Recubrimientos meso-porosos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ para aplicaciones en pilas de combustible de intercambio protónico

Y. CASTRO, J. MOSA, A. DURÁN

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Campus de Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain
Corresponding authors e-mail: castro@icv.csic.es
Tlf: +34-917355840. Fax: +34-917355843

El artículo describe la preparación de recubrimientos mesoporosos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ por el método sol-gel combinado con el método EISA para su aplicación como membranas en pilas de intercambio protónico. Se han utilizado como precursores el tetraetilortosilicato (TEOS), metil-trietoxi-silano (MTES), tetracloruro de titanio (TiCl_4) y el tricloruro de fósforo (PCl_3) y como agente generador de porosidad el bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB). Los recubrimientos se depositaron mediante la técnica de inmersión controlando la humedad relativa a 40 y 20-70 % y se trataron a 400 y 500 °C durante 15, 30, 45 y 60 min. Se ha estudiado la variación del índice de refracción y del espesor con la temperatura y el tiempo de sinterización, así como el volumen de poro y la densidad de las capas, usando elipsometría espectral. Por otro lado, se ha estudiado el carácter hidrofóbico/hidrofílico de los recubrimientos mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y medidas de ángulo de contacto, siguiendo la pérdida de grupos metilo con la temperatura y el tiempo de sinterización. Los resultados indican que estos parámetros son clave para obtener recubrimientos con elevada porosidad y bajo ángulo de contacto, condiciones necesarias para obtener elevadas conductividades protónicas. Las condiciones de sinterización más adecuadas se identificaron como 400 °C/60 min. Las medidas de conductividad en cuatro puntas muestran que los recubrimientos meso-porosos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ tienen elevada conductividad protónica, 0,16 y 0,85 S/cm, en la rampa de subida y bajada respectivamente, a 80 °C y 80% de humedad, convirtiendo a estas capas en buenos candidatos para membranas de PEMFC si se depositan sobre los electrodos.

Palabras clave: sol-gel, recubrimientos, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, FTIR, conductividad protónica, PEMFC.

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ mesoporous coatings for proton exchange membranes fuel cells

The article describes the preparation of mesoporous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ coatings by Sol-Gel process combined to EISA method for using as proton exchange membranes fuel cells. Tetraethylorthosilicate (TEOS), methyl triethoxysilane (MTES), titanium tetrachloride (TiCl_4) and phosphorus trichloride (PCl_3) have used as precursors and cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) as porous generator agent. Films were deposited by immersion technique controlling the relative humidity at 40 and 20-70% and treated at 400 to 500 °C for 15, 30, 45 and 60 min. The variation of the refractive index and thickness have studied as a function of temperature and sintering time as well as the pore volume and density of the coatings by spectroscopic ellipsometry. Moreover, the hydrophobic/hydrophilic character of the coatings has been studied by Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and by contact angle measurements, following the loss of methyl groups with the temperature and sintering time. The results show that these parameters are crucial to obtain coatings with high porosity and low contact angle, important to obtain high proton conductivity conditions. The sintering conditions were fixed to 400°C/60 min. Conductivity measurements at four points show high proton conductivity, 0,16 and 0,85 S/cm, up and down ramp, respectively, at 80°C and 80 % of humidity. These coatings are good candidates for PEMFC membranes, if they are deposited onto electrodes.

Keywords: Sol-gel, coatings, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, FTIR, protonic conductivity, PEMFC.

Cómo citar este artículo: Castro, Y.; Mosa, J.; Durán, A. (2014): Recubrimientos meso-porosos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ para aplicaciones en pilas de combustible de intercambio protónico, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 53 (4): 171-178. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.212014>

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de tecnologías que utilicen energías limpias está jugando un papel importante para abordar el agotamiento de los combustibles fósiles y la contaminación global (1). Entre estas tecnologías, las de almacenamiento de energía electroquímica y las de conversión destacan como las más factibles, sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. Las pilas de combustible de membrana de intercambio de

protones (PEMFC) presentan un futuro prometedor entre las tecnologías de conversión de energía electroquímica (2-6). Se consideran una fuente ideal de energía limpia y se proponen para reemplazar a los motores de combustión interna y motores diesel en los automóviles, así como a las baterías de Pb-ácido y a los generadores diesel. Las principales ventajas de la PEMFC incluyen: elevada eficiencia de hasta el 60 %,

