Zeolitas.....	16
4.1.1. Conductividad iónica.....	16
4.2. Funcionalización de zeolitas.....	17
4.2.1. Análisis FTIR y TGA.....	17
4.2.2. Conductividad iónica.....	19
4.3. Membranas híbridas densas zeolita-PBI.....	20
4.3.1. Estudio del tamaño de cristal.....	20



4.3.2.	Estudio del tipo de funcionalización de la carga inorgánica.....	20
4.3.3.	Estudio del porcentaje de carga inorgánica, del tipo de dopado y de la zeolita.	22
4.3.4.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	25
4.3.5.	Permeación de metanol.....	26
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....</b>	<b>27</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>29</b>



---

**ÍNDICE DE ANEXOS**

<b>I. ZEOLITAS.....</b>	<b>34</b>
I.I. Generalidades sobre las zeolitas .....	34
I.II. Síntesis de zeolitas .....	35
I.III. Mordenita.....	36
I.IV. ETS-10 .....	37
<b>II. PRINCIPIOS BÁSICOS Y POSIBILIDADES DE LA FUNCIONALIZACIÓN .....</b>	<b>39</b>
II.I. Funcionalización con organosilanos .....	40
II.II. Método de grafting.....	42
II.III. Método de Filming.....	42
II.IV. Materiales y productos químicos .....	44
<b>III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>46</b>
III.I. Difracción de rayos X (XRD) .....	46
III.II. Espectrometría de Infrarrojo (FTIR).....	46
III.III. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	46
III.IV. Microscopía electrónica y composición elemental (SEM-EDX).....	46
III.V. Superficie de adsorción de nitrógeno (BET).....	47
III.VI. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	47
<b>IV. EQUIPOS PARA MEDIR CONDUCTIVIDAD .....</b>	<b>48</b>
IV.I. Diseño de la celda .....	48
IV.II. Preparación de la pastilla .....	49
IV.III. Variación de la temperatura y humedad.....	49
IV.IV. Espectroscopía de impedancia compleja.....	50
<b>V. PERMEABILIDAD AL METANOL .....</b>	<b>52</b>
V.I. Diseño de la celda .....	52
V.II. Características técnicas de los equipos .....	53
V.III. Calibración.....	53



---

<b>VI. CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA.....</b>	<b>55</b>
VI.I. El mecanismo de vehículo .....	56
VI.II. Mecanismo de salto.....	57
VI.III. Conductividad protónica de materiales nanoestructurados .....	58
<b>VII. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITA .....</b>	<b>60</b>
VII.I. Rendimientos de las síntesis .....	60
VII.II. Análisis XRD .....	60
VII.III. Análisis FTIR.....	60
VII.IV. Análisis termogravimétrico.....	61
VII.V. Adsorción de nitrógeno.....	62
VII.VI. Análisis SEM y SEM-EDX .....	63
<b>VIII. RESULTADOS DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS .....</b>	<b>65</b>
VIII.I. Análisis FTIR.....	65
VIII.II. Análisis termogravimétrico.....	72
VIII.III. Análisis XPS .....	77



## ABREVIATURAS

- AFC: Pila de combustible alcalina  
APTES: 3-Aminopropiltriethoxisilano  
APTMS: 3-Aminopropiltrimetoxisilano  
CPO: Orientación cristalográfica preferencial  
DMAc: N,N-dimetilacetamida  
DMF: Dimetilformamida.  
DMFC: Pilas de combustible de metanol directo  
DMSO: Dimetilsulfóxido  
FTIR: Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier  
GPTEs 3-Glicidoxipropiltriethoxisilano  
HPMF: Pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico/intercambio de protones de alta temperatura  
HTPEMFC: Pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico/intercambio de protones de alta temperatura  
IGPTEs: Imidazol-1- glicidoxipropiltriethoxisilano  
MCFC: Pila de combustible de carbonatos fundidos  
MEA: Membrane electrode assembly  
Na-MOR: Mordenita sódica  
PAFC: Pila de combustible ácido fosfórico  
PBI: Polibencimidazol  
PEMFC: Pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico/intercambio de protones  
PFSA: Ácido perfluorosulfónico  
PTMS: Feniltrimetoxisilano.  
PVDF: Polifluoruro de vinilideno.  
SEM: Microscopía electrónica de barrido  
SEM-EDX: Microscopía electrónica de barrido de rayos X con energía dispersiva  
SOFC: Pila de combustible de óxido sólido  
SPEEK: Polímeros aromáticos sulfonados  
TGA: Análisis termogravimétrico  
XRD: Difracción de Rayos X  
ZEOCELL: Nanostructured electrolyte membranes based on polymer/ionic liquids/zeolite composites for high temperature PEMFCs



---

# MEMORIA





## 1. Introducción

### 1.1. Motivación

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

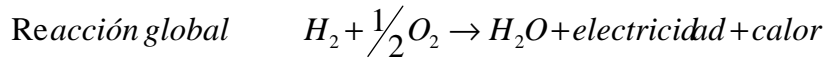
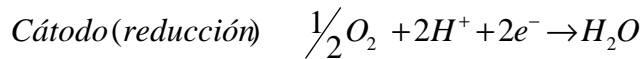
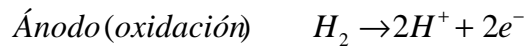
Por ello, las pilas de combustible de intercambio de protones se encuentran en una situación muy favorable para ser introducidas en el mercado en un futuro muy próximo de acuerdo al mapa de carreteras establecido por la Plataforma Europea del Hidrógeno y Pilas de Combustible [1] para cumplir con los objetivos del 2020 de reducción de gases de efecto invernadero en un 20%, aumentar el consumo de energías renovables en un 20% y mejorar la eficiencia energética en un 20% marcados en la Agenda Estratégica Europea en Política Energética [2]. En particular, se prevee para el 2015 la instalación de más de 1 GW de potencia mediante PEMFC, SOFC y MCFC para aplicaciones de generación de potencia y generación combinada de potencia y calor para uso residencial e industrial; con especial énfasis en aplicaciones de PEM para viviendas y edificios mayores (colegios, hospitales...) También se contempla la producción de cerca de 20.000 unidades para el 2012 de este tipo de pilas para aplicaciones portátiles y microsistemas.

### 1.2. Antecedentes y estado actual

#### 1.2.1. Pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos, formados por varias celdas interconectadas, que convierten directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica de tipo continua y calor [3]. En una celda de combustible, formada por una capa de electrolito en contacto con dos electrodos porosos, el combustible gaseoso (generalmente  $H_2$ ) se alimenta continuamente al compartimento anódico y el comburente ( $O_2$  o aire) al compartimento catódico. Las celdas de combustible son un dispositivo de conversión de energía que teóricamente tiene la capacidad de producir energía eléctrica indefinidamente mientras se les suministre combustible y comburente a los electrodos, pero la degradación, corrosión o mal funcionamiento de los componentes limitan la vida práctica de operación. Las reacciones electroquímicas, que varían dependiendo del tipo de pila de combustible considerado, tienen lugar en los electrodos.





Existen una variedad de pilas de combustible dependiendo de la combinación del tipo de combustible y oxidante, si el combustible se procesa fuera o dentro de la pila de combustible, el tipo de electrolito, la temperatura de operación, etc.

No obstante, la clasificación más común de las pilas de combustible se basa en el tipo de electrolito utilizado. En la Tabla 1 se muestra un resumen de las principales diferencias de tecnologías de pilas de combustible.

Tabla 1: Tipos de pilas de combustible

Tipos de pila	Membrana polimérica (HTPEMFC)	Alcalina (AFC)	Ac. Fosfórico (PAFC)	Carbonatos fluidos (MCFC)	Óxidos sólidos (SOFC)
Electrolito	Polímero sólido	Solución acuosa de hidróxido de potasio	Ácido fosfórico líquido inmovilizado	Solución líquida de litio, sodio y potasio	Oxido de Zr sólido con adiciones de Itrio
T operación (°C)	140-230	90-100	175-200	600-900	600-1000
Aplicaciones	Generación estacionaria. Portátiles. Vehículos.	Espacio. Militar.	Generación estacionaria. Portátiles.	Generación estacionaria.	Generación estacionaria.
Ventajas	Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento. Arranque rápido.	Reacción catódica más rápida en electrolito alcalino. Mayor eficiencia	65 % eficiencia en cogeneración. Acepta H <sub>2</sub> impuro.	Alta temperatura: mayor eficiencia, catalizadores más baratos.	Alta temperatura. Electrolito sólido
Inconvenientes	Catalizadores costosos. Sensible a impurezas en H <sub>2</sub> u otro combustible.	Sensible a impurezas	Catalizador de Pt. Baja corriente y potencia. Gran peso y volumen.	Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil.	Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil.

En la Figura 1 se puede observar el tipo de ión de intercambio que tienen los distintos tipos de pila de combustible.

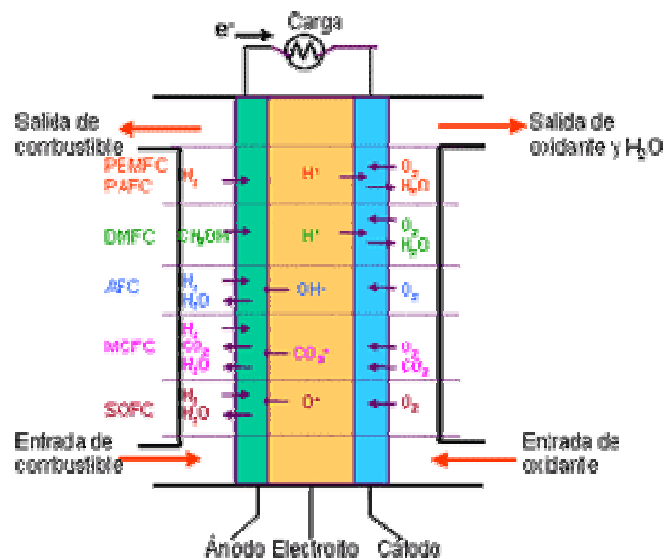
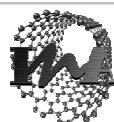
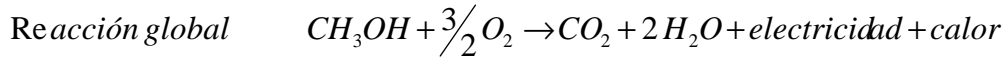
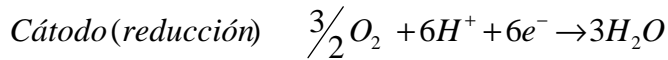
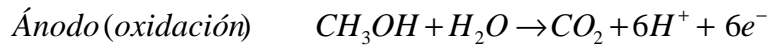


Figura 1: Esquema y funcionamiento de los distintos tipos de pila de combustible

El tipo de pilas que interesa en este trabajo son las pilas de combustible con electrolito de membrana polimérica de intercambio de protones de alta temperatura (HTPEMFC), similares a las pilas de membrana polimérica (PEMFC) sólo con temperatura de operación entre de 120-230 °C. En este tipo de pilas se incluyen las de



metanol directo (DMFC) en las que el combustible utilizado es metanol y las reacciones que tienen lugar en la pila son las siguientes:



En este caso la utilización de metanol conlleva la presencia de  $\text{CO}_2$  en el ánodo, si en su lugar se produce una reacción incompleta aparece  $\text{CO}$ , el cual envenena el catalizador de platino que favorece las reacciones de oxidación y reducción en la pila [4]. Se ha estudiado que a elevadas temperaturas (superiores a los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) el envenenamiento del catalizador por  $\text{CO}$  disminuye, ya que se trata de una reacción exotérmica, además de incrementar las cinéticas de las reacciones.

La monocelda de una PEMFC está formada por tres tipos de componentes: la MEA (Membrane-Electrode-Assembly) donde se produce la unión entre los electrodos y la membrana; dos placas bipolares selladas convenientemente, por donde se abastece a la MEA del combustible y de comburente; y dos colectores de corriente.

La MEA es la parte más importante de la pila y donde se centran la mayor parte de las investigaciones. Consta de una membrana en la parte central que actúa como electrolito y sendas capas catalíticas y difusores de gas a cada lado. La membrana separa las reacciones descritas anteriormente, permitiendo a los protones pasar a través de ella para completar la reacción global. Los electrones producidos en el ánodo fluyen a través de un circuito externo, generando corriente eléctrica, hasta el cátodo.

### 1.2.2. Membranas poliméricas: problemas y desafíos

Las principales barreras a superar para la implantación masiva de PEMFCs en el mercado de generación de electricidad son el alto coste de los materiales necesarios para una operación eficiente, fiable, duradera y competitiva. En concreto, el coste tanto del material como del proceso de fabricación, debe ser inferior al correspondiente a las membranas poliméricas actuales ( $1400\text{ €/m}^2$  [5]). Además, la conductividad iónica debe ser mejorada y no debe disminuir en exceso con la temperatura. Como electrolito polimérico en pilas de combustible de metanol directo se utilizan normalmente membranas basadas en ácido perfluorosulfónico (PFSA) como son las de Nafion® (DuPont), DOW (Dow Chemical) y Flemion (Asahi Glass). Además de su elevado precio, los inconvenientes principales para su uso son la deformación de la membrana debido a la deshidratación y la difusión del metanol a través de la membrana, lo que conlleva a una pérdida de la eficacia farádica de un 20 % en condiciones prácticas de operación de la pila ya que se produce una depolarización del cátodo por el paso de ese metanol. Así pues, las membranas de PFSA disminuyen su conductividad iónica 10 veces al elevar la temperatura de  $60$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  [6]. Debido a que deben permanecer hidratadas para mantener la conductividad iónica, la operación en la pila no puede realizarse a temperaturas por encima del punto de ebullición del agua. De esta forma, algunos autores proponen un aumento de la temperatura de operación pero utilizando vapor presurizado para alcanzar temperaturas de hasta  $120\text{ }^\circ\text{C}$  a expensas de una drástica disminución de la vida útil de la membrana.

Sin embargo, para dar un salto cualitativo en el uso de esta tecnología, es primordial el desarrollo de nuevos materiales capaces de trabajar a temperaturas superiores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  en una PEMFC de alta temperatura [7]. De esta forma, es posible



aumentar notablemente el rendimiento eléctrico del sistema al aumentar la cinética de las reacciones redox (posibilitando la reducción de la carga catalítica) y mejorar la transferencia de materia en la interfase electrodo-electrolito al trabajar en ausencia de agua líquida. Además, se simplifica la gestión del agua en la pila, se evita la necesidad de humidificar los gases y se facilita un aprovechamiento eficiente del calor generado. Otra característica diferenciadora con respecto a las PEMFCs convencionales es la versatilidad de los combustibles permitidos en cuanto a naturaleza y pureza facilitando la integración a vías renovables ya que la desactivación del ánodo por CO se reduce notoriamente con la temperatura de reacción y se mejora la utilización del electrocatalizador.

