

M^a del Valle Martínez de Yuso García

Tesis Doctoral

2015



**Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía
Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga**

Tesis Doctoral

**APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA
FOTOLECTRONICA DE RAYOS X EN LA
CARACTERIZACION DE MATERIALES
FUNCIONALES**

M^a del Valle Martínez de Yuso García

Málaga, 2015





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, CRISTALOGRAFÍA Y
MINERALOGÍA.

TESIS DOCTORAL

***“Aplicaciones de la Espectroscopía
Fotoelectrónica de Rayos X en la Caracterización
de Materiales Funcionales”***

M^a del Valle Martínez de Yuso García


Málaga, 2015





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: María del Valle Martínez de Yuso García

 <http://orcid.org/0000-0002-8159-2057>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es





UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, CRISTALOGRAFÍA Y
MINERALOGÍA, FACULTAD DE CIENCIAS

CAMPUS DE TEATINOS, 29071 MÁLAGA, ESPAÑA

Telf: +34 952 13 1870- FAX: +34 952- 131870

Dr. ENRIQUE RODRÍGUEZ CASTELLÓN, CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD DEL
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA Y
Dra. JUANA BENAVENTE HERRERA, CATEDRÁTICA DE UNIVERSIDAD DEL
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA I, DE LA UNIVERSIDAD DE MÁLAGA,

CERTIFICAN: que la Tesis Doctoral titulada “APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA
FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
FUNCIONALES”, que presenta D.ª. Mª del Valle Martínez de Yuso García para optar
al Grado de Doctor, ha sido realizada en el laboratorio de XPS de los Servicios
Centrales de Investigación de la Universidad de Málaga, del que es Responsable
Científico el Prof. E. Rodríguez Castellón, bajo la dirección de ambos Doctores.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en
Málaga a de Noviembre de 2015.

Fdo. Dr. Enrique Rodríguez Castellón

Fdo. Dra. Juana Benavente Herrera





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA,
CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA, FACULTAD DE CIENCIAS,

CAMPUS DE TEATINOS, 29071 MÁLAGA, ESPAÑA

Telf: +34 952 13 1870- FAX: +34 952- 131870

DON PEDRO JESÚS MAIRELES TORRES, CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA DE LA UNIVERSIDAD DE MÁLAGA,

CERTIFICA: que la Tesis Doctoral titulada “APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES FUNCIONALES”, que presenta D.ª. Mª del Valle Martínez de Yuso García para optar al Grado de Doctor, ha sido realizada en este Departamento bajo la dirección de los Drs. D. Enrique Rodríguez Castellón y Dª. Juana Benavente Herrera

Y para que así conste a los efectos oportunos, firma el presente certificado en Málaga a de Noviembre de 2015

Fdo. Pedro Jesús Maireles Torres





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a mis dos directores de Tesis, la Prof. Juana Benavente Herrera y el Prof. Enrique Rodríguez Castellón, la oportunidad que me han brindado de poder realizar este proyecto con todo su apoyo, confianza y dedicación continua, así como los conocimientos transmitidos durante todos estos años.

Además, quiero dar las gracias al Prof. Joao Crespo y a su grupo de investigación, tanto en la Universidade Nova de Lisboa como en el Instituto Técnico de Química y Biología, por suministrar gran parte de las membranas que se han utilizado en esta Tesis Doctoral y por la atención prestada durante mi estancia en Lisboa. Al grupo del Prof. Maurizio Lenarda, de la Università CaFoscari de Venezia, así como al Prof. López Romero y su grupo, por las muestras proporcionadas y su ayuda en la interpretación de resultados. Agradezco la colaboración del Servicio de Microscopia Electrónica de la Universidad de Málaga por la realización de alguna de las imágenes que se presentan.

También quiero agradecer a mis compañeros y al Director del SCAI, el Prof. Teodomiro López Navarrete, por el interés, apoyo y cariño mostrados.

Gracias a todos los amigos que me han apoyado y animado con cariño durante todo el tiempo de realización de este trabajo.

Finalmente, con todo mi cariño, quiero agradecer a mi familia, que me haya acompañado con su apoyo incondicional, confianza y paciencia, todo el tiempo empleado en llevar a cabo esta Tesis.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ÍNDICE

Objetivos y Estructura de la Memoria	1
1. CAPÍTULO I: Conceptos básicos de la técnica XPS, membranas y materiales caracterizados.....	5
1.1. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	7
1.1.1. Espectros.....	15
1.1.2. Estudio en profundidad.....	17
1.1.3. Efecto del tiempo de exposición a los rayos X en el material.....	24
1.2. Conceptos básicos sobre membranas para aplicación en procesos de separación y descripción de algunos de los materiales utilizados en su fabricación.....	27
1.3. Algunos materiales utilizados en la fabricación de membranas.....	33
1.4. Otros materiales caracterizados.....	38
1.4.1. Catalizadores.....	38
1.4.2. Líquidos iónicos a temperatura ambiente.....	39
1.5. Referencias.....	41
2. CAPÍTULO II: Caracterización XPS de materiales inorgánicos	45
2.1. Caracterización química de un catalizador de CuO-CeO ₂ -ZrO ₂	47
2.2. Caracterización química de la superficie de membranas de carburo de silicio.....	54
2.3. Referencias.....	63
3. CAPÍTULO III: Caracterización XPS de materiales orgánicos.....	65
3.1. Caracterización química superficial de nanopartículas lipídicas conteniendo dihidroxibenzofenona.....	67
3.1.1. Las nanopartículas lipídicas sólidas.....	67
3.1.2. Estudio por XPS de la superficie de nanopartículas lipídicas.....	70

3.2. Caracterización química de la superficie de una membrana de polietersulfona modificada mediante la técnica de injerto de polimerización foto-asistida	74
3.3. Análisis químico de líquidos iónicos y de membranas porosas modificadas con los líquidos iónicos.....	85
3.3.1. Estudio de la membrana PVDF y de los LIs [C ₈ MIM ⁺][PF ₆ ⁻] y [C ₁₀ MIM ⁺][BF ₄ ⁻]	86
3.3.2. Estudio de las membranas líquidas soportadas con los LIs [C ₈ MIM ⁺][PF ₆ ⁻] y [C ₁₀ MIM ⁺][BF ₄ ⁻].....	98
3.4. Estudio por XPS de las modificaciones químicas de una membrana Nafion con la incorporación de diferentes líquidos iónicos.....	108
3.4.1. Estudio de la membrana Nafion-112.....	111
3.4.2. Estudio de la membrana Nafion/BMIM+BF ₄ ⁻	118
3.4.3. Estudio de la membrana Nafion/OMIM ⁺ Cl	124
3.4.4. Estudio de la membrana Nafion/BMIM ⁺ PF ₆ ⁻	131
3.4.5. Estudio de la membrana Nafion/OMIM ⁺ PF ₆ ⁻	137
3.4.6. Estudio del calentamiento de las membranas.....	141
3.4.7. Estudio de la membrana Nafion/DTA+Cl ⁻ : efecto del grado de incorporación	144
3.5. Referencias.....	151
4. Conclusiones.....	153

Objetivos y Estructura de la Memoria



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

El objetivo principal de esta Tesis es la aplicación de la espectroscopía XPS al estudio de distintos tipos de materiales inorgánicos y orgánicos, que tienen aplicaciones de interés en diferentes procesos medioambientales, energéticos y farmacéuticos.

En alguno de los materiales analizados, además de realizar un estudio químico general de su superficie, también se ha utilizado espectroscopía fotoelectrónica de ángulo resuelto o perfiles de profundidad con desbastado iónico, para establecer el posible efecto de contaminación superficial.

Parte de los trabajos que han dado lugar a esta Tesis Doctoral se encuadra dentro de los proyectos de investigación “Modificación de membranas: efectos sobre sus propiedades de transporte y conductividad” (MAT2007-65065) y “Modificaciones en el material de membranas o sistemas permeoselectivos para mejorar su comportamiento en aplicaciones específicas” (CTQ2011-2770), así como de la Acción Integrada Hispano-Portuguesa (HP07-0004) “Desarrollo y Caracterización de Membranas Selectivas usando Líquidos Iónicos”, en los que he participado, siendo Investigador Principal de ellos la Dra. Juana Benavente, Catedrático de Física Aplicada de la Universidad de Málaga, y responsable del Grupo de Investigación “Caracterización Electrocinética y de Transporte en Membranas e Interfases”.

Por esa razón, la mayor parte de las muestras analizadas son membranas comerciales de distintos materiales y características, con aplicación en diferentes procesos de separación. El hecho de que las membranas seleccionadas sean de tipo comercial, va a permitir conocer la composición química de sus superficies, que no siempre coincide con la indicada por los suministradores debido a factores que se pueden considerar “ambientales” (depósito de contaminantes, oxidación temporal,...) o asociados a la propia fabricación de las membranas. Además, algunas de esas muestras han sido modificadas posteriormente, con el fin de variar alguna de sus propiedades, lo que puede mejorar el transporte o algún otro parámetro característico de la membrana, en relación a una aplicación determinada.

Junto con las membranas, también se ha estudiado por XPS la superficie de otros dos materiales funcionales, uno inorgánico y otro orgánico, con aplicaciones como

catalizador y dispositivo para la difusión de fármacos o activos, respectivamente, así como dos líquidos iónicos a temperatura ambiente basados en el catión imidazolio.

La presente Memoria consta de 3 Capítulos y las Conclusiones del trabajo, indicándose al final de cada Capítulo la bibliografía correspondiente al mismo, que se indica correlativamente pero agrupada según cada uno de los distintos ítems.

- En el primer Capítulo se hace una introducción a la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, donde se exponen sus fundamentos, procedimiento experimental, interpretación espectral, tipos de medidas (estándar y en profundidad) y el procedimiento para la medición de muestras sensibles a la radiación. También se indican algunos conceptos básicos sobre membranas con aplicación en procesos de separación, y se describen brevemente algunos de los materiales utilizados en la fabricación de membranas, así como los otros materiales caracterizados en esta Memoria.

- El segundo Capítulo está dedicado al estudio de dos materiales inorgánicos, un catalizador de $\text{CuO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ con morfología de flor, sometido a distintos tratamientos térmicos, y dos membranas de SiC obtenidas por modificación superficial de un mismo soporte, también tras tratamientos térmicos ligeramente diferentes. Para este último sistema, se hace una comparación de los resultados XPS obtenidos con ángulo de despegue de 45° , y dos métodos que suministran información en profundidad, como es la medida con ángulo variable y el bombardeo mediante Ar^+ .

- En el tercer Capítulo se analizan materiales orgánicos. En concreto, membranas de fluoruro de polivinilideno, nafion y polietersulfona, tanto originales como después de su modificación, con distintos líquidos iónicos o mediante injerto asistido por luz ultravioleta, respectivamente. También se han analizado dos de los líquidos iónicos utilizados en las modificaciones de las membranas. Este Capítulo también incluye el análisis de nanopartículas lipídicas en las que se ha incluido un activo.

La Memoria finaliza exponiendo las principales Conclusiones que se han extraído del trabajo de investigación realizado.

***Capítulo I. Conceptos Básicos de la
Técnica de XPS, Membranas y
Materiales Caracterizados***



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

CAPÍTULO I: CONCEPTOS BÁSICOS DE LA TÉCNICA DE XPS, MEMBRANAS Y MATERIALES CARACTERIZADOS.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica analítica de superficie que se usa ampliamente en laboratorios de todo el mundo. En este capítulo se presentan los fundamentos de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y su aplicación a la caracterización química de superficies de distintos materiales funcionales. Éstos se han agrupado en materiales inorgánicos y materiales orgánicos o poliméricos. Dentro de los materiales inorgánicos se han elegido catalizadores, de aplicación en la obtención de hidrógeno para su uso en pilas de combustible, y membranas para el tratamiento de aguas, principalmente residuales, tanto urbanas como de uso industrial, etc. Entre los materiales orgánicos se encuentran membranas poliméricas con distintas estructuras y de materiales diferentes, con uso común en procesos de separación convencionales o en dispositivos energéticos, así como nanopartículas lipídicas para la encapsulación de sustancias activas, líquidos iónicos a temperatura ambiente y membranas modificadas o dopadas con cationes de esos y otros líquidos iónicos.

1.1. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Las razones de la gran popularidad de la espectroscopía XPS proceden de la combinación (excepcional) de información composicional y química, su fácil manejo, y la disponibilidad de equipos comerciales con diferentes prestaciones. Existe un gran volumen de espectros XPS en la literatura científica, así como en bases de datos establecidas por comités internacionales, por ejemplo, la del National Institute of Standards and Technology (NIST), con espectros de referencia disponibles para el público en general, con el fin de ayudar a la interpretación espectral.

Cuando Siegbahn y col. (mediados de 1960) desarrollaron la técnica en la Universidad de Uppsala (Suecia) se le llamó ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico), pero actualmente el nombre ESCA se considera demasiado general, ya que hay muchas espectroscopías electrónicas de superficie, siendo

necesario dar un nombre más preciso a cada una de ellas. Sin embargo, el acrónimo ESCA se usa todavía, particularmente en laboratorios industriales y en sus publicaciones.

El XPS es una técnica que se basa en el efecto fotoeléctrico, en la que la superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos (las radiaciones más usadas son Mg y Al K_{α} con energías de 1253.6 y 1486.6 eV, respectivamente). Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura o de enlace BE (Binding Energy), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética KE (Kinetic Energy)

$$KE = h\nu - BE - e\phi \quad (1)$$

donde $e\phi$ es la función de trabajo del aparato, que es pequeña y casi constante.

Por tanto, irradiando el material con fotones de energía bien definida, y midiendo la energía cinética de los electrones emitidos, es posible obtener un espectro de energías de ligadura de los electrones de los átomos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de ligadura electrónica, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. Además, la ecuación (1) indica que cualquier cambio en las BEs se reflejará en las KEs, lo que significa que los cambios en el ambiente químico de un átomo se pueden estudiar con los cambios de las energías fotoelectrónicas, suministrando información química. El XPS puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio.

Para referirse a los picos de fotoelectrones se suele usar la notación de acoplamiento espín-órbita, ya que es habitual en esta técnica poder observar los dobletes característicos de este acoplamiento ($2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$,...). Aunque el XPS se relacione principalmente con los fotoelectrones y sus energías cinéticas, la emisión de electrones por otros procesos también sucede. Un fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en el átomo. La secuencia de hechos que siguen a la creación del hueco interno se muestra esquemáticamente en la Figura 1.1. En el ejemplo, el hueco se ha creado en la capa K, dando lugar a un fotoelectrón cuya

energía cinética debe ser $(h\nu - E_K)$, y se ocupa mediante una transición electrónica desde la capa L_2 . La energía $E_K - E_{L_2}$ asociada con la transición puede disiparse bien en forma de un fotón de rayos X característico o perdiendo un electrón de una tercera capa, que en el ejemplo es L_3 . La segunda de las posibilidades se denomina proceso Auger en honor de su descubridor. El electrón emitido resultante se denomina electrón Auger y su energía viene dada por

$$E_{KL_2L_3} = E_K - E_{L_2} - E^*_{L_3} \quad (2)$$

$E^*_{L_3}$ presenta un asterisco porque es la energía de ligadura del electrón en la capa L_3 en presencia de un hueco en la capa L_2 , que no es lo mismo que E_{L_3} .

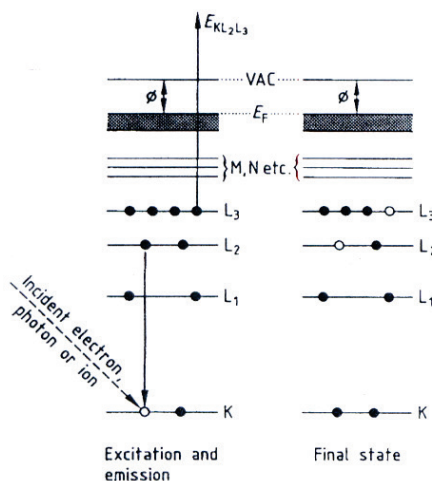


Figura 1.1. Proceso Auger.

Así en todos los espectros fotoelectrónicos de rayos X aparecen a la vez fotoemisiones y emisiones Auger. En XPS, las señales Auger pueden ser útiles pero no son básicas para la técnica, mientras que en AES, la ecuación (2) es la base de la técnica. En relación a la nomenclatura que se usa para los electrones Auger se trata de la notación de rayos X.

A continuación se examinan las razones por las que la técnica de XPS es específica de la superficie. Un electrón con una energía cinética KE , que se mueve a través de una matriz sólida M , tiene una probabilidad de viajar una cierta distancia

antes de perder parte o toda su energía, como resultado de un choque inelástico. Tomando como base dicha probabilidad, la distancia promedio recorrida antes de tal colisión se conoce como el recorrido libre medio inelástico $\lambda_M(E)$. El λ es una función sólo del material y de la energía cinética. La Figura 1.2 muestra una compilación de medidas de λ , hechas por Seah y Dench [1.1.1], (representación log-log) en términos de capas monoatómicas en función de la energía cinética. La consecuencia importante de la dependencia de λ con la energía cinética es que los intervalos de las energías cinéticas de electrones secundarios que se usan en XPS son muy pequeños. En XPS, por ejemplo, intervalos típicos oscilan entre 250 y 1500 eV, que se corresponden con valores de λ de entre 4 y 8 monocapas. Esto significa que en la práctica los fotoelectrones o los electrones Auger que escapan al vacío, y los que se detectan provienen de la superficie del sólido, con un valor medio de λ de 2.5 nm, admitiéndose en polímeros un valor de 3.5 nm [1.1.2, 1.1.3].

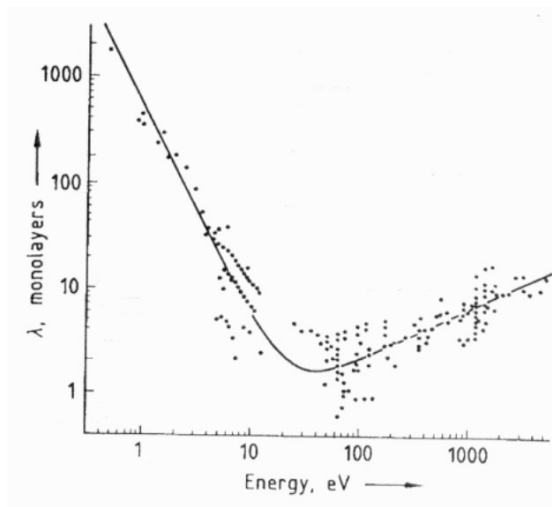


Figura 1.2. Medidas del recorrido libre medio inelástico en función de la energía cinética de los electrones [1.1.1]

La intensidad de un determinado pico fotoelectrónico es proporcional a la densidad de átomos de ese elemento [1.1.4] lo que permite obtener también resultados cuantitativos. Sin embargo, en la intensidad de los picos también influyen otros factores como la sección eficaz de efecto fotoeléctrico, para cada elemento y

para cada nivel electrónico, la eficiencia de producción de electrones, la eficiencia de detección del analizador, y factores geométricos como el ángulo de detección o el área de material analizado. Todos estos efectos se pueden tener en cuenta mediante unas constantes de proporcionalidad denominadas “factores de sensibilidad” que se usan para pesar las alturas o las áreas de los picos fotoeléctricos. De este modo se pueden calcular las concentraciones atómicas relativas, AC (%), de los diferentes elementos detectados en el análisis de XPS [1.1.4]. La fracción atómica de un elemento X se calcula como:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad (3)$$

donde i representa a los diferentes elementos químicos incluidos en el análisis, I_i es la intensidad de la señal en altura o en área de pico, y S_i es el factor de sensibilidad (de altura o de área de pico) correspondiente al nivel electrónico que ha sido registrado del elemento i . El error relativo que se comete usando este método puede llegar a ser del orden del 20%, principalmente debido a imprecisiones en la determinación de los factores de sensibilidad [1.1.5].

Por otro lado, cuando los átomos forman parte de un material, la energía de los niveles electrónicos se ve afectada por la presencia de los átomos vecinos. La energía de ligadura se puede expresar como

$$BE = E_0 + K_i q_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (4)$$

donde E_0 es la energía del nivel electrónico de procedencia del electrón, q_i es la valencia del átomo donde se encuentra (átomo i), que modifica la energía del nivel electrónico pesada con una cierta constante K_i , y el último término hace referencia a la energía de la interacción electrostática del átomo i con los átomos vecinos y se denomina término de Madelung. Según esta expresión, la energía de ligadura de los electrones se ve afectada por el estado de oxidación del átomo y por el número y características de los átomos vecinos, lo que provoca pequeños desplazamientos energéticos que son característicos de cada material sólido, afectando incluso en los niveles electrónicos más internos. En general, existe una tendencia a aumentar el

valor de la BE cuando crece el número de oxidación del átomo y cuando aumenta la electronegatividad de los elementos enlazados. Este efecto se denomina desplazamiento químico (chemical shift), y permite obtener información mediante XPS del entorno o ambiente químico en el que se encuentra un determinado átomo de un elemento químico, identificándose el compuesto químico del que forma parte. En la bibliografía se encuentran tabuladas las energías de ligadura de los picos fotoelectrónicos principales de distintos elementos que forman parte de una gran cantidad de compuestos, las cuales se usan como referencias para identificar materiales. El orden de magnitud de los desplazamientos químicos que se pueden encontrar varía entre 0.1 y 10 eV, por ejemplo en la literatura se indican valores para la energía de ligadura del nivel interno C 1s que varían entre 282.0 y 296.7 eV, dependiendo de los elementos químicos a los que se encuentre enlazado el mismo [1.1.4].

Para hacer análisis XPS se necesita una fuente de excitación que proporcione fotones de energía $h\nu$ bien definida. El tipo de fotones más adecuado para producir el efecto fotoeléctrico al interactuar con la materia son los rayos X. Por tanto, en esta técnica se suele usar una fuente de rayos X, siendo los materiales que más se utilizan como ánodo el magnesio, cuya línea K_{α} tiene una anchura natural de 0.7 eV y una energía de 1253.6 eV, y el aluminio, cuya línea AlK_{α} es de 1486.6 eV con 0.85 eV de anchura. Una vez que los electrones son arrancados de los átomos han de alcanzar el analizador sin sufrir ninguna pérdida en su energía cinética, y para ello, es necesario que en su recorrido no encuentren materia con la que puedan interactuar. En XPS es habitual trabajar con presiones residuales en la cámara de análisis, del orden de $1.33 \cdot 10^{-7}$ a $1.33 \cdot 10^{-8}$ Pa, sin embargo, muchos procesos de interés en la superficie de un sólido como reacciones catalíticas o adsorción de agua en la superficie de un óxido, solo tienen lugar en condiciones ambientales. En los últimos años se ha desarrollado la espectroscopía de XPS a presiones cercanas a la ambiental (HP-XPS: High-Pressure XPS, o NAP-XPS: Near-Ambient-Pressure XPS), donde el espectrómetro consiste en una cámara conectada a un sistema de lentes electrostáticas con bombeo diferencial, que enfoca los electrones emitidos por la muestra en el plano focal de un analizador hemiesférico, reduciendo la presión desde

1 Torr, en las proximidades de la muestra, hasta aproximadamente 10^{-10} Torr en el analizador, sin embargo, se requiere el uso de radiación sincrotrón como fuente de excitación [1.1.6].

Por otro lado, en materiales no conductores, como es el caso de las muestras poliméricas, la acumulación de carga positiva en el material ionizado puede provocar un desplazamiento global del espectro hacia mayores energías de ligadura, debido a un efecto de carga estática. Este efecto se puede evitar proporcionando a la muestra un exceso de electrones mediante el bombardeo con electrones de baja energía [1.1.7, 1.1.8]. En cualquier caso, la energía cinética puede verse afectada por un cierto efecto de carga, de modo que para convertir esta energía en energía de ligadura es necesario incluir un nuevo término en el balance de energías,

$$h\nu = KE + BE + e\phi + S \quad (5)$$

donde S es el término que incluye el posible efecto de carga. Este nuevo término será constante si la carga estática se reparte homogéneamente en la superficie de la muestra, de modo que todos los electrones emitidos sean afectados por el mismo potencial electrostático. En cambio, si hay zonas que se descargan más rápidamente que otras, unos electrones experimentarán un potencial mayor que otros, lo que puede producir un desdoblamiento en los picos que se denomina *efecto de carga diferencial* [1.1.5]. La carga diferencial suele aparecer en muestras que contienen mezclas de materiales de conductividades eléctricas muy distintas, y es difícil de determinar y corregir, por lo que puede conducir a errores en la interpretación de los espectros [1.1.9]. El desplazamiento de la BE debe aparecer en todos los elementos que formen parte del compuesto con características conductoras diferentes, por lo que, observando si la posición (y por tanto la forma) de todos los picos del espectro se modifica en la misma magnitud y sentido, se puede llegar a determinar si esa forma anormal de los picos es producida por un efecto de carga diferencial [1.1.9].

La manera más habitual de corregir el efecto de carga, cuando se puede considerar constante, consiste en desplazar todo el espectro hasta hacer coincidir la BE de algún nivel electrónico de un elemento conocido con su valor de referencia. En general, como referencia para corregir este efecto se suele utilizar en la literatura el carbono adventicio, que se adsorbe en la superficie de todas las muestras expuestas

a la atmósfera. Este carbono es principalmente grafítico (C-C) en muestras inorgánicas, y alifático (C-H) en muestras orgánicas, y debe situarse a una energía de ligadura entre 284.8 eV y 285.0 eV, respectivamente [1.1.3]. Algunos autores, en lugar de indicar valores absolutos de energía de ligadura, hablan de desplazamientos relativos entre las energías de dos picos de un mismo espectro, ya que al hacer la diferencia entre las posiciones de dos picos se eliminan gran parte de los errores.

En cuanto a la forma de los picos, las pequeñas pérdidas de energía, incluso trabajando con ultra alto vacío y con fuentes de rayos X casi monocromáticas, hacen que las líneas del espectro se conviertan en una distribución con una determinada anchura, como sucede en gran parte de las técnicas espectrales. La mayoría de las líneas son una mezcla de una Gaussiana y una Lorentziana [1.1.10], aunque en algunos elementos metálicos pueden aparecer distribuciones asimétricas [1.1.11]. La anchura de los picos provoca solapamientos entre líneas fotoelectrónicas de energías muy próximas, de modo que dos picos que se encuentren a una distancia inferior a la resolución energética del equipo no quedarán resueltos en el espectro. La resolución en energía depende de la anchura natural del haz de fotones, de la resolución energética del analizador así como de las características conductoras de la muestra. De forma general, se suele definir la resolución en energías de un equipo como la anchura a media altura (FWHM) del pico principal de una muestra patrón para XPS [1.1.5], como son las líneas Au $4f_{7/2}$ y Ag $3d_{5/2}$. Actualmente se dispone de una nueva tecnología de fuente de rayos X, como es la fuente de rayos X de barrido con haz monocromático micro-enfocado, con alto rendimiento en espectroscopia de micro-áreas, que permite la realización de análisis XPS sobre toda la gama de tamaños de haz de rayos X, desde 10 μm hasta 1mm.

Por lo tanto, XPS es una técnica de análisis composicional, tanto cualitativa como cuantitativa, que además permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material. Su gran sensibilidad superficial permite tanto la detección de prácticamente todos los elementos, como de una gran cantidad de información, lo que hace que sea la técnica más usada para el estudio de superficies e interfases sólido/sólido, y que resulte prácticamente imprescindible en laboratorios para la caracterización de materiales.

1.1.1. Espectros

El espectro XPS está formado por una serie de picos, sobre un *background* (o fondo), producido por los choques inelásticos de los electrones que pierden la mayor parte de su energía antes de abandonar la muestra. La energía de los rayos X usados limita los niveles electrónicos de cada elemento que pueden sufrir fotoionización, así que solo fotoemiten los niveles con mayor sección eficaz de absorción de los fotones incidentes. Para cada elemento químico se observa siempre un conjunto de picos a unas energías características que permiten identificarlo claramente, utilizándose habitualmente el pico fotoelectrónico más intenso o pico principal, para realizar el análisis cuantitativo y de estado químico. Además de este tipo de picos, pueden aparecer otros debidos a otros procesos [1.1.4] haciendo que el espectro XPS (y por tanto su análisis) sea en ocasiones complejo.

Para un análisis típico XPS, cuando la composición de la superficie a estudiar es desconocida, primero se debe obtener un espectro de barrido amplio, para identificar los elementos químicos que contiene la muestra que se *denomina barrido o espectro general* (survey) (típicamente de 0 a 1100 eV), pues la mayoría de los elementos tienen sus picos principales por debajo de 1100 eV. Una vez que la composición elemental ha sido determinada, se obtienen regiones energéticas de los picos seleccionados, siendo estos registros los denominados *barridos detallados o estrechos o multirregión*, los cuales se caracterizan por seleccionar varias zonas, con una ventana de energía con un intervalo de 20-30 eV, obteniéndose picos de alta resolución, que dan lugar a espectros de mejor calidad para el estudio de la composición química. Este es el procedimiento que se ha seguido en esta Tesis para el estudio de los diferentes materiales considerados. Para determinar correctamente la posición de los picos se ha realizado un ajuste de la señal con curvas gaussianas-lorentzianas, lo que ha permitido dar un valor más exacto del centro del pico y separar contribuciones que estén parcialmente solapadas.

Para las medidas de las muestras se ha utilizado un espectrómetro de Physical Electronics (PHI), modelo 5700, que cuenta con un analizador de energías hemiesférico (SCA: Spherical Capacitor Analyser) modelo 80-365B con 16 canales, y se encuentra ubicado en la cámara de análisis a un ángulo de 45° respecto a la

superficie de la muestra. La fuente de excitación es una fuente estándar de rayos X no monocromática, con doble ánodo de magnesio y aluminio (1253.6 y 1483.6 eV, respectivamente) trabajando a 15kV y 300W, situada formando 99° con la superficie de la muestra. Los ángulos que definen la geometría de este equipo son de 54.7° entre analizador y fuente de rayos X, y 45° el ángulo de análisis. Este último ángulo es el óptimo para el equipo y el que se utiliza habitualmente, sin embargo, puede variarse cambiando la orientación de la muestra en un intervalo comprendido entre 15° y 75°, lo que permite obtener información de planos situados a profundidades ligeramente diferentes. La presión de la cámara de análisis se ha mantenido en torno a 10^{-7} Pa.

El analizador SCA utilizado para la determinación de la energía cinética de los electrones trabaja en modo FAT (Fixed Analyzer Transmission) [1.1.11], o lo que es lo mismo, mediante una energía de paso constante, de modo que todos los electrones se retardan a un valor constante de potencial, el cual se va variando en pasos pequeños para hacer el barrido en energías, proporcionando una buena resolución en energías que se mantiene constante para todo el espectro. Los parámetros que van a determinar la resolución energética son la *energía de paso* (pass energy) que es el potencial fijo al que se retardan los electrones, y la *apertura del analizador*, que determina el área analizada sobre la muestra [1.1.11]. Mientras menor sea el valor de la energía de paso, mayor es la resolución energética, aunque se va a necesitar más tiempo de registro. Para las medidas presentadas en esta Tesis ha utilizado una energía de paso de 187.85 eV en los espectros generales, y de 29.35 eV en los barridos de alta resolución, en este último valor la resolución energética del analizador es de 0.125 eV [1.1.11]. El tamaño del área de análisis en la muestra también influye en la resolución, de manera que a menor apertura de entrada mayor resolución, pero menor número de cuentas de electrones, lo que repercute en la calidad de los espectros. Aunque el analizador tiene cinco aperturas, en los análisis realizados se ha utilizado la habitual de trabajo (apertura 4) de 720 μm de diámetro, ya que su disminución requiere más tiempo de medida, lo cual no es adecuado para algunos materiales, como es el caso de las muestras poliméricas.

En lo que se refiere al calibrado del espectrómetro, se ha realizado a 45° de ángulo de despegue, en las condiciones habituales de uso (29.35 eV y apertura 4),

utilizando las láminas de oro, cobre y plata metálicos. Se ha calibrado la escala de energías del analizador ajustando las señales de Au $4f_{7/2}$, Ag $3d_{5/2}$ y Cu $2p_{3/2}$ a 84.0, 368.3 y 932.6 eV, respectivamente. La resolución en energía del equipo se sitúa en torno a 1 eV (FWHM de la señal Au $4f_{7/2}$ = 1.07 eV).

La información cuantitativa se ha obtenido tras sustraer el background tipo-Shirley [1.1.12] a los espectros, utilizando el software suministrado con el equipo, PHI ACCESS ESCA-V.8. Para calcular las concentraciones atómicas se utilizan los factores de sensibilidad incluidos en este programa de análisis de datos, que están basados en los datos empíricos de Wagner y col. [1.1.13] corregidos teniendo en cuenta la función de transmisión del espectrómetro [1.1.11]. Las señales experimentales se han ajustado a una curva gaussiana-lorentziana, ajustando los dobletes (en su caso) con las relaciones de áreas y distancias conocidas [1.1.4]. Los parámetros de ajuste son la posición del centro, la anchura a media altura, la altura y el porcentaje de lorentziana de las distintas bandas que se incluyen para describir el espectro. El efecto de carga se ha corregido situando el máximo de la señal C $1s$ a 285.0 eV. Las muestras se dejaron toda la noche en la precámara de introducción de muestras, donde se las somete a ultra alto vacío para desorber la mayor parte de la contaminación de su superficie, no habiéndose aplicado ningún otro tratamiento de limpieza a las muestras. Para minimizar los efectos de los rayos X se han utilizado tiempos de medida inferiores a 30 minutos.

1.1.2. Estudio en profundidad

En ocasiones, se requiere información no solo de la superficie de un material, sino también de la distribución de la composición química en una cierta profundidad, y causando un daño mínimo de la superficie de la muestra. El XPS también se puede usar para ese fin utilizando diferentes métodos. Hay métodos que consisten en utilizar características del espectro en sí, pero suministran información limitada:

- Se puede observar la presencia o ausencia de un pico o curva de pérdida de energía, lo que indica si los átomos emisores están en el *bulk* o en la superficie. Debido a que los electrones de los átomos de la superficie no atraviesan el total de la muestra o *bulk*, los picos de los átomos superficiales son simétricos por encima de la

línea base en ambos lados, y no presentan pico de pérdida de energía. En una muestra homogénea, los picos de todos los elementos tendrán estructuras de pérdida inelástica similares.

- Cuando los elementos presentan un espectro con picos muy separados en energía cinética, teniendo en cuenta la relación de las intensidades de los picos, se puede localizar su posición en la muestra de una manera aproximada. En medidas por encima de 100 eV aproximadamente, los electrones con baja energía cinética que se mueven a través de un sólido, se atenúan más fuertemente que aquellos con mayor energía cinética; de este modo, para una especie superficial, la componente con menor energía cinética será relativamente más intensa que la componente de mayor energía cinética, comparado con lo observado en el material puro [1.1.4].

Otro posible método, consiste en ir desbastando o decapando la muestra, a la vez que se realizan espectros de XPS aunque es de tipo destructivo. Para este último método, se utiliza el bombardeo con iones energéticos, como es el uso de fuentes de argón, muy útil para perfilar capas finas de muestras inorgánicas. Un ejemplo de ello son los recubrimientos de cristales y dispositivos de células solares, como el que se muestra en la Figura 1.3.a, un material formado por una serie de capas finas (ZnO/CdS/CIGS/Mo) en la zona más externa, que ha sido bombardeado con Ar^+ obteniéndose así el perfil de composición, que se representa en la Figura 1.3.b, lo que permite, para cada profundidad, el estudio de las concentraciones atómicas, estado de oxidación, estimación de espesores, determinar fenómenos de difusión de elementos, etc. Sin embargo, en la mayoría de materiales poliméricos esta técnica puede modificar la composición de la muestra y destruir información química, tal como se indica en la Figura 1.4, para una muestra de polimetilmetacrilato, de la que se representa el espectro C 1s de antes y después de atacar con iones Ar^+ durante 10 s. Como se puede observar, los enlaces C-O y O-C=O se destruyen, modificándose la información química de la muestra. Por esta razón es aconsejable, en este tipo de muestras, hacer el análisis en profundidad utilizando una técnica no destructiva como es la variación del ángulo de despegue de los electrones, TOA (take-off angle) (α) que se describirá a continuación [1.1.5, 1.1.14, 1.1.15]. También existe la posibilidad de usar fuentes de iones de *cluster* de argón, para la realización de perfiles de

profundidad, pues tienen la característica de no dañar las muestras poliméricas, aunque en general existe el problema de su disponibilidad, ya que se están empezando a comercializar actualmente.

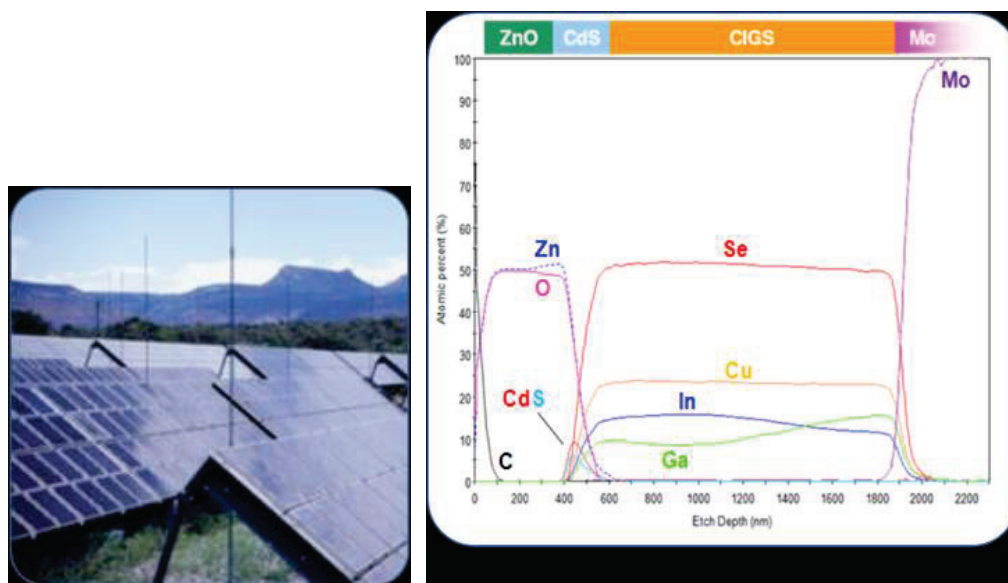


Figura 1.3. Ejemplo de aplicación de un perfil de profundidad con iones argón en un material inorgánico (célula solar). Thermo Fisher Scientific.

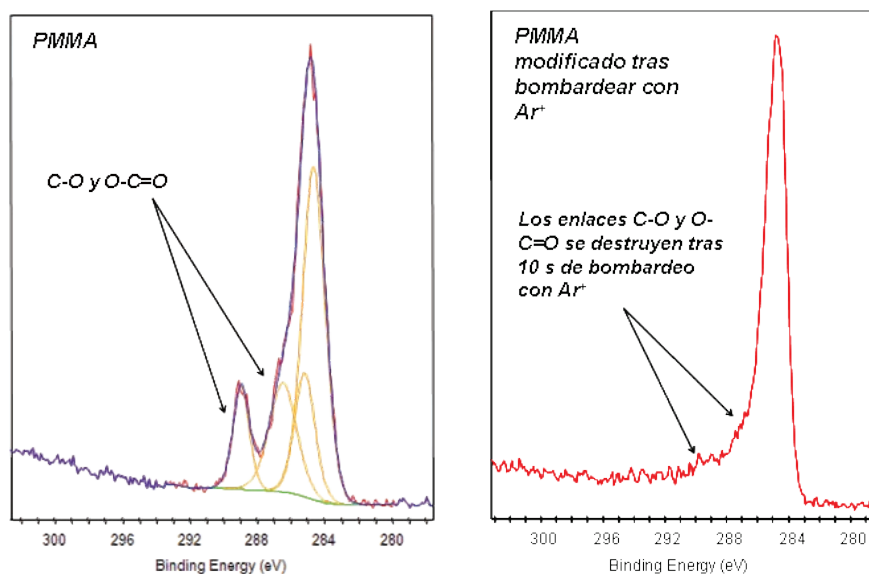


Figura 1.4. Espectro C 1s de una muestra de polimetilmetacrilato antes y después de bombardear durante 10 s con iones Ar^+ . Thermo Fisher Scientific.

El XPS con ángulo resuelto o variable (ARXPS), también conocido como XPS dependiente del ángulo (ADXPS), es un método no destructivo que se utiliza ampliamente. Este método estudia el perfil químico dentro de una profundidad de unos 10 nm en materiales poliméricos. Una de las aplicaciones más interesante de XPS es el estudio de interfases, ya que las propiedades electrónicas y químicas de los elementos en las interfaces entre capas finas y el *bulk* del sustrato son importantes en varias áreas tecnológicas, particularmente, microelectrónica, sensores, protección de metal y células solares. Con respecto a las membranas, XPS no es una técnica de caracterización tan común como otras técnicas de análisis de superficies como AFM o SEM, aunque su aplicación ha aumentado en los últimos años.

El método de la variación del ángulo consiste en medir las intensidades de los picos en función del ángulo de análisis. Estas medidas requieren la toma de datos en una serie de ángulos, es decir, cambiando el ángulo de detección con respecto al plano de la superficie [1.1.5, 1.1.14]. De esta manera la variación de los “ratios” de los picos elementales suministra información en una cierta profundidad. No destruye la información del estado químico, o mejor dicho, el ratio de daño es lo suficientemente bajo, que permite la obtención de información sobre el estado químico mucho más fácilmente que otros métodos alternativos que conllevan bombardeo iónico.

La geometría instrumental para hacer XPS de ángulo resuelto se muestra en la Figura 1.5. Hay dos convenciones usadas habitualmente para describir el ángulo al que los fotoelectrones se detectan con respecto a la superficie de la muestra: comúnmente, el *ángulo de emisión* (emission angle) se refiere a la normal a la superficie, por lo que los fotoelectrones emitidos perpendicularmente a la superficie emergen a un ángulo de emisión $\theta = 0^\circ$; mientras que el *ángulo de despegue* (take-off angle, TOA) es el ángulo entre el camino de los fotoelectrones emitidos y la proyección normal de esta línea sobre la superficie de la muestra, y en este caso, los fotoelectrones emitidos perpendicularmente a la superficie tienen un ángulo de despegue de 90° . Aunque en esta memoria solo se usa el ángulo de despegue (TOA), las dos convenciones se suelen utilizar con la misma frecuencia. Variando el TOA, el espectro puede hacerse más (o menos) sensible a las capas atómicas más externas.

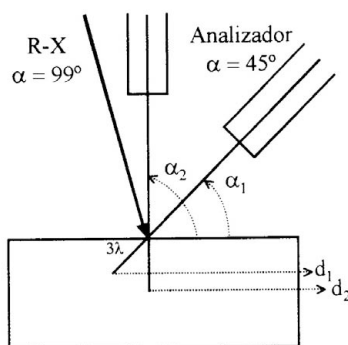


Figura 1.5. Variación de la profundidad de análisis con el ángulo entre el analizador y la superficie de la muestra. Las coordenadas angulares indicadas corresponden a los elementos del equipo de XPS utilizado.

En la actualidad existen analizadores de nueva generación con capacidad de adquisición paralela (registro más rápido), permitiendo la adquisición de los espectros a muchos ángulos de despegue simultáneamente sin variar la inclinación de la muestra. En esta memoria la adquisición de los espectros se ha realizado inclinando la muestra, lo que ha permitido mantener constante el ángulo entre la fuente de rayos X y el analizador (γ), esto significa que el factor asimétrico, $L(\gamma)$, que describe la anisotropía de la fotoemisión [1.1.16], tiene un valor constante, aunque la inclinación de la muestra varíe. Por el contrario, la adquisición paralela, en equipos disponibles comercialmente, adquiere fotoelectrones en un intervalo de γ , con el inconveniente de que, para una cuantificación correcta, se necesita un conocimiento de la variación del factor asimétrico para cada pico de nivel interno en los espectros adquiridos. La ventaja de variar la inclinación es que la cuantificación es más fiable con respecto a los errores en la estimación del factor asimétrico, porque cualquier error será común en todos los espectros adquiridos, a pesar de que la técnica es más lenta porque cada espectro requiere un tiempo diferente.

Dado que el recorrido libre medio (λ) de los electrones en los sólidos es muy pequeño, la mayoría de los electrones que tengan que recorrer una distancia superior a 3λ perderán toda su energía y no conseguirán abandonar la muestra. El 95% de los electrones emitidos proceden de una profundidad inferior a 3λ [1.1.17]. Por lo tanto,

si el analizador se encuentra formando un ángulo α , con la superficie de la muestra (Figura 1.5), el 95% de los electrones que se registran proceden de una distancia (d),

$$d \leq 3\lambda \text{ sen } \alpha \quad (6)$$

Según esta expresión, conociendo el recorrido libre medio de los electrones en el material bajo estudio, para un determinado ángulo de análisis, se obtiene información procedente mayoritariamente de una determinada profundidad [1.1.17]. De acuerdo con la Figura 1.5, mientras menor sea el ángulo de despegue menor es la profundidad analizada.

Según lo anterior, el recorrido libre medio de los electrones constituye un parámetro fundamental para este tipo de análisis, además de serlo para el cálculo de los factores de sensibilidad [1.1.1, 1.1.18]. La determinación de los recorridos libres medios se puede realizar tanto experimental como teóricamente, encontrándose en la literatura expresiones que relacionan el recorrido libre medio con la energía cinética, la densidad y el peso atómico, junto a otras propiedades del material [1.1.1]. Los errores asociados a la determinación de este parámetro suelen ser mayores para electrones de energía cinética baja, tanto experimental como teóricamente [1.1.17]. En el estudio del recorrido libre medio se han distinguido tradicionalmente los elementos metálicos, los compuestos inorgánicos y los compuestos orgánicos, siendo este último grupo el que dispone de menor cantidad de datos experimentales y el que presenta una mayor dispersión de valores encontrados [1.1.19]. En un principio, se barajó la idea de que el recorrido libre medio en los compuestos orgánicos es mucho mayor que en los demás materiales, pero en la actualidad se acepta que son del mismo orden de magnitud, aunque pueden ser ligeramente mayores [1.1.16]. En este sentido, A.P. Pijpers y col. [1.1.20] en una revisión de la aplicación de la espectroscopia de fotoelectrones en el campo de los polímeros, utilizan un valor promedio de $\lambda = 3.2 \text{ nm}$ para los electrones con energías cinéticas del orden de los electrones del nivel interno C 1s extraídos con radiación Mg K_{α} en compuestos orgánicos, con lo cual la variación del ángulo de análisis entre 5 y 90° permite obtener información entre 1 y 10 nm de profundidad.

