



Universidad Carlos III de Madrid
Escuela Politécnica Superior
Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química

PROYECTO FIN DE CARRERA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
HÍBRIDAS BASADAS EN POLISULFONA SULFONADA E HIDRÓXIDO
DOBLE LAMINAR (LDH) PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN PILAS DE
COMBUSTIBLE TIPO PEM**

Autor: Francisco José Yepes Maestre

Directora: Ana M^a Martos Gómez

Codirectora: M^a del Mar Herrero Rodríguez



Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química



Título: Síntesis y caracterización de membranas poliméricas híbridas basadas en polisulfona sulfonada e hidróxido doble laminar (LDH) para su posible aplicación en pilas de combustible tipo PEM.

Autor: Francisco José Yepes Maestre

Directora: Ana M^a Martos Gómez

Codirectora: M^a del Mar Herrero Rodríguez

EL TRIBUNAL

Presidente: M^a Teresa Pérez Prior

Vocal: María Garrosa Solana

Secretario: Carmen de la Torre Gamarra

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día **23 de octubre de 2015** en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE





Agradecimientos:

En el año 2012, una vez superadas todas las asignaturas del Plan de Estudios, llegó el momento de hacer el Proyecto Fin de Carrera, con la ilusión y a la vez la inquietud que ello conlleva. Tenía claro que lo quería hacer en el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química y envié un correo a unos cuantos profesores hasta que el Dr. Alejandro Várez Álvarez me contestó, por lo que mi primer agradecimiento es para él.

El Dr. Alejandro Várez resultó ser Catedrático y director del departamento, y quién me asignó para dirigir este trabajo a las dos personas sin las cuales no habría sido capaz, no sólo de realizarlo sino de escribir una sola página, la Dra. M^a del Mar Herrero Rodríguez y Ana M^a Martos Gómez.

A Mar, que me guío en los primeros pasos y dirigió este trabajo hasta que tuvo que empezar el más laborioso proyecto de ser madre, y que ha seguido ayudándome incluso en la distancia.

A Ana, que tomó el relevo y sin quién no habría podido terminar, gracias por su inestimable ayuda desde el principio y por lo exigente, y a la vez paciente, que ha sido conmigo durante tanto tiempo, en el que he pasado por una oposición, una academia y un cambio de ciudad.

A las dos, por lo que me han enseñado y por su amabilidad y humildad, cualidades que son más valorables en personas tan inteligentes.

Agradecer también a todas las personas del Departamento con las que he coincidido en los laboratorios o en algún despacho lo agradables que han sido y hacer que se esté tan a gusto.



Por último, dar las gracias a mi familia, a mis padres por el esfuerzo que han hecho en todo este tiempo, a mis abuelos que Dios tenga en su Gloria, mis tíos, mis primos y a todos mis amigos que ya tenía y a los que he hecho durante mi paso por la Universidad Carlos III.



RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de membranas híbridas formadas por polisulfona sulfonada como componente orgánico y un sólido laminar tipo hidrotalcita (2Zn, Al-NO_3) como parte inorgánica.

La hidrotalcita 2Zn, Al-NO_3 , se sintetizó mediante el método de coprecipitación.

La SPSU se preparó por reacción entre la polisulfona udel (PSU) y el agente sulfonante clorosulfonato de trimetilsilano (TMSCS). Este último permite la modificación de la cadena hidrocarbonada mediante la introducción de un grupo sulfónico.

Finalmente, se prepararon membranas con distinto grado de sulfonación a las que se añadieron la carga inorgánica 2Zn, Al-NO_3 en diferente proporción. Estas membranas se realizaron mediante el método “casting” usando como disolvente N,N-dimetilacetamida.

Las membranas se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR), difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), absorción de agua y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). En general, se comprobó que la carga inorgánica mejora ligeramente la conductividad protónica de las membranas.





ÍNDICE

1. Introducción	11
1.1. Funcionamiento de la pila PEM.....	14
1.2. Membrana de intercambio iónico.....	16
1.3. Mecanismos de conducción de protones.....	19
1.4. Membranas alternativas al Nafion®.....	21
1.4.1. Polisulfona.....	22
1.4.2. Hidróxidos dobles laminares (LDHs).....	23
1.4.2.1. Hidrotalcita.....	25
2. Objetivos	27
3. Procedimiento experimental	28
3.1. Materiales.....	28
3.2. Reacción de sulfonación.....	28
3.3. Síntesis de 2Zn,Al-NO ₃	29
3.4. Preparación de membranas.....	30
3.5. Técnicas experimentales.....	33
3.5.1. Infrarrojo (IR).....	33
3.5.2. Difracción de rayos X (DRX).....	34
3.5.3. Análisis termogravimétrico (TGA).....	34
3.5.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	35
3.5.5. Absorción de agua.....	36
3.5.6. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	37



4. Resultados y discusión	39
4.1. Infrarrojo (IR).....	39
4.2. Difracción de rayos X (DRX).....	42
4.3. Análisis termogravimétrico (TGA).....	43
4.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	47
4.5. Absorción de agua.....	48
4.6. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	51
5. Conclusiones	55
6. Trabajo futuro	57
7. Bibliografía	60



1. INTRODUCCIÓN

Desde el siglo XIX la producción energética ha estado marcada por una dependencia total de los recursos petrolíferos. Hoy en día, los combustibles fósiles tales como petróleo, carbón o gas natural representan aproximadamente el 80% de la demanda energética mundial, generando dos grandes problemas. El primero es que existen en cantidades limitadas y por ello, tarde o temprano, se agotarán, y el segundo es que el consumo de este tipo de recursos está íntimamente ligado a problemas medioambientales.

Para resolver estos problemas se están llevando a cabo enormes esfuerzos para reemplazar los combustibles fósiles por fuentes de energía renovables y respetuosas con el medioambiente. A principio de los años 70, se propuso un sistema basado en el hidrógeno como posible solución. El hidrógeno es un elemento con propiedades únicas, es un combustible ligero, eficiente, limpio y puede convertirse directamente en electricidad mediante su uso en pilas de combustible, con un rendimiento que podría llegar a triplicar al de los motores actuales lo que conllevaría una reducción drástica del consumo de combustibles fósiles [1].

La pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir en electricidad y calor la energía química. La obtención de electricidad en forma de corriente continua se lleva a cabo sin la necesidad de ningún proceso de combustión, al contrario de lo que ocurre cuando generamos electricidad a partir de un combustible fósil, ya que la oxidación del combustible y la reducción del comburente se producen en lugares físicos diferentes. La conversión electroquímica asegura un elevado rendimiento en el proceso de transformación energética, mayor del que se obtendría de las máquinas térmicas, ya que éstas presentan la limitación impuesta por el ciclo de Carnot [2]. La energía química que se pierde en una pila es mucho menor, puesto que se convierte en electricidad en un solo paso.



Las pilas de combustible pueden llevar a cabo un cambio revolucionario en el campo de la electricidad. Su uso se destina tanto en automoción como en aplicaciones estacionarias de pequeña potencia, aunque cada vez toma más fuerza la posibilidad de emplearlas para producir potencia en plantas generadoras y, así, distribuirla a los usuarios [3]. Actualmente, se está investigando en varios tipos de pilas, con sus ventajas, limitaciones y posibles aplicaciones.

La siguiente tabla muestra una clasificación de las pilas de combustible atendiendo al tipo de electrolito que utilizan:

Tipo	Electrolito	Temperatura operación (°C)	Ventajas	Desventajas
Membrana polimérica (PEMFC)	Polímero sólido	60-100	Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento. Baja temperatura. Arranque rápido.	Catalizadores costosos. Sensible a impurezas en H ₂ u otro combustible.
Alcalina (AFC)	Solución acuosa de hidróxido de potasio	90-100	Reacción catódica más rápida en electrolito alcalino. Mayor eficiencia.	Sensible a impurezas.
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico líquido	175-200	85% eficiencia en cogeneración de electricidad y calor. Acepta H ₂ no puro.	Catalizador Pt. Baja corriente y potencia. Gran peso y volumen.
Carbonatos fundidos (MFCF)	Solución líquida de litio, sodio y potasio	600-1000	Ventajas por alta temperatura: mayor eficiencia, catalizadores más baratos.	Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil.
Óxidos sólidos (SOFC)	Oxido de Zr sólido con adiciones de Itrio	600-1000	Ventajas por alta temperatura. Ventajas electrolito sólido.	Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida

Figura 1: Tipos de pilas de combustible.



Entre las más prometedoras se encuentran las pilas de membrana polimérica o de intercambio protónico, comúnmente conocidas como PEMFC (de sus siglas en inglés Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Básicamente, las mayores ventajas de las PEMFC son su elevada eficiencia, la baja emisión de contaminantes y que son silenciosas. Los inconvenientes, generalmente, son que tienen un coste relativamente elevado, que necesitan mejoras en la durabilidad y que no existe una infraestructura de abastecimiento de hidrógeno.

En las pilas PEM, el electrolito es la parte de la pila más importante. El material que mejores prestaciones presenta para ser utilizado como electrolito, es el Nafion[®], un polímero perfluorado fabricado por la empresa DuPont[™] que satisface los requisitos de alta conductividad protónica y estabilidad química hasta los 100°C. Sobrepasando esta temperatura se deshidrata rápidamente y pierde drásticamente sus propiedades [4]. Además, sólo trabaja eficazmente cuando está completamente hidratado y a temperaturas relativamente bajas y como catalizador utiliza platino, un material extremadamente caro. Estos inconvenientes han impulsado la investigación hacia el desarrollo de membranas alternativas. Por lo tanto, una de las principales líneas de investigación es el desarrollo de nuevos materiales poliméricos más baratos y térmicamente estables que trabajen a temperaturas más elevadas.



1.1. Funcionamiento de la pila PEM

Este trabajo se centra en las pilas de membrana polimérica (PEM), el principio de funcionamiento en el que se basan es inverso al de la reacción electrolítica. A partir del hidrógeno que se usa como combustible y del oxígeno del aire se obtiene electricidad, calor y agua como subproducto. El agua generada puede ser liberada a la atmósfera sin dañar el medio ambiente, por lo que la pila de combustible es una energía limpia.

Proporcionan una densidad de corriente elevada y tienen la ventaja de ser ligeras y tener un tamaño pequeño en comparación con otras pilas. Operan a temperaturas relativamente bajas (60 - 100°C), esto permite que arranquen rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento y supone menor desgaste en los componentes del sistema. Usan como electrolito un polímero sólido, lo que produce menor corrosión y menos fugas.

El principal problema de estas pilas es que funcionan con un catalizador de platino que las encarece mucho, además, el catalizador de platino es extremadamente sensible a la contaminación por CO y si esto ocurre, el nivel de eficiencia baja drásticamente [4].



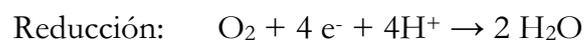
Figura 2: Pila de combustible PEM, modelo Gencore fabricada por Plug Power y comercializada en España por Ariema.[3]



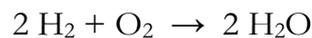
El funcionamiento de la pila PEM se puede resumir de la siguiente manera [2]:

1. Se suministra hidrógeno (combustible) al ánodo y oxígeno (comburente) al cátodo.
2. El hidrógeno en forma de gas llega al ánodo y se disocia en protones y electrones. Para que esto pueda llevarse a cabo es necesaria la presencia de un catalizador. Este catalizador está formado por partículas de aleaciones metálicas basadas en platino, el cual se dispersa por la estructura porosa de los electrodos, esto provoca que aumente la superficie de contacto con los gases reactantes, aumentando la velocidad de la reacción electroquímica.
3. Cuando se disocia la molécula de H_2 en $2H^+$ y $2e^-$, los protones atraviesan la membrana para llegar al cátodo, mientras que los electrones recorren un circuito eléctrico externo generando electricidad.
4. Los electrones y los protones llegan al cátodo, donde reaccionan con el oxígeno proveniente del aire atmosférico generando en todo el proceso agua, electricidad y calor.

