

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 192**

51 Int. Cl.:

H01M 8/10 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

C25B 9/08 (2006.01)

C25B 13/04 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2011 E 11761701 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2601702**

54 Título: **Membranas híbridas que contienen dióxido de titanio dopado con flúor**

30 Prioridad:

06.08.2010 IT TV20100115

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.09.2014

73 Titular/es:

BRETON SPA (100.0%)

Via Garibaldi 27

31030 Castello di Godego (TV), IT

72 Inventor/es:

DI NOTO, VITO;

BOARETTO, NICOLA;

NEGRO, ENRICO;

BETTIOL, MAURO y

BASSETTO, FABIO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 493 192 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Membranas híbridas que contienen dióxido de titanio dopado con flúor.

5 La presente invención comprende la producción de membranas híbridas orgánicas/inorgánicas basadas en un material que puede conducir iones, y en particular protones, en el que partículas nanométricas de TiO_2 dopado con flúor (TiO_2F), se dispersan como un relleno. Las membranas resultantes se caracterizan por una mejor conductividad protónica, y propiedades mecánicas mejores que los sistemas similares, que no incluyen los rellenos. Además, la conductividad protónica y la obtención de algunas de las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas resultantes en células PEMFC de combustible, están menos comprometidas por la deshidratación que los sistemas similares que no incluyen los rellenos.

10 Las invención se refiere a la utilización de una familia de rellenos inorgánicos nanométricos basados en TiO_2 dopado con especies basadas en flúor, en la preparación de membranas híbridas orgánicas/inorgánicas de intercambio iónico, y, en particular, de membranas de intercambio protónico para utilizarlas en células de combustible y electrolizadores PEM.

Estado de la técnica

20 Una célula de combustible es un dispositivo que convierte la energía química de los reactivos con los que se alimenta, en energía eléctrica directamente. Las células de combustible son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en Cappadonia *et al.*, Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, *Fuel Cells*. 2005, 1-23, Wiley-VCH.

25 Dado que una célula de combustible consiste en un dispositivo electroquímico y no un motor térmico, puede alcanzar fácilmente una alta eficiencia, más incluso que el doble de las características de los motores de combustión convencional. Existen familias muy distintas de células de combustible que se distinguen por los materiales de los que están hechas y por la temperatura a la cual operan de un modo óptimo. Una de las familias estudiadas más intensamente es una que incluye células electrolíticas poliméricas de combustible (células de combustible de membranas de intercambio protónico, PEMFC). PEMFC operan a temperatura baja ($T < 130^\circ\text{C}$) y comprenden una membrana polimérica capaz de conducir protones (Membrana de intercambio protónico PEM) que separa dos electrodos porosos a través de los cuales pueden difundir reactivos y productos reaccionales (Gas Diffusión Layers, GDL). Estos están cubiertos por una capa de material electrocatalítico utilizado para promover reacciones electroquímicas implicadas en el funcionamiento del dispositivo.

35 PEMFC son dispositivos silenciosos con partes no móviles, de construcción simple, que pueden alcanzar grandes eficiencias (incluso superiores al 55%) y se caracterizan por altas energías y densidades potenciales. Asimismo, PEMFC no da lugar a polvos finos o contaminantes tales como óxidos de azufre o de nitrógeno. (SO_x y NO_x) y, si se alimentan con hidrógeno puro, el único producto con el que funciona, es agua. Todas estas características hacen que PEMFC sean dispositivos particularmente apropiados, para suministrar potencia a vehículos o dispositivos electrónicos transportables, tales como lectores multimedia, ordenadores móviles y otros dispositivos, sin causar ningún daño al medio ambiente.