### 1.2.3. Estrategias para operar a altas temperaturas

Si bien la investigación en membranas de alta temperatura es responsable del 90% de los trabajos publicados en este campo, el estado de desarrollo actual de membranas para operar a alta temperatura, presión atmosférica y bajos niveles de humidificación es poco satisfactorio. Las estrategias utilizadas son muy diversas, destacando las membranas alternativas basadas en polímeros PFSA reforzados [8], en polímeros aromáticos sulfonados (SPEEK), en polímeros ácido-base [9] y en materiales compuestos orgánicos e inorgánicos. En particular, la modificación de polímeros conductores tipo PFSA y SPEEK con cargas inorgánicas del tipo óxidos de silicio, titanio y zirconio, así como zeolitas; todos ellos materiales altamente hidrofílicos y embebidas en matrices poliméricas ha sido ampliamente estudiada [10], [11], [12], [13], [14], [15]. Dichas membranas presentan una mejora en la conductividad iónica y en el mantenimiento de la humedad de la membrana junto con la posibilidad de incrementar la temperatura de operación dando los materiales inorgánicos resistencia térmica a la membrana [16].

### 1.3. Membranas híbridas PBI-zeolita

El empleo de membranas poliméricas ácido-base basadas en Polibenzimidazol (PBI, ver Figura 2) es una de las estrategias más investigadas para cumplir con los requisitos exigidos tal y como se pone de manifiesto en una revisión recientemente publicada [17]. De hecho existen MEAs, comercializadas actualmente por BASF (<http://www.basf-fuelcell.com>), anteriormente era la compañía PEMEAS GmbH, basadas en este polímero (Celtec-1100) dopado con ácido fosfórico para las que el fabricante garantiza una vida media superior a 14000 h a 160°C con H<sub>2</sub> y aire a presión atmosférica cuyo coste es relativamente bajo (150-220 euros/Kg), que presenta una excelente estabilidad en entornos reductores y oxidantes y una temperatura de transición vítrea en torno a los 425-435 °C. Al tratarse de un polímero básico ( $pK_a \approx 6.0$ ) capta ácidos con facilidad, lo que ayuda a su estabilización [18].

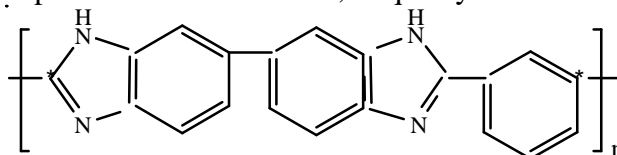


Figura 2: Estructura del PBI

Las aminas secundarias  $-NH-$  de este polímero, tienen más tendencia a ser aceptores de protones, es decir una base de Lewis, de manera que los resultados de conductividad no han sido satisfactorios, pues no hay un movimiento efectivo de los protones. Por esa razón, el PBI se debe dopar con alguna sustancia que actúe como un ácido para compensar este problema. El PBI se ha dopado con grupos ácidos tales como sulfónico y fosfórico. Los mejores resultados se han obtenido al dopar con



ácido fosfórico, ya que éste es un ácido más débil, facilitando así la donación de su protón  $H^+$  para ser aceptado por las aminas secundarias formando grupos  $-NH^+$  que aumenta considerablemente la conductividad protónica en la membrana cuando esta hidratada [19], convirtiéndose en una membrana ácido-básica que es capaz de transportar protones por mecanismos de vehículo y de salto [17].

En todos los trabajos se ha llegado a la conclusión que el PBI necesita un aditivo que se comporte como ácido para poder conducir, y el ácido fosfórico y sus derivados han presentado mejores resultados respecto a conductividad protónica [19]. Se han probado muchas formas para dopar el PBI así como cambios en la estructura del PBI para mejorar su conductividad y prescindir del dopado del ácido fosfórico [17].

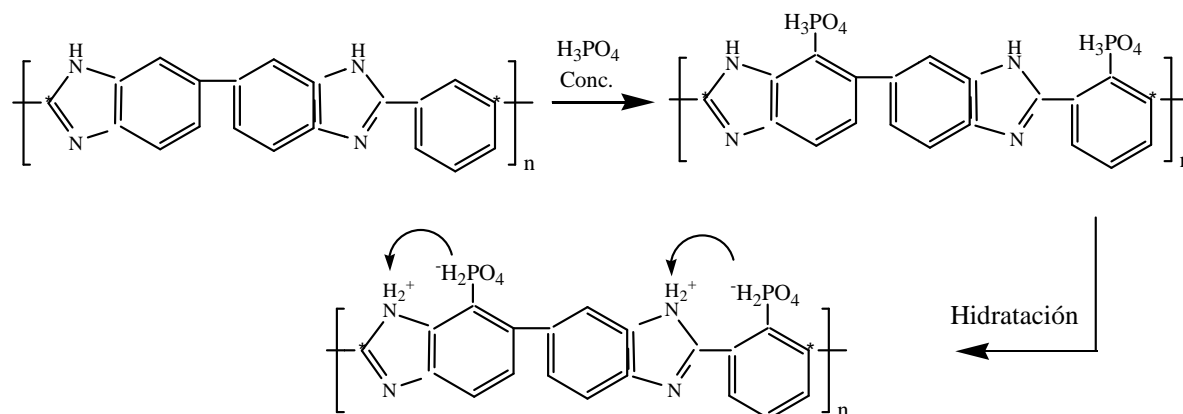


Figura 3: Esquema del PBI dopado

La preparación de membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico suele hacerse mediante un proceso de “casting” del polímero seguido de una posterior inmersión en el ácido [20]. La concentración del baño de ácido fosfórico y el tiempo de inmersión afectan a las propiedades físicas y químicas de la membrana [21]. Así, para una concentración de 11M se alcanza la máxima concentración de ácido en el interior. A partir de ese valor no se produce un incremento de concentración ya que aumenta también la cantidad de agua incorporada. Este hecho provoca un drástico empeoramiento de la resistencia mecánica de la membrana [22] debido al proceso de hinchazón que tiene lugar y que ocasiona la separación de las cadenas de polímero con la consiguiente reducción de las fuerzas intermoleculares [23]. Una seria limitación para este tipo de membranas se debe al hecho de que el ácido fosfórico comienza a autodeshidratarse a  $140^{\circ}C$ , generando oligómeros como el ácido pirofosfórico que tiene una conductividad más baja [24].

En esta línea, los nuevos avances se están centrado en la preparación de membranas de PBI dopado que incorporan sólidos ácidos inorgánicos [25] o líquidos iónicos [26] para mejorar la durabilidad a temperaturas elevadas manteniendo la conductividad elevada.

Presentado el contexto, el proyecto propuesto se basa en el empleo de PBI como polímero conductor de base y en la inclusión de materiales microporosos inorgánicos tipo zeolita convenientemente funcionalizados para favorecer la hidratación de la membrana a alta temperatura y mejorar la estabilidad térmica.

#### 1.4. Objetivos

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto ZEOCELL (<http://ina.unizar.es/zeocell>). Es un proyecto europeo financiado por la 1ª convocatoria de Energía del VII Programa Marco y que está coordinado por el grupo investigador, miembro del Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA).

El trabajo fin de máster tiene como finalidad mejorar las prestaciones actuales de las pilas de combustibles de electrolito polimérico en una de sus vertientes fundamentales, el corazón del sistema electroquímico o MEA. El objetivo general es el estudio de un nuevo material compuesto y multifuncional resultado de la combinación sinérgica de zeolitas y polímeros para su uso en PEMFCs de alta temperatura. Por tanto el objetivo específico es el siguiente:

- Desarrollo de membranas nanoestructuradas compuestas capaces de operar a temperaturas superiores a 100°C con propiedades mejoradas en términos de conductividad, permeabilidad a reactantes y durabilidad con respecto al PBI puro.

Con respecto a esta línea de actuación, se propone una membrana compuesta de polímeros conductores con elevada resistencia térmica del tipo poli-benzimidazol (PBI) y materiales inorgánicos microporosos tipo zeolita de marcado carácter hidrofílico. Los requisitos exigidos son conductividad protónica elevada en el rango de 100-180 °C, elevada estabilidad química, térmica y mecánica en condiciones de operación y baja permeabilidad a reactantes. Para conseguir este objetivo, se propone una metodología de trabajo que cubra los siguientes objetivos operacionales:

- Preparación y caracterización zeolitas coloidales
- Funcionalización de las zeolitas para mejorar la interacción polímero-zeolita
- Preparación y caracterización de membranas de PBI
- Preparación y caracterización de membranas híbridas PBI-zeolita a partir de los sistemas duales anteriores.

Con los resultados experimentales y el conocimiento adquirido es posible llegar a la formulación de una membrana híbrida que cumpla con los requisitos exigidos mencionados anteriormente.



## 2. Metodología experimental

### 2.1. Materiales

Como polímero se ha utilizado PBI suministrado por Fumatech, el cuál presenta las siguientes propiedades:

- Peso molecular promedio: 190 kDa
- Temperatura de descomposición térmica (Td): > 650 °C
- Índice de dispersión: 2.4
- Solubilidad: soluble en disolventes polares apróticos (DMAc, DMSO)
- Viscosidad cinemática:  $2.01 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$

Los principales materiales microporosos estudiados son ETS-10 y Mordenita (Ver Anexo I). Se eligen estos materiales debido a que tienen poro pequeño, por lo que pueden actuar como tamiz molecular e impedir el crossover del metanol en la pila, y son muy hidrofílicos, lo que favorece la hidratación de la membrana durante la operación permitiendo la conducción protónica.

### 2.2. Zeolitas como filler inorgánico

#### 2.2.1. Síntesis

##### 2.2.1.1. Preparación del gel

Se prepararon diferentes geles para obtener tres tipos de zeotipos y zeolitas. Para preparar ETS-10 se utilizaron dos fuentes de titanio diferentes:  $\text{TiCl}_3$  en medio básico y anatasa ( $\text{TiO}_2$ ). Y también se sintetizó ETS-10 con dos tipos de cationes de compensación. Para la mordenita sólo se probó un tipo de síntesis.

##### • Síntesis Na ETS-10 partir de $\text{TiCl}_3$ en medio básico

Para preparar un gel de composición  $5,22 \text{ Na}_2\text{O} / \text{TiO}_2 / 5,88 \text{ SiO}_2 / 123 \text{ H}_2\text{O}$ , se prepara una solución acuosa compuesta de 14,18 g de  $\text{TiCl}_3$  (al 15 % en HCl) (Merck) y 17,26 g de agua destilada, se agregan 1,89 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (al 30 %) bajo agitación continua. Este primer paso muestra un cambio de coloración en la disolución desde el violeta, propio del  $\text{TiCl}_3$ , hacia el rojo debido a la oxidación producida por el peróxido sobre el  $\text{Ti}^{3+}$ . A esta mezcla se añaden 1,58 g de NaF (Aldrich) y 1,01 g de NaOH al 99 % (Merck), nuevamente se produce un cambio de coloración, hacia el naranja, y el gel se vuelve denso. Finalmente se agregan 4,88 g de silicato de sodio (8 w/w %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 27 w/w %  $\text{SiO}_2$ , BDH, de Merck) pasando a ser de color amarillento.

##### • Síntesis K/Na ETS-10 a partir de $\text{TiCl}_3$ en medio básico

Para preparar un gel de composición  $4,7 \text{ Na}_2\text{O} / 1,5 \text{ K}_2\text{O} / \text{TiO}_2 / 5,5 \text{ SiO}_2 / 122 \text{ H}_2\text{O}$  [27], se utiliza como fuente de titanio  $\text{TiCl}_3$  disuelto en HCl al 15 % (Merck), como fuente de sodio NaOH al 99 % (Merck), como fuente de potasio KCl al 99 % (Aldrich); y como fuente de silicio se utiliza una solución de silicato de sodio (8 w/w %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 27 w/w %  $\text{SiO}_2$ , BDH, de Merck).

A una solución acuosa compuesta de 6,5 g de  $\text{TiCl}_3$  y 27,5 g de agua destilada, se agregan 0,85 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (al 30 %) bajo agitación continua. Este primer paso muestra un cambio de coloración en la disolución desde el violeta, propio del  $\text{TiCl}_3$ , hacia el rojo debido a la oxidación producida por el peróxido sobre el  $\text{Ti}^{3+}$ . A esta mezcla se añaden 1,1 g de KCl y 1,3 g de NaOH, nuevamente se produce un cambio de coloración, hacia el naranja, y el gel se vuelve denso. Finalmente se agregan 7,8 g de silicato de sodio pasando a ser de color amarillento. En total se obtienen unos 40 g de gel.



### • Síntesis de K/Na ETS-10 a partir de anatasa

Para preparar un gel de composición  $4,4 \text{ Na}_2\text{O} / 1,4 \text{ K}_2\text{O} / \text{TiO}_2 / 5,5 \text{ SiO}_2 / 125 \text{ H}_2\text{O}$  [28], se usa como fuente de silicio 25,5-28,5 %  $\text{SiO}_2$ , 7,5-8,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$  (Merck), como fuente de titanio, anatasa, 99,9 % (Aldrich), y como sales  $\text{NaCl}$  (Merck),  $\text{KCl}$  (Panreac) y  $\text{KF}$  (Aldrich) Se pesan 23,22 g de agua y luego se agregan 5.06 g de  $\text{NaCl}$  y 1,23 g  $\text{KCl}$ , se agita hasta que se disuelvan. Luego se agregan a la solución anterior 17,69 g de solución de silicato sódico (28,5 %  $\text{SiO}_2$ ; 8,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), poco a poco para que el gel no se vuelva duro, e incrementando la agitación hasta que la solución sea homogénea. Se Deja agitando durante 3 h o hasta que se obtiene una solución transparente. Entonces se agregan 1,57 g de  $\text{KF}$  y se agita hasta que se disuelva, unos 20 min. Por último se agregan 1,22 g de  $\text{TiO}_2$  y se agita por 1 hora más hasta obtener un gel de color blanco.

### • Síntesis de Na-Mordenita

Se prepara un gel cuya composición molar es  $6 \text{ Na}_2\text{O} / 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 30 \text{ SiO}_2 / 780 \text{ H}_2\text{O}$  [29]. Como fuente de silicio se usa *Silica Gel Davisil* (99 %) 100-200 mesh (Aldrich), como fuente de aluminio se usan virutas (99 %) 0,6 mm (Aldrich), y como fuente de sodio  $\text{NaOH}$ , 99 % (Merck). La cantidad requerida de hidróxido de sodio se divide en dos partes para formar dos disoluciones:

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

- *Disolución B*: se adiciona el aluminio (0,33 g  $\text{Al}$ ) muy despacio sobre una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5,0 g agua destilada, 0,7 g  $\text{NaOH}$ ). Esta reacción es muy exotérmica y produce  $\text{H}_2$ . Después se adicionan 16,8 g de agua destilada.

El se forma cuando ambas disoluciones se mezclan y se añaden 0.4 g de semillas de mordenita ácida comercial con una relación  $\text{Si}/\text{Al} = 5,1$  and  $0,1*0,5 \mu\text{m}$  de tamaño de cristal (suministrado por Tosoh Corp.). El gel se agita durante 1 h.

#### 2.2.1.2. Síntesis hidrotermal

El gel se introduce en un autoclave y se somete a las condiciones que se muestran en la Tabla 2, en función del material deseado.