Las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo son respectivamente:



Y la reacción global sería:





Todo el proceso descrito anteriormente aparece representado en la figura 2:

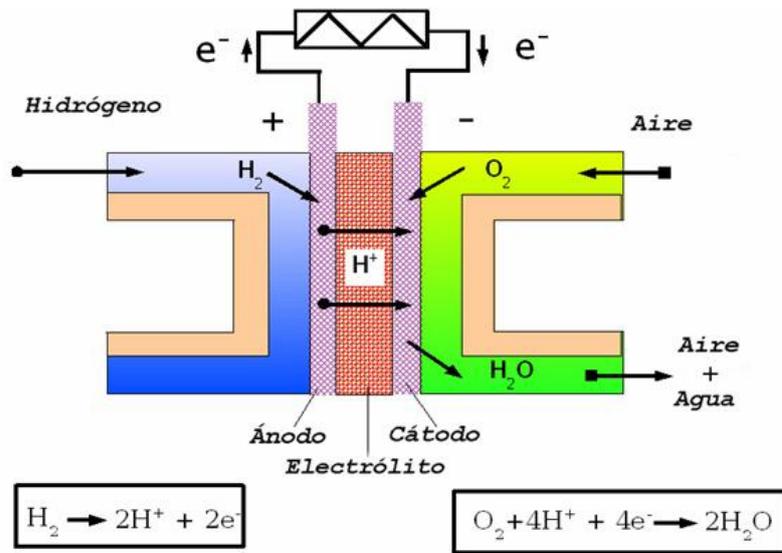


Figura 2: Esquema de funcionamiento pila PEM [5].

1.2. Membrana de intercambio iónico

La membrana, parte central, hace la función de electrolito y es su componente clave. En las PEMFC, la membrana de intercambio protónico es, por requerimientos del diseño, de bajo espesor y debe constituir un medio efectivo de separación entre los gases reactantes (hidrógeno y oxígeno), además de mantenerse húmeda para facilitar el desplazamiento de los iones.

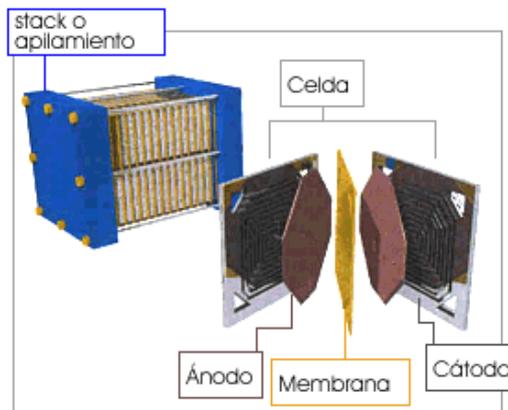


Figura 3: Partes de una pila PEM [3].



A través de ella, circulan únicamente los protones, evitando el paso de electrones o de las propias moléculas de hidrógeno y oxígeno. Las membranas han de estar correctamente humidificadas, puesto que las moléculas de agua promueven el transporte de protones. Cuando las membranas no se encuentran suficientemente hidratadas, se produce una resistencia al paso de iones por lo que se reduce el rendimiento y además disminuye la vida útil.

Para desarrollar materiales que cumplan con los anteriores requisitos, se puede optar por membranas homogéneas o membranas híbridas. Las membranas homogéneas están formadas por un único material y las membranas heterogéneas o híbridas están formadas por un material matriz y unos materiales de refuerzo.

En este último caso, la matriz es la que aporta las propiedades mecánicas e influye en la conductividad protónica. Los materiales de refuerzo son los que confieren al conjunto propiedades interesantes como un aumento en la conductividad protónica, mejora en la absorción de agua o disminución de la permeabilidad de los combustibles.

En general, los materiales utilizados en la síntesis de membranas se pueden clasificar en tres grupos [6]:

- 1-Polímeros perfluorados (o parcialmente fluorados).
- 2-Polímeros no-fluorados.
- 3-Complejos ácido-base.



A continuación se explican brevemente los tres tipos de membranas:

· Membranas perfluoradas:

Son las membranas más utilizadas en aplicaciones a baja temperatura debido a su estabilidad química. Estas membranas consisten en un polímero con átomos de flúor y grupos sulfónicos en alguno de sus extremos. El polímero perfluorado más importante y utilizado es el Nafion[®] (DuPont[™], EE.UU). Además del Nafion[®], también son muy utilizados Flemion[®] (Asahi Glass, Japón) y Aciplex[®] (Asahi Kasei, Japón) [7].

Estos materiales son caros debido a la complejidad de la química del flúor. En su estructura se puede apreciar que el polímero contiene regiones hidrofóbicas (-CF₂-CF₂-) y otras hidrofílicas (-SO₃H) [8].

· Membranas no fluoradas:

Dentro de este tipo de membranas se incluyen algunas formadas con hidrocarburos o por materiales aromáticos tales como polibenzimidazoles, poliimidaz, polisulfonas, poliétercetona, etc. funcionalizados con grupos ácidos para conferir conductividad a las membranas. Todos estos polímeros se caracterizan porque tienen temperaturas de transición vítrea elevada, buena estabilidad química y buenas propiedades mecánicas [9].

La introducción de grupos en la cadena hidrocarbonada puede realizarse mediante distintos agentes sulfonantes como, por ejemplo, clorosulfonato de trimetilsilano, ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfónico, etc. [10].

· Membranas ácido-base:

Basadas en polímeros que contienen funciones de tipo básico (grupos éter o amino) que pueden ser dopados con ácidos fuertes. Las membranas poliméricas dopadas con ácidos más estudiadas son las membranas de polibenzimidazol (PBI) dopadas con ácido fosfórico H₃PO₄.



Son compuestos con una elevada capacidad de absorción de agua gracias a la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de una red de poros de tamaño nanométrico que se extiende por todo el material [11].

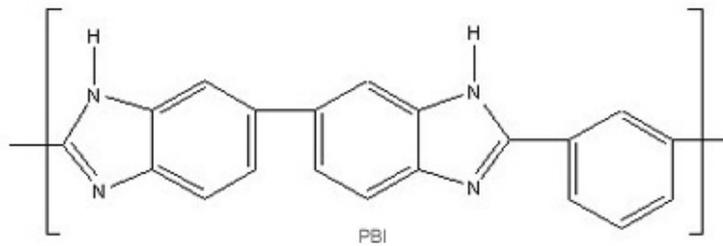


Figura 4: Estructura del polibenzimidazol PBI [11].

Los valores de conductividad protónica alcanzados son similares a los de las membranas perfluoradas para el mismo valor de humedad relativa y a una temperatura superior. Sin embargo, la limitación principal se encuentra en su inherente fragilidad, por lo que se está trabajando en métodos de procesamiento alternativos para la preparación de estas membranas y evitar la aparición de fisuras [4].

1.3. Mecanismos de conducción de protones

La conducción protónica es de las características más importantes que se consideran en una pila PEM. A nivel molecular, el transporte de protones en matrices poliméricas hidratadas es normalmente descrito en base a dos mecanismos principales: “mecanismo de Grotthus” y “mecanismo vehicular” [12-14].

En el mecanismo Grotthus, los protones saltan de una posición iónica hidrolizada (SO_3^- , H_3O^+) a otra y se transmite a través de moléculas de agua por medio de la formación y ruptura de enlaces de hidrógeno [15]. El protón formado por la oxidación del hidrógeno en el ánodo se adhiere a las moléculas de agua y va saltando de una a otra [4].



En la siguiente figura se muestra un esquema simple del mecanismo de Grotthuss:

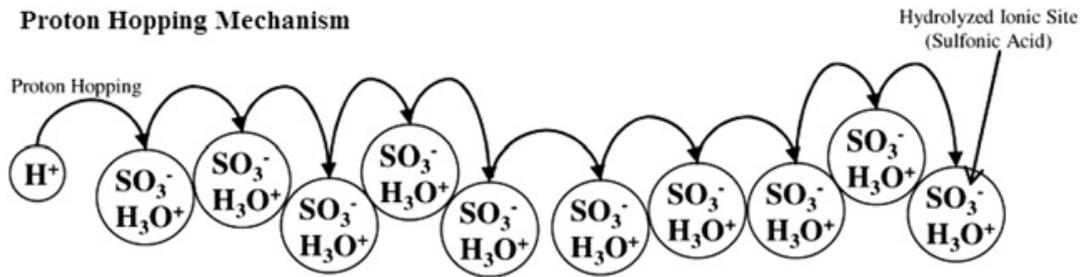


Figura 5: Mecanismo de Grotthuss [15].

En el mecanismo vehicular los protones hidratados (H_3O^+) se difunden a través de un medio acuoso debido a la diferencia electroquímica. Los protones rodeados de moléculas de agua atraviesan la membrana mediante difusión. La función principal del mecanismo vehicular es generar espacios libres dentro de las cadenas poliméricas que permitan la transferencia de protones hidratados a través de la membrana [15].

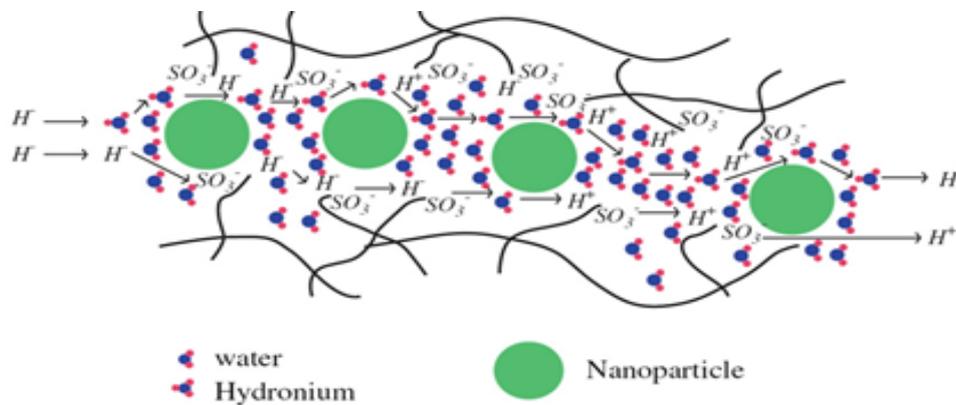


Figura 6: Mecanismo vehicular [16].

Que uno u otro mecanismo se impongan sobre el otro, depende del nivel de hidratación de la membrana. Por esta razón, el mecanismo de transporte de protones en los sistemas híbridos es mucho más complejo, y se debe tener en cuenta las propiedades químicas y las superficies de la fase orgánica e inorgánica [4].



1.4. Membranas alternativas al Nafion®

El electrolito más utilizado en las pilas PEM es un polímero sulfonado de tetrafluoroetileno denominado Nafion® y desarrollado por DuPont en 1960. Se trata de un polímero sintético perfluorado (con átomos de flúor en lugar de hidrógeno) compuesto por cadenas de tipo teflón (-CF₂-CF₂-CF₂-) de las que derivan cadenas laterales con grupos iónicos [17]. El Teflón (Politetrafluoroetileno o PTFE) es un polímero resistente al ataque químico e hidrofóbico [18].

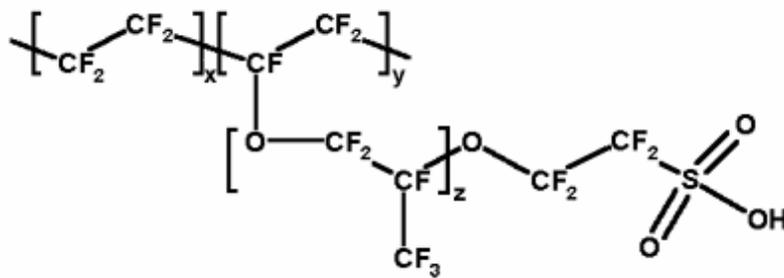


Figura 7: Estructura del polímero perfluorado Nafion® [17].

La conductividad iónica del Nafion® aumenta a medida que lo hace la humedad relativa pero disminuye con el incremento de la temperatura, ya que no es capaz de retener agua a temperaturas superiores de 100°C. A partir de los 80°C, el agua imprescindible para permitir la conductividad de los protones a través de la membrana, empieza a desaparecer, y por lo tanto, se observan pérdidas significativas en el rendimiento de la pila [18].

Hay una serie de razones que aconsejan que las pilas PEM tengan que trabajar a temperaturas más elevadas. Para alcanzar densidades de corriente favorables se necesitan temperaturas altas, ya que la velocidad de las reacciones en los electrodos aumenta con la temperatura [3]. Mejorando la cinética de las reacciones también se reduciría el envenenamiento del catalizador por monóxido de carbono (CO) y podría reducirse el uso de platino disminuyendo así el coste de la pila [18].



Por otra parte, el Nafion® presenta problemas medioambientales como, por ejemplo, que para su preparación se emplean materiales fluorados que son nocivos para el medioambiente. En cuanto a su durabilidad, se han realizado muchos estudios en pilas PEM y se han demostrado vidas superiores a las 50.000 horas pero sin sobrepasar la temperatura de 80°C [19].