A continuación se expone un ejemplo de aplicación de la espectroscopía XPS con ángulo resuelto a la caracterización química de membranas poliméricas. En concreto, se han estudiado hasta una profundidad de ~10 nm dos muestras de una membrana altamente hidrófila de celulosa regenerada, cuya fórmula química se indica en la Figura 1.6, a la que se denomina C6, fabricada con 0.06 kg/m² de celulosa regenerada (contenido en agua del 118%). Una muestra es la membrana original sin ningún tipo de tratamiento previo (C6/seca), mientras que la segunda muestra ha estado en agua durante varios días (C6/agua) [1.1.21].

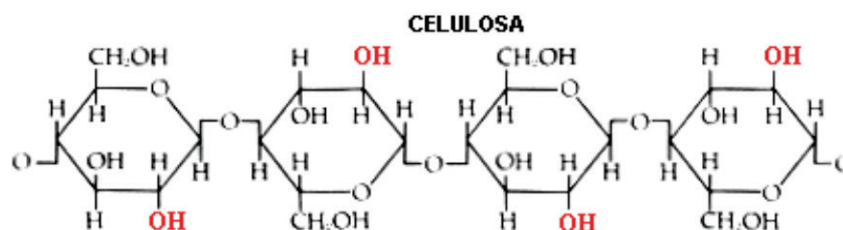


Figura 1.6. Estructura química de la celulosa.

El estudio ha consistido en realizar espectroscopía ARXPS en cada membrana registrando las señales C 1s, O 1s (únicos elementos constituyentes), N 1s y Si 2p (impurezas) a distintos ángulos de despegue: 20, 45, 60 y 75°. En la Tabla 1.1 se indican los porcentajes de las concentraciones atómicas de estos elementos en cada una de las muestras, donde se observa una disminución del porcentaje de carbono con la profundidad, lo que se atribuye a la disminución del carbono adventicio asociado a contaminación superficial, y el correspondiente aumento del porcentaje de oxígeno en la muestra seca. Por otro lado, el reducido porcentaje de nitrógeno encontrado en ambas muestras también permite asociarlo a contaminación. Sin embargo, el resultado más sorprendente está relacionado con el porcentaje de silicio, un elemento también atribuible a contaminación, si se considerara únicamente la muestra seca (~1%), pero que posiblemente esté asociado a la fabricación de la membrana dado su significativo aumento en la membrana mojada, aunque muestra una tendencia a reducirse al profundizar en la membrana. Este hecho parece poner de manifiesto la posible inclusión de silicio en el proceso de fabricación con el fin de aumentar la elasticidad de la membrana, así como la reorganización de este elemento hacia la superficie en la muestra embebida con agua, por su carácter hidrofóbico (se

incrementa de 2.7% en la muestra seca a 17.2% en la mojada en la zona más superficial). Este resultado evidencia un cierto déficit de información, tanto por razones de tipo “ambiental” como relacionadas a la fabricación (intencionadas o por el propio proceso), en la información dada por los suministradores o fabricantes, así como el interés de caracterizar su superficie de las membranas en las condiciones más similares posibles a las de “trabajo” (contacto con disoluciones acuosas, en este caso), además de la información adicional que puede suministrar el perfil ARXPS.

Tabla 1.1. Concentración atómica relativa de la membrana de celulosa C6 seca y en agua a distintos ángulos de despegue.

<i>C6/seca</i>	20°	45°	60°	75°
C (%)	71.0	62.2	65.2	66.0
O (%)	25.7	35.9	32.8	32.1
N (%)	0.6	0.7	0.9	1.0
Si (%)	2.7	1.2	1.1	0.9
<i>C6/agua</i>				
C (%)	62.3	63.3	65.8	65.6
O (%)	20.2	20.4	20.0	20.9
N (%)	0.3	0.6	0.6	0.6
Si (%)	17.2	15.8	13.6	12.9

1.1.3. Efecto el tiempo de exposición a los rayos X en el material

Es importante saber que cualquier método de análisis de superficie puede alterar la muestra de alguna manera. Aquellas alteraciones que afectan a la capacidad de recopilar la información deseada generalmente se consideran “daños”. En ocasiones, los daños inducidos por el análisis en una muestra tendrán un mínimo o ningún impacto en la información que se busca. En otros casos, daños similares serán totalmente inaceptables, porque inducirán cambios en la información suministrada. Por eso, hay que ser capaz de reconocer el daño, cuál es su origen e intentar compensarlo o limitar su efecto en el análisis.

Aunque XPS es la técnica de análisis de superficie más benigna en términos de daño potencial con la radiación, las fuentes sin monocromador, como la utilizada en este estudio, pueden presentar dos tipos de degradación, una por el efecto térmico asociado a la presencia de una fuente de calor muy cerca de la muestra, y otra por los efectos de la alta energía Bremsstrahlung. Además, los propios fotones son capaces de causar daño significativo, particularmente en el caso de materiales orgánicos [1.1.22]. Sin embargo, también hay que señalar la posibilidad de obtener información de interés a partir de este hecho, como es el caso de las nanopartículas lipídicas dopadas con un cierto compuesto activo, caracterizadas en esta Tesis.

En general, dentro de los materiales estudiados en esta memoria, se ha prestado especial cuidado a los considerados sensibles a los rayos X, como son las membranas poliméricas, y las muestras inorgánicas conteniendo cobre y cerio.

En experimentos que conlleven larga exposición a los rayos X, como es el caso de los registros de los catalizadores con cobre y cerio, es muy útil la variación de sus picos con el tiempo, acumulando algún dato inicial rápidamente, incluso con ruido, para poder comparar después posibles cambios. Debido a que en estos materiales el foco del análisis es el estado de oxidación, los cambios en el estado químico inducidos por la radiación son un problema importante para la identificación de la naturaleza química de la superficie. En la Figura 1.7 se muestra el nivel interno Cu $2p$ de un catalizador conteniendo cobre como fase activa (elemento fotosensible) expuesto a diferentes tiempos de irradiación con rayos X. La exposición inicial (a) fue de 5 min, mientras que la segunda exposición (b) fue de 30 minutos. El pico Cu $2p_{3/2}$ en el registro con tiempo más corto es una señal ancha compuesta por dos contribuciones con alturas relativas muy similares, una a mayor energía de ligadura, 934.8 eV, que se atribuye a especies de Cu^{2+} y una segunda contribución a 932.6 eV, que se puede atribuir según la literatura a especies de Cu^{1+} y de Cu^0 . La señal en la región de 940-945 eV se debe al satélite *shake-up* característico del estado de oxidación Cu^{2+} . Además, la relación de intensidad del pico satélite respecto al correspondiente pico principal (I_{sat}/I_{pp}) es 0.38, menor que 0.55, el valor característico para especies de Cu^{2+} [1.1.23, 1.1.24].

Cuando se irradia la muestra durante 30 minutos, el espectro presenta una señal Cu $2p_{3/2}$ más estrecha, donde la contribución a 934.8 eV presenta una altura relativa significativamente menor y el satélite *shake-up* es más débil (fotorreducción de especies de Cu^{2+}), por esta razón es obligatorio obtener un registro con una adquisición de corta duración.

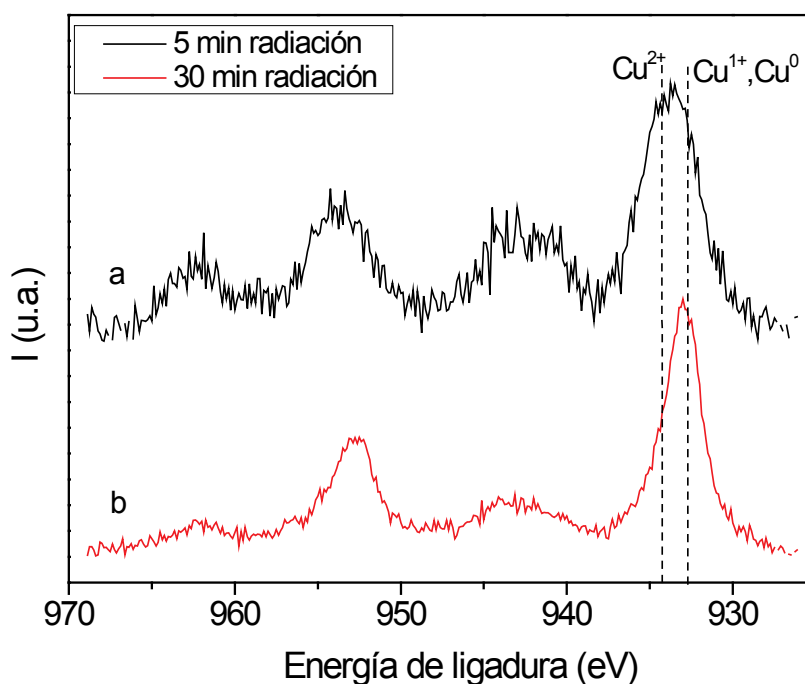


Figura 1.7. Comparación entre el nivel interno Cu 2p adquirido en la misma muestra conteniendo cobre durante: (a) 5 min y (b) 30 min.

Las muestras de catalizadores se han estudiado comenzando con el registro de las señales Cu $2p$, Cu LMM, Ce $3d$ y C $1s$ (este último pico de referencia) con un tiempo de exposición a los rayos X lo más corto posible con el fin de evitar la fotorreducción. En todos los registros de corta exposición se empleó un tiempo inferior a 10 min.

En lo que respecta a los materiales orgánicos, como son la mayor parte de las membranas estudiadas, para evitar alteraciones producidas por la energía de los fotones o bien por el efecto térmico, los registros se llevaron a cabo irradiando durante un tiempo máximo de 30 minutos, para minimizar los posibles daños de acuerdo con lo indicado en la literatura [1.1.25]. En relación a la membrana Nafion,

según han demostrado Chen y col. [1.1.26] los rayos X no parecen causar cambios perceptibles en su estructura química, incluso después de dos horas de exposición. Por esta razón, el análisis XPS para estas membranas se ha realizado con una duración algo mayor, aunque no superior a 50 min, y por tanto, se considera que para las membranas analizadas, no existe degradación debida al tiempo de exposición.

1.2. Conceptos básicos sobre membranas para aplicación en procesos de separación y descripción de algunos de los materiales utilizados en su fabricación





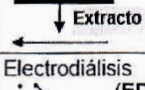

Como se ha indicado anteriormente, una parte significativa de las muestras analizadas en esta Memoria son membranas artificiales comerciales, utilizadas en distintos procesos de separación. Por esa razón, a continuación se indican algunas características básicas de este tipo de sistemas.

Las membranas (o sistemas de permeación selectiva) son barreras capaces de retener o reducir el paso de alguna de las especies de una mezcla o disolución, o bien de favorecer el paso de otras, lo que da lugar a una disminución/aumento, respectivamente, de su concentración en el permeado, esto es, en la disolución que ha atravesado la membrana, ejerciendo por tanto un control en relación al resto de los componentes de una mezcla. La selectividad de una membrana y el flujo total de fluido que la atraviesa, son dos de los parámetros que han caracterizado tradicionalmente los procesos de separación por membrana [1.2.1].

Una de las definiciones más genérica del término *membrana* indica que [1.2.2]: “una membrana es un sistema de espesor muy pequeño comparado con su superficie que, interpuesta entre dos fases fluidas macroscópicas, ejerce un control selectivo de las transferencias de materia o de energía entre ellas”. La característica de esta definición consiste en su carácter genérico, al basarse en el funcionamiento de la membrana y no en características particulares de la misma o del proceso de separación, por lo que englobaría a todo tipo de membranas artificiales, e incluso a las biológicas.

El flujo de masa o carga a través de una membrana está asociado a la acción de una “fuerza generalizada” impulsora, que corresponde a un gradiente de presión, concentración, potencial eléctrico o temperatura, pudiendo actuar de manera separada o simultáneamente. Los procesos industriales de separación por membranas más comunes son los debidos a gradientes de presión (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa), y potencial eléctrico (flujo de carga) con membranas intercambiadoras de iones (electrodialisis), mientras que la diálisis y la hemodiálisis, son procesos de separación mediante un gradiente de concentración (flujo de masa), siendo este último de aplicación médica común [1.2.3]. En la Tabla 1.2 se indican estos procesos de separación, que se consideran realizados en condiciones isoterms.

Tabla 1.2. Comparación de diferentes procesos tradicionales isoterms de separación de mezclas líquidas basados en membranas.

Propiedad diferencial	Proceso	Fuerza directora	Permeado	Ejemplos de aplicación
tamaño	 Microfiltración (MF)	Diferencia de presión 0.1 - 1 bar	Disolventes, Componentes diluidos	Combinación de extracción de sólidos y filtración
	 Ultrafiltración (UF)	Diferencia de presión 1 - 10 bar	Disolventes, Componentes diluidos con masa molecular pequeña, iones	Concentración y limpieza de productos biotecnológicos; Concentración de albúmina, gelatina, suero
	 Nanofiltración (NF)	Diferencia de presión 10 - 40 bar	Disolventes, Componentes diluidos con masa molecular muy pequeña, iones monovalentes.	Concentración, recidaje y limpieza de aguas residuales Desalinización de baja salinidad
tamaño y difusividad	 Ósmosis inversa (OI)	Diferencia de presión 10- 100 bar	Solamente disolventes (agua, MeOH, EtOH)	Desalinización de agua de mar y aguas residuales
	 Diálisis, (ME) Refinado	Diferencia de concentración	Solutos o iones de masa molecular pequeña Mw < 1000	Hemodiálisis Separación de macromoléculas
carga	 Electrodialisis (ED)	Potencial eléctrico aprox. 1 V/celula	Iones	Desalinización, reacciones electroquímicas, obtención de ácidos/bases proveniente de sales

Los distintos procesos de filtración, en los que la aplicación de una diferencia de presión a ambos lados de la membrana da lugar a un flujo de volumen y a la retención de distintos tipos de partículas (microfiltración y ultrafiltración) o de iones (nanofiltración y ósmosis inversa), son de uso común en el tratamiento de aguas salinas y salobres, contaminadas tanto por metales pesados como por materia orgánica, y de efluentes en general. En la actualidad, las membranas se están utilizando en otros procesos de separación como es el caso de las pilas de combustible, sensores, dispositivos de difusión controlada,... dependiendo del material de las membranas y de su estructura, morfología y carácter eléctrico.

Para que una membrana pueda ejercer algún control sobre el transporte a través de ella deberá interactuar con alguno de los componentes de la fase fluida, por lo que deberá tener determinadas características particulares (morfológicas, eléctricas, químicas,...). El tipo de estructura condiciona, en gran medida, el principio de separación a través de la membrana, según esto se pueden distinguir tres tipos principales [1.2.4]:

a) *Membranas porosas*: Son aquellas que presentan poros o canales, cuyo tamaño suele ser el que condiciona la separación y se suelen utilizar en procesos de micro y ultrafiltración. Un concepto muy común para la modelización del flujo, es el de membrana porosa ideal, formada por una matriz sólida con poros cilíndricos de igual tamaño y perpendiculares a la superficie de la membrana, por lo que su longitud coincide con el espesor de la membrana, y a través de los cuales se realiza el transporte. Ejemplos de modelo de membrana porosa ideal son las membranas “track-etched”, obtenidas por bombardeo iónico y posterior revelado químico, así como las obtenidas por anodización electroquímica de láminas de aluminio (Figura 1.8). Sin embargo, la mayoría de las membranas porosas no tienen una estructura de poros tan claramente definida, presentando generalmente una distribución de poro, más o menos amplia, y tortuosidad, es decir, la longitud del poro (Δx_p) es mayor que el espesor de la membrana (Δx_m), como se ha representado esquemáticamente en la Figura 1.19.a.

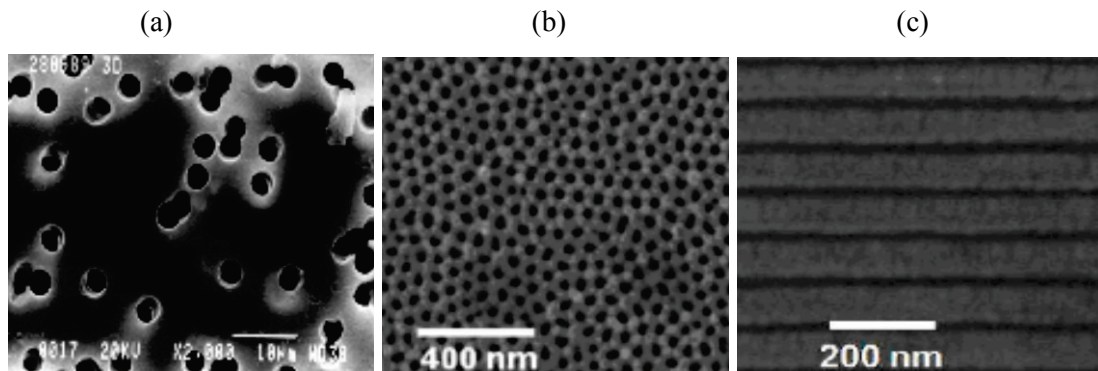


Figura 1.8. Fotografías SEM de: (a) membrana porosa *track etched* de policarbonato; (b) superficie de una membrana porosa de alúmina (c) y la sección transversal de una membrana porosa de alúmina.

b) *Membranas densas*. La estructura de este tipo de membranas no tiene poros definidos, por tanto, en ellas el principal mecanismo de transferencia es el de disolución-difusión de la molécula transportada a través del material (Figura 1.9.b). El paso de materia, que se realiza a través de toda la membrana, está controlado principalmente por las propiedades quimicofísicas del material.

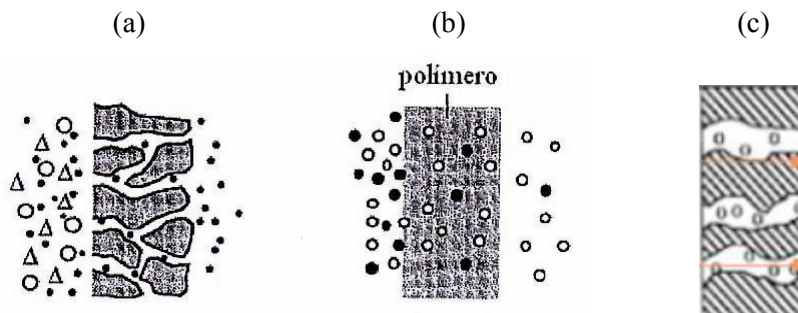


Figura 1.9. Esquema de algunos tipos de membranas: a) porosa (no ideal), b) densa (difusividad), c) membrana líquida soportada plana que consiste en un soporte, polimérico o inorgánico, con un agente transportador incluido en sus poros.

c) *Membranas líquidas*. En estas membranas (Figura 1.9.c) el transporte se realiza en un medio líquido, y se caracterizan por utilizar un determinado agente o transportador capaz de enlazarse con ciertas especies de la mezcla y transportarlas a través de la membrana, que al ser también una fase líquida debe ser inmisible con los fluidos con los que se pone en contacto [1.2.3, 1.2.5]. Como consecuencia de su

naturaleza, estas membranas suelen presentar alta selectividad y permeabilidad, pero muy poca estabilidad. Con el fin de mejorar esta última característica, se han desarrollado las membranas líquidas soportadas (MLSs) que, básicamente, consisten en la inclusión del agente transportador dentro de la estructura de una membrana porosa. Estas membranas muestran altos flujos, puesto que el transporte se realiza en un medio líquido en lugar de una estructura sólida más o menos compacta, y gran selectividad (suministrada por el transportador particular utilizado). Sin embargo, el tiempo de vida de las membranas es corto, como resultado de la pérdida del transportador o “líquido-extractor” contenido en los poros del soporte, principalmente por razón de uso. Entre las posibles modificaciones que permitan aumentar el periodo de utilización de las MLSs, se ha propuesto la inclusión de líquidos iónicos a temperatura ambiente, que también presentan características específicas y que generalmente tienen mayor viscosidad que otros líquidos, lo que reduciría su pérdida, y por tanto, alargaría la vida útil de la membrana. En esta Tesis se ha realizado la caracterización química superficial de este tipo de membranas y de sus componentes individuales.

Por otro lado, las membranas también se pueden clasificar según su morfología:

- a) Membranas simétricas. Exhiben una única estructura que presenta las mismas características físico-químicas en cualquier plano de la membrana (Figura 10.a y 10.b).
- b) Membranas no-simétricas. Formadas por dos o más estructuras, tanto del mismo material (asimétricas) como de distintos materiales (compuestas), representadas en la Figura 10.c y Figura 10.d, respectivamente.

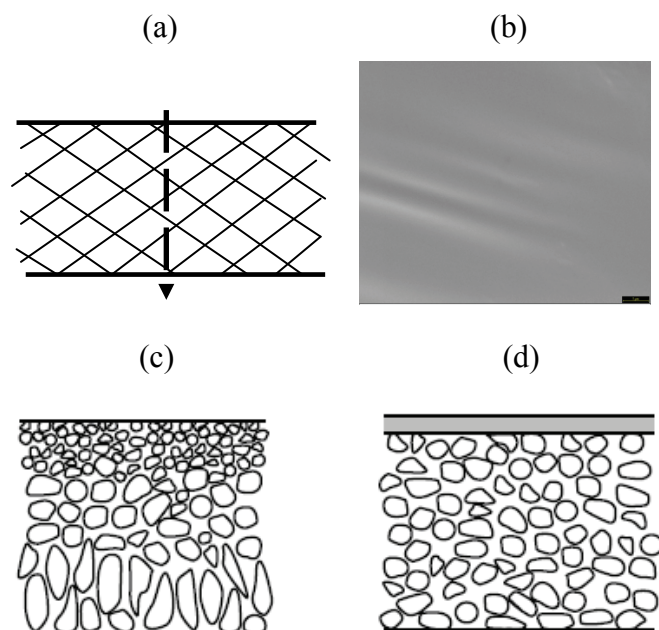


Figura 10. (a) Esquema de una membrana homogénea simétrica y (b) fotografía SEM de la superficie de una membrana de este tipo de celulosa regenerada. Esquema de dos tipos de membranas no-simétricas: (c) membrana asimétrica; (d) membrana compuesta.

Otro factor de importancia relevante en los procesos de membrana, en los que se trabaja con especies cargadas, es la carga de las mismas. Se denominan membranas catiónicas o intercambiadoras de aniones, a las que tienen carga positiva debida a los grupos catiónicos fijos en la matriz, y membranas aniónicas o intercambiadoras de cationes a las que tienen carga negativa. En general, estas membranas suelen poseer una elevada selectividad iónica y alta conductividad. La membrana Nafion[®], estudiada en esta Tesis y que se describirá en el siguiente apartado, es un ejemplo típico de membrana aniónica.

Como se ha mencionado, una de las aplicaciones de gran desarrollo en la actualidad de las membranas cargadas negativamente, son las pilas de combustible o baterías de membranas poliméricas (PEM), que convierten energía química directamente en energía electroquímica con una elevada eficiencia y bajas emisiones de contaminantes. Dentro de ellas, las llamadas pilas de combustible de intercambio de protones (PEMFC) son las más prometedoras por la facilidad de manejo, elevado rendimiento y densidad de corriente, aunque su temperatura de operación está en

torno a los 100° C. En la Figura 1.10 se representa un esquema básico del funcionamiento de una PEMFC. La membrana consiste en una lámina delgada de un polímero sólido que actúa como electrolito, colocada entre dos electrodos, el ánodo se alimenta con el combustible (hidrógeno), y el cátodo se alimenta con el oxidante, normalmente oxígeno o aire, siendo los productos del proceso la corriente eléctrica y agua. Las membranas de cambio iónico utilizadas en pilas de combustible deben tener una capacidad de intercambio iónico elevada, alta conductividad protónica, gran selectividad iónica, baja permeabilidad al agua (combustible) y deben ser resistentes química y mecánicamente.

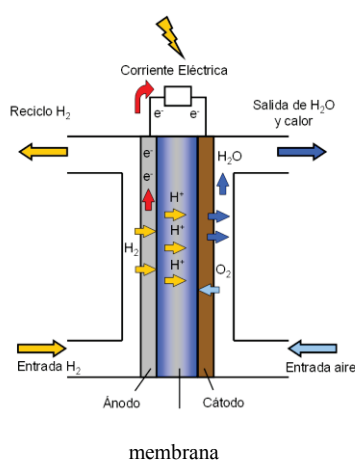


Figura 1.10. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible.

1.3. Algunos materiales utilizados en la fabricación de membranas

En la actualidad, existe una gran variedad de membranas sintéticas, dependiendo tanto del material como de la técnica utilizada para su fabricación, con el fin de mejorar o adecuar su comportamiento a un determinado sistema u operación de separación.

Según el material utilizado, las membranas se denominan inorgánicas u orgánicas o poliméricas.

Membranas inorgánicas. La principal característica de estas membranas es su alta estabilidad mecánica, química y térmica. Concretamente, son capaces de soportar temperaturas de hasta 800°C, tienen módulos de tensión altos, lo que

permite trabajar a altas presiones, aunque suelen ser materiales frágiles que se rompen fácilmente por golpes o vibraciones. Además, su alta estabilidad química les permite trabajar con disoluciones en un amplio intervalo de pHs y con casi cualquier disolvente orgánico. Como aspecto negativo también hay que señalar un precio mayor que el de las membranas orgánicas.

Las membranas inorgánicas se pueden dividir, a su vez, en tres grupos: membranas metálicas, de vidrio y cerámicas. Las membranas cerámicas son las que presentan mayor desarrollo pues tienen un campo de aplicación más amplio. Se fabrican por combinación de un metal, normalmente aluminio, zirconio y titanio, con un no metal, formando óxidos, nitruros o carburos [1.3.1].

Una de las membranas cerámicas más representativas son las de óxido de aluminio o alúmina, que se suelen emplear como membranas propiamente o como soporte para otros materiales inorgánicos. Se han utilizado, tradicionalmente, en procesos de microfiltración y ultrafiltración, consiguiéndose flujos elevados. En la actualidad, las membranas fabricadas mediante oxidación anódica, que presentan una estructura porosa plana casi ideal, como se indicó en la Figura 1.8.b y 1.8.c, se utilizan en dispositivos de difusión controlada, mientras que las utilizadas en tratamiento de aguas suelen tener configuración tubular, como puede verse en la Figura 1.11.

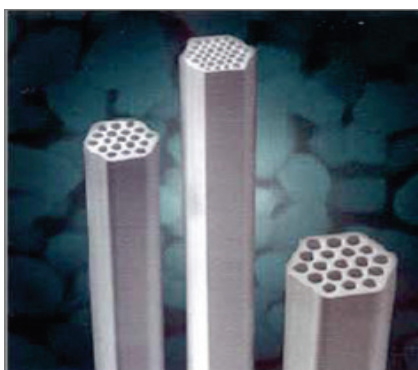


Figura 1.11. Fotografía de una membrana tubular de alúmina.

Otro material inorgánico de utilización reciente en la fabricación de membranas es el carburo de silicio, también llamado carborundo (SiC). Este material tiene multitud de aplicaciones, y entre sus propiedades destacan su dureza (próxima a

la del diamante), su resistencia a altas temperaturas, una alta conductividad térmica, un bajo coeficiente de expansión térmica y una buena resistencia al desgaste y a la abrasión, que lo hacen muy adecuado para aplicaciones estructurales (piezas resistentes a la corrosión; intercambiadores de calor; componentes para alta temperatura, etc.), de tipo electrónico (diodos, transistores y circuitos integrados) y en sistemas fotoelectroquímicos [1.3.2]. En lo que respecta al SiC en la fabricación de membranas para procesos de separación, como la mostrada en la Figura 1.12, se caracteriza por suministrar grandes flujos de permeado, debido a su alta porosidad y por tanto, baja resistencia al transporte de disoluciones, siendo químicamente inerte, lo que posibilita trabajar tanto con ácidos como con bases, lo que unido a su gran estabilidad térmica permite protocolos de limpieza muy eficientes con agentes químicos y alta temperatura. Además, hay que señalar otras propiedades como son su durabilidad y su carácter hidrofílico. Entre sus aplicaciones está la separación de petróleo y agua, el tratamiento de aguas residuales urbanas, tratamiento de aguas procedentes de la minería y de tratamiento industrial (quemado de carbón y biomasa), recuperación de proteínas, eliminación de ácidos grasos, eliminación de metales como el hierro y magnesio en aguas potables, etc. [1.3.3]. La superficie de membranas de este material, sometidas a distintos tratamientos térmicos, se analiza en esta memoria.

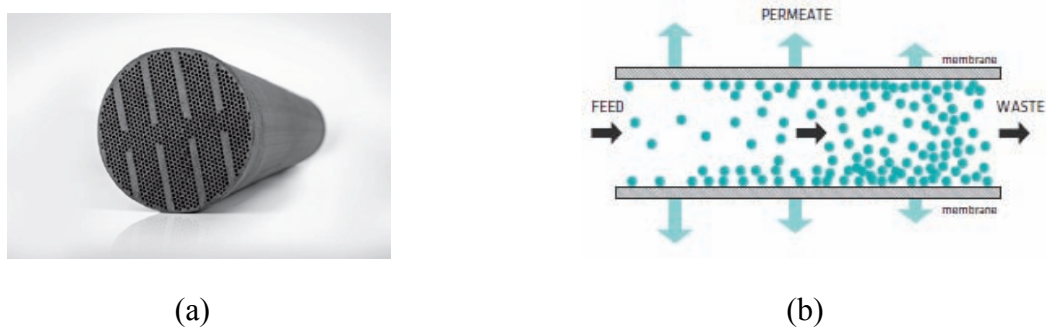


Figura 1.12. (a) Fotografía de la membrana de SiC para procesos de filtración en flujo tangencial y (b) esquema del proceso.

Membranas orgánicas: Representan actualmente el campo más amplio y desarrollado de membranas sintéticas, tanto en relación con las técnicas de fabricación como en número de aplicaciones. Las propiedades de estas membranas van a depender, principalmente, de (a) el polímero (o conjunto de ellos) usado para

obtenerlas, que determinará su interacción con los componentes a separar; y (b) del método empleado en la preparación de la membrana, que determinará su estructura. Se pueden fabricar con materiales apolares, con baja afinidad por el agua (hidrofóbicas) como son: el polipropileno (PP), el politetrafluoroetileno (PTFE) o el fluoruro de polivinilideno (PVDF), cuyas fórmulas químicas se indican en las Figuras 1.13.a y 1.13.b. Estos materiales presentan, en general, una buena estabilidad química y térmica, aunque inferior a las inorgánicas, pero tienen el inconveniente de requerir ciertos tratamientos para trabajar con disoluciones acuosas. Por otro lado, existe un gran número de polímeros hidrófilos empleados como materiales estables para la fabricación de membranas, entre los que se encuentran los derivados de la celulosa y ésteres de celulosa: acetato, diacetato, y triacetato de celulosa, nitrato de celulosa, etil celulosa, etc.

Otro material muy utilizado en membranas de ultrafiltración y como soporte de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa, es la polisulfona (PS), que se caracteriza por la repetición de unidades de difenil sulfona, como se muestra en la Figura 1.13.c. Las membranas de PS presentan buena resistencia a las disoluciones, siendo químicamente estables en un intervalo amplio de pHs ($1 < \text{pH} < 13$); en particular, son bastante resistentes al cloro, lo que es muy útil para la fase de limpieza de la membrana, y admite temperaturas de trabajo de hasta 80 °C. Sin embargo, tiene un carácter ligeramente hidrófobo que tiende a favorecer el ensuciamiento de las membranas. Por esta razón se están preparando polisulfonas más hidrofílicas, aunque eso suponga una ligera pérdida de su estabilidad mecánica y química [1.3.4].

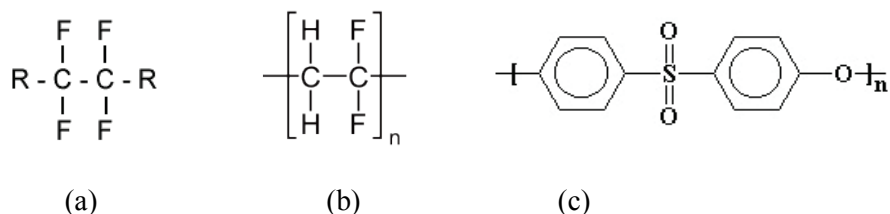


Figura 1.13. Estructura química de: (a) PTFE; (b) PVDF; (c) la polisulfona.

Dentro de los materiales orgánicos también hay que destacar el nafion, un tipo de polímero con un amplio abanico de aplicaciones comerciales [1.3.5], pero que

desde su aparición a mediados de la década de los 60, se usa de manera bastante generalizada como membrana de intercambio protónico. En la actualidad, las membranas poliperfluorosulfónicas (PFSA), como es el nafion, cuya fórmula química y estructura molecular se indica en la Figura 1.14, juegan un papel de importancia creciente en multitud de áreas con aplicaciones en química e ingeniería debido a sus características particulares (elevada conductividad, buena estabilidad química, permeoselectividad y elevada resistencia mecánica) [1.3.5]. La estructura fundamental de esta membrana consiste en un esqueleto de politetrafluoroetileno (PTFE) con cadenas-laterales de perfluoroalquileter (PFAE) terminadas en un grupo sulfónico, que se constituye como sitio de intercambio catiónico [1.3.6, 1.3.7]. Según el modelo de Yeager y Steck [1.3.8], las moléculas se pliegan, mostrando diferentes regiones dentro del material macroscópico. Las columnas de fluorocarbono dan regiones de elevada hidrofobia, mientras que los sitios de intercambio iónico, contraiones y moléculas de agua adsorbidas se agrupan para formar regiones hidrófilas [1.3.9].

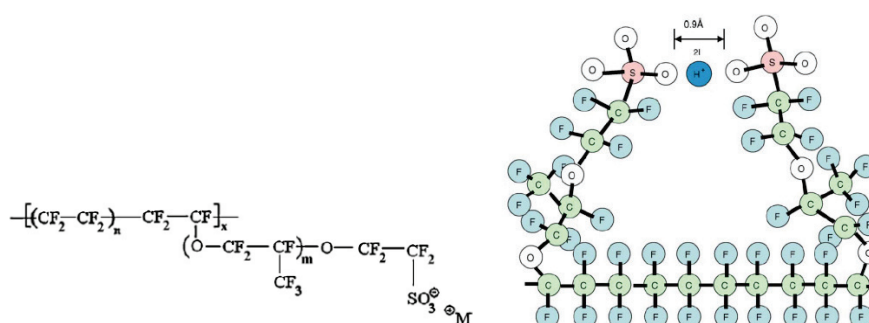


Figura 1.14. Estructura química y modelo esquemático de la estructura molecular de la Nafion

Aunque la membrana Nafion ha demostrado alta eficiencia y un funcionamiento estable en aplicaciones de pilas combustibles, parece que tras algunos cientos de horas de trabajo (o miles de horas, últimamente, dependiendo de las condiciones [1.3.10-1.3.12]) se produce una cierta degradación del polímero, lo que algunos autores atribuyen al efecto de la temperatura. En general, la conductividad y el tiempo de vida de estas membranas disminuye enormemente en condiciones de trabajo por encima de 100 °C [1.3.13], lo que tiene gran importancia en las PEMFC. Con objeto de superar el problema de la pérdida de agua con el

aumento de la temperatura, una de las propuestas realizadas por distintos autores ha sido la modificación de las membranas Nafion con líquidos iónicos a temperatura ambiente [1.3.14].

1.4. Otros materiales caracterizados

1.4.1. Catalizadores

La combinación de corrientes ricas en hidrógeno con pilas de combustible parece ser una alternativa energética viable a los combustibles fósiles, tanto para aplicaciones móviles como estacionarias. En particular, las PEMFCs alimentadas con hidrógeno pueden producir energía eléctrica a baja temperatura (alrededor de los 80°C) con alta eficiencia, alta densidad de potencia y una rápida puesta en marcha [1.4.1, 1.4.2].

Hoy en día, el método más factible para la producción de grandes cantidades de gas rico en hidrógeno es el reformado de alcoholes e hidrocarburos [1.4.3, 1.4.4]. Sin embargo, los catalizadores anódicos de la PEMFC son muy sensibles a la presencia incluso de trazas de CO (subproducto típico del proceso de reformado) por tanto, se tienen que desarrollar metodologías para reducir la contaminación de CO en el hidrógeno que alimenta la PEMFC. Entre los diferentes métodos que existen actualmente para su eliminación, uno de los más simples y más económicos es la oxidación preferencial de monóxido de carbono (CO-PROX), que permite conseguir niveles de CO por debajo de 10 ppm [1.4.5, 1.4.6].

Entre los catalizadores utilizados en el proceso de CO-PROX se encuentran los basados en los óxidos CuO-CeO₂, que son muy prometedores no solo por su alta actividad y selectividad sino también desde un punto de vista económico [1.4.7-1.4.8]. Diversos estudios realizados con el sistema CuO-CeO₂-ZrO₂ como catalizador para la oxidación de CO, tanto en ausencia como en presencia de H₂, indican que el rendimiento de estos catalizadores de tres componentes es fuertemente dependiente de la relación molar de los tres óxidos y de la metodología de preparación utilizada[1.4.9-1.4.11].

En concreto, en esta Memoria se han estudiado una serie de estos catalizadores, de aplicación en la oxidación preferencial de CO. Son diferentes muestras de un sistema de óxido Ce-Zr-Cu nano-estructurado con morfología como una flor, como se puede observar en la Figura 1.15, pretratadas térmicamente a varias temperaturas [1.4.12].

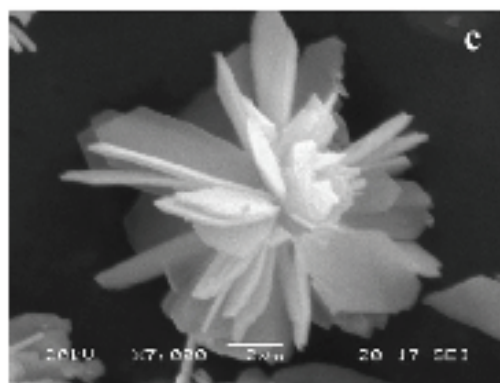


Figura 1.15. Imagen SEM de un catalizador de óxido de Ce-Zr-Cu con morfología como una flor.

1.4.2. Líquidos iónicos a temperatura ambiente

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (o RTILs) se presentan como nuevas alternativas a los disolventes orgánicos convencionales que se usan en muchos procesos químicos (Figura 1.16.a). Los RTILs son sales líquidas a temperatura ambiente, compuestas por un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico, presentando una presión de vapor despreciable.

Al estar formados por iones muy asimétricos y voluminosos (Figura 1.16.b) presentan fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales. Además, una de sus propiedades más interesantes, su baja presión de vapor, permite el uso de estos compuestos en un amplio abanico de aplicaciones como disolventes para reacciones de catálisis y orgánicas, producción de nuevos materiales, disolventes para procesos de extracción y separación entre otras aplicaciones [1.4.13]. Los RTILs también presentan una solubilidad reducida, buena conductividad eléctrica y una alta movilidad iónica [1.4.14], por lo que “a priori” se les ha considerado buenos candidatos para mejorar el comportamiento de las

membranas utilizadas en las pilas de combustible (tanto en las PEMFC como en las pilas de combustible de metanol o DMFC).

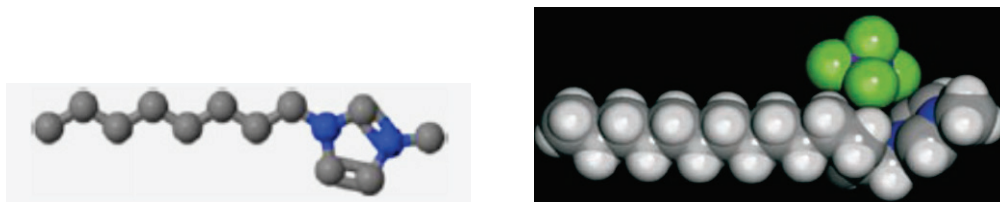


Figura 1.16. (a) Catión de LI 1-Octyl-3-methylimidazolium (OMIM⁺) C₁₂H₂₃N₂; (b) Estructura de la molécula del LI (C₁₄-MIM)(PF₆).

La gran variedad de RTILs, al disponer de un gran número de aniones y de cationes para diseñarlos, abre la posibilidad de encontrar uno de ellos con las características específicas para una aplicación determinada.

El grado de miscibilidad de un líquido iónico con agua es también un factor de importancia en algunas aplicaciones, y parece estar determinado principalmente por el anión del mismo. Los LIs con aniones tales como haluros, BF₄⁻, nitrato, perclorato, son miscibles en agua, mientras que aquellos con PF₆⁻ y AsF₆⁻ son inmiscibles [1.4.15].

En esta memoria se han caracterizado diferentes RTILs utilizados para la obtención de MLSs y en la modificación de la membrana Nafion con aplicación en PEMFC.

1.5. Referencias

Item 1.1

- [1.1.1] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. and Interface Anal. 1, N° 1 (1979) 2.
- [1.1.2] C.J. Powell, J. Vac. Sci. & Tech. A 21 (5) (2003) S42.
- [1.1.3] G.P. López, D.G. Castner, B.D. Ratner, Surf. Interface Anal. 17 (1991) 267.
- [1.1.4] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. J. Chastain Ed., Perkin-Elmer Corporation, Minneapolis (USA), 1992.
- [1.1.5] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, 2ª ed. Vol 1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley & Sons, Chichester (England) 1995.
- [1.1.6] J. Schnadt, J. Knudsen, J. N. Andersen, H. Siegbahn, A. Pietzsch, F. Hennies, N. Johansson, N. Mårtensson, G. Öhrwall, S. Bahr, S. Mähl and O. Schaff, J. Synchrotron Rad. 19 (2012) 701.
- [1.1.7] C.P. Hunt, T.H. Stoddart, M.P. Seah, Surf. Interface Anal. 3 (1981) 157.
- [1.1.8] M.C. Burrell, J.J. Chera, Surf. Interface Anal. 27 (1999) 811.
- [1.1.9] B.J. Tielsh, J.E. Fulghum, Surf. Interface Anal. 25 (1997) 904.
- [1.1.10] J.M. Conny, J.C. Powell, L.A. Currie, Surf. Interface Anal. 26 (1998) 939.
- [1.1.11] Multitechnique ESCA Software Reference Manual for the PC-ACCESS Software Version 7.1. Physical Electronics, Minneapolis (USA), 1995.
- [1.1.12] D.A. Shirley, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709.
- [1.1.13] C.D. Wagner, L.E. Davis, L.H. Gale, R.H. Raymond, J.A. Taylor, M.V. Zeller, Surf. Interface Anal. 3 (1981) 211.
- [1.1.14] B.J. Tyler, D.G. Castner, B.D. Ratner, Surf. Interface Anal. 14 (1989) 443.
- [1.1.15] J. Lukas, K. Richau, H.H. Schwarz, D. Paul, J. Membrane Sci. 106 (1995) 281.
- [1.1.16] J. Lukas, B. Jezek, Collect. Czech. Chem. Commun. 48 (1983) 2909.
- [1.1.17] A. Jablonski, Surf. Interface Anal. 20 (1993) 317.
- [1.1.18] J. Horr, J. Ralston, R.S.C. Smart, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 92 (1994) 277.
- [1.1.19] D.T. Clark, A. Harrison, J. Polym. Sci Polym. Chem. Ed. 19 (1981) 1945.

- [1.1.20] A.P. Pijpers, R.J. Meier, Chem. Soc. Rev. 28 (1999) 233.
- [1.1.21] M.V. Martínez de Yuso, E. Rodríguez-Castellón, J. Benavente, Procedia Engineering 44 (2012) 1204.
- [1.1.22] D. Briggs, J.T. Grant, Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Surface Spectra Ltd (2003).
- [1.1.23] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Appl. Catal. A: Gen. 244 (2003) 155.
- [1.1.24] L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma, J. Yao, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 4931.
- [1.1.25] M.J. Ariza, J. Benavente, E. Rodríguez-Castellón. Handbook of Membranes: Properties, Performance and Applications, Nova Science Publishers (2009) 257.
- [1.1.26] C. Chen, G. Levitin, D.W. Hess, T.F. Fuller, J. Power Sources 169 (2007) 288.

Item 1.2

- [1.2.1] R.W. Baker. Membrane Technology and Applications. Segunda Edición (2004).
- [1.2.2] H.K. Lonsdale, Whats a Membrane. Part II, J. Memb. Sci., 43 (1989).
- [1.2.3] M. Mulder. Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers (1991) Dordrecht/Boston/London.
- [1.2.4] M.C. Vicent Vela. Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (2006).
- [1.2.5] V.S. Kislik. Liquid Membranes. Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment. ISBN: 978-0-444-53218-3. Elsevier B.V. 2010.

Item 1.3

- [1.3.1] L. Palacio Martínez. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1999).
- [1.3.2] Q.B. Ma, J. Ziegler, B. Kaiser, D. Fertig, W. Calvet, E. Murugasen, W. Jaegermann, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 1623.
- [1.3.3] <http://www.liqtech.dk/>
- [1.3.4] V. Gekas, G. Trägårdh, B. Hallström, Ultrafiltration membrane performance fundamentals. Lund University, Sweden (1993).
- [1.3.5] A.Einsenberg, H.L. Yeager (Ed.), Perfluorinated Ionomer Membranes, ACS Symposium Series No. 180, ACS, Washington, DC (1982).

- [1.3.6] D.J. Connolly, W.F. Gresham, US Patent 3,282,875 (1966).
- [1.3.7] Aldrich, Technical Information Bulletin, No AI-163, Aldrich Chemical Company, Inc. P.O. box 355, Milwaukee, WI 53201, USA.
- [1.3.8] H.L. Yeager, A. Steck, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1880.
- [1.3.9] D. Susac, M. Kono, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell, Appl. Surf. Sci. 174 (2001) 43.
- [1.3.10] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, M.E. Tisak, J. Power Sources 131 (2004) 41.
- [1.3.11] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A209.
- [1.3.12] S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, J. Power Sources 127 (2004) 127.
- [1.3.13] C. Chen, G. Levitin, D.W. Hess, T.F. Fuller, J. Power Sources 169 (2007) 288.
- [1.3.14] C. Schmidt, T. Glück, G. Schmidt-Naake, Chemistry Engineering Technology 31 (2008) 13.