Tabla 2: Condiciones de la síntesis hidrotermal

Zeotipo/Zeolita	Fuente de Ti	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Na ETS-10	$\text{TiCl}_3$	230	72
K/Na ETS-10	$\text{TiCl}_3$	230	36
K/Na ETS-10	anatasa	230	24
Na-MOR	-	150	24

#### 2.2.1.3. Filtrado, lavado y secado

Se enfría y abre el autoclave, se elimina el licor madre sobrenadante, y se recoge el contenido sólido. El sólido se lava con agua por centrifugación en ciclos de 20 min a 10000 rpm. Después de cada ciclo el agua se elimina del vial de centrifugación por decantación volviendo a poner agua limpia antes de comenzar el nuevo ciclo. Este proceso se repite hasta que el agua decantada tiene un pH entre 9 y 10. El sólido se seca a  $100^\circ\text{C}$  en una placa calefactora y se retira con ayuda de una espátula. El sólido seco se muele en un mortero de ágata y se guarda en un vial de vidrio para ser caracterizado.





### 2.2.2. Funcionalización de la superficie de la zeolita

La funcionalización de superficies de cristales microporosos y mesoporosos consiste en la adhesión de los grupos orgánicos por medio de interacciones físicas o vínculos químicos. Esos grupos orgánicos capacitarán de funciones específicas, tales como hidrofílicidad o hidrofobicidad, mejora de reacciones químicas, funciones biológicas o la capacidad de adsorción selectiva, entre otros[30].

El objetivo de la funcionalización de los cristales de zeolita para esta aplicación, es mejorar la interacción polímero-zeolita. El grupo funcional introducido jugará el papel de enlace entre el polímero y la zeolita y finalmente de medio de transporte de los protones de la membrana híbrida, así como la disminución del cross over del metanol.

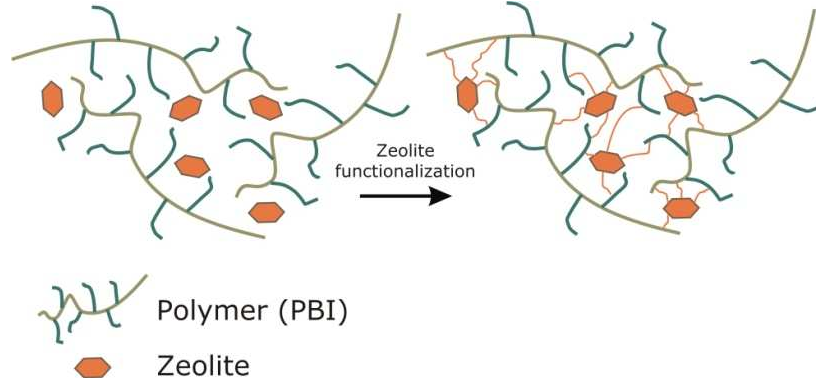


Figura 4: Esquema de la membrana con la zeolita y la zeolita funcionalizada

Las zeolitas estudiadas se funcionalizaron a través de dos métodos, grafting y filming. En la Figura 5 se puede ver que la principal diferencia entre un método y otro es el grado de funcionalización. Con el método de filming es posible crear una película orgánica sobre el soporte a funcionalizar y con el método de grafting los grupos funcionales quedan aislados en la superficie del soporte pudiendo acceder a él. Los procedimientos de grafting y filming se describen brevemente en los siguientes puntos. En el anexo II se muestra una amplia información sobre los procedimientos de funcionalización de acuerdo al grupo funcional y los principios de la misma, así como los materiales necesarios.

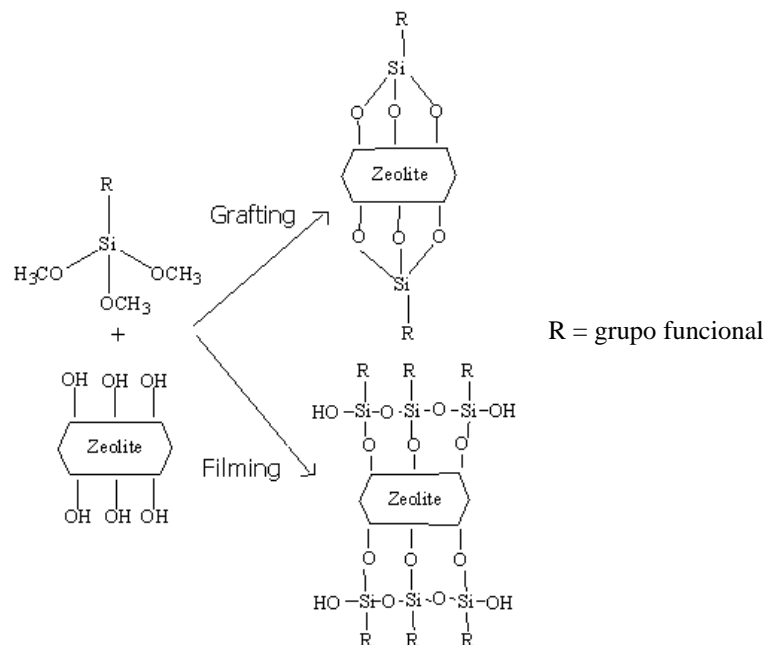
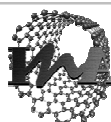


Figura 5: Esquema de la funcionalización de zeolitas por el método de grafting y filming



La naturaleza de los grupos funcionales con los que se funcionalizó, por ambos métodos, la superficie de las zeolitas es la siguiente:

- Grupos amino (-NH<sub>2</sub>)
- Grupos sulfónico (-SO<sub>3</sub>H, -p-SO<sub>3</sub>H)
- Grupo epoxy (-epoxy)
- Grupos imidazol (-IPTES, -IGPTES)

Cada grupo funcional aporta alguna mejora en la membrana híbrida con respecto a las membranas híbridas con zeolita sin funcionalizar. Las zeolitas con grupos amino en la superficie pueden mejorar la homogeneidad de la membrana híbrida por la formación de puentes de hidrógeno con los grupos amino del PBI. Los grupos sulfónicos y epoxy reaccionan con facilidad con las aminas presentes en el PBI, por lo que mejoraran la homogeneidad de la membrana híbrida. Además la inclusión de un anillo aromático entre la zeolita y el grupo sulfónico mejorará la conductividad del material. Los grupos imidazoles son buenos conductores próticos ya que son capaces de donar y captar protones, por lo que ayudará a dar más prestaciones a la membrana en el sentido de la conductividad protónica.

### 2.2.2.1. Protocolo del método de grafting

- **Pretratamiento de la muestra**

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

- **Suspensión coloidal con disolvente anhidro**

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

- **Reacción a reflujo del organosilano**

Se coloca la columna de reflujo en el cuello central del balón de tres bocas (ver Figura 6), y un termopar en una boca secundaria para controlar la temperatura. El cuello libre se utiliza para introducir la cantidad necesaria de organosilano y para mantener el flujo de argón. Se calienta todo el sistema hasta la temperatura de reflujo del disolvente y se vierte la cantidad necesaria de organosilano manteniendo la agitación y la atmósfera inerte. En el anexo II se pueden ver las proporciones necesarias del organosilano y disolventes en función del grupo funcional.

- **Lavado y recuperación del producto**

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



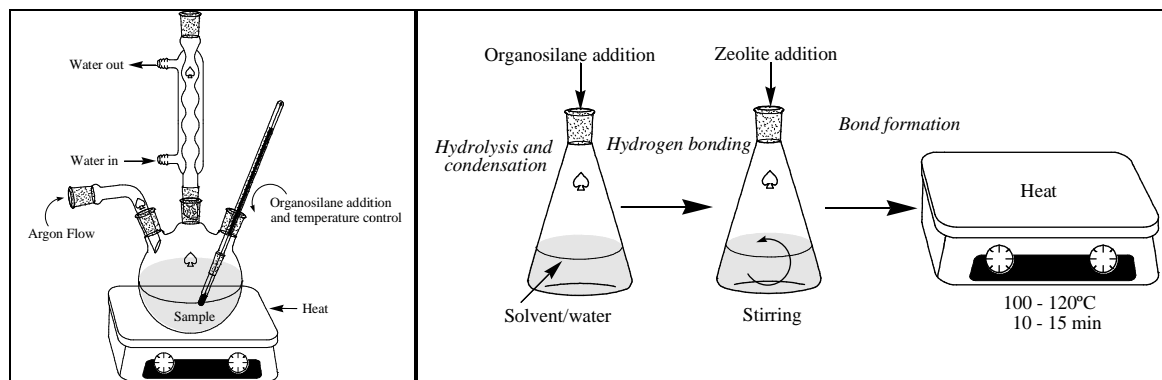


Figura 6: Sistema experimental del método de grafting

Figura 7: Sistema experimental del método de filming

### 2.2.2.2. Protocolo del método de filming

- **Pretratamiento de la muestra**

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

- **Hidrólisis del organosilano**

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

- **Organosilación por el método de filming**

La muestra seca se añade a la solución manteniendo la proporción de organosilano/zeolita siguiente: 1 g zeolita por 20 mL de solución organosilano y mantenido bajo sonicación durante 30 min. Posteriormente, la suspensión coloidal se agita durante 24 h a temperatura ambiente o temperatura de reflujo de disolvente (ver Figura 7).

- **Lavado y curación de la muestra**

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

## 2.3. Preparación de membranas densas híbridas polímero-zeolita

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

El PBI en polvo (Figura 8) presenta un aspecto granulado difícil de disolver con simple agitación y temperatura. Por ello el polímero en polvo se disuelve en un autoclave a presión autógena, a 240 °C durante 24 h. En un autoclave se mezcla:

- 0,5 g de PBI en polvo
- 0,01 g de LiCl
- 9,3 g de N-N Dimetilacetamida

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

Se obtiene una disolución viscosa al 5 % wt en peso de PBI (Figura 9), la cuál es filtrada para eliminar los sólidos insolubles que son el 8-10 % del polímero en polvo.



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

La preparación de membranas híbridas polímero-zeolita se ha llevado mediante un proceso de casting. El proceso consta de diferentes etapas:

En primer lugar se secan las zeolitas o zeolitas funcionalizadas en una estufa a 120 °C durante al menos 24 h a vacío, porque debido a su gran carácter hidrofílico presentan agua adsorbida en su estructura.

Una vez secas las zeolitas, se mezclan con la disolución de PBI (5%) en DMAc y con el estabilizante (LiCl) en las proporciones deseadas.

La suspensión obtenida se introduce en el ultrasonidos durante 1 h para obtener una mezcla homogénea y se mantiene en agitación hasta el proceso de casting, al menos 24 h.

Posteriormente esta mezcla se deposita sobre una placa de vidrio (Figura 10) de 14 o 6 cm de diámetro, precalentada a 60 °C en una estufa sin convección y se somete a una rampa de calentamiento a 10°C/h hasta 90°C, temperatura que se mantiene durante 12 h para la coagulación de la membrana por evaporación del disolvente.

Una vez secas, se despegan las membranas de la placa de vidrio adicionándoles un poco de agua destilada con la ayuda de una espátula.

Se elimina el estabilizante (LiCl) mediante lavado de las membranas en agua destilada hirviendo durante dos horas, con renovación de agua.



Figura 8: PBI en polvo



Figura 9: Disolución de PBI al 5 % wt

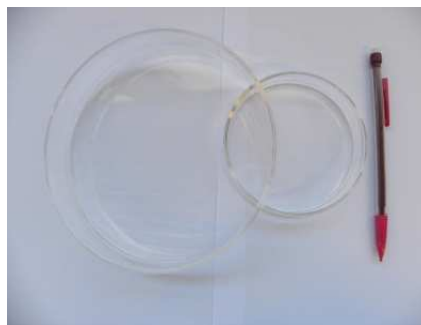


Figura 10: Placas de vidrio donde se realiza el casting



Figura 11: Fotografía de una membrana de PBI de 14 cm

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

Las membranas se secan a vacío y 80 °C para eliminar el agua y posibles restos de solvente.

Las membranas se pesan para calcular el porcentaje de dopado (expresado como porcentaje de aumento de masa con respecto a la masa inicial).

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

Eliminación del exceso sobre ambas caras con papel secante y pesado de la membrana (cuantificación del agua y fosfórico captados).

Se evacuan de nuevo las membranas a vacío y 80 °C para eliminar agua y se vuelven a pesar (cuantificación del fosfórico captado).

La ganancia de fosfórico se calcula como la diferencia de peso entre la membrana dopada (después de sumergir la membrana en ácido fosfórico y secarla a vacío) y sin dopar (después de eliminar el LiCl y secar la membrana a vacío), como se observa en la Ecuación 1.



**Ecuación 1: Ganancia de ácido fosfórico**

$$\text{Ganancia de H}_3\text{PO}_4 = \frac{m_{\text{dopada}} - m_0}{m_0} \cdot 100$$

donde:

$m_{\text{dopada}}$  es la masa de la membrana dopada

$m_0$  es la masa de la membrana sin dopar

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

Se prepararon diversas membranas híbridas densas, que se pueden ver en la Tabla 3, con el objetivo de estudiar varios parámetros:

- Tamaño de cristal
- Tipo de funcionalización de la zeolita (-NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -ph-SO<sub>3</sub>H, -IGPTES)

**Tabla 3: Membranas preparadas**

Muestra	Tamaño de cristal (µm)	Zeolita	Funcionalización (G: grafting; F: filming)	Carga (% wt)	Dopado
G_PBI_20_ETS-10	3	Na/K ETS-10	-	20	Normal
PBI_20_ETS-10	0,5	Na/K ETS-10	-	20	Normal
PBI_20_ETS-10-NH <sub>2</sub>	0,5	Na/K ETS-10	-NH <sub>2</sub> (G)	20	Normal
PBI_20_ETS-10-IGPTES	0,5	Na/K ETS-10	-IGPTES (G)	20	Normal
PBI_20_ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	0,5	Na/K ETS-10	-ph-SO <sub>3</sub> H (G)	20	Normal
PBI_20_ETS-10-SO <sub>3</sub> H	0,5	Na/K ETS-10	-SO <sub>3</sub> H (G)	20	Normal

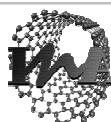
Una vez seleccionado el mejor tamaño de cristal y la mejor funcionalización en cuanto a homogeneidad de la membrana y conductividad protónica, se procedió a preparar nuevas membranas en las que se estudiaron estas variables:

- Zeolita (Na/K ETS-10, Na-MOR)
- Carga (3, 10, 20 % wt de zeolita con respecto al PBI)
- Variaciones en el tipo de dopado

En la Tabla 4 se presentan las membranas preparadas.