El precio elevado de este material y su baja estabilidad a temperaturas altas ha motivado que se busque su sustitución por otros materiales más baratos y resistentes, por ello las investigaciones se centran en el desarrollo de otras membranas poliméricas que puedan usarse como electrolito en PEMFC que satisfagan las necesidades de funcionamiento y sean más económicas.

1.4.1. Polisulfona

Los polímeros de ingeniería de alto rendimiento, tales como polieterecetonas (PEEK) y polisulfonas (PSU), han demostrado ser una alternativa viable debido a su buena estabilidad química y térmica.

Entre todos ellos la polisulfona (PSU) es la más utilizada por su bajo coste y fácil disponibilidad. Las polisulfonas son una familia de termoplásticos amorfos y polares que se conocen desde 1965 por un desarrollo de Union Carbide. Contienen la subunidad aril-SO₂-arilo, llamada grupo sulfona. Este material tiene una alta resistencia mecánica y estabilidad, incluso a altas temperaturas [20].

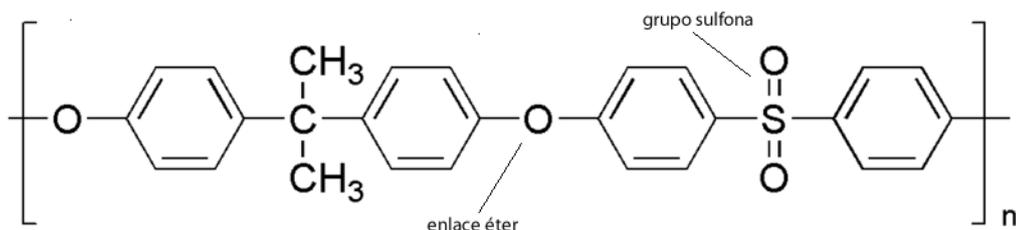


Figura 8: Estructura de la polisulfona [21].



Además, su alta temperatura de transición vítrea y el hecho de ser soluble en disolventes orgánicos permite hacer diversas modificaciones en ella, pudiendo sulfonarse fácilmente con varios agentes sulfonantes y dando lugar a la polisulfona sulfonada (SPSU) [22].

Este polímero es considerado una alternativa viable, ya que pueden mantener una alta conductividad protónica a temperaturas elevadas con una deshidratación moderada [4].

1.4.2. Hidróxidos dobles laminares (LDHs)

En los últimos años, una parte de las investigaciones que se están llevando a cabo, se centran en la preparación de membranas híbridas en las que, sobre una matriz constituida por un polímero orgánico se introducen elementos inorgánicos de refuerzo, de manera que el conjunto tenga un buen comportamiento para su uso en pilas de combustible. La adición de cargas inorgánicas de tamaño nanométrico en la membrana polimérica hace que, en general, mejore sus propiedades. Las principales contribuciones que se buscan con su adición son aumentar la conductividad y mantener una humedad suficiente en el interior de la membrana, además de intentar mejorar las propiedades mecánicas [23].

En general, las membranas híbridas consisten en un ionómero (que contiene grupos ácidos o superácidos $-\text{SO}_3\text{H}$) en las que se dispersan partículas sólidas inorgánicas o en membranas conductoras fabricadas a partir de una matriz polimérica no conductora porosa que se rellena con ionómeros o con partículas de alta conductividad [23]. No obstante, se debe tener en cuenta que hay membranas sin cargas que también tienen un buen funcionamiento.

Existe una amplia gama de cargas o rellenos que se pueden utilizar para mejorar las propiedades de un polímero, algunas de las cargas más utilizadas son las arcillas aniónicas o hidróxidos dobles laminares (LDHs), heteropoliácidos (HPA), óxidos inorgánicos (TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2) o zeolitas [22]. De todas ellas, los sólidos laminares tipo hidrotalcita son los que han experimentado un mayor desarrollo debido a que incluso con la



incorporación de una pequeña cantidad (menor del 5%) se consiguen notables mejoras en las propiedades de dichos materiales [24].

Los hidróxidos dobles laminares forman una familia de compuestos cuya principal característica es su estructura laminar. Las láminas, que poseen una carga positiva, están constituidas por hidróxidos metálicos y en el espacio interlaminar se encuentran aniones junto con moléculas de agua.

Desde la perspectiva de la química de materiales, la estructura de los LDHs se describe a partir de la estructura del hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$ comúnmente llamado brucita. En la brucita las unidades básicas son láminas con cationes Mg^{2+} localizados en el centro y coordinados octaédricamente por seis grupos OH. Los LDHs son el resultado de la sustitución isomórfica de una fracción de los cationes magnesio por un catión trivalente (M^{3+}), generando así un residuo de carga positiva en las láminas, la cual se compensa con la presencia adicional de aniones interlaminares [25].

La estructura de un hidróxido doble laminar es:



en la que el parámetro x indica la relación $M(III)/[M(II)+M(III)]$. [25]

Según esta fórmula química se pueden obtener LDHs con una amplia variedad de composiciones diferentes. Los cationes divalentes y trivalentes que aparecen en los LDH son principalmente los del tercer y cuarto grupo del Sistema Periódico [20]:

Cationes divalentes: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}

Cationes trivalentes: Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+}

Aniones intercambiables: OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}

Estos materiales constituyen un grupo de alto interés tanto científico como tecnológico que se obtienen de forma relativamente fácil y son baratos. Los LDHs sintetizados en el laboratorio presentan una alta pureza y una estructura homogénea.



Pueden prepararse empleando diferentes métodos de síntesis. Dentro de estos métodos se pueden distinguir aquellos que se realizan a pH variable, denominados de precipitación y los que se realizan a pH constante, llamados de coprecipitación [26].

La estructura y propiedades fisicoquímicas de los sólidos obtenidos dependen de diversos factores tales como, el método de precipitación, la naturaleza de los reactivos, la concentración de reactivos, el pH de precipitación, la temperatura, el tiempo de envejecimiento, la presencia de impurezas y las condiciones de lavado y de secado [27].

1.4.2.1. Hidrotalcita

Uno de los tipos de LDH más descrito en la literatura y más importante es el conocido como “hidrotalcita” $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En este LDH, los cationes que forman las láminas son de aluminio y magnesio, siendo los aniones que ocupan el espacio interlaminar aniones carbonato. Este compuesto pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, que se encuentran en la naturaleza. Son materiales laminares de estructura semejante al hidróxido de magnesio o brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ citada anteriormente.

Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por un catión trivalente, por ejemplo Al^{3+} , se forman los compuestos tipo hidrotalcita y la estructura laminar adquiere carga positiva. Para compensar esta carga se requiere de un anión que se aloja junto con moléculas de agua, entre las dos láminas [25]. Es decir, en el espacio interlaminar, además de los aniones, están presentes las moléculas de agua, conectadas tanto a las láminas de los cationes metálicos como a los aniones de la intercapa por medio de enlaces de hidrógeno.

En la figura 9 se muestra una imagen de la estructura de la hidrotalcita, con aniones carbonato y moléculas de agua en el espacio interlaminar.

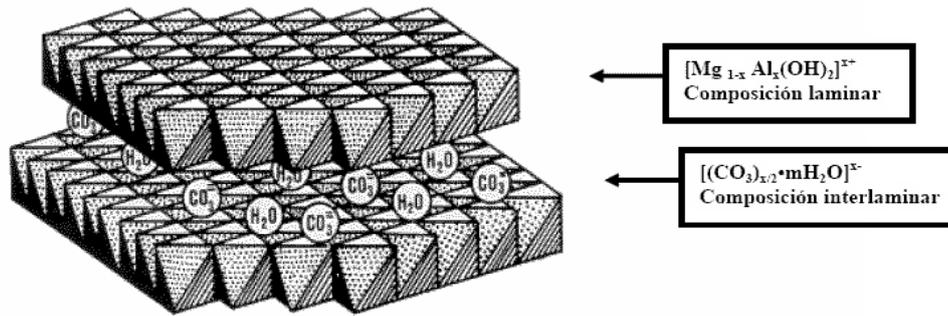


Figura 9: Representación esquemática de la estructura tipo hidrotalcita [26].

Estas estructuras tipo hidrotalcita (figura 9) son poco comunes en la naturaleza, mientras que a nivel de laboratorio e industrial su síntesis es relativamente sencilla y de bajo coste, encontrando aplicaciones en numerosos campos debido a sus propiedades. Algunas de estas aplicaciones más importantes se encuentran resumidas en la figura 10:



Figura 10: Algunas aplicaciones de los compuestos tipo hidrotalcita.

Una de las propiedades de estos sólidos, y la cual se pensó que sería de utilidad en este trabajo, es que son higroscópicos, es decir, tienen la capacidad de absorber agua. Esta capacidad de absorción de agua puede hacer que, al incorporarlas a una matriz polimérica, mejoren la conductividad protónica.



Además, estas mejoras se obtendrían sin aumentar de forma apreciable la densidad del polímero, únicamente es necesario un contenido muy bajo de LDH para aumentar de forma considerable sus propiedades conductoras [27].

El efecto de la adición de hidrotalcita en la conductividad es difícil de discernir a priori, se sabe que la hidrotalcita retiene cantidades sustanciales de agua en su estructura (aproximadamente un 12% de su peso) y el agua juega un papel clave en el transporte de protones aumentando significativamente su movilidad [28]. Por otro lado, la conductividad protónica también depende del tamaño y distribución de los poros (la formación de canales es muy perjudicial), así como de la naturaleza de la carga, la adición de aluminosilicatos laminares hace decrecer la conductividad debido a que las partículas de arcilla impiden el movimiento de protones [29].

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del trabajo es sintetizar membranas alternativas al Nafion® debido al alto coste y a las desventajas mencionadas en la introducción. Los objetivos parciales que se llevaron a cabo fueron los siguientes:

Modificación del polímero comercial polisulfona Udel (PSU) mediante una reacción de sulfonación y caracterización estructural y térmica.

Síntesis del hidróxido doble laminar $2\text{Zn},\text{Al-NO}_3$ y su posterior caracterización estructural.

Preparación de membranas híbridas, mediante el método casting, basadas en polisulfona sulfonada (SPSU) como componente orgánico y el hidróxido doble laminar como material inorgánico. Una vez preparadas, se caracterizaron estructural, térmica y eléctricamente.



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis de las diferentes membranas usadas en este trabajo son los que se especifican a continuación:

Polisulfona Udel ($M_n=22000$); **clorosulfonato de trimetilsilano** ($\text{ClSO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, TMSCS, $P_m=188.00$ g/mol, pureza 99%); **1,2-dicloroetano** (anhidro 99.8%) y **N,N-dimetilacetamida** (DMAc, $P_m=87.12$ g/mol, pureza 99%), todos estos reactivos fueron suministrados por Sigma-Aldrich. **Nitrato de zinc** ($P_m=297.47$ g/mol, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); **nitrato de aluminio** ($P_m=375.13$ g/mol, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); **hidróxido de sodio** ($P_m=40.00$ g/mol, NaOH) suministrados por Panreac. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación previa.

3.2. Reacción de sulfonación

La sulfonación es un tipo de reacción que modifica el polímero haciéndolo más hidrófilo, con el objetivo de mejorar el transporte de protones, para ello se hace reaccionar la polisulfona con un agente sulfonante [30,31].

La reacción de sulfonación (figura 10) se llevó a cabo bajo atmósfera inerte de N_2 y siguiendo el procedimiento descrito por Chao et al [32]. En un matraz de tres bocas se disolvió la cantidad necesaria de polisulfona (PSU) en 1,2-dicloroetano (DCE) para obtener una disolución al 20% p/v. A continuación, se realizó una disolución de clorosulfonato de trimetilsilano (TMSCS) en DCE, según el grado de sulfonación que se desee obtener y se añadió gota a gota a la disolución del polímero, bajo agitación vigorosa. Para completar la reacción se dejó durante 24 horas bajo agitación.