Item 1.4

- [1.4.1] A. Biyikoglu, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 1181.
- [1.4.2] W. Schmittinger, A. Vahidi, J. Power Sources 180 (2008) 1.
- [1.4.3] R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 107 (2007) 3952.
- [1.4.4] E.D. Park, D. Lee, H.C. Lee, Catal. Today 139 (2009) 280.
- [1.4.5] P.K. Cheekatamarla, W.S. Epling, A.M. Lane, J. Power Sources 147 (2005) 178.
- [1.4.6] A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, M. Fernández-García, J.C. Conesa, G. Munuera, J. Power Sources 151 (2005) 32.
- [1.4.7] D.H. Kim, J.E. Cha, Catal. Lett. 86 (2003) 107.
- [1.4.8] G. Marbán, A.B. Fuertes, Appl. Catal. B 57 (2005) 43.
- [1.4.9] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Lenarda, Catal. Lett. 129 (2009) 323.
- [1.4.10] P. Ratnasamy, D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, P. Manikandan, R.S. Senthil Kumaran, M. Sachin, V.N. Shetti, J. Catal. 221 (2004) 455.
- [1.4.11] J. Zhu, L. Zhang, Y. Deng, B. Liu, L. Dong, F. Gao, K. Sun, L. Dong, Y. Chen, Appl. Catal. B 96 (2010) 449.

[1.4.12] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, M. Lenarda, P. Riello, R. Frattini, M.V. Martínez de Yuso, A. Jimenez-López, E. Rodríguez-Castellón, F. Ternero, A. Caballero, J.P. Holgado, Appl. Catal. B: Environmental 102 (2011) 627.

[1.4.13] T. Welton, Chem. Rev., 99 (1999) 2071.

[1.4.14] P.A.Z. Suarez, V.M. Selbach, J.E.L. Dullius, S. Einloft, C.M.S. Piatnick, D.S. Azambuja, R.F. Souza, J. DuPont, Electrochim. Acta, 42 (1997) 2533.

[1.4.15] S. Rivera-Rubero, S. Baldelli, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 11788.

*Capítulo II. Caracterización XPS de
Materiales Inorgánicos*



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

CAPÍTULO II: CARACTERIZACIÓN POR XPS DE MATERIALES INORGÁNICOS

En este capítulo se aplica la espectroscopía XPS para la caracterización química de la superficie de dos tipos de materiales inorgánicos de gran interés y utilización en la actualidad, como son los catalizadores para procesos de purificación de hidrógeno, y las membranas para el tratamiento de aguas residuales y de efluentes industriales. En este segundo caso, con el fin de eliminar la posible contaminación superficial relacionada con la fabricación/manipulación de las muestras, se ha realizado también un estudio en profundidad, utilizando tanto la técnica de desbastado con argón como la del ángulo variable.

2.1. Caracterización química de un catalizador de CuO-CeO₂-ZrO₂

En este estudio se ha analizado un sistema de óxido de Ce-Zr-Cu, con morfología similar a una flor. Este material fue preparado por el método de coprecipitación lenta en ausencia de un agente que dirija la estructura [2.1.1], y una vez obtenido el catalizador se procedió a tratar térmicamente el óxido a cuatro temperaturas diferentes (350°C, 450°C, 550°C y 650°C). Posteriormente, las muestras de los materiales resultantes se caracterizaron por DRX cuantitativo, adsorción-desorción de N₂ a -196°C, microscopías SEM y TEM, H₂-TPR, Operando-XANES y XPS, siendo esta última caracterización la que se expone en este apartado. Hay que indicar que todas las muestras se probaron en la oxidación preferencial de CO (CO-PROX) en el intervalo de temperaturas entre 40 a 190°C. Se pudo comprobar que los tratamientos térmicos indujeron ligeros cambios estructurales sin alterar la morfología de partida de las muestras. Se observó que las muestras tratadas a mayores temperaturas, 550 y 650°C, presentaron una actividad y selectividad CO-PROX muy interesantes en un intervalo de temperatura adecuado para un uso práctico en la tecnología FEMFC.

Las muestras se identificaron con acrónimos del tipo FCZCuX, donde: F = como flor C = cerio; Z = circonio; la X después del símbolo del elemento Cu indica el tratamiento térmico usado después de la síntesis (es decir, NC identifica la muestra sólo secada a 80°C sin la sucesiva calcinación; 350 identifica la muestra calcinada a 350°C; etc.). Las muestras se depositaron en el portamuestras sin tratamiento previo.

Las micrografías TEM muestran que las dimensiones de los cristalitas de óxido de cerio/zirconio son de diámetro inferior a 14 nm, lo cual indica que los pétalos de la flor son estructuras policristalinas [2.1.1]. La Figura 2.1 muestra las imágenes SEM de las muestras del catalizador antes y después de los diferentes tratamientos térmicos a las temperaturas indicadas.

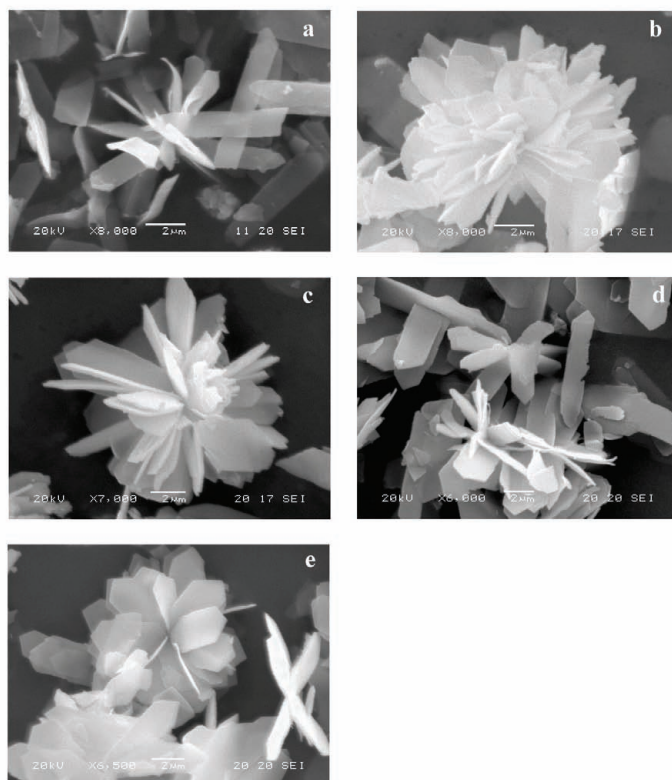


Figura 2.1. Imágenes SEM de las muestras FCZCuX tratadas a: (a) 80°C; (b) 350°C; (c) 450°C; (d) 550°C; y 650°C.

El análisis XPS, para obtener información sobre el estado de oxidación de los elementos y la composición de la superficie de los óxidos mixtos Ce-Zr-Cu, se llevó a cabo mediante el registro de espectros generales y el análisis de las adquisiciones con alta resolución de las señales de los niveles internos O 1s, Zr 3d, Ce 3d y Cu 2p en cada una de las muestras. Debido a que los espectros de todas ellas son muy parecidos se van a representar sólo las señales de la muestra de mayor temperatura de tratamiento térmico. La Figura 2.2 representa los espectros generales en los que aparecen las señales esperadas.

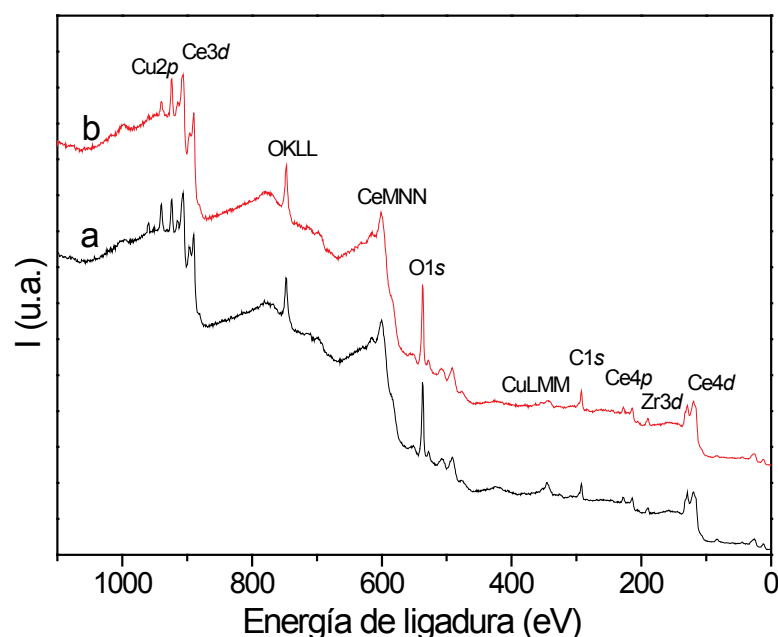


Figura 2.2. Espectro general de la muestra FCZCu650: (a) fresca y (b) usada.

Para la inspección de la forma de la línea espectral y las intensidades de las señales $Ce\ 3d$, $Cu\ 2p$ y $Cu\ LMM$ se obtuvieron adquisiciones de corta duración (~10 min) de todas las muestras, minimizando de este modo el efecto de fotorreducción de las especies de Cu^{2+} y Ce^{4+} , siendo estos registros los que se representan en las figuras. No obstante, no se puede descartar una reducción de Cu^{2+} y Ce^{4+} en la cámara de alto vacío [2.1.2]. También se realizaron barridos estrechos de las señales de los otros elementos componentes del catalizador, $Zr\ 3d$, $O\ 1s$ y $C\ 1s$. Hay que señalar que las muestras se analizaron antes y después de una prueba catalítica CO-PROX [2.1.1]. La Tabla 2.1, de concentraciones atómicas relativas, se obtuvo a partir de los registros de alta resolución. Para eliminar el efecto de la carga superficial, los valores de las energías de ligadura se van a referenciar al pico del nivel interno $C\ 1s$ (284.8 eV) de la capa de contaminación superficial que presentan todas las muestras que han estado expuestas al ambiente. La muestra FCZCu650 presentó los mismos valores de energía de ligadura antes y después de catálisis, para los niveles internos $Zr\ 3d$ (182.0 eV), representado en la Figura 2.3.a, y $O\ 1s$, este último presentando dos contribuciones, una a 529.1 y otra a 531.3 eV, como se muestra en la Figura 2.3.b. Las demás muestras presentaron valores muy similares para estos niveles internos.

Tabla 2.1. Concentraciones atómicas relativas de los elementos que componen las diferentes muestras del catalizador FCZCu.

Muestra		C(%)	O(%)	Ce(%)	Zr(%)	Cu(%)	Cu/Ce	Zr/Ce
FCZCu350	Antes de catálisis	27.7	46.3	20.7	1.2	4.2	0.20	0.06
	Después de catálisis	22.3	51.9	21.0	1.1	3.6	0.17	0.05
FCZCu450	Antes de catálisis	26.6	46.6	21.5	1.4	3.9	0.18	0.07
	Después de catálisis	22.8	49.2	22.6	1.3	4.0	0.18	0.06
FCZCu550	Antes de catálisis	28.3	50.2	18.1	1.4	2.1	0.11	0.08
	Después de catálisis	30.7	47.9	17.8	1.4	2.2	0.13	0.08
FCZCu650	Antes de catálisis	26.4	45.6	20.0	1.3	6.7	0.33	0.07
	Después de catálisis	26.2	47.0	20.8	1.3	4.7	0.23	0.06

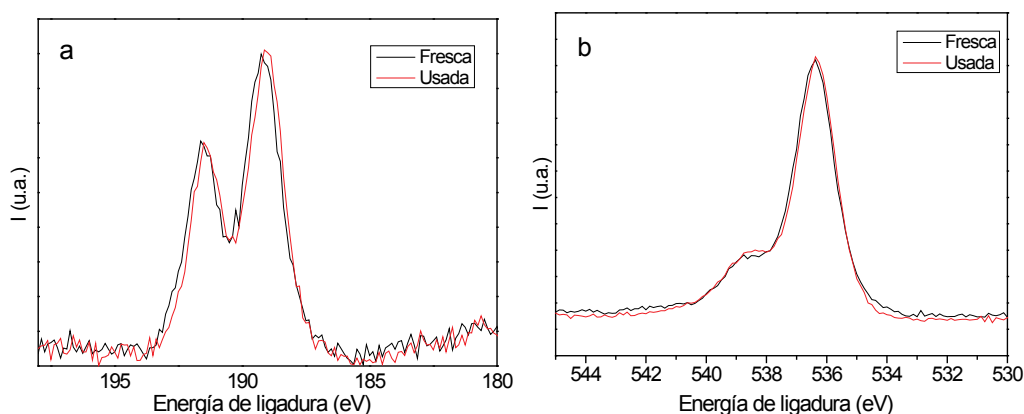


Figura 2.3. Niveles internos (a) Zr 3d y (b) O 1s, de la muestra FCZCu650 fresca y usada.

El espectro del nivel interno Ce 3d para la muestra FCZCu650 fresca y usada se representa en la Figura 2.4. Se sabe que la interpretación del espectro del nivel interno Ce 3d no es tarea sencilla debido a la hibridación entre los niveles Ce 4f y los estados de O 2p [2.1.3–2.1.9]. Larachi y col. publicaron una descripción detallada del espectro del nivel interno de XPS Ce⁴⁺ y Ce³⁺ de CeO₂ y Ce₂O₃, respectivamente [2.1.10]. En este estudio se ha aplicado un método adecuado que considera la intensidad relativa de los picos u₀ (v₀) y u' (v') con relación a la intensidad de la región Ce 3d para estimar los grados de reducción de la ceria [2.1.4–2.1.11]:

$$\text{Ce(III)} (\%) = \frac{100 \times [S(u_0) + S(u') + S(v_0) + S(v')]}{\sum [S(u) + S(v)]}$$

Las relaciones atómicas $\text{Cu}_{\text{red}}/\text{CuO}$ y $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ se incluyen en la Tabla 2.2, donde Cu_{red} es la cantidad de especies de cobre reducido y CuO la cantidad de especies de Cu(II) que forman parte de la capa de óxido de cobre. Para la muestra FCZCu650, la relación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ aumenta ligeramente como se esperaba, después de la reacción catalítica, de 0.21 a 0.27, debido a la presencia de H_2 (50 vol.% en la corriente) que causa una reducción parcial de Ce^{4+} . Esto se observa claramente en la Figura 2.4, donde las contribuciones procedentes de Ce^{3+} producen una modificación del espectro. El mismo hecho se puede observar en el caso de las otras muestras estudiadas (Tabla 2.2). A medida que la temperatura de calcinación aumenta, la relación atómica $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ no experimenta cambios apreciables, lo que indica que el tratamiento térmico no afecta al grado de oxidación de Ce^{3+} en la superficie.

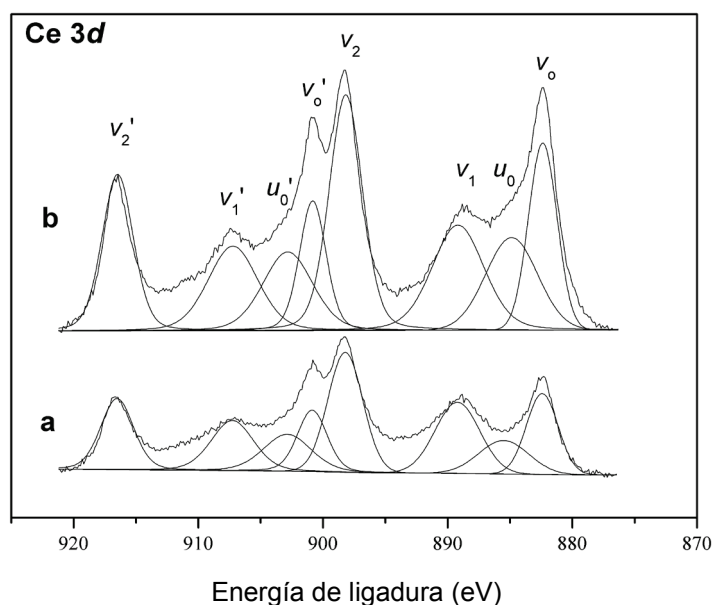


Figura 2.4. Nivel interno Ce 3d de la muestra FCZCu650: (a) fresca y (b) usada.

Los espectros del nivel interno $\text{Cu } 2p$ para la muestra FCZCu650 fresca y usada se muestran, como ejemplo ilustrativo, en la Figura 2.5. Se registró la señal Auger $\text{Cu } L_3\text{MM}$ de las muestras estudiadas pero no se representa debido a que su intensidad es muy baja, ya que los tiempos de irradiación fueron demasiado cortos para conseguir un espectro con relación señal/ruido aceptable. Los tiempos largos de irradiación, necesarios para obtener una buena señal, producen una fotorreducción clara de las especies de Cu^{2+} [2.1.12]. El espectro de nivel interno $\text{Cu } 2p$ de la

muestra fresca FCZCu650 presenta un pico principal Cu $2p_{3/2}$ que se puede descomponer en dos contribuciones, una a 932.6 eV y otra a 934.8 eV. Estos dos picos, de acuerdo con la literatura [2.1.13], se pueden atribuir a la presencia de partículas de CuO (contribución a 934.8 eV) y de especies reducidas de cobre o pequeños clusters de cobre (contribución a 932.6 eV), que podrían deberse a la fuerte interacción entre el cobre y el óxido de cerio. Después de la reacción, la intensidad relativa de la contribución debida a CuO en 934.8 eV disminuye (Figura 2.4.b), y la relación $I_{\text{Cu}_{\text{red}}}/I_{\text{CuO}}$ aumenta en comparación con la muestra fresca. Por otra parte, la relación de intensidades entre el satélite shake-up y el pico principal de Cu $2p_{3/2}$ ($I_{\text{Cusat}} / I_{\text{Cu}2p}$) resultó sin cambios apreciables después de la prueba catalítica. Estos hechos también se observan para las otras muestras estudiadas. Las muestras FCZCu350, FCZCu450 y FCZCu550 muestran un grado de reducción de cobre mucho más bajo que la muestra FCZCu650, lo que indica que sólo el tratamiento térmico a altas temperaturas produce una mayor reducción del cobre de la superficie, y esto podría explicar las diferencias en las curvas de H_2 -TPR obtenidas, y en particular el alto rendimiento catalítico del catalizador FCZCu650 a temperatura más baja [2.1.1].

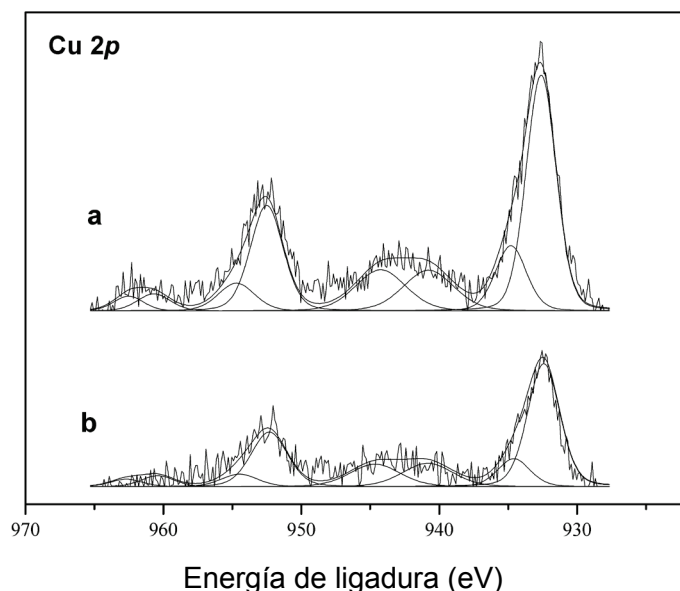


Figura 2.5. Comparación entre la señal fotoelectrónica Cu 2p para las muestras FCZCu650: (a) fresca y (b) usada.

Tabla 2.2. Valores de energía de ligadura (eV) y de ratios Cured/CuO y Ce^{3+}/Ce^{4+} en la superficie, antes y después de catálisis.

Muestra		$Cu\ 2p_{3/2}$	$I_{Cu_{sat}} / I_{Cu\ 2p_{3/2}}$	Cu_{red}/CuO	Ce^{3+}/Ce^{4+}
FCZCu350	Antes de catálisis	932.2	0.53	0.41	0.25
		934.0			
FCZCu350	Después catálisis	932.5	0.49	1.47	0.32
		934.1			
FCZCu450	Antes de catálisis	932.5	0.42	2.10	0.29
		934.7			
FCZCu450	Después catálisis	932.2	0.49	2.60	0.32
		934.6			
FCZCu550	Antes de catálisis	932.6	0.53	1.05	0.22
		934.4			
FCZCu550	Después catálisis	932.5	0.39	2.11	0.25
		934.6			
FCZCu650	Antes de catálisis	932.6	0.46	3.35	0.21
		934.8			
FCZCu650	Después catálisis	932.4	0.48	4.00	0.27
		934.6			

Las relaciones atómicas superficiales Cu/Ce y Zr/Ce se han calculado a partir de sus espectros correspondientes (ver Tabla 2.1) y se han comparado con la composición del *bulk* determinado por análisis elemental ICP-OES [2.1.1]. Las relaciones atómicas Cu/Ce y Zr/Ce, determinadas por ICP, son 0.18 y 0.11, respectivamente. La relación atómica Cu/Ce en la superficie de las muestras FCZCu350 y FCZCu450 está cerca a la encontrada en el *bulk*. Sin embargo, las muestras FCZCu550 y FCZCu650 antes de catálisis presenta valores alejados de 0.18. La relación atómica superficial Zr/Ce es siempre mucho menor que la del *bulk* (0.11). Tal vez, los iones de cobre están interactuando con el Zr(IV) y este hecho produce un efecto de recubrimiento que da lugar a una concentración en la superficie inferior de Zr. La alta concentración de carbono proviene del carbono adventicio más el carbonato superficial tal como se detecta en 289.0 eV. La presencia de carbonato en la superficie es muy común en presencia de iones lantánidos. La composición de la superficie después de la catálisis es más o menos similar a la encontrada para los

catalizadores frescos, excepto en el caso de la muestra FCZCu650, donde se observa una disminución del contenido de cobre.

Por tanto, el alto valor observado de la relación $\text{Cu}_{\text{red}}/\text{CuO}$ tras el tratamiento térmico a 650°C, obtenido por los análisis XPS, sugieren el hecho de segregación superficial de especies de cobre reducido en las muestras tratadas a la temperatura más alta.

2.2. Caracterización química de la superficie de membranas de carburo de silicio

Se ha aplicado esta técnica de análisis para determinar las diferencias químicas en la superficie más externa de dos membranas de SiC y el soporte de las mismas, también de SiC, suministradas por la empresa LiqTech (Dinamarca). En la Figura 2.6 se muestra una fotografía de las mismas. Estas medidas permiten obtener información sobre los cambios asociados con la fabricación, ligeramente diferente, de la capa superficial de las dos membranas sobre el mismo soporte.

Las dos membranas, de tipo asimétrico, a las que el fabricante denomina 1ª generación (muestra 1G) y 2ª generación (muestra 2G), consisten en el sustrato de SiC más dos capas (1ª generación) o una capa (2ª generación), tal como se observa en la Figura 2.7, en la que se muestra la fotografía SEM de una sección transversal de las mismas. Se prepararon mediante recubrimiento superficial. La membrana 1G se compone de dos capas, sinterizadas sobre el sustrato, la primera se obtuvo por tratamiento a alta temperatura (≥ 2000 °C) en atmósfera de Ar, seguido de un paso de oxidación, obteniéndose la segunda capa (de unos 0.04 μm) mediante un segundo proceso de sinterización (≥ 1800 °C). En el caso de la muestra 2G se realizó un único tratamiento térmico y, como puede verse, esta membrana solo presenta una capa sobre el soporte. En la Figura 2.8 se muestran las fotografías SEM de la superficie de ambas membranas, cuyos radios de poro y porosidades medias son:

1G: $r_p = (0.23 \pm 0.03) \mu\text{m}$, $(9.8 \pm 2.4) \%$

2G: $r_p = (0.38 \pm 0.05) \mu\text{m}$, $(22.6 \pm 1.1) \%$

Tanto las fotografías SEM como los datos geométricos de las membranas fueron suministrados por el Grupo del Prof. J. Crespo (Universidade Nova de Lisboa, Portugal).



Figura 2.6. Fotografías de la superficie de: (a) el soporte de SiC, (b) la membrana 1G y (c) la membrana 2G, obtenidas por tratamientos superficiales del soporte.

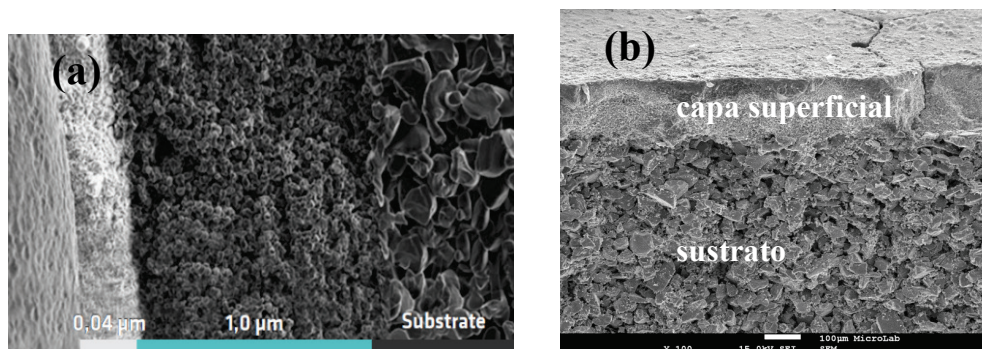


Figura 2.7. Fotografías SEM de la sección de: (a) la membrana 1G, con indicación de las dos capas; (b) la membrana 2G, con indicación de la capa superficial.

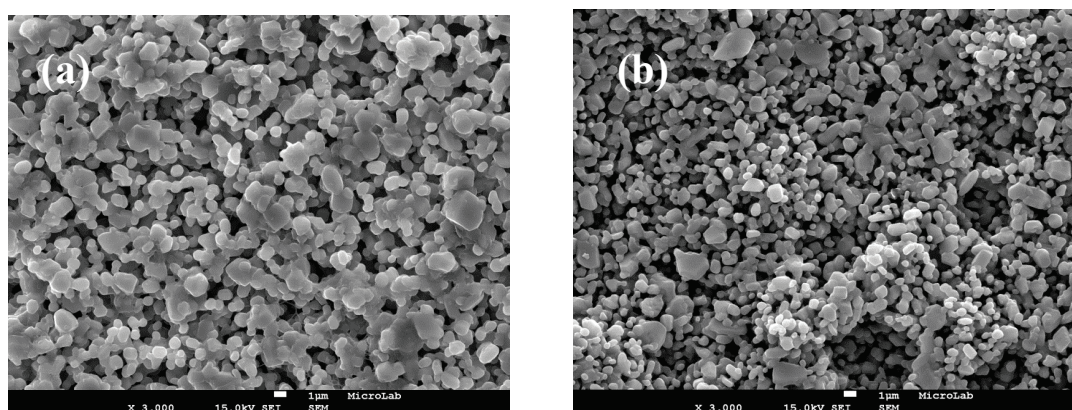


Figura 2.8. Fotografías SEM de las superficies de las membrana (a) 1G y (b) 2G.

El registro de un espectro general, tanto de las membranas 1G y 2G como del soporte, se muestra en la Figura 2.9. Como era de esperar, aparecen picos fotoelectrónicos de carbono y silicio, aunque también de oxígeno en todas ellas; y

también se pueden detectar otros elementos (sodio, nitrógeno, calcio), aunque con menor intensidad que se van a considerar impurezas del material relacionadas con el proceso de fabricación. Las señales procedentes del Si y del O son más intensas en la membrana 2G que en la 1G, y en ésta a su vez son ligeramente mayores que en el soporte. En este último destaca la mayor intensidad relativa del pico de C 1s, que también podría asociarse a impurezas de fabricación.

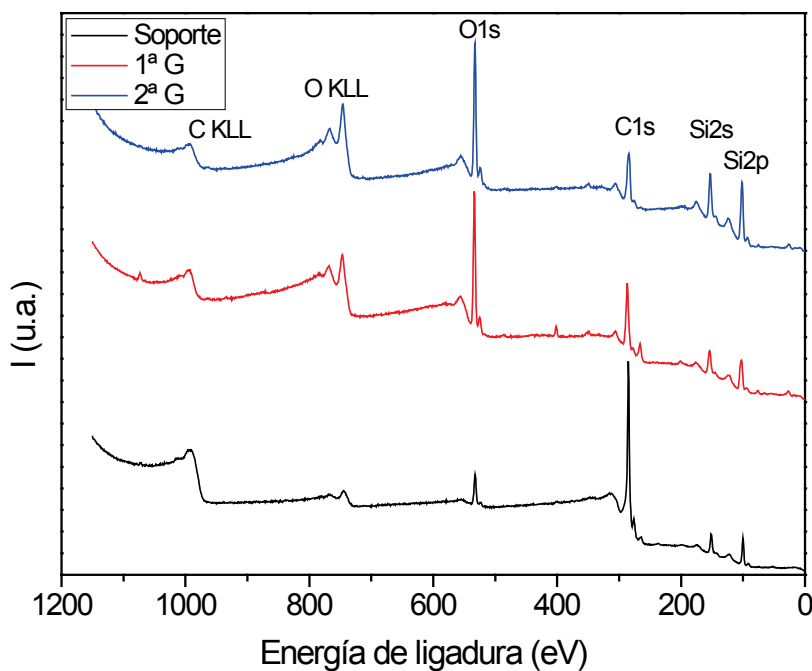


Figura 2.9. Espectros generales de las membranas soporte, 1ª y 2ª generación.

Las concentraciones atómicas (CA%) en la superficie de las tres muestras se determinaron a partir de los espectros de alta resolución de los picos principales (C 1s, Si 2p y O 1s) y se presentan en la Tabla 2.3, donde no se indican las pequeñas contribuciones de los otros elementos cuyas CA% son inferiores a 0.4%.

Tabla 2.3. Concentraciones atómicas relativas de los elementos en la superficie de las membranas a 45°.

Membrana	C 1s (%)	Si 2p (%)	O 1s (%)	C/Si
Soporte	80.8	10.9	7.0	7.4
1ª Generación	41.5	20.1	30.3	2.1
2ª Generación	35.1	31.6	30.5	1.1

Como se puede observar en la Tabla 2.3, la relación C/Si del soporte se aleja significativamente de la estequiometría del material, siendo más próxima en el caso de las dos membranas, sobre todo para la 2G. En estas dos muestras hay que destacar el alto porcentaje de oxígeno, asociado al proceso de oxidación ya indicado, y la mayor similitud de esos valores.

Las diferencias entre las distintas muestras se observan más claramente en la Figura 2.10, donde se muestran los espectros del nivel interno C 1s y Si 2p. Como puede observarse en la Figura 2.10.a, el espectro C 1s del soporte muestra un pico más intenso a la energía de ligadura de 284.8 eV asociada a los enlaces C-C y C-H procedentes de contaminación, mientras que las contribuciones a mayor energía de ligadura se atribuyen a carbonos oxidados, y la de más baja energía, a 282.0 eV, se asocia al enlace Si-C. En relación al espectro Si 2p (Figura 2.10.b), claramente presenta dos picos para las tres muestras: uno a 100.0 eV que se asocia a SiC, y otro a 102.5 eV que se asigna al enlace Si-O. El pico a 102.5 eV indica que la formación de SiO₂ es mayor en la membrana 1G, como puede comprobarse en la Figura 2.10.b, por presentar en esta muestra mayor intensidad relativa. Hay que señalar que en la membrana 2G, tanto la señal C 1s como la Si 2p presentan una banda a la menor energía de ligadura, que podría asociarse a una zona de SiC con distinta conductividad.

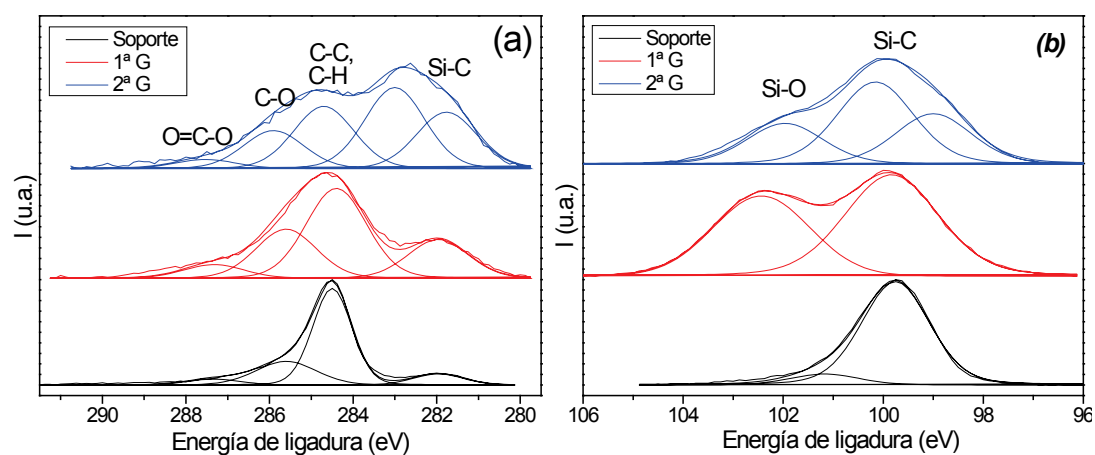


Figura 2.10. Espectros (a) C 1s y (b) Si 2p de las membranas soporte, 1ª y 2ª generación.

Para detectar los posibles cambios de composición desde la zona más externa hacia el interior, con el fin de determinar la posible contaminación superficial, se ha empleado la técnica no destructiva ARXPS. Las medidas, en las dos membranas y en el soporte, se llevaron a cabo a los ángulos de despegue 15, 30, 45, 60 y 75°, por lo que este análisis proporciona información hasta la profundidad de ~10 nm. La Figura 2.11 muestra la variación de los niveles internos C 1s y Si 2p con el ángulo de despegue para el soporte, donde se observa como a mayores ángulos (mayor profundidad) se hacen algo más visibles las componentes de Si-C. En concreto, en la señal C 1s aumenta ligeramente el hombro a 282.0 eV, mientras que en la señal Si 2p aumenta la componente 100.3 eV respecto a la de 102.5 eV (Si oxidado). Hay que indicar la alta tasa de materia orgánica presente en el espesor estudiado del soporte, como puede observarse por la alta intensidad relativa del pico a 284.8 eV (Figura 2.11.a).

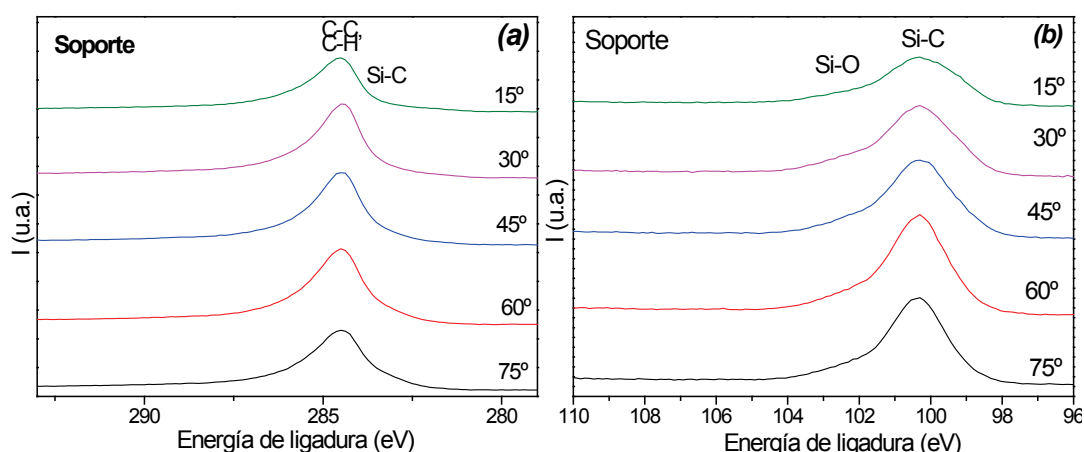


Figura 2.11. Espectros de los niveles internos C 1s y Si 2p del soporte de SiC a diferentes ángulos de despegue.

En lo que respecta a las membranas 1G y 2G, se muestran los espectros C 1s y Si 2p, a los distintos ángulos de despegue, en las Figuras 2.12 y 2.13. En este caso, a diferencia de lo obtenido con el soporte, sí se observan claramente las contribuciones del SiC en todos los ángulos de despegue, lo que se atribuye a la eliminación de buena parte de la materia orgánica del soporte como resultado del calentamiento, sobre todo en la membrana 2G. También se puede observar un ligero aumento de las

intensidades relativas del SiC con la profundidad/ángulo de despegue, a la vez que disminuyen las intensidades relativas de los picos asociados a materia orgánica y especies oxidadas. Este hecho podría indicar la formación de una capa de óxido de silicio superficial.

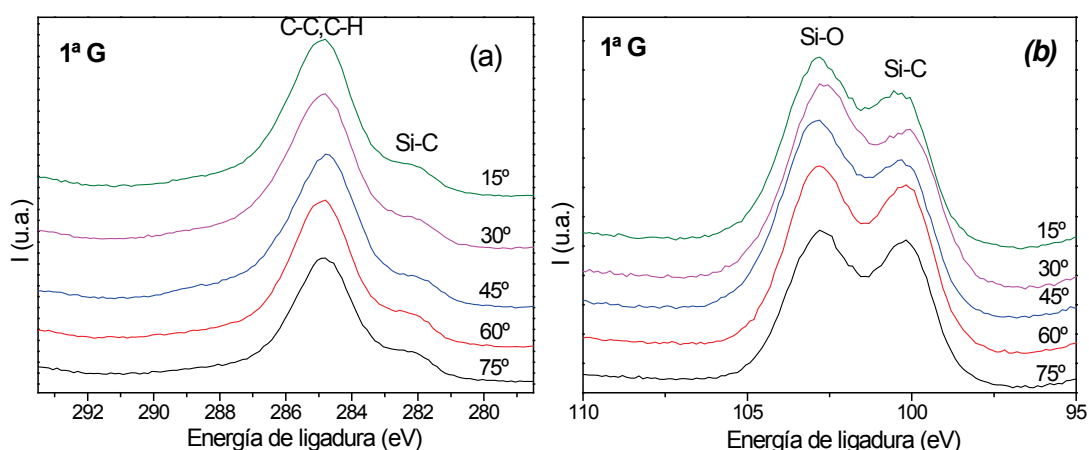


Figura 2.12. Espectros de los niveles internos (a) C $1s$ y (b) Si $2p$ de la membrana 1G a diferentes ángulos de despegue.

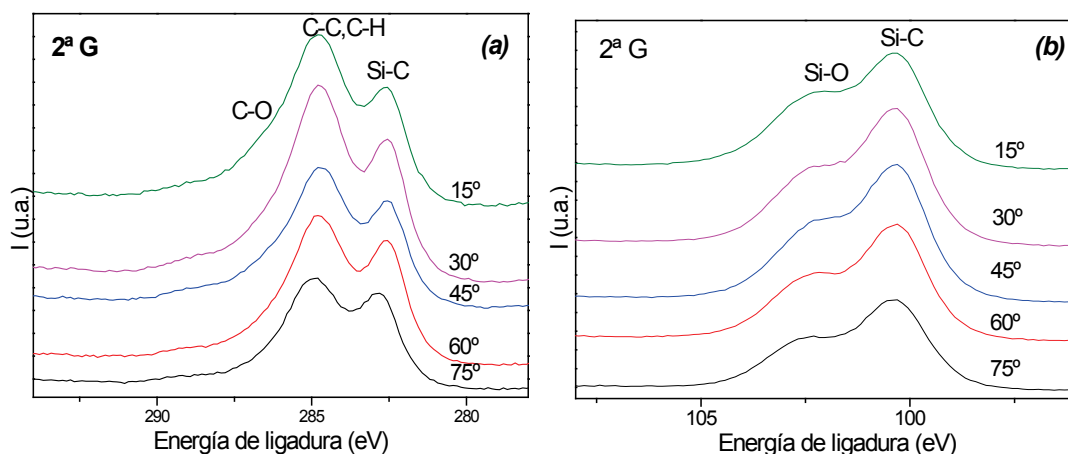


Figura 2.13. Espectros de los niveles internos (a) C $1s$ y (b) Si $2p$ de la membrana 2G a diferentes ángulos de despegue.

En la Figura 2.14 se muestran las concentraciones atómicas relativas obtenidas para las tres muestras en función del ángulo de despegue, donde se observa que la composición, en la profundidad estudiada, es prácticamente uniforme, y con un

ligero incremento del %Si al aumentar el ángulo de despegue. Al comparar los resultados obtenidos para las dos membranas, se observa claramente mayor presencia de SiC en la muestra 2G, con menor grado de contaminación y de oxidación. En la Tabla 2.4 se indican la CA% del carbono y del silicio correspondientes al SiC en las dos membranas y en el soporte, obtenidos de la deconvolución de los espectros indicados en las Figuras 2.11, 2.12 y 2.13, a 75° donde se comprueba que para la mayor profundidad estudiada, la membrana 2G presenta mayor concentración atómica de SiC.

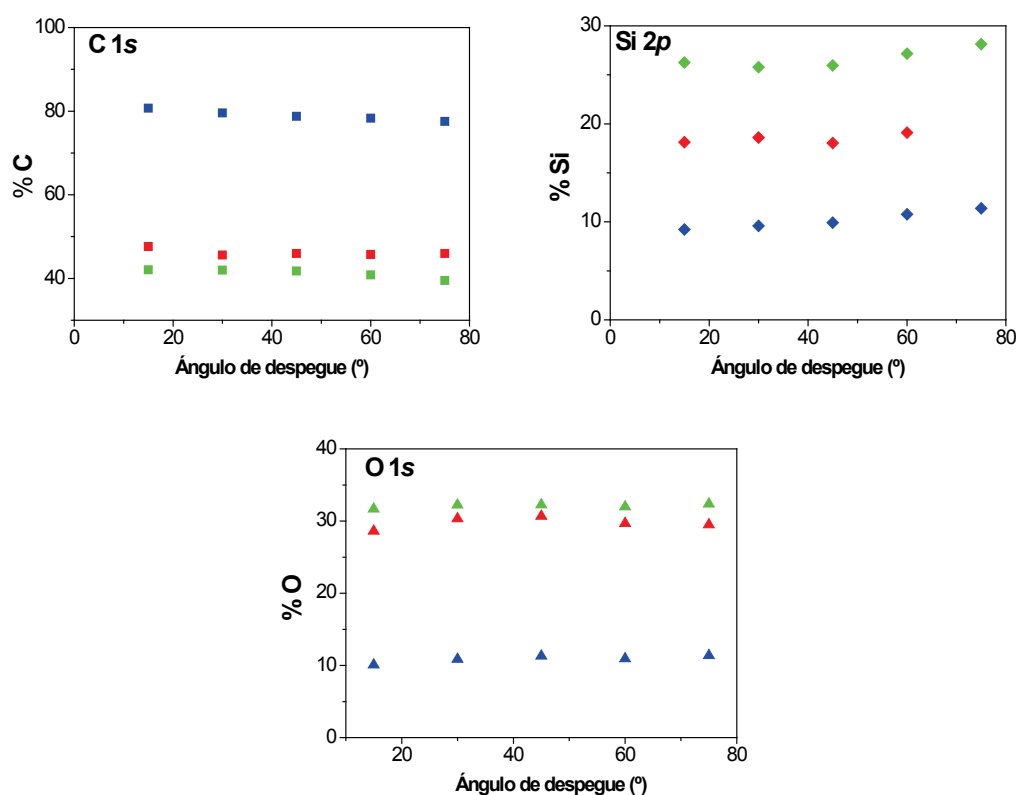


Figura 2.14. Porcentajes de C, Si y O en el soporte (azul) y membranas 1G (rojo) y 2G (verde) en función del ángulo de despegue.

Tabla 2.4. Valores de CA(%) a ángulo de despegue 75°.

Membrana	C _{Si} (%)	Si _C (%)
Soporte	10.8	9.0
1 ^a G	6.8	8.7
2 ^a G	15.8	18.4

Con el fin de tener información química a mayor profundidad para las tres muestras, soporte y membranas 1G y 2G, y dado que se trata de material inorgánico, también se realizó un análisis de la superficie de las mismas después de un decapado mediante bombardeo iónico. El decapado se realizó haciendo uso de un cañón de iones incorporado en el equipo, (iones de argón monoatómicos acelerados a 4kV) [2.2.3] durante 5 minutos, lo que equivale a eliminar 20 nm de espesor (calibrado de desbastado de $\sim 4\text{nm/min}$ obtenido en un patrón de 100 nm SiO_2/Si), asumiendo la misma tasa de desbastado en el SiC. En la Figura 2.15 se presentan los espectros de C 1s y Si 2p obtenidos para las tres muestras. Como puede verse, el espectro C 1s cambia considerablemente, incrementándose en las dos membranas la componente Si-C respecto al enlace C-C, C-H, mientras que en el espectro Si 2p apenas se distingue la componente Si-O; de hecho, solo se observa un único pico asociado al enlace Si-C, con una ligera asimetría a su izquierda (región de los enlaces SiO_2) en las tres muestras. En la Tabla 2.5 se muestran las concentraciones atómicas de los elementos C, Si y O después del desbastado de la superficie. Estos valores indican que la membrana 2G es la que presenta en su composición, mayor porcentaje de SiC y menor presencia de materia orgánica [2.2.4].