**Tabla 4: Membranas preparadas (2)**

Muestra	Tamaño de cristal (µm)	Zeolita	Funcionalización (G: grafting; F: filming)	Carga (% wt)	Dopado
PBI_10_ETS-10-SO <sub>3</sub> H_N	0,5	Na/K ETS-10	-SO <sub>3</sub> H (G)	10	Normal
PBI_3_ETS-10-SO <sub>3</sub> H_N	0,5	Na/K ETS-10	-SO <sub>3</sub> H (G)	3	Normal
PBI_20_ETS-10-SO <sub>3</sub> H_A	0,5	Na/K ETS-10	-SO <sub>3</sub> H (G)	20	Agitando y calentando
PBI_10_ETS-10-SO <sub>3</sub> H_A	0,5	Na/K ETS-10	-SO <sub>3</sub> H (G)	10	Agitando y calentando
PBI_3_ETS-10-SO <sub>3</sub> H_A	0,5	Na/K ETS-10	-SO <sub>3</sub> H (G)	3	Agitando y calentando
PBI_20_ETS-10-SO <sub>3</sub> H_S	0,5	Na/K ETS-10	-SO <sub>3</sub> H (G)	20	Sonicando
PBI_10_ETS-10-SO <sub>3</sub> H_S	0,5	Na/K ETS-10	-SO <sub>3</sub> H (G)	10	Sonicando
PBI_3_ETS-10-SO <sub>3</sub> H_S	0,5	Na/K ETS-10	-SO <sub>3</sub> H (G)	3	Sonicando
PBI_20_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H_N	0,9	Na-MOR	-SO <sub>3</sub> H (F)	20	Normal
PBI_10_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H_N	0,9	Na-MOR	-SO <sub>3</sub> H (F)	10	Normal
PBI_3_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H_N	0,9	Na-MOR	-SO <sub>3</sub> H (F)	3	Normal
PBI_20_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H_A	0,9	Na-MOR	-SO <sub>3</sub> H (F)	20	Agitando y calentando
PBI_10_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H_A	0,9	Na-MOR	-SO <sub>3</sub> H (F)	10	Agitando y calentando
PBI_3_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H_A	0,9	Na-MOR	-SO <sub>3</sub> H (F)	3	Agitando y calentando
PBI_20_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H_S	0,9	Na-MOR	-SO <sub>3</sub> H (F)	20	Sonicando
PBI_10_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H_S	0,9	Na-MOR	-SO <sub>3</sub> H (F)	10	Sonicando
PBI_3_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H_S	0,9	Na-MOR	-SO <sub>3</sub> H (F)	3	Sonicando
PBI_N	-	-	-	-	Normal
PBI_A	-	-	-	-	Agitando y calentando
PBI_S	-	-	-	-	Sonicando



### 3. Técnicas de caracterización

Las principales técnicas de caracterización que se han utilizado en este trabajo son la medición de la conductividad y la permeabilidad a vapores de metanol de las membranas, que son las técnicas que se van a explicar en la memoria. También se utilizaron otras técnicas como XRD, para comprobar la estructura de los materiales sintetizados; FTIR, para confirmar la funcionalización de las zeolitas; TGA, para cuantificación; SEM, para observar la morfología de los cristales sintetizados y el aspecto de las membranas híbridas; BET, para conocer el área interna de los materiales; y XPS, para cuantificación. En el anexo III se describen estas técnicas.

#### 3.1. Medición de conductividad en función de la temperatura

El concepto de conductividad protónica o transporte de protones (como  $H^+$ ) es el más importante al estudiar la preparación de una membrana que pueda ser utilizada como electrolito en una pila de combustible, y por consecuencia el criterio más significativo en este trabajo. Bajo este concepto y el entender los mecanismos de conducción protónica de los distintos materiales que la poseen se van decidir los materiales a utilizar para preparar las membranas y también se escogerán los post-tratamientos y aditivos necesarios para mejorar la conductividad protónicas de las membranas (ver Anexo VI).

Con el fin de realizar medidas de conductividad de las zeolitas estudiadas y de las membranas preparadas, existe una celda diseñada en estudios anteriores de conductividad [31], que es un diseño basado en el modelo indicado por *M.J. Summer y cols.*[32], y *Y.S Kim y cols.* [33] introduciendo alguna modificación para optimizar el rendimiento. En el anexo IV, se describe ampliamente el diseño celda.

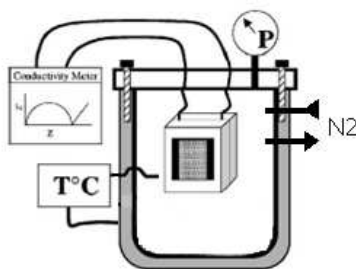


Figura 12: Esquema de la celda de conductividad

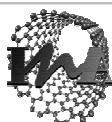
Las medidas de conductividad iónica se llevaron a cabo mediante un equipo *Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer* en un rango de frecuencias de 40 a 100 Hz. Se midió la conductividad a distintas temperaturas, obteniéndose el valor de la resistencia en ohm representando la parte real de la impedancia  $Z$  frente a la imaginaria, según el diagrama de Nyquist para obtener la resistencia  $R$ . Una vez obtenida la resistencia  $R$ , la conductividad se calculó a partir de la Ecuación 2.

Ecuación 2: Conductividad

$$\sigma = \frac{z}{R \cdot S}$$

donde  $\sigma$  es la conductividad (S/cm),  $R$  resistencia (ohm),  $z$  es el espesor de la muestra (cm) y  $S$  la superficie de contacto con el electrodo ( $cm^2$ ), que para el diseño existente es de  $0,618 cm^2$ .

La instalación experimental permite la evaluación de la conductividad en condiciones secas y saturadas (bajo presión autógena). Y también permite estimar la conductividad con un flujo de gas inerte con una fracción molar de agua deseada. Este valor suele ser un 5% de agua, ya que es la fracción molar de agua que permite simular las condiciones de humedad de una pila de combustible.



### 3.2. Permeación de metanol

Como la membrana electrolítica actúa como separación física en la pila de combustible, la permeación de los gases alimentados a través del polímero es importante. Por tanto, una de las características requeridas en las membranas de las pilas de combustible de metanol directo es una baja permeación al metanol para garantizar el buen funcionamiento del sistema. El sistema experimental utilizado se muestra en Figura 13.

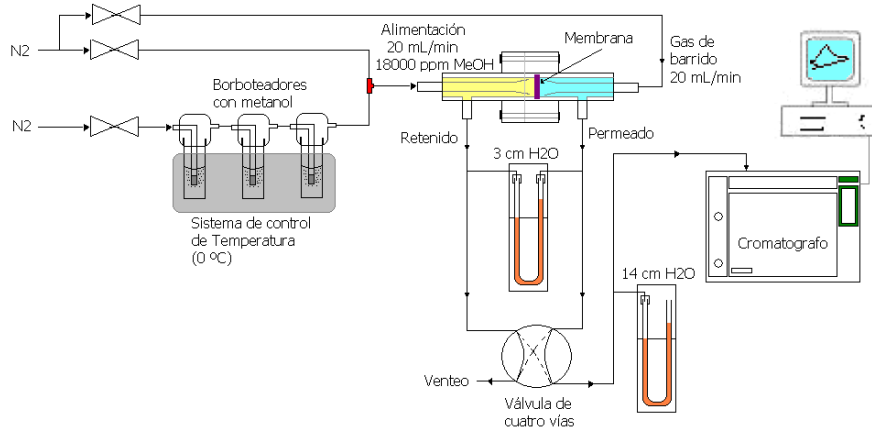


Figura 13: Esquema de la planta de permeación de vapores de metanol

La planta consta de una celda de permeación donde se coloca la membrana que va a ser ensayada. A la celda se alimenta una corriente de nitrógeno saturada en metanol a 0 °C. De este modo se consigue, según la ecuación de Antoine, una presión parcial de 0,04030 bar de metanol por la corriente principal. Esta corriente se diluye con nitrógeno seco para conseguir una concentración en la alimentación de 18000 ppm de metanol. En el otro extremo de la celda se alimenta nitrógeno como gas de barrido. Se mide y se mantiene la presión entre el permeado y el retenido. Ambas corrientes van a una válvula de cuatro vías, que permite analizar en el cromatógrafo, o el retenido, o el permeado, para cuadrar los balances de materia. La ecuación que permite calcular la permeación de metanol es la Ecuación 3.

#### Ecuación 3: Permeación

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

donde:

S es la sección en  $\text{m}^2$

$Q_{\text{MeOH(Permeado)}}$  es el caudal de metanol en el permeado en mol/s que se calcula según la ecuación de los gases ideales (Ecuación 4).

#### Ecuación 4: Caudal de permeado

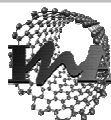
$$Q_{\text{MeOH(Permeado)}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = \frac{Q_{\text{MeOH(Permeado)}} \left[ \frac{\text{L}}{\text{s}} \right] \cdot P_{\text{permeado}} [\text{atm}]}{R \left[ \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot T [\text{K}]}$$

$\Delta P_m$  es la presión media logarítmica en Pa, como se puede ver en la Ecuación 5.

#### Ecuación 5: Presión media logarítmica

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

El sistema dispone de unas mantas térmicas para obtener diferentes valores de permeación en función de la temperatura de operación. En el anexo V se describe el calibrado de la planta de permeación y los equipos la misma.



## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Zeolitas

En este trabajo la principal técnica de caracterización es la conductividad. Este resultado es el que nos permite conocer que material inorgánico es más adecuado introducir en la matriz polimérica para que esta inclusión no provoque una pérdida de conductividad en la membrana híbrida. Por tanto, en esta memoria sólo se van a mostrar los resultados de conductividad. Los análisis XRD, FTIR, TGA, SEM-EDX y BET de las zeolitas estudiadas se muestran en el anexo VII.

#### 4.1.1. Conductividad iónica

Existen dos posibles mecanismos de conducción de protones en zeolitas: el tipo vehículo y el mecanismo de Grotthuss (Ver anexo VI). En el primero, el protón es transferido por un vehículo o transportista, principalmente por moléculas de agua, en forma de cationes hidronio. En el segundo, los cationes permanecen fijos y el protón es transferido a través de un salto con una recomposición estructural. Ambos mecanismos son promovidos por la presencia de agua fisisorbida. Las zeolitas hidrofílicas presentan una mayor cantidad de cationes de compensación, y el grado de solvatación es superior. Este hecho conduce a una mayor concentración de sitios aceptores ( $\delta^-$ ) para facilitar la movilidad de protones. En presencia de moléculas de agua, las interacciones moleculares se favorecen por medio de enlaces de hidrógeno o enlaces electrostáticos entre los aceptores de protones ( $\delta^-$ ) generados en la columna vertebral aniónica de la zeolita, es decir, en los oxígenos libres y los donantes de protones ( $\delta^+$ ) generados como consecuencia de la solvatación de intercambio catiónico. Por otra parte, las moléculas de agua son capaces de actuar como donantes y aceptores de protones actuando como moléculas ácido-base de Lewis [34], [35]. Por lo que la mejora de la conductividad en condiciones saturadas en comparación con atmósfera seca, puede ser fácilmente comprendida.

En la Figura 14, los cristales de K/Na ETS-10 resultaron tener mayor conductividad iónica que los de Na-ETS-10. Con la caracterización que se muestra en el anexo VII es de esperar mayor conductividad para la forma de ETS -10 mixta de sodio y potasio, ya que tiene mayor cantidad de agua adsorbida que es la que lleva a cabo el mecanismo de vehículo durante la conductividad. Los análisis de BET muestran que la forma mixta tiene mayor área porosa, de tal forma que se facilita el paso de los protones. Además, la forma mixta tiene también una menor relación de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , por lo tanto, hay más oxígenos cargados negativamente debido al titanio, que promueven el mecanismo de salto durante la conductividad protónica [36].

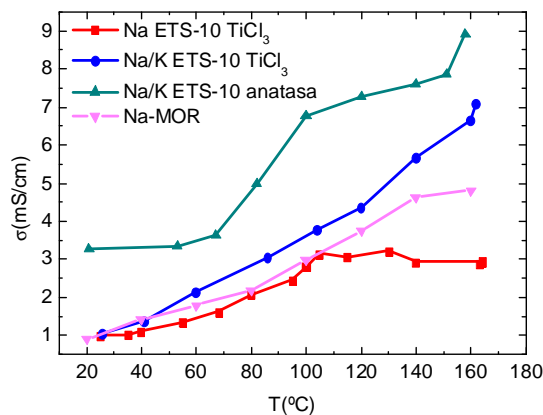
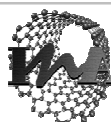


Figura 14: Conductividad de los cristales sintetizados en función de la temperatura en condiciones de saturación





## 4.2. Funcionalización de zeolitas

Se realiza una caracterización básica (FTIR, TGA, XPS, Conductividad iónica) para evaluar la funcionalización de la superficie de K/Na ETS-10 y los cristales de Na-MOR con grupos orgánicos por ambos métodos.

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

### 4.2.1. Análisis FTIR y TGA

La Tabla 5 recoge los resultados cualitativos de la funcionalización en la muestras de ETS-10, según los análisis de FTIR. Se puede observar que todas las funcionalizaciones llevada a cabo sobre la ETS-10 tuvieron éxito.

**Tabla 5: Resumen de los experimentos de funcionalización con la Na/K ETS-10**

ETS-10 (G:grafting; F:filming)									
-NH <sub>2</sub>			-SO <sub>3</sub> H		-p-SO <sub>3</sub> H		-epoxy	-Imidazol	
G <sub>APTMS</sub>	F <sub>APTMS</sub>	G <sub>APTMS</sub>	G	F	G	F	G	G <sub>IPTES</sub>	F <sub>IPTES</sub>
✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Por otro lado, la naturaleza hidrofílica de zeolita Na-MOR impone restricciones adicionales para modificar la superficie externa en comparación con las muestras de ETS-10. La Tabla 6 resume los resultados cualitativos de la funcionalización efectuados en las muestras de Na-MOR.

**Tabla 6: Resumen de los resultados de funcionalización de los cristales de Na-MOR**

Na-MOR (G:grafting; F:filming)									
-NH <sub>2</sub>		-SO <sub>3</sub> H		-p-SO <sub>3</sub> H		-epoxy	-Imidazol		
G	F	G	F	G	F	G	G	F	
✓	✗	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✗	

La Tabla 7 resume los resultados termogravimétrico, expresados en valores normalizados ( $W_t \cdot 100 / W_{t=0}$ ) hasta 200 °C ( $-\Delta W_{TGA,200^\circ C}$ ) y 600 °C ( $-\Delta W_{TGA,600^\circ C}$ ), respectivamente, para todas las muestras estudiadas. La primera pérdida de peso podría estar asociada a los orgánicos débilmente enlazados y desorción de agua de la zeolita y los valores para  $-\Delta W_{TGA,600^\circ C}$  incluyen la eliminación del organosilano por descomposición térmica. La presencia de al menos dos efectos que ocurren a temperaturas superiores a 250 °C han sido a menudo identificados en las muestras preparadas por el método de filming. Este comportamiento podría atribuirse a la desorción/descomposición de las capas externas que se producen a temperaturas más bajas ( $T_{organosilano-1}$ ) en comparación con las necesarias para la descomposición de la capa de organosilano directamente vinculadas a la superficie microporosa ( $T_{organosilano-2}$ ). Para la ETS-10, aunque las diferencias sustanciales entre las muestras modificadas y no modificadas, por ambos métodos de organosilación (grafting y filming), el efecto de la humedad depende claramente del grupo funcional. Para los cristales de ETS-10, la presencia de 5070 Pa de presión parcial de H<sub>2</sub>O reduce ligeramente la pérdidas parciales (del 10,8 % al 7,9 %) y totales (del 12 % al 8,2 %) de peso debido a sus propiedades hidrofílicas. Vale la pena mencionar que la presencia de grupos sulfónicos y fenil sulfónico sobre la superficie externa permiten casi mantener o incluso mejorar las propiedades de adsorción de agua de los cristales (es decir, ETS-10) como consecuencia de enlaces de hidrógeno.