densidades elevadas de energía y capacidad de operar con combustibles limpios, sin emisión de contaminantes. A pesar de estos beneficios, la penetración de la tecnología PEMFC en el mercado está limitada por sus problemas de coste y fiabilidad. En consecuencia, se ha pospuesto la penetración a gran escala en el mercado del transporte hasta 2015, ya que aun existen varias cuestiones técnicas por superar, sobre todo en el campo de los electro-catalizadores y de los electrolitos. En el caso de los electrolitos, los mayores avances que han permitido una mejora significativa en el rendimiento han sido las membranas modificadas con Nafion[®] (Du Pont). De hecho, el Nafion es el material de referencia con el cual se comparan todos los materiales alternativos. La historia y el desarrollo actual de las PEMFC están vinculados a las ventajas y desventajas del Nafion, aunque un número significativo de derivados modificados de Nafion y otros polímeros se están probando en los últimos prototipos de PEMFC (7). El Nafion y otros polímeros perfluorados se han utilizado ampliamente debido a su excelente conductividad protónica y estabilidad electroquímica. Sin embargo, son costosos, no son estables en condiciones de voltaje elevadas y solo transportan protones cuando absorben suficiente agua, lo que limita las temperaturas de funcionamiento a los 80 °C. El aumento de la temperatura de operación por encima de los 100 °C es un objetivo muy deseable, ya que mejoraría la cinética electroquímica y la tolerancia al CO, reduciendo los problemas de envenenamiento de los catalizadores de Pt, facilitando la eliminación de calor y reduciendo los problemas asociados a la gestión del agua (8,9).

Los requisitos de una membrana para su uso en PEMFC, además de ser altamente conductora de protones en condiciones de alta temperatura y/o baja humedad, es que debe ser delgada para reducir la resistencia y aumentar la conductividad protónica, compatible con los electrodos y suficientemente rígida para permitir un buen ensamblaje con los electrodos (MEA), térmica y dimensionalmente estable, impermeable a los combustibles gaseosos o líquidos, así como a los electrones y con suficiente estabilidad mecánica (7).

La preparación de electrolitos inorgánicos con elevada conductividad constituye una alternativa interesante a las membranas poliméricas con el fin de alcanzar temperaturas de funcionamiento de la pila más elevadas, presentando múltiples aplicaciones, como membranas protónicas, sensores, dispositivos ópticos o electrónicos, etc.

El componente inorgánico permite elevar la estabilidad térmica manteniendo las propiedades mecánicas y la conductividad protónica. Además, puede mejorar la estabilidad química y elevar la conductividad de las membranas a temperaturas mayores de 100 °C, ya que es posible la retención de agua hasta mayores temperaturas. En cuanto a este tipo de membranas inorgánicas encontramos en la bibliografía varios trabajos del grupo M. Nogami y col., (10-12), principalmente, de materiales en masa de SiO₂ y SiO₂-P₂O₅ y TiO₂-SiO₂ donde reportan valores de conductividad de 10⁻⁶-10⁻³ S/cm y 2 * 10⁻² S/cm a ~70 %HR y temperatura ambiente, respectivamente.

Sin embargo, el aumento de la conductividad podría ser mayor si se desarrollan membranas inorgánicas con elevada porosidad y superficie específica (13). En este caso, los poros aumentarían la retención de agua generando nuevos caminos de conducción a los protones a través de la membrana, aumentando la conductividad. Su naturaleza inorgánica aseguraría la estabilidad térmica permitiendo la interacción

del agua retenida en los poros con los grupos hidroxilos terminales de la red (14). La natural fragilidad de los materiales inorgánicos podría superarse preparando estas membranas como lámina delgada y depositándolos directamente sobre el ánodo o el cátodo, mejorando la estabilidad mecánica y permitiendo la manipulación necesaria para el ensamblaje. Otra ventaja sería su bajo espesor, que disminuiría la resistencia que ofrece la membrana al movimiento de los protones a su través, contribuyendo al aumento de la conductividad.

El proceso sol-gel es una vía potente para desarrollar recubrimientos debido a sus numerosas ventajas, como su relativa sencillez y su baja temperatura de procesamiento, homogeneidad a nivel micro-estructural, etc. El proceso involucra reacciones químicas entre especies poliméricas en solución para formar un red que gelifica y se consolida tras un tratamiento térmico. A través del método sol-gel se pueden diseñar y optimizar estructuras, obteniéndose materiales homogéneos, sin grietas, con elevada porosidad y poros pequeños e interconectados, requerimientos adecuados para el desarrollo de membranas PEM para pilas de combustible.

El uso de electrolitos inorgánicos con porosidad de tamaño nanométrico es un campo aun por explorar, encontrándose muy pocas referencias en la literatura sobre este tipo de membranas obtenidas por sol-gel. Algunos trabajos describen la preparación de materiales de SiO₂-P₂O₅ en masa con conductividades de $\approx 10^{-2}$ S/cm a temperatura ambiente (15,16). Estos geles tienen mucha afinidad por las moléculas de agua y por ello alcanzan valores altos de conductividad de protónica. Sin embargo, las especies P⁵⁺ tienen problemas para anclarse químicamente a la red de SiO₂, y en muchos casos se pierde fósforo durante el tratamiento térmico, perjudicando la conductividad protónica y la estabilidad de las membranas.