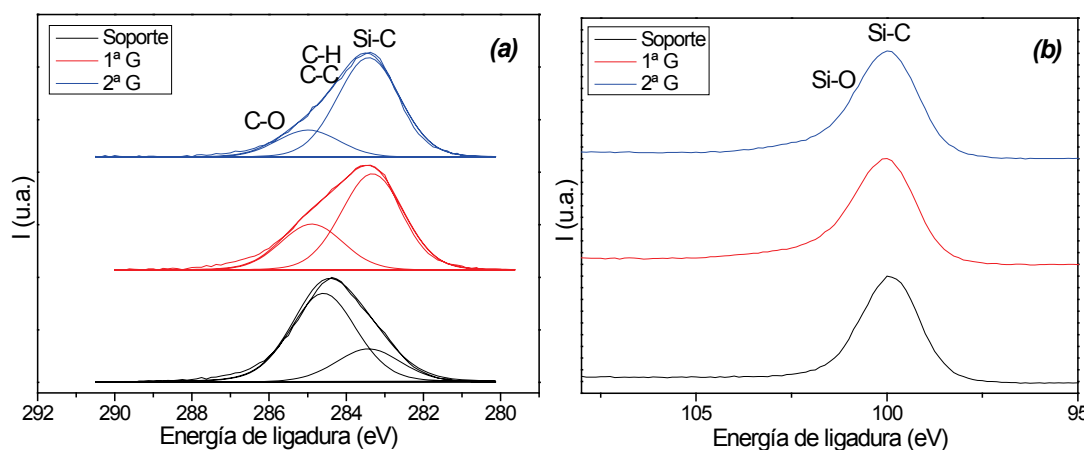


Figura 2.15. Espectros C 1s y Si 2p de las membranas soporte, 1ª y 2ª generación después de desbastar durante 5 min con iones Ar^+ a 4kV.

Tabla 2.5. Valores de las C.A.(%) de los elementos en la superficie de las membranas después de 5 min de bombardeo con iones Ar⁺.

Membrana	C(%)	Si(%)	O(%)	C/Si	C _{Si} (%)	Si _C (%)
Soporte	71.8	25.7	2.5	2.8	19.6	24.5
1^aG	49.3	40.3	10.4	1.2	33.3	35.1
2^aG	46.7	43.9	9.5	1.1	36.7	39.2

En conclusión, el análisis de las medidas de XPS realizadas, tanto en la superficie como a mayor profundidad, en las dos membranas obtenidas sobre un mismo soporte mediante doble o único tratamiento térmico, indica que este último procedimiento permite obtener una membrana de SiC químicamente más pura, con menores porcentajes de elementos asociados a materia orgánica y a óxido de silicio.

2.3. Referencias

Item 2.1

- [2.1.1] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, M. Lenarda, P. Riello, R. Frattini, M.V. Martínez de Yuso, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, F. Ternero, A. Caballero, J.P. Holgado, *Appl. Catal. B* 102 (2011) 627.
- [2.1.2] S. Poulston, P.M. Parlett, P. Stone, M. Bowker, *Surf. Interface Anal.* 24 (1996) 811.
- [2.1.3] J.P. Holgado, G. Munuera, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 164.
- [2.1.4] R. Bechara, A. Aboukais, J.P. Bonnelle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 1257.
- [2.1.5] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *J. Catal.* 210 (2002) 127.
- [2.1.6] M.L. Trudeau, A. Tschöpe, J.Y. Ying, *Surf. Interface Sci.* 161 (2000) 301.
- [2.1.7] J.P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 301.
- [2.1.8] A. Holmgren, F. Ararnoush, F. Fridell, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 49.
- [2.1.9] A. Kotani, T. Jo, J.C. Parlebas, *Adv. Phys.* 37 (1988) 37.
- [2.1.10] F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 236.
- [2.1.11] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, *Appl. Catal. A* 288 (2005) 116.
- [2.1.12] E. Basaldella, E. Tara, G. Aguilar-Armenta, M.E. Patiño-Iglesias, E. Rodríguez-Castellón, *J. Sol Gel Sci. Technol.* 37 (2006) 141.
- [2.1.13] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Appl. Catal. A* 244 (2003) 155.

Item 2.2

- [2.2.1] R. Brave, *Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Application*, van Nostrand Reinhold, New York (1991).
- [2.2.2] Y. Mo, T. Fei. *Nano LIFE* 02 (2012) 1230003.
- [2.2.3] M.J. Ariza, J. Benavente, E. Rodríguez-Castellón. *Handbook of Membranes: Properties, Performance and Applications*, Nova Science Publishers (2009) 257.
- [2.2.4] J. Benavente, M.V. Martínez de Yuso, C. Fraga, S. Sanches, L. Yuang, V. Pereira, J. Crespo, ECASIA 2015.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

***Capítulo III. Caracterización XPS de
Materiales Orgánicos***



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

CAPÍTULO III: CARACTERIZACIÓN XPS DE MATERIALES ORGÁNICOS

3.1 Caracterización química superficial de Nanopartículas lipídicas conteniendo Dihidroxibenzofenona

En este apartado se estudian nanopartículas lipídicas (NPLs) en las que se ha incluido el protector solar 2,4-dihidroxibenzofenona (DHB-LNPs). La composición química, tanto de la superficie como del interior de las nanopartículas, se analizó por XPS, por lo que se hicieron medidas a diferentes tiempos de irradiación, con el fin de determinar la localización mayoritaria del fármaco activo [3.1.1].

3.1.1. Las nanopartículas lipídicas sólidas

El desarrollo científico y tecnológico, en el campo de la biomedicina, busca aumentar la efectividad de los medicamentos mediante nuevos diseños en su suministro o en los sistemas de administración de sustancias activas. La orientación o direccionamiento en los sistemas de suministro de fármacos involucra la localización efectiva de las sustancias terapéuticas en lugares preseleccionados, y en concentraciones que maximicen su efectividad.

Las tecnologías de encapsulación de sustancias activas se emplean ampliamente hoy en día en la industria médica, farmacéutica y cosmética para el desarrollo de sistemas de suministro de liberación controlada. Muchas moléculas terapéuticamente activas deben estar encapsuladas en un sistema que evite su degradación y garantice su entrega efectiva en el medio biológico correspondiente. Estos sistemas de transporte incluyen emulsiones, micelas, liposomas, micro- y nano- partículas poliméricas, y más recientemente, nanopartículas lipídicas sólidas (LNs) o transportadores lipídicos nanoestructurados (NLCs) [3.1.2].

Las nanopartículas lipídicas sólidas (SLNs), que se desarrollaron a principios de 1990, son una clase prometedora de matrices para moléculas orgánicas bioactivas, que tiene como ventaja la utilización para su preparación de lípidos fisiológicamente aceptados, la posibilidad de evitar el uso de disolventes orgánicos en la misma y un espectro de utilización amplio, ya que se pueden administrar por vía tópica, oral e

intravenosa. Las SLNs pueden mejorar la solubilidad de las moléculas bioactivas en medios acuosos y su estabilidad química, previniendo la degradación del compuesto bioactivo incorporado bajo la influencia de agentes externos como la luz y el agua. Además, sus propiedades se pueden ajustar mediante el control de la forma de las nanopartículas, tamaño y estado de agregación [3.1.3]. Otras ventajas de las nanopartículas lipídicas sobre otros sistemas portadores son su facilidad de preparación, bajo coste de producción y la posibilidad de su producción a gran escala [3.1.2, 3.1.4].

La limitación principal de estos sistemas de suministro molecular es su baja estabilidad, principalmente durante su almacenamiento o incluso su administración. Para estabilizar la partícula frente a la agregación, se pueden añadir agentes tensoactivos, entre los que se prefiere el uso de lecitinas naturales. En la Figura 3.1 se muestra un esquema de la NPL. En general, es difícil obtener información completa acerca de la composición química o el porcentaje de fármaco activo incluido, así como de su localización en la partícula lipídica, pudiendo estar en su superficie, en la matriz interior o en ambos lugares. Por esa razón, se consideró de interés realizar un estudio químico de la superficie de NPLs conteniendo un compuesto activo tras su ataque químico por irradiación (XPS), con el fin de establecer la localización mayoritaria del compuesto.

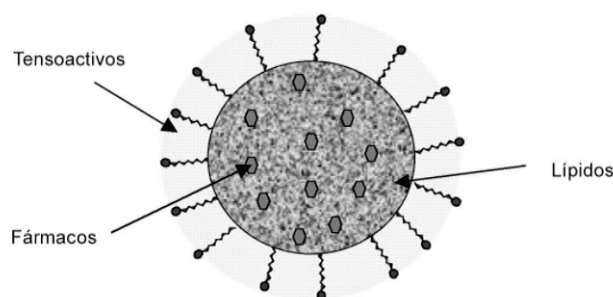


Figura 3.1. Representación esquemática de una nanopartícula lipídica sólida (SLN).

En particular, en este estudio se ha realizado la caracterización química de nanopartículas de lecitina triestearina conteniendo el protector solar 2,4-dihidroxibenzofenona (DHB), que es un derivado común del filtro-UV de tipo

benzofenona que se utiliza como protector solar de la piel [3.1.5]. En la Figura 3.2 se muestran las fórmulas químicas de los distintos compuestos utilizados en la fabricación de estas partículas (DHB-LNPs).

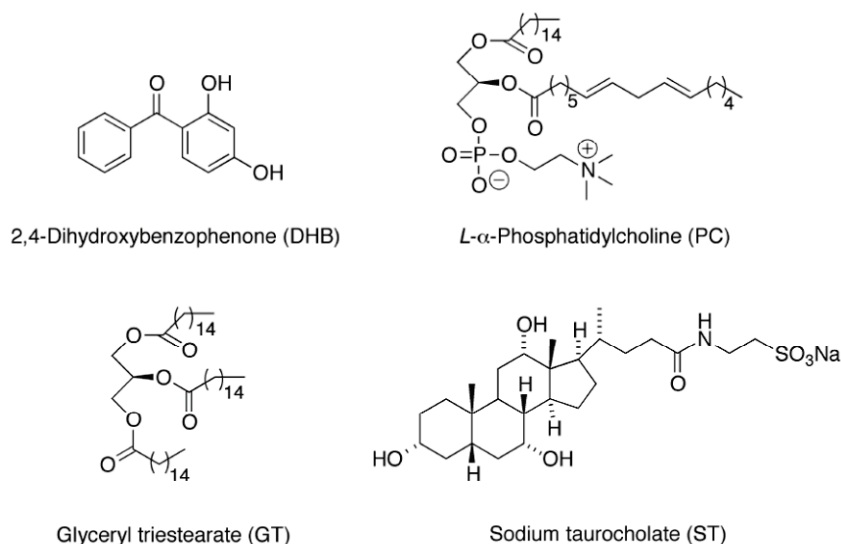


Figura 3.2. Estructura química de las moléculas DHB, lipídica y surfactantes.

La composición de las nanopartículas lipídicas caracterizadas es: triestearato de glicerilo (GT, 12% en peso) como matriz lipídica, L- α -phosphatidylcholine fosfatasa (PC, 6% en peso), taurocolato de sodio (ST, 4% en peso) y Tween® 80 (TW, 4% en peso) como tensoactivos y el protector solar 2,4-dihidroxibenzofenona (DHB) (~0.3%) como compuesto de prueba. Tanto la preparación de las DHB-LNPs, como la determinación de la cantidad de fármaco incorporado y la cuantificación de su liberación en función del tiempo, se llevaron a cabo por el grupo del Prof. López-Romero del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Málaga.

La caracterización morfológica de las nanopartículas se realizó mediante las técnicas de microscopía SEM y AFM. En la Figura 3.3 se muestra una imagen representativa de cada una de ellas, donde se observa su geometría esférica. Del análisis estadístico de estas imágenes se obtuvo un tamaño medio para las partículas en el intervalo de 400-500 nm [3.1.1].

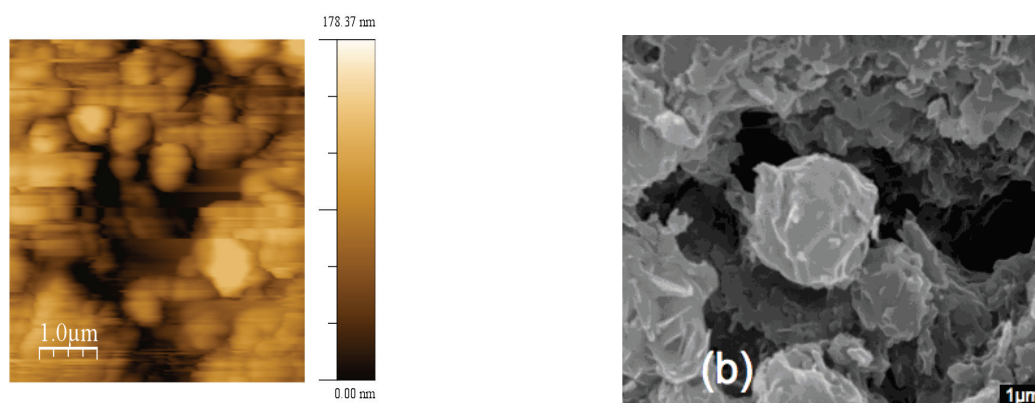


Figura 3.3. Morfología de DHB-LNPs por AFM (izquierda) y SEM (derecha).

3.1.2. Estudio por XPS de la superficie de nanopartículas lipídicas [3.1.1]

La caracterización química de la superficie de las nanopartículas lipídicas conteniendo DHB (Muestra A) se llevó a cabo depositando la dispersión sobre una superficie sólida limpia, y analizándola posteriormente mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Debido a la degradación del carbono por la acción de los rayos X, la calibración para la referencia de carga se hizo con la señal del nivel interno P 2p (134,0 eV), ya que usar la señal de carbono adventicio es muy complicado. La presión en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 5×10^{-7} Pa. Como es bien sabido, la acción de los rayos X puede producir daño en la superficie de las muestras analizadas, principalmente en el caso de los compuestos orgánicos [3.1.6]; por tanto, las mediciones realizadas a diferentes tiempos de irradiación podrían causar un ataque químico limitado de la superficie, el cual puede ser utilizado como una forma de obtener información química de la muestra analizada a mayor profundidad.

Se realizaron tres registros de las señales C 1s, O 1s, P 2p y N 2p a distintos tiempos de irradiación. El primer registro fue de 10 min de duración, lo que corresponde a 10 min de irradiación, a continuación un segundo registro de 30 min de duración, que equivale a 40 min de irradiación y un último registro de 30 min, lo que se traduce en 70 minutos de irradiación total sobre la muestra.

La Tabla 3.1 muestra los porcentajes de concentración atómica (AC%) de los elementos que se encuentran en la superficie de las DHB-LNPs a los diferentes tiempos de irradiación. Inicialmente se detectaron porcentajes muy pequeños de fósforo y de nitrógeno, asociados a la cobertura de los lípidos (principalmente, fosfatidilcolina), como se observa en la Tabla 3.1, y su relación atómica P/N está cerca del valor teórico, $(P/N)^{\text{Teórico}} = 1$ (ver en la Figura 3.2 su estructura química); la reducción de las concentraciones atómicas de P y N con el tiempo de irradiación se atribuye a la foto-degradación de los lípidos como resultado de la acción de los rayos X. De acuerdo con estos resultados, el DHB activo parece estar ubicado en el núcleo de la nanopartícula rodeado por los lípidos y derivados de los tensoactivos.

Tabla 3.1. Evolución de la concentración atómica de C, O, P y N después de diferentes tiempos de irradiación.

Elemento	10 minutos	40 minutos	70 minutos
C 1s (%)	85.6	87.3	90.0
O 1s (%)	13.7	12.4	10.0
P 2p (%)	0.4	0.2	0.0
N 1s (%)	0.3	0.1	0.0

Los cambios provocados en el sistema DHB-NPLs por la degradación de los rayos X son más evidentes cuando se considera la evolución con el tiempo de las señales C 1s, O 1s, P 2p y N 2p. La Figura 3.4.a muestra una comparación de los espectros del nivel interno C 1s registrado con diferentes tiempos de irradiación, donde se pueden observar diferentes contribuciones. En particular, se observa un aumento en la intensidad de las contribuciones a baja energía de ligadura, que se asignan a las especies reducidas. En el caso de los espectros O 1s (Figura 3.4.b) también se obtuvo una tendencia similar.

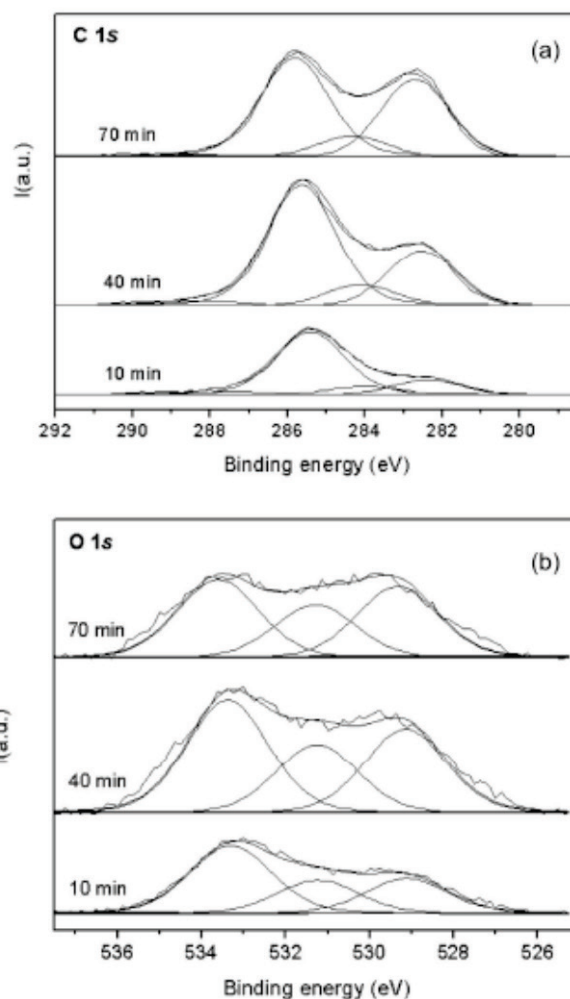


Figura 3.4. Evolución con el tiempo de la señal del nivel interno (a) C 1s y (b) O 1s.

Sin embargo, en el caso de los espectros de los niveles internos P 2p y N 1s (Figura 3.5) se obtuvieron señales de intensidad baja, centradas en 134,0 eV y 402,3 eV, respectivamente. Estos picos se asignan a un grupo fosfato y un ión de alquilamonio [3.1.6]. Después del máximo tiempo de irradiación, las señales de los niveles internos P 2p y N 1s desaparecen por completo, lo cual es indicativo de la disposición superficial del agente tensoactivo.

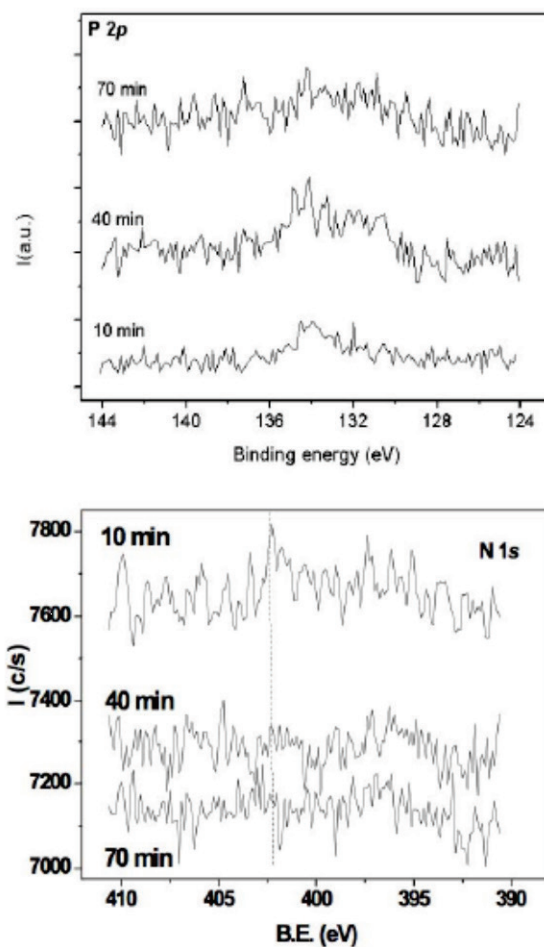


Figura 3.5. Espectros de los niveles internos P 2*p* (arriba) y N 1*s* (abajo).

Como resultado de este estudio, se puede indicar que las mediciones XPS realizadas a diferentes tiempos de irradiación han permitido obtener información química superficial y hasta una profundidad sub-superficial de las DHB-LNPs, debido al desbaste causado por la acción de los rayos X. La detección de P y N en la superficie indica que existe una cobertura de los lípidos (agente tensoactivo) que se reduce con el tiempo de irradiación como resultado de su foto-degradación. La sustancia DHB parece estar ubicada en el núcleo de la nanopartícula, rodeada por los lípidos y derivados de los tensoactivos, en concordancia con la geometría esférica obtenida por SEM. Información adicional de interés sobre este sistema es su alta eficiencia de encapsulación o porcentaje activo incorporado a las NPLs de entre 85% y 95%, así como la liberación del DHB, que alcanza el 50% en 24 horas, aproximadamente [3.1.1].

3.2. Caracterización química de la superficie de una membrana de polietersulfona modificada mediante la técnica de injerto de polimerización foto-asistida

La eficiencia de muchos procesos de separación por membranas depende significativamente de las propiedades de la superficie de las mismas. Por esa razón, el desarrollo de membranas con la naturaleza química y estructura diseñadas a medida, o la modificación adecuada de las mismas, que respondan a las necesidades específicas de cada proceso, es uno de los posibles métodos para su optimización [3.2.1]. Estas membranas se han diseñado mediante diferentes estrategias, que pueden implicar tanto la preparación de membranas hechas con nuevos materiales funcionales, como la modificación química de las superficies de las membranas disponibles comercialmente [3.2.1, 3.2.2]. Entre las distintas técnicas que permiten modificar la superficie de las membranas y suministrarles las características químicas más deseables, se está considerando el injerto por polimerización foto-asistida [3.2.3–3.2.5]. Este método, no requiere condiciones severas de vacío o presión, sino solo una corta exposición de la superficie de la membrana a un determinado agente para la formación de radicales (y modificación estructural) y, en consecuencia, bajos costes de operación. El proceso de injerto-UV en la membrana consiste en la polimerización de un monómero a través de su unión covalente a los radicales libres formados en la superficie de la misma. Las reacciones de formación de radicales se suelen ver reforzadas por el aumento en la concentración de monómero y de la dosis de irradiación, mientras que las reacciones de debilitamiento de radicales dominan cuando cesa o se reduce la irradiación de luz UV [3.2.6]. Debido a la fotosensibilidad de algunos polímeros, como la polietersulfona, los radicales libres se pueden formar espontáneamente tras su exposición a la radiación UV y sin que se necesiten iniciadores de polimerización [3.2.7, 3.2.8].

En este apartado se van a determinar por análisis XPS los cambios químicos en la superficie de membranas de polietersulfona (PES), como resultado de las reacciones de polimerización atribuidas al injerto del monómero de N-vinilpirrolidona (NVP). La Figura 3.6 muestra un esquema de las fórmulas químicas de las distintas sustancias: PES, NVP y PVP.

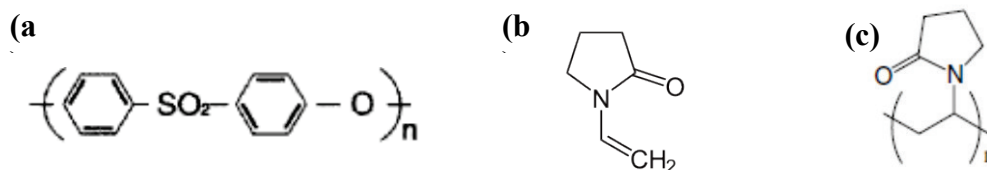


Figura 3.6. (a) Fórmula química del material de la membrana polietersulfona (PES) y el (b) agente que se incluye N-vinilpirrolidona (NVP) y (c) polivinilpirrolidona (PVP) formado en la superficie de la membrana.

Para la modificación superficial de la membrana PES se sumergieron varios trozos en una disolución de *n*-hexano con diferentes concentraciones de NVP: de 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5% (v/v), y se irradiaron durante 4 y 8 minutos a una concentración mínima de oxígeno, usando una intensidad de luz de 60 mW/cm^2 . Dado que la presencia de oxígeno era desfavorable, debido a su competencia con el monómero NVP para el enlace radical en el proceso de polimerización, lo que influye negativamente en el grado de injerto en la membrana, se aplicó un protocolo de desgasificación de la muestra usando ciclos secuenciales de argón y de vacío [3.2.8]. La modificación de las membranas, mediante injerto foto-asistido se realizó en el Dpto. de Ingeniería Química de la Universidad Nova de Lisboa por el grupo del Prof. J. Crespo.

La Figura 3.7 muestra la evolución del grado de injerto (GD) después de la irradiación de la membrana PES durante 4 y 8 minutos, a las diferentes concentraciones de NVP utilizadas. Como se puede observar, el perfil que se obtuvo del GD en la membrana sigue una tendencia asintótica con el aumento de NVP, es decir, el grado de injerto en la membrana se aminora, parece tender a un valor máximo, para las concentraciones más altas de NVP. En particular, en la Figura 3.7, se observa como para los grados de injerto en la membrana tiende a un valor constante cuando los porcentajes de NVP son mayores del 1%, para el tiempo de irradiación más corto (4 min), aunque esta estabilización no es tan evidente para un mayor tiempo de irradiación (8 min).

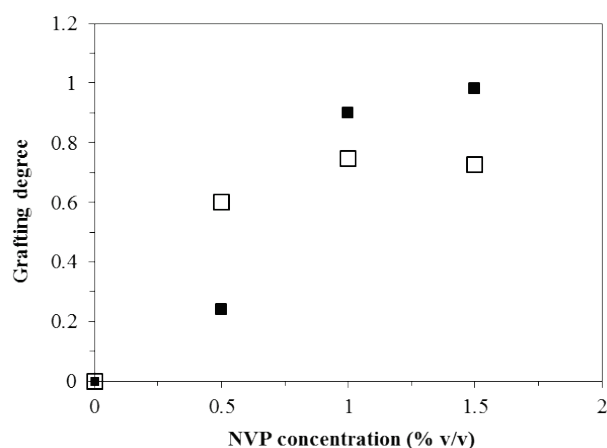


Figura 3.7. Grado de injerto en la membrana obtenido de la irradiación de una PES sumergida en una disolución de *n*-hexano con diferentes concentraciones de NVP, durante 4 minutos (□) y 8 minutos (■) de tiempo de irradiación (gráfica suministrada por la Dra. C. Portugal).

3.2.1. Caracterización química de la superficie de la membrana mediante el análisis XPS

Se han analizado por XPS las superficies de las diferentes muestras de membranas, PES original y modificada con las distintas concentraciones de NVP, para ambos tiempos de irradiación. Debido a las posibles alteraciones de las muestras poliméricas producidas por la energía de los rayos UV, se ha realizado un estudio previo sobre su efecto en la membrana PES. Para ello, se sumergieron dos trozos de membrana PES en una solución de *n*-hexano y se irradiaron durante 4 y 8 minutos en las mismas condiciones que las membranas injertadas, pero en esta ocasión sin presencia del agente de injerto NVP. En la Figura 3.8 se muestran los espectros generales obtenidos de estas membranas PES. Todas ellas presentan el mismo espectro, destacan los picos de C 1s, O 1s, S 2p y N 1s, aunque teniendo en cuenta la fórmula de la PES, éste último elemento no debería aparecer en el espectro de esta membrana. Las intensidades relativas de los picos de cada elemento no varían prácticamente de una muestra a otra, lo que se va a traducir en que no hay cambios inducidos significativos debidos a los rayos UV.

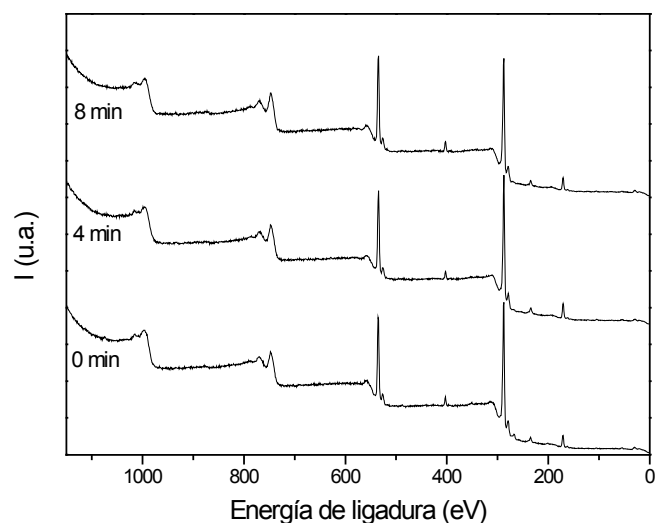


Figura 3.8. Espectros generales de las membranas PES original sin radiación (0 min), irradiada 4 min e irradiada 8 min sin agente de injerto.

Mediante el análisis de los espectros de alta resolución registrados se ha elaborado la Tabla 3.2, en la que se indican los porcentajes de concentración atómica (C.A.%) de los elementos presentes en la superficie de la membranas. Como ya se ha indicado, el nitrógeno no es un elemento característico de la PES, y aunque su concentración en las tres muestras es mayor del 2%, su presencia en la superficie de las membranas se atribuye al proceso de fabricación, por lo que se la considera una impureza [3.2.9, 3.2.10].

Tabla 3.2. Composición química en la superficie (C.A.%) para la PES-original sin radiación, después de 4 min y después de 8 min de irradiación UV.

Membrana	C(%)	O(%)	N(%)	S(%)
PES 0 min	74.4	19.5	2.9	2.9
PES 4 min	72.6	20.5	2.7	3.5
PES 8 min	71.3	21.9	3.1	3.0

En la Tabla 3.2 también se observa un ligero aumento del O%, conforme aumenta el tiempo de radiación, lo que indicaría una ligera oxidación de la superficie de la membrana con el tiempo de exposición a los rayos UV, que es un efecto no deseado, pues compite con la NVP para el enlace radical.

La Figura 3.9 representa la señal S 2*p* de la membrana PES original (PES 0 min) que exhibe un pico asimétrico debido al doblete S 2*p*_{3/2} y S 2*p*_{1/2}, con un máximo a 167.8 eV asignado al grupo sulfónico [3.2.11], mientras que la señal O 1*s* es ancha y centrada a 531.8 eV. Después de 4 y 8 minutos de radiación UV en ausencia de NVP, la membrana PES no parece sufrir cambios químicos significativos, a excepción de la ligera oxidación ya indicada, puesto que los elementos estudiados no presentan variaciones apreciables en sus espectros.

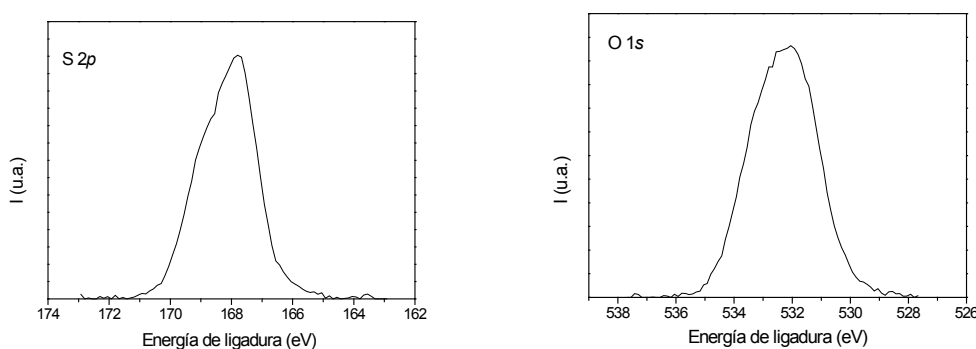


Figura 3.9. Espectros S 2*p*, y O 1*s* de la PES original (PES 0 min).

En relación al análisis de las membranas PES con el compuesto injertante NVP (0.5%, 1.0% y 1.5%) irradiadas con UV durante 4 minutos, sus espectros generales se representan en la Figura 3.10, donde se observa claramente un aumento de la intensidad relativa del pico N 1*s*, debida en este caso a la NVP (Figura 3.6), y en la Tabla 3.3 se presentan los porcentajes de las concentraciones atómicas de los elementos encontrados en la superficie de las mismas, obtenidos también a partir de los registros de alta resolución (C, O, N y S).

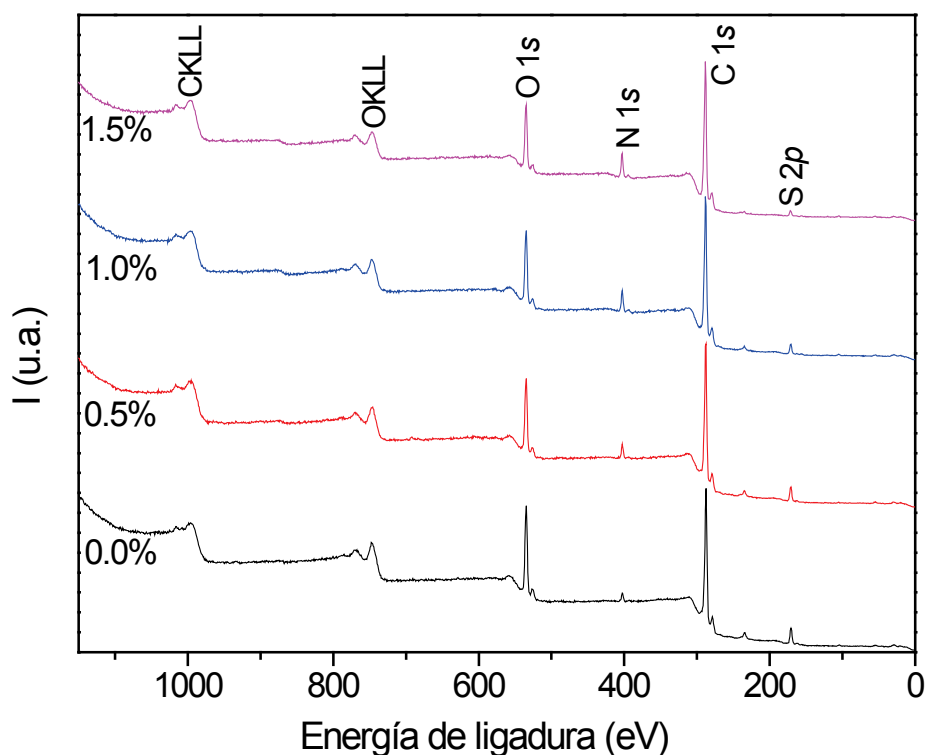


Figura 3.10. Espectros generales de las PES irradiadas durante 4 min con rayos UV.

Como se puede observar, tanto en la Figura 3.10 como en la Tabla 3.3, la incorporación del agente de inclusión (NVP) produce lógicamente un aumento de la concentración atómica de nitrógeno, así como una disminución en el porcentaje de azufre, como resultado de la cobertura de la superficie de la membrana PES por la NVP. Sin embargo, a pesar del contenido de oxígeno de la NVP, también se observó una reducción en el porcentaje de oxígeno de las muestras tratadas, debido al menor contenido del mismo en la NVP. También se encontraron pequeños porcentajes de otros elementos no característicos o impurezas ($AC\% < 0,5$).

Los resultados del análisis de los espectros obtenidos de las muestras tras 8 minutos de irradiación UV (Figura 3.11 y Tabla 3.4) indican comportamientos similares a los observados tras irradiarla durante 4 min.

Tabla 3.3. Composición química en la superficie (C.A.%) para la PES original y modificada después de 4 min de irradiación UV.

Elemento	PES (0 % NVP)	PES (0.5 %	PES (1% NVP)	PES (1.5 % NVP)
C(%)	72.6	75.4	74.9	76.5
O(%)	20.5	17.1	15.9	14.7
N(%)	2.7	4.1	6.3	7.2
S(%)	3.5	3.1	2.1	1.2

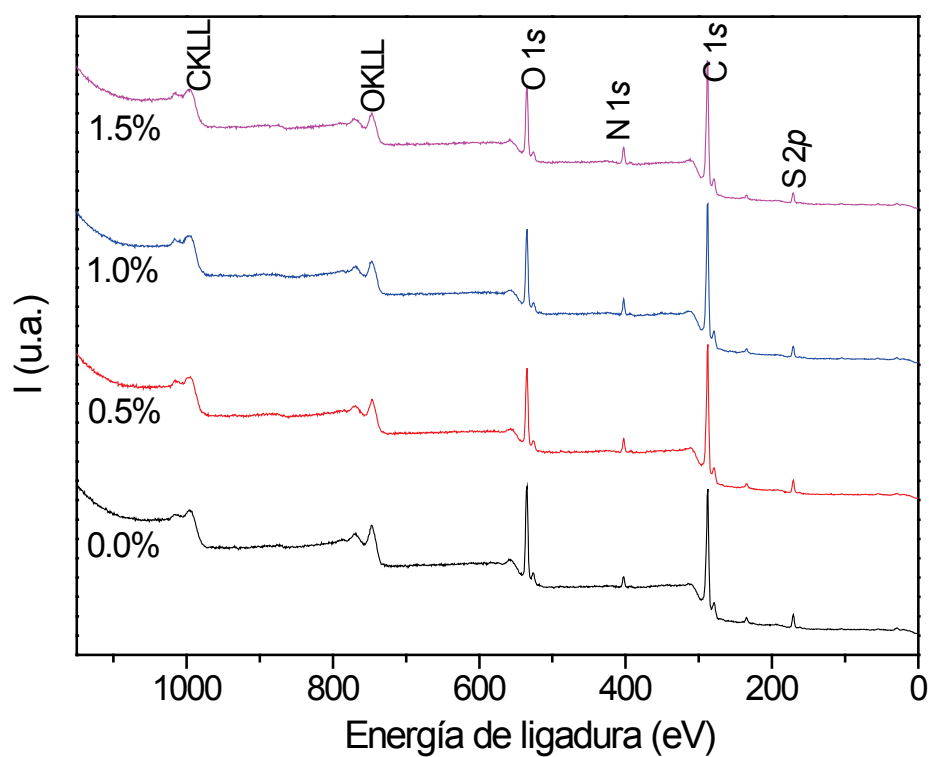


Figura 3.11. Espectros generales de las PES irradiadas durante 8 min con rayos UV.

Tabla 3.4. Composición química en la superficie (C.A.%) para la PES original y modificada después de 8 min de irradiación UV.

Elemento	PES (0 % NVP)	PES (0.5 % NVP)	PES (1% NVP)	PES (1.5 % NVP)
C(%)	71.31	74.44	74.85	74.23
O(%)	21.87	18.05	17.20	17.22
N(%)	3.14	4.55	4.93	5.60
S(%)	2.97	2.7	2.44	2.52

En cuanto a la información extraída del nivel interno C 1s sobre los estados químicos del carbono, la Figura 3.12.a muestra el espectro C 1s de la membrana PES original, que puede descomponerse en cuatro contribuciones a 284.8, 285.8, 286.6 y 288.1 eV.

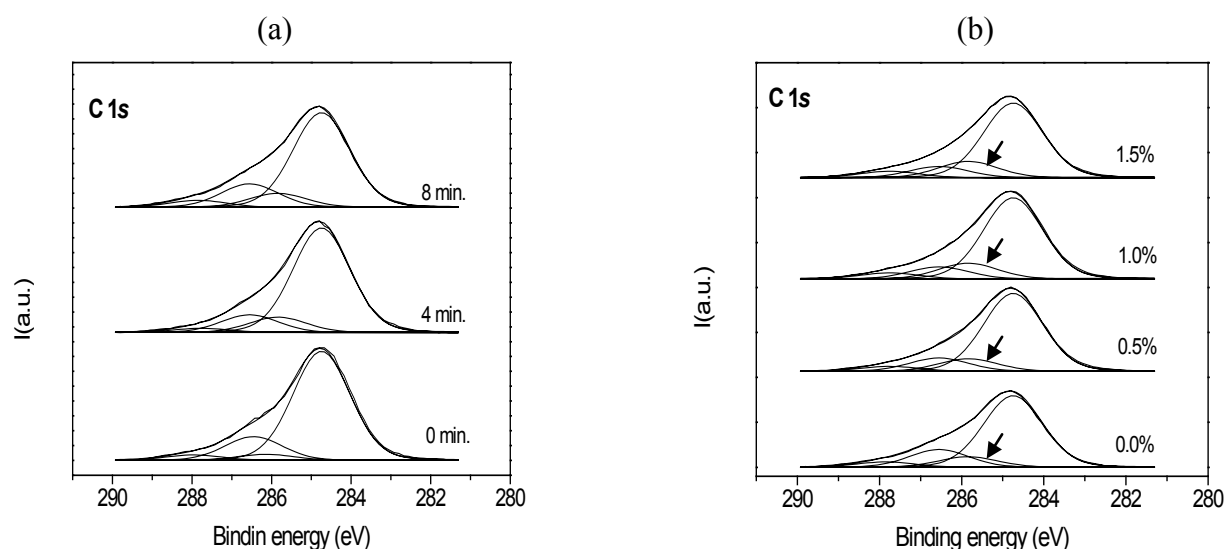


Figura 3.12. Modificación del espectro del nivel interno C 1s de la membrana PES original como resultado de: **(a)** el efecto del tiempo de irradiación UV, en ausencia de NVP; **(b)** incorporación del agente de injerto NVP con un tiempo de irradiación de 8 min, donde la flecha indica el incremento con la incorporación de NVP de la contribución de 285.8 eV.

La contribución más intensa a 284.8 eV se asigna a los grupos fenileno de la membrana PES y a carbono adventicio [3.2.12], mientras que la contribución a 285.8 eV se atribuye a las impurezas orgánicas que contienen nitrógeno [3.2.9, 3.2.10]. La contribución a 286.6 eV corresponde a enlaces C-O de los grupos éter [3.2.12], mientras que la contribución, de muy baja intensidad, a la energía de enlace más alta (288.0 eV) se asigna a otras impurezas o aditivos. En la Figura 3.12.a, en la que se muestra la evolución del espectro C 1s en función del tiempo de irradiación, se intuye un cambio mínimo en la contribución a mayor energía de ligadura, atribuible a la ligera oxidación superficial tras la irradiación UV, en consonancia con el ligero aumento del O% ya indicado al analizar en la Tabla 3.2.

Sin embargo, como se puede observar en la Figura 3.12.b, la incorporación de NVP produce cambios en la señal C 1s de la muestra después de 8 min de irradiación UV. El efecto más significativo es el aumento de la contribución a 285.8 eV, originada por la presencia de enlaces C-N a partir del grupo pirrolidona, mientras que el nivel interno N 1s está ligeramente desplazado a una energía de ligadura más baja, 399.6 eV (Figura 3.13.a) tras la incorporación de NVP en todas las muestras modificadas, que es un valor característico de la energía de ligadura de una amina terciaria [3.2.13], como la presente en NVP. En relación al nivel interno O 1s (Figura 3.13.b), se observa la disminución progresiva de su intensidad relativa conforme aumenta el porcentaje de NVP, a la vez que se produce un pequeño desplazamiento a menor energía de ligadura, ambos hechos atribuibles al injerto de NVP.

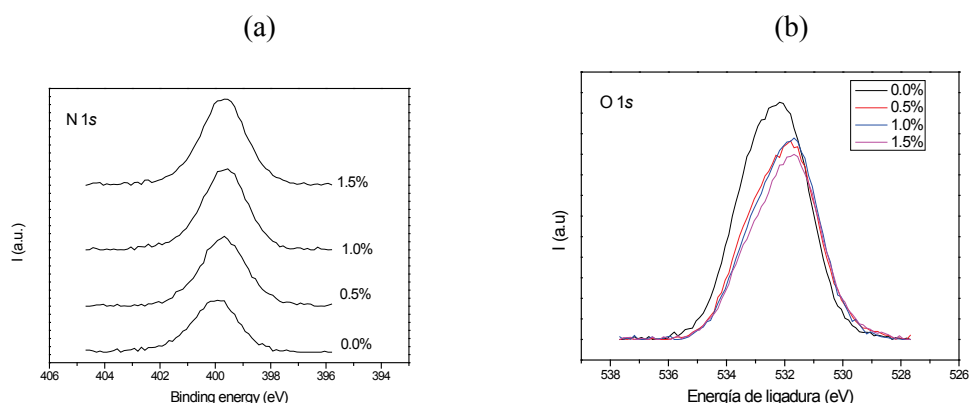


Figura 3.13. Espectros de los niveles internos (a) N 1s y (b) O 1s de la membrana PES tras la incorporación del agente de injerto NVP con tiempo de irradiación de 8 min.

En cuanto a las muestras irradiadas con rayos UV durante un tiempo más corto, 4 minutos, se observaron cambios similares. El espectro C 1s, Figura 3.14, también presenta un ligero aumento de la contribución a 285.8 eV (enlaces C-N).

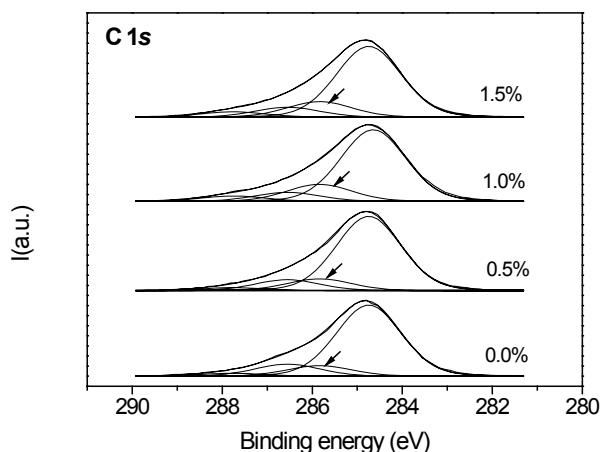


Figura 3.14. Modificación del nivel interno C 1s de la membrana PES tras la incorporación del agente de injerto NVP con un tiempo de irradiación de 4 min, donde la flecha indica el incremento de la contribución 285.8 eV con la incorporación de NVP.

Los espectros N 1s y O 1s (Figura 3.15) presentan las características observadas anteriormente, en las membranas PES irradiadas a 8 minutos, como son mayor intensidad del pico de N 1s y menor intensidad del pico O 1s, así como sus desplazamientos químicos con el aumento del % de NVP.

