
Membranas para la fotosíntesis artificial

**Ricard García Valls
y col.**

Ayudas a la investigación 2009

Autores

Guillem Gilabert Oriol

adscrito a la Universitat Rovira i Virgili (URV),
máster en Ingeniería Química y Procesos, estudiante de doctorado

Marta Giamberini

adscrita a la Universitat Rovira i Virgili (URV),
Doctora en Química por la Universita' "Federico II" de Nápoles,
profesora de la Universitat Rovira i Virgil

Ricard Garcia-Valls

adscrito a la Universitat Rovira i Virgili (URV),
Doctor en Química por la Universitat Autònoma de Barcelona,
actualmente director de l'Escola Tècnica Superior de Enginyeria Química (ETSEQ)

Índice

1.	Resumen	4
2.	Palabras claves	4
3.	Introducción	4
3.1.	La fotosíntesis artificial	4
3.2.	Nafion®	4
3.3.	Membrana biomimética	5
4.	Objetivo y alcance	6
5.	Materiales y metodología	6
5.1.	Plan de trabajo	6
5.2.	Obtención y modificación del polímero biomimético	6
5.3.	Obtención de las membranas por casting	6
5.4.	Obtención de las membranas por inversión de fases	6
5.5.	Determinación de la permeabilidad protónica	7
5.6.	Determinación de la conductividad eléctrica	8
6.	Resultados y discusión	8
6.1.	Obtención de las membranas por casting	8
6.2.	Obtención de las membranas por inversión de fases	8
6.3.	Permeabilidad protónica	8
6.4.	Conductividad eléctrica	9
6.5.	Swelling	10
6.6.	Ángulo de contacto del vidrio y la membrana	10
6.7.	Grosor y morfología de la membrana	10
6.8.	Resistencia mecánica y química	11
6.9.	Mecanismo de transporte	11
7.	Conclusiones	11
8.	Bibliografía	12

1. RESUMEN

Se ha desarrollado una membrana densa capaz de transportar selectivamente protones a través, ofreciendo así una alternativa a la membrana comercial Nafion®, para ser usada en la tecnología de la fotosíntesis artificial.

2. PALABRAS CLAVES

Fotosíntesis Artificial, Membranas Transportadoras de Protones, Membranas Biomiméticas, Conductividad Protónica, Pilas de Combustible

3. INTRODUCCIÓN

La fotosíntesis artificial es la tecnología que permite la obtención de hidrógeno y oxígeno del sol y del agua, así como la obtención de hidrocarburos a partir de dióxido de carbono, al igual que lo hacen las plantas [1].

Esta investigación se centra en el desarrollo de las membranas biomiméticas de intercambio de protones [2], que son responsables de separar los protones a partir del oxígeno y el resto de las moléculas captadoras de luz [3, 4]. Los electrones obtenidos durante la electrólisis del agua se van a consumir *in situ* o utilizados posteriormente para producir hidrógeno, que se utilizará más adelante para obtener electricidad durante el día y la noche, así como para alimentar dispositivos portátiles o para fines destinados al transporte personas o mercancías. De esta forma, se estudiarán las propiedades de las membranas biomiméticas obtenidas, y sus propiedades se compararán con la membrana de Nafion® para evaluar sus cualidades.

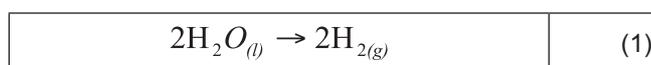
Esto conducirá a la preparación y montaje de la membrana de la celda. Un diseño general de la celda será creado y diseñado tratando de optimizar todas las celdas de un proceso de integración mejor. Finalmente, un primer prototipo de fotosíntesis artificial debe estar listo para su funcionamiento.

El desarrollo de una celda fotosintética artificial presenta dos ventajas importantes de la celda fotovoltaica de silicio convencionales. Éstos son los costos más bajos de fabricación y el mejor rendimiento del sistema, porque, debido al uso de un catalizador, la sobretensión para la electrólisis del agua se reduce drásticamente [5]. Por otra parte, esta celda se puede utilizar no solamente para producir hidrógeno, sino también para llevar a cabo reacciones químicas de reducción, como por ejemplo, la reducción del dióxido de carbono a metano o a metanol. Así, la celda podría capturar dióxido de carbono atmosférico y reducirlo a un combustible como el metano o el metanol [1]. Con esta tecnología, la humanidad tendrá una fuente barata y limpia de energía, que no es solamente libre de carbono, sino que además puede reducir el dióxido de carbono de la atmósfera. Esto llevaría a una vida más sostenible, permitiría la lucha contra la degradación de la naturaleza y la crisis energética de combustibles fósiles a la cual nos enfrentamos.

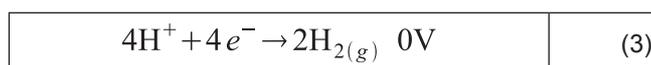
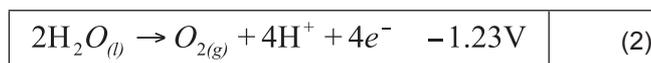
3.1. La fotosíntesis artificial

La fotosíntesis es un proceso muy complicado que involucra muchas reacciones complejas con macromoléculas. Con el fin de abreviar este proceso y tener más control sobre él, una nueva tecnología llamada fotosíntesis artificial ha sido diseñada. La fotosíntesis artificial también involucra dos fases [5]. En la primera, el agua, con la ayuda de la luz solar, produce oxígeno, protones y electrones. En la segunda, los protones y electrones se utilizan para almacenar esta energía en forma de hidrógeno. También se podrían producir otros tipos de productos como metano o metanol. No obstante, si se desea obtener hidrocarburos, se debe usar una fuente de carbono, como el dióxido de carbono atmosférico [5].