La figura 11 muestra la reacción entre PSU y clorosulfonato de trimetilsilano (TMSCS):

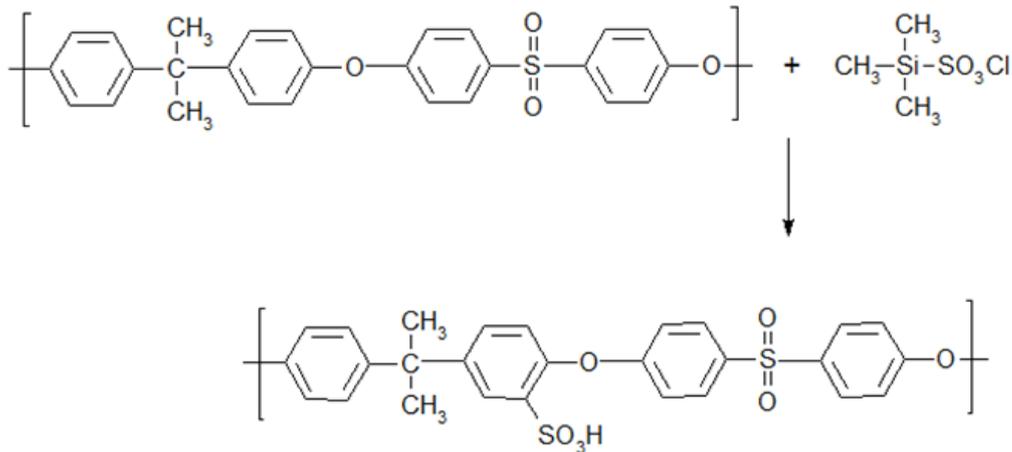


Figura 11: Sulfonación de PSU usando clorosulfonato de trimetilsilano (TMSCS) [31].

La mezcla de reacción obtenida se precipitó en una disolución de NaOH 1M y se lavó con agua destilada hasta llegar a pH neutro. La polisulfona sulfonada en forma sódica (SPSU-Na) se secó a temperatura ambiente. Se prepararon dos relaciones molares diferentes (SPSU:TMSCS 1:1 y 1:3).

3.3. Síntesis de 2Zn,Al-NO₃

La síntesis directa por coprecipitación es el método tradicionalmente usado y que ha sido desarrollado a lo largo de los años para la síntesis de LDHs con aniones inorgánicos. El control del pH es fundamental y evita la coprecipitación de otras fases como impurezas de hidróxidos puros de cada uno de los metales presentes en el medio.

Para que este procedimiento tenga éxito es necesario que el anión a incorporar en el espacio interlaminar tenga gran afinidad por las láminas de hidróxidos ya que, de lo contrario, los aniones de las sales metálicas utilizadas en la síntesis, se incorporarían preferentemente.

La hidrotalcita Zn,Al-NO₃ se preparó por coprecipitación siguiendo el método descrito por Gardner y Pinnavaia [33]. La relación molar de Zn/Al es de 2/1 [34].



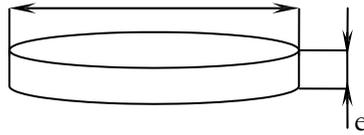
Se disolvieron 17.8 g de nitrato de zinc y 11.3 g de nitrato de aluminio en 150 ml de agua descarbonatada. Utilizando un embudo de adición, la disolución anterior se añadió gota a gota en un matraz redondo que contenía 150 ml de agua descarbonatada. Toda la síntesis debe hacerse en atmósfera inerte y manteniendo el pH de la disolución a 8, para ello se adicionó una disolución básica de NaOH 2.5 M. Una vez terminada la adición, la suspensión obtenida se dejó bajo agitación durante 24 horas y a 40°C para envejecerla. Por último, se centrifugó y se lavó la suspensión varias veces con agua descarbonatada. El sólido obtenido se secó en una estufa de vacío a 40°C durante 36 horas.

3.4. Preparación de membranas

Se prepararon membranas con los dos grados de sulfonación obtenidos y diferentes concentraciones de 2Zn,Al-NO₃ (1, 2 y 5%). Todas las membranas se realizaron mediante el método **casting**.

Este método es eficaz para la obtención de nanocomposites de polímeros debido al bajo coste y la facilidad del proceso. Consiste en la evaporación lenta y controlada del disolvente. Para que este proceso pueda llevarse a cabo, el disolvente (que en este caso será N,N-dimetilacetamida, DMAc) debe tener un punto de evaporación menor que los materiales componentes de la membrana.

Se realizaron membranas de alrededor de 100 µm, para ello se tuvo en cuenta el diámetro de la placa Petri y la densidad y porcentaje de polímero.



D (diámetro placa) = 9,5 cm	δ (densidad polímero) = 1,24 g/ml
e (espesor) = 100 μm = $100 \cdot 10^{-4}$ cm	carga polímero = 5%

El volumen de la membrana será [35]:

$$V = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot e}{4} \rightarrow V_{\text{membrana}} = \frac{\pi \cdot 9,5^2 \cdot 100 \cdot 10^{-4}}{4} = 0,7088 \text{ cm}^3 = 0,7088 \text{ ml} \quad (3.1)$$

Conociendo V_{membrana} y la densidad del polímero (δ), es posible calcular la masa de polímero que teóricamente se necesita:

$$m_{\text{polímero}} = \delta_{\text{polímero}} \cdot V_{\text{membrana}} = 1,24 \text{ g/ml} \cdot 0,7088 \text{ ml} = 0,8789 \text{ g} \quad (3.2)$$

A partir de la concentración (% en peso de polímero) en la disolución se obtiene el volumen de disolución:

$$V_{\text{disolución}} = \frac{m_{\text{polímero}} \cdot 100}{\% \text{ polímero}} = \frac{0,8789 \text{ g} \cdot 100}{5} = 17,58 \text{ g} \approx 17,58 \text{ ml} \quad (3.3)$$

Experimentalmente se comprobó que con el volumen calculado de disolución el espesor de membrana obtenido es inferior al calculado teóricamente en un 10%, por esta razón debe multiplicarse este resultado por 1,1:

$$V_{\text{real}} = 1,1 \cdot V_{\text{disolución}} = 1,1 \cdot 17,58 \text{ ml} = 19,34 \text{ ml} \quad (3.4)$$



Y finalmente, con el volumen real, se obtiene la masa real de polímero que debe utilizarse:

$$m_{polímero} = \frac{V_{real} \cdot \% polímero}{100} = \frac{19,34 \text{ ml} \cdot 5}{100} = 0,97 \text{ ml} \approx 0,97 \text{ g} \quad (3.5)$$

Conociendo los datos de volumen real y masa de polímero, se puede proceder a hacer los cálculos relativos a las cantidades de carga inorgánica que deben añadirse según las proporciones requeridas de 1, 2 y 5%:

$$m_{sólido} = m_{polímero} \cdot \frac{\% sólido}{1 - \% sólido} \quad (3.6)$$

donde “% sólido” es el porcentaje en masa de carga inorgánica en la membrana.

Tabla 1: Cantidades de SPSU, DMAc y LDH para la fabricación de membranas.

Porcentaje de carga inorgánica	Polisulfona sulfonada (SPSU)[g]	Disolvente (DMAc) [ml]	Hidrotalcita (LDH) [mg]
1%	0.97	19	10
2%	0.97	19	20
5%	0.97	19	50

Las membranas se prepararon disolviendo la polisulfona sulfonada (SPSU) en DMAc. Una vez disueltas, para cada membrana, se añadieron las cantidades de carga inorgánica correspondientes para hacer composiciones de 1, 2 y 5%, y se agitaron durante 2 horas mecánicamente y 1 hora en el baño de ultrasonidos. Se filtraron y, posteriormente, se secaron a 60°C durante 24 horas.



3.5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.5.1. Infrarrojo (IR)

Las membranas y las cargas inorgánicas fueron caracterizadas por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Esta técnica, se basa en las fuerzas interatómicas, proporcionando información sobre la estructura microscópica de la muestra y los enlaces dentro de ella, permitiendo comprobar la interacción entre las cargas y la matriz polimérica [20].

En este estudio se utiliza un espectrómetro infrarrojo Perkin - Elmer FT 1730 (figura 12) en el intervalo comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} , los espectros registrados se realizan con 14 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .



Figura 12: Detalle del espectrofotómetro de infrarrojos Perkin-Elmer FT 1730.

Para analizar la hidrotalcita $2\text{Zn},\text{Al}-\text{NO}_3$ se prepararon pastillas, mezclando los diferentes sólidos con bromuro potásico (KBr) en una proporción aproximada de 300 partes de KBr por 1 de muestra.



3.5.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X es una técnica muy empleada en el estudio de compuestos laminares, se utiliza para evaluar el grado de exfoliación y/o intercalación del LDH en el polímero [36]. En nuestro caso, se utilizó para caracterizar tanto los sólidos laminares preparados como los nanocomposites obtenidos.

Para confirmar la intercalación del polímero en las capas de arcilla aniónica se ha utilizado un difractómetro X'Pert Philips usando $K\alpha\text{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$ en un rango de $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. Las condiciones de trabajo empleadas fueron un voltaje de 40 kV y una intensidad de 40 mA, con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.

3.5.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Una de las principales cuestiones que se abordan en el desarrollo de membranas híbridas para aplicaciones en pilas de combustible es su estabilidad a altas temperaturas.

La base de esta técnica es la variación de masa que tiene lugar cuando la muestra se somete a un calentamiento controlado. La eliminación del agua y de otros compuestos volátiles lleva asociada una pérdida de masa que tiene lugar a distintas temperaturas según la sustancia de que se trate y las condiciones de calentamiento. Se debe tener en cuenta que muestras de igual composición pueden mostrar diferentes comportamientos térmicos dependiendo de cómo hayan sido preparadas [36].

El equipo utilizado fue una termobalanza Perkin-Elmer TGA (Fig. 13), capaz de detectar cambios de peso de hasta $0.1 \mu\text{g}$, registrando la pérdida de masa de la muestra al someterla a un programa de calentamiento bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Las medidas se realizaron con una rampa de calentamiento de 50 a 800°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figura 13: Sistema termogravimétrico Perkin Elmer TGA.

3.5.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica. El principio básico en el que se basa esta técnica es que cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra para mantener la misma temperatura de la referencia. De esta manera, determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, el calorímetro DSC es capaz de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones [37, 38].

En este trabajo, se empleará para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material. Por encima de la T_g , los enlaces de las moléculas son mucho más débiles y por ello el polímero pasa a ser gomoso y adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica sin fractura [39].

El equipo utilizado fue un Diamond DSC Perkin-Elmer. Bajo atmósfera de nitrógeno para minimizar la degradación oxidativa, las muestras se sometieron al siguiente proceso:



- 1- Calentamiento de 50°C a 300°C a una velocidad de 10°C/min.
- 2- Mantenimiento a 300°C durante 5 minutos.
- 3- Enfriamiento de 300°C a 50°C a una velocidad de 20°C/ min.
- 4- Mantenimiento a 50°C durante 2 minutos.
- 5- Nuevo calentamiento hasta 300°C a 10°C/ min.

3.5.5. Absorción de agua

El rendimiento de una membrana depende de la conductividad protónica y esto, a su vez, depende en gran medida de su nivel de hidratación. Un alto nivel de absorción de agua supone una alta conductividad protónica, ya que los protones necesitan el agua para poder desplazarse a través de la membrana. En general y de cara al comportamiento eléctrico, cuanto más humedad contenga la membrana polimérica menor resistencia ofrecerá al paso de la corriente eléctrica. Debe considerarse que, al mismo tiempo, una elevada absorción puede ser también señal de baja estabilidad dimensional, ya que el agua influye en la microestructura del polímero y en sus propiedades mecánicas [19].

La cantidad de agua que absorben las membranas se determina mediante la diferencia entre el peso de la membrana seca y el peso de la membrana húmeda. El porcentaje de agua absorbida por cada muestra se calcula usando la siguiente ecuación [40]:

$$\text{Absorción de agua (\%)} = \frac{\text{peso hidratada} - \text{peso seca}}{\text{peso seca}} \cdot 100 \quad (3.7)$$

3.5.6. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)



Para que las PEMFC tengan un buen rendimiento, la conductividad protónica de la membrana debe ser alta. Esta conductividad protónica se midió mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, en sus siglas en inglés). Se utilizó un equipo de impedancia Solartron 1260 junto con la fase electroquímica Solartron 1287 (Figura 14) en el que se selecciona la configuración de corriente alterna con un voltaje continuo de 10 mV (DC=0, AC=10 mV) en un intervalo de frecuencia de 0.1 a 10^6 Hz.



Figura 14: Equipo de impedancia Solartron 1260 y 1287.

El electrodo de referencia elegido es el de Ag/AgCl y el electrodo de trabajo de grafito. Las medidas se realizaron en diferentes concentraciones de HCl, $10^{-3} \leq c \leq 10^{-1}$ M. Las membranas se estabilizaron 24 horas antes de realizar las medidas en una disolución 10^{-3} M de ácido clorhídrico.

En la figura 15 se muestra la disposición de los electrodos en la celda de vasos comunicantes que se utilizó para realizar las medidas de conductividad.