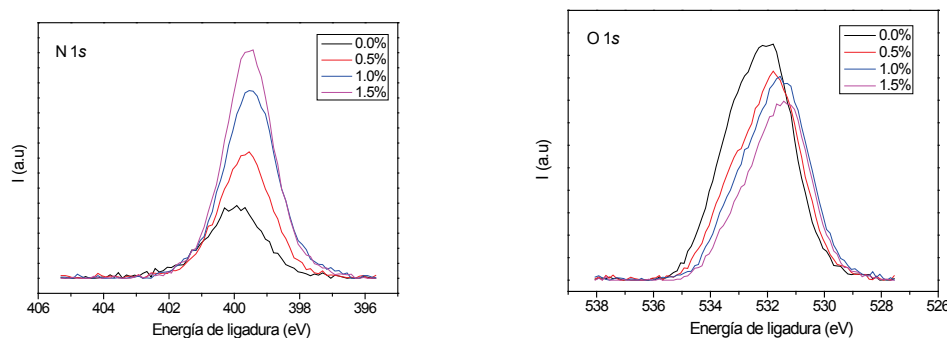


Figura 3.15. Espectros de los niveles internos N 1s y O 1s de la membrana PES tras la incorporación del agente de injerto NVP con tiempo de irradiación de 4 min.

Para terminar este estudio, en la Figura 3.16 se muestra la evolución de las concentraciones atómicas de carbono asociadas a los picos a 285.8 eV y 286.6 eV de este elemento, de la membrana con la incorporación NVP después de la irradiación

de 4 y 8 minutos. Estos porcentajes de carbono son, el correspondiente al pico debido a la presencia de NVP, y el que corresponde a la composición química de la PES. La variación del porcentaje de área relativa de carbono asociado a la membrana y asociado al NVP evidencia un aumento directamente proporcional al porcentaje de NVP, mientras que la disminución asintótica del porcentaje de carbono asociado a la membrana PES se podría relacionar con un recubrimiento homogéneo de la superficie para concentraciones de NVP mayores del 1%.

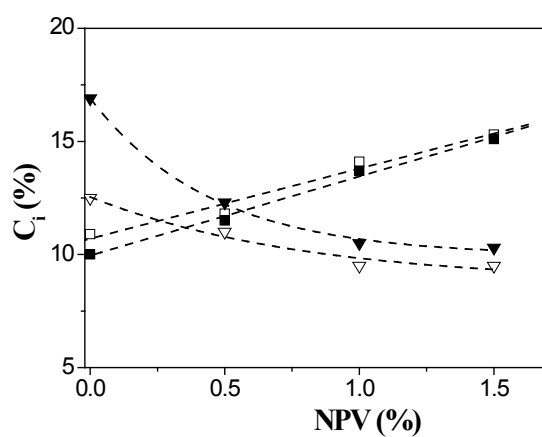


Figura 3.16. Variación del C% a 285.8 eV: 4 min de radiación UV (□), 8 min de radiación UV (■). Variación del C% a 286.6 eV: 4 min de radiación UV (▽), 8 min de radiación UV (▼).

El análisis XPS ha puesto de manifiesto la presencia de un mayor grado de injerto de NVP, a través del aumento de las señales procedente del NVP en la superficie de la membrana PES modificada. Hay que señalar que mediante el análisis de la contribución a 285.8eV, la que corresponde directamente a NVP, el XPS también recoge información sobre su unión a las cadenas del polímero en crecimiento, que no contribuye al aumento del grado de injerto en la membrana. Este efecto puede explicar el crecimiento lineal del porcentaje de la contribución a 285.8 eV del nivel interno C 1s. El aumento del grado de injerto en la membrana es visible a través de la variación de carbono a 286.6 eV asociado a la membrana. Como se observa en la Figura 3.12.b, la intensidad relativa del carbono de la membrana, a 286.6 eV, disminuye a concentraciones crecientes de NVP, evidenciando la cobertura de la superficie de la membrana por NVP.

3.3. Análisis químico de líquidos iónicos y de membranas porosas modificadas con los líquidos iónicos

Las propiedades de transporte de membranas porosas y densas se pueden modificar con la incorporación de sustancias capaces de favorecer o rechazar, específicamente, algunas de las partículas o de los iones presentes en una mezcla, ofreciendo la posibilidad de obtener membranas con una elevada selectividad (idealmente, separación individualizada). En particular, cuando se considera el transporte de disoluciones de electrolitos o partículas cargadas, las modificaciones eléctricas que se lleven a cabo en la membrana pueden afectarle significativamente. Entre otras estrategias, la incorporación de transportadores o incluso de líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs) en la matriz o en los poros de la membrana, puede ser de interés en diferentes aplicaciones de los procesos de separación por membranas [3.3.1, 3.3.2]. Tal como se indicó en el Capítulo I, la falta de estabilidad de este tipo de membranas (membranas líquidas soportadas o MLSs), es uno de los principales problemas de estos sistemas [3.3.3, 3.3.4].

Este apartado está enfocado al estudio por XPS de dos MLSs, que se obtuvieron rellenando los poros de una membrana porosa comercial con líquidos iónicos basados en imidazolio mediante filtración bajo vacío, así como de los dos elementos constituyentes (soporte poroso y RTILs) de manera independiente. Además, la comparación de los resultados obtenidos con muestras de membranas frescas y envejecidas permite establecer posibles cambios químicos en las MLSs asociados al paso del tiempo. Hay que indicar que se han denominado membranas frescas a las analizadas a los veinte días, aproximadamente, de su preparación, y muestras “envejecidas”, a las que estuvieron almacenadas durante cuatro años sin ningún procedimiento especial de conservación.

En particular, en este apartado se han analizado dos MLSs, una con los poros rellenos con el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-n-octil-3-metilimidazolio [C_8MIM^+][PF_6^-] y la otra con el líquido iónico tetrafluoroborato 1-n-decil-3-metilimidazolio [$C_{10}MIM^+$][BF_4^-]; por comparación, también se han analizado los dos líquidos iónicos puros y el soporte poroso. Hay que indicar que en el momento de realizar las medidas de XPS con los líquidos iónicos no existían muchos trabajos

de este tipo, ya que los equipos XPS disponibles requerían UHV que no es compatible con muestras líquidas, siendo posible su realización debido a la gran viscosidad de los RTILs analizados, como puede verse en la Tabla 3.5 donde también se indican otros parámetros de los LIs analizados. Como se ha indicado en el Capítulo I, actualmente hay disponibilidad de equipos XPS que permiten la realización de análisis a presiones por encima del rango de ultra-alto-vacío, lo que está posibilitando la caracterización de líquidos con condiciones menos restrictivas, cercanas a la ambiental.

Tabla 3.5. Algunas propiedades de los líquidos iónico utilizados.

Líquido Iónico	Densidad ^{25°C} (g/cm ³)	Viscosidad ^{30°C} (cps)
C ₈ MIM ⁺ PF ₆ ⁻	1.19	201.7
C ₁₀ MIM ⁺ BF ₄ ⁻	1.04	212

Como soporte de ambas MLSs se ha utilizado una membrana porosa de fluoruro de polivinilideno (PVDF, fórmula química $-(C_2H_2F_2)_n-$), en concreto la membrana FP-Vericel de Pall Gelman Laboratory, EE.UU., con un tamaño de poro nominal de 0,2 μ m, un espesor de 125 μ m y una porosidad del ~30%.

3.3.1 Estudio de las membrana PVDF y de los LIs [C₈MIM⁺][PF₆⁻] y [C₁₀MIM⁺][BF₄⁻]

En la Figura 3.17 se muestra el espectro general de la membrana de PVDF donde destacan los picos de carbono y flúor, y al ampliar la escala del espectro general también se pueden observar otros elementos como oxígeno, nitrógeno y silicio. Dado que estos elementos aparecen muy débilmente, y que la matriz membranaria únicamente debería contener carbono, hidrógeno y flúor, se suponen impurezas del material. Los barridos estrechos de alta resolución se registraron incluyendo todos los elementos observados en el general, y a partir de ellos se calcularon las concentraciones atómicas relativas que se indican en la Tabla 3.6, en la que se da el valor teórico y el valor experimental. La comparación de los valores

de la relación C/F indica un exceso de carbono, que se atribuye también a la contaminación ambiental.

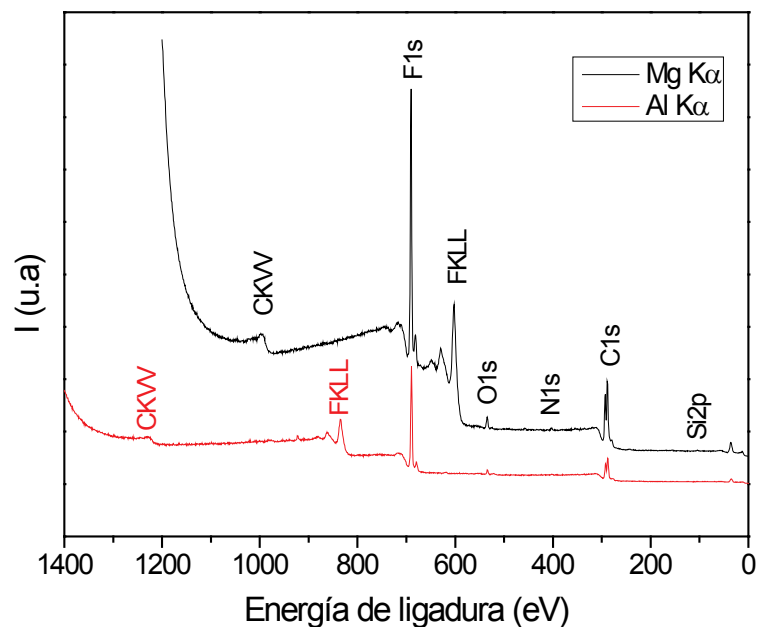


Figura 3.17. Espectros generales de XPS de la membrana PVDF.

Tabla 3.6. Concentración atómica (%) de los diferentes elementos en la superficie del PVDF.

	C (%)	F (%)	O (%)	N (%)	Si (%)	C/F
Teórico	50.0	50.0	-	-	-	1
Experim.	54.6	41.7	2.6	0.7	0.4	1.3

El oxígeno, que siempre está presente en todas las muestras preparadas en el ambiente del laboratorio, aparece con un porcentaje atómico del 2.6%, se debería a la oxidación natural de la superficie expuesta al aire o asociado al silicio, que es una impureza que aparece habitualmente en las membranas, procedente principalmente del proceso de fabricación, al igual que el nitrógeno, que también suele aparecer en los estudios XPS de membranas debido a disolventes que se usan en su fabricación o a contaminación ambiental.

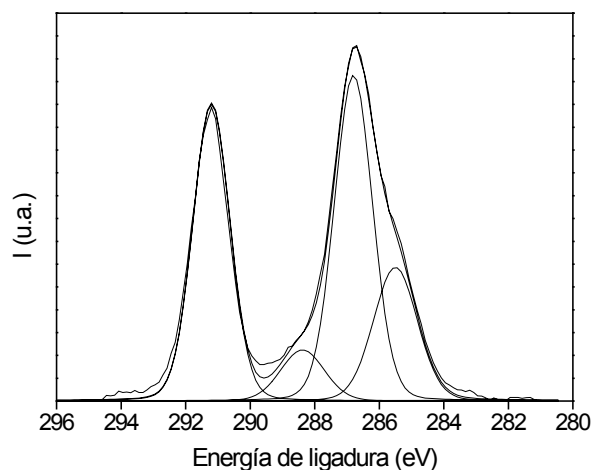


Figura 3.18. Espectro C 1s de la PVDF.

En la Figura 3.18 se representa la señal C 1s, indicándose tanto el espectro original como las bandas incluidas en el ajuste, y la resultante de todas las bandas; en la Tabla 3.7 se indican algunos parámetros del ajuste realizado. Los dos picos que se distinguen con claridad en el soporte de PVDF se atribuyen a los enlaces $\text{-CF}_2\text{-}$ (a 291,2 eV) y al carbono C* en $\text{CF}_2\text{-C}^*\text{H}_2$ (a 286,7 eV debido a la vecindad del grupo $\text{-CF}_2\text{-}$) [3.3.5, 3.3.6]; además, también se puede observar un hombro en 285.0 eV, que se atribuye al carbono adventicio, y otra contribución asociada al enlace C=O (288.4 eV) procedente de la oxidación de la membrana, lo que explicaría el ratio experimental C/F=1.3, ligeramente superior al teórico indicado, al exponer los resultados en la Tabla 3.6.

Tabla 3.7. Parámetros del ajuste de la señal C 1s en la membrana PVDF.

Pos.(eV)	Altura (cts.)	FWHM (eV)	%Gauss	Área (cts.)	%Área total
291.2	19572	1.4	90	30555	35.9
288.4	3124	1.5	90	5225	6.2
286.7	21492	1.4	90	33552	39.4
285.0	8823	1.6	90	15740	18.5

De acuerdo con los porcentajes indicados en la Tabla 3.7, el 75.3% del área total de carbono se atribuye al material de PVDF, de tal manera que el 35.9% corresponde al enlace CF_2 (291.2 eV) más el 39.4% que se atribuye al enlace $-\text{CF}_2-\text{C}^*\text{H}_2$ (286.7 eV), el resto se atribuye a contaminación. Por tanto, del valor experimental de 54.6% de carbono (Tabla 3.6), se tiene que el 41.1% procede de la membrana, y al calcular con este valor la relación $\text{C}/\text{F} = 41.1/41.7=0.99$ se obtiene un valor muy próximo al teórico de 1, cumpliéndose la relación estequiométrica.

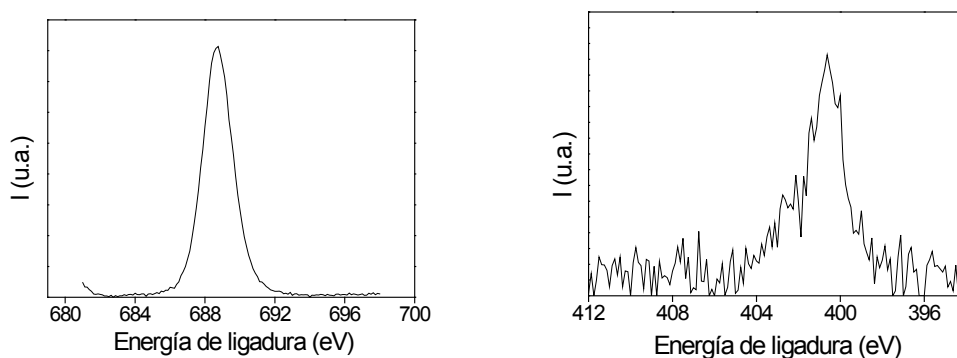


Figura 3.19. Espectros F 1s y N 1s de la membrana PVDF.

La señal de F 1s (Figura 3.19) aparece con una energía de ligadura a 688.6 eV, coincidiendo con el valor esperado para los enlaces $-\text{CF}_2-$ [3.3.5]. Por otro lado, las señales N 1s (Figura 3.19), O 1s y Si 2p (Figura 3.20) aparecen a 400.6, 532.9, y 102.7 eV, respectivamente, atribuibles a la presencia de amidas (probablemente dimetilformamida) y sílice.

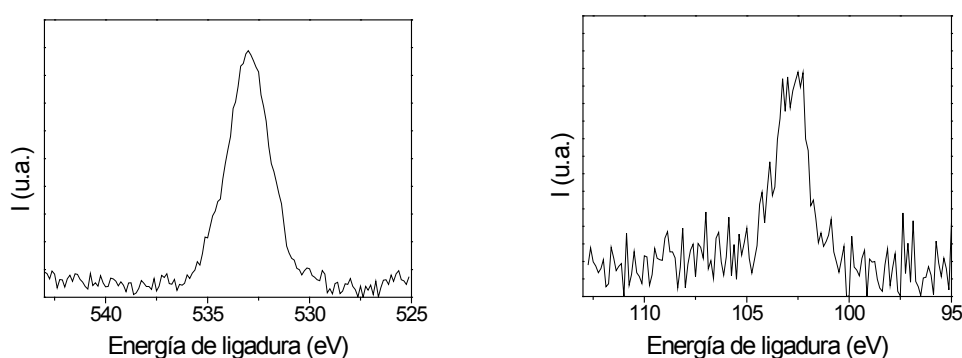
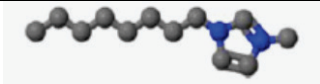
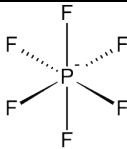


Figura 3.20. Espectros O 1s y Si 2p de la membrana PVDF.

Por tanto, el análisis de la membrana soporte de PVDF indica que los porcentajes atómicos y la forma de los diferentes espectros fotoelectrónicos obtenidos experimentalmente se ajustan sin variación apreciable a los esperados.

Para el análisis del LI $[\text{C}_8\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ se depositó una gota del mismo sobre un porta de vidrio, y en la Tabla 3.8 se indica la fórmula y estructura molecular tanto del catión como del anión de LI analizado.

Tabla 3.8. Catión y anión del líquido iónico $[\text{C}_8\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Catión de líquido iónico	Fórmula empírica	Estructura molecular
1-Octil-3-metilimidazolio (OMIM^+)	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2^+$	
Anión de líquido iónico	Fórmula química	Estructura molecular
Hexafluorofosfato	PF_6^-	

El estudio se inició realizando un registro general y otro multirregión para detectar todos los elementos presentes. En la Figura 3.21 se muestra el espectro general obtenido, donde se aprecian con claridad los picos fotoelectrónicos de carbono, nitrógeno, flúor, fósforo, oxígeno y silicio; puesto que estos dos últimos elementos no debían aparecer en el espectro del líquido iónico, se van a considerar impurezas procedentes del frasco de vidrio que contenía el líquido iónico, posiblemente como consecuencia del ataque del ión fluoruro.

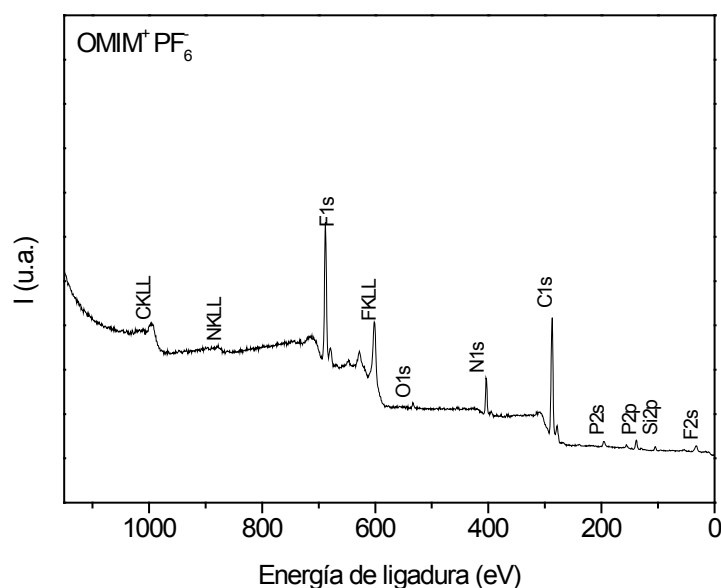


Figura 3.21. Espectro general de $[\text{C}_8\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

A partir del registro de barridos estrechos incluyendo las líneas principales de todos los elementos observados en el espectro general, C 1s, N 1s, F 1s, P 2p, O 1s y Si 2p se calcularon las concentraciones atómicas relativas que se indican en la Tabla 3.9, junto con los valores teóricos. Como puede observarse, los porcentajes atómicos obtenidos son bastante similares a los teóricos, destacando especialmente el nitrógeno. Comparando los porcentajes experimentales con los valores teóricos de concentración atómica (%) del líquido iónico se observan algunas diferencias, como son: mayor porcentaje de carbono, que se atribuye a la presencia de carbono adventicio; se detecta menor porcentaje del anión. Es posible que se deba a que los átomos del anión se sitúen más hacia el interior del líquido iónico; presencia de óxido de silicio, puede proceder del frasco de vidrio (que pase cierta cantidad al medio) o del porta de vidrio, pues la relación Si/O encontrada es 0.5. Una información más precisa se puede obtener del análisis desarrollado de las señales fotoelectrónicas de los elementos constituyentes del LI.

Tabla 3.9. Concentraciones atómicas (%) y algunas relaciones atómicas.

	C	O	N	F	P	Si	F/P	F/N	C/N
%Teórico	57.1	0.0	9.5	28.6	4.8	0.0	6.0	3.0	6.0
%Experim.	61.7	2.4	9.4	21.4	3.9	1.2	5.5	2.3	6.6

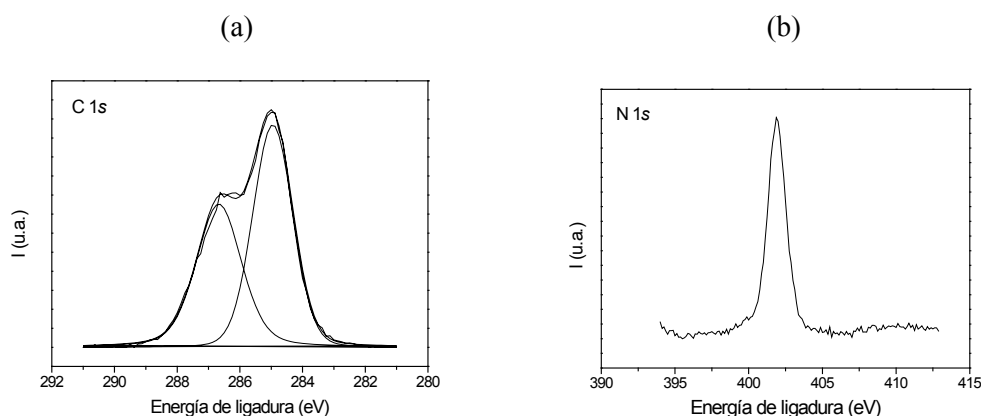


Figura 3.22. Espectros C 1s y N 1s de $[\text{C}_8\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

En la Figura 3.22.a se representa el espectro de C 1s, que presenta fotoemisión a 285.0 eV, enlaces C-H y C-C (61.5% del total de área) atribuible a la cadena alifática del catión, y otro pico a 286.5 eV que se asocia a los enlaces C-N (38.5% del total de área), también procedente del catión pero con menor intensidad. En cuanto a las relaciones atómicas entre los distintos enlaces, el valor teórico es C-H/C-N=1.4, y el experimental, tras la deconvolución de la señal, se obtiene una relación C-H/C-N =1.6, que es ligeramente superior a la teórica debido a la contribución del carbono adventicio. La señal N 1s (Figura 3.22.b) solo muestra un tipo de nitrógeno a 402.0 eV, que se asigna a un nitrógeno cargado positivamente, ya que por resonancia los dos nitrógenos del anillo imidazólico son equivalentes. Los espectros de los otros elementos relevantes, P y F, se presentan en la Figura 3.23.a y 3.23.b, respectivamente.

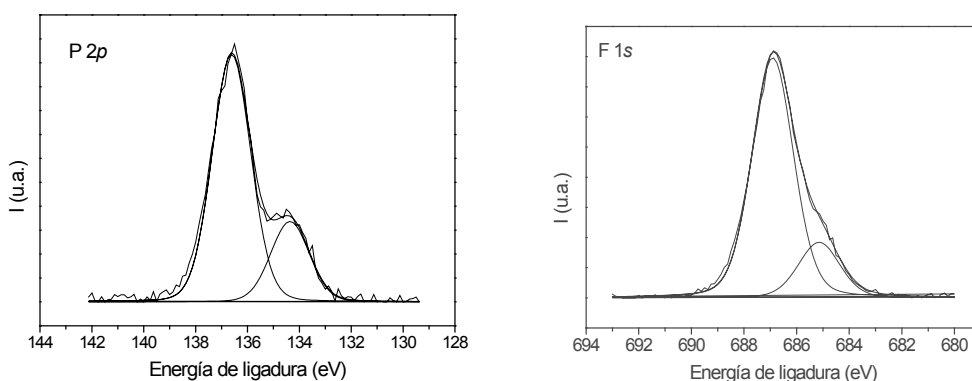


Figura 3.23. Espectros P 2p y F 1s de $[\text{C}_8\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

La forma del espectro P 2*p*, muestra dos contribuciones, una a 136.5 eV, que supone el 76% del total 3.9% at. de P, es decir un 3.0% atribuible a PF₆⁻, y un hombro a una energía de ligadura de 134.2 eV, que supone un 0.9% at. de P, indicando la presencia de PF₄⁻ (Tabla 3.10). De la misma manera, en el espectro de F 1*s* se aprecia un hombro a menor energía de ligadura, 685.0 eV, que se atribuye a PF₄⁻ y el pico principal, 686.8 eV, es debido al PF₆⁻.

Tabla 3.10. Parámetros del ajuste de las señales C 1*s*, P 2*p* y F 1*s* en el líquido iónico C₈MIM⁺PF₆⁻.

	Pos.(eV)	Delta (eV)	Altura (cts.)	FWHM (eV)	%Gauss	Área (cts.)	%Área total
C 1<i>s</i>	286.6	1.70	13898	1.65	85	26151	38.5
	284.9	0.00	23681	1.55	85	41776	61.5
P 2<i>p</i>	136.5	2.31	2512	1.8	90	5287	76.1
	134.2	0.00	843	1.8	100	1660	23.9
F 1<i>s</i>	686.8	1.78	32365	1.8	90	66767	80.0
	685.0	0.00	8155	1.8	90	16642	20.0

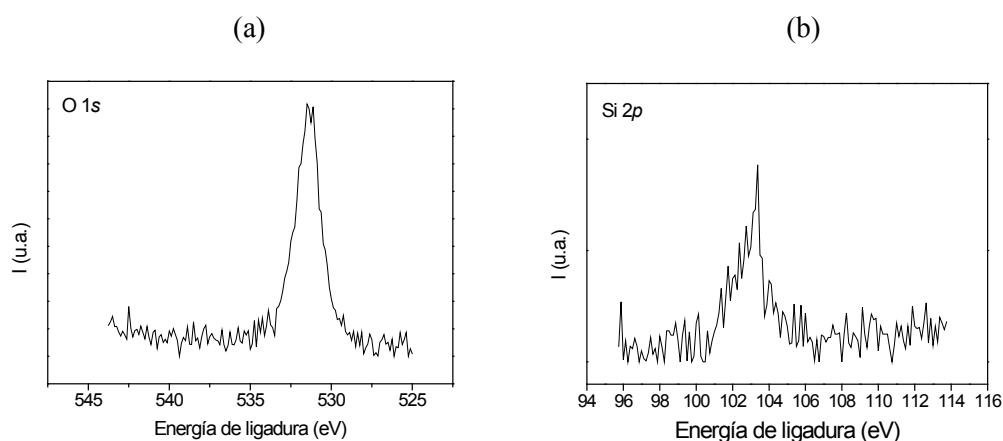


Figura 3.24. Espectros (a) O 1*s* y (b) Si 2*p* de [C₈MIM⁺][PF₆⁻].

La Figura 3.24 muestra los espectros O 1s y Si 2p, con energías de ligadura de 531.4 eV y 103.2 eV, respectivamente. La relación atómica O/Si encontrada es 2. Tanto los valores de energía de ligadura como la relación O/Si parecen indicar que se trata de SiO₂.

Por tanto, los resultados obtenidos para el LI [C₈MIM⁺][PF₆⁻] están en concordancia con los teóricos, salvo el porcentaje de PF₄⁻ que puede deberse a descomposición o impureza del mismo, y el porcentaje de SiO₂ que podría proceder del frasco que lo contiene, o del porta de vidrio. Sin embargo, en medidas más recientes realizadas con el LI AliquatCl, depositado también sobre porta de vidrio, no se observa SiO₂ [3.3.7], lo que permite descartar su procedencia del porta y asociarla al ataque químico de los fluoruros al frasco de vidrio en el que se suministró el [C₈MIM⁺][PF₆⁻].

También se ha realizado el mismo estudio con el líquido iónico a temperatura ambiente tetrafluoroborato de 1-*n*-decil-3-metilimidazolio [C₁₀MIM⁺][BF₄⁻]. El espectro general registrado del líquido iónico, depositado en un porta de vidrio se representa en la Figura 3.25, donde destacan los picos correspondientes al carbono y al nitrógeno, procedentes del catión, así como el flúor y el boro correspondientes al anión, además de oxígeno y silicio. Como se indicó en el análisis anterior, estos dos últimos elementos también se consideran impurezas procedentes del frasco de vidrio.

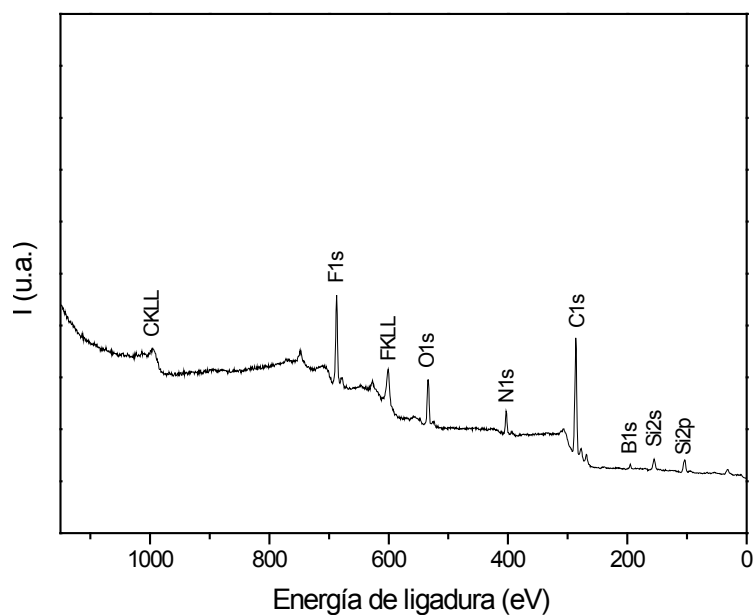


Figura 3.25. Espectro general de $[C_{10}MIM^+][BF_4^-]$.

Los barridos estrechos se registraron incluyendo todos los elementos observados y a partir de ellos se calcularon las concentraciones atómicas relativas que se indican en la Tabla 3.11. Como se ha indicado, el material analizado contiene impurezas de oxígeno y silicio, aunque en este caso en concentraciones más altas (> 4%) que las obtenidas para el LI $[C_8MIM^+][PF_6^-]$.

Tabla 3.11. Concentraciones atómicas relativas y algunas relaciones atómicas.

	C	O	N	F	B	Si	F/B	F/N	C/N
%Teórico	66.7	0.0	9.5	19.0	4.8	0.0	4.0	2.0	7.0
%Experim.	60.6	12.3	6.2	13.0	3.6	4.3	3.6	2.1	9.8

Los porcentajes de C, N, B y F son similares a los esperados, hay que señalar la mayor concentración atómica de C, pues posiblemente incluye carbono adventicio, y un porcentaje ligeramente superior al teórico para el elemento boro. Este hecho puede deberse a la orientación de la molécula o bien al bajo factor de sensibilidad del B, lo que se traduce en un mayor error en el cálculo, al ser más sensible al ruido.

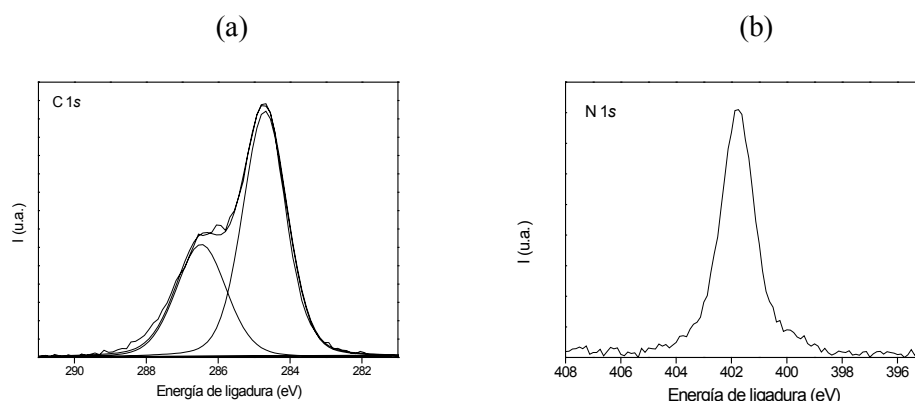


Figura 3.26. Espectros (a) C 1s y (b) N 1s de $[C_{10}MIM^+][BF_4^-]$.

Tabla 3.12. Parámetros del ajuste de la señal C 1s en el líquido iónico $[C_{10}MIM^+][BF_4^-]$.

	Pos.(eV)	Delta (eV)	Altura (cts.)	FWHM (eV)	%Gauss	Área (cts.)	%Área total
C 1s	286.7	1.8	12332	1.65	80	23822	34.31
	284.9	0.0	26864	1.45	80	45605	65.69

Ajustando el espectro de C 1s mostrado en la Figura 3.26.a a una composición de curvas gaussianas-lorentzianas, se obtiene una fotoemisión a 284,9 eV (C-H y C-C, 65.7% área) atribuible a la cadena alifática del catión, y otra contribución asociada a los enlaces C-N a 286.7 eV (34.3% área), también procedente del catión. En cuanto a las relaciones entre los distintos enlaces, el valor teórico es C-H/C-N= 9/5=1.8, y para el experimental, tras la deconvolución de la señal, se obtiene una relación C-H/C-N =1.92, que es ligeramente superior debido a la presencia del carbono adventicio.

En relación a los otros elementos relevantes, la Figura 3.26.b muestra la señal N 1s, que presenta un solo tipo de N a 402.0 eV, coincidiendo con el L.I. anterior, que se asigna a un nitrógeno cargado positivamente, atribuible a los nitrógenos equivalentes del anillo imidazólico.

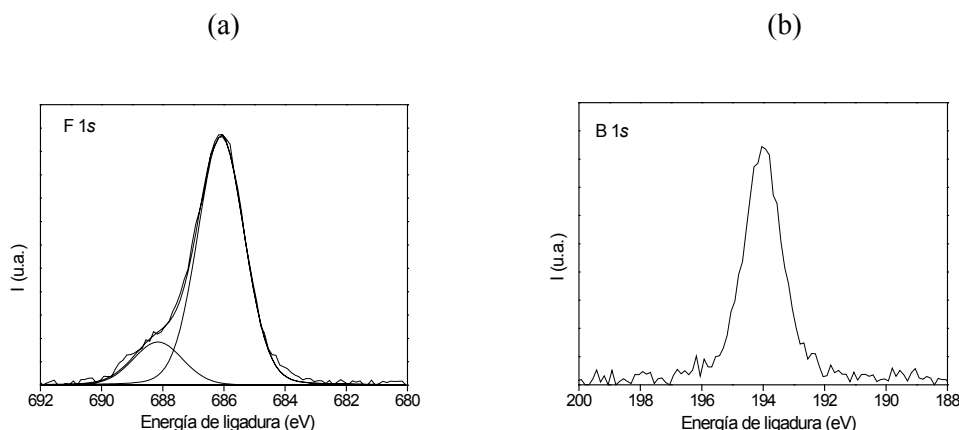


Figura 3.27. Espectros de (a) F 1s y (b) B 1s de $[C_{10}MIM^+][BF_4^-]$.

En el espectro de F 1s, que se ha representado en la Figura 3.27.a, se aprecia un hombro a mayor energía de ligadura, a 688.2 eV (15% del total de F) que se atribuye a la presencia de fluoruros, junto al pico principal, a 686.2 eV (85%), debido al BF_4^- . La energía de ligadura de la señal B 1s, procedente del anión, es de 194.3 eV, como puede verse en la Figura 3.27.b.

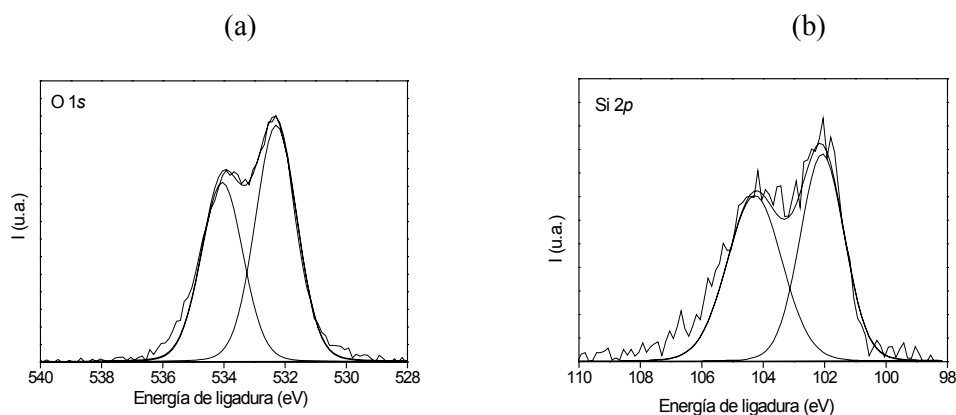


Figura 3.28. Espectros de (a) O 1s y (b) Si 2p de $[C_{10}MIM^+][BF_4^-]$

En la Figura 3.28 se muestran los espectros O 1s y Si 2p, donde los picos dobles pueden deberse a la presencia de dos fases de distinta conductividad, de tal manera que al ajuste con el carbono adventicio sólo afecta a una de ellas. Se observa claramente que el desplazamiento de los picos es casi el mismo en las señales O 1s y Si 2p. Por tanto, estos resultados parecen indicar que el líquido iónico $[C_{10}MIM^+][BF_4^-]$ presenta ligeras diferencias con respecto a los valores teóricos,

como son la presencia considerable de contaminación, principalmente, silicio y oxígeno debido probablemente a que este LI haya estado más tiempo en contacto con el frasco de vidrio que lo contiene.

3.3.2. Estudio de las membranas líquidas soportadas con los LIs [C₈MIM⁺][PF₆⁻] y [C₁₀MIM⁺][BF₄⁻]

Las membranas líquidas soportadas se prepararon colocando el soporte poroso de PVDF en un desecador bajo vacío durante una hora, posteriormente (todavía bajo vacío) el líquido iónico se depositó sobre la superficie de la membrana mediante una jeringa (100 μl de líquido iónico por cm² de área de membrana); después de la inmovilización, la superficie de la membrana se secó suavemente con un pañuelo de papel. Las MLSs fueron preparadas por el grupo del Prof. J. Crespo, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nova de Lisboa (Portugal). Estas muestras se identificaron como MLS [C₈MIM⁺][PF₆⁻]f, MLS [C₈MIM⁺][PF₆⁻]a, MLS [C₁₀MIM⁺][BF₄⁻]f y MLS [C₁₀MIM⁺][BF₄⁻]a, donde las letras “f” y “a” indican muestras frescas o envejecidas.

En la Figura 3.29 se representan los espectros generales obtenidos en cuatro muestras (la membrana líquida soportada con el líquido iónico [C₈MIM⁺][PF₆⁻] fresca y la misma envejecida, junto con el líquido iónico puro [C₈MIM⁺][PF₆⁻] y la membrana soporte PVDF). Todas las muestras presentan un espectro similar en el que resaltan los picos de sus elementos constituyentes. Las intensidades relativas de los picos de cada elemento varían de unas muestras a otras, lo que se va a traducir en diferencias en las concentraciones atómicas, según se puede ver en la Tabla 3.13, donde se presenta el porcentaje de concentración atómica de los diferentes elementos encontrados en la superficie de cada muestra, donde también se incluye el porcentaje de los otros elementos no característicos, oxígeno y silicio. En esta ocasión, el elevado porcentaje de silicio de la muestra fresca analizada puede proceder, además del frasco de vidrio, de la jeringa de vidrio utilizada para la obtención de la MLS, debido a su elevada viscosidad y al ataque al vidrio asociado al anión de PF₆⁻. Para facilitar la comparación, los valores correspondientes al soporte PVDF y líquido

iónico puro también se indican en la Tabla 3.13. Hay que indicar que, para todas las MLSs, los valores de la tabla de CA(%) se han obtenido del valor promedio de dos medidas correspondientes a ambas caras de la membrana.

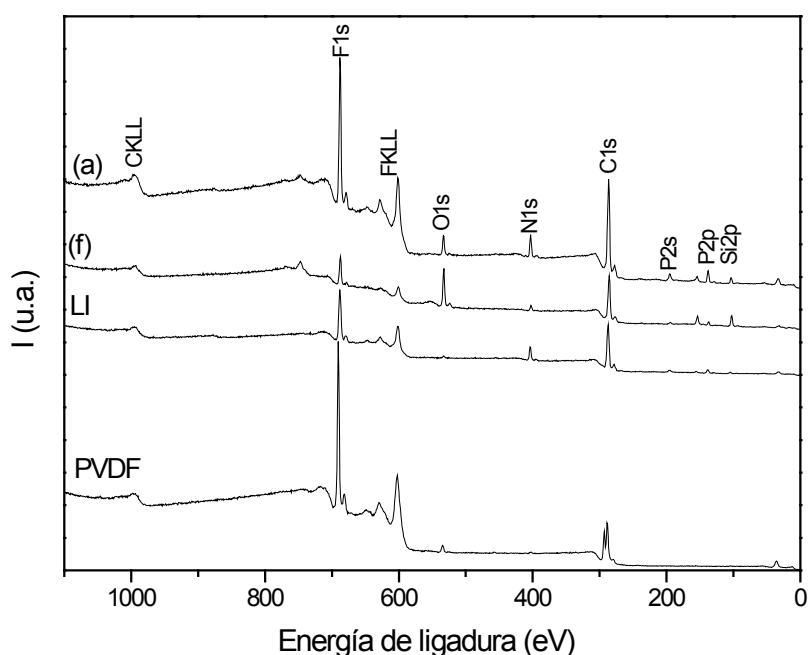


Figura 3.29. Espectros generales en las membranas PVDF, MLS fresca (f), MLS envejecida (a) y líquido iónico puro (LI).

Tabla 3.13. Concentraciones atómicas relativas y algunas relaciones atómicas.

Muestra	C(%)	F(%)	N(%)	P(%)	O(%)	Si(%)	F/P	F/N	C/N	C/F
PVDF	54.6	41.7	0.8	-	2.6	0.3	-	-	-	1.30
[C ₈ MIM ⁺][PF ₆ ⁻] LI	61.7	21.4	9.4	3.9	2.4	1.2	5.5	2.3	6.6	2.88
MLS [C ₈ MIM ⁺][PF ₆ ⁻] f	57.4	10.5	3.7	2.5	16.5	9.4	4.2	2.8	15.5	5.47
MLS [C ₈ MIM ⁺][PF ₆ ⁻] a	61.5	24.1	6.9	4.0	2.3	1.2	6.0	3.5	8.9	2.55

La comparación de los valores de relaciones experimentales (C/F) que se muestran en la Tabla 3.13 con los valores teóricos $(C/F)^{PVDF} = 1$ y $(C/F)^{[C_8MIM^+][PF_6^-]} = 2$, indica un exceso de carbono en todas las muestras. Los valores de los ratios experimentales F/P y F/N que se muestran en la Tabla 3.13, son similares a los valores teóricos $(F/P)^{[C_8MIM^+][PF_6^-]} = 6$ y $(F/N)^{[C_8MIM^+][PF_6^-]} = 3$, indicando que el

líquido iónico está presente en la superficie de la membrana. Hay que señalar que los cambios en la composición química de la superficie de la membrana fresca, al compararla con la envejecida, pueden deberse a la falta de homogeneidad de la propia MLS, al no tratarse del mismo trozo de muestra. Sin embargo, el aumento del F% en la envejecida puede ser significativo, pues podría indicar una pérdida del recubrimiento con el paso del tiempo.

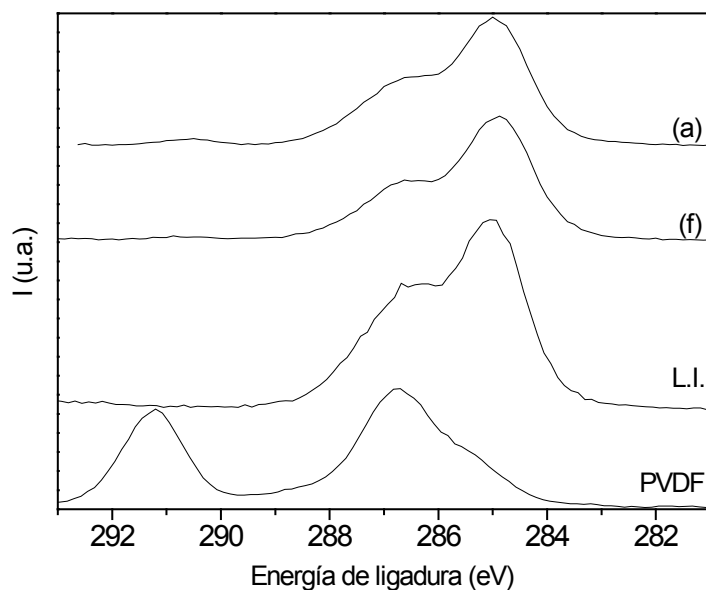


Figura 3.30. Espectros de C 1s de las membranas $[C_8MIM^+][PF_6^-]$ fresca (f) y envejecida (a), líquido iónico y la membrana soporte PVDF.

Sin embargo, en la Figura 3.30, donde se representan los espectros de la región C 1s de todas las muestras, se aprecia que las bandas de la MLS fresca y de la MLS envejecida son las mismas que las del LI, así como el hecho de que las líneas características del soporte apenas se distinguen, lo que indicaría que el LI recubre la superficie de ambas membranas.

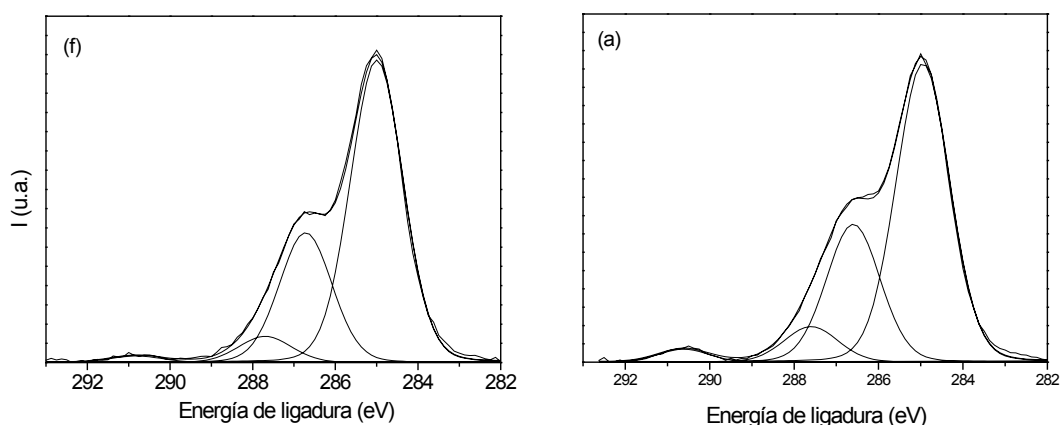


Figura 3.31. Espectros de la región C 1s de las MLS fresca (f) y envejecida (a) indicando el ajuste teórico mediante líneas.