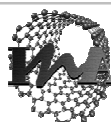


Tabla 7: Resumen de los análisis de TGA para las muestras de ETS-10 funcionalizadas

Muestra (G:grafting; F:filming)	$-\Delta W_{TGA, 200^{\circ}C}$ (%)	$-\Delta W_{TGA, 600^{\circ}C}$ (%)	$T_{organosilano-1}$ (°C)	$T_{organosilano-2}$ (°C)
<b>ETS-10 (referencia)</b>	10,8	12		
<b>ETS-10 5% H<sub>2</sub>Ov (referencia)</b>	7,9	8,2		
<b>-NH<sub>2</sub></b>	aptms_G	7,5	10,6	349
	aptms_G 5% H <sub>2</sub> Ov	8,5	11,6	377
	aptms_F	8,4	11,5	355
	aptms_G	8,2	9,4	
<b>-SO<sub>3</sub>H</b>	G	9,1	11	
	F	10,6	15	349
<b>-ph-SO<sub>3</sub>H</b>	G	8,4	19,7	403
	G 5% H <sub>2</sub> Ov	20,0	31,5	270
	F	7,5	15,7	320
	F 5% H <sub>2</sub> Ov	8,2	17,6	370
<b>-epoxy</b>	G	8,8	14,4	350
	G 5% H <sub>2</sub> Ov	9,3	14,5	350
<b>-imidazol</b>	IGPTES_G	56,9	68,6	307
	IGPTES_G 5% H <sub>2</sub> Ov	65,3	75,5	329
	IPTES_F	17,5	38,6	311/388
	IPTES_F 5% H <sub>2</sub> Ov	19,7	39,7	315/391

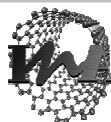
La Tabla 8 resume los resultados termogravimétricos, expresados del mismo modo que en la Tabla 7, para las muestras estudiadas de Na-MOR. La primera pérdida de peso podría estar asociada a los disolventes y a la desorción de agua de la zeolita y la pérdida de masa total se puede deber a la descomposición térmica del organosilano. Para la Na-MOR, la presencia de 5070 Pa de presión parcial de H<sub>2</sub>O reduce drásticamente las pérdidas de peso parciales (del 9,6 % al 1,3 %) y totales (de 11,1 % a 1,4 %) debido a sus propiedades hidrofílicas.

A diferencia de los análisis de la ETS-10, no existen diferencias significativas entre los métodos de filming y de grafting en las muestras de Na-MOR. La presencia de un sólo pico (denominado  $T_{organosilano-2}$ ) a temperaturas superiores a 250 °C se ha identificado en la mayoría de los casos, incluso para aquellos preparados por el método de filming. Este comportamiento se puede atribuir al carácter hidrofílico de la mordenita que obstaculiza las posibilidades de funcionalización.

Tabla 8: Resumen de los análisis de TGA para la NaMOR funcionalizada

Muestra (G:grafting; F:filming)	$-\Delta W_{TGA, 200^{\circ}C}$ (%)	$-\Delta W_{TGA, 600^{\circ}C}$ (%)	$T_{organosilano-1}$ (°C)	$T_{organosilano-2}$ (°C)
<b>Na-MOR (referencia)</b>	9,6	11,1	224	
<b>Na-MOR 5% H<sub>2</sub>Ov (referencia)</b>	1,3	1,4		
<b>-NH<sub>2</sub></b>	G	8,4	10,8	376
	G 5% H <sub>2</sub> Ov	8,1	10,4	377
	F	8,8	9,9	-
<b>-SO<sub>3</sub>H</b>	G	8,3	10,5	
<b>-ph-SO<sub>3</sub>H</b>	G	8,2	19,6	86/190
	G 5% H <sub>2</sub> Ov	7,6	19,4	57/103/199
	F	8,8	18,0	90/187
	F 5% H <sub>2</sub> Ov	8,0	19,8	71/117/198
<b>-epoxy</b>	G	6,7	20,9	376
	G 5% H <sub>2</sub> Ov	6,7	20,2	376
<b>-imidazol</b>	IPTES_G	8,4	10,3	78
	IPTES_G 5% H <sub>2</sub> Ov	8,2	9,5	76

Por tanto, los protocolos específicos de grafting y de filming de funcionalización se han establecido para la ETS-10 y la Na-MOR con el fin de garantizar un nivel de



cubrimiento adecuado de la superficie en primer lugar, estimado por análisis FTIR, y comprobado por los análisis de TGA.

#### 4.2.2. Conductividad iónica

Las mediciones de la conductividad protónica se llevaron a cabo para evaluar los efectos potenciales de las funcionalizaciones orgánicas sobre la ETS-10.

Como era de esperar, las funcionalizaciones con grupos sulfónicos e imidazol alcanzaron los valores de conductividad más altos en seco y en condiciones de saturación. El imidazol posee carácter anfótero por lo que es capaz de aceptar protones (grupo NR) [37], y de donarlos (grupo NH) [37]. Por el contrario, los grupos sulfónicos sólo son donadores de protones, por lo que es necesaria una base de Lewis para asegurar la red de transferencia de protones [38]. Este comportamiento explica la tendencia observada en condiciones secas ya que las muestras funcionalizadas con grupos imidazol no requieren necesariamente las moléculas de agua para la conducción [39].

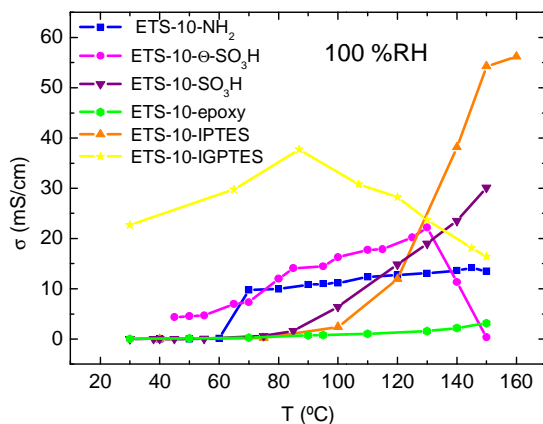


Figura 15: Conductividad protónica de las muestras de ETS-10 funcionalizadas en condiciones saturadas

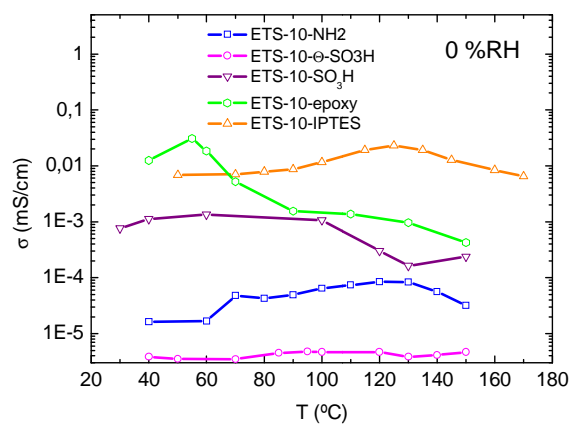


Figura 16: Conductividad protónica de las muestras de ETS-10 funcionalizadas en condiciones secas

Las muestras con imidazol dan el mejor rendimiento en conductividad, aunque los experimentos de histéresis revelan asuntos de inestabilidad y de descomposición (Figura 17) con el tiempo de funcionamiento, debido a la descomposición del organosilano. Estas observaciones están de acuerdo con los análisis de TGA, mostrados en el anexo VIII.

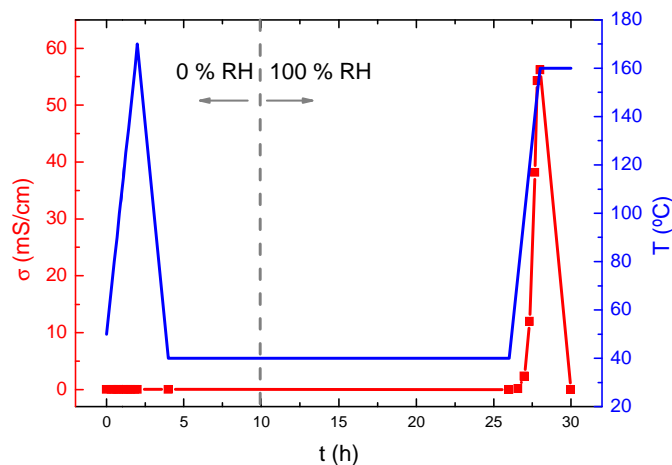
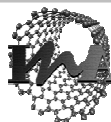


Figura 17: Experimentos de histéresis en ETS-10-IPTES

Las muestras funcionalizadas con grupos fenil sulfónicos proporcionan valores de conductividad más altos que las muestras funcionalizadas con grupos sulfónicos. El mismo comportamiento fue reportado por JC McKeen y cols. [40] y se atribuye a la



densidad de electrones  $\pi$  del anillo aromático que son capaces de interactuar con los grupos sulfónicos.

Como conclusión, entre los grupos funcionales probados, los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  y  $-\text{ph-SO}_3\text{H}$  son los más adecuados para garantizar un rendimiento de conducción estable para las zeolitas y materiales relacionados.

### 4.3. Membranas híbridas densas zeolita-PBI

A partir de las membranas híbridas densas preparadas se estudió la influencia de varios parámetros principalmente a través de la conductividad protónica y de imágenes SEM.

#### 4.3.1. Estudio del tamaño de cristal

En la Figura 18 se puede apreciar la diferencia que existe en la homogeneidad de la membrana al utilizar un tamaño de cristal grande o más pequeño. Una de las finalidades de incluir una carga inorgánica de tipo zeolita, es reducir el crossover del metanol a través de la membrana. Por ello si se reduce el tamaño de cristal se evita la formación de huecos y se mejora interacción polímero zeolita, para llevar a cabo la misión de tamiz molecular con el metanol.

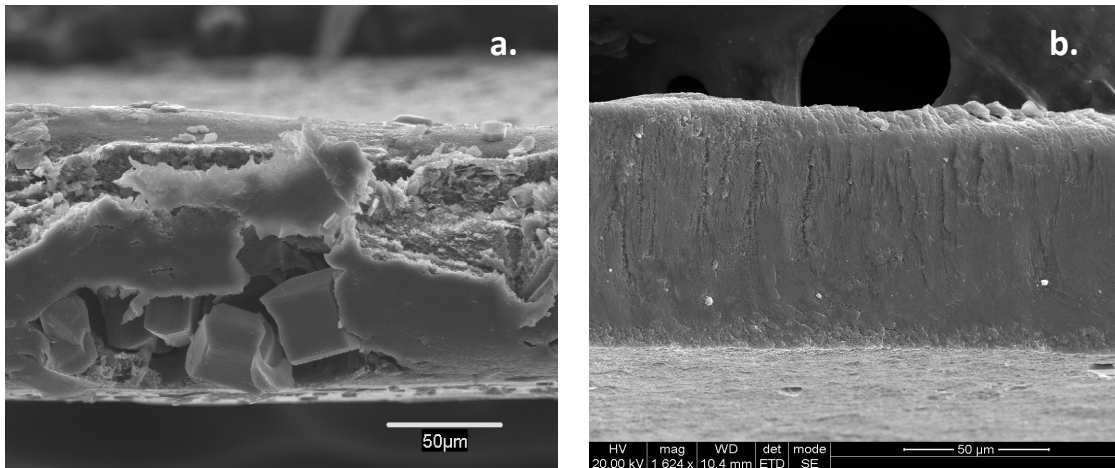
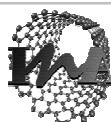


Figura 18: a. Imagen SEM de la muestra 1: PBI-ETS-10 (3  $\mu\text{m}$ ); b. Imagen SEM de la muestra 2: PBI-ETS-10 (0,5  $\mu\text{m}$ ); Ambas membranas contienen un 20 % wt de carga

#### 4.3.2. Estudio del tipo de funcionalización de la carga inorgánica

En la Figura 19 se puede ver suspensión de ETS-10 funcionalizada con tres grupos funcionales en disolución de PBI al 5 % wt. La suspensión de ETS-10- $\text{SO}_3\text{H}$  es la que presenta mayor homogeneidad y la que permanece estable durante un tiempo superior a tres horas. Esto es importante, ya que durante las tres primeras horas del proceso de casting es cuando más disolvente se evapora y por tanto, si la suspensión es estable, la membrana obtenida es más homogénea, ya que habrá una distribución de cristales uniforme en todo el espesor. En los otros dos casos, los cristales tenderán a aglomerarse en el fondo de la placa de vidrio antes de que el casting haya terminado.



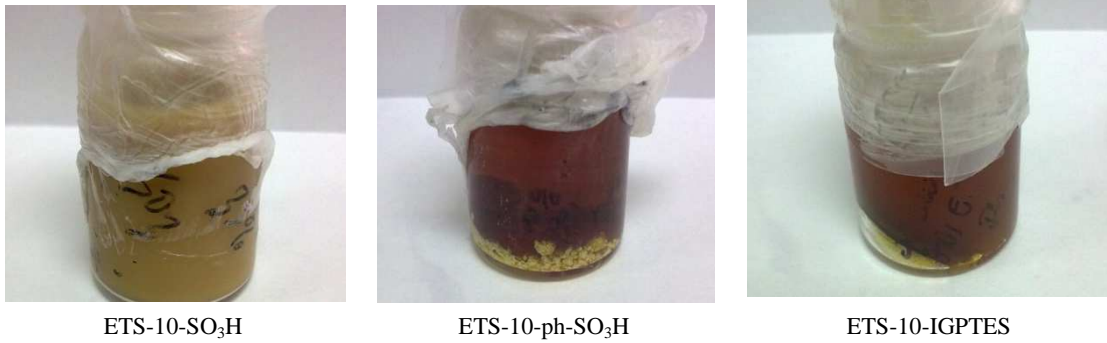


Figura 19: Imágenes de la disolución de casting con ETS-10 funcionalizada con varios grupos funcionales

Tal y como se muestra en la Tabla 9, los porcentajes de dopado son siempre inferiores al 200 %, lo cual indica que en las condiciones utilizadas para el dopado no se está produciendo una buena difusión del ácido fosfórico a todo el espesor de la membrana; ya que los porcentajes de dopado para membranas de PBI suelen estar en torno al 300 %. Este aspecto es de vital importancia para el tipo de medidas de conductividad realizadas. Por ello, más adelante, se estudian otros tipos de dopados aplicando calor y agitación para favorecer la difusión del fosfórico.