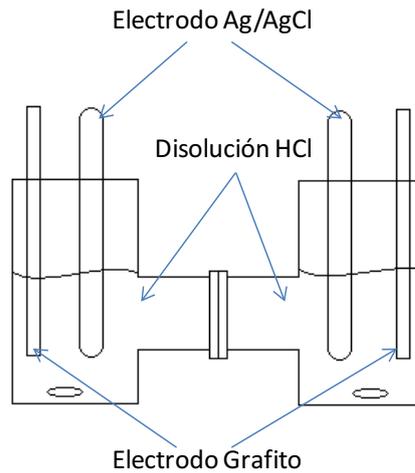


Figura 15: Esquema de la celda de vasos comunicantes.

La conductividad protónica de las membranas σ [S/cm] se calculó según la ecuación:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad (3.9)$$

donde la resistencia de la membrana R [ohmios, (Ω)] se obtiene de la intersección de la curva de impedancia con el eje real en el semicírculo de alta frecuencia, l [cm] y A [cm²] son el espesor y área de la membrana, respectivamente [4].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



4.1. Infrarrojo (IR)

Mediante el IR se va a comprobar que la reacción de sulfonación se realizó con éxito y que la carga LDH se incorporó en el material polimérico.

En la figura 16 se recogen parte de los espectros IR de las membranas de PSU y de SPSU 1:1:

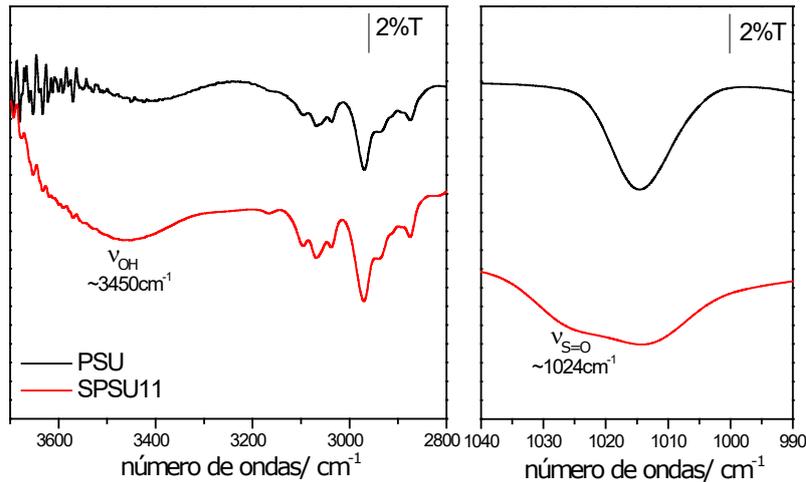


Figura 16: Detalle de los espectros FTIR de polisulfona comercial (PSU) y polisulfona sulfonada 1:1 (SPSU 1:1).

Al realizar la reacción de sulfonación el polímero se vio modificado, esto se observa debido a que a 3450 cm^{-1} la intensidad de la banda aumenta significativamente, esta banda se corresponde a la tensión OH del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$. Sin embargo, esta banda no es suficiente para confirmar que se ha llevado a cabo el proceso de sulfonación, ya que también puede deberse a agua retenida por la membrana debido a su carácter hidrófilo. Se puede concluir que la reacción de sulfonación se realizó con éxito por la señal que se observa a 1024 cm^{-1} .

La señal a 1014 cm^{-1} está asociada con el enlace éter (O-fenilo), esta señal permanece constante para la PSU y la SPSU. Sin embargo, en la SPSU aparece una nueva señal a 1024 cm^{-1} que corresponde con la tensión S=O del grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$).

En la figura 17 se muestra el espectro de la hidrotalcita sintetizada con sus bandas más características.

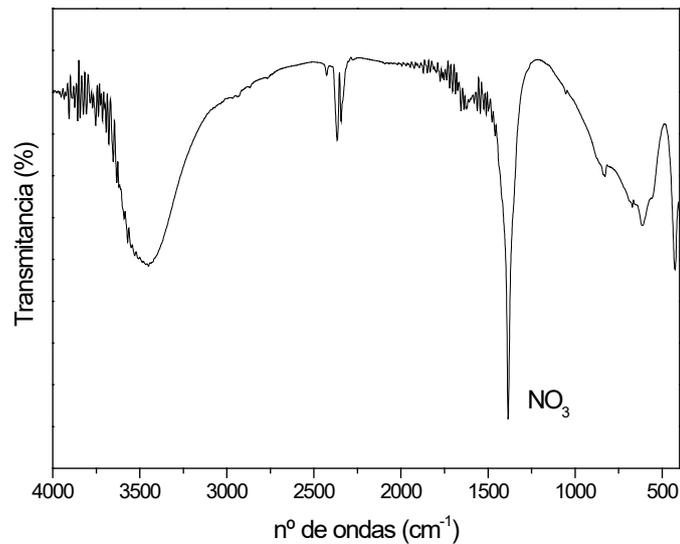


Figura 17: Espectro FTIR de la hidrotalcita 2Zn,Al-NO₃.

En el espectro FTIR se observan las bandas características de 2Zn,Al-NO₃: una banda intensa y ancha centrada a aproximadamente 3500 cm⁻¹ que corresponde con la vibración de tensión de los grupos hidroxilos (OH⁻) de las láminas hidroxiladas, a 1630 cm⁻¹ aparece la deformación angular de las moléculas de agua que se encuentran en el espacio interlamilar. Además, el pico característico de la presencia de nitrato aparece a 1384 cm⁻¹ [20].

Las vibraciones que se observan en la zona entre 1000 y 400 cm⁻¹ corresponden con las vibraciones de los modos de tensión Al-OH.

La figura 18 recoge los espectros de LDH, SPSU 1:1 y de la membrana cargada con 5% de LDH. El resto de membranas con carga añadida no se recogen en la figura para conseguir una visualización más clara.

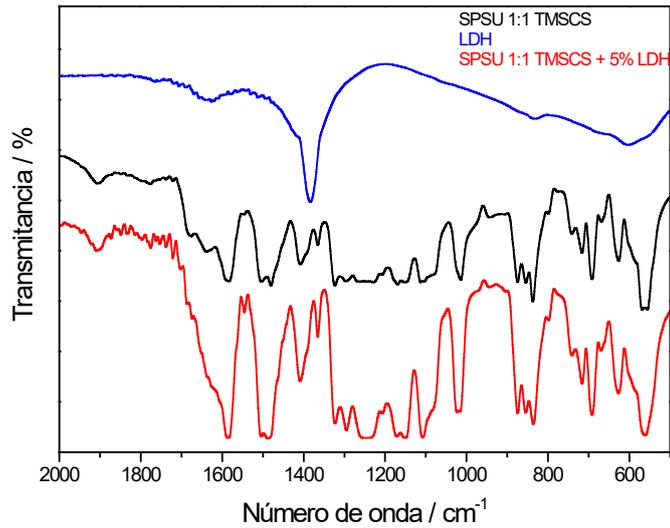


Figura 18: Espectros FTIR del LDH y las membranas SPSU 1:1 y SPSU 1:1-5% LDH.

La señal más importante de $2Zn,Al-NO_3$ aparece a 1384 cm^{-1} [20]. Sin embargo, en la membrana cargada con 5% de hidrotalcita no aparece esta señal debido a que se solapa con otras de la SPSU. Pero, si se compara la SPSU sin carga con la SPSU cargada con 5% de LDH se observa como a 1384 cm^{-1} la señal de la membrana cargada con 5% de LDH es ligeramente más intensa que la de la SPSU 1:1 debido a la presencia de la hidrotalcita.

Además, la introducción de la carga inorgánica en la membrana hace que la señal a 1024 cm^{-1} aumente en intensidad (figura 19). Esto es debido a la interacción que se produce entre la hidrotalcita y el polímero.

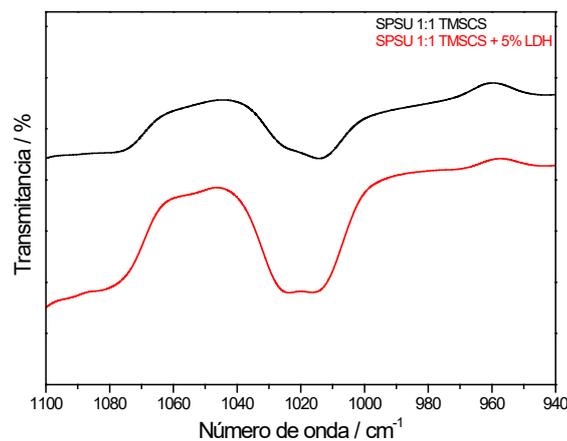


Figura 19: Detalle de los espectros FTIR de SPSU 1:1 y SPSU 1:1-5% LDH.



Este aumento significativo de intensidad que se observa a 1384 cm^{-1} y a 1024 cm^{-1} demuestra que existen interacciones entre la carga LDH y el polímero.

4.2. Difracción de rayos X (DRX)

Cada material da lugar a difracciones características, de manera general los materiales amorfos presentan picos anchos y los materiales cristalinos presentan picos más estrechos. Mediante la difracción de rayos X se va a corroborar la estructura de la hidrotalcita sintetizada y la interacción con el polímero.

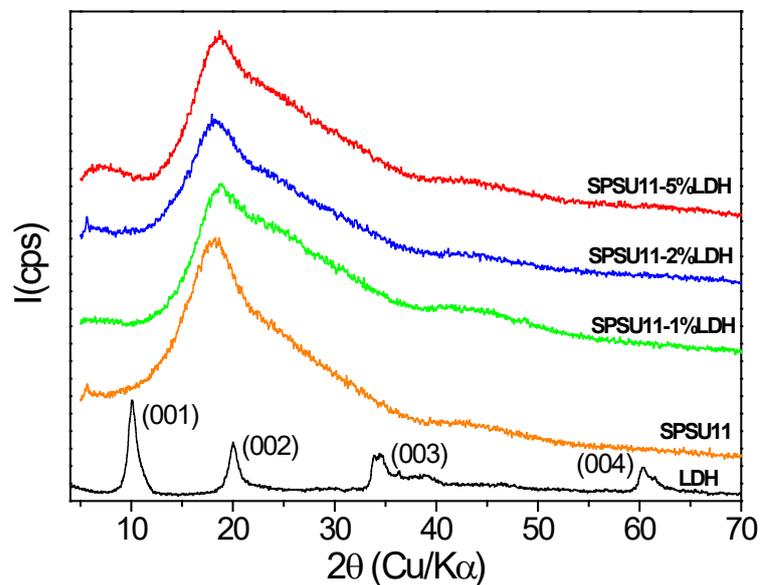


Figura 20: Espectros de rayos X de la hidrotalcita $2\text{Zn},\text{Al}-\text{NO}_3$, SPSU11 y las membranas cargadas con 1, 2 y 5%.

Se observa que la LDH ($2\text{Zn},\text{Al}-\text{NO}_3$) tiene mayor cristalinidad que la polisulfona. El pico principal de la hidrotalcita $2\text{Zn},\text{Al}-\text{NO}_3$ se da para $2\theta \approx 10^\circ$ [40], aplicando la ecuación de Bragg, $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$, donde $n=1$ se obtiene el valor del espacio basal (d) [19]:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \rightarrow d = \frac{n\lambda}{2 \cdot \text{sen } \theta} = \frac{1,5418 \text{ \AA}}{2 \cdot \text{sen}(5^\circ)} = 8,8 \text{ \AA} \quad (4.1)$$

Como el difractómetro aplica la radiación $K\alpha$ del cobre a la que corresponde una longitud de onda de 1.5418 \AA , el espacio basal (d) con $2\theta \approx 10^\circ$ es de 8.8 \AA , típico de las estructuras tipo LDH.



La máxima difracción de las membranas poliméricas se da para $2\theta \approx 19^\circ$, viéndose un pico ancho que indica la baja cristalinidad del polímero.

En el difractograma (figura 20) se observa que al aumentar la cantidad de LDH añadida en el polímero, el pico a $2\theta \approx 19^\circ$ se hace más ancho. Además, el pico principal de la LDH ($2\theta \approx 10^\circ$) se observa más claramente con alta cantidad de LDH y aparece desplazado (cerca de $2\theta=5^\circ$) y ensanchado. Este desplazamiento podría deberse a la intercalación de parte del polímero entre las láminas del LDH.

4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante el análisis termogravimétrico se estudió la estabilidad térmica de las membranas preparadas.