Para mejorar la durabilidad química de estos materiales inorgánicos, algunos autores plantean la preparación de materiales meso-porosos de P₂O₅-ZrO₂ en forma de polvo (17) y más escasamente de recubrimientos de P₂O₅-ZrO₂ (18). Para esta última composición, existen algunos trabajos donde se describen conductividades de 2,2 10⁻² S/cm a 25 °C y 80 % de humedad relativa (HR) (18). Otra composición estudiada es P₂O₅-TiO₂ (19,20), aunque estas membranas presentan menor estabilidad térmica.

A partir de estos resultados surge como una vía interesante a explorar la preparación de membranas de composición SiO₂-TiO₂-P₂O₅. El uso de un tercer componente puede mejorar la durabilidad química y térmica. La presencia de P₂O₅ sería más eficaz que la sílice para aumentar la conductividad protónica, por su carácter fuertemente higroscópico y porque forma enlaces de hidrógeno (P-OH) con las moléculas de agua más fuertes que los de la sílice (Si-OH), favoreciendo el transporte de los protones a través del material. Existen trabajos que describen conductividades de 0,0044 y 0,036 S/cm a temperatura ambiente y 90 % de HR (21) de estos materiales en forma de polvo. Por otro lado, la presencia de especies Ti-OH aumentaría la estabilidad química de los iones P⁵⁺ (22). El TiO₂ destaca por sus excelentes propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas y fotocatalíticas (23). Sin embargo, la mayor parte de los trabajos reportados en aplicaciones semejantes se basan en polvos o materiales en masa (22-25) y no se han encontrado trabajos en lámina delgada.

En este trabajo se describe la preparación de recubrimientos meso-porosos por sol-gel con adición de agentes generadores de porosidad. Se han preparado recubrimientos meso-porosos de SiO₂-TiO₂-P₂O₅ combinando los métodos sol-gel

con el auto-ensamblaje por evaporación inducida (EISA). Se ha estudiado el efecto del tratamiento térmico sobre la meso-estructura y el carácter hidrófobo/hidrófilo de los recubrimientos. Se ha evaluado las propiedades eléctricas de estos recubrimientos meso-porosos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ por Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIS) utilizando el método de las cuatro puntas. Los resultados obtenidos son prometedores abriendo un camino a la aplicación de este tipo de membranas soportadas sobre el electrodo para su utilización como electrolitos en PEMFC.

2. EXPERIMENTAL

Los soles de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ se han preparado usando como precursores el tetraetilortosilicato (TEOS) y metil-trietoxisilano (MTES), tetracloruro de titanio (TiCl_4) y tricloruro de fósforo (PCl_3) en presencia de un surfactante, bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB). La síntesis se realizó en dos etapas; en primer lugar se mezclaron el TEOS y MTES con etanol absoluto y se pre-hidrolizaron durante 1h, añadiendo agua acidulada (0,5 N HNO_3). A continuación el TiCl_4 y el PCl_3 , mezclados previamente con etanol absoluto en una relación molar $1\text{TiCl}_4/\text{PCl}_3:5\text{EtOH}$ para controlar el carácter fuertemente exotérmico, se añadieron lentamente al sol de sílice pre-hidrolizado. Por último, se añadió el surfactante, CTAB, junto con el resto de agua desionizada gota a gota para completar las reacciones de hidrólisis y condensación. La relación molar final es de $80\text{SiO}_2:10\text{TiCl}_4:20\text{PCl}_3:40\text{EtOH}:0,014\text{CTAB}:10\text{H}_2\text{O}$.

Por otro lado, se preparó un sol de referencia, siguiendo la misma ruta de síntesis pero sin adicionar el surfactante.

Los soles se depositaron sobre porta-objetos de vidrio y sustratos de silicio mediante la técnica de inmersión controlando la humedad relativa. Las capas se extrajeron a una velocidad de 25 cm/min y a humedades relativas de 40 y 20 a 70 %. En este último caso, los recubrimientos se extraen a una humedad relativa del 20 % y tras un primer secado, la HR se aumenta hasta el 70 % y se mantienen a esta humedad hasta el tratamiento térmico. A continuación, los recubrimientos se trataron durante 24 horas a 150 °C y 3 horas a 350 °C para eliminar el surfactante, y finalmente a 400 y 500 °C durante 15, 30, 45 y 60 minutos, para consolidar la estructura.

Las capas se caracterizaron mediante Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR, Zeiss HP1, Alemania) para confirmar la homogeneidad y ausencia de defectos y por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET, Hitachi H-7100, Japón) para confirmar la presencia de porosidad. Las muestras de MET se prepararon a partir de los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio rayándolos con un bisturí y recogiendo las pequeñas porciones de muestra arrastrándolas con etanol sobre un vial. Utilizado una pipeta Pasteur se añade una gota de la solución sobre una rejilla de cobre de 3 mm, previamente recubierta con una película de carbón. Después se evapora el alcohol, y se coloca la rejilla en el MET. El equipo incorpora una micro-sonda EDX Noran para microanálisis por dispersión de energía de rayos X provista de un software de adquisición de datos System Six, que permite analizar la composición química de la muestra.