Tabla 3.14. Parámetros del ajuste de la señal C 1s en las MLS fresca y envejecida.

	Pos.(eV)	Delta (eV)	Altura (cts.)	FWHM (eV)	%Gauss	Área (cts.)	%Área total
MLS (f)	290.8	5.82	571	1.5	90	954	1.42
	287.7	2.7	2276	1.5	90	3806	5.65
	286.7	1.72	11250	1.5	90	18817	27.91
	285.0	0.0	26211	1.5	90	43841	65.03
MLS (a)	290.6	5.67	1416	1.5	90	2210	2.5
	287.6	2.65	3889	1.5	90	6505	7.36
	286.6	1.65	15047	1.5	90	25168	28.47
	284.9	0.0	32587	1.5	90	54506	61.67

Un estudio más exhaustivo de los picos, como se puede ver en la Figura 3.31 y en los valores numéricos de la Tabla 3.14, muestra que la banda más intensa es la 285.0 eV (C-H y C-C), con un hombro a 286.7-286.8 eV (C-N), de forma que utilizando el área de estos picos para calcular la relación C-H/C-N se obtiene que para la membrana fresca la relación es 2.33 mientras que para la envejecida es 2.1. Las bandas a 287.5 eV se deben a la oxidación de la membrana (enlace C=O) y las bandas a 290.7-290.8 eV (CF₂) al soporte, siendo ambas contribuciones ligeramente mayores en la MLS envejecida que en la fresca.

En cuanto a la señal F 1s, como se puede ver en la Figura 3.32, presenta en ambas membranas, fresca (f) y envejecida (a), dos bandas: la procedente del soporte a 688.1-688.2 eV (enlace CF₂) y la procedente del LI a 686.8-687.0 eV (enlace PF₆) que suponen el 14.5% y el 85.5%, respectivamente, del área total del pico en la muestra fresca, y el 16.6 y 83.4%, respectivamente, en la envejecida. Estos valores son compatibles con una muy ligera pérdida del recubrimiento de la MLS con el paso del tiempo.

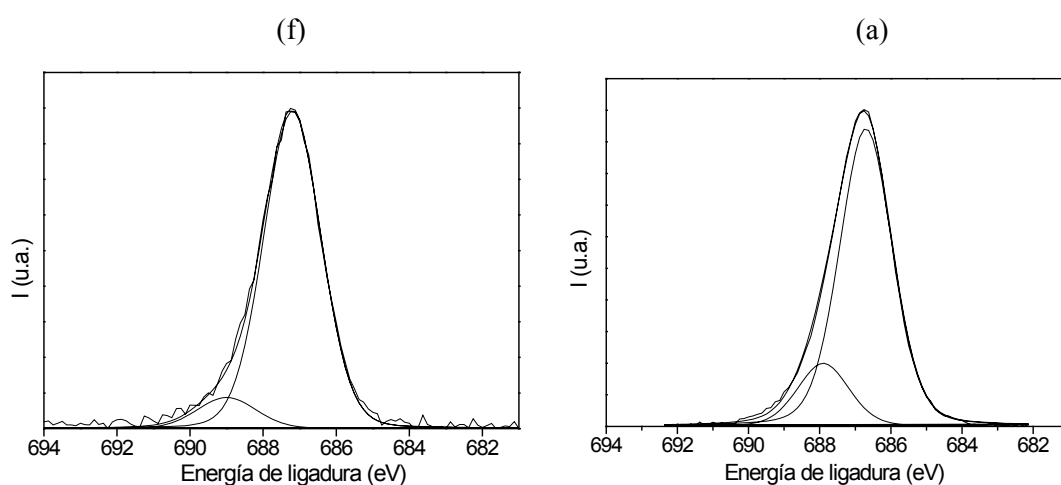


Figura 3.32. Espectros de la región F 1s de las MLS fresca (f) y envejecida (a) indicando el ajuste teórico mediante líneas.

Por otro lado, la energía de ligadura a la que aparecen las señales N 1s y P 2p (Figura 3.33), tanto en la MLS fresca como en la envejecida, están muy próximas a los valores esperados de 402.0 eV y 136.5 eV, respectivamente, indicando que se encuentran en un ambiente químico muy similar al del líquido iónico puro. Los átomos de silicio se encuentran en energías de ligadura entre 102.4-102.6 eV, atribuible a óxidos de silicio. Este elemento, como se ha comentado en diferentes ocasiones, debe proceder del vidrio del frasco y la jeringa.

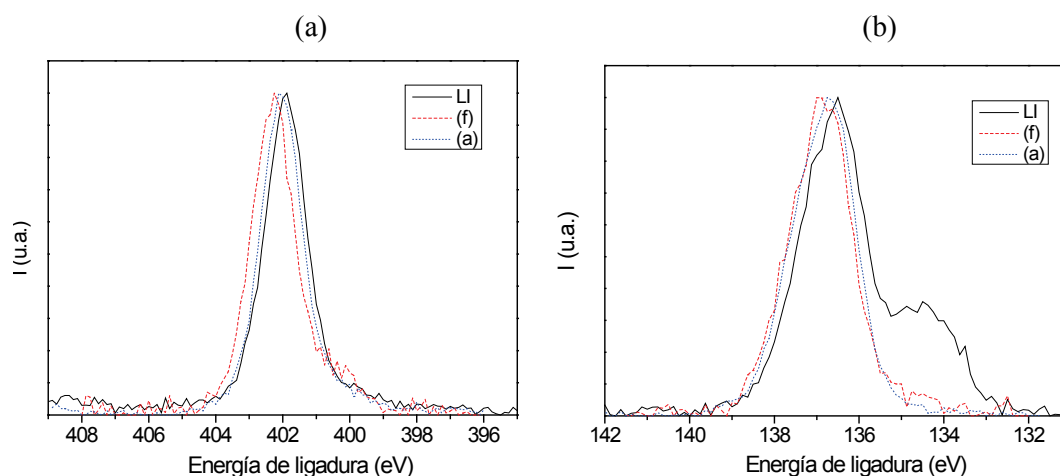


Figura 3.33. Montaje de las regiones N 1s y P 2p del LI puro, MLS fresca (f) y MLS envejecida (a).

Por tanto, estos resultados indican la presencia de líquido iónico en la superficie de la membrana fresca y envejecida, aunque hay evidencia de que con el paso del tiempo se pierde una ligera parte del recubrimiento de LI. Tal como se indicó en el inicio de este apartado, con objeto de estudiar tanto el efecto de la cadena alquílica del LI como del anión “asociado”, también se obtuvo y se ha analizado por XPS una MLS con el LI tetrafluoroborato 1-n-decil-3-metilimidazolio $[C_{10}MIM^+][BF_4^-]$, donde la cadena alquílica del catión es más larga y el anión difiere del anterior. Los espectros generales registrados de las muestras frescas y envejecidas de esta nueva membrana se representan en la Figura 3.34, encontrándose ligeras diferencias al compararlas.

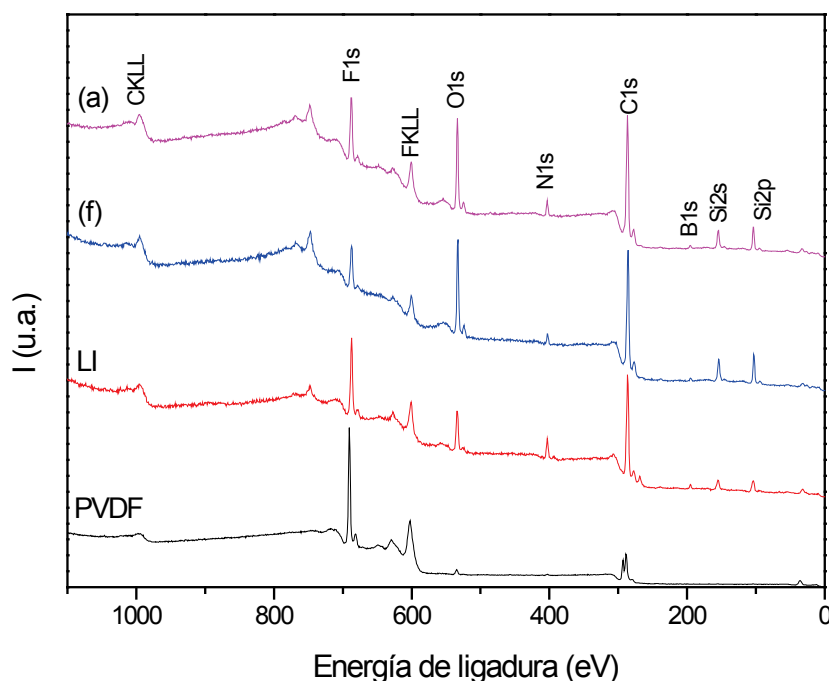


Figura 3.34. Espectros generales en las membranas PVDF, MLS fresca (f), MLS envejecida (a) y líquido iónico puro (LI).

Como se puede comprobar en la Figura 3.34, las composiciones químicas en las MLS(f) y en la MLS(a) son muy similares a la del líquido iónico puro, observándose también en este caso un incremento del óxido de silicio en la superficie de las MLSs con respecto al líquido puro. En la Tabla 3.15, obtenida a partir de los barridos estrechos de todos los elementos presentes en las superficies de las muestras, se observa que, en relación a las MLS fresca y envejecida, los % de los elementos constituyentes son muy similares aunque existe una ligera disminución de la concentración atómica de flúor, nitrógeno y boro en la MLS envejecida.

Tabla 3.15. Concentraciones atómicas relativas y algunas relaciones atómicas encontradas en la superficie de las muestras.

	C (%)	F(%)	N(%)	B(%)	O(%)	Si (%)	F/B	F/N	C/N	C/F
PVDF	54.6	41.7	0.8	-	2.6	0.3				1.3
[C ₁₀ MIM ⁺] [BF ₄ ⁻] LI	61.0	13.0	6.0	3.5	12.4	4.1	3.7	2.2	10.2	4.7
MLS [C ₁₀ MIM ⁺] [BF ₄ ⁻]f	60.3	12.8	6.1	3.8	10.9	6.1	3.4	2.1	9.9	4.7
MLS [C ₁₀ MIM ⁺] [BF ₄ ⁻]a	65.5	12.1	4.8	3.3	10.3	5.0	3.7	2.5	13.6	5.4

La comparación de los valores de las ratios experimentales (C/F) que se muestran en la Tabla 11 con los valores teóricos, $(C/F)^{PVDF} = 1$ y $(C/F)^{[C_{10}MIM^+][BF_4^-]} = 3.5$, indica un exceso de carbono en todas las muestras, debido fundamentalmente a la presencia de carbono de la contaminación adventicia, ya obtenido también en la muestra anterior. Al comparar los valores de las ratios F/B, F/N y C/N de las MLSs que se muestran en la Tabla 3.15 con los valores teóricos del LI, $(F/B)^{[C_{10}MIM^+][BF_4^-]} = 4$ y $(F/N)^{[C_{10}MIM^+][BF_4^-]} = 2$ y $(C/N)^{[C_{10}MIM^+][BF_4^-]} = 7$, se observa bastante similitud entre ellos, la diferencia para la relación C/N se atribuye, como en otras ocasiones, al carbono adventicio, lo que indica la presencia de LI en ambas MLSs. Los resultados de la MLSs envejecida presentan poca variación respecto a la fresca, como es el ligero aumento del % de C y de F. Estos valores parecen indicar que el LI permanece en la superficie/poros de la membrana con el transcurso de los años, aunque se detecta un ligero incremento del flúor en relación a otros elementos, que debe proceder del soporte.

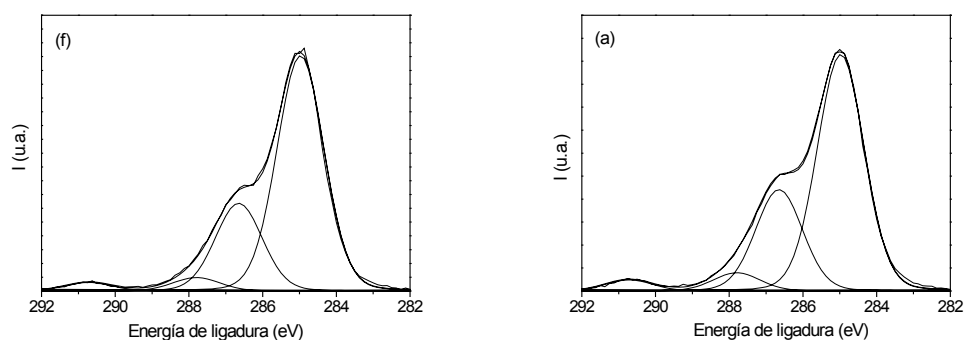


Figura 3.35. Espectros de la región C 1s de las MLS fresca (f) y envejecida (a) indicando el ajuste teórico mediante líneas.

Tabla 3.16. Parámetros del ajuste de la señal C 1s en las MLS fresca y envejecida.

	Pos.(eV)	Delta (eV)	Altura (cts.)	FWHM (eV)	%Gauss	Área (cts.)	%Área total
MLS (f)	290.7	5.74	1030	1.5	90	1722	2.47
	287.8	2.82	1625	1.5	90	2718	3.90
	286.6	1.67	10603	1.5	90	17735	25.42
	285.0	0.00	28451	1.5	90	47588	68.21
MLS (a)	290.7	5.74	2201	1.5	90	3681	3.03
	287.8	2.82	3612	1.5	90	6042	4.97
	286.6	1.67	20066	1.5	90	33563	27.61
	285.0	0.00	46801	1.5	90	78281	64.39

Analizando exhaustivamente la señal C 1s de cada MLS se observan mínimas diferencias en la forma de los picos. En la Figura 3.35 se representan las contribuciones incluidas en el ajuste así como la resultante de todas las bandas y en la Tabla 3.16 se indican los parámetros del ajuste. Los resultados indican un ligero incremento de los carbonos oxidados y, como puede apreciarse en la figura, un cierto incremento en la contribución del enlace CF₂ (290.7 eV) procedente del soporte de PVDF. Estos cambios parecen indicar una ligera oxidación de la MLS con los años.

La Figura 3.36 representa la señal F 1s de la MLS[C₁₀MIM⁺] [BF₄⁻], donde se observa que el recubrimiento de esta MLS es menor que en la MLS[C₈MIM⁺] [PF₆⁻], hecho que se pone de manifiesto en el ajuste de esta señal, a la vista del elevado porcentaje de flúor procedente del soporte, enlace CF₂ (688.1-688.2 eV), mientras que la contribución a menor energía de ligadura (686.8-687.0 eV) se atribuye al líquido iónico. Comparando la membrana envejecida con la fresca, las diferencias son inapreciables en la Figura 3.36, mientras que en la Tabla 3.17 se aprecia en la envejecida un incremento del 1% en la contribución del soporte.

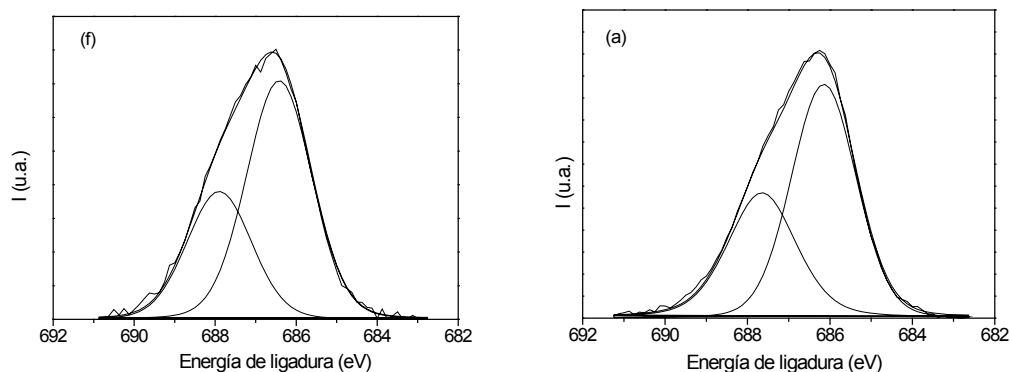


Figura 3.36. Espectros de la región F 1s de las MLS fresca (f) y envejecida (a) indicando el ajuste teórico mediante líneas.

Tabla 3.17. Parámetros del ajuste de la señal F 1s en las MLS fresca y envejecida.

	Pos.(eV)	Delta (eV)	Altura (cts.)	FWHM (eV)	%Gauss	Área (cts.)	%Área total
MLS (f)	687.9	1.48	6341	1.88	90	13292	34.65
	686.4	0.00	11831	1.90	90	25065	65.35
MLS (a)	687.6	1.50	13055	1.85	90	28154	35.64
	686.1	0.00	24648	1.85	90	50846	64.36

En cuanto a la señal de nitrógeno, en la Figura 3.37.a se compara la energía de ligadura en la MLS fresca, envejecida y líquido iónico puro, no apareciendo cambios significativos, lo que indica que no se producen cambios químicos. Lo mismo sucede con la señal del B 1s, como se puede ver en la Figura 3.37.b.

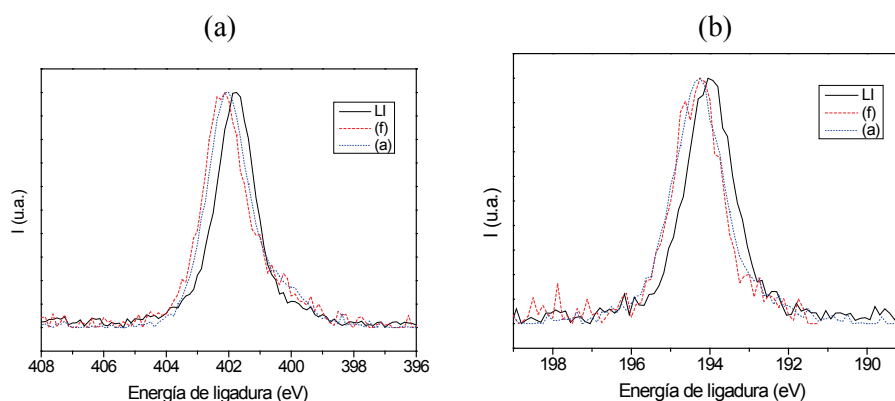


Figura 3.37. Montaje de las regiones (a) N 1s y (b) B 1s del LI puro, MLS fresca (f) y MLS envejecida (a).

Por tanto, estos resultados indican claramente que la superficie de las membranas MLSs, tanto frescas como envejecidas, está recubierta por el RTIL, presentando mínimos cambios químicos, como son la oxidación de un bajo porcentaje de átomos de carbono y ligera pérdida del recubrimiento en ambas muestras envejecidas.

La comparación de las membranas líquidas soportadas con $[\text{C}_8\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ y con $[\text{C}_{10}\text{MIM}^+][\text{BF}_4^-]$ muestra que el grado de recubrimiento del soporte de PVDF con el líquido iónico $[\text{C}_8\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ es mayor que con el líquido iónico $[\text{C}_{10}\text{MIM}^+][\text{BF}_4^-]$, lo que puede ser debido al mejor encaje de la cadena corta sobre la superficie de la membrana.

3.4. Estudio por XPS de las modificaciones químicas de una membrana Nafion con la incorporación de diferentes líquidos iónicos

En este apartado se realiza un estudio por XPS de los cambios químicos que tienen lugar en la superficie de una membrana de sulfonato politetrafluoroetileno (Nafion-112 en la forma protonada) como resultado de la incorporación de dos cationes de LI diferentes. En este caso, la modificación de la membrana se realizó por intercambio iónico, tras su inmersión en cuatro LIs diferentes [3.4.1]. Se seleccionaron LIs basados en el catión imidazolio (1-octil-3-metilimidazolio y 1-butil-3-metilimidazolio) con distintas características físico-químicas y tres aniones diferentes (Cl^- , PF_6^- y BF_4^-), para analizar su posible efecto en la modificación.

Con el fin de obtener información elemental sobre las interacciones en las membranas modificadas Nafion/LI para una profundidad de ~ 10 nm, y diferenciar la posible contaminación superficial de la respuesta correspondiente al propio material, también se han realizado medidas de XPS con variación del ángulo de análisis (ARXPS), entre 15° y 75° . Por otra parte, también se han estudiado los cambios en las membranas asociados al efecto de la temperatura, mediante el análisis de muestras después de su tratamiento térmico a 120°C .

Materiales

La membrana usada en este estudio fue la Nafion 112 en forma protonada (membrana Nafion-112/H⁺) de Dupont (USA), con un peso equivalente de 1100 g mol⁻¹ y un espesor de ~51 μm, (datos suministrados por el fabricante). Los dos cationes de LIs seleccionados basados en imidazolio, son el 1-*n*-octil-3-metilimidazolio (OMIM⁺) y el 1-*n*-butil-3-metilimidazolio (BMIM⁺), que difieren en la longitud de la cadena alquílica y, en consecuencia, en su volumen molar. Para ver el posible efecto del anión y otros parámetros característicos como el carácter hidrófilo/hidrófobo o la viscosidad, se consideraron tres aniones diferentes (Cl⁻, BF₄⁻ y PF₆⁻). En la Tabla 3.18 se indican la fórmula y estructura molar así como el volumen molar de los dos cationes de los LIs, que fueron suministrados por Solchemar (Portugal). Los LIs también presentan diferente contenido de agua, y viscosidad, indicándose sus valores en la Tabla 3.19.

Tabla 3.18. Cationes de los líquidos iónicos estudiados.

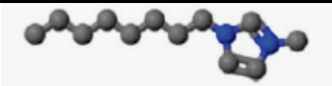
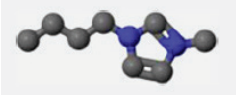
Catión de líquido iónico	Fórmula empírica	Estructura molecular	Volumen molar (cm ³ mol ⁻¹)
1-Octil-3-metilimidazolio (OMIM ⁺)	C ₁₂ H ₂₃ N ₂ ⁺		266
1-Butil-3-metilimidazolio (BMIM ⁺)	C ₈ H ₁₅ N ₂ ⁺		182

Tabla 3.19. Contenido de agua, viscosidad a 25°C de los LIs y grado de incorporación en la membrana en 24 h.

LI	Contenido agua (ppm)	Viscosidad (mPa s)	Grado de incorporación en la membrana (%)
OMIM ⁺ Cl ⁻	5616.5	965	13.0
OMIM ⁺ PF ₆ ⁻	124.0	522	3.4
BMIM ⁺ BF ₄ ⁻	336.5	76	58.0
BMIM ⁺ PF ₆ ⁻	133.6	29	11.0

La modificación de la membrana Nafion-112/H⁺ se realizó por inmersión en el LI correspondiente, mediante un proceso de intercambio H⁺/catión, midiéndose el pH y la conductividad del líquido iónico en distintos tiempos, encontrándose una descripción detallada del procedimiento en [3.4.1]. La modificación de la membrana Nafion-112 fue realizada por el grupo del Prof. J. Crespo, de la Universidad Nova de Lisboa (Portugal). Estas muestras se nombrarán como Nafion-112, Nafion/OMIM⁺Cl⁻, Nafion/OMIM⁺PF₆⁻, Nafion/BMIM⁺PF₆⁻ y Nafion/BMIM⁺BF₄⁻. Por otro lado, para determinar el efecto de la temperatura en esas membranas, las muestras se calentaron en un horno a 120°C durante 24 h, y se nombrarán como Nafion-112(120) y Nafion/LI(120), donde LI representa el correspondiente líquido iónico.

En la Figura 3.38 se muestra el grado de incorporación de los cationes de los diferentes LI en la membrana Nafion-112 en función del tiempo de contacto membrana/LI. Se observan dos comportamientos diferentes: (i) las sales miscibles, es decir, los líquidos iónicos con aniones Cl⁻ y BF₄⁻, presentan una incorporación alta (más del 50%); (ii) las sales inmiscibles, donde el anión es PF₆⁻, apenas se incorporan a la membrana Nafion-112, aunque se obtuvo un grado de incorporación algo mayor para el catión con la cadena alquílica más corta (BMIM⁺). Estos resultados indican que los LIs hidrófilos (BMIM⁺BF₄⁻ y OMIM⁺Cl⁻) interactúan fuertemente con la parte hidrófila de la membrana Nafion, que son los grupos sulfónicos, y esto da lugar a un mayor grado de incorporación. Sin embargo, la incorporación de BMIM⁺BF₄⁻ se produce más rápidamente que la de OMIM⁺Cl⁻ (50% en aproximadamente 10 h). Estos resultados indican que tanto la longitud de la cadena alquílica como la cola hidrófoba del catión afectan a la cinética de la incorporación. Un comportamiento similar se observó también en el caso del par OMIM⁺PF₆⁻ y BMIM⁺PF₆⁻. Por lo tanto, el grado de incorporación de los líquidos iónicos en el equilibrio parece estar gobernado por su carácter hidrófilo y la cinética de la incorporación por la longitud de la cadena alquílica.

El tiempo de inmersión en el LI correspondiente de las muestras analizadas por XPS fue de 24 h, particularizándose en la Figura 3.38 mediante una línea roja e

indicando en la Tabla 3.19 el correspondiente valor del grado de incorporación del catión en cada membrana.

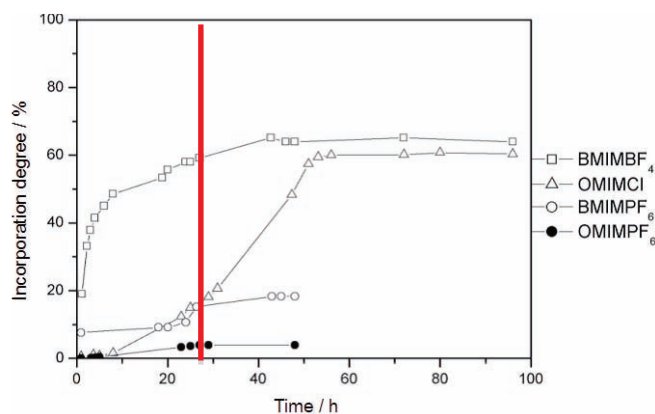


Figura 3.38. Grado de incorporación (%) de los LIs en la membrana Nafion-112 como una función del tiempo de contacto [3.4.1]. La línea roja señala el grado de incorporación a las 24h, que se indica en la Tabla 3.19.

El estudio se ha comenzado con un ángulo de análisis 45° y se ha continuado con un análisis en profundidad mediante la espectroscopía ARXPS, eligiendo las mismas señales fotoelectrónicas para el estudio. Se realizaron espectros XPS en las membranas a 15° , 30° , 45° , 60° y 75° de ángulo de despegue variando la orientación de las muestras con respecto al analizador. Con estas condiciones se consigue información desde 2.5 nm para el ángulo más rasante de 15° hasta 9.3 nm a 75° aproximadamente [3.4.2].

3.4.1. Estudio de la membrana Nafion-112

El análisis ARXPS de la membrana Nafion-112 se llevó por ambas caras de una muestra sin ningún tratamiento previo. Para comenzar con el estudio de la membrana Nafion-112 se realizó un análisis general de la superficie para identificar los elementos presentes. En la Figura 3.39 se muestran los espectros obtenidos.

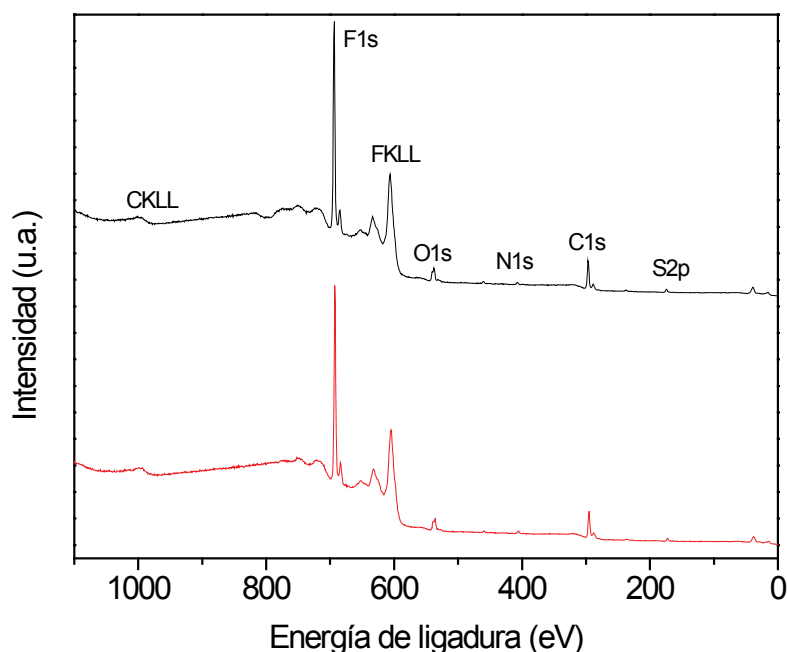


Figura 3.39. Espectro general en las dos caras de la Nafion-112 con ángulo de despegue 45°.

Las señales en ambas caras resultaron ser prácticamente idénticas, lo que concuerda con el carácter simétrico de la membrana y, presenta un espectro en consonancia con estudios previos por XPS [3.4.3]. Se aprecian con claridad las señales de los elementos constituyentes de la membrana como son flúor, carbono (esqueleto de PTFE), oxígeno y azufre (grupo sulfónico). Además hay señales procedentes del nitrógeno, que no es un elemento característico de la Nafion, que puede deberse a una contaminación procedente del amoníaco que existe en el ambiente, siendo impurezas debidas a que la membrana es protónica (enlaces $C-N^+$), o bien, impurezas procedentes de la fabricación de la membrana. Se continuó con un análisis de alta resolución registrando las líneas principales de los elementos detectados, C 1s, O 1s, F 1s, S 2p y N 1s, para analizar más exhaustivamente los picos. Las concentraciones atómicas de los elementos presentes en la superficie se muestran en la Tabla 3.20 junto con los valores teóricos.

Tabla 3.20. Concentración atómica (%) de los diferentes elementos en la superficie de la Nafion (valores experimentales y teóricos).

	C%	O%	F%	S%	N%
Nafion teórica	30.8	7.7	60.0	1.5	-
Nafion experimental cara A	38.9	6.5	53.5	0.9	0.2
Nafion experimental cara B	36.4	6.4	55.9	1.0	0.3

Comparando los porcentajes experimentales con los valores teóricos de concentración atómica (%) de la Nafion considerando su estructura química (Figura 1.14, con $n = 6.5$, $x = 1$ y $m = 1$) se observa que se ajustan bien con los datos esperados, y las diferencias encontradas como mayor porcentaje de carbono y la presencia “residual” de nitrógeno en la muestra analizada, se atribuyen a la contaminación, lo que reduce como consecuencia los porcentajes del resto de elementos (9% en el F, 16% en el O y 36% en el S).

Debido a que la muestra es aislante se carga durante el análisis. Este hecho se pone de manifiesto en el desplazamiento a mayores energías de las líneas de los elementos. Como se indicó en el Capítulo I, el método usado para corregir el efecto de carga es medir la posición del C 1s procedente del carbono adventicio y desplazarlo a su valor esperado 285.0 eV [3.4.4]. En este caso la calibración se realizó con el C 1s procedente de los grupos CF₂ y CF-O, que se desplazó a su valor esperado de 292.0 eV, siendo necesario un desplazamiento de 3 eV en la muestra analizada. La Figura 3.40 presenta el espectro del C 1s en cada cara de la membrana Nafion-112, no observándose prácticamente diferencias entre ambas caras. Además de los grupos -CF₂- y CF-O- mencionados anteriormente (291.8-292.0 eV), que son los que presentan mayor intensidad, también aparece un pequeño hombro a 294.0 eV, que se atribuye al grupo -CF₃ (enlaces C-H a 284.8-285.0 eV), todos ellos de la propia membrana, así como otros enlaces C=O y C=N, a 287.0 eV, O=C-O a 289.5 eV debidos a impurezas.

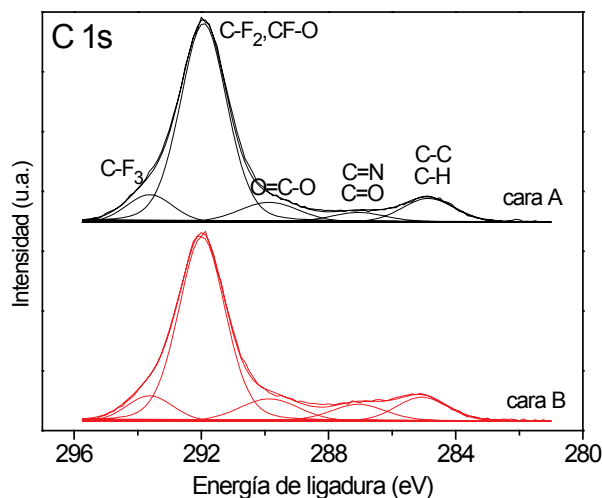


Figura 3.40. Espectro C 1s de las dos caras de la Nafion-112 con ángulo de despegue 45°.

Otros elementos constituyentes del Nafion son: F 1s en 689.1 eV coincidiendo con el valor esperado para los enlaces -CF₂- y -CF-O-; S 2p_{3/2}, que en lugar de a 168.3 eV, como corresponde al grupo sulfónico [3.4.4], aparece a mayor energía de ligadura, en 170.1 eV por estar protonada (Figura 3.41). Al protonar, se elimina la carga negativa y esto afecta de manera diferente según el elemento químico y también según el porcentaje de éste. En el caso del N 1s, en la Figura 3.42.a se observa una contribución principal a 401.7 eV, atribuible a enlaces C-N⁺ [3.4.4] como ya se ha indicado anteriormente.

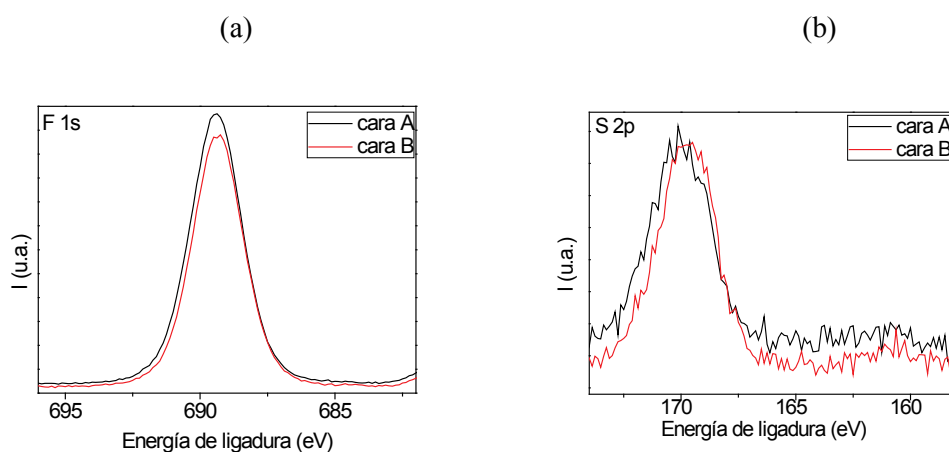


Figura 3.41. Espectros de las regiones (a) F 1s y (b) S 2p registrados a 45° en ambas caras de la membrana Nafion.

El espectro del O 1s (Figura 3.42.b) presenta al menos dos contribuciones, a 533.0 y 535.2 eV, que se asignan al oxígeno de los grupos sulfónicos y grupos éter, respectivamente [3.4.4]. Los oxígenos del grupo sulfónico, en lugar de su valor 532.0 eV, aparecen a mayor energía, igual que ocurre a la señal S 2p, pues el carácter protonado de la membrana Nafion varía el entorno químico y afecta a estas señales. Tres átomos de oxígeno están ligados al azufre en cada grupo sulfónico, y dos átomos de oxígeno en la cadena polimérica están en la configuración éter. La contribución a mayor energía de ligadura es ligeramente más alta de lo esperado debido a que el oxígeno procedente del agua aparece en este valor de energía de ligadura [3.4.4].

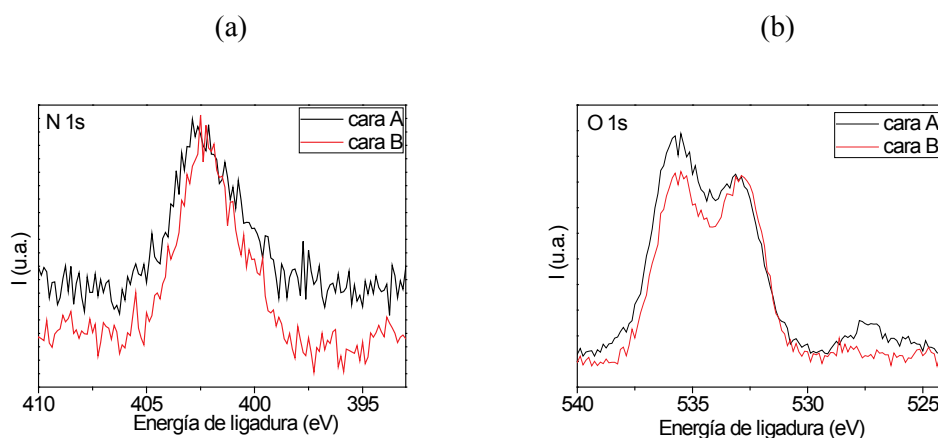


Figura 3.42. Espectros de las regiones (a) N 1s y (b) O 1s registrados a 45° en ambas caras de la Nafion.

Tal como se ha indicado, también se realizaron espectros XPS en la membrana Nafion, para cada una de las caras, a 15°, 30°, 45°, 60° y 75° de ángulo de despegue. En la Figura 3.43 se representa la variación de la concentración de los elementos detectados en la superficie de la membrana con el ángulo de análisis. Como se puede observar, la membrana es homogénea en el espesor estudiado, exceptuando algunas diferencias en la zona más superficial (15°) de la cara B, como es un ligero aumento del porcentaje de carbono atribuible a una contaminación adventicia. Por otro lado, se observa que en el ángulo de análisis a 45° hay una ligera disminución en el porcentaje de carbono, y como consecuencia, aumentan ligeramente los porcentajes de los otros elementos estudiados. Este hecho puede atribuirse a la optimización del

espectrómetro para este ángulo de análisis, y como consecuencia de ello, se obtiene un mayor número de cuentas por segundo a 45° , repercutiendo en la calidad de los espectros, que es ligeramente mayor a este ángulo para una misma duración del análisis.

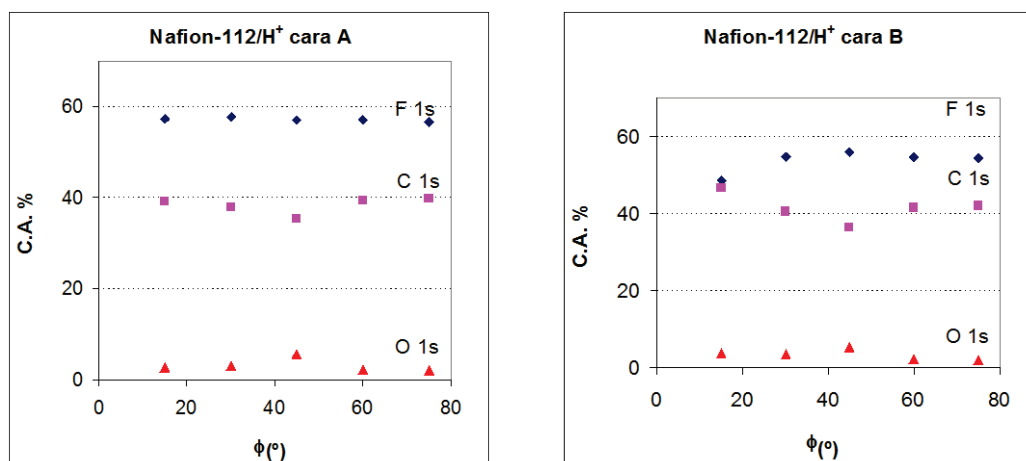


Figura 3.43. Variación de la concentración de F, C y O (constituyentes Nafion) con la profundidad.

Hay que destacar que la membrana no presentó una variación apreciable de la forma de los diferentes picos fotoelectrónicos con la profundidad, de modo que el ajuste de las diferentes señales reproduce los resultados que se han indicado a 45° , a excepción del C 1s y del O 1s. La señal C 1s presenta un ligero aumento en las contribuciones a 287.0 y 289.5 eV al aumentar la profundidad (Figura 3.44); a medida que aumenta el ángulo se hacen más visibles las contribuciones que aparecen a menor energía de ligadura y que se corresponden a grupos menos hidrofóbicos. Esto se debe a que en la superficie de la membrana protonada se orientan los grupos más hidrofóbicos y hacia el interior los más hidrofílicos.

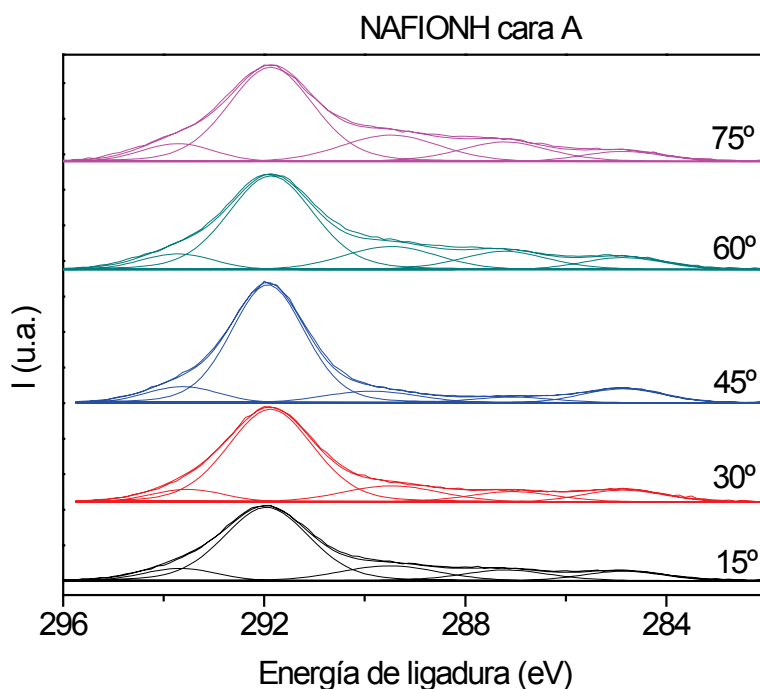


Figura 3.44. Señal fotoelectrónica C 1s de la Nafion-112 a diferentes ángulos de análisis.

En el estudio ARXPS de la señal de O 1s (Figura 3.45) al comparar el pico correspondiente al oxígeno de los grupos sulfónicos (533.0 eV) se observa un aumento de la intensidad relativa para el ángulo de despegue a 45°, lo que pone de manifiesto que, al tratarse de un factor de sensibilidad bajo y un elemento de % pequeño, se pierden cuentas de electrones al trabajar con ángulos distintos al de 45°. Por otro lado, también se aprecia en todas las muestras un pequeño hombro a menor energía de ligadura, a 528.0 eV aproximadamente, que puede atribuirse a algún oxígeno de otra especie que se encuentra en la zona más superficial de la membrana, puesto que conforme aumenta el ángulo de análisis disminuye su intensidad (exceptuando 45°). El bajo valor de energía de ligadura puede deberse a que esta especie tenga una carga distinta, y el ajuste energético con el pico C 1s a 292.0 eV de la membrana Nafion no es válido para esa especie segregada, que puede ser debida a contaminación de la membrana (que ha estado expuesta al ambiente) o bien a la fabricación, detectable al tratarse de un estudio superficial tan sensible. Lo más relevante que se observa es que, si se excluye el espectro a 45°, la intensidad relativa de la señal del O 1s aumenta claramente con el aumento del ángulo, para ser luego

constante. Esto está relacionado con lo indicado anteriormente en el análisis ARXPS de la señal del C 1s, de que a medida que aumenta el ángulo se hacen más notorios los grupos hidrofílicos, que son los que contienen oxígeno, lo que confirma la reorientación hacia el interior del material de los grupos hidrofílicos.

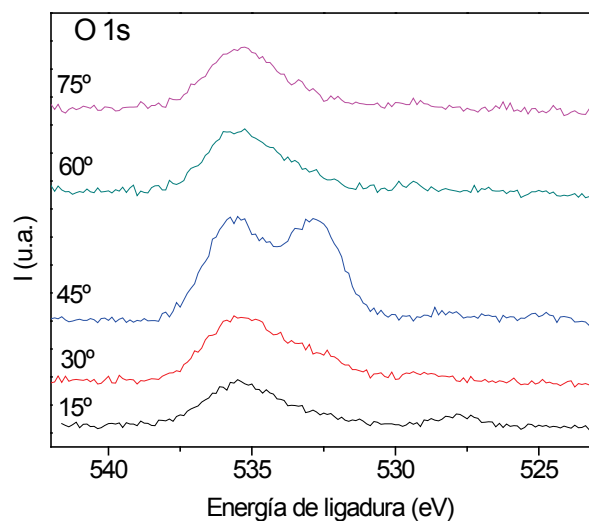


Figura 3.45. Espectro del O 1s en profundidad en la membrana Nafion-112 .

3.4.2. Estudio de la membrana Nafion/BMIM⁺BF₄⁻

La Figura 3.46 muestra el barrido general a 45°, de la membrana Nafion con un grado de incorporación de 58% a 24 h. Por motivos de comparación, en la Figura 3.46 también se muestra el espectro general de la membrana original Nafion-112.