Las gráficas correspondientes a la polisulfona comercial (PSU) y polisulfonas sulfonadas (SPSU) en distinto grado se recogen en la figura 21:

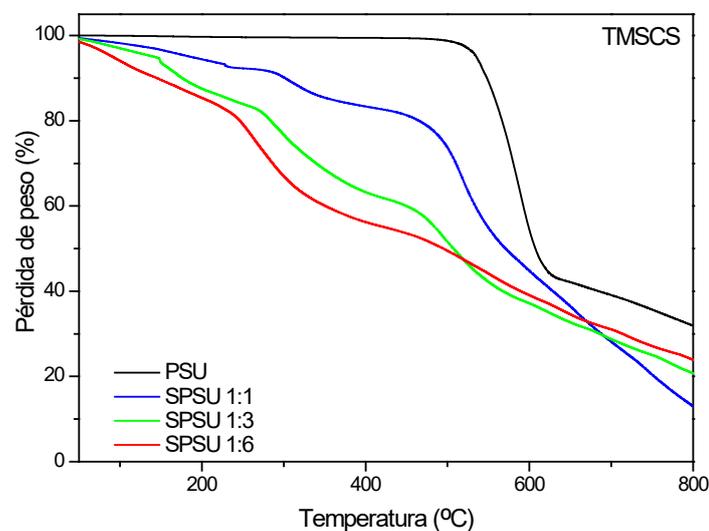


Figura 21: Análisis termogravimétrico de PSU y SPSU con distintos grados de sulfonación.

La polisulfona comercial se degrada térmicamente en un solo paso, sufre una única pérdida de peso a partir de 500°C , corresponde con la degradación de la cadena hidrocarbonada.



En el caso de las membranas SPSU se observan tres pérdidas de peso. La primera pérdida de peso se produce en el intervalo de 50 a 150°C, y se corresponde con la pérdida del agua absorbida. La segunda pérdida de peso de 150 a 400°C, está relacionada con la pérdida de los grupos sulfónicos en forma de gases SO y SO₂. Finalmente, por encima de 400°C tiene lugar la degradación de la cadena polimérica.

En la gráfica de la figura 21 se observa que inicialmente la polisulfona con mayor grado de sulfonación sufren una mayor pérdida de peso, esto se debe a que al aumentar el grado de sulfonación, las membranas contienen mayor cantidad de agua absorbida. La sulfonación provoca la disminución en la estabilidad térmica del polímero.

A continuación, se llevaron a cabo los ensayos para las membranas cargadas con 2Zn,Al-NO₃. Las pérdidas de peso para la SPSU 1:1 y SPSU 1:1 con 1, 2 y 5% de LDH se recogen en la figura 22:

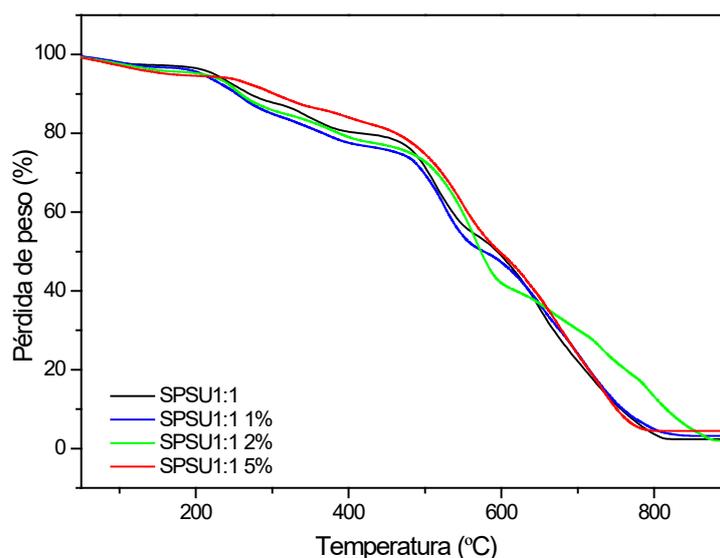


Figura 22: Análisis termogravimétrico de SPSU 1:1 y SPSU cargadas con 1, 2 y 5% de hidrotalcita 2Zn,Al-NO₃.

Se aprecia que con la adición de carga inorgánica se produce un aumento en la estabilidad térmica atribuible a la interacción de nanopartículas con la matriz de SPSU y a que durante la calcinación de la hidrotalcita, en torno a 450-500°C se forman gases de NO₂ y NO que favorecen la formación de ZnO cristalino, aumentando la cristalinidad de la matriz polimérica y limitando los movimientos de las cadenas de polímero [40].



En la figura 23 se muestra la termografía diferencial de la membrana SPSU 1:1 cargada con 2% de hidrotalcita:

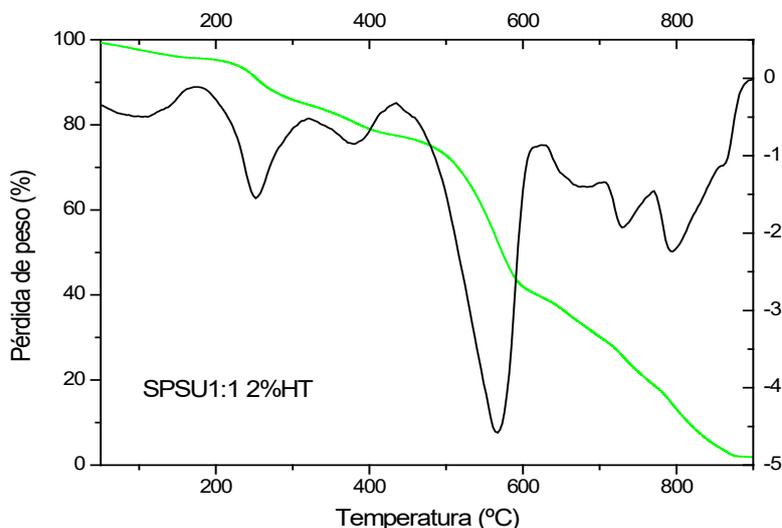


Figura 23: Termografía diferencial de la muestra SPSU 1:1 con 2% de HT.

En la gráfica diferencial se ve como con la adición de LDH se producen cuatro pérdidas de peso en lugar de las tres que suceden en la SPSU sin carga. La del agua absorbida, la de los grupos sulfónicos junto a la deshidroxilación de las láminas, una tercera debida a la descomposición de los NO_3^- y por último la descomposición de la cadena hidrocarbonada y los óxidos metálicos.

La mayor pérdida de peso se produce a aproximadamente 580°C , una temperatura mayor que para la misma membrana sin carga. Esto demuestra que la inclusión de LDH en las membranas mejora la estabilidad térmica. Esta mejora se atribuye a las láminas del compuesto tipo hidrotalcita, las cuales impiden la difusión de los compuestos volátiles y favorecen la formación de carbón tras la descomposición térmica [40].

Para las membranas SPSU 1:3 y SPSU 1:3 con 1% y 5% de $2\text{Zn},\text{Al}-\text{NO}_3$ se recogen termogramas similares a los vistos en las membranas SPSU 1:1.

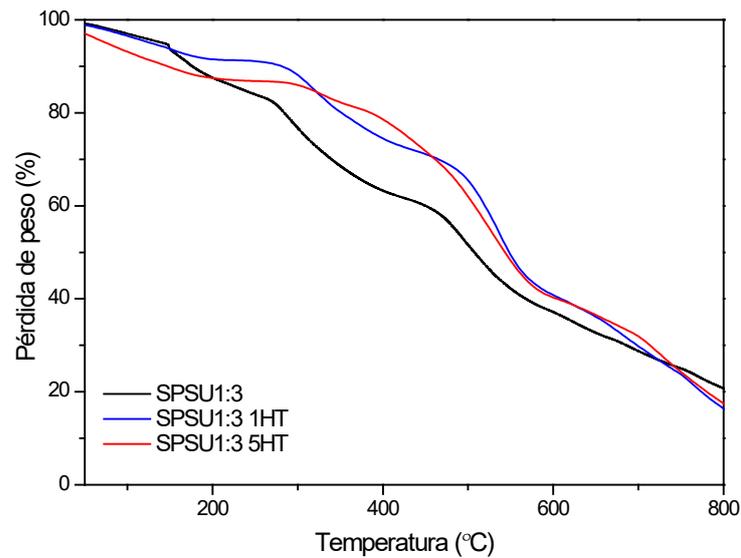


Figura 24: Análisis termogravimétrico de las polisulfonas sulfonadas 1:3 cargadas con hidrotalcita en proporción 1% y 5%.

Se aprecia que dependiendo del grado de sulfonación del polímero, la inclusión de LDH afecta en mayor o menor medida al comportamiento térmico de las membranas. Mientras que en las membranas SPSU 1:1, el LDH modifica la respuesta térmica levemente, añadir LDH en las membranas SPSU 1:3 produce una mejora significativa.

Aunque la estabilidad térmica mejora añadiendo LDH, hay una proporción óptima a partir de la cual empieza a deteriorarse. Este comportamiento ha sido descrito antes en otros trabajos [41,42] y se debe al hecho de que un alto contenido de LDH puede catalizar la degradación de polímero.



4.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con la calorimetría diferencial de barrido se van a observar las transformaciones físicas que sufren las membranas atendiendo a la variación de entalpía y se va a determinar la temperatura de transición vítrea (T_g).

Se analizaron seis membranas diferentes, las muestras SPSU 1:1, las SPSU 1:1 con 2Zn,Al-NO₃ al 1 y 5%, la SPSU 1:3 y las SPSU 1:3 con 2Zn,Al-NO₃ al 1 y 5% obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 2: Temperaturas de transición vítrea de las membranas sin carga y cargadas con 1 y 5% de LDH para a) SPSU 1:1 y b) SPSU 1:3.

a)

Muestra	T _g (°C)
SPSU 1:1	232
1:1 1%	229
1:1 5%	227

b)

Muestra	T _g (°C)
SPSU 1:3	269
1:3 1%	270
1:3 5%	261

El valor de la temperatura de transición vítrea de la PSU es de 185°C [43], para la SPSU 1:1 fue de 232°C y para la SPSU 1:3 de 269°C. Por lo tanto, se puede afirmar que sulfonar el polímero aumenta la T_g . Esto es debido a que cuando se produce la reacción de sulfonación, se introduce un grupo voluminoso en la cadena hidrocarbonada y hace que aumente la T_g .

Por otra parte, añadir 1 o 5% de hidrotalcita a las membranas sulfonadas parece no influir mucho en el valor de la T_g . No se puede afirmar que la inclusión de LDH aumente o disminuya la T_g . Sin embargo, aumentar el grado de sulfonación es determinante en el aumento de la T_g , el grupo sulfónico provoca un impedimento estérico por su enlace con el anillo aromático.



4.5. Absorción de agua

Un nivel adecuado de hidratación es fundamental y necesario para que se lleve a cabo el transporte de protones a través de la membrana. Al mismo tiempo, una absorción elevada puede influir en la microestructura del polímero y en sus propiedades mecánicas [4]. Se estudió la contribución de la sulfonación y de LDH al mantenimiento de una humedad suficiente en el interior de la membrana.

· Membranas sin LDH:

La tabla 3 muestra la absorción que sufren las membranas SPSU 1:1 y SPSU 1:3 al ser sumergidas en agua a 25°C durante 24 horas:

Tabla 3: Porcentaje de agua absorbida de las membranas sin cargar.

Muestra	Agua absorbida (%)
SPSU 1:1	5
SPSU 1:3	25

A simple vista, lo primero que se aprecia es que aumentando el grado de sulfonación la absorción de agua es mayor. Este hecho se debe a que se produce una mayor concentración de grupos $-SO_3H$ que hacen que sean materiales más hidrófilos y, por lo tanto, con mayor tendencia a captar moléculas de agua.

Con mayor contenido de agua en el interior de las membranas la conductividad protónica aumenta porque se favorece la movilidad de los iones pero esta mejora queda limitada ya que cuando la absorción es demasiado grande, las propiedades mecánicas se pueden deteriorar.



· Membranas SPSU 1:1 cargadas con 2Zn,Al-NO₃:

La tabla 4 muestra la absorción que sufren las membranas SPSU 1:1 cargadas con LDH en distinta proporción, tras ser sumergidas en agua a 25°C durante 24 horas:

Tabla 4: Porcentaje de agua absorbida de las SPSU 1:1 con 1, 2 y 5% LDH.