Las capas se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para comprobar la eliminación del surfactante y estudiar la porosidad de los

recubrimientos. Los espectros se registraron sobre capas depositadas sobre sustratos de silicio pulidos por las dos caras en modo transmisión entre 4000 – 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} usando un equipo Perkin Elmer FTIR Spectrum 100.

El espesor (e) y el índice de refracción (n) de los recubrimientos se midieron con un Elipsómetro Espectral de ángulo variable (WVASE32, (“Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer”) J.A. Co., Woollam M-2000UTM). A partir de estos valores y aplicando el modelo de aproximación de Bruggeman (BEMA, Bruggeman Effective Medium Approximation) se determinó el volumen total de poro y la densidad aparente.

El ángulo de contacto de los recubrimientos depositados sobre porta-objeto de vidrio se midió usando un equipo Easy Drop (Drop Shape Analysis System” Krüss DSA 100).

A partir de la caracterización previa se seleccionaron recubrimientos perfectamente homogéneos, con los mayores espesores y menores índices de refracción, lo cual indica una elevada porosidad, para realizar las medidas de conductividad utilizando el método de cuatro puntas.

La conductividad protónica de las membranas se mide por Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIS) usando un potencióstato Gamry Reference 600 con un dispositivo de cuatro puntas cuyos electrodos son cables de Pt de 0,33 mm de diámetro. En este método las dos puntas interiores sirven como sensores de potencial y las exteriores recogen la intensidad. Los recubrimientos se intercalan entre dos bloques de Teflon. La amplitud de la señal AC utilizada fue de 50 mV y el intervalo de frecuencia estudiado 10⁶ - 0,01 Hz (10 puntos/ década). Se realizaron medidas entre 25 y 140 °C en una rampa de subida y otra de bajada manteniendo una humedad relativa constante del 80 %. Los recubrimientos se introducen totalmente secos en la celda de medida y no se efectúa ningún paso previo de humidificación. El ajuste de los valores de impedancia se realiza usando el programa *Gamry Echem Analyst*. Se efectúan tres medidas a cada temperatura y se toma como valor de resistencia la media de las tres medidas tras su ajuste.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las capas mesoporosas

Se han depositado recubrimientos con los soles de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ preparados con y sin surfactante sobre sustratos de vidrio y silicio, por el método EISA, variando la humedad relativa, el tiempo y la temperatura de sinterización. El estudio de microscopía óptica muestra que todos los recubrimientos son homogéneos, transparentes y libres de defectos y grietas.

Las capas depositadas sobre sustratos de vidrio se usaron para determinar el espesor y el índice de refracción en función de la humedad relativa de deposición, y de la temperatura y tiempo de sinterización, utilizando el elipsómetro espectral. La Figura 1 muestra la variación del índice de refracción y espesor con el tiempo de sinterización a temperaturas de 400 y 500 °C y a humedades relativas de deposición de 20-70 % HR. Se ha incluido el comportamiento del recubrimiento de referencia, tomado como *quasi* denso, obtenido con el sol de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ sin surfactante (CTAB) tratado a 500 °C.

Figura 1. Índice de refracción y espesor en función del tiempo y temperatura de sinterización para recubrimientos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ depositados a 20-70 %HR.

En el caso del recubrimiento *quasi* denso, se observa que tanto el espesor como el índice de refracción varían ligeramente con el tiempo de sinterización. El valor del índice de refracción, 1,46 concuerda con un material de sílice densa modificado con óxidos más pesados. Estos argumentos sugieren que el recubrimiento tiene muy baja porosidad y puede considerarse como el recubrimiento de referencia.

En el caso de los recubrimientos preparados con el sol con surfactante CTAB y depositados a 20-70 % HR, el índice de refracción se sitúa en 1,35, muy inferior al 1,46 del material de referencia y el espesor bastante mayor (175 frente a 106 nm), lo cual indica la presencia de poros en el recubrimiento, que permiten relajar las tensiones creadas durante el secado y el tratamiento térmico y aumentar el espesor crítico.

En los recubrimientos tratados a 400 °C y con humedades 20-70 %HR, tanto el índice de refracción como el espesor varían poco con el tiempo de sinterización. El índice de refracción varía entre 1,35 para un tiempo de sinterización de 15 min y 1,37 después de 60 min. Este ligero aumento se asocia a la eliminación de restos de surfactante retenidos en la estructura tras el tratamiento intermedio de 350 °C, así como a la eliminación de grupos $-\text{CH}_3$, que proceden del precursor de sílice MTES, y que se encontraban ocluidos en los poros. La eliminación de estas especies colapsa ligeramente la estructura y por lo tanto, el espesor disminuye ligeramente.