Tabla 9: Valores del porcentaje de dopado de las membranas híbridas densas

Membrana	% Dopado
PBI_20_ETS-10	153
PBI_20_ETS-10-NH <sub>2</sub>	179
PBI_20_ETS-10-IGPTES	174
PBI_20_ETS-10-ph-SO <sub>3</sub> H	196
PBI_20_ETS-10-SO <sub>3</sub> H	132

Los datos de conductividad de las membranas híbridas con un 20 % wt de carga de ETS-10 funcionalizada con varios grupos funcionales se muestran en la Figura 22. Las medidas de conductividad fueron realizadas en flujo de N<sub>2</sub> con un 5 % molar de agua. Se puede apreciar que los valores de conductividad más elevados son los de la membrana de PBI con un 20 % wt de ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H. Cabe decir, sin embargo, que no es una membrana viable para ser usada como membrana electrolítica, ya que presenta un aspecto no uniforme (Figura 20), como es de esperar viendo la Figura 19. Además, debido a las tensiones formadas por la aglomeración de las zeolitas se producen roturas en la membrana que pueden ser fatales en el proceso de operación de la pila.



Figura 20: Membrana PBI\_20\_ETS-10-ph-SO<sub>3</sub>H



Figura 21: Membrana PBI\_20\_ETS-10-SO<sub>3</sub>H

La membrana preparada con ETS-10-SO<sub>3</sub>H, presenta una leve mejora, en conductividad, con respecto a la membrana que sólo contiene cristales sin funcionalizar, aún siendo la que menos cantidad de ácido fosfórico capta. Además, la tendencia de la curva de conductividad es creciente durante todo el experimento, lo que no ocurre con la membrana que contiene ETS-10-IGPTES. Esto puede ser debido a la inestabilidad de este tipo de grupo funcional a altas temperaturas, como se ha visto en la sección 4.2.2. Los grupos sulfónicos forman interacciones ácido-base con las aminas del PBI, que

hacen que la suspensión de ETS-10-SO<sub>3</sub>H en la disolución de PBI sea estable durante más tiempo. El aspecto de la membrana a simple vista es homogéneo (Figura 21) y la manejabilidad de la misma es buena, ya que los cristales se dispersan por todo el polímero sin crear tensiones internas. No se prepararon membranas con zeolita funcionalizada con grupos epoxy por la baja conductividad iónica que presentan los cristales (Figura 15).

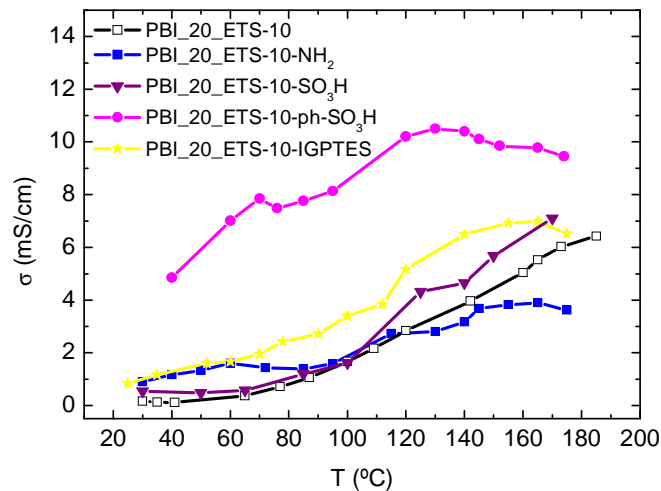


Figura 22: Conductividad de las membranas híbridas con un 20 % wt de carga de ETS-10 funcionalizada con diversos grupos funcionales en flujo de N<sub>2</sub> (5 % H<sub>2</sub>O)

Por tanto el mejor candidato para ser estudiado a fondo es la membrana híbrida densa con cristales funcionalizados con grupos sulfónicos.

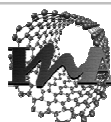
#### 4.3.3. Estudio del porcentaje de carga inorgánica, del tipo de dopado y de la zeolita

Para seleccionar el mejor tamaño de cristal y la funcionalización más adecuada se puso un 20 % wt de carga en todas las membranas. Este suele ser un valor típico en la preparación de membranas híbridas de este tipo como se reporta en algunas referencias [41]. Con el objeto de mejorar la dispersión de los cristales en la matriz polimérica se decide reducir el porcentaje de carga a 10 y 3 % wt.

Como se puede observar en el Tabla 10, el método normal proporciona los valores más bajos de dopaje. El protocolo de sonicación se prefiere para estructuras puras densas, mientras que el protocolo de agitación térmica es más eficiente para las membranas híbridas PBI- zeolita. Una posible explicación de las tendencias observadas podría ser en calentamiento más uniforme en el sistema compuesto por convección y siempre agitando. Estos valores de ganancia de ácido fosfórico presentan una perfecta correlación con la evaluación de las propiedades de conducción que se resumen a continuación para las membranas de PBI densa con y sin zeolitas funcionalizadas dopadas con los diferentes protocolos.

Tabla 10: Valores del porcentaje de dopado de las membranas híbridas densas (2)

Membrana	% Dopado		
	Normal	Sonicando	Agitación, 80°C
PBI	54	160	143
PBI_3_ETS-10-SO <sub>3</sub> H	96	137	224
PBI_10_ETS-10-SO <sub>3</sub> H	111	119	146
PBI_20_ETS-10-SO <sub>3</sub> H	132	132	165
PBI_3_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H	98	153	137
PBI_10_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H	140	152	202
PBI_20_Na-MOR-SO <sub>3</sub> H	138	148	176



En la Figura 23 se pueden observar los datos de conductividad de las membranas híbridas con diferente cantidad de carga inorgánica y dopadas por el método normal. Se puede apreciar que las membranas con ETS-10-SO<sub>3</sub>H presenta unos valores de conductividad mejores para un 3 % wt de carga y que es muy similar para la membrana con un 20 % wt de carga. En ambos casos, las conductividades no son demasiado altas, pero la mejora de la conductividad es aceptable con respecto al PBI denso.

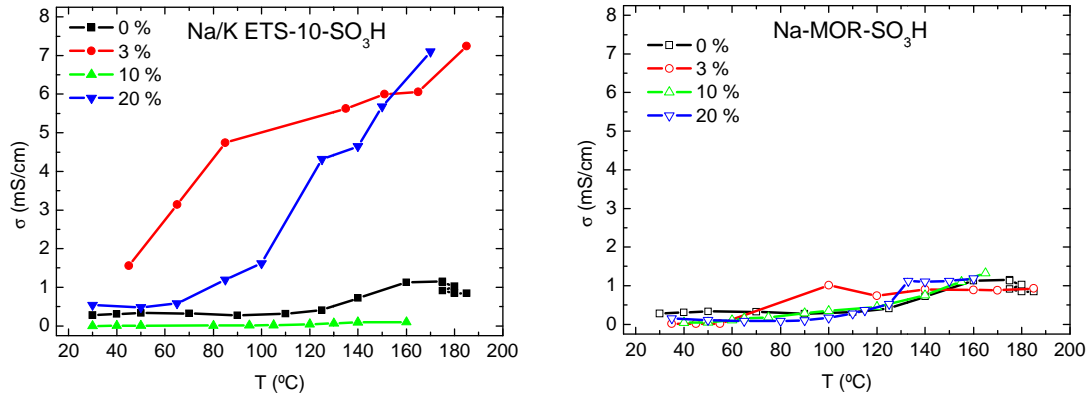


Figura 23: Medidas de conductividad de las membranas dopadas con el método normal con diferentes porcentajes de carga de: a. ETS-10-SO<sub>3</sub>H; b. NaMOR-SO<sub>3</sub>H, en flujo de N<sub>2</sub> (5 % H<sub>2</sub>O)

La Figura 24 muestra la conductividad de las membranas preparadas con diferente cantidad de carga y dopadas sonicando 4 h. En este caso se produce una mejora de la conductividad, tanto en las membranas híbridas, como en la membrana densa. En este caso, las membranas con mayor cantidad de zeolita, presentan mejores valores de conductividad. Esto puede ser debido a que en el procedimiento de dopado se aplica ultrasonidos, y la zeolita presente en la membrana actúe como fuente de concentración de estos movimientos y permita una mejor distribución del ácido fosfórico.

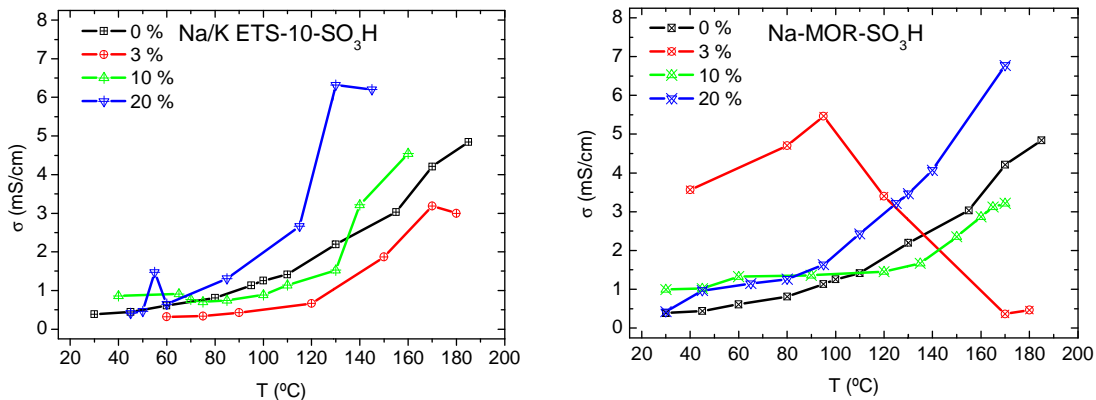
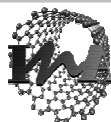


Figura 24: Medidas de conductividad de las membranas dopadas sonicando con diferentes porcentajes de carga de: a. ETS-10-SO<sub>3</sub>H; b. NaMOR-SO<sub>3</sub>H, en flujo de N<sub>2</sub> (5 % H<sub>2</sub>O)

La Figura 25 muestra la conductividad de las membranas híbridas con diferente cantidad de carga y dopadas con el método de agitación y calentamiento a 80 °C. En este caso, se puede observar una importante mejora en la conductividad de las membranas, sobre todo en las que tienen un 3 % wt de carga de zeolita. El aumento en la conductividad se debe a que las ganancias de ácido fosfórico son mayores y la distribución del mismo es mejor por la influencia positiva de la temperatura y la agitación en la difusión a través de la membrana. Por otro lado, también es preciso señalar, que con sólo un 3 % wt de zelita la conductividad aumenta 16 puntos en la membrana con Na-MOR y 10 puntos para la membrana con ETS-10.





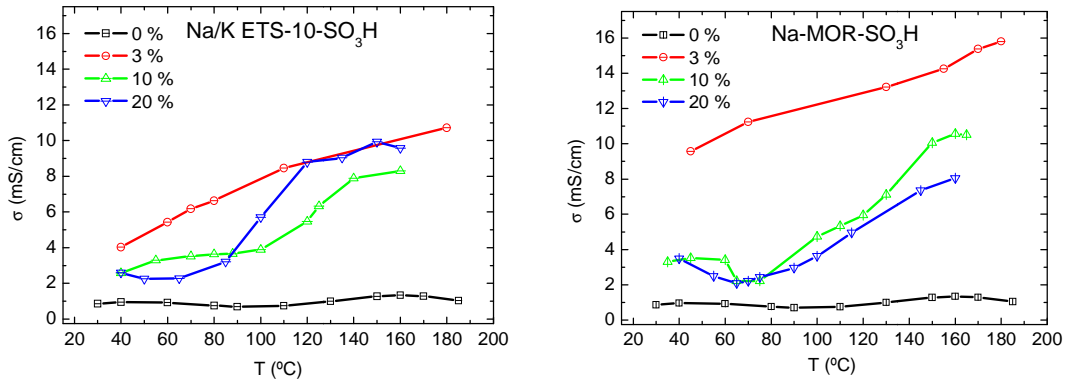


Figura 25: Medidas de conductividad de las membranas dopadas agitando y calentando con diferentes porcentajes de carga de: a. ETS-10-SO<sub>3</sub>H; b. NaMOR-SO<sub>3</sub>H, en flujo de N<sub>2</sub> (5 % H<sub>2</sub>O)

Por último, se muestran en la Figura 27 las medidas de conductividad superficial de las membranas híbridas con los diferentes métodos de dopado. Como las medidas de conductividad obtenidas siempre son por debajo de las medidas encontradas en bibliografía, se pensó que podría ser debido al procedimiento de medida. Por ello se midió la conductividad superficial de las membranas en Cidetec. Este centro forma parte del proyecto Zeocell y miden la conductividad superficial como se representa en la Figura 26.

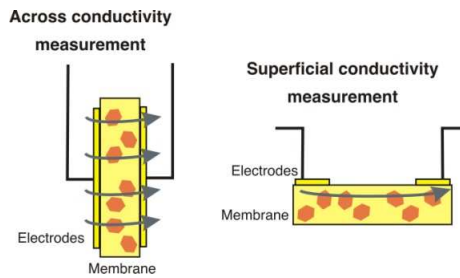


Figura 26: Esquema de la medida de conductividad a través y superficial

Las gráficas de la Figura 27 muestran una conductividad comparable con los datos bibliográficos. Se puede observar que para las membranas con ETS-10 es muy importante el método de dopado y que a 160 °C se obtienen 55 mS/cm. Por otro lado, para las membranas con Na-MOR, el método de dopado no es tan crucial y se obtienen conductividades similares a la comentada anteriormente.

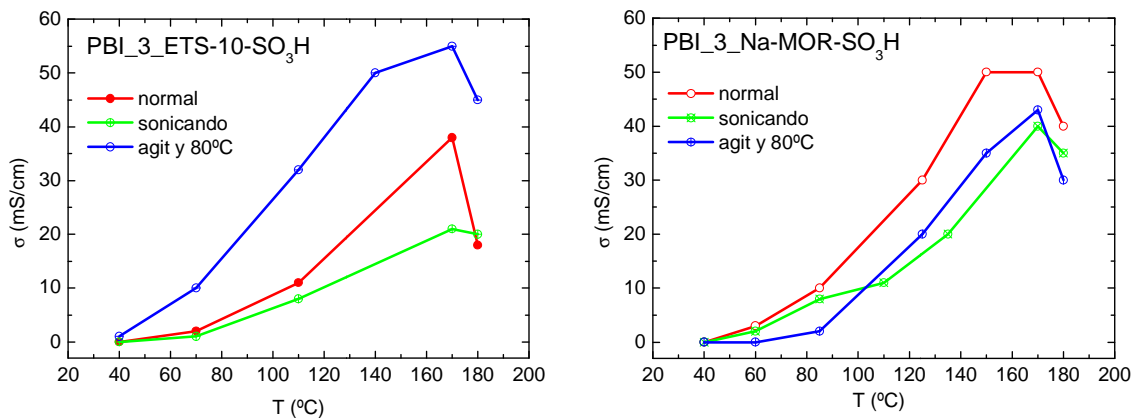
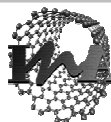


Figura 27: Medidas de conductividad superficial de las membranas híbridas dopadas con los diferentes métodos: a. ETS-10-SO<sub>3</sub>H; b. NaMOR-SO<sub>3</sub>H

Por tanto, los mejores candidatos para ser estudiados en pila son las membranas híbridas que contienen un tres por ciento de zeolita funcionalizada con grupos sulfónicos, dopadas con el método de agitación y calentamiento a 80°C, ya que son las que presentan mayor conductividad iónica a altas temperaturas.