Todo este proceso puede ser descrito como:



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



Esta reacción se puede hacer en una celda fotoelectroquímica (PEC), también llamado celda Grätzel [1, 7]. Esta celda utiliza fotosensibilizadores adjuntos sobre las películas de TiO_2 nanocristalinas. Cuando llega un fotón, el complejo se excita y es capaz de oxidar el catalizador de oxidación del agua, llamado "dímero azul", que normalmente es un complejo de rutenio [3]. Este catalizador es capaz de atraer los cuatro electrones del agua, dividiendo así el agua en protones y el oxígeno. Entonces, este flujo de electrones fluye a través del semiconductor TiO_2 al cátodo de platino donde el hidrógeno se forma con los cuatro protones que han llegado a través de la membrana de intercambio de protones [1]. Todo el proceso se resume en la Figura 1.

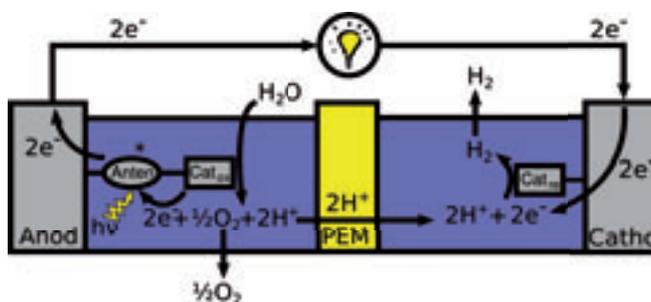


Figura 1. Celda fotoelectroquímica

3.2. Nafion®

El Nafion® 117 es una membrana de ácido perfluorosulfónico (EPIP) desarrollada en 1966 y comercializada por DuPont, con un grosor de 177,8 μm (0,007 in). Este polímero contiene ácido sulfónico al final de su estructura.

Este ácido actúa como un transportador de protones por el mecanismo de salto llamado hopping. El Nafion® debe ser hidratado para ser permeable, ya que los grupos de ácido sulfónico hidrofílicos se constituyen en canales con un tamaño comprendido entre 10 y 50 Å. A causa de este canal formado, los cationes no sólo pasan por ella, sino también otras moléculas como el agua juntamente con los protones, el agua o el metanol. Además, el Nafion® aumenta su volumen. Esto resulta en malas propiedades mecánicas. Por lo tanto, los mecanismos de transporte del Nafion® se deben al transporte activo con protones o también llamada resistencia electroosmótica, a la difusión a través de los poros y a la difusión convencional [8]. De ésta manera, una membrana con poca selectividad, permite no solamente el paso de protones a través de ella, sino también el paso de otras sustancias no deseadas que pueden dañar los electrodos o causar reacciones no deseadas. Esas reacciones pueden reducir drásticamente el rendimiento de la celda o producir efectos imprevisibles sobre ella tales como corrosión, explosiones, sobrecalentamiento, etc. Pero quizás, la mayor desventaja es su precio, ya que el Nafion® está patentado y cuesta entre 500 y 1000 USD/m² [9]. Este comportamiento se puede ver en la figura de Figura 2 [9].

Sin embargo, la membrana de Nafion® es la única membrana comercializada de intercambio de protones que se utiliza en los sistemas electroquímicos industrial a gran escala [7]. Por lo tanto, es la membrana de Nafion® la referencia mundial utilizada para las celdas de combustible de intercambio de protones (PEMFC), y que posee, además una gran cantidad de datos publicados en la literatura. Esta es la razón por la cual la membrana de Nafion® se utilizará como punto de referencia para comparar el rendimiento de los nuevos polímeros biomiméticos que hemos sintetizado.

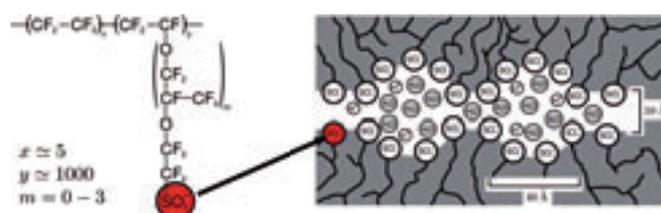


Figura 2. Estructura química y canales llenos de agua de Nafion®

3.3. Membrana biomimética

Se puede observar fácilmente de la bibliografía, que muy poca investigación se ha hecho para desarrollar nuevos polímeros que no utilicen el ácido sulfónico como portador de protones. Como se ha visto en la sección anterior, la utilización del grupo sulfónico es la causa principal de la poca selectividad de las membranas. Esto es así ya que los protones son transportados a través de la membrana mediante canales, los cuales son lo suficientemente grandes como para que el agua, el metanol y otras especies también puedan atravesar la membrana.

Así pues, se ha planteado un nuevo enfoque que evitaría el uso de los grupos sulfónicos, que son los respon-

sables de transportar el protón y formar los canales. En éste, un diferente mecanismo de transporte debe ser utilizado para incrementar la selectividad protónica y, por consiguiente, hay que diseñar un nuevo tipo de material para formar la membrana.

Otro punto a considerar, es que el uso de flúor debe ser evitado, ya que es caro y además su presencia dificulta la eliminación de la membrana, al final de su ciclo de vida, porque es muy tóxico. Además, el nuevo material no debe absorber agua, ya que esto conduce a malas propiedades mecánicas y a poca selectividad protónica. Esto es importante ya que el Nafion® es útil para las pilas de combustible de hidrógeno cuando se utiliza en la fase gas húmeda, pero tiene un mal desempeño en las celdas de combustible de metanol (DMFC) y en las celdas de fotosíntesis artificial, donde en cambio se trabaja en fase líquida. Así, se desarrollará una membrana biomimética libre de patente, que utilizará la capacidad coordinativa del oxígeno frente a los cationes para transportar los protones mediante el enlace dativo a lo largo de una cadena de poliéter.