En el caso de los recubrimientos tratados a 500 °C, el índice de refracción aumenta mucho más rápido con el tiempo, mientras el espesor disminuye con una pendiente similar. Esta rápida variación se asocia principalmente a la pérdida de los grupos $-\text{CH}_3$, que es muy importante a partir de 500 °C (26) y no a la eliminación del surfactante, ya que la cantidades retenidas después del tratamiento intermedio a 350 °C son pequeñas.

En los recubrimientos depositados a RH del 40 % el comportamiento es similar (no se muestra). Aunque se observa que a 40 % HR el espesor y en el índice de refracción varían más sobre todo en los recubrimientos tratados a 500 °C.

Utilizando las medidas de elipsometría espectral se ha calculado el volumen de poro usando el modelo de BEMA

(Bruggeman Effective Model Apparent) y la densidad aparente aplicando la ecuación;

$$\rho = n-1/0,202 \quad [\text{Ecuación 1}]$$

Donde n es el índice de refracción a cada temperatura y tiempo de sinterización. Todos los datos se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1. VOLUMEN DE PORO Y DENSIDAD APARENTE EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO DE SINTERIZACIÓN PARA LOS RECUBRIMIENTOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ DEPOSITADOS A 40 Y 20-70 %HR.

Muestra	Temperatura/tiempo	Volumen aparente de poros (%)	Densidad aparente (g/cm ³) (ρ)
40 % HR	400 °C -15 min	20,1	1,83
	400 °C -30 min	21,0	1,92
	400 °C -45 min	17,5	1,93
	400 °C -60 min	18,1	1,92
	500 °C-15 min	7,1	2,28
	500 °C-30 min	5,2	2,31
	500 °C-45 min	4,2	2,36
	500 °C-60 min	1,65	2,41
20-70 %HR	400 °C -15 min	22,6	1,73
	400 °C -30 min	22,2	1,74
	400 °C -45 min	18,9	1,84
	400 °C -60 min	18,7	1,85
	500 °C-15 min	17,0	2,03
	500 °C-30 min	12,2	2,13
	500 °C/45 min	12,8	2,14
	500 °C/60 min	10,0	2,20

Se observa que los recubrimientos tratados a 400 °C tienen volúmenes de poro más altos y densidades menores que los tratados a 500 °C. Al aumentar la temperatura y el tiempo de sinterización, el volumen de poro disminuye y

Figura 2. Micrografía de MET y análisis de EDX por MET del recubrimiento de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ a 20-70 % HR y tratado a 400 durante 15 min.

el recubrimiento se densifica por condensación de la red y colapso de la misma. El recubrimiento tratado a $500^\circ\text{C}/60$ min y depositado al 40 % HR es el más denso, $2,41\text{ g/cm}^3$, con un volumen de poro muy pequeño de apenas 1,65 %.

La caracterización del recubrimiento por MET y análisis de EDX (Figura 2), confirma la presencia de porosidad (Figura 2a), así como, su composición química y demuestra que no hay pérdida de fósforo (Figura 2b). Se han detectado cantidades de Na, K y Ca por EDX. Estos cationes pueden proceder del vidrio base, que durante el tratamiento térmico se produce una migración de los mismos al recubrimiento. En este caso no se ha considerado para determinar los porcentajes de Si, P y Ti.

Figura 3. Espectro de FTIR para el recubrimiento de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ a 20-70 % HR y tratado a 400°C durante 15 min.

Se ha utilizado la técnica de FTIR para identificar la presencia de una red mixta Si-O-Ti-O-P y la eliminación de grupos $-\text{CH}_3$ con el tiempo del tratamiento térmico sobre recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio. En la Figura 3 se muestra el espectro de FTIR de un recubrimiento depositado al 20-70 % HR y tratado a 400°C durante 15 min. Se ha representado la región entre 1950 y 500 cm^{-1} , la zona donde aparecen las bandas de interés.