#### 4.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

Con el fin de observar la tendencia de la eliminación del ácido y de cuantificar por otro método la ganancia de ácido, se realizaron los experimentos de TGA a las membranas con un 3 % wt de carga y a la membrana pura.

Las gráficas del análisis de TGA de las membranas de PBI presentan una primera pérdida de peso en torno a los 100 °C, que es debido al agua absorbida; una segunda pérdida por los 150 °C, debido a la primera deshidratación del ácido fosfórico; y una tercera en torno a 550-600 °C por la segunda deshidratación del ácido fosfórico.

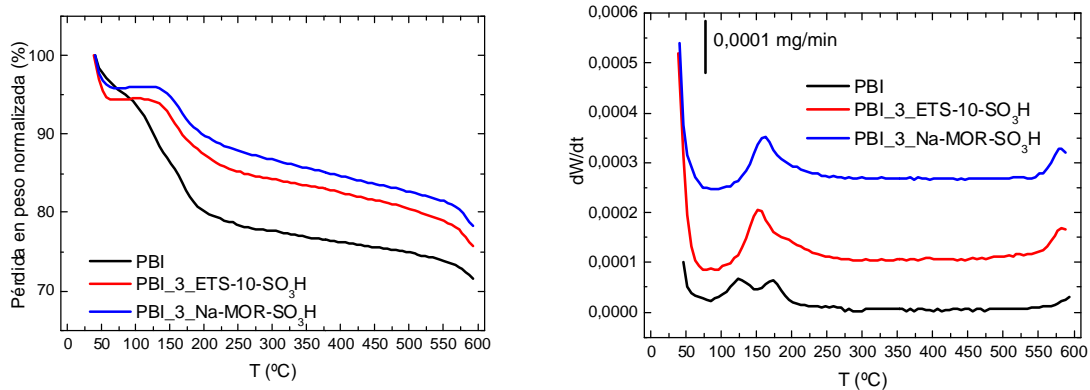


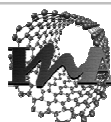
Figura 28: Análisis de TGA para las membranas híbridas y la membrana pura

En la Figura 28 se puede observar cómo las membranas híbridas retienen más tiempo el agua debido a la inclusión de la zeolita en la matriz polimérica. Este hecho se observa en que, en la derivada del análisis de TGA de las membranas híbridas, los dos primeros picos se superponen, debido a que la zeolita inmoviliza el agua y la pierde a temperaturas mayores.

Por otro lado, la cuantificación total del ácido no se ha podido realizar porque el termograma sólo llega hasta 600 °C y no se puede ver, ni cuantificar la segunda deshidratación del fosfórico. En la Tabla 11, se pueden observar los datos de las cuantificaciones de la primera deshidratación del fosfórico.

Tabla 11: Cuantificación de la primera deshidratación del fosfórico

Membrana	PBI	PBI_3_ETS-10-SO <sub>3</sub> H	PBI_3_NaMOR-SO <sub>3</sub> H
-ΔW <sub>100°C</sub>	6,38	5,47	3,96
-ΔW <sub>375°C</sub>	23,5	17,04	14,81
-ΔW <sub>600°C</sub>	28,4	24,25	21,72
% agua	12,86	7,58	6,47
% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4,66	3,95	2,69
T <sub>1</sub> (°C)	124	150	158
T <sub>2</sub> (°C)	174	190	198



### 4.3.5. Permeación de metanol

Como el PBI es un polímero cristalino, las membranas de este material tienen las cadenas poliméricas ordenadas y empaquetadas (densidad de  $1,34 \text{ g/cm}^3$  [42]), debido a la rigidez de su estructura y el fuerte efecto de los puentes de hidrógeno. Para las membranas de PBI la permeabilidad a gases que se ha reportado ha sido muy baja, por ejemplo,  $2 \times 10^{-13}$  y  $5 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ , para hidrógeno y oxígeno respectivamente, a temperatura ambiente [43].

A temperaturas altas de 80 a 180 °C, He et al. [23] han obtenido una permeabilidad de hidrógeno entre  $1,6\text{--}4,3 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  y de oxígeno de  $5\text{--}10 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ . Pesiri et al. [44] obtuvo unos valores similares ( $2,7 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ) para hidrógeno a 180 °C.

Cuando la membrana de PBI es dopada con ácido, esta se hincha. En un proceso de dopaje normal, por ejemplo, un volumen de la hinchazón de 100-110% se ha observado [23], resultando en una separación significativa de las cadenas poliméricas. Como resultado, la permeabilidad de hidrógeno y oxígeno aumenta en un 2-3 órdenes de magnitud en el rango de temperaturas de 80 a 180 °C, comparado con membranas de PBI sin dopar [23].

En el caso de la permeación de metanol, se han hecho numerosas medidas pero en fase líquida. Aunque Wang et al. [45] reportan un valor de permeabilidad de metanol en fase vapor a 150 °C de  $1 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ , para el PBI dopado con ácido fosfórico.

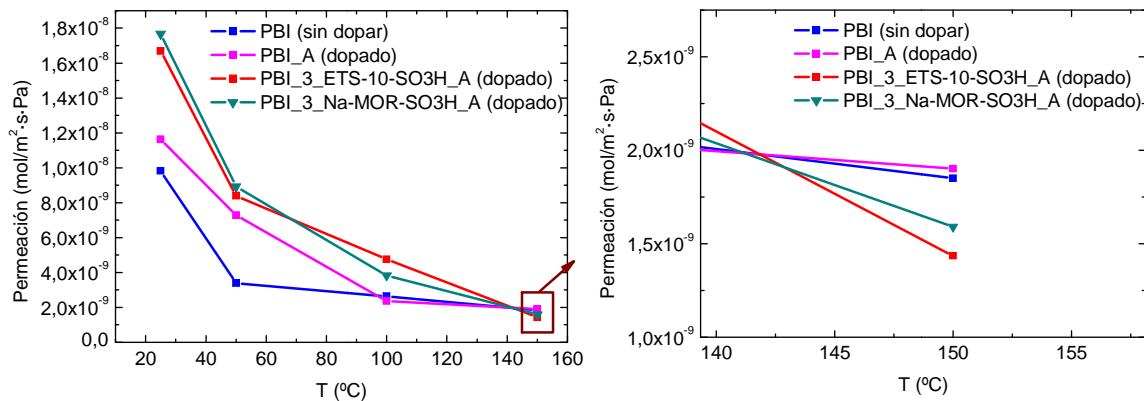
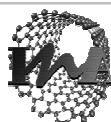


Figura 29: Datos de permeación de metanol de las membranas preparadas

En la Figura 29 se muestran los resultados de permeación de las membranas preparadas. Se puede observar que al aumentar la temperatura, la permeación del metanol a través de la membrana disminuye. También se observa, la tendencia de que la permeación es mayor en las membranas dopadas por la apertura de las hebras poliméricas que provoca el ácido fosfórico.

Por otro lado, se observa que la inclusión de los cristales de zeolita, llevan a cabo la función de tamiz molecular a altas temperaturas ya que la permeación es menor que la de la membrana pura dopada e incluso sin dopar.

Por tanto, respecto a la permeación, la mejor membrana es la que contiene un 3 % wt de ETS-10-SO<sub>3</sub>H, por tener menor permeación al metanol a altas temperaturas.



## 5. Conclusiones y trabajo futuro

En este proyecto, los resultados experimentales han dado lugar a las siguientes conclusiones:

- Las síntesis de las zeolitas Na ETS-10, Na/K ETS-10 y Na-MOR se han llevado a cabo con éxito como muestra la caracterización del anexo VII. Se han medido sus propiedades eléctricas, dando lugar a que la zeolita más conductora a altas temperaturas es la Na/K ETS-10, porque los cationes de compensación mixtos hacen que sea más fácil la movilidad del agua en el interior de la estructura porosa.
- La funcionalización de Na/K ETS-10 y Na-MOR se ha realizado por dos técnicas: grafting y filming; y varios grupos funcionales: amino, sulfónico, epoxy e imidazol. En la mayoría de los casos, la funcionalización ha resultado exitosa, aunque la Na-MOR presenta algún impedimento por su carácter tan hidrofílico. Los mejores datos de conductividad y estabilidad térmica los ha dado la funcionalización con grupos sulfónicos y fenil-sulfónicos. La funcionalización con grupos imidazol da problemas de inestabilidad con la temperatura.
- Se prepararon varias membranas densas puras e híbridas de PBI- zeolita, con el fin de estudiar la influencia del tamaño de cristal, del tipo de funcionalización, del proceso de dopado, de la cantidad de carga y del tipo de zeolita.
- El estudio de la influencia del tamaño de cristal se observó por SEM. Las membranas con cristales grandes (3  $\mu\text{m}$ ) presentan segregación en las membranas formando huecos alrededor de los cristales. Sin embargo, las membranas con cristales pequeños (0,5  $\mu\text{m}$ ) presentan uniformidad en todo el espesor de la membrana.
- La influencia del tipo de funcionalización en la conductividad de las membranas híbridas pone de manifiesto, que la mejor opción es la funcionalización con grupos fenil sulfónicos, pero la membrana híbrida con estos grupos no es homogénea y presenta gran fragilidad, por lo que no es viable para ser ensamblada en pila. Por otro lado, la mejor opción es el grupo sulfónico. La suspensión de este material en el polímero es estable por lo que la membrana es homogénea, mantiene unas propiedades mecánicas adecuadas y proporciona una aceptable conductividad. Por tanto la inclusión de zeolitas funcionalizadas con grupos sulfónicos cumple la función de mejorar la interacción y la interfase polímero zeolita.
- El proceso de dopado fue mejorado aportando temperatura y agitación mecánica con lo que se aumentaron las ganancias de ácido fosfórico.
- En general, la disminución de la cantidad de carga de un 20 % wt a un 3 % wt mejoró las medidas de conductividad. Aunque, en todos los casos es mejor la conductividad de las membranas híbridas que de la membrana densa pura de PBI.
- Entre la membrana con un 3 % wt de ETS-10-SO<sub>3</sub>H y la que tiene un 3 % wt de Na-MOR-SO<sub>3</sub>H, no existe demasiada diferencia en las medidas de conductividad,

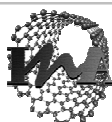


siendo un poco mejor la membrana PBI-Na-MOR-SO<sub>3</sub>H, respecto a la conductividad transversal. Por ello, estas dos membranas son las mejores candidatas para ser ensambladas y probadas en pila.

- Los valores de conductividad transversal obtenidos son inferiores a los de la literatura, por ello se midió la conductividad superficial que es la que muestran en bibliografía. Los datos obtenidos de conductividad superficial son comparables con los resultados de las referencias.
- A estas membranas seleccionadas se les midió la permeación al metanol obteniendo que la membrana híbrida con un 3 % wt de ETS-10-SO<sub>3</sub>H dopada, permea menos que la membrana pura dopada e incluso sin dopar.
- Teniendo en cuenta el compromiso entre elevada conductividad iónica y reducida permeación al metanol a altas temperaturas el mejor candidato para ser ensayado en condiciones reales es la membrana de PBI\_3\_ETS-10-SO<sub>3</sub>H dopada por el método de agitación y calentamiento a 80°C.

Como trabajo futuro se formulan algunas propuestas enfocadas en dos vías concretas:

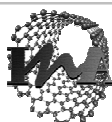
- **Mejorar las propiedades de la membrana:**
  - Intentar mejorar la conductividad de las zeolitas con la encapsulación líquidos iónicos conductores que quepan en las cavidades de las zeolitas y se permita su movilidad para conducir.
  - Dopar las membranas con otro agente dopante diferente del ácido fosfórico, por los problemas que presenta a partir de 140 °C, por ejemplo con algún líquido conductor que forme interacciones ácido-base con los grupos amina del PBI.
- **Ensamblaje en pila:**
  - Ensamblar y probar en pila real las mejores membranas preparadas en este trabajo con el fin de observar la durabilidad y operabilidad de las mismas.
  - Un vez visto el funcionamiento en pila, se va a seguir una nueva línea de investigación que consiste en la integración de la MEA.
    - Activar zeolitas catalíticamente con platino o platino/rutenio.
    - Crear una capa catalítica sobre la membrana con las zeolitas activadas.



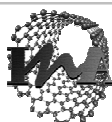
---

## 6. Bibliografía

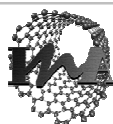
1. *European Hydrogen & Fuel Cell Platform, Implementation Plan.* 2006; Available from: <http://www.hfpeurope.org>.
2. *EU Energy Security and Solidarity Action Plan.* Second Strategy Energy Review, 2008.
3. Zabalza, I., A. Valero, and S. Scarpellini, *Hidrógeno y pilas de combustible. Estado de la técnica y posibilidades en Aragón.* Fundación para el desarrollo de nuevas tecnologías del hidrógeno en Aragón, 2005: p. 84-95.
4. Sancho, T., et al., *Zeolites and zeotype materials as efficient barriers for methanol cross-over in DMFCs.* *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. **115**(1-2): p. 206-213.
5. *The European Fuel Cell Supplier.* Available from: <http://www.quintech.de>.
6. Tsuruhara, K., et al., *Synthesis of proton conducting polymer based on poly(silamine).* *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(8-9): p. 1391-1394.
7. Zhang, J., et al., *High temperature PEM fuel cells.* *Journal of Power Sources*, 2006. **160**(2): p. 872-891.
8. Ghielmi, A., et al., *Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer.* *Journal of Power Sources*, 2005. **145**(2): p. 108-115.
9. Wainright, J.S., et al., *Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte.* *Journal of Electrochemical Society* 1995. **142**(7): p. 121-123
10. Karthikeyan, C.S., et al., *Polymer nanocomposite membranes for DMFC application.* *Journal of Membrane Science*, 2005. **254**(1-2): p. 139-146.
11. Saccà, A., et al., *Nafion-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs).* *Journal of Power Sources*, 2005. **152**: p. 16-21.
12. Chang, J.-H., et al., *Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials.* *Journal of Power Sources*, 2003. **124**(1): p. 18-25.
13. Karthikeyan, C.S., S.P. Nunes, and K. Schulte, *Ionomer-silicates composite membranes: Permeability and conductivity studies.* *European Polymer Journal*, 2005. **41**(6): p. 1350-1356.
14. Rao, N., T.P. Andersen, and P. Ge, *Tin mordenite membranes for direct methanol fuel cells.* *Solid State Ionics*, 1994. **72**(Part 2): p. 334-337.
15. Tricoli, V. and F. Nannetti, *Zeolite-Nafion composites as ion conducting membrane materials.* *Electrochimica Acta*, 2003. **48**(18): p. 2625-2633.
16. Rozière, J. and D.J. Jones, *Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells.* *Annual Review of Materials Research*, 2003. **33**: p. 503-555.
17. Li, Q., et al., *High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells.* *Progress in Polymer Science*, 2009. **34**(5): p. 449-477.
18. Scott, K. and A.L. Shukla, *Biofuels for Fuel Cells. Renewable Energy from Biomass Fermentation*, Lens. P, et al., Editors. 2005, IWA Publishing, p. 544.
19. Jones, D.J. and J. Rozière, *Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications.* *Journal of Membrane Science*, 2001. **185**(1): p. 41-58.
20. Wang, J.T., et al., *A H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte.* *Electrochimica Acta*, 1996. **41**(2): p. 193-197.
21. Lobato, J., et al., *Synthesis and characterisation of poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-benzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs.* *Journal of Membrane Science*, 2006. **280**(1-2): p. 351-362.
22. Lobato, J., et al., *Improved polybenzimidazole films for H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-doped PBI-based high temperature PEMFC.* *Journal of Membrane Science*, 2007. **306**(1-2): p. 47-55.
23. He, R., et al., *Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells.* *Journal of Membrane Science*, 2006. **277**(1-2): p. 38-45.
24. Lobato, J., et al., *PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells: Temperature effects on cell performance and catalyst stability.* *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(12): p. 3910-3920.