Esta membrana se inspira en la observación del auto-ensamblaje del virus del mosaico del tabaco (TMV) [10]. Así, se utilizarán membranas compuestas por un polímero cristal líquido obtenido por modificación química del polímero comercial poli(epiclorhidrina) (PECH), con el grupo de forma cónico-plana (tapered) compuesto por potasio 3,4,5-tris (4 -(n-dodecan-1iloxi)) benciloxi benzoato [11]. La estructura del polímero puede verse en la Figura 3.

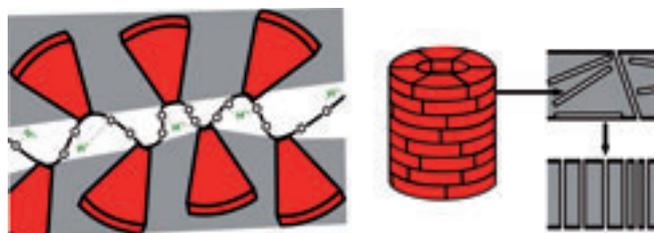


Figura 3. Estructura química y auto-ensamblaje de los polímeros biomiméticos que forman canales iónicos

Así, los grupos hidrofóbicos tapered se ensamblan formando una columna de canal iónico [12] y son los responsables de la resistencia mecánica y de la protección al agua de la membrana. El centro de la columna está formado por una cadena continua hidrofílica de poliéter que actúa como un transportador de protones [2]. Con esta combinación, debería ser posible llegar a un alto nivel de selectividad de protones respecto a las demás sustancias como el agua y el metanol. Este auto-ensamblaje puede ser observado en la Figura 3.

Estos canales deben orientarse perpendicularmente a la superficie de la membrana para ser suficientemente permeables como para su aplicación real. Por lo tanto, la membrana debe ser lo más fina posible para reducir el número de canales iónicos comprimidos entre las superficies de la membrana que no están orientadas.

Se ha observado que los polímeros biomiméticos obtenidos tienen un promedio de peso molecular de $2.6 \cdot 10^6$

Da, un grado medio de modificación que va desde 39 hasta 57%, y una densidad media que va desde 1,34 hasta 1,68 g/cm³.

4. OBJETIVO Y ALCANCE

La hipótesis con la que se desarrolla la investigación es que una membrana de protones selectiva basada en los canales iónicos biomimética puede ser montado con una mejor selectividad y la permeabilidad y resistencia a la misma como Nafion®.

El objetivo de esta investigación es preparar membranas de intercambio de protones con una mayor selectividad en relación con la tecnología estándar de Nafion®, que se aplicarán en la tecnología de la fotosíntesis artificial. Esta membrana se basa en un polímero cristal líquido (LC) que se auto-ensambla para formar canales iónicos biomiméticos. Los objetivos específicos se encuentran por debajo. El Objetivo 1 se refiere a desarrollo básico de la tecnología, mientras que los objetivos 2 y 3 tratan de comprender la naturaleza de la membrana y objetivos. Se debe tener presente que este trabajo de investigación solo pretende desarrollar la tecnología de la membrana, y en ningún caso se ha planteado, debido a la gran complejidad que presenta y su elevado coste en recursos, el montaje y optimización de la celda de fotosíntesis artificial.

1. Desarrollar un método para la fabricación industrial de las membrana biomiméticas, a través de la tecnología de montaje de nanocapas utilizando la tecnología de la inversión de fases.
2. Probar el mecanismo de transporte de la membrana a través de canales iónicos, midiendo la permeabilidad protónica.
3. Demostrar la viabilidad tecnológica de la membrana biomimética de canales iónicos sobre las membranas convencionales sulfonadas en el intercambio de protones, a través de contrastar sus propiedades con la membrana de Nafion.

5. MATERIALES Y METODOLOGÍA

5.1. Plan de trabajo

En la Tabla 1, se detalla la distribución temporal de las tareas asignadas al estudiante de doctorado, empezando desde el primer mes y finalizando en el duodécimo mes.

5.2. Obtención y modificación del polímero biomimético

La síntesis del polímero biomimético se describe en [11]. Se ha preparado distintos polímeros con dos grados de modificación del grupo tapered cónico, uno del 43% y el otro del 67%.

5.3. Obtención de las membranas por casting

Se han empezado a hacer la primeras membranas con el polímero obtenido de la síntesis anterior a través de un proceso de fundición (casting) y evaporación. Así, el polímero biomimético obtenido de la modificación de la PECH, ha sido disuelto en cloroformo, y la solución polimérica ha sido puesta en agua para orientar los canales iónicos a razón de 3 gramos de agua por 5 gramos de solución polimérica. El agua orienta las columnas que son hidrofóbicas en su parte exterior, ya que estas intentan minimizar su interacción con el agua. En la primera membrana obtenida, se ha mezclado un 6% en peso de polímero en cloroformo. En la segunda membrana obtenida, se ha mezclado un 5% en peso de polímero en cloroformo. Dos fases se forman. Este recipiente se coloca dentro de un horno a 40 °C durante una noche entera. Se puede observar que el agua se evapora primero y después la solución polimérica.

5.4. Obtención de las membranas por inversión de fases

La inversión de fases es un proceso sencillo de obtención de membranas por la cual se hace precipitar el polímero

Tarea	Inicio	Fin	Durada
1. Obtención de polímeros	01-02-2010	31-05-2010	4 meses
2. Modificación de los polímeros	01-02-2010	31-05-2010	4 meses
1 Envío del primer informe		31-05-2010	
3. Estudio de las condiciones de solubilidad	01-04-2010	31-08-2010	5 meses
4. Obtención de las membranas	01-04-2010	31-10-2010	6 meses
2 Envío del segundo informe		30-09-2010	
5. Caracterización de las membranas	01-06-2010	31-11-2010	6 meses
6. Caracterización de las propiedades de transporte	01-06-2010	31-11-2010	6 meses
7. Caracterización de los materiales sintetizados	01-10-2010	31-01-2011	4 meses
3 Envío del informe final		31-01-2011	

Tabla 1. Cronograma de las tareas

cristal-líquido disuelto en un disolvente orgánico, sumergiéndolo en un baño lleno de agua, ya que el agua absorbe el compuesto orgánico y la membrana precipita porque el polímero es insoluble en el agua.