En el espectro se identifican varias bandas, que se analizan a continuación. La banda más intensa aparece centrada sobre 915 cm^{-1} con un hombro sobre 1015 cm^{-1} , región en la cual se sitúan las bandas correspondientes a la frecuencia de vibración del enlace Si-O-Si (modo TO), sobre $1024\text{-}1027\text{ cm}^{-1}$, y a la vibración de la tensión P-O-H , sobre $1000\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$. En esta banda pueden además integrarse vibraciones correspondientes a enlaces Si-O-Ti , Si-O-P , Si-O-Si , Ti-O-P y P-O-P . Sin embargo, como la cantidad de titanio y fósforo es pequeña, esta banda se asocia principalmente a la vibración Si-O-Si . La banda a 760 cm^{-1} podría asignarse a la deformación del enlace P-O-P (750 cm^{-1}) y/o vibraciones Ti-O-Ti . La siguiente banda que aparece en intensidad está en torno a 1176 cm^{-1} , es una banda ancha que puede englobar varias bandas; en particular, la correspondiente al enlace Si-O-Si (modo LO), que aparece a frecuencias de $1144\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ y se relaciona con la porosidad del material, otra banda a 1161 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace P-O (modo LO) del enlace P-O-Si , y la correspondiente a la tensión simétrica del enlace P=O , a 1207 cm^{-1} . Finalmente, la banda situada a 1270 cm^{-1} corresponde a la tensión de vibración de los grupos metilo enlazados al silicio, Si-CH_3 , y se analiza en detalle más adelante.

Los espectros de FTIR muestran estructuras mixtas con enlaces Si-O-Si , Si-O-Ti , Ti-O-P y Si-O-P , indicando que la síntesis conduce a soles mixtos y homogéneos, sin separación de fases.

La presencia de grupos metilos en el recubrimiento marca el carácter hidrofóbico o hidrofílico del mismo, aspecto muy importante en el estudio de la conductividad protónica de estos materiales, ya que la presencia de agua y grupos OH determina esta propiedad. La concentración de grupos metilo residuales varía en función del tratamiento térmico. Se ha seguido la evolución de estos grupos $-\text{CH}_3$ por FTIR, a través de la banda a 1270 cm^{-1} , que se relaciona con las medidas de ángulo de contacto.

En la Figura 4 se muestra los espectros de FTIR, de la banda a $1270\text{-}1276\text{ cm}^{-1}$ de un recubrimiento de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ depositado a 20-70 % HR y tratado a 400°C durante 15, 30 y 60 min y a 500°C durante 60 min; se han incluido además los espectros de dos recubrimientos con tratamientos

Figura 4. Espectros de FTIR para los recubrimientos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ tratados a 250 y 350 °C durante 3h, 400 °C durante 15, 30 y 60 min y a 500 °C durante 60 min.

intermedios de 250 y 350 °C durante 3h, para un estudio más completo.

Se observa que al aumentar la temperatura de 250 a 350 °C, la banda situada a 1273 cm^{-1} disminuye bruscamente su intensidad y se desplaza ligeramente hacia frecuencias más altas (1276 cm^{-1}), indicando una pérdida importante de grupos metilos. El carácter híbrido de la capa se reduce y el recubrimiento se vuelve más hidrofílico. Al aumentar la temperatura hasta 400 °C, la pérdida de grupos metilos continua pero en menor cantidad y se acentúa con el tiempo de sinterización. Sin embargo, es a 500 °C cuando se observa la mayor pérdida de grupos metilos, explicando la fuerte disminución del espesor que se observa en la Figura 1 para la capa tratada a 500 °C/15 min. La eliminación de estos grupos en dos etapas, a 350-400 °C y a 500 °C, está de acuerdo con el modelo discutido por Gallardo y col (26); los metilos eliminados a 500 °C se encuentran ocluidos en poros internos de la capa mientras que los eliminados a menor temperatura están más cerca de la superficie. La desaparición de los grupos $-\text{CH}_3$ acelera el colapso de la porosidad, la densificación de la capa y su conversión en un material hidrofílico.

Si se comparan estos resultados con las medidas de ángulo de contacto, Figura 5, se observa que el ángulo de contacto disminuye de forma brusca de 90° a 60° al aumentar la temperatura de 250 a 350 °C. A 400 °C la disminución aumenta con el tiempo de sinterización, pero es a 500 °C cuando el ángulo de contacto se reduce al mínimo, 5°, independientemente del tiempo del tratamiento térmico, indicando un material altamente hidrofílico.

La eliminación de grupos metilos permitirá retener las moléculas de H_2O y los grupos hidroxilo, aumentando en consecuencia la conductividad protónica de la capa. Sin embargo, el aumento excesivo de la temperatura provoca la densificación del recubrimiento y por tanto la disminución del volumen de poro, con lo cual reduciría el agua retenida en los poros. El estudio pone de manifiesto que para obtener películas con elevado volumen de poro y bajo ángulo de contacto hay que llegar a un compromiso entre la temperatura y el tiempo de sinterización. La etapa de sinterización es clave para diseñar membranas adecuadas.

Figura 5. Ángulo de contacto para los recubrimientos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ tratados a 250 y 350 °C durante 3h, 400 °C durante 15, 30 y 60 min y a 500 °C durante 60 min.

Se ha elegido un tratamiento a 400 °C/60 min y humedad de deposición de 20-70 % HR, como el más adecuado para realizar los estudios de conductividad, porque correspondería con capas con volumen de poro alto y bajo ángulo de contacto, $V_{\text{poro}} = 18,7\%$ y $\theta = 30^\circ$.