45 El núcleo de cada PEMFC es la membrana conductora protónica, a través de la cual los protones obtenidos del ánodo después de la oxidación del combustible, pueden ser transportados al cátodo, donde se recombinan con los productos de la reacción de reducción del agente oxidante. Este último comprende generalmente oxígeno que se encuentra en el aire. Los materiales utilizados más ampliamente en la fabricación de las membranas de intercambio protónico son copolímeros perfluorinados tales como NafionTM, Hyflon-Ion, polímeros Dow y otros. Todos estos materiales comprenden una cadena polimérica perfluorinada principal, similar a la de TeflonTM, a partir de la cual se extienden cadenas laterales perfluoroéticas que terminan en un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ caracterizado por una acidez alta. Estos materiales pueden conducir protones porque, tan pronto como el agua está presente, existe una marcada separación de fase en dominios de polaridad distinta. Los dominios que poseen la polaridad más alta incluyen agua, la cual se convierte en ácido fuerte mediante los grupos SO_3H que delimitan los dominios. Estos dominios de alta polaridad están inmersos en una matriz de baja polaridad que comprenden las principales cadenas perfluorinadas y las cadenas secundarias perfluoroéter. La conducción protónica tiene lugar cuando distintos dominios polares se ponen en contacto siguiendo fluctuaciones en la matriz de baja polaridad. Cuando esto ocurre, se produce una migración protónica de intervalo largo, desde un dominio de alta polaridad a otro, en forma de iones H_3O^+ . Los copolímeros perfluorinados anteriormente descritos poseen de modo característico una alta conductividad protónica y una excelente estabilidad química. Por otra parte, son extremadamente expansivos y sólo llevan a cabo su función si están apropiadamente hidratados. Finalmente, los copolímeros perfluorinados no siempre tienen éxito para evitar que los reactivos sean permeables desde un electrodo al otro. Las dinámicas microscópicas de los dominios de alta y baja polaridad que se encuentran en los copolímeros perfluorinados están íntimamente asociadas. Una consecuencia de este hecho es que la temperatura máxima a la cual puede operar eficientemente un copolímero perfluorinado es aproximadamente entre 80 y 90°C, por encima de estos valores, hay transiciones que cambian la estructura microscópica del material, provocando que se deshidrate fácilmente con una caída consecuente en la conductividad protónica. Uno de los objetivos más importantes de la investigación en el campo de las membranas de

intercambio protónico para uso en PEMFC, incluye la utilización de reactivos gaseosos no humidificados a una temperatura operacional de, por lo menos, 120-130°C. Bajo estas condiciones, es posible diseñar sistemas PEMFC más compactos y pequeños que pueden también utilizar, como un combustible hidrógeno “sucio” obtenido de los procesos de reforma del vapor de los hidrocarburos. Otras familias de materiales de conducción protónica, se han ideado también, que incluyen polietersulfonas sulfonadas, polieterquetonas sulfonadas, siliconas sulfonadas y otras. Aunque, en mucho de lo que a esto respecta, ninguno de estos materiales, que pueden actualmente expresar completamente su potencial, son mejores que los copolímeros perfluorinados, necesitando todavía apreciables esfuerzos de investigación.

Una de las estrategias para obtener membranas de conducción protónica que muestren mejores características de ejecución que las proporcionadas por los sistemas disponibles actualmente, es la de desarrollar membranas híbridas orgánicas/inorgánicas. Estas membranas comprenden un material capaz de conducir protones, tal, por ejemplo, como Nafion en el cual se dispersan polvos inorgánicos nanométricos, tales como óxidos y fosfonatos que actúan como rellenos, que pueden haber conferido funcionalidad superficial. Los materiales híbridos orgánicos/inorgánicos resultantes, pueden caracterizarse por propiedades mecánicas mejores que los materiales de comienzo de la conducción protónica; la conductividad protónica puede ser mejor y estar menos influenciada por el nivel de hidratación bajo el cual operan.

Las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas conductoras protónicas son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en los artículos siguientes: Di Noto *et al.*, *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 561-574; Di Noto *et al.*, *Journal of Power Sources* 187 (2009) 57-66; Chen *et al.*, *Journal of Membrane Science*, 307 (2008) 10-20.

Las células de combustible que contienen membranas intercambiadoras de iones se describen también en US7713899, US7661542 y US2008/0248356.

Otra familia de dispositivos de gran interés tecnológico, que se basan en elementos funcionales completamente similares a los descritos anteriormente, para aplicaciones en PEMFC es la de electrolizados PEM. Un electrolizador PEM es esencialmente una célula de PEM de combustible que actúa inversamente convirtiendo la potencia eléctrica y el agua que se le suministra, en hidrógeno y oxígeno con un alto grado de pureza (más del 99,9%), a través de un proceso electrolítico. Los dispositivos PEM, de membrana de intercambio protónico, se utilizan para producir gases puros sólo cuando son necesarios para una aplicación particular, evitando que tanto la necesidad de guardarlos en pesados cilindros voluminosos sometidos a estrictos estándares de seguridad para los gases inflamables con una alta presión. El núcleo de un dispositivo de membrana de intercambio protónico PEM que somete a un proceso electrolítico, comprende la misma membrana de intercambio protónico que es necesaria en un PEMFC, debiendo tener una conductividad protónica óptima el material que se utilice para hacer la membrana, así como también una alta estabilidad química y electroquímica.