El método de preparación de membranas por inversión de fases presenta claras mejoras al método tradicional de preparación de membranas por evaporación o casting. Mientras que preparando membranas por casting se debe esperar un tiempo suficiente para que el agua se evapore, y otra cantidad de tiempo más para que el solvente se evapore, en la inversión de fases la membrana se forma instantáneamente. Además de ser un proceso fácil de controlar y de uso común en la industria, también se puede formar una membrana a medida. Esto significa, que dependiendo de las condiciones de precipitación, se pueden obtener dos zonas claramente diferenciadas. La primera es la zona densa o no porosa, que es la que le confiere la propiedad del transporte selectivo de iones a través de los nanocanales biomiméticos; la segunda zona es la porosa, la cual otorga a la membrana las propiedades mecánicas necesarias para su aplicación industrial real.

Para preparar la membrana, el polímero cristal-líquido ha sido cortado en trozos pequeños y se ha disuelto en THF con la ayuda de un vórtice y de calor. El vidrio plano se coloca por encima de un aplicador de K-Paint. Se han preparado dos vidrios funcionalizados. El primer vidrio ha sido funcionalizado totalmente, mientras que el segundo vidrio solamente se ha funcionalizado hasta la mitad del proceso descrito ten en la bibliografía [13], de modo que las columnas nano-biomiméticas puede estar orientadas perpendicularmente a la superficie del vidrio siguiendo el mecanismo descrito anteriormente. Entonces, una maquinilla de afeitar con un cuchillo de 250 micras se ha colocado por encima de la superficie de vidrio. Esto permite hacer una membrana homogénea con un espesor constante. Por lo tanto, la solución viscosa poliméricos se propaga a través de la cuchilla. A continuación, el aplicador K-Paint es activado con un movimiento muy lento por lo que la solución polimérica se puede repartir homogénea-

mente por encima de toda la superficie del vidrio. Después, la superficie de vidrio se coloca dentro de una piscina de agua, de modo que THF se transfiere y se disuelven en el interior del agua y la membrana polimérica precipita sobre la superficie del vidrio. Seguidamente, los lados de la membrana se levantan con un cuchillo de vitro cerámica. Así, el vidrio se pone otra vez en el interior del baño de agua para extraer seguidamente la membrana con una red de Teflon construida ad-hoc, para que la membrana no se pliegue a causa de su delgado y delgado espesor. Cuando la membrana se recoge, se coloca por encima de un papel de laboratorio por lo que no se pega sobre la superficie de teflón. Entonces se pone en un horno a 40 °C para secar toda el agua. Para eliminar todos los posibles contenidos de THF de la membrana durante su precipitación, se pone una noche en un horno a 0.8 bar de presión y a una temperatura de 40 °C. Los detalles exactos de cada experimento se muestra en la Tabla 1.

Algunas membranas fueron sintetizadas con LiCl teniendo en cuenta que cuatro oxígenos coordinar una de litio [2]. De esta forma, se espera que el litio se coordine con los centros activos en forma de éter que forman los canales iónicos y su presencia ayude a obtener unos canales más bien definidos y con una estructura de hélice más homogénea. De esta forma, la membrana debería presentar una mayor conductividad protónica.

5.5. Determinación de la permeabilidad protónica

Para preparar las soluciones para hacer los experimentos de permeabilidad, se ha utilizado una solución de NaCl 0,05 M y 0,05 M de HCl. La solución se ha preparado de mezclando 5.844 g de NaCl en 2 l de agua ultra pura Mili-Q, y 100 ml de HCl 1 M en 2 litros de agua Mili-Q.

La celda de ensayo para determinar la conductividad de protones de la membrana de dos celdas. La celda A, que contiene la solución de HCl, se llama Feed y la celda B, que contiene la solución de NaCl, se llama Streeping (Figura 4).

Nombre	Modificación (%)	Polímero (%)	Solución (g)	LiCl (mg)	Cuchilla (μm)	Vidrio	Comentario
0	67	20	0.5	-	150	Normal	
1	67	20	0.5	-	250	Normal	
2	67	25	0.5	-	250	Normal	
b1	67	25	0.5	2.1	250	Normal	
b2	67	30	0.5	2.1	250	Normal	
c1	67	30	0.5	2.1	250	Normal	Sumergido en solución 50% THF
d1	67	25	0.5	-	250	Superficie hielo	
e1	67	25	0.5	-	250	Completamente funcionalizado NH_3^+	
f1	67	25	0.5	-	250	Medio funcionalizado OH^-	