3.2. Conductividad protónica de las membranas mesoporosas

La conductividad protónica de los recubrimientos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ depositados a una HR de 20-70 % y tratados a 400 °C durante 60 min, se ha estudiado en el intervalo 20-140 °C. Las medidas se han realizado aumentando la temperatura desde 20 hasta 140 °C (símbolos rellenos) y disminuyéndola posteriormente hasta alcanzar la temperatura ambiente (símbolos vacíos), a una humedad relativa constante del 80 %. La Figura 6 muestra la variación de la conductividad protónica calculada a partir de los ajustes de los valores de resistencia (R) del diagrama Nyquist obtenidos para cada temperatura utilizando el programa de ajuste *Echem Analyst* de Gamry. La conductividad protónica (σ) se calcula utilizando la distancia entre los electrodos de Pt (L, 0,92 cm), el espesor de la capa (t) y el ancho del sustrato (W), usando la ecuación 2

$$\sigma = L/RWt \quad [\text{Ecuación 2}]$$

En general, el método de las cuatro puntas presenta una ventaja sobre el método convencional de dos puntas, ya que elimina la respuesta del sustrato y de las interfases entre el sustrato y el recubrimiento, siendo más fácil calcular la resistencia del electrolito (27). En la configuración de dos puntas, los electrodos de generación de corriente también sirven como sondas de medida de la intensidad de corriente, y se espera como respuesta dominante una impedancia relacionada con la interfase en la zona de bajas frecuencias que camufla la respuesta del recubrimiento. En cambio, en la configuración de cuatro puntas, las sondas de medición del potencial están conectadas a través de un dispositivo de alta impedancia de modo que la respuesta de la interfase y del sustrato se hacen insignificantes y por

tanto la conductividad protónica del material se puede calcular interpolando el punto de corte con el eje de impedancias reales del semicírculo a elevadas frecuencias (27-29).