Los dispositivos PEM de membrana de intercambio protónico que dan lugar a un proceso electrolítico, son bien conocidos en la técnica, describiéndose, por ejemplo, en Spiegel, *Designing & Building Fuel Cells*, 2007, 346-348, McGraw-Hill and in Grot, *Fluorinated Ionomers*, 2008, 113-116. William Andrew Inc. WO2005/090235 y WO2006/077203 que describen la producción de dióxido de titanio no dopado. El dióxido de titanio dopado con flúor se describe en Li *et al.*, *Journal of Fluorine Chemistry*, Elsevier, vol. 126, n. l. 69-77, 2005; Todorova *et al. Material Science and Engineering*, Elsevier, vol. 152, n. 1-3, 50-54, 2008; Czoska *et al. Journal of Physical Chemistry*, vol. 112, 8951-8956, 2008; US5597515; WO2009/113045.

Descripción de la invención

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que una membrana híbrida orgánica/inorgánica que contiene TiO₂ dopada con flúor, presenta una mejor conductividad iónica y unas mejores propiedades mecánicas las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas conocidas en la técnica.

Las membranas a las que esta invención se relaciona conducirán protones, pero también otros iones que no lo son (por ejemplo, NR₄⁺, donde R es un radical alquilo C₁-C₆ tal como metilo o etilo).

Además, la conductividad protónica y el rendimiento de las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas que contienen TiO₂ dopado con flúor en células PEMFC de combustible están menos comprometidas por la deshidratación que sistemas similares que no contienen TiO₂ dopado con flúor.

Finalmente, la utilización de las membranas antes citadas en la producción de dispositivos PEM que dan lugar a un proceso electrolítico, proporcionan a estos dispositivos una vida más larga de servicio.

La presente invención se refiere, por tanto, a la utilización del TiO₂ dopado con flúor, en la preparación de membranas híbridas orgánicas/inorgánicas de intercambio protónico a estas membranas híbridas orgánicas/inorgánicas, de intercambio protónico, y a las células de combustible y a los PEM que dan lugar a un proceso electrolítico que los contienen.

Para los propósitos de la presente invención, el término TiO₂ dopado con flúor, significa preferentemente partículas de dicho óxido metálico cristalino con un tamaño promedio de partícula de menos de 500 nm, preferentemente entre 10 y 500 nm, que contienen flúor, grupos hidroxilo, cationes amónico y óxidos de nitrógeno. En particular los términos partículas de TiO₂ dopado con flúor, partículas de dióxido de titanio dopado con flúor, o partículas promedio FT de anatasa, con un tamaño de partícula promedio inferior a 500 nm, preferentemente entre 10 y 500 nm, más preferentemente, incluso entre 50 y 300 nm, que tienen flúor, grupos hidroxilo, cationes amónicos y óxidos de nitrógeno en su superficie.

Más particularmente, dichas partículas son del tipo "núcleo-caparazón", es decir, están formadas de un núcleo interno que comprende esencialmente dióxido de titanio cristalino, preferentemente anatasa, y una superficie de revestimiento de un espesor medio comprendido entre 0,3 y 20 nm, preferentemente entre 0,6 y 10 nm. El revestimiento superficial contiene átomos de flúor que conectan con los átomos de titanio y los átomos terminales de flúor; también es rico en grupos hidroxilo, cationes amónicos y óxidos de nitrógeno localizados en la superficie del revestimiento.

Según uno de los aspectos de la invención el proceso para producir TiO₂ dopado con flúor, comprende las etapas siguientes:

- (a) un mineral de titanio, que preferentemente contiene hierro, reacciona con una solución acuosa de NH₄HF₂;
- (b) la dispersión acuosa así obtenida se filtra con la separación consecuente de un residuo sólido y de una solución acuosa que contiene sales de titanio;
- (c) la solución acuosa así obtenida se somete a hidrólisis, la cual incluye una primera etapa a un pH de 6,5 a 8,0 y una segunda a pH de 9,0 a 11,0;
- (d) la dispersión acuosa así obtenida se filtra, y el residuo sólido se somete a pirohidrólisis a una temperatura máxima de 500°C aproximadamente, de forma preferida a 450°C;
- (e) opcionalmente, el filtrado obtenido a partir de la etapa (d), se calienta hasta una temperatura de 150-170°C, preferentemente a 160°C aproximadamente, y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 a 2 horas, con la producción consecuente de NH₄HF₂, que, una vez se vuelve a disolver en agua, puede reciclarse a la etapa (a).

Este procedimiento incluye la extracción de titanio del mineral ilmenita (FeTiO₃), que puede, posiblemente, enriquecerse; esta extracción tiene lugar en el interior de un reactor apropiado, que provoca que el mineral reaccione con una solución acuosa concentrada comprendida entre el 10% y el 37% en peso, y preferentemente, de forma aproximada, del 30% en peso de NH₄HF₂, con un pH comprendido entre 5,5 y 5,7 preferentemente. El análisis químico de la ilmenita realizado utilizando ICP-AES antes del comienzo de la reacción con NH₄HF₂, ha mostrado que el mineral contiene trazas (<1% en peso) de Al, Ca, Co, Ni y Zn. También se encuentra presente el 1,1% en peso de W.