Tabla 2. Características de las membranas sintetizadas

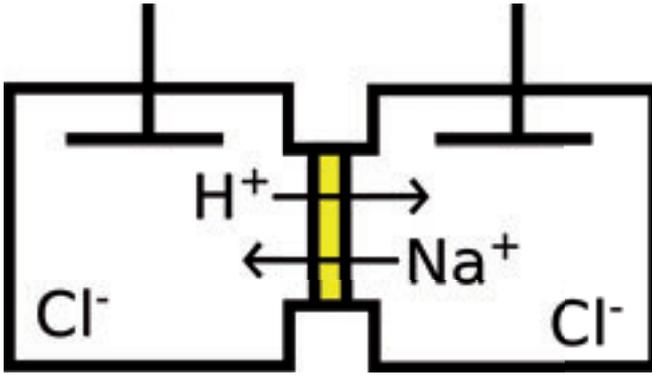


Figura 4. Celda de permeabilidad

Utilizando la siguiente ecuación, obtenido del balance de materia de la celda de permeabilidad, se puede determinar el coeficiente de permeabilidad p (cm/s):

$$-\ln \frac{CA(0)+CB(0)-CB(t)}{CA(0)} = \frac{Ampt}{V} \quad (4)$$

El flujo de protones de la membrana J (mols/m²s) se puede determinar con la ecuación:

$$J = pCA(0) \quad (5)$$

La permeabilidad de la membrana P (cm²/s) se puede obtener con la siguiente ecuación, donde l es la longitud de la membrana.

$$P = lp \quad (6)$$

5.6. Determinación de la conductividad eléctrica

Hay dos tipos de células para medir la conductividad de protones.

El primero utiliza una solución iónica para evaluar la conductividad de la membrana. Su principio de funcionamiento es pasar una corriente alterna a través de él por lo que una reacción redox se produce, lo que obliga a un flujo de protones a través de la membrana (esto se llama medida galvanométrico). Por lo tanto, la medición de la caída de tensión es equivalente al flujo de protones a través de la membrana. La misma medida se puede hacer aplicando un voltaje fijo y midiendo la caída de la intensidad. Por lo tanto, restando la conductividad de la solución de líquido y electrolitos (normalmente HCl 0,1 M) a partir de la conductividad del líquido y electrolitos, además de la membrana, la resistencia de la membrana se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (7)$$

La célula de otra, es un pila de mercurio líquido. Por lo tanto, no utiliza ninguna solución de líquido y electrolitos. El principio de funcionamiento es pasar una corriente alterna a través de él, para que los protones viajen a través de los dos lados de la membrana debido a la polarización inducida por los fenómenos de membrana. Así, los datos

de impedancia se obtiene. Hacer una regresión lineal de las mediciones de frecuencia más baja, la resistencia de la membrana se puede obtener a través de estos datos en forma de un circuito equivalente compuesto por una resistencia y un elemento de fase constante (CPE). Debe tenerse en cuenta que el mercurio es extremadamente tóxico y esta evaluación es destructiva, por la membrana se contamina con mercurio.

Ecuación de Nernst-Einstein es posible determinar la concentración de protones saber la concentración del centro activo (portadores de protones) en el interior de las membranas.

La ecuación de Nernst-Einstein se muestra abajo. D es la difusión de protones, σ la conductividad, R la constante de gas, C_s la concentración de centros activos, z la carga de iones y F la constante de Faraday. Los valores utilizados para evaluar la conductividad eléctrica y la ecuación de Nernst-Einstein se miden con la resistencia de membrana (Ω), Conductividad (mS/cm) de difusión de Nernst-Einstein (m²/s) y la difusión de experimentación a través de experimentos de difusión (m²/s) de cada membrana.

$$D = \frac{\sigma RT}{C_s z^2 F^2} \quad (8)$$

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Obtención de las membranas por casting

Con este método no ha sido posible obtener membranas delgadas con este método debido a las limitaciones espaciales del baso de precipitados

6.2. Obtención de las membranas por inversión de fases

Los resultados obtenidos con esta técnica están mostrando membranas densas y sin huecos o pinholes, la cual cosa es muy positiva para su aplicación en celdas de combustible y de fotosíntesis artificial, ya que propone un método estandarizado, rápido y eficaz para elaborar membranas con las mismas propiedades de transporte de protones.

6.3. Permeabilidad protónica

De todas las membranas preparadas, en la Tabla 3 se detallan los valores de permeabilidad p que se han obtenido.

Cabe destacar que el experimento 1 se corresponde a un experimento hecho con el método de preparación de membranas de casting. El problema es que este método no es reproducible. No obstante, se dejan los valores para contrastarlos con el desarrollo de la tecnología de fabricación de membranas por inversión de fases. Los datos obtenidos de las membranas probadas en los experimentos 2, 3 y 4 no son del todo fiables porque la celda ha perdido

volumen. No obstante, también se incluyen en esta tabla para tener una referencia del valor. Las membranas probadas en los experimentos 5 y 6 son probando la membrana e1 y al finalizar el experimento, vaciar y volver a rellenar las soluciones del Feed y del Stripping. Los experimentos 7 y 8 se han hecho siguiendo el mismo procedimiento que los experimentos 5 y 6 pero invirtiendo las caras de la membrana. Los experimentos 9 y 10 se corresponden a las pruebas de permeabilidad obtenidas con una membrana hecha de no-tejido, muy fina y irregular. Estos experimentos se han hecho para tener un valor de referencia alto de difusión de protones a través de un medio que no es denso y por donde los protones pueden fluir libremente. El experimento 11 se corresponde a la permeabilidad de la membrana comercial Nafion® 117. Los experimentos 12, 13 y 14 se corresponden a membranas obtenidas del polímero PECH, correspondientes al polímero biomimético sin modificar, es decir, con un 0% de grupos funcionales tapered en su estructura molecular. También se ha anotado el tiempo que necesitan las membranas antes de empezar a conducir. Esto suele corresponderse a la carga de los centros activos de las membranas, necesaria para que las membranas empiecen a conducir protones.

Para una mayor evaluación de los distintos valores de permeabilidad, se muestran los distintos valores obtenidos en la Figura 5.