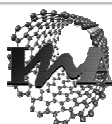
25. Li, M.-Q., Z.-G. Shao, and K. Scott, *A high conductivity Cs<sub>2</sub>5H<sub>0</sub>5PMo12O<sub>40</sub>/polybenzimidazole (PBI)/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite membrane for proton-exchange membrane fuel cells operating at high temperature*. Journal of Power Sources, 2008. **183**(1): p. 69-75.
26. Ye, H., et al., *New membranes based on ionic liquids for PEM fuel cells at elevated temperatures*. Journal of Power Sources, 2008. **178**(2): p. 651-660.
27. Rocha, J., et al., *Synthesis of microporous titanosilicate ETS-10 from TiCl<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>: a comprehensive study*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **23**(5-6): p. 253-263.
28. Tiscornia, I. and V. Sebastián, *Synthesis and characterization of titanosilicate and related materials microporous membranes*. Inorganic Membranes 2004: p. 122-125.
29. Hincapie, B.O., et al., *Synthesis of mordenite nanocrystals*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **67**(1): p. 19-26.
30. Fryxell, G.E., *The synthesis of functional mesoporous materials*. Inorganic Chemistry Communications, 2006. **9**(11): p. 1141-1150.
31. Sancho, T., J. Soler, and M.P. Pina, *Conductivity in zeolite-polymer composite membranes for PEMFCs*. Journal of Power Sources, 2007. **169**(1): p. 92-97.
32. Sumner, M.J., et al., *Novel proton conducting sulfonated poly(arylene ether) copolymers containing aromatic nitriles*. Journal of Membrane Science, 2004. **239**(2): p. 199-211.
33. Kim, Y.J., et al., *Proton conductivity and methanol permeation in Nafion(TM)/ORMOSIL prepared with various organic silanes*. Journal of Membrane Science, 2004. **238**(1-2): p. 213-222.
34. Chou, T., *Water Alignment, Dipolar Interactions, and Multiple Proton Occupancy during Water-Wire Proton Transport*. Biophysical Journal, 2004. **86**(5): p. 2827-2836.
35. Woutersen, S. and H.J. Bakker, *Ultrafast Vibrational and Structural Dynamics of the Proton in Liquid Water*. Physical Review Letters, 2006. **96**(13): p. 138305.
36. Nandi, M. and A. Bhaumik, *Highly active Ti-rich ordered mesoporous titanium silicate synthesized under strong acidic condition*. Chemical Engineering Science, 2006. **61**(13): p. 4373-4380.
37. Kreuer, K.D., et al., *Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10-11): p. 1281-1288.
38. Kreuer, K.-D., *Proton Conductivity: Materials and Applications*. Chemistry of materials, 1996. **8**(3): p. 610-641.
39. Benhabbour, S.R., et al., *Study of Imidazole-Based Proton-Conducting Composite Materials Using Solid-State NMR*. Chemistry of materials, 2005. **17**(6): p. 1605-1612.
40. McKeen, J.C., Y.S. Yan, and M.E. Davis, *Proton Conductivity of Acid-Functionalized Zeolite Beta, MCM-41, and MCM-48: Effect of Acid Strength*. Chemistry of materials, 2008. **20**(16): p. 5122-5124.
41. Kurdakova, V., et al., *PBI-based composite membranes for polymer fuel cells*. Journal of Power Sources. **195**(23): p. 7765-7769.
42. Mecerreyes, D., et al., *Porous Polybenzimidazole Membranes Doped with Phosphoric Acid: Highly Proton-Conducting Solid Electrolytes*. Chemistry of materials, 2004. **16**(4): p. 604-607.
43. Kumbharkar, S.C., P.B. Karadkar, and U.K. Kharul, *Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture*. Journal of Membrane Science, 2006. **286**(1-2): p. 161-169.
44. Pesiri, D.R., B. Jorgensen, and R.C. Dye, *Thermal optimization of polybenzimidazole meniscus membranes for the separation of hydrogen, methane, and carbon dioxide*. Journal of Membrane Science, 2003. **218**(1-2): p. 11-18.
45. Wang, J.T., S. Wasmus, and R.F. Savinell, *Real-Time Mass Spectrometric Study of the Methanol Crossover in a Direct Methanol Fuel Cell*. Journal of the Electrochemical Society, 1996. **143**(4): p. 1233-1239.
46. *International Zeolite Association*. Available from: [www.iza-structures.org](http://www.iza-structures.org).



47. García, J., *Síntesis y caracterización de zeolitas y materiales compuestos zeolita/carbón. Aplicaciones para la eliminación de SO<sub>2</sub>*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, Spain, 2000.
48. Bernal, P., *Nuevos métodos de preparación y caracterización de membranas zeolíticas tipo MFI. Aplicación a procesos de separación y reacción separación*. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2001.
49. Kuznicki, S.M.E., (PA), *Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites*. 1989: United States Engelhard Corporation (Edison, NJ).
50. Yang, X. and R.E. Truitt, *Xe NMR Investigation of ETS-10 Titanosilicate Molecular Sieves*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(9): p. 3713-3718.
51. Zhuravlev, L.T., *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **173**(1-3): p. 1-38.
52. Wight, A.P., *Synthesis, characterization and base catalysis of organofunctionalized molecular sieves*. PhD Thesis. California Institute Of Technology. Pasadena, California, United States of America, 2004.
53. Copéret, C. and B. Chaudret, *Synthesis and Surface Reactivity of Organometallic Nanoparticles*, in *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis*. 2005, Springer Berlin / Heidelberg. p. 233-259.
54. Plueddemann, E.P., *Silane Coupling Agents*. 2 ed. 1991, New York: Plenum Press.
55. Impens, N.R.E.N., P. van der Voort, and E.F. Vansant, *Silylation of micro-, meso- and non-porous oxides: a review*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **28**(2): p. 217-232.
56. Zhou, M., et al., *Assembly of Oriented Zeolite Monolayers and Thin Films on Polymeric Surfaces via Hydrogen Bonding*. Langmuir, 2008. **24**(20): p. 11942-11946.
57. Nilsson, A. and L.N. Pettersson, J., eds. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. 2007, Elsevier.
58. Rappoport, Z and Apeloig, Y, eds. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. Vol. 3. 2002, American Chemical Society. 5602-5602.
59. Chun, Y.S., et al., *Diisocyanates as novel molecular binders for monolayer assembly of zeolite crystals on glass*. Chemical Communications, 2002(17): p. 1846-1847.
60. Vassilyev, O., et al., *Efficient surface functionalization of zeolites via esterification*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **92**(1-3): p. 101-108.
61. Haas, K.H., et al., *Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films*. Surface and Coatings Technology, 1999. **111**(1): p. 72-79.
62. Witucki, G.L., *A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes*. Journal of coating technology, 1993. **65**(822): p. 57-60.
63. Kim, S.-N., et al., *CO<sub>2</sub> adsorption using amine-functionalized mesoporous silica prepared via anionic surfactant-mediated synthesis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 497-503.
64. Feng, X., et al., *Functionalized Monolayers on Ordered Mesoporous Supports*. Science, 1997. **276**(5314): p. 923-926.
65. Yiu, H.H.P., P.A. Wright, and N.P. Botting, *Enzyme immobilisation using SBA-15 mesoporous molecular sieves with functionalised surfaces*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001. **15**(1-3): p. 81-92.
66. Pechar, T.W., et al., *Fabrication and characterization of polyimide-zeolite L mixed matrix membranes for gas separations*. Journal of Membrane Science, 2006. **277**(1-2): p. 195-202.
67. Li, X., et al., *Functionalized zeolite A-nafion composite membranes for direct methanol fuel cells*. Solid State Ionics, 2007. **178**(19-20): p. 1248-1255.
68. Wang, Y., et al., *Zeolite beta-filled chitosan membrane with low methanol permeability for direct methanol fuel cell*. Journal of Power Sources, 2008. **183**(2): p. 454-463.
69. Kulak, A., et al., *Polyamines as Strong Molecular Linkers for Monolayer Assembly of Zeolite Crystals on Flat and Curved Glass*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(38): p. 9308-9309.



70. Campbell, N.A., Brad Williamson, and R.J. Heyden, *Biology: Exploring Life* 2006, Boston, Massachusetts: Pearson Prentice Hall.
71. Legon, A.C. and D.J. Millen, *Angular geometries and other properties of hydrogen-bonded dimers: a simple electrostatic interpretation of the success of the electron-pair model*. Chem. Soc. Rev., 1987. **16**: p. 467-498.
72. Markovitch, O. and N. Agmon, *Structure and Energetics of the Hydronium Hydration Shells*. The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(12): p. 2253-2256.
73. Noda, A., et al., *Brønsted Acid and Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(17): p. 4024-4033.
74. Schuster, M., et al., *Proton mobility in oligomer-bound proton solvents: imidazole immobilization via flexible spacers*. Solid State Ionics, 2001. **145**(1-4): p. 85-92.
75. Herz, H.G., et al., *New fully polymeric proton solvents with high proton mobility*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(14-16): p. 2165-2171.
76. Grotthuss, C.J.T., *Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique*. Ann. Chim., 1806. **58**: p. 54-73.
77. Agmon, N., *The Grotthuss mechanism*. Chemical Physics Letters, 1995. **244**(5-6): p. 456-462.
78. Mauritz, K.A. and R.B. Moore, *State of Understanding of Nafion*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4535-4586.
79. Kreuer, K.D., *Proton-conducting oxides*. Annual Review of Materials Research, 2003. **33**(1): p. 333-359.
80. Ma, C., et al., *An investigation of proton conduction in select PEM's and reaction layer interfaces-designed for elevated temperature operation*. Journal of Membrane Science, 2003. **219**(1-2): p. 123-136.
81. Asensio, J.A., S. Borros, and P. Gomez-Romero, *Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid-Impregnated Poly(2,5-benzimidazole) Membranes*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(2): p. A304-A310.
82. Choi, P., N.H. Jalani, and R. Datta, *Thermodynamics and Proton Transport in Nafion*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(3): p. E123-E130.
83. Mikhailenko, S.D., S. Kaliaguine, and E. Ghali, *Water-assisted ionic conductance of zeolites with ZSM-5 structure*. Microporous Materials, 1997. **11**(1-2): p. 37-44.
84. Yang, X. and P.W. Blosser, *Location and bonding of cations in ETS-10 titanosilicate molecular sieve: A multinuclear n.m.r. investigation*. Zeolites, 1996. **17**(3): p. 237-243.
85. Sankar, G., et al., *Determination of the Structure of Distorted TiO<sub>6</sub> Units in the Titanosilicate ETS-10 by a Combination of X-ray Absorption Spectroscopy and Computer Modeling*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(2): p. 449-452.
86. Grillo, M.E., et al., *Computational study of structural and thermal properties of the microporous titanosilicate ETS-10*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1997, Elsevier. p. 2323-2330.
87. Wei, T.-C. and H.W. Hillhouse, *Ion Transport in the Microporous Titanosilicate ETS-10*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(28): p. 13728-13733.
88. Sebastián, V., *Desarrollo de membranas y micro-reactores zeolíticos para la purificación de mezclas gaseosas que contienen H<sub>2</sub>*. PhD Thesis. University of Zaragoza, Spain, 2008.
89. Zamaro, J.M., M.A. Ulla, and E.E. Miró, *Improvement in the catalytic performance of In-mordenite through preferential growth on metallic monoliths*. Applied Catalysis A: General, 2006. **308**: p. 161-171.
90. Mihailova, B., et al., *Vibrational spectra of ETS-4 and ETS-10*. Zeolites, 1996. **16**(1): p. 22-24.
91. Pretsch, E., P. Buhlmann, and C. Affolter, *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos*. 2002: Elsevier-Masson.
92. Mihailova, B., et al., *Characterization of water in microporous titanium silicates*. Journal of materials Science Letters, 1997. **16**: p. 1303-1304.





93. Mahmoud, R. and M. Hamid, *Nitrogen adsorption on nanoporous zeolites studied by Grand Canonical Monte Carlo simulation*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2009. **901**(1-3): p. 110-116.
94. Krimm, S., *The infrared spectra of complex molecules*, H.P. L. J. Bellamy, a division of John Wiley & Sons, Inc., Editor. 1975: New York. p. 433.
95. Bevilacqua, M. and G. Busca, *A study of the localization and accessibility of Brønsted and Lewis acid sites of H-mordenite through the FT-IR spectroscopy of adsorbed branched nitriles*. Catalysis Communications, 2002. **3**(11): p. 497-502.
96. Zhao, X.S., et al., *Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(33): p. 6525-6531.
97. Gu, Z.L., L. and S. Chen, *Effect of calcination temperature of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mixed oxides on hydrodesulphurization performance of Au-Pd catalysts*. Indian Journal of Chemical Technology, 2009. **16**: p. 175-180.
98. Kurth, D.G. and T. Bein, *Surface reactions on thin layers of silane coupling agents*. Langmuir, 1993. **9**(11): p. 2965-2973.
99. Yokozeki, A., D.J. Kasprzak, and M.B. Shiflett, *Thermal effect on C-H stretching vibrations of the imidazolium ring in ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(36): p. 5018-5026.
100. Viinikanoja, A., et al., *Structure of Self-Assembled Multilayers Prepared from Water-Soluble Polythiophenes*. Langmuir, 2006. **22**(14): p. 6078-6086.
101. Platonova, I., et al., *Calculation and assignment of absorption bands in the IR spectrum of monomeric and polymeric units of polyamidobenzimidazole*. Fibre Chemistry, 1998. **30**(6): p. 373-375.
102. Wu, H., et al., *Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell*. Journal of Power Sources, 2007. **173**(2): p. 842-852.