El mineral se añade al reactor, preferentemente con un tamaño promedio de partícula de 0,05-1,5 mm, incluso, más preferentemente, de 0,2 mm aproximadamente, pudiéndose precalentar a 80-120°C, con preferencia a 100°C aproximadamente. Se sugiere que el mineral debe añadirse a la base del reactor mediante un sistema que evita que los gases que están en el interior del reactor eleven dicha arena por el tubo de entrada. La solución acuosa de NH₄HF₂ se calienta preferentemente a 50-100°C, con preferencia, aproximadamente, a 80° C, la relación ponderal entre la ilmenita y la solución de NH₄HF₂ (preferentemente del 30% en peso), es normalmente de entre 1:6 y 1:8, y aproximadamente es, con preferencia de 1:7,5.

El reactor está equipado para agitar la tierra de ilmenita de tal forma que se potencie el contacto íntimo entre los reactivos (ilmenita y solución), en particular en el fondo del reactor. El agitado es posiblemente uno tal que no provoque un movimiento de turbulencia en la parte superior del reactor; en la mejor forma de realización, la velocidad de agitación no deberá sobrepasar 20 rpm, preferentemente, 10 rpm.

La temperatura en el interior del reactor se mantiene entre 100 y 110°C, preferentemente entre 104 y 106°C, e incluso, de modo más preferido, aproximadamente, a 105°C, con una presión de entre 1 y 2 bar, aproximadamente; esto puede alcanzarse utilizando los medios convencionales que se conocen en la técnica, por ejemplo, un sistema de cubiertas calóricas en el lado externo del reactor; en la mejor forma de realización, la cantidad más copiosa de calor, se transmite a través del fondo del reactor, donde la concentración de reactivos es más alta; asimismo, para evitar el escape de compuestos gaseosos al medioambiente exterior, se recomienda que se utilice un reactor estanco. La reacción tiene una duración preferida de 40-80 minutos.

El pH en el interior del reactor bajo estas condiciones operativas, es aproximadamente de 6,5-7,0.

El amoníaco gaseoso se produce por la reacción; puede enviarse fuera del reactor y absorberse en agua, para obtener una solución concentrada (aproximadamente del 24% en peso) de hidróxido amónico NH_4OH , que puede, a su vez, utilizarse durante las etapas subsiguientes de hidrólisis de las sales de titanio. La remoción del amoníaco hace también posible controlar la presión en el interior del reactor (de 1 bar, normalmente, de forma aproximada).

La reacción entre FeTiO_3 y NH_4HF_2 en solución acuosa, produce 2 sales; hexafluorotitanato $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ y hexacloroferrato (férrico) amónico $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$. La sal de titanio posee una solubilidad que depende directamente de la temperatura y depende inversamente de la concentración de NH_4HF_2 ; permanece por tanto en solución bajo las condiciones reactivas. En vez de esto, a la solución de hierro posee una solubilidad despreciable y permanece en forma de una dispersión sólida. Una solución acuosa de NH_4HF_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ que contiene la sal dispersa $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, se recupere del reactor. Se hace que la dispersión que abandone el reactor pase a través de un filtro que sea capaz de retener partículas sólidas con dimensiones de entre 0,1 y 2,0 μm ; este resultado puede alcanzarse utilizando redes que muestran orificios de 2-3 nm, aproximadamente de 2,5 nm. En esta sección, la dispersión sólida de la sal de hierro se separa de la solución de la sal de titanio.

El sedimento filtrado puede lavarse posteriormente con soluciones de NH_4F y/o NH_4HF_2 , filtrándose entonces por segunda vez; estas dos filtraciones pueden llevarse a cabo den el mismo equipo de filtración.

Después del filtrado, se obtiene lo siguiente:

- (a) una porción de sedimento sólido, que contiene la sal de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$;
- (b) una solución acuosa que contiene la sal de titanio $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, la de difluoruro amónico $(\text{NH}_4\text{HF}_2$ y trazas de la sal de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, que constituye un contaminante del producto final.

La porción de sedimento sólido (a) posee un contenido húmedo comprendido entre 10 y 20% en peso, dependiendo del equipo de filtración utilizado. La solución acuosa (b) posee normalmente un contenido de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ de aproximadamente 0,04-0,06% en peso.

La solución acuosa (b) a partir del estadio de filtración, se purifica más entonces, a partir de la sal de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, con objeto de reducir su concentración a menos del 0,01% en peso, preferentemente, a menos del 0,001% (entendiendo la concentración de la sal de hierro), que es equivalente a 2,5 mg/LI aproximadamente (2,5 ppm) de iones de Fe en solución.