Observando el gráfico de permeabilidad, se puede observar como la membrana del no-tejido es la que tiene un valor de permeabilidad más alta, de igual orden de magnitud que la membrana comercial de Nafion®. Por otro lado, las membrana 2 consigue obtener una permeabilidad muy parecida a la del Nafion®. El primer y último experimento de la membrana e1 también muestran valores de conductividad aceptables. Aún y así, su valor no dista mucho que los valores conseguidos con la mem-

brana PECH 0% modificada. Estos valores, juntos con los días que, en algunos casos han tardado las membranas en empezar a conducir, indica que se debería seguir profundizando en optimizar la fabricación de las membranas biomiméticas.

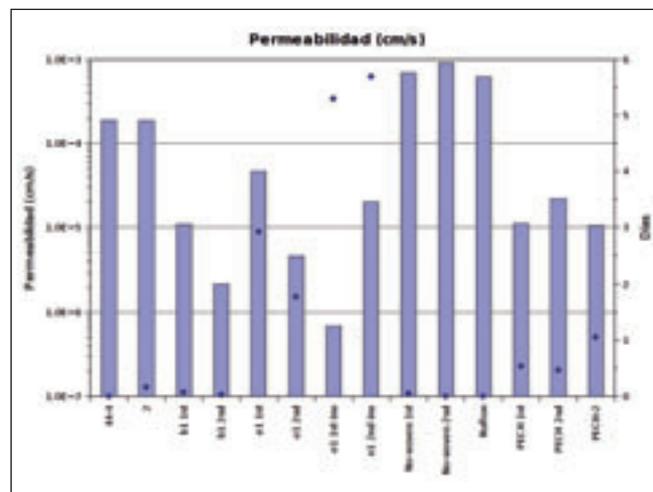


Figura 5. Permeabilidad (cm/s) y tiempo antes de que las membranas conduzcan

6.4. Conductividad eléctrica

Con la ayuda del Institut Européen des membranes (IEMM) de Montpellier, la conductividad eléctrica de protones de Nafion® 117 ha sido relacionada con la permeabilidad de protones a través de la ecuación de Nemst-Einstein. La permeabilidad de protones obtenidos a partir de esta ecuación se contrastó con el valor obtenido a partir de los experimentos hechos con las celdas de permeabilidad realizados en la Universitat Rovira i Virgili (URV) de Tarragona. Tanto el valor son los mismos que se puede observar en el la Tabla 2.

Exp	Nombre	p (cm/s)	P (cm ² /s)	J (mols/m ² s)	Tiempo antes de empezar a conducir	
1	44-4	1.9E-4	3.8E-6	9.5E-6	140	s
2	2	1.9E-4	3.7E-7	9.3E-6	0.16	d
3	b1 1st	1.1E-5	2.2E-8	5.4E-7	0.07	d
4	b1 2nd	2.2E-6	4.3E-9	1.1E-7	0.03	d
5	e1 1st	4.7E-5	9.3E-8	2.3E-6	2.92	d
6	e1 2nd	4.5E-6	9.0E-9	2.3E-7	1.78	d
7	e1 1st inv	6.9E-7	1.4E-9	3.4E-8	5.30	d
8	e1 2nd inv	2.0E-5	4.0E-8	1.0E-6	5.70	d
9	No-woven 1st	6.9E-4	n/a	3.4E-5	70	min
10	No-woven 2nd	9.1E-4	n/a	4.6E-5	220	s
11	Nafion	6.2E-4	1.2E-5	3.1E-5	40	s
12	PECH 1st	1.1E-5	2.2E-8	5.6E-7	0.54	d
13	PECH 2nd	2.2E-5	4.4E-8	1.1E-6	0.47	d
14	PECH-2	1.1E-5	2.1E-8	5.3E-7	1.06	d

Tabla 3. Valores de permeabilidad protónica obtenidos

Se puede observar que el valor de conductividad obtenidos para Nafion® es lo mismo que en la bibliografía. Por otra parte, el valor de la difusión misma se obtiene aplicando la ecuación de Nernst-Einstein como hacer experimentos inducida permeabilidad. Este resultado sugiere el método se aplicó bien.

6.5. Swelling

Uno de los problemas más importantes que presenta la membrana de Nafion®, a parte de su alto contenido en flúor, es la necesidad de estar mojada para conducir protones. Esto produce un hinchado (swelling) en la membrana, lo cual es responsable de la pérdida de propiedades mecánicas, así como del aumento de la dificultad de operación de las celdas de combustible, ya que entonces se debe controlar la humedad relativa en ambos lados de la membrana para que ésta conduzca protones.

Así, se ha comprobado como, mientras las membranas de Nafion® 117 se hinchan, reteniendo un 15% de agua, las membranas biomiméticas no varían su peso ni su grosor bajo las mismas condiciones. Este comportamiento puede ser explicado por la baja interacción que tienen las membranas biomiméticas con el agua, así como su distinto mecanismo de transporte. Así, mientras las membranas biomiméticas transportan los protones a través de un canal iónico formado por grupos éter con los cuales el protón establece enlaces de hidrógeno; la membrana de Nafion®, al tractarse de un ácido fuerte, funciona disociando los protones del ácido sulfónico y reaccionando fuertemente con el agua para permitir el paso de protones.

6.6. Ángulo de contacto del vidrio y la membrana

La determinación del ángulo de contacto entre el agua y la membrana es muy importante, ya que es deseable una proporción baja la hinchazón de la membrana. Por ello es conveniente que la membrana sea hidrofóbica.

Por otra parte, la determinación del ángulo de contacto entre el agua y el cristal es muy importante, ya que la hidrofiliidad de la membrana está relacionada con un material polar, que es muy importante para orientar las cadenas del polímero de cristal líquido para formar una membrana de orientación. La idea es obtener un vidrio más polar que el cristal convencional para imitar la polaridad del agua.

Las membranas evaluadas han sido la e1 y la f1. Los resultados obtenidos muestran que el ángulo de contacto de ambas membranas son muy similares. Sin embargo, parece que la membrana f1 es un poco más hidrofóbica

que la membrana e1. Este es un buen punto, ya que debe rechazar mejor el agua (Figura 6).