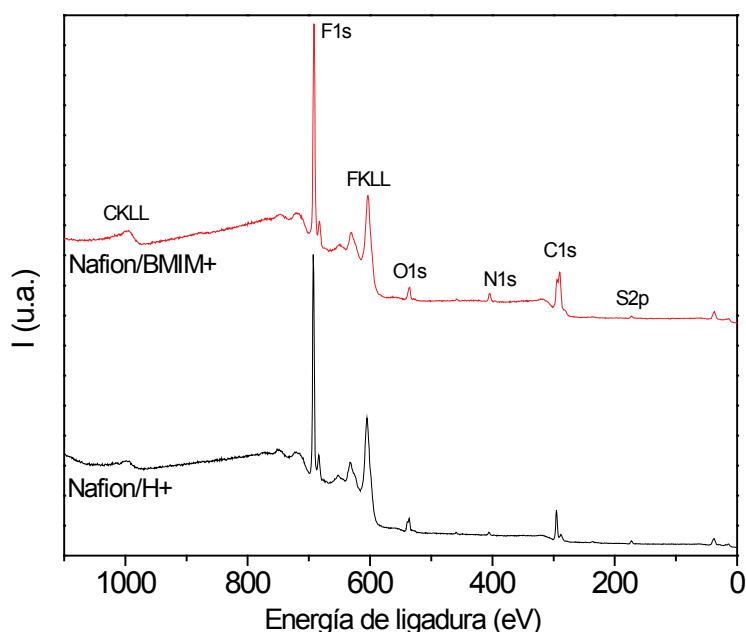


Figura 3.46. Espectros generales a 45° de dos muestras: Nafion-112 y Nafion/BMIM⁺ BF₄⁻.

Como puede verse en la membrana modificada se detectan, junto con las señales de los elementos constituyentes del Nafion, un pico nuevo en la señal C 1s y un pico de N 1s, estos últimos provenientes del catión BMIM⁺. También parece que se detectan restos del anión, puesto que hay una señal débil de B 1s, lo cual es indicativo de que se ha incorporado pero en un porcentaje próximo al límite detectable por el equipo, aunque no se distingue señal F 1s, también proveniente del anión. Por otro lado, también se aprecia una señal muy débil de Si 2p de impurezas del material. A continuación se registraron barridos estrechos de los elementos más relevantes observados en el espectro general, a partir de los cuales se generó la Tabla 3.21, en la que se indican las concentraciones atómicas relativas de los elementos característicos de la membrana Nafion/BMIM⁺ BF₄⁻.

Tabla 3.21. Concentraciones atómicas (%) de la Nafion modificada con BMIM⁺ BF₄⁻

	C%	O%	F%	S%	N%
Nafion/BMIM ⁺ BF ₄ ⁻	47.3	4.8	43.0	0.9	3.6

Al comparar los valores indicados en la Tabla 3.21 con los de la Tabla 3.20 (correspondiente a la membrana Nafion-112) se puede observar la presencia del catión BMIM⁺, al disminuir el F% procedente de la membrana Nafion y aumentar el C% y el N%, procedentes del catión. En la Figura 3.47 se comparan las fotoemisiones del nivel interno C 1s de la membrana original con la membrana modificada. Se observan claras diferencias atribuibles al catión del LI por las siguientes razones: una fotoemisión a 286.6 eV, consecuencia de los enlaces C=N y la fotoemisión más intensa a 285.0 eV de los enlaces C-H del catión. Se observa además una menor intensidad relativa de la señal a 292.0 eV (CF₂ y CF-O), procedente de la estructura de la Nafion, y una fotoemisión ligeramente más intensa a 289.5 eV (enlaces O=C-O) de impurezas.

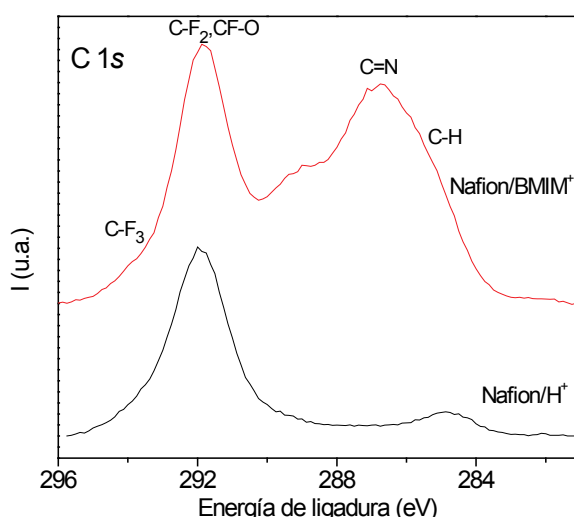


Figura 3.47. Espectro C 1s de la Nafion-112 y la Nafion/BMIM⁺BF₄⁻ registrados a 45°.

En los espectros de F 1s, O 1s y S 2p de la muestra Nafion/BMIM⁺ BF₄⁻ (Figura 3.48.a, b y c) se observan ligeros desplazamientos a menores energías de ligadura al compararlos con la membrana Nafion-112. Este hecho puede indicar que la interacción con el catión es más fuerte que con el protón ya que el grupo sulfónico es fuertemente ácido.

La señal del nivel interno N 1s aparece con mayor intensidad y situada a 402.0 eV (Figura 3.48.d), energía de ligadura de la amina ternaria [3.4.4].

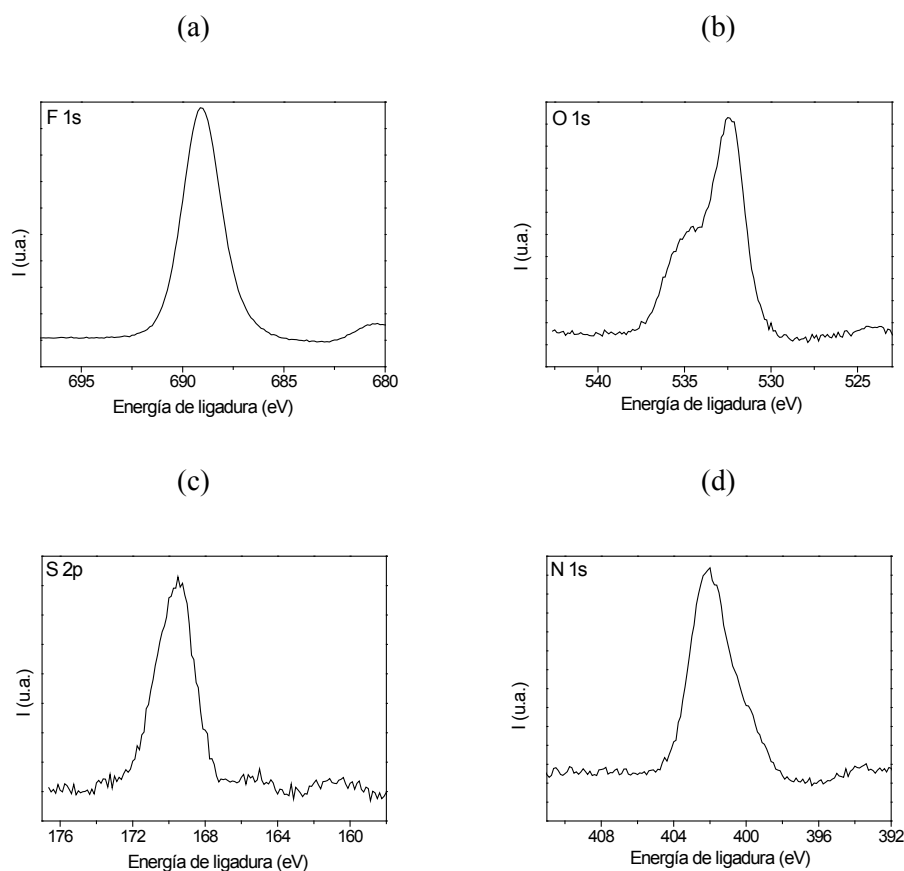


Figura 3.48. Espectros de F 1s, O 1s, S 2p y N 1s en la Nafion/BMIM⁺BF₄⁻ a 45°.

La incorporación de BMIM⁺ desde el líquido iónico BMIM⁺BF₄⁻ también se investigó por ARXPS. Tanto en esta muestra, como en las demás membranas modificadas, se usan los mismos ángulos de despegue que para la membrana Nafion original con objeto de poder comparar. De la misma manera que para la membrana original, para esta membrana y el resto de membranas modificadas y se estima un intervalo entre 2.5 nm y 9.3 nm para la capa en estudio.

El ARXPS del nivel interno C 1s se muestra en la Figura 3.49. Este montaje cambia sustancialmente con respecto a la membrana Nafion original. Como se señaló anteriormente, la incorporación de BMIM⁺BF₄⁻ en la membrana Nafion provoca un aumento en la intensidad relativa de la contribución a 286.6 eV (C=N) en todo el espesor analizado, llegando a ser mayor que la de la señal a 285.0 eV conforme aumenta la profundidad. Este hecho puede deberse a varios motivos: el primero es

que en la zona más externa exista carbono adventicio que va disminuyendo con el ángulo de análisis; el segundo es la orientación del catión, esto es, que se encuentre orientado con la cadena alifática hacia el exterior, con lo cual se verá más C=N en profundidad, lo cual es coherente con el aumento del porcentaje de nitrógeno con la profundidad. Otro posible motivo sería la presencia de grupos C=O en el espesor estudiado de la Nafion.

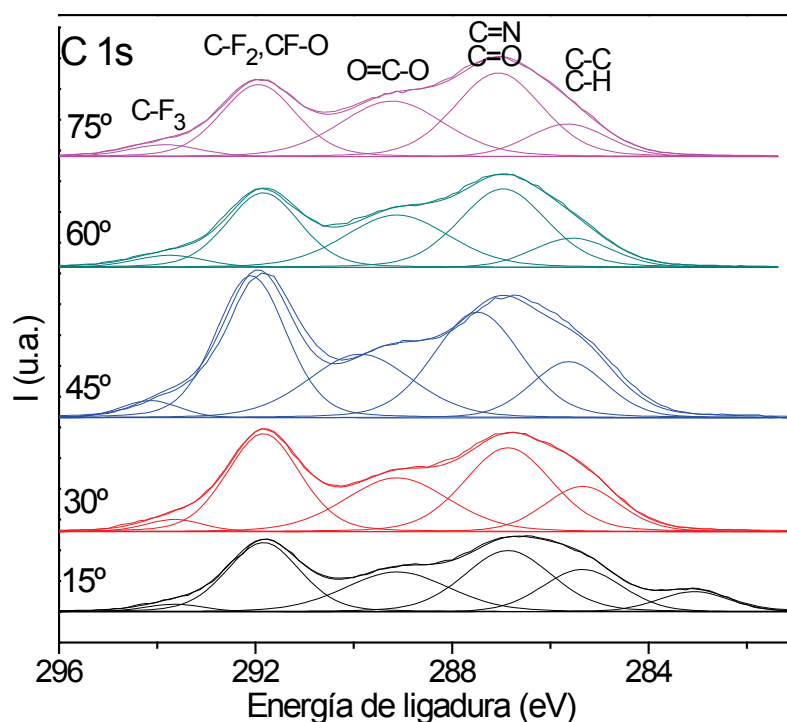


Figura 3.49. Espectros de C 1s de la membrana modificada Nafion/BMIM⁺BF₄⁻ obtenidos en profundidad.

La señal a 283.0 eV que aparece al ángulo de análisis de 15°, es un artefacto que se atribuye al portamuestras debido a la dificultad de enfocar a este ángulo por las características del equipo.

Del estudio ARXPS llevado a cabo en esta membrana modificada se obtuvo el perfil de composición, representado en la Figura 3.50, con el fin de establecer la homogeneidad en el espesor bajo estudio. En la zona más superficial (15°) aparece un defecto de flúor y un exceso de carbono; el porcentaje de carbono es mayor que en la membrana Nafion. Se observa que el F% (en torno a 40%) es menor que en la

Nafion original (60%) en consonancia con la incorporación en la Nafion del catión BMIM⁺. En profundidad se mantiene más o menos constante el F%.

El O% es ligeramente superior en el análisis a 15°. Estos resultados más superficiales indican la presencia de carbono alifático producido por la contaminación atmosférica y de grupos ricos en oxígeno en la superficie de esta membrana. El porcentaje de átomos de azufre se mantiene constante en todo el espesor, y es similar al de la membrana Nafion-112. Es en el nitrógeno donde las diferencias son más marcadas, ya que el % es ligeramente mayor el interior de la membrana, alcanzado aproximadamente el doble en la zona más profunda de estudio con respecto a la superficie, este hecho se debe a que la zona más externa está cubierto por el carbono adventicio.

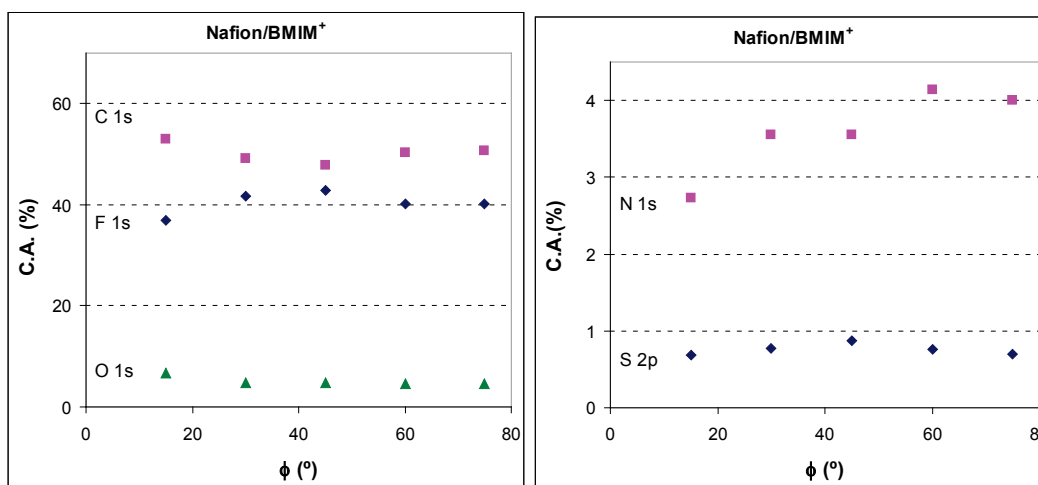


Figura 3.50. Variación de la concentración de F, C, O, S y N con la profundidad en la membrana modificada Nafion/BMIM⁺BF₄⁻.

En cuanto a la forma de los demás picos a los diferentes ángulos no varía sustancialmente, encontrándose las pequeñas diferencias ya comentadas en los valores de energía de ligadura. Por tanto, el análisis de la membrana Nafion modificada con el LI BMIM⁺BF₄⁻ muestra que el catión del líquido iónico se ha incorporado dentro de la membrana siendo su grado de incorporación (Figura 3.38) el mayor de los cuatro LIs estudiados.

3.4.3. Estudio de la membrana Nafion/OMIM⁺Cl⁻

En esta ocasión se llevó a cabo el estudio de la incorporación de un LI con un catión diferente, el OMIM⁺, una molécula sonda con estructura similar al BMIM⁺ pero con la cadena alquílica más larga. Para caracterizar la química de la superficie de la membrana modificada Nafion/OMIM⁺ se procedió como en la anterior, comparando los espectros generales (Figura 3.51) de la membrana modificada con la original observándose, entre otros elementos, nitrógeno y cloro atribuibles al líquido iónico, al igual que parte del carbono.

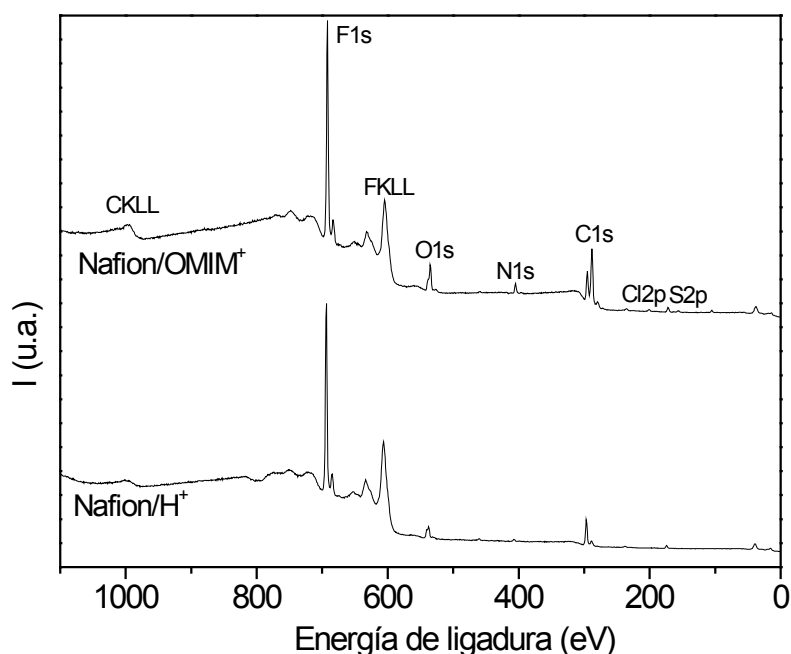


Figura 3.51. Espectros generales a 45° de las muestras Nafion-112 y Nafion modificada con el LI OMIM⁺Cl⁻.

Se continuó con los barridos estrechos y, a partir de ellos, se calcularon las concentraciones relativas que se indican en la Tabla 3.22, donde figuran los elementos esperados provenientes tanto del Nafion, como del LI y, además el Si que se va a considerar como impureza.

Tabla 3.22. Concentraciones atómicas (%) relativas de la membrana Nafion modificada con el LI OMIM⁺Cl⁻.

	C%	O%	F%	S%	N%	Cl%	Si%
Nafion/OMIM ⁺ Cl ⁻	54.7	7.8	31.9	1.1	3.4	0.3	0.9

Comparando los porcentajes de la Tabla 3.22 (Nafion/OMIM⁺Cl⁻) con los de la Tabla 3.20 (Nafion-112) se aprecian bastantes diferencias como son, una disminución en el F%, correspondiente al esqueleto de PTFE del Nafion, un aumento en el C% y N%, consecuencia de la incorporación del OMIM⁺ en la membrana, y un bajo porcentaje de Cl que indica la presencia de restos del anión. Los ligeros aumentos de los O% y S% podrían ser debidos a la interacción del catión del LI con la parte hidrófila de la membrana, es decir, el grupo sulfónico.

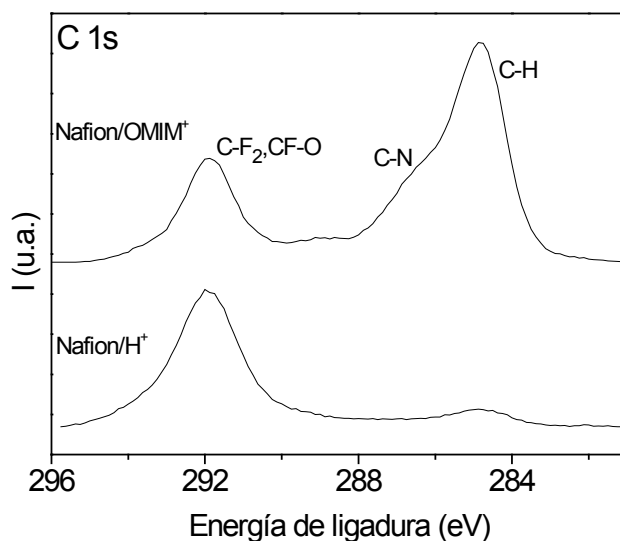


Figura 3.52. Espectro C 1s de la Nafion-112 y la Nafion modificada registrados a 45°.

Como puede verse en la Figura 3.52, el espectro de la membrana modificada presenta una menor intensidad relativa en la fotoemisión a 291.8 eV (esqueleto PTFE), y las señales a 285.0 eV (cadena alifática) y a 286.4 eV (enlaces C=N) del catión, evidencia de la incorporación del catión en la superficie de la membrana Nafion. Al compararlo con el correspondiente espectro de la membrana modificada con el LI de cadena alifática más corta, BMIM⁺ (Figura 3.47), se observan diferencias interesantes. Las intensidades de los picos atribuidos a los enlaces C-H y

C=N están invertidas con respecto al BMIM⁺, con el catión OMIM⁺ aparece una mayor intensidad relativa a 285.0 eV y una menor intensidad relativa a 286.6 eV en consonancia con la mayor relación C-H/C-N en este catión (7/5).

En relación a los otros elementos relevantes, la Figura 3.53 presenta los espectros de F 1s, O 1s, S 2p y N 1s. En cuanto a la forma de los espectros F 1s y S 2p, no se observan cambios, pero sí se aprecia un desplazamiento a menores energías de ligadura de ambos picos pero de diferente valor. El F 1s se ha desplazado 0.3 eV, mientras que para el S 2p el valor es de 1 eV, comparando con la membrana Nafion. En el espectro O 1s se observan diferencias en la forma al aumentar la intensidad relativa del grupo sulfónico en relación al oxígeno del éter, y también en la energía de ligadura del O 1s del grupo sulfónico, que presenta un desplazamiento de 1 eV (igual que la señal del S 2p) al compararlo con la Nafion-112, resultado de la incorporación del catión. Finalmente el espectro de N 1s presenta mayor intensidad, consecuencia del recubrimiento con el catión.

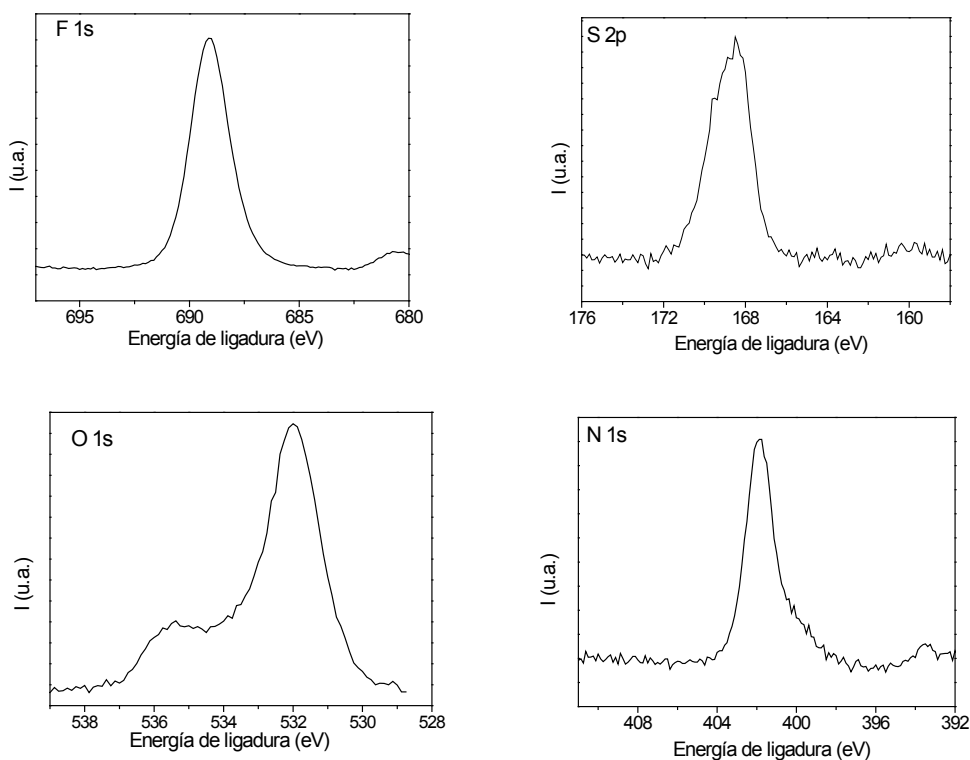


Figura 3.53. Espectros de F 1s, S 2p, O 1s y N 1s en la Nafion/OMIM⁺Cl⁻ a 45°.

En la Figura 3.54 se representa la variación de la concentración de los elementos detectados en la Nafion/OMIM⁺Cl⁻ con la profundidad. A la vista del perfil de concentración, y comparándolo con el perfil de la Nafion-112 se aprecian bastantes diferencias. Destaca un aumento en la concentración de carbono, que pasa del 38.9% en la Nafion a superar el 60% en la Nafion/OMIM⁺Cl⁻ y menor cantidad de flúor en relación con la membrana original (32% frente al 60%) con tendencia a aumentar ligeramente con la profundidad. Lógicamente, se ha obtenido un aumento del % de nitrógeno (3.4%), elemento característico del catión y que en la membrana original se atribuye a impurezas, apareciendo un menor concentración atómica relativa de este elemento en la superficie al haber mayor concentración de carbono debido a la contaminación.

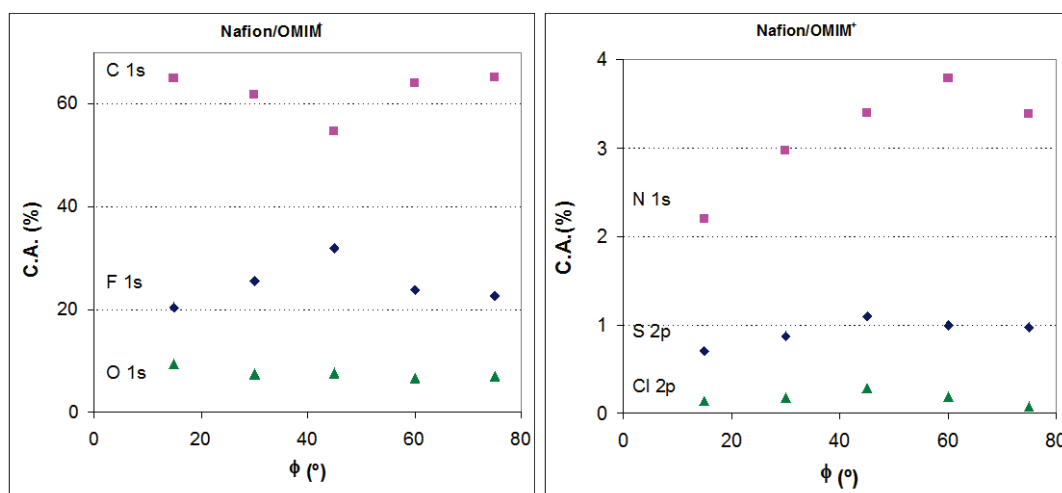


Figura 3.54. Variación de la concentración de F, C, O, S, N y Cl con la profundidad en la membrana modificada Nafion/OMIM⁺Cl⁻.

El porcentaje de oxígeno, atribuible a la membrana, no varía prácticamente con respecto a la Nafion; y el elemento cloro, procedente del anión del líquido iónico, con un porcentaje aproximado del 0.2%, se encuentra en la zona más superficial, puesto que con la profundidad tiende a desaparecer. Como consideración general, indicar que la incorporación del catión del líquido iónico parece ser homogénea en

todo el espesor estudiado, destacando de nuevo el efecto de la optimización del equipo para el ángulo de despegue de 45°.

La Figura 3.55 presenta los espectros obtenidos en profundidad del nivel interno C 1s para la muestra Nafion/OMIM⁺Cl⁻, que se comparan con el obtenido para la membrana Nafion-112, y se pueden observar ciertas diferencias. La membrana modificada está cubierta por los cationes, evidencia de ello es el aumento en intensidad relativa de la señal a 285.0 eV (cadena alifática) y de la contribución a 286.4 eV (enlaces C=N del grupo imidazolio) procedentes del catión incorporado. La señal a 292.0 eV del material de la Nafion aparece con una intensidad relativa más débil al estar parcialmente recubierta por el catión del LI. Se aprecia una pequeña señal a 289.5 eV (O=C-O) debida a impurezas del material de la Nafion como se comprobó anteriormente. La forma de los espectros a diferentes ángulos de despegue es muy similar, esto es indicativo de una distribución uniforme del catión del LI en profundidad.

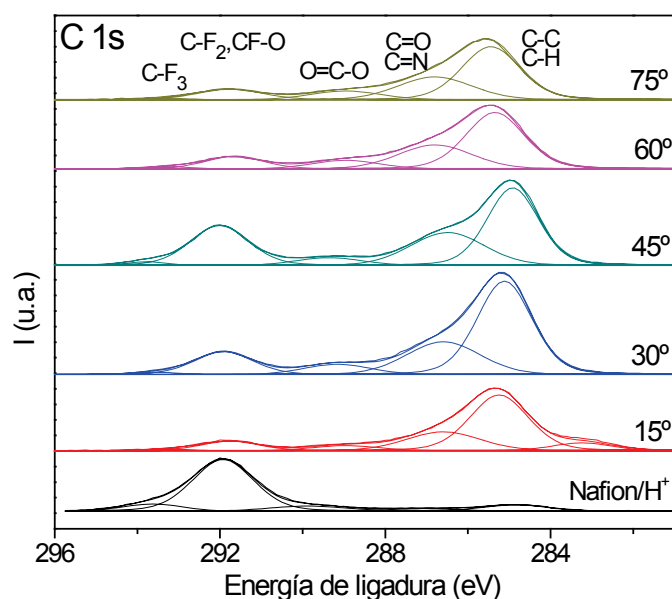


Figura 3.55. Espectros de C 1s de la membrana modificada Nafion/OMIM⁺Cl⁻ obtenidos en profundidad y espectro C 1s de la Nafion-112 a 45°.

En cuanto al espectro O 1s, que se encuentra en la Figura 3.56, se observa el efecto ya detectado anteriormente con la incorporación de los cationes del LI, el desplazamiento de la señal del grupo sulfónico a menor energía de ligadura (aproximadamente 1 eV), siendo mayor la intensidad de esta señal que la proveniente del oxígeno del éter, lo que puede estar justificado por una reorientación de los grupos más superficial. La señal del éter no se ve afectada en su valor de energía de ligadura.

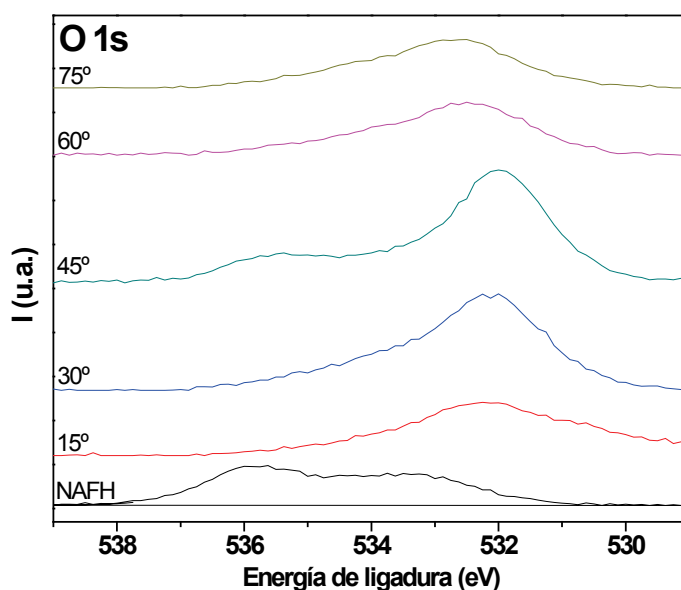


Figura 3.56. Espectros de O 1s de la membrana modificada Nafion/OMIM⁺Cl⁻ obtenidos en profundidad y espectro O 1s de la Nafion/H⁺ a 45°.

En relación a las señales del nitrógeno y del azufre, que se indican en la Figura 3.57.a y 3.57.b, respectivamente, se distinguen variaciones en la intensidad de los picos, especialmente con el ángulo optimizado de 45°. Hay que indicar que la forma de la señal F 1s no varió prácticamente con la profundidad.

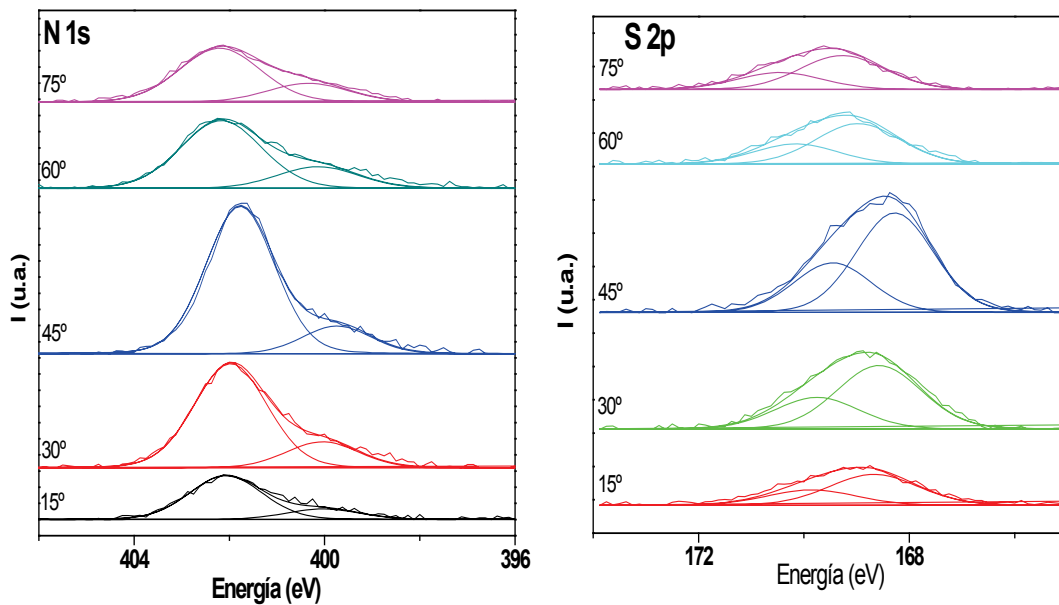


Figura 3.57. Espectros de N 1s y S 2p de la membrana modificada Nafion/OMIM⁺Cl⁻ obtenidos en profundidad.

Para concluir este estudio, la Figura 3.58 muestra la variación en la membrana modificada de la relación entre la cantidad de carbono alifático, proveniente de la cadena alifática del catión, y la cantidad de carbono ligado a nitrógeno, también del catión, observándose como la tendencia es al valor 1.4, que es la relación entre estos carbonos (7/5) en el catión OMIM⁺ (C₁₂H₂₃N₂⁺). A la vista de estos resultados ARXPS de la Nafion/OMIM⁺, el catión del líquido iónico a temperatura ambiente se incorpora en la superficie de la membrana Nafion, observándose un alto grado de recubrimiento y se encuentra distribuido homogéneamente en el espesor estudiado. También se observa la presencia del anión, aunque en muy baja concentración, y disminuyendo hacia el interior de la membrana.

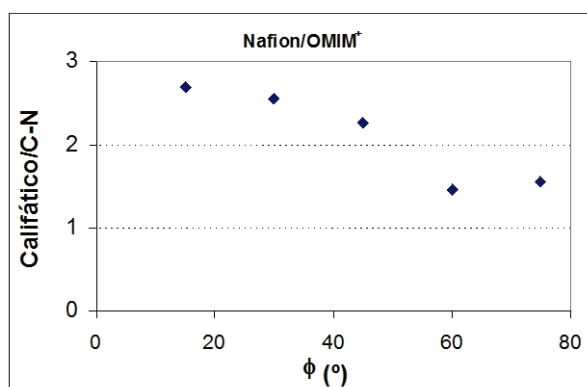


Figura 3.58. Variación con la profundidad de la relación entre el carbono alifático y el carbono unido a nitrógeno en la membrana modificada Nafion/ OMIM⁺Cl⁻

Al comparar estos resultados con los resultados anteriores, hay que indicar que el recubrimiento de la superficie de la membrana resulta ser mayor que con el líquido iónico BMIM⁺BF₄⁻ y podría asociarse a que el tamaño del catión BMIM⁺ es más pequeño, cadena alifática más corta, y tiene mayor facilidad para penetrar hacia el interior de la membrana, en cambio el otro tiende a acumularse en la superficie.

3.4.4. Estudio de la membrana Nafion/BMIM⁺PF₆⁻.

Al igual que en las muestras anteriores, en la Figura 3.59 se representa una comparación de los espectros generales de las membranas modificadas con el mismo catión BMIM⁺ pero con distintos aniones (PF₆⁻ y BF₄⁻), y diferentes grados de incorporación (11% y 58%, respectivamente).

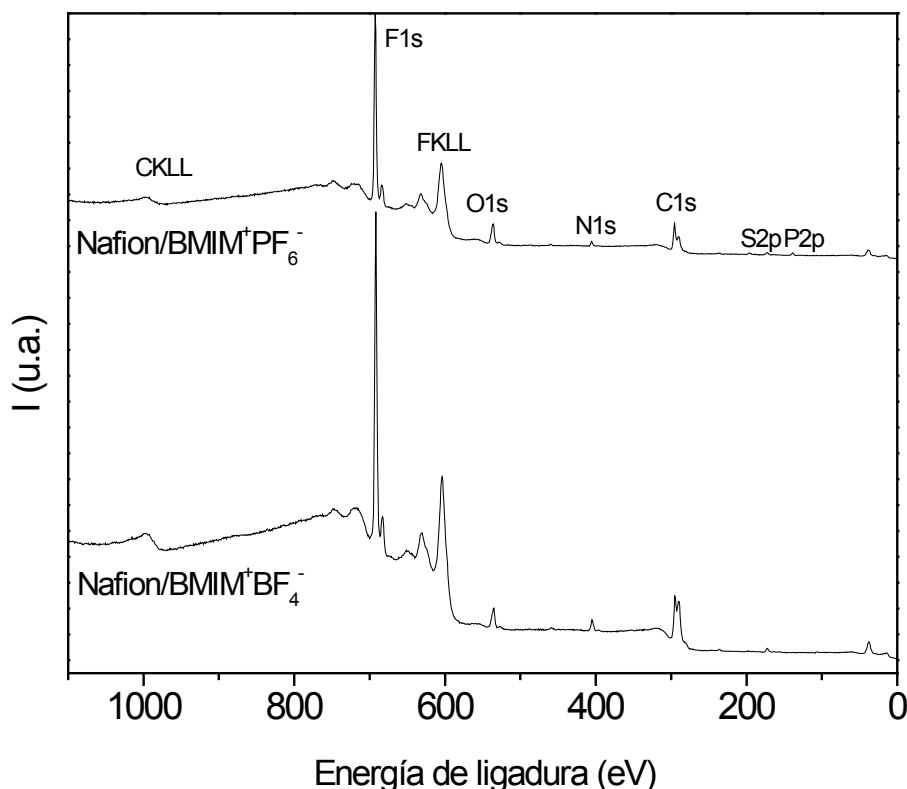


Figura 3.59. Espectros generales a 45° de la Nafion modificada con distintos líquidos iónicos: a) BMIM⁺BF₄⁻ y b) BMIM⁺PF₆⁻

La primera indicación que se infiere de esta comparación espectral es el menor recubrimiento de la estructura de la membrana Nafion/BMIM⁺PF₆⁻ que se asocia a la menor intensidad en las fotoemisiones procedentes del catión (N 1s y C 1s). Por otro lado, se detecta una fotoemisión a 135.0 eV, atribuible al elemento fósforo del anión hexafluorofosfato que, de la misma manera que los restos de anión en las membranas modificadas anteriores, aparece en un porcentaje inferior al 0.5% atómico. Para confirmar este menor recubrimiento respecto la Nafion/BMIM⁺BF₄⁻ se obtuvieron los barridos estrechos a 45° y los correspondientes valores de las concentraciones atómicas que se indican en la Tabla 3.23. Al comparar con la Tabla 3.21, correspondiente a la Nafion/BMIM⁺BF₄⁻, se observa una disminución de la incorporación del catión (menor C% y N%), con el correspondiente aumento del F% y del O% (esqueleto y grupos carboxílicos de la membrana), e igual S%.

Tabla 3.23. Concentraciones atómicas (%) relativas de la Nafion modificada con el L.I. $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$.

	C%	O%	F%	S%	N%
Nafion/ $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$	40.5	9.3	45.3	0.9	2.8

En cuanto a la forma del espectro C 1s a 45° (Figura 3.60) es prácticamente igual para las dos membranas modificadas con el mismo catión, con ligeras diferencias en las alturas relativas, en la Nafion/ $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ se intuye la intensidad relativa del pico del catión (286.5 eV) más baja respecto el pico de la membrana (292.0 eV), lo que podría indicar un recubrimiento un poco menor.

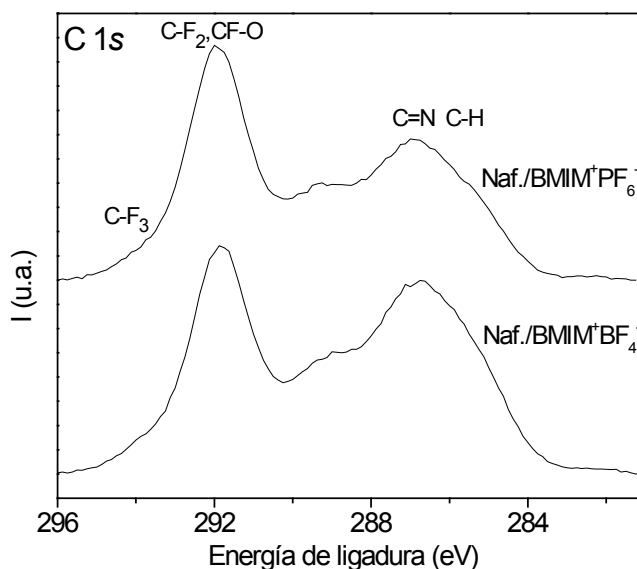


Figura 3.60. Comparación de la señal fotoelectrónica C 1s procedente de la Nafion/ $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ y de la Nafion/ $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ registradas a 45°.

En la señal O 1s de nuevo sucede que cuando el recubrimiento de la membrana es menor se detecta una mayor intensidad de la fotoemisión a 535.0 eV procedente del esqueleto de la membrana respecto de la señal a 532.0 eV del grupo sulfónico (Figura 3.61). En relación a los picos fotoelectrónicos de los demás elementos característicos, cabe resaltar F 1s = 689.1 eV sin variación respecto a la membrana

Nafion-112 y $S\ 2p = 169.1\text{ eV}$ indicando el cambio en entorno químico con la incorporación del catión.

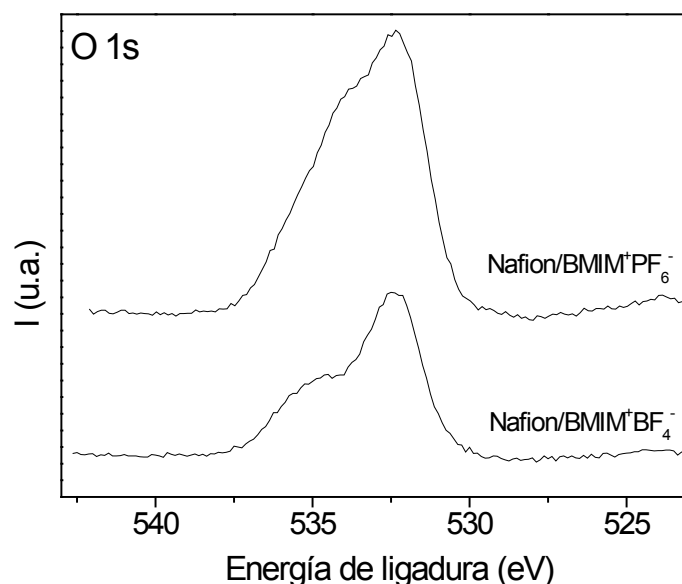


Figura 3.61. Comparación de la señal fotoelectrónica O 1s procedente de la Nafion/BMIM⁺BF₄⁻ y de la Nafion/BMIM⁺PF₆⁻ registradas a 45°

Los espectros ARXPS del nivel interno C 1s para la membrana Nafion/BMIM⁺PF₆⁻ se presentan en la Figura 3.62 y los resultados también apoyan el menor recubrimiento de la superficie observado al cambiar de anión. Como se puede observar, la contribución a 292.0 eV atribuible a la membrana presenta una intensidad más alta que la atribuible a la presencia del catión BMIM⁺ a 286.5 eV. Como en el caso de la sal de OMIM⁺, el carácter hidrófobo del líquido iónico provoca una reducción del recubrimiento de la membrana.

Al ser más corto el grupo alquilo de este catión aparece una mayor intensidad de la señal de C 1s unido a N en relación a C ligado a H. El efecto de la contaminación superficial se pone de manifiesto en esta membrana también con la señal a 285.0 eV que es relativamente más intensa a ángulo rasante (15°) que a ángulos profundos (60 y 75°) y la mayor intensidad con la profundidad de la señal 286.7 eV (C=N) también está en consonancia con el N% hacia el interior de la membrana.

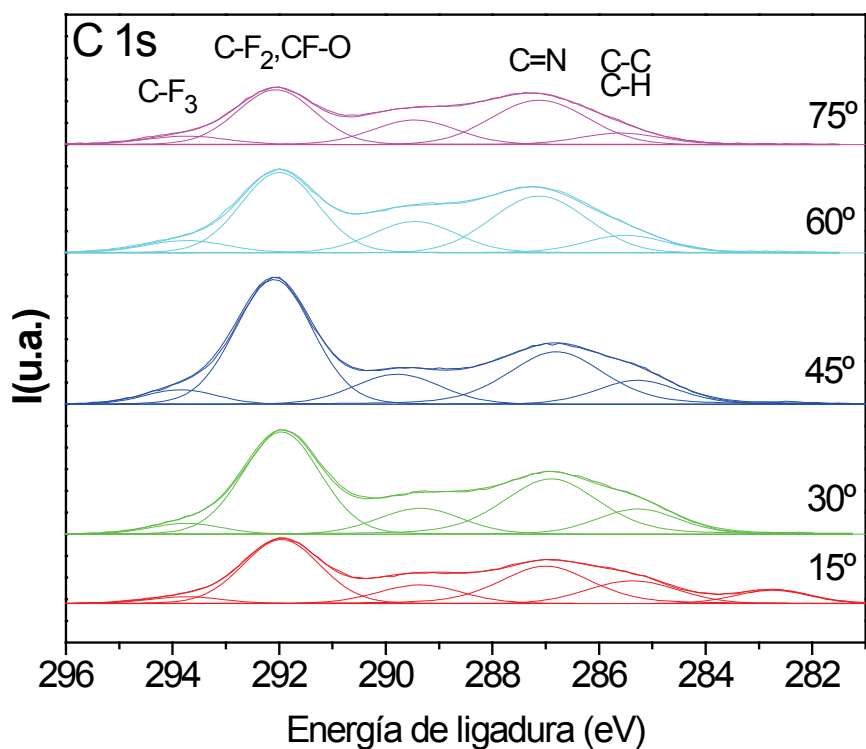


Figura 3.62. Señal C 1s de la membrana modificada Nafion/BMIM⁺PF₆⁻ registrada a distintos ángulos de despegue.