Esto se lleva a cabo desplazando el pH de la solución a 6,5-8,0, preferentemente a 7,0-8,0 e incluso, más preferentemente a 7,0-7,5, añadiendo una solución de hidróxido amónico concentrado $(\text{NH}_4\text{OH}$ (de un 24% ponderal aproximadamente); esta operación provoca la formación de un oxifluorotitanato amónico insoluble ($[(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5]$), que precipita incorporando la sal residual de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$.

La operación se realiza en el interior de un reactor a una temperatura de 50-70°C, preferentemente y aproximadamente a 60°C, con agitación; la velocidad de ésta es normalmente de 40-90 rpm, aproximadamente, preferentemente, de 50 rpm; la cantidad de NH_4OH que debe añadirse se controla manteniendo el pH en la corriente de flujo del recipiente, con un valor preferido de 7,0-8,0, e incluso, más preferentemente, de 7,5-8,0.

La dispersión se filtra, dando lugar a una solución acuosa de sal de titanio $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, que se purifica ulteriormente a partir de los compuestos que contienen hierro y de un sedimento que contiene el complejo de titanio y la sal de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$.

El sedimento puede disolverse otra vez en otro recipiente provisto de agitación para acidificación; esto se lleva a cabo añadiendo una solución concentrada de NH_4F y/o de NH_4HF_2 (40-50% aproximadamente en peso), a un pH de 6,5-7,0 aproximadamente; de esta forma, la sal de titanio se vuelve soluble otra vez, formando $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. La solución/dispersión así obtenida se recicla entonces, añadiéndola al flujo que proviene del reactor principal.

La solución/dispersión contiene tanto la sal soluble de titanio $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ como la sal insoluble de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ que se ha incorporado mediante el oxifluoro titanato amónico, pues precipita fuera. Esto hace posible recuperar ambos metales completamente sin producir ningún desperdicio.

La solución purificada, que contiene la sal de titanio $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, NH_4F y agua, se somete entonces a ulterior hidrólisis.

Esta se lleva a cabo en un reactor dotado con un agitador (aproximadamente 10 rpm), que mantiene una temperatura de 50-70°C, preferentemente de 60°C aproximadamente. La reacción se produce elevando el pH de la solución a valores muy altos, preferentemente de 9-11, e incluso, más preferentemente, de 10-11 (controlando el flujo del reactor); este resultado se obtiene añadiendo una solución concentrada de hidróxido amónico NH_4OH (aproximadamente el 24% en peso); esta solución de hidróxido amónico se utiliza preferentemente en exceso, comparada con la que es necesaria para la reacción.

La hidrólisis posterior conlleva la precipitación de una mezcla de sales hidratadas de titanio y óxidos $(\text{NH}_4)_2\text{TiOF}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5 + \text{TiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, en forma de partículas que tienen dimensiones de $0,01 \mu\text{m}$ aproximadamente. Como consecuencia, una solución acuosa de NH_4F con un sólido disperso, que incluye sales que pueden filtrarse se produce en el reactor de hidrólisis.

La dispersión así obtenida se filtra entonces a través de un filtro que posee redes extremadamente finas (2-3 nm, con preferencia de 2,5 nm aproximadamente)

La solución que abandona el filtro que contiene NH_4F , agua, amoníaco en exceso a trazas de sales de titanio, se trata preferentemente para obtener NH_4HF_2 sólido, de forma que puede volver a utilizarse en el estadio de reacción con la ilmenita. Para llevar a cabo esta operación, la solución se calienta preferentemente hirviéndola en presencia de presión negativa muy ligera (de 10 a 60 mm de Hg), liberándose amonio, la temperatura se eleva entonces a $150-170^\circ\text{C}$, manteniéndose por lo menos 60 minutos (todavía bajo la presión negativa), preferentemente durante 60-120 minutos, con la descomposición consecuente de la sal NH_4F en NH_4HF_2 y amoníaco, eliminándose este último. Después de esta operación, en el fondo del reactor, se encuentran una sal sólida, disolviéndose en agua para dar lugar a una solución del 10 al 37% en peso, preferentemente, de manera aproximada, del 30% en peso, con un pH de 5,5-5,7.

Cuando la parte de sedimentos abandona el filtro, que posee normalmente un contenido húmedo comprendido entre 10 y 20% en peso, dependiendo del equipo de filtración, se somete a un proceso de pirohidrólisis. Más detalladamente, después del secado hasta el punto en el que el agua es eliminada, el sedimento que contiene las sales de titanio, experimenta pirohidrólisis a una temperatura máxima de 500°C , preferentemente a una temperatura máxima entre 330 y 470°C , e incluso, más preferentemente entre 350 y 450°C , manteniéndose a la temperatura máxima durante 1-3 horas, preferentemente 2 horas; esto tiene lugar normalmente en un horno, en una atmósfera de vapor supercalentado, la temperatura máxima se alcanza gradualmente, preferentemente con un gradiente de $3-6^\circ\text{C}/\text{minuto}$, incluso más preferentemente, de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Los compuestos gaseosos extraídos del horno, que contenían NH_3 , HF , H_2O , se enfrían normalmente y se absorben en el agua para obtener una solución concentrada de NH_4F y/o NH_4HF_2 , que puede reciclarse fácilmente y volver a utilizarse para cambiar el reactor. Se recomienda que los gases no se enfrían por debajo de 200°C , antes de absorberlas en agua, para evitar la formación de NH_4F y/o cristales de NH_4HF_2 , con la obstrucción consiguiente del conducto.

Bajo estas condiciones, si el metal es titanio, todas las uniones de flúor amoniacal se rompen, llevando a un producto pulverulento que comprende partículas de TiO_2 justamente dopadas con flúor, cuyas características se muestran a continuación seguidamente:

- Análisis mediante HR-TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución), revela la morfología submicroscópica de los polvos FT. En particular se encuentra que las partículas poseen una distribución polidispersa del tamaño, con la presencia de formas regulares con límites bien definidos, o como formas irregulares de tamaño más pequeño. La medición de distancias interplanares para ambos tipos de partículas, muestra que están presentes los nanocristales de anatasa, con dimensiones menores a 500 nm (véanse figuras 1 y 2).
- Los análisis de rastreo mediante microscopía electrónica (SEM) llevados a cabo utilizando un voltaje de aceleración de 10 kV y un detector estándar secundario de electrones, revelaron que alguna de las partículas se han agregado para formar masas globulares, mientras algunas se han agregado para formar estructuras octaédricas internamente huecas que tienen bordes de longitud variable, entre 40 a $60 \mu\text{m}$ aproximadamente $50 \mu\text{m}$ (véase, figuras 3 y 4).
- El análisis elemental utilizando SEM con microanálisis de dispersión energética (SEM-EDS) reveló una cantidad en peso de flúor (con respecto a la masa total de las partículas), de entre $0,5$ y 5% en peso, preferentemente de entre $1,0$ y 4% en peso.
- El análisis elemental superficial XPS (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) reveló una cantidad de fluoruro comprendida entre el 9% y el 30% molar con respecto al titanio, que es equivalente de manera aproximada a una fracción ponderal de flúor de entre $1,5$ y 9% en peso, preferentemente entre $2,1$ y $6,8\%$ en peso. Los últimos valores son ligeramente mayores que los obtenidos utilizando el rastreo mediante el microscopía electrónico (SEM), una indicación de que las estructuras cristalinas, que son más ricas en flúor y otros elementos (nitrógeno y grupos hidroxilos) tienen que encontrarse en la superficie.
- El análisis elemental reveló que una cantidad de nitrógeno comprendida entre $0,2$ y 8% en peso, preferentemente entre $0,3$ y $7,5\%$, más preferentemente incluso entre $2,5$ y 7% , y una cantidad de hidrógeno entre $0,05$ y 4% en peso, preferentemente entre $0,08$ y 3% , más preferentemente incluso entre $1,5$ y $2,5\%$ (los porcentajes deben entenderse como relativos a la masa total de las partículas), la presencia de

hidrógeno se ha asociado con los grupos hidroxilo superficiales, mientras que el nitrógeno se ha asociado con grupos amónicos, NH_4 , y óxidos de nitrógeno NO_x , sobre todo en la superficie.

- El análisis químico de las partículas, utilizando ICP-AES, ha mostrado que contienen trazas (<1% en peso) de Ca, Co, Fe, K, Mg, Nb, Ni, W, Si y Zn.
- Las investigaciones mediante difracción por rayos X (XRD) confirmaron que las partículas FT están compuestas de una fase cristalina única – anatasa, sin trazas amorfas o trazas de la transición inicial al rutilo. No se hizo patente una modificación estructural debida a la presencia del fluoruro, a partir del espectro XRD de los polvos FT, y puede, por tanto, asumirse que éste se encuentra sólo en la superficie de las partículas FT.

A partir de todas las investigaciones, se sigue que las partículas son nanocristales de dióxido de titanio que contienen flúor, preferentemente anatasa, caracterizándose dichos nanocristales porque el flúor se encuentra principalmente en sus superficies, decreciendo su concentración gradualmente alejándose a partir de la superficie, es decir, alrededor del centro del cristal.

Un aspecto de la invención está por tanto representado por el hecho de que el flúor (o los átomos de flúor) está esencialmente presente en la superficie de las partículas, en otras palabras, el 80% por lo menos del flúor, preferentemente, por lo menos, el 90% se encuentra en la capa superficial de las partículas, cuya capa superficial presenta un espesor promedio de entre 0,3 y 20 nm, preferentemente entre 0,6 y 10 nm.

Las investigaciones realizadas también demuestran que los átomos de flúor forman uniones entre los átomos de titanio, y son terminales.

Los grupos hidroxilos, así como los cationes amónicos y los óxidos de nitrógeno se encuentran también presentes sobre las superficies de las partículas.

La estructura de “núcleo – caparazón” de las partículas, que es la localización superficial del flúor y de los grupos hidroxilo, toma parte significativamente en la utilización de ésta para producir membranas híbridas orgánicas/inorgánicas.

La membrana híbrida orgánica/inorgánica se prepara a partir de una dispersión uniforme en un disolvente apropiado que incluye el material conductor protónico y el relleno en las cantidades establecidas, mediante un procedimiento convencional de vacío del disolvente, que se describe, por ejemplo, en Liao *et al.*, “Fabrication of porous biodegradable polymer scaffolds using a solvent merging/particulate leaching method”, *Journal of Biochemical Materials Research* 59 (4): 676-81, March 2002. La membrana híbrida se obtiene después de que el disolvente se haya eliminado, y de que el sistema resultante se haya modelado apropiadamente. En este momento, la membrana puede experimentar diversos tratamientos térmicos, mecánicos y químicos para consolidarla y mejorar sus propiedades mecánicas y funcionales. La membrana se lava finalmente, y se activa apropiadamente para eliminar cualquier traza del disolvente y de otros contaminantes no deseables aniónicos y catiónicos, y si es posible, mejorar ulteriormente sus propiedades mecánicas y funcionales, dando así lugar a la membrana híbrida orgánica/inorgánica y a sus propiedades funcionales. La membrana se lava finalmente y se activa apropiadamente para eliminar cualesquiera restos de disolvente y de otros contaminantes aniónicos y catiónicos indeseables y si es posible, se mejora posteriormente sus propiedades mecánicas y funcionales, dando lugar, de este modo a la membrana híbrida orgánica/inorgánica.

El proceso de vaciado del disolvente mencionado puede llevarse a cabo a partir de suspensiones líquidas o soluciones líquidas homogéneas a temperaturas que varían entre 0 y 170°C obteniéndose dichas suspensiones y soluciones líquidas mediante mezclado mecánico y el tratamiento de precursores y disolventes con ultrasonidos; preferentemente se usan preferiblemente polímeros ionómeros basados en politetrafluoroetileno sulfonatado, polisulfon sulfonatado, polietercetona sulfonatada, polibenzimidazoles acidificados, siloxanos polialquilos que se vuelven funcionales con grupos ácidos y disolventes orgánicos polares apróticos tales como DMF.

Alternativamente, las membranas según la presente invención pueden obtenerse mediante otros procedimientos convencionales, por ejemplo, llevando a cabo la extrusión de mezclas de precursores a temperaturas superiores a 150°C.

Los ejemplos siguientes tienen el propósito de ilustrar y no restringir la invención.

Ejemplos

Ejemplo (a): preparación de TiO_2 dopado con flúor

7 litros de agua, 3 kg de sal NH_4HF_2 y 1341 g de arena de ilmenita se tamizaron hasta alcanzar un tamaño de partícula de menos de 200 micrones, y se situaron en un reactor de agitación con un volumen de 10 litros

aproximadamente. La mezcla se llevó entonces a hervir a presión atmosférica, manteniéndose así durante 1 hora aproximadamente. Después de este estadio reactivo con el mineral, se obtuvieron, a través de la válvula en el fondo del reactor, 4 litros de solución, filtrándose entonces. A la solución así filtrada que contenía los fluoruros de titanio y el hierro, se añadieron 1,5 litros de una solución concentrada al 30% de amoníaco, se calentó a 70°C, aumentando su pH a 7,3. Se separó mediante filtración el precipitado blanco, añadiéndose al filtrado otros dos litros de una solución concentrada de amoníaco al 30%, para obtener un pH de alrededor de 9,5. El precipitado blanco se separó mediante filtración y se sometió al estadio subsiguiente de pirohidrólisis. Aproximadamente, 30 g de este intermediario húmedo (contenido aproximado del 20% en humedad) se situaron en un tubo de aluminio. Éste se insertó en una cámara del horno. Se calentó entonces de la siguiente forma: desde 4,7°C/min hasta 450°C, manteniéndose entonces ahí durante 2 horas. Esto se siguió de un lento enfriamiento. Se administraron aproximadamente 20 g/min de vapor al tubo, durante todo el ensayo hasta que dejó de permanecer a temperatura alta. El polvo/final fue de apariencia amarilla y no aglomerado. Este incluyó anatasa dopada con 2,3% aproximadamente en peso de flúor.

15 Ejemplo 1

Una cantidad del 5% en peso de la emulsión Nafion™ se secó evaporando los disolventes. Las cantidades de sólido obtenidas, se disolvieron en aproximadamente 15 ml de dimetilformamida en la proporción que se muestra en la Tabla 1; el producto fue una mezcla que se volvió homogénea después del tratamiento en un baño convencional de ultrasonidos durante 2 horas. El rellenedor, que comprende partículas subcrómicas de TiO₂ dopado con flúor, obtenidas según el ejemplo (a), se añadió a la mezcla Nafion, dando lugar a la proporción rellenedor Nafion en peso que se muestra en la Tabla 1. La suspensión resultante se homogenizó cuidadosamente mediante tratamiento en un baño de ultrasónicos durante 5 horas, siendo sometido entonces a un procedimiento convencional de vaciado de disolvente en aire seco, para eliminar completamente el disolvente. La membrana obtenida fue: comprimida en caliente a una temperatura inferior a 150°C; b) lavado de forma repetida con peróxido de hidrógeno para eliminar cualquier traza del disolvente orgánico; c) activada repetidamente con una solución de ácido sulfúrico para eliminar contaminantes catiónicos y activar los grupos sulfona del Nafion. La membrana híbrida orgánica/inorgánica final se obtuvo secando el producto obtenido en el aire.

30 Tabla 1

Cantidad de Nafion y del rellenedor utilizado cuando se prepararon las membranas				
Membrana	Porcentaje nominal peso rellenedor	Masa de Nafion (mg)	Masa rellenedor (mg)	Porcentaje efectivo de peso del rellenedo
Nafion	0	1040,4	0	0
TiO ₂ F 5%	5	982,6	43,9	4,28
TiO ₂ F 10%	10	936,4	89,7	8,74
TiO ₂ F 15%	15	884,3	135,4	13,3

Ejemplo 2

35 La membrana híbrida orgánica/inorgánica se prepara tal como se describe en el Ejemplo 1, pero empezando a partir de una emulsión de otros copolímeros perfluorinados tales como Hyflon-Ion, polímero Dow, Aciplex, Flemion™, 3M polímero y otros.

Ejemplo 3

40 La membrana híbrida orgánica/inorgánica se prepara empezando a partir de un precursor copolímero perfluorinado funcionalizado con grupos -SO₂F mencionados en los Ejemplos 1 y 2. la mezcla homogénea que contiene las cantidades deseadas del precursor y el rellenedor que comprende partículas nanométricas de TiO₂ dopado con flúor, se preparó. La mezcla se somete entonces a extrusión, dando lugar al precursor para la membrana híbrida orgánica/inorgánica. Este producto se somete a un número sucesivo de tratamientos químicos para obtener la forma ácida final de los copolímeros fluorinados. Las etapas subsiguientes en preparación de la membrana orgánica/inorgánica se llevan a cabo tal como se muestra en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

50 La membrana híbrida orgánica/inorgánica se obtiene tal como se describe en el Ejemplo 1, pero empezando a partir de una suspensión o solución en disolventes apropiados (tales como dimetilformamida, dimetilacetamida dimetilsulfóxido o sus mezclas y otras) que contienen otros polímeros capaces de intercambiar protones tales como polietercetona sulfonatos, polisulfonas sulfonadas, siliconas sulfonadas, etc.

Ejemplo 5

55 La membrana híbrida orgánica/inorgánica se obtiene como en los Ejemplos 1 y 4, pero empezando a partir de una

suspensión o solución de precursores poliméricos capaz de intercambiar protones. Se lleva a cabo la polimerización "in situ" antes o después de que se añada el relleno, que comprende partículas nanométricas de TiO_2 dopado con flúor. La polimerización puede llevarse a cabo en una o más etapas, utilizando una de las técnicas conocidas, que incluyen, por ejemplo, la adición de iniciadores apropiados, tratamientos calóricos, exposición a la radiación, o similares.

Ejemplo 6

La membrana híbrida orgánica/inorgánica se obtiene tal como se describe en los Ejemplos 1, 4 y 5, con la diferencia de que la suspensión contiene más de un polímero que pueda intercambiar protones o sus precursores.

Ejemplo 7

La membrana híbrida orgánica/inorgánica se obtiene tal como se describe en los Ejemplo 1, y 4-6, con la diferencia de que la suspensión se rocía sobre un sustrato caliente