Muestra	% (25°C)
SPSU 1:1	5
SPSU 1:1-1%	6
SPSU 1:1-2%	8
SPSU 1:1-5%	9

Las membranas con grado de sulfonación 1:1 experimentaron una absorción leve y creciente con la carga de hidrotalcita. Los resultados obtenidos están dentro de unos valores admisibles. Se aprecia que se produce un aumento de la absorción al aumentar la cantidad de carga inorgánica, esto es debido a que el LDH acumula agua.

· Membranas SPSU 1:3 cargadas con 2Zn,Al-NO₃:

La tabla 5 muestra la absorción que sufren las membranas SPSU 1:3 cargadas con LDH en diferente proporción, al sumergirse en agua a 25°C durante 24 horas:

Tabla 5: Porcentaje de agua absorbida de las SPSU 1:3 con 1, 2 y 5 % LDH.

Muestra	% (25°C)
SPSU 1:3	25
SPSU 1:3-1%	40
SPSU 1:3-2%	52
SPSU 1:3-5%	33



Las membranas sulfonadas en relación 1:3 y cargadas con LDH experimentan una gran absorción de agua, llegando a superar la SPSU 1:3 con 2% de LDH el 50%. Esto se debe a que hay mayor cantidad de grupos sulfónicos para formar enlaces de hidrógeno favoreciendo la absorción de agua.

Por lo tanto, en las membranas sulfonadas en relación 1:1 los cambios en la absorción al añadir carga inorgánica no son significativos, sin embargo en las membranas sulfonadas en relación 1:3 son más relevantes.

Se observa que la membrana SPSU 1:3 con 5% de LDH disminuye la absorción en comparación con las de 1 y 2%, esto es debido a que al aumentar el grado de sulfonación y la proporción de LDH el volumen libre en el interior de la membrana disminuye.

Al igual que ocurre con la temperatura de transición vítrea en el DSC, la absorción de agua también se ve más influenciada por la sulfonación que por la adición de LDH.



4.6. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La medición de la conductividad es crucial para evaluar si una membrana es apta para su utilización en pilas PEM.

En la figura 25 se presenta el diagrama de Nyquist para la membrana SPSU 1:1 con 1% LDH a diferentes concentraciones de HCl. Las demás membranas con distintos grados de sulfonación y tanto por ciento de carga presentan diagramas similares.

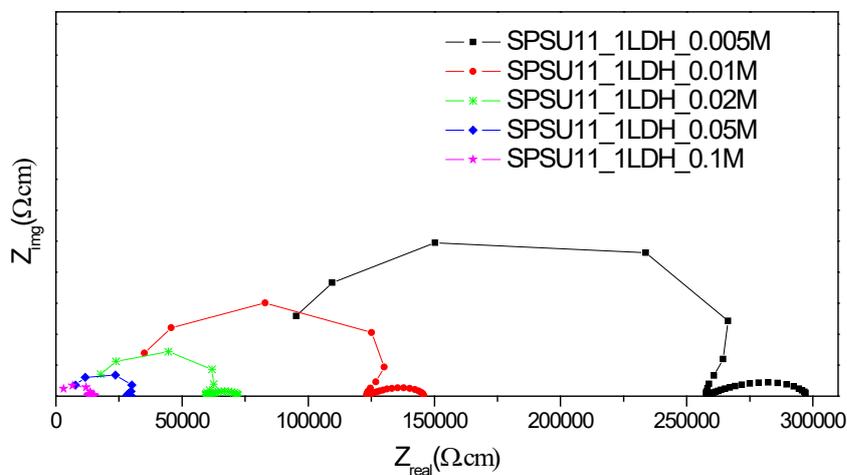


Figura 25: Diagrama de Nyquist para SPSU 1:1 con 1% LDH a diferentes [HCl].

Todos los espectros presentan dos semicírculos que cambian según la concentración de HCl. El primer semicírculo (arco de alta frecuencia, HFA) puede asociarse a la capacitancia de la membrana, mientras que el segundo semicírculo (arco de baja frecuencia, LFA) está deformado y se asocia a la difusión de especies electroactivas de la superficie de la membrana hacia el electrodo. En todos los casos, el arco de alta frecuencia no corta al eje real en el origen de coordenadas, lo que indica la presencia de un elemento resistivo en serie relacionado con el electrolito [22].

Con mayores concentraciones de HCl la impedancia es menor y, por lo tanto es menor la resistencia que las membranas ponen a la circulación de protones, esto se debe a que hay mayor cantidad y movimiento de protones, provocando que la conductividad aumente. Es decir, la conductividad de las membranas aumenta con la cantidad de HCl.



En el siguiente diagrama de Nyquist (figura 26) se muestra la comparación de membranas con un mismo grado de sulfonación y diferentes proporciones de carga LDH:

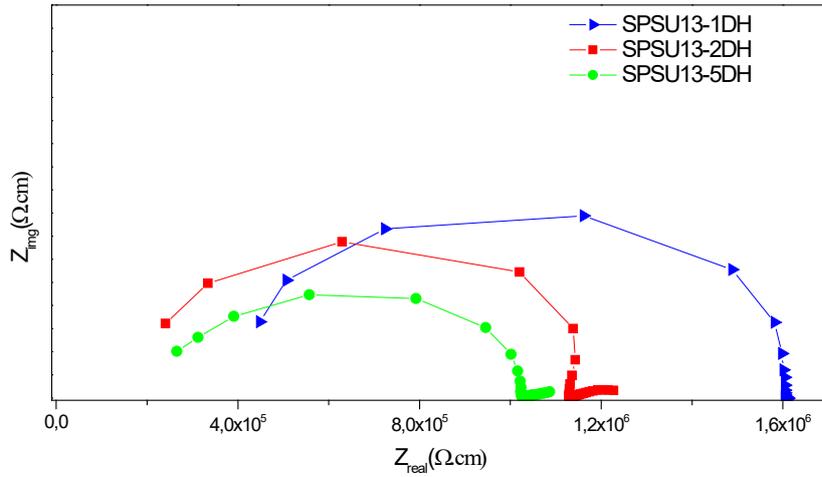
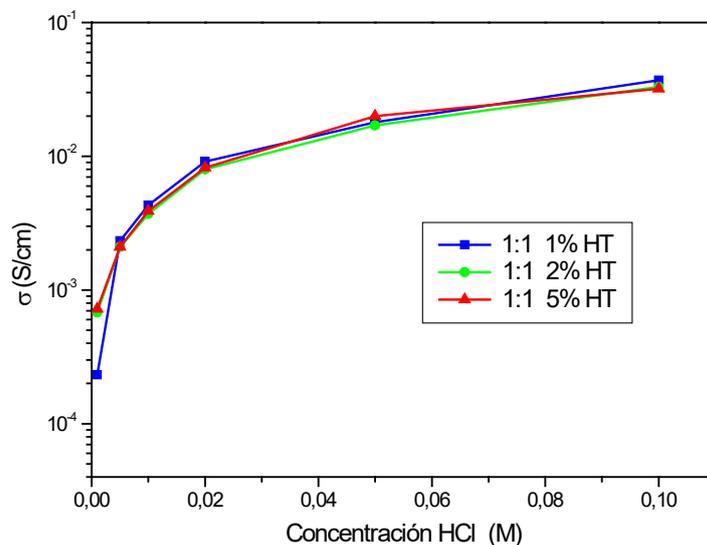


Figura 26: Diagrama de Nyquist para SPSU 1:3 con 1, 2 y 5% HT.

El diámetro del arco de alta frecuencia disminuye con la cantidad de LDH añadida a la membrana, indicando un aumento en la conductividad protónica. Es decir, al aumentar la cantidad de LDH la impedancia de los semicírculos disminuye, al igual que los valores de resistencia. Por lo tanto, al aumentar la cantidad de LDH, la conductividad aumentará. Este efecto se debe a que la LDH también contiene agua entre las láminas y los protones pueden pasar más fácilmente.

En la figura 27 se muestra el comportamiento de las membranas cargadas al aumentar la concentración de HCl:

a)





b)

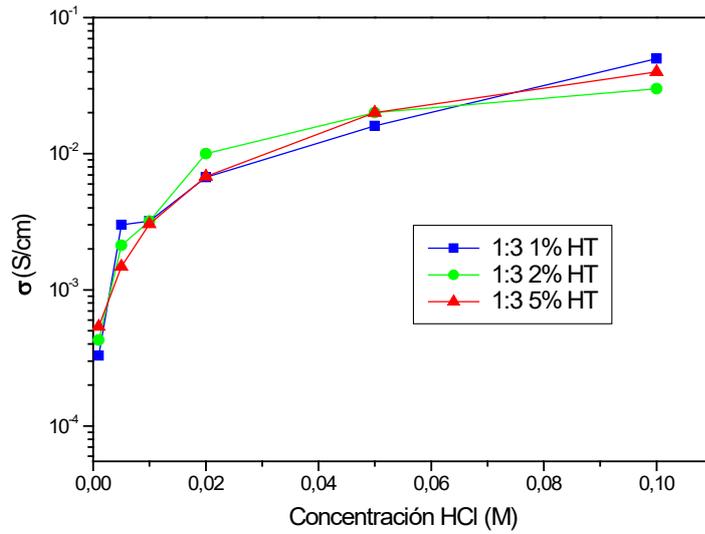


Figura 27: Conductividad de las membranas cargadas con 1,2 y 5% de LDH para a) SPSU 1:1 y b) SPSU 1:3.

En ambas gráficas se observa como al aumentar la concentración de HCl la conductividad aumenta.

Los valores numéricos de la conductividad protónica de las membranas sulfonadas 1:1, 1:3 y sus membranas híbridas se muestran en la tabla 6. Las medidas se realizaron a concentración 0.01M HCl.

Tabla 6: Valores de conductividad protónica de las membranas sin carga y cargadas con 1,2 y 5% de LDH para a) SPSU 1:1 y b) SPSU 1:3.

a)

Muestra	σ [S/cm]
1:1	$3,15 \cdot 10^{-6}$
1:1 1%	$2,07 \cdot 10^{-5}$
1:1 2%	$1,23 \cdot 10^{-5}$
1:1 5%	$1,04 \cdot 10^{-5}$

b)

Muestra	σ [S/cm]
1:3	$8,12 \cdot 10^{-6}$
1:3 1%	$7,1 \cdot 10^{-6}$
1:3 2%	$6,5 \cdot 10^{-6}$
1:3 5%	$9,1 \cdot 10^{-6}$

La introducción de LDH en las membranas sulfonadas 1:1 mejora la conductividad protónica, siendo la membrana con 1% de hidrotalcita la que presenta un valor más alto.



Sin embargo, la adición de LDH no parece modificar mucho la conductividad en las membranas con grado de sulfonación 1:3. El mayor cambio en la conductividad protónica se produce por el aumento en el grado de sulfonación.



5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones:

Mediante el análisis FTIR se confirma la sulfonación del polímero debido a la aparición de una nueva señal asociada a la tensión S=O del grupo sulfónico $\text{-SO}_3\text{H}$ a 1024 cm^{-1} , por otra parte, la carga LDH se confirma la intercalación en el material polimérico por el aumento de intensidad en la señal que se observa a 1384 cm^{-1} correspondiente al pico característico de nitratos y a 1024 cm^{-1} por la interacción que se produce entre la hidrotalcita y el polímero.

Con la difracción de Rayos-X se observa un aumento del espacio basal cuando se añade hidrotalcita a la SPSU. Esto es debido a que la cadena polimérica se intercala en las láminas de LDH.

En los análisis térmicos se observa cómo la sulfonación provoca una disminución en la estabilidad térmica de las membranas. Por otro lado, la adición de hidrotalcita supone un aumento de la estabilidad térmica que puede ser atribuido a la intercalación de polímero en las capas del LDH y a que al calcinarse se forma ZnO haciendo la membrana más resistente. Esta mejora es más notoria en las membranas sulfonadas 1:3.

Según los resultados del DSC, se puede afirmar que sulfonar el polímero aumenta la Tg debido a la introducción de un grupo voluminoso en la cadena hidrocarbonada. Por otra parte la adición de hidrotalcita parece no influir mucho en el valor de la Tg.

La absorción de agua es mayor al aumentar el grado de sulfonación debido al incremento de los grupos hidrofílicos en la cadena polimérica. La adición de LDH también produce un aumento en la cantidad de agua absorbida pero no es tan determinante como la sulfonación.

La adición de LDH en las membranas sulfonadas 1:1 no provoca un aumento de absorción de agua significativo. En las membranas sulfonadas 1:3, si se añade un alto contenido de LDH, la absorción disminuye porque hay menos volumen libre en el interior de la membrana.