Figura 6. Ángulo de contacto de los vidrios funcionalizados completo y medio

La parte boca arriba corresponde a la parte de la membrana que el agua tocó cuando se produjo, y la cara hacia abajo corresponde a la parte de la membrana que tocó el vidrio cuando se produjo. Los resultados obtenidos se resumen en la Figura 3.

	Boca arriba (agua)	Hacia abajo (vidrio)
Membrana e1	76.0°	88.8°
Membrana f1	74.2°	86.2°

Tabla 5. Ángulo de contacto de la membrana y e1 f1 boca arriba (agua) y hacia abajo (de vidrio)

6.7. Grosor y morfología de la membrana

Para conocer la orientación de la membrana, se ha analizado en Rayos X (XRD) con escaso éxito. Sin embargo, la membrana, mostró el comportamiento esperado bajo la luz polarizada observándose una orientación regular.

Para determinar el espesor de la membrana y la morfología, se ha analizado las membranas en el Microscopio Electrónico (SEM). Los resultados muestran que la membrana tiene poros, pero estos no son suficientemente profundos como para atravesar la membrana. Esto le da propiedades mecánicas a la membrana, lo que permite cierta flexibilidad sin romperse, y también da una fuerte capa densa que impide que las moléculas grandes como el hidrógeno gas pase libremente a través de la membrana. Este requerimiento es indispensable para cualquier dispositivo que desea ser selectivo como la celda de fotosíntesis artificial o las celdas de combustible.

A la vez, analizando las imágenes obtenidas al microscopio, se puede observa un espesor medio de las membranas de 20 μm (Figura 7). Este dato es muy importante porqué partiendo de membranas tan finas, se pueden de-

Membrana	Resistencia	Conductividad	Difusión calculada según ecuación Nernst-Einstein	Difusión calculada según experimento de permeabilidad
Nafion® 117	0.31428	63.323	$1.2964 \cdot 10^{-9}$	$1.198 \cdot 10^{-9}$

Tabla 4. Comparación entre la permeabilidad de protones partir de las mediciones eléctricas y los resultados de la experimentación de la conductividad

sarrollar membranas compuestas solamente juntando y añadiendo más capas.

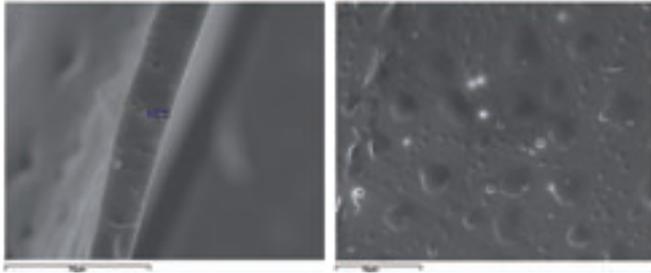


Figura 7. Sección de la membrana b1 y superficie de la membrana b2

También se han analizado las membranas utilizando el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) para conocer más detalles sobre la estructura de la membrana. En el diagrama de fases, antes y después del experimento, se puede observar que las diferencias no son muchas. Esto confirmaría la resistencia química de la membrana. Por otra parte, se puede observar agregaciones de 40 nm que podría corresponder a agregaciones de columnas biomiméticas.

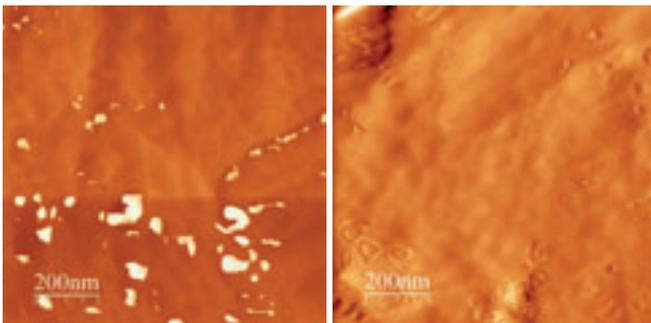


Figura 8. Diagrama de fase de la membrana e1 antes y después del experimento

6.8. Resistencia mecánica y química

Durante los experimentos de permeabilidad protónica, se ha observado que la membrana e1 sintetizada es capaz de operar sin sufrir daños estructurales durante 335 horas de funcionamiento continuo, con una fuerte agitación constante y trabajando en presencia de ácidos a pH 1.30 sin sufrir ningún tipo de deterioro. Es significativo destacar que el grosor de la membrana es de 20 micrométricos.

6.9. Mecanismo de transporte

Como en la bibliografía no aparecen referencias con este mecanismo de transporte, ha sido necesario determinar el mecanismo de transporte protónico a través de la membrana. Esto se ha determinado tomando dos muestras tomadas al inicio del experimento 2 de la membrana e1 (de las dos botellas de HCl y NaCl 0,05 M), y la toma de dos muestras después de terminar el experimento. Los resultados que analizan en la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 6.

	Inicio del experimento	Fin del experimento
Feed	1.118 mg/l Na ⁺	4.24 mg/l Na ⁺
Stripping	1150 mg/l Na ⁺	1275 mg/l Na ⁺

Tabla 6. Análisis de sodio

Pasando estos valores a molaridad, se puede obtener el pNa, valor equivalente al pH pero para el ión sodio, con la siguiente ecuación, obteniendo los valores de pNa que se muestran en la Tabla 7.

$$pNa = -\log_{10}[Na^+] \quad (9)$$

	Inicio del experimento	Fin del experimento
Feed	4.3133	3.734
Stripping	1.3010	1.2562

Tabla 7. Valores de pNa

Los valores obtenidos del análisis del pH se muestran en la Tabla 8

	Inicio del experimento	Fin del experimento
Feed	1.36	1.28
Stripping	5.55	3.87

Tabla 8. Valores de pH

Si comparamos los valores pNa del Stripping con los valores de pH del Feed al final y al inicio del experimento, y viceversa, nos damos cuenta de los valores son casi los mismos, ya que se ve claramente como 1.28 equivale a 1.25, y 3.87 es prácticamente igual 3.73. Así, a partir del análisis de sodio llevado a cabo durante el experimento de la permeabilidad se puede observar que el tipo de transporte que ocurren en la membrana biomimética es contra-transporte. Esto significa que por cada H⁺ que pasa a través de la membrana, un Na⁺ pasa al otro lado de la membrana en la dirección opuesta (Figura 4).