REFERENCIAS

1. Qi, Z.; (2013): Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Ed. Electrochemical Energy Storage and Conversion, CRC Press, New York, USA.
2. Kreuer, K. D.; (2003): In Handbook of Fuel Cell Fundamentals, Technology, and Applications. En: Vielstich et al., ed. John Wiley, Chichester, UK.
3. Babir, F.; Gomez, T.; (1996): Efficiency and economics of proton exchange membrane fuel Cells., *Int. J. Hyd. Energy*, 21: 891-901. [http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199\(96\)00030-4](http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199(96)00030-4).
4. U.S. Department of Energy Fuel Cell Technologies Program. Pathways to Commercial Success: Technologies and Products Supported by the Fuel Cell Technologies Program, 2012.
5. Gilby, S.; (2013): Simplifying mass production of PEM fuel cell technology, *Fuel Cells Bulletin*, pp.16-17. [http://dx.doi.org/10.1016/S1464-2859\(13\)70393-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1464-2859(13)70393-6).
6. The Fuel Cell Industry Review. Fuel Cell Today, Royston, UK, 2013.
7. Heitner-Wirguin, C.; (1996): Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications, *J. Membrane Sci.*, 120: 1-9. [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00155-X](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(96)00155-X).
8. Savadogo, O. (1998): Electrolyte membranes for fuel cell systems, *J. New Mat. Elect. Syst.*, 1: 47-55.
9. Mauritz, K. A.; (2004): State of understanding Nafion, *Chem. Rev.*, 104: 47-55. <http://dx.doi.org/10.1021/cr0207123>.
10. Nogami, M.; Moller, M.; (1999): High Proton Conductivity in Porous P_2O_5 - SiO_2 Glasses, *J. Phys. Chem. B.*, 103: 9468- 9472. <http://dx.doi.org/10.1021/jp991277s>.
11. Dakio, Y.; Kasuga, T.; Nogami, M.; (2002): Proton Conduction and Pore Structure in Sol-Gel Glasses, *Chem. Mater.*, 14: 4624-4627. <http://dx.doi.org/10.1021/cm020323p>.
12. Nogami, M.; Nagao, R.; Wong, C.; (1998): Proton Conduction in Porous Silica Glasses with High Water Content, *J. Phys. Chem.*, 102: 5772-5775. <http://dx.doi.org/10.1021/jp981059j>.
13. Colomer, M. T.; Rubio, F.; Jurado, J. R.; (2007): Transport properties of fast proton conducting mesoporous silica xerogels, *J. Power Sources*, 167: 53-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.092>.
14. Nishiyama, N.; Kaihara, J.; Nishiyama, Y.; Egashira, Y.; Ueyama, K.; (2007): Vapor-Phase Synthesis of Mesoporous SiO_2 - P_2O_5 , *Thin Films*, *Lagmuir*, 23: 4746-4748. <http://dx.doi.org/10.1021/la070081d>.
15. Nogami, N.; Matsushita, H.; Goto, Y.; (2000): A Sol-Gel-Derived Glass as a Fuel Cell Electrolyte, *Adv. Mater.*, 12: 1370-1372. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200009\)12:18<1370::AID-ADMA1370>3.0.CO;2-1](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200009)12:18<1370::AID-ADMA1370>3.0.CO;2-1).
16. Daiko, Y.; Akai, T.; Kasuga, T.; Nogami, M.; (2001): Remarkable High Proton Conducting P_2O_5 - SiO_2 Glass as a Fuel Cell Electrolyte Working at Sub-Zero to 120°C, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 109: 815-820. http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.109.1274_815.
17. Kleitz, F.; Thomson, J. S.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Schuth, F.; (2002): Porous Mesostructured Zirconium Oxophosphate with Cubic (Ia-3d) Symmetry, *Chem. Mater.*, 14: 4134-4144. <http://dx.doi.org/10.1021/cm021128d>.
18. Nishiyama, Y.; Tanaka, S.; Hillhouse, H. W.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K.; (2006): Porous Mesostructured Zirconium Oxophosphate with Cubic (Ia3̄d) Symmetry, *Lagmuir*, 22: 9469-9472. <http://dx.doi.org/10.1021/la061493+>.
19. Li, D.; Zhou, H.; Hibino, M.; Honma, I.; (2003): Sol-gel Synthesis of Porous Crystalline TiO_2 - P_2O_5 Oxide with Thermal Stability, *J. Mater. Res.*, 18: 2743-2746. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2003.0381>.
20. Makita, K.; Nogami, M.; Abe, Y.; (1997): Sol-gel synthesis of amorphous P_2O_5 - TiO_2 films and their electrical properties, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107: 595-599. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.105.595>.
21. Hogarth, W. H. J.; Muir, S. S.; Whittaker, A. K.; Diniz da Costa, J. C.; Drennan, J.; Lu, G. Q.; (2007): Proton conduction mechanism and the stability of sol-gel titanium phosphates, *Solid State Ionics*, 177: 3389-3394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.10.015>.
22. Nogami, M.; Suwa, M.; Kasuga, T.; (2004): Proton conductivity in sol-gel-derived P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 glasses, *Solid State Ionics*, 166: 39-43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2003.09.014>.
23. Kholmanov, N.; Barborini, E.; Vinati, S.; Piseri, P.; Podesta, A.; Ducati, C.; Lenardi, C.; Milani, P.; (2003): The influence of the precursor clusters on the structural and morphological evolution of nanostructured TiO_2 under thermal annealing, *Nanotechnology*, 14: 1168-1173. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/14/11/002>.
24. Uma, T.; Izuhara, S.; Nogami, M.; (2006): Structural and proton conductivity study of P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 glasses, *J. Eurp. Ceram. Soc.*, 26: 2365-2372. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.04.013>.
25. Uma, T.; Nogami, M.; (2005): Influence of TiO_2 on proton conductivity in fuel cell electrolytes based sol-gel derived P_2O_5 - SiO_2 glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 351: 3325-3333. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.010>.
26. Gallardo, J.; Galliano, P.; Durán, A.; (2000): Thermal Evolution of Hybrid Sol-Gel Silica Coatings: A Structural Analysis, *J. Sol Gel Sci. Techn.*, 19: 393-397. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1008778909389>.
27. McDonald, J. R.; (1987): Impedance Spectroscopy, Wiley: New York.
28. Xie, Z.; Song, C.; Andreaus, B.; Navessin, T.; Shi, Z.; Zhang, J.; Holdcroft, S.; (2006): AC Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (10): E173-E178. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2258091>.
29. Velez, J. F.; Procaccini, R. A.; Aparicio, M.; Mosa, J.; (2013): Epoxy-silica hybrid organic-inorganic electrolytes with a high Li-ion conductivity, *Electrochim. Acta*, 110: 200- 207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.101>.
30. Bonnaud, P. A.; Coasne, B.; Pellen, R. J. M.; (2010): Molecular simulation of water confined in nanoporous silica, *J. Phys. Condens. Matter.*, 22: 284110-284187. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/22/28/284110>.
31. Masanori, Y.; Li, D.; Honma, I.; Zhou, H.; (2001): A Self-Ordered, Crystalline Glass, Mesoporous Nanocomposite with High Proton Conductivity of 2×10^{-2} S cm⁻¹ at Intermediate Temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 13092-13093.
32. Martin, J. L.; Osnar, P.; (2009): Proton Exchange Membrane Fuel cells. En: T. Fuller T et al., ed. *The Electrochemical Society*, (New Jersey, USA).

Recibido: 17/02/2014

Recibida versión corregida: 30/05/2014

Aceptado: 02/06/2014