La conductividad de las membranas está estrechamente relacionada con la concentración de HCl, al aumentar su concentración la conductividad aumenta. Las medidas de impedancia demuestran que la conductividad de las membranas aumenta significativamente con el aumento en el grado de sulfonación. Esto es debido a la mayor concentración de protones, que aumentan la naturaleza ácida y ayudan a mejorar el transporte de protones dentro de la matriz de la membrana.

Por otra parte, la conductividad protónica mejora con la introducción de LDH en las membranas sulfonadas 1:1 pero no parece modificar mucho la conductividad en las membranas con grado de sulfonación 1:3.

De este modo, los resultados obtenidos hacen que puedan considerarse las membranas de polisulfona sulfonada (SPSU) cargadas con LDH como buenas candidatas para su uso como electrolito en las pilas PEM y como material prometedor para ser una posible alternativa al Nafion[®]. Considerando la conductividad protónica y la resistencia térmica como las propiedades más importantes para el rendimiento de la membrana, con los resultados obtenidos en este trabajo la membrana SPSU 1:1-1% LDH sería la más adecuada.



6. TRABAJO FUTURO

En este trabajo se sintetizó, además de la hidrotalcita $2Zn,Al-NO_3$, la hidrotalcita $2Zn,Al-Mo_7O_{24}$, con la que se realizó una breve caracterización.

Este compuesto se obtuvo mediante **intercambio aniónico** de $2Zn,Al-NO_3$, sintetizado previamente, con heptamolibdato amónico (HMo) cuya fórmula química es $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Este intercambio aniónico a partir del LDH precursor se llevó a cabo empleando un exceso de heptamolibdato de amonio [34].

La reacción tiene lugar bajo atmósfera inerte de N_2 , en la cual se añadió una disolución acuosa de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ sobre una suspensión acuosa de la hidrotalcita previamente sintetizada. Esta mezcla de reacción se llevó a pH 4,5 adicionando HNO_3 2M y se mantuvo a $60^\circ C$ durante 24h [23,34].

Esta hidrotalcita de molibdeno tiene un carácter más ácido que la de $2Zn,Al-NO_3$ con lo que se pretende que las membranas híbridas formadas con polisulfona y la nueva hidrotalcita conduzcan mejor los protones H^+ . Además, como el molibdeno tiene un tamaño relativamente grande, con su intercalación en el polímero se produce un hinchamiento entre las láminas.

En la figura 28 se muestra el espectro FTIR de la hidrotalcita $2Zn,Al-HMo$:

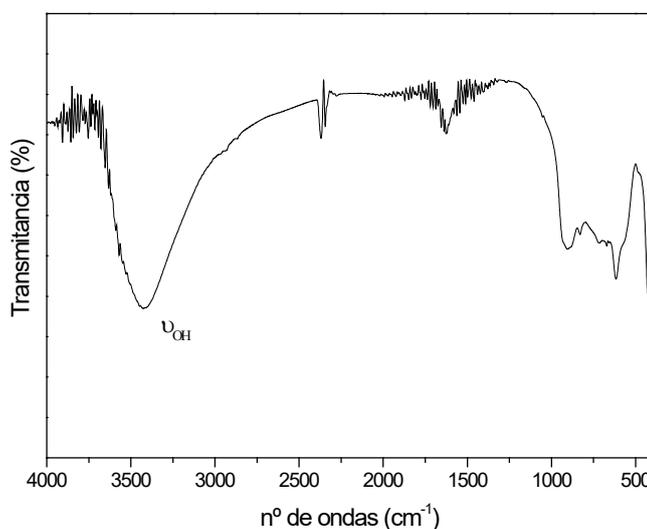


Figura 28: Espectro FTIR de la hidrotalcita $2Zn,Al-Mo_7O_{24}$.



Al igual que en la hidrotalcita $2\text{Zn},\text{Al}-\text{NO}_3$, se observa a 3500 cm^{-1} una banda intensa correspondiente a la vibración de tensión de los grupos hidroxilos OH^- de las láminas hidroxiladas, característica de la estructura tipo hidrotalcita, y a 1630 cm^{-1} la banda correspondiente a la deformación angular de las moléculas de agua del espacio interlamilar [20].

En la tabla 6 se recogen los números de onda de las bandas más características.

Tabla 6: Asignación de las bandas de infrarrojo.

Asignación	número de ondas / cm^{-1}
U (grupos OH^-)	3433
δ (H_2O interlamilar)	1630
U ($\text{Mo}=\text{O}$)	1120
U ($\text{Mo}-\text{Oc}-\text{Mo}$)	1014
U ($\text{Mo}-\text{Ob}-\text{Mo}$)	944
U ($\text{M}-\text{O}$, $\text{Zn}/\text{Al}-\text{O}$)	628
U ($\text{O}-\text{M}-\text{O}$, $\text{O}-\text{Zn}/\text{Al}-\text{O}$)	423

A continuación, en la figura 29 se recogen simultáneamente los espectros de las dos hidrotalcitas sintetizadas, observando sus diferencias más claramente:

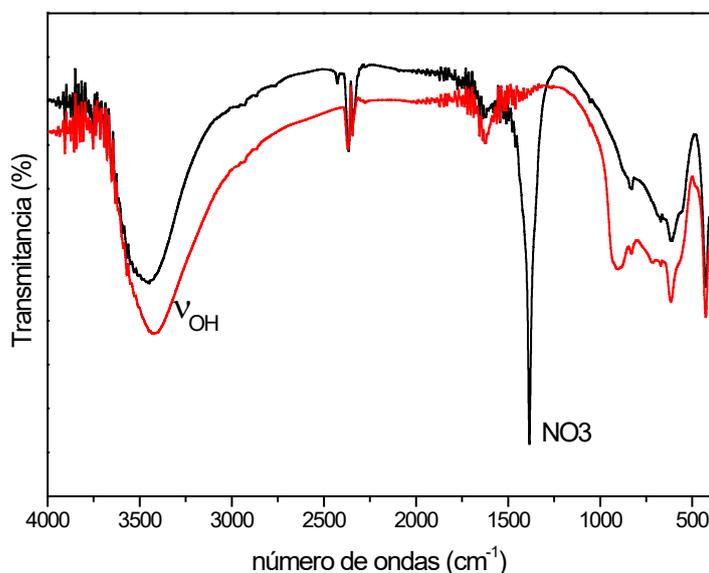


Figura 29: Espectros FTIR de las hidrotalcitas $2\text{Zn},\text{Al}-\text{NO}_3$ (en negro) y $2\text{Zn},\text{Al}-\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (en rojo).



A la vista de los espectros, lo más destacable es la señal característica de la presencia de nitratos a 1384 cm^{-1} [20] que no aparece en la hidrotalcita $2\text{Zn,Al-Mo}_7\text{O}_{24}$, diferenciando los dos LDH.

Como las vibraciones metal-O y metal-OH se dan a números de onda menores de 1000 cm^{-1} , las vibraciones que se observan en la zona entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} son diferentes en una hidrotalcita y en otra debido a las vibraciones Mo-O.

Se propone, como trabajo futuro, terminar de caracterizar las membranas con esta carga y comparar más exhaustivamente los resultados de las membranas cargadas con ambas hidrotalcitas, esperando obtener resultados similares o mejores que con la hidrotalcita 2Zn,Al-NO_3 .



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Foro de las Naciones Unidas para el cambio climático. www.unfccc.int (consultado en enero de 2012).
- [2] A.J. Appleby. *Energy* 21 (1996) 7-8.
- [3] Informe de vigilancia tecnológica. “Pilas de combustible PEM de alta temperatura”. CIMTAN (2008).
- [4] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamira, M. Amjadi. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9349-9384.
- [5] A. Mayandia. “Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico”. Universidad Carlos III de Madrid , (Octubre 2009).
- [6] K. Kordesch, G. Simader, “Fuel Cells and Their Applications”. Ed. Wiley-VCH (1996).
- [7] B. Smitha, S. Sridhar, A. Khan. *JournalMembrSci*, 259 (2005) 10-26.
- [8] S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner. *Journal Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3171-77.
- [9] S. Renaud, B. Ameduri. *ProgPolym Sci*,30 (2005) 644-687.
- [10] V.R. Gowariker, N.V. Vishwanathan, J. Sridhar. *Polymer science*. New Delhi: New Age International, 1999.
- [11] L. Qingfeng, O. Jens, F.S. Robert, J.B. Niels. *Prog. Polym. Sci*, 34 (2009) 449-77.
- [12] A.M. Adams, F.T. Bacon, R.G.T. Watson. “Fuel Cells”. Editado por W. Mitchell Jr. Academic Press, New York (1963).
- [13] A.Z. Weber, J.B.R. Breslau, I.F. Miller. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10 (1971) 554-65.



- [14] C.J.T. De Grotthuss. *Ann Chim (Paris)*, 58 (1806) 54.
- [15] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster. *Chem Rev* 104 (2004) 4637-78.
- [16] N. W. Deluca, Y.A. Elabd. *J PolymSci Part BPolym. Phys.* 44 (2006) 2201-13.
- [17] W.H.J. Hogarth, J.C. Diniz da Costa, G.Q. Lu. *J Power Sourc* 142 (2005) 223-37.
- [18] P. Gómez Romero. *Mundo Científico*. N° 233 (abril 2002) pág. 66.
- [19] L. Unnikrishnan, S. Mohanty, S. K. Nayak, N. Singh. *Journal of Applied Polymer Science*, 124 (2012) E309–E318.
- [20] Tesis Doctoral de Francisco J. Fernández Carretero. “Síntesis y caracterización de membranas híbridas organo-inorgánicas para su uso en pilas de combustible”. Universidad Politécnica de Valencia (Septiembre 2008).
- [21] P. Genova-Dimitrova, D. Foscallo, C. Poinignon, J.Y. Sanchez, J. Memb. Sci., 185 (2001) 59.
- [22] M. Herrero, A.M. Martos, A. Varez, J.C. Galván, B. Levenfeld. *International Journal of HydrogenEnergy*, 39 (2014) 4016-4022.
- [23] Tesis Doctoral de María del Mar Herrero Rodríguez. “Nanomateriales híbridos orgánicos/inorgánicos con hidróxidos dobles laminares”. Universidad de Salamanca (2008).
- [24] U. Costantino, M. Nocchetti. Nova Science Publishers Inc., New York (2001) Cap. 12, p. 383.
- [25] V. Rives. Nova Science Publishers, Inc., New York (2001).
- [26] M. Herrero, F. M. Labajos, V. Rives. *Applied Clay Science*.42 (2009) 510-18.
- [27] T. W. Kim, M. Sahimi, T. T. Tsotsis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 9504–9513.
- [28] V. Rives, M.A. Ulibarre, *Coord. Chem. Rev.*, 181 (1999) 61.



- [29] A. Garcia, M. J. Holgado, V. Rives, S. San Román. “Deslaminación y reestructuración de hidróxidos dobles laminares”. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca.
- [30] M. J. Hernández, M. A. Ulibarri, J. Cornejo, M. Peia, C. Serna, *Thermo-Chim. Acta*, 94 (1985) 257.
- [31] T.W. Kim, M. Sahimi, T.T. Tsotsis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 3880-88.
- [32] H.S. Chao, D.R. Kelsey. Process for preparing sulfonated poly(arylether) resins. US patent number 4,625,000; November 25, 1986.
- [33] E. Gardner, T.J. Pinnavaia. *ApplCatal A*, 167 (1998) 65-74.
- [34] D. Carriazo, C. Domingo, C. Martín, V. Rives. *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 1243-1251.
- [35] L. Unnikrishnana, P. Madamanaa, S. Mohanty, S. K. Nayak. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51 (2012) 568-577.
- [36] D.A. Skoog et al. “Principios de Análisis Instrumental”. McGraw Hill, Madrid (2002).
- [37] F. Cavani, F. Trfiro, A. Vaccaari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [38] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 28 (1980) 50.
- [39] G.W. Brindley, S. Kikkawa, *Clays and Clay Miner.* 28 (1980) 87.
- [40] S. Velu, V. Rankumar, A. Narayanan, C. S. Swamy. *Journal of Materials Science*, 32 (1997) 957-964.
- [41] M. Herrero, P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, Y.D. Zhu, G.C. Allen, . *J Solid State Chem*, 183 (2010) 1645-51.
- [42] L. Du, B. Qu, M. Zhang. *PolymDegradStab*, 92 (2007) 497-502.
- [43] <http://www.entecpolymers.com/es/productos/polisulfona/>