7. CONCLUSIONES

Esta investigación ha conseguido demostrar que es posible encontrar un sustituto a una membrana comercial y bien consolidada como es la membrana de Nafion®. En este trabajo se ha fusionado la ciencia de materiales poliméricos cristal-líquidos con la nanotecnología y la ingeniería química.

Así, se ha desarrollado una metodología para conseguir obtener una membrana biomimética orientada, con un valor de permeabilidad al protón similar al de su alternativa comercial. También se ha establecido una metodología que ha permitido que el mecanismo de fabricación de las membranas sea reproducible y rápido. Todo esto ha sido posible modificando químicamente el soporte donde se ha

precipitado la membrana para hacerlo más polar y conseguir unas membranas mejor orientadas. Además, las membranas obtenidas han sido homogéneas, con una capa densa y una capa porosa, y con un grosor fino. Las membranas han sido capaces de resistir esfuerzos mecánicos y agentes químicos por un largo periodo de tiempo. También se ha determinado la hidrofiliicidad del soporte y de la membrana a través de la medida del ángulo de contacto. Además, mediante el experimento de swelling, se ha conseguido obtener una membrana que, a diferencia del Nafion®, no absorbe absolutamente nada de agua.

Cabe destacar el hecho de haber puesto los cementos para un estudio más profundo del mecanismo de transporte. Así, se ha demostrado, comparando la variación del ión sodio con la variación de protones en función del tiempo en la celda de permeabilidad, que se trata de contra-transporte.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Concepcion J, Jurss J, Brennaman M, Hoertz P, Patrocinio A, Murakami Iha N, Templeton J, Meyer T. Making Oxygen with Ruthenium Complexes. *Accounts of chemical research* 42 (2009), 12, 1954–1965.
2. Ronda J, Reina J, Cádiz V, Giamberini M, Nicolais L. Self-organized liquid-crystalline polyethers obtained by grafting tapered mesogenic groups onto poly (epichlorohydrin): Toward biomimetic ion channels. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41 (2003), 19, 2918–2929.
3. Francàs L, Sala X, Benet-Buchholz J, Escriche L, Lobet A. A Ru-Hbpp-Based Water-Oxidation Catalyst Anchored on Rutile TiO₂. *ChemSusChem* 2 (2009), 4, 321–329.
4. Gust D, Moore T, Moore A. Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. *Accounts of chemical research* 42 (2009), 12, 1890–1898.
5. Brimblecombe R, Dismukes G, Swiegers G, Spiccia L. Molecular water-oxidation catalysts for photoelectrochemical cells. *Dalton Transactions* 2009 (2009), 43, 9374–9384.
6. Gratzel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem* 44 (2005), 20, 6841–6851.
7. Zaidi S, Matsuura T. *Polymer membranes for fuel cells*. Springer Verlag, 2009.
8. Schultz T, Zhou S, Sundmacher K. Current status of and recent developments in the direct methanol fuel cell. *Chemical Engineering & Technology* 24 (2001), 12, 1223–1233.
9. Mauritz K, Moore R. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev* 104 (2004), 10, 4535–4586.
10. Percec V, Heck J, Lee M, Ungar G, Alvarez-Castillo A. Poly {2-vinyloxyethyl 3, 4, 5-tris (4-(n-dodecanyloxy) benzyloxy) benzoate}: a self-assembled supramolecular polymer similar to tobacco mosaic virus. *Journal of Materials Chemistry* 2 (1992), 10, 1033–1039.
11. Ronda J, Reina J, Giamberini M. Self-Organized Liquid-Crystalline Polyethers Obtained by Grafting Tapered Mesogenic Groups onto Poly(epichlorohydrin): Toward Biomimetic Ion Channels 2. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42 (2004), 2, 326–340.
12. Percec V, Cho W, Ungar G, Yeardley D. Synthesis and NaOTf mediated self-assembly of monodendritic crown ethers. *Chemistry-A European Journal* 8 (2002), 9, 2011–2025.
13. Yoshio M, Kagata T, Hoshino K, Mukai T, Ohno H, Kato T. One-dimensional ion-conductive polymer films: alignment and fixation of ionic channels formed by self-organization of polymerizable columnar liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc., ACS Publications* (2006), 128, 5570-5577.

Agradecimientos

En primer lugar, nos gustaría agradecer el soporte financiero recibido en todo momento por la Fundación Mapfre, que gracias a la concesión de las “Ayudas a la Investigación 2009”, ha hecho posible este proyecto de investigación. Sin su ayuda, este proyecto no se hubiera podido realizar.

En segundo lugar, agradecer a la Universitat Rovira i Virgili (URV), por la utilización de los espacios para desarrollar la investigación, y en especial, al grupo de investigación SYSTEMIC, por todo el apoyo recibido y para contar siempre con su inestimable ayuda y su know-how.

En tercer lugar, un agradecimiento especial al Institut Européen des Membranes UMR5635 (CNRS-ENSCM-UM2), por su ayuda en aprender la técnica de la Impedancia Espectroscópica que permite caracterizar eléctricamente las membranas transportadoras de electrones.