En la fotoemisión O 1s a diferentes ángulos (Figura 3.63) se puede comprobar como la contribución a mayor energía, asignada al éter de la cadena polimérica aumenta con la profundidad en relación con el la contribución debida al oxígeno sulfónico. Las otras señales de fotoelectrones no presentaron variación en la forma ni en la energía de ligadura con los ángulos.

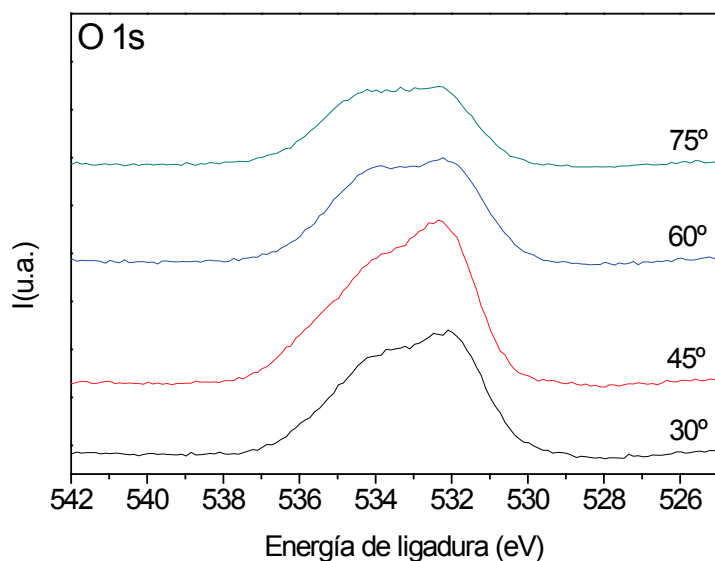


Figura 3.63. Señal O 1s de la membrana modificada Nafion/BMIM⁺ registrada a distintos ángulos de despegue.

El espesor estudiado presenta cierta homogeneidad en las concentraciones de los elementos a excepción del nitrógeno que se incrementa hacia el interior de la membrana, como viene ocurriendo. Se confirma el menor recubrimiento con el menor C% y mayores F% y O% en la Nafion/BMIM⁺PF₆⁻ (Figura 3.64) comparando con el perfil de profundidad de la modificada con BMIM⁺BF₄⁻ (Figura 3.50). También la incorporación de N es inferior en la primera que en la segunda. Los S% y O% se mantienen relativamente constantes en la profundidad estudiada.

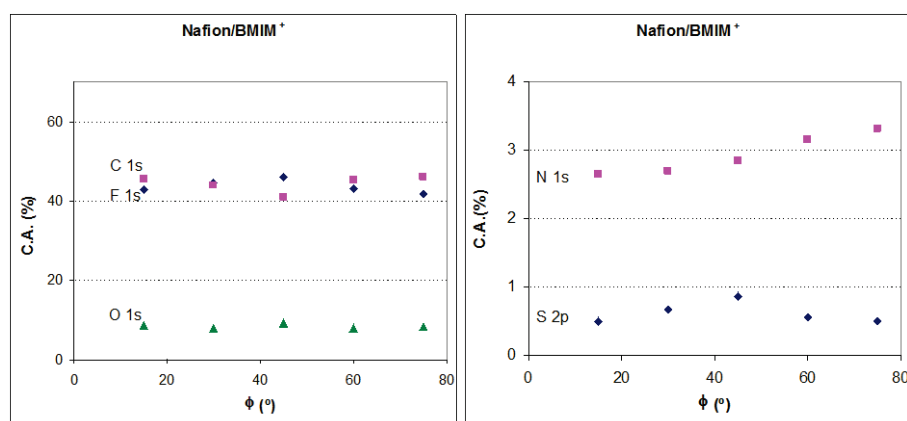


Figura 3.64. Variación de la concentración de F, C, O, S y N con la profundidad en la membrana modificada Nafion/BMIM⁺.

Por tanto, en la zona estudiada se ha encontrado catión de LI incorporado pero con menor recubrimiento en relación con los anteriores LIs utilizados.

3.4.5. Membrana Nafion/OMIM⁺PF₆⁻.

Por último, para determinar los posibles cambios en la incorporación de OMIM⁺ dependiendo del anión, se estudia la muestra Nafion/OMIM⁺PF₆⁻. Comparando el barrido general (Figura 3.65) con la Nafion/OMIM⁺Cl⁻ (Figura 3.51) se observa que las señales atribuidas al catión presentan menor intensidad.

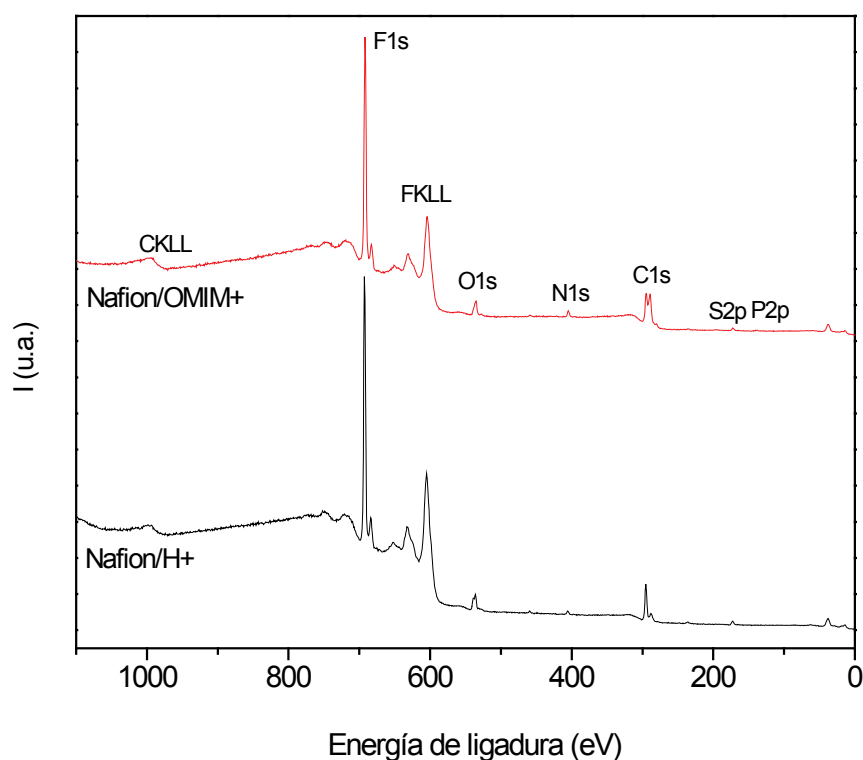


Figura 3.65. Espectros generales a 45° de las muestras Nafion-112 y Nafion modificada con OMIM⁺PF₆⁻.

Se obtuvieron valores más bajos para el C% en la superficie de la membrana Nafion/OMIM⁺PF₆⁻ que para la Nafion/OMIM⁺Cl⁻ (45.7 y 54.7%, respectivamente). Además, los resultados del análisis químico elemental de estas membranas modificadas publicados anteriormente [3.4.1] muestran un aumento de C% desde 21.12% en el caso de la membrana Nafion-112, a 31.43 y 29.47% para las muestras

Nafion/OMIM⁺Cl⁻ y Nafion/OMIM⁺PF₆⁻, respectivamente. Este aumento es congruente con la incorporación del LI en la membrana y el valor obtenido para la muestra Nafion/OMIM⁺Cl⁻ es ligeramente superior, pero lo suficientemente significativo al encontrado para la Nafion/OMIM⁺PF₆. Esto concuerda con los resultados observados por XPS. Cabe señalar que las características fisicoquímicas de los LIs tales como la viscosidad y, sobre todo, el carácter hidrófilo/hidrófobo pueden también afectar significativamente su grado de incorporación.

Tabla 3.24. Concentraciones atómicas (%) relativas de la Nafion modificada con el L.I. OMIM⁺PF₆⁻.

	C%	O%	F%	S%	N%	P%
Nafion/OMIM ⁺ PF ₆ ⁻	45.7	6.2	44.0	1.1	2.7	0.4

En la Figura 3.66 existen diferencias significativas en comparación con los espectros obtenidos para la membrana Nafion/OMIM⁺Cl⁻ (Figura 3.55). En este caso, la intensidad relativa de la contribución a 292.0 eV (esqueleto PTFE) es similar a la observada a 285.0 eV (C-H de OMIM⁺). Esto indica que se produce un recubrimiento menor de la membrana cuando se utiliza PF₆⁻ como anión, que puede explicarse teniendo en cuenta el carácter hidrófobo de OMIM⁺PF₆⁻. Este resultado apoya la hipótesis anterior para la muestra Nafion/OMIM⁺Cl⁻ indicada anteriormente.

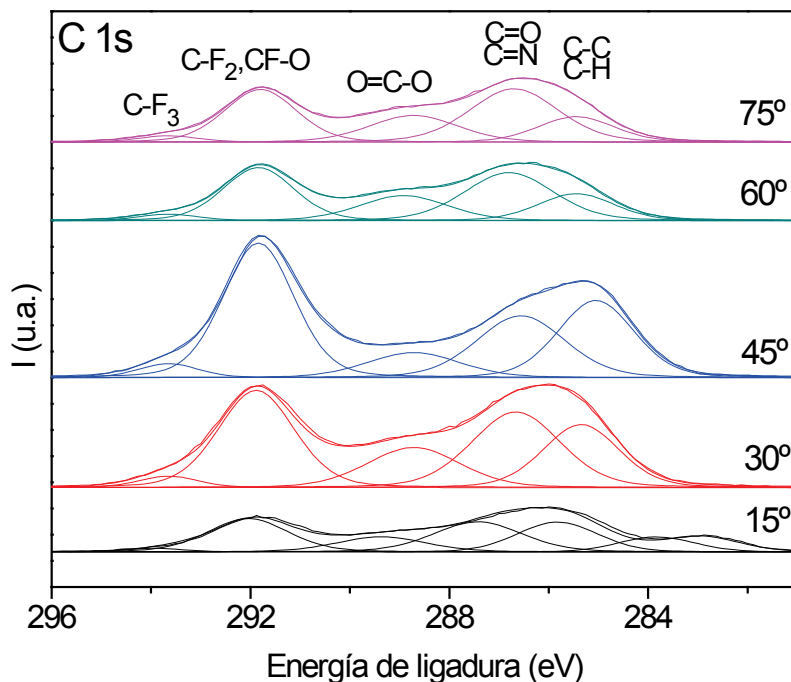


Figura 3.66. Espectros de C 1s de la membrana modificada con el LI OMIM⁺ PF₆⁻ obtenidos en profundidad.

Por otro lado, se observa que a mayores ángulos de despegue (60 y 75°), mayores profundidades, se incrementa la intensidad relativa de la contribución a 286.6 eV (C=N) esta relación con las otras señales, indicando presencia de nitrógeno (del catión de LI) en profundidad, que podría estar relacionado con a orientación del catión (grupo imidazolio orientado hacia dentro de la membrana).

Hay que señalar que la intensidad relativa de la contribución a 292.0 eV (enlaces -CF₂- y -CF-O-) es similar a la asociada a la presencia de BMIM⁺. Los espectros siguen una tendencia similar a la observada para la muestra Nafion/BMIM⁺ BF₄⁻ (Figura 3.49). De hecho, una comparación de las concentraciones atómicas de carbono de la superficie entre las dos muestras da cifras muy similares (47.3% para Nafion/BMIM⁺BF₄⁻ y 45.7% para Nafion/OMIM⁺PF₆⁻). Si se considera la estructura del LI, donde BMIM⁺ tiene una cadena alquílica más corta que OMIM⁺, los datos XPS indican mayor grado de recubrimiento con BMIM⁺ que con OMIM⁺.

En cuanto a las fotoemisiones F 1s, S 2p y N 1s no se aprecian diferencias en los valores de las energías de ligadura comparando con la modificada con cloruro. Si se aprecia el mismo efecto en la fotoemisión O 1s que en la muestra anterior, al ser el recubrimiento menor, la señal oxígeno del éter tiene mayor intensidad aunque sigue siendo inferior a la del grupo sulfónico. Por lo tanto, se ve más estructura de la membrana Nafion.

En el perfil de profundidad con ARXPS (Figura 3.67) las tendencias de los elementos son las siguientes: el %C más o menos constante en el espesor observado, exceptuando la zona más superficial; El F% presenta un valor homogéneo en el espesor estudiado y ligeramente inferior en la superficie por tener algo de contaminación; O% y S% prácticamente constantes; N% aumenta en profundidad, indicando que el catión está embebido en la Nafion. Se detecta P por debajo de 0.5% en todo el espesor observado.

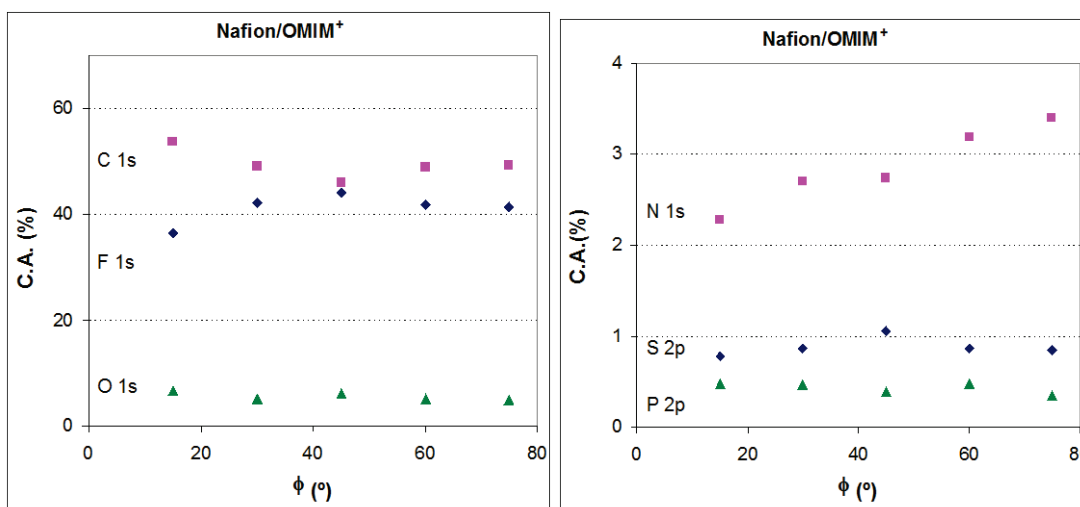


Figura 3.67. Variación de la concentración de F, C, O, S, N y P con la profundidad en la membrana modificada Nafion/OMIM⁺ PF₆⁻.

Concluyendo con este estudio, el catión OMIM⁺ procedente del LI OMIM⁺ PF₆⁻ está embebido en la membrana y recubre menos que el mismo catión que procede del LI OMIM⁺Cl⁻ que se acumula más en la superficie. Este hecho puede ser atribuible al carácter hidrófobo de PF₆⁻ y también podría deberse a que con Cl⁻ el radio iónico es menor que con PF₆⁻, por tanto la fuerza eléctrica de atracción es

mayor en OMIM⁺Cl⁻ y por ello más difícil de disociar los iones y de penetrar en la membrana, quedándose en la superficie recubriendo más.

Hay que indicar que se han llevado a cabo otras medidas complementarias a este estudio, como son medidas del mediante el análisis químico elemental, para determinar los cambios en el *bulk* de las muestras asociados a la inclusión de los dos cationes de RTILs diferentes en la estructura de la membrana Nafion-112. En la Tabla 3.25 se muestra los resultados obtenidos del análisis elemental.

Tabla 3.25. Porcentajes análisis elemental.

	C%	N%	S%	O%
Nafion-112	21.12	0.52	3.20	23.72
Nafion/OMIMCl	31.43	2.85	2.61	18.36
Nafion/OMIMPF ₆	29.47	2.60	2.69	19.00
Nafion/BMIMBF ₄	28.38	3.07	2.92	19.86
Nafion/BMIMPF ₆	25.44	3.16	2.91	23.05

Los datos de análisis químico elemental indican el mayor grado de incorporación de la membrana Nafion/BMIM⁺BF₄⁻. El tamaño menor del catión del líquido iónico permite un efecto de incorporación superior de la membrana. Cuando el anión se cambia (PF₆⁻ en lugar de BF₄⁻), el grado de recubrimiento varía y, como se observa en el caso de las sales OMIM⁺, la concentración atómica C% en la superficie disminuye de 47.3 hasta 40,5%, y el N% de 3.6 a 2.8 %. El análisis químico elemental también confirma esta observación en el *bulk*, en el que el C% en peso disminuye de 28.38 a 25.44%.

3.4.6. Efecto del calentamiento de las membranas

Los cambios químicos debidos al efecto de la temperatura para la membrana Nafion-112 y las membranas modificadas Nafion/LI también se estudiaron mediante el análisis XPS de las muestras calentadas a 120 °C durante 24 h. Los valores

obtenidos para las distintas membranas, que se indican en la Tabla 3.26, muestran diferencias en los porcentajes de concentración atómica de los elementos característicos de las membranas como resultado del calentamiento. En general, la forma del espectro del nivel interno C 1s cambia drásticamente y las contribuciones debidas al catión del LI casi desaparecen.

Tabla 3.26. Comparación de la composición química en la superficie (% concentración atómica) determinada por XPS para la membrana Nafion-112 y las membranas modificadas Nafion/LI a 25° y tras su calentamiento a 120°C durante 24 horas.

	C%	O%	F%	S%	N%	P%	B%	Cl%
Nafion-112	38.9	6.5	53.5	0.9	0.2			
Nafion/OMIM ⁺ Cl ⁻	54.7	7.8	31.9	1.1	3.4			0.3
Nafion/OMIM ⁺ PF ₆ ⁻	45.7	6.2	44.0	1.1	2.7	0.4		
Nafion/BMIM ⁺ BF ₄ ⁻	47.3	4.8	43.0	0.9	3.6		0.5	
Nafion/BMIM ⁺ PF ₆ ⁻	40.5	9.3	45.3	0.9	2.8	1.3		
Tras calentamiento a 120°C durante 24 h:								
Nafion-112	37.4	3.3	58.8	0.3	0.2			
Nafion/OMIM ⁺ Cl ⁻	64.5	10.9	21.6	0.7	2.2			0.2
Nafion/OMIM ⁺ PF ₆ ⁻	46.8	9.4	38.1	1.1	3.4	1.2		
Nafion/BMIM ⁺ BF ₄ ⁻	43.0	5.9	45.3	1.3	3.9		0.6	
Nafion/BMIM ⁺ PF ₆ ⁻	39.7	8.3	47.6	0.8	2.4	1.1		

Un ejemplo de los cambios encontrados se muestra en la Figura 3.68, en la que se compara el espectro del nivel interno C 1s de las membranas Nafion/OMIM⁺Cl⁻ y Nafion/BMIM⁺BF₄⁻ a 25 y 120 °C. El tratamiento térmico produce un aumento de los porcentajes de C% y O% en la superficie de la membrana Nafion/OMIM⁺Cl⁻, pero una disminución del F%, que es el constituyente principal de la Nafion. Sin embargo, en el caso de la muestra Nafion/OMIM⁺PF₆⁻, se observó un aumento significativo (~50%) de la concentración atómica de O% en la superficie de la muestra calentada a 120 °C. En el caso de la membrana Nafion/BMIM⁺BF₄⁻ (Figura 3.68.b), la intensidad relativa de las dos contribuciones son similares. De hecho, las composiciones químicas de la superficie apenas se modificaron tras el calentamiento

a 120 °C. Se observaron los mismos hechos en el caso de la muestra de Nafion/BMIM⁺PF₆⁻.

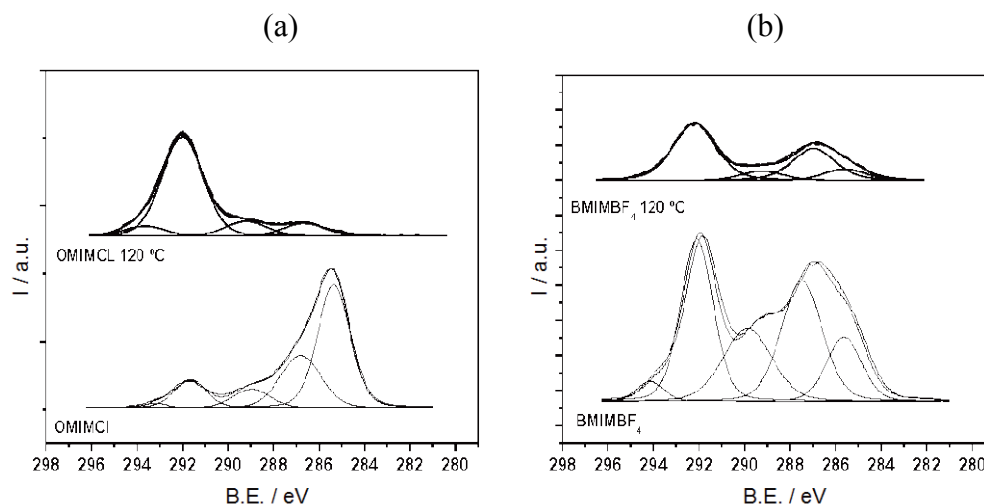


Figura 3.68. Comparación del espectro del nivel interno C 1s a 25 y a 120 °C de: (a) la membrana Nafion/OMIM⁺Cl⁻ y (b) la membrana Nafion/ BMIM⁺BF₄⁻.

Por otra parte, la señal del nivel interno N 1s (Figura 3.69) puede dar alguna información interesante sobre la estabilidad térmica de las muestras estudiadas.

Como puede observarse, el espectro N 1s para la Nafion-112 no presenta ninguna contribución apreciable. Sin embargo, la señal presenta dos contribuciones en todas las muestras que contienen LIs: una contribución principal, aproximadamente a 402.0 eV, asignada a los nitrógenos imidazolios de los cationes del LI, y un hombro a menor energía (sobre 400,0 eV) debido principalmente a los productos de degradación originados el calentamiento. Los valores de BE de la contribución principal de las muestras Nafion/OMIM⁺Cl⁻ y Nafion/OMIM⁺PF₆⁻ son 401.7 y 401.9 eV, respectivamente, mientras que para las muestras Nafion/BMIM⁺BF₄⁻ y Nafion/BMIM⁺PF₆⁻ las BEs son 402.3 y 402.2 eV, respectivamente. Esto significa que la interacción entre el grupo sulfónico y el catión del LI es más fuerte en el caso del catión imidazolio con una cadena alquílica más corta (BMIM⁺), lo que podría indicar una mayor estabilidad térmica y menor pérdida de agua en las membranas Nafion modificadas con sales BMIM⁺, que puede ser un punto de importancia significativa para aplicaciones de la Nafion en pilas de

combustible. Por otro lado, el hombro observado a baja BE tiene una intensidad relativa más alta para muestras con el anión PF_6^- , probablemente debido a la baja estabilidad química de las sales LI^+PF_6^- en presencia de agua [3.4.5].

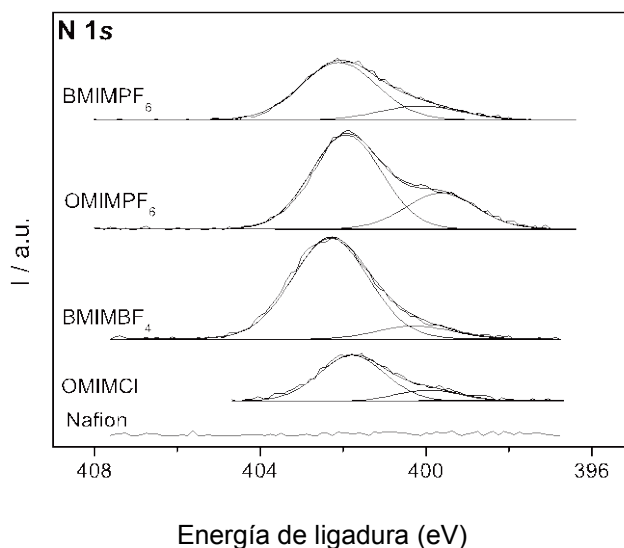
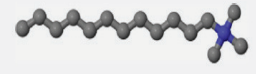


Figura 3.69. Espectro del nivel interno N 1s de las membranas Nafion y Nafion-LI calentadas a 120° C.

3.4.7. Estudio de la membrana Nafion/ DTA^+Cl^- : efecto del grado de incorporación

También se ha realizado un estudio de los cambios químicos superficiales en una membrana Nafion-112, en función del grado de incorporación del catión *n*-dodeciltrimetilamonio (DTA^+) en la membrana. En este caso, se sumergieron distintas piezas de la membrana Nafion-112 protonada en una disolución acuosa del 40% (w/w) de cloruro de *n*-dodeciltrimetilamonio (DTA^+Cl^-), que contiene un catión típico de líquidos iónicos comunes. Se extrajeron muestras de la membrana tras diferentes tiempos de contacto con la disolución para su posterior estudio mediante XPS (ángulo de análisis de 45°). La fórmula empírica y estructura molecular del catión DTA^+ se muestran en la Tabla 3.27.

Tabla 3.27. Fórmula empírica y estructura molecular y algunas características del catión DTA⁺

Catión de líquido iónico	Fórmula empírica	Estructura molecular	Volumen molar (cm ³ /mol)	Masa molecular (g/mol)
<i>n</i> -Dodeciltrimetilamonio (DTA ⁺)	C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ ⁺		350	228

En la Figura 3.70 se muestra la inclusión del DTA⁺ en la membrana Nafion como una función del tiempo de inmersión en la solución acuosa de DTA⁺Cl⁻. Se obtuvo un valor de equilibrio de 68% para el grado de incorporación del DTA⁺ en la membrana, que prácticamente se mantuvo constante tras 22 horas de contacto entre la membrana y la solución de LI.

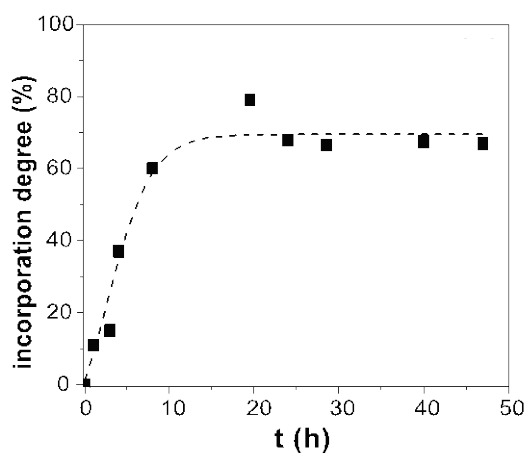


Figura 3.70. Evolución en el tiempo del grado de incorporación de DTA en la membrana Nafion-112 [3.4.6].

Los espectros generales registrados en las muestras de membrana Nafion/DTA⁺ tras diferentes tiempos de contacto (o grado de incorporación del catión) se representan en la Figura 3.71.

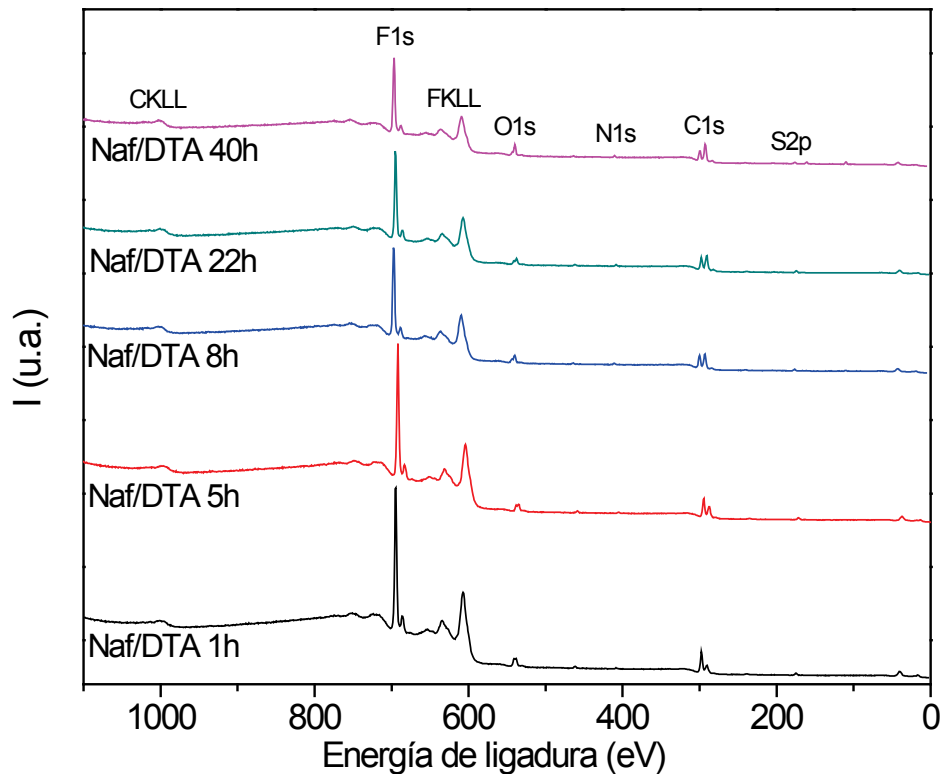


Figura 3.71. Espectros generales de la muestra Nafion con diferentes tiempos de contacto con el catión DTA^+ .

En el análisis de la Figura 3.71 destacan los picos fotoelectrónicos correspondientes al F $1s$, C $1s$, S $2p$, O $1s$ y N $1s$. Si se amplía la escala de estos espectros se puede observar como van variando las intensidades relativas de los picos, especialmente la forma del carbono, con el tiempo de contacto. Los espectros multirregión se registraron incluyendo todos los elementos observados, y a partir de ellos se calcularon las concentraciones atómicas relativas para las muestras modificadas, a distintos tiempos de contacto, que se representan en la Figura 3.72. Se puede observar como el porcentaje de flúor, elemento característico de la membrana, disminuye con el tiempo de contacto, a la vez que aumenta el carbono, por ser un elemento común tanto a la membrana como al catión DTA^+ .

Los resultados mostrados en la Figura 3.72 sugieren una paulatina incorporación de DTA^+ en la membrana con el tiempo de contacto membrana/disolución, siguiendo una tendencia similar a la cinética de incorporación.

Este hecho se confirma prestando atención al elemento nitrógeno, que también proviene del catión, ya que su porcentaje aumenta con el tiempo de contacto, de acuerdo con los otros porcentajes de los elementos de la estructura del catión. También se detecta azufre, procedente de los grupos sulfónicos de la membrana, con una concentración prácticamente constante a partir de dos horas de inmersión de la membrana en la disolución. El oxígeno, procedente de la membrana, también aparece en un porcentaje muy similar para todos los tiempos de contacto, exceptuando la primera hora en la que es ligeramente inferior. Desde 24 h y hasta 40 h de tiempo de contacto, los porcentajes se mantienen relativamente constantes, indicando que la superficie está saturada, lo que concuerda con los resultados dinámicos obtenidos mediante el análisis de la concentración y pH de las disoluciones [3.4.6].

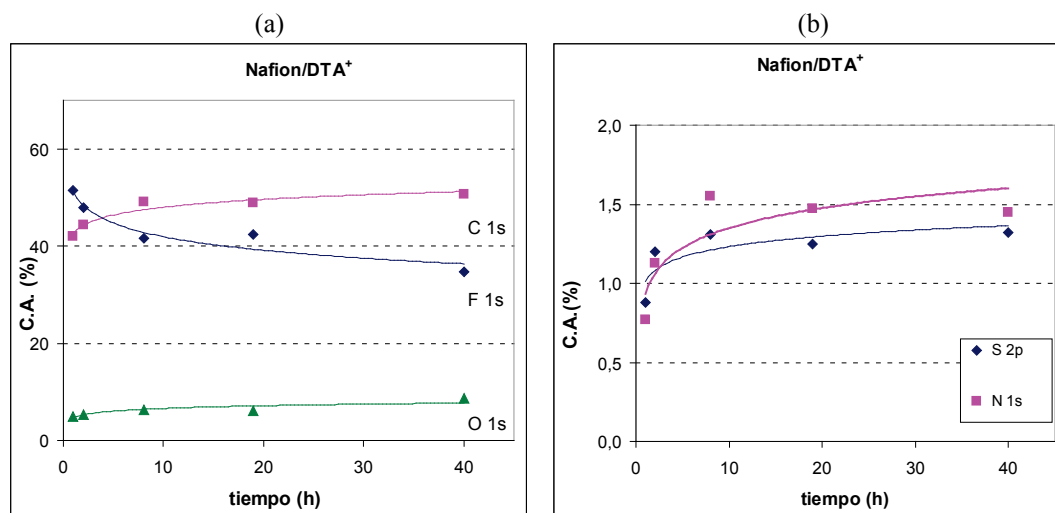


Figura 3.72. Variación de la concentración atómica (%) en función del tiempo de los elementos: (a) C, F y O; (b) S y N.

Este hecho aparece con bastante claridad en el montaje de la señal fotoelectrónica C 1s de la membrana modificada para distintos tiempos de contacto, como puede verse en la Figura 3.73. Al estar la membrana en contacto con el catión aparece una intensidad relativa mayor en los picos de menor energía de ligadura, los cuales se atribuyen al catión DTA⁺: 285.0 eV, pico proveniente de la cadena alquílica, y a 286.6 eV correspondiente a los enlaces C-N. Además se observa que conforme aumenta el tiempo de contacto, aumentan las intensidades relativas de

estas dos señales, y disminuye la intensidad relativa de la señal de los grupos CF_2 (292.0 eV) de la estructura de la membrana. Esto es consecuencia del recubrimiento de la membrana con el catión.

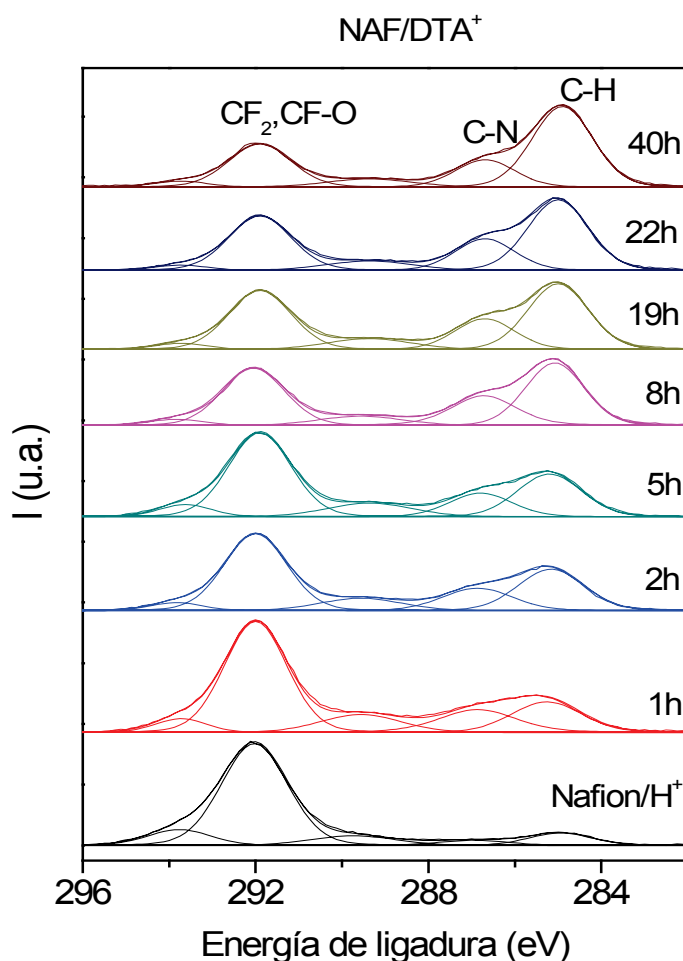


Figura 3.73. Espectros de C 1s de la Nafion/ H^+ y la Nafion modificada con distintos tiempos de contacto con el catión DTA^+ .

En relación a la forma de los picos de los otros elementos, se aprecian pocas diferencias como es la señal N 1s que con 1 h de tiempo de contacto presenta una asimetría que no presenta después de 2 h o más de contacto. Esto puede deberse a que para un menor tiempo de contacto hay una fase protonada y otra sin protonar. Otra diferencia es en la señal O 1s, en la cual conforme se incrementa el tiempo aumenta la intensidad del pico de 532.5 eV (grupo sulfónico) en relación al pico 535.0 eV (éter). Este hecho, ya detectado en las membranas modificadas anteriores,

puede atribuirse a una orientación hacia el exterior de la membrana de los grupos sulfónicos que interaccionan directamente con el catión del LI.

También es posible relacionar la intensidad de los grupos C-H con los grupos C-N del catión. De acuerdo con su estructura la relación teórica es $11/4 = 2.75$, y para tiempos de contacto prolongados puede observarse en la Figura 3.74 el valor experimental. Este hecho puede estar relacionado con la orientación del catión, de la gráfica se infiere que, tras con pocas horas de contacto membrana/disolución de DTA^+ , la orientación del catión parece ser con la cabeza hacia arriba (más grupos C-N), como resultado de interacciones, hidrofilia/hidrofobia, y para mayores tiempos la orientación del catión es horizontal. Por tanto, como podría esperarse, se produce un aumento de la incorporación del catión con el tiempo pero, en concordancia con la cinética de incorporación, parece existir un tiempo límite de incorporación a partir del cual no se deposita más catión, probablemente por estar recubierta toda la superficie.

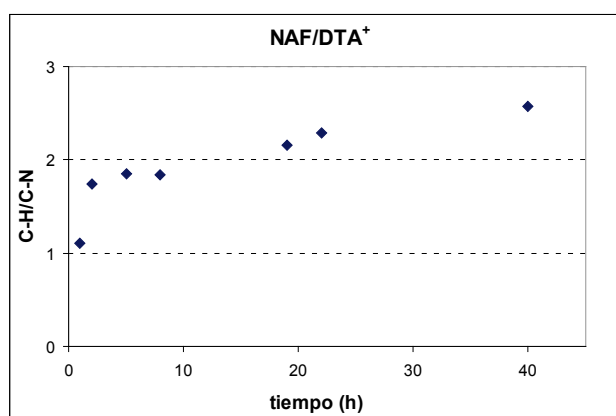


Figura 3.74. Variación temporal de la relación C-H/C-N en la superficie de la membrana modificada Nafion/ DTA^+ .

Finalmente, también se considera de interés señalar el significativo efecto que la modificación con LIs de la membrana Nafion-112 tiene en un parámetro de gran interés para su posible aplicación en células de combustible de metanol (DMFC), como es la difusión de metanol. Neves et al [3.4.7], estudiando la modificación de esa membrana con siete LIs, de diferente tamaño y estructura, han encontrado una reducción de hasta 3 órdenes de magnitud de ese parámetro, indicando en la Tabla

3.28 los valores correspondientes para alguna de las membranas analizadas en esta Memoria.

Tabla 3.28. Permeación de metanol a través de diferentes membranas.

Membrana	Grado de incorporación (%)	Metanol Cross-over (m ² /s)
Nafion-112	0	2.45 x 10 ⁻¹⁰
Nafion/OMIM+PF ₆ ⁻	4	2.59 x 10 ⁻¹²
Nafion/BMIM PF ₆ ⁻	18	5.16 x 10 ⁻¹²
Nafion/DTA+	68	1.56 x 10 ⁻¹²

3.5. Referencias

Item 3.1

- [3.1.1] J. Hierrezuelo, J. Benavente, J.M. López-Romero, M.V. Martínez de Yuso, E. Rodríguez-Castellón, *Med. Chem.* 8 (2012) 541.
- [3.1.2] Goodsell, D.S. *Bionanotechnology*; Wiley–Liss: New Jersey (2004).
- [3.1.3] R.B. Gupta, U.B. Kompella, *Nanoparticle Technology for Drug Delivery*; Taylor and Francis CRC Press: New York (2006).
- [3.1.4] R.H. Müller, K. Mäder, S. Gohla, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 50 (2000) 161.
- [3.1.5] C.M. Barret, T. Ross, R. Guerrero, D.K. Hood, H. Fares, *Suncare compositions*. PCT Int. WO 2011017491 (A1) (2011).
- [3.1.6] M.J. Ariza, J. Benavente, E. Rodríguez-Castellón. *Handbook of Membranes: Properties, Performance and Applications*, Nova Science Publishers (2009) 257.

Item 3.2

- [3.2.1] H. H. Himstedt, Q. Yang, X. Qian, S.R. Wickramasinghe, M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.* 423-424 (2012) 257.
- [3.2.2] X. Li, A. Isner, J.Z. Hilt, D. Bhattacharyya, *J. Applied Polymer Science* 128 (2013) 1804.
- [3.2.3] H. Susanto, M. Ulbricht, *Langmuir* 23 (2007) 7818.
- [3.2.4] M. Taniguchi, G. Belfort, *J. Membr. Sci.* 231 (2004) 147.
- [3.2.5] M. Taniguchi, J. Pieracci, W.A. Samsonoff, G. Belfort, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3805.
- [3.2.6] F.R.P. Oliveira, C.T. Matos, J.J.G. Moura, C.A.M. Portugal, J.G. Crespo, *Deswater* 27 (2011) 150.
- [3.2.7] H. Yamagishi, J.V. Crivello, G. Belfort, *J. Membr. Sci.* 105 (1995) 237.
- [3.2.8] K. Norrman, P. Kingshott, B. Kaeselev, G. Siahakali, *Surf. Interface. Anal.* 36 (2004) 1533.
- [3.2.9] J.T.F. Keurentjes, J.G. Harbrecht, D. Brinkman, J.H. Hanemaaijer, M.A. Cohen Stuart, K. van't Riet. *J. Membr. Sci.* 47 (1989) 333.
- [3.2.10] M.J. Ariza, J. Benavente, E. Rodríguez-Castellón. *Handbook of Membranes: Properties, Performance and Applications*, Nova Science Publishers (2009) 257.

- [3.2.11] Z. Torras, X Zhang, R. García-Valls, J. Benavente, J. Membr. Sci. 297 (2007) 130.
- [3.2.12] R. de Lara, J. Benavente, J. Colloid Interface Sci. 310 (2007) 519.
- [3.2.13] J.M. Lázaro Martínez, E. Rodríguez-Castellón, R.M. Torres Sánchez, L.R. Denaday, G.Y. Buldain, V. Campo Dall'Orto, Journal Molecular Catalysis: Chemical 339 (2011) 43.

Item 3.3

- [3.3.1] P. Scovazzo, J. Kieft, D.A. Finah, C. Koval, D. DuBois, R.Noble, J. Membr. Sci. 238 (2004) 57.
- [3.3.2] E. Miyako, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto, Chem. Commun. (2003) 2926.
- [3.3.3] R. Fortunato, C.A.M. Afonso, J. Benavente, E. Rodríguez-Castellón, J.G. Crespo. J. Membr. Sci. 256 (2005) 216.
- [3.3.4] R. Fortunato, C.A.M. Afonso, M.A. Reis, J.G. Crespo. J. Membr. Sci. 270 (2006) 42.
- [3.3.5] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. In: Chastain J, editor. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Minneapolis: Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [3.3.6] M.D. Duca, C.L. Plosceanu, T.J. Pop, Appl. Polym. Sci. 67 (1998) 2125.
- [3.3.7] ECASIA '15, 16TH European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, September 28/October 01/2015, Granada, Spain.

Item 3.4

- [3.4.1] M.V. Martínez de Yuso, L.A. Neves, I.M. Coelho, J.G. Crespo, J. Benavente, E. Rodríguez-Castellón, Fuel Cells 12 (2012) 606.
- [3.4.2] A.P. Pijpers, R.J. Meier, Chem. Soc. Rev. 28 (1999).
- [3.4.3] M. Schulze, M. Lorenz, N. Wagner, E. Gülzow, Fresenius J. Anal. Chem. 365 (1999) 106.
- [3.4.4] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. J. Chastain Ed., Perkin-Elmer Corporation, Minneapolis, USA (1992).
- [3.4.5] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Green Chem. 5 (2003) 361.
- [3.4.6] L.A. Neves, J. Benavente, I.M. Coelho, J.G. Crespo, J. Membr. Sci. 347 (2010) 42.
- [3.4.7] L.A. Neves, I.M. Coelho, J.G. Crespo, J. Membr. Sci. 360 (2010) 363.

Conclusiones



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

CONCLUSIONES

1. El análisis mediante espectroscopía XPS de una serie de catalizadores de CuO-CeO₂-ZrO₂, tratados a diferentes temperaturas (de 350 °C a 650 °C), muestra la alta relación Cu_{reducido}/CuO después el tratamiento térmico a 650 °C, lo que sugiere la aparición de una segregación superficial de especies de cobre reducido en las muestras tratadas a la temperatura más alta.

2. El estudio XPS, tanto superficial como a una cierta profundidad, realizado con las membranas de SiC, pone de manifiesto la mayor pureza o calidad química de la membrana modificada mediante un solo tratamiento térmico a 1800 °C, lo que supone una reducción en el proceso de modificación.

3. Las mediciones XPS realizadas a diferentes tiempos de irradiación en nanopartículas lipídicas cargadas con el principio activo DHB (DHB-LNPs) han permitido obtener información química superficial, y hasta una profundidad sub-superficial. La detección de P y N en la superficie indica su cobertura por los lípidos, que se reduce con el tiempo de irradiación como resultado de su foto-degradación, mientras que la sustancia DHB parece estar situada en el núcleo de la nanopartícula.

4. El análisis XPS de una membrana de polietersulfona modificada mediante la técnica de injerto por polimerización foto-asistida de NVP, evidencia la presencia de un mayor grado de injerto de NVP, a través del aumento de las señales XPS asociadas al mismo en la membrana modificada, así como por la reducción del nivel interno C 1s, a 286.6 eV, asociado a la membrana.

5. La posibilidad de realizar un estudio por XPS de dos líquidos iónicos a temperatura ambiente, con un equipo convencional, es un punto a destacar, y ello ha permitido además establecer el recubrimiento y los cambios químicos, asociados a su presencia en la superficie de membranas líquidas soportadas.

6. El análisis de la membrana Nafion modificada mediante la incorporación de cationes de líquidos iónicos, con diferente longitud de cadena alquílica y anión asociado, pone de manifiesto el mayor recubrimiento por el catión del líquido iónico que presenta la cadena alquílica más corta. La naturaleza del anión asociado también parece afectar dicho recubrimiento, así como la modificación asociada a su tratamiento térmico a 120 °C. Por otro lado, la tendencia apreciada mediante las medidas por XPS está de acuerdo con la cinética de incorporación del LI en la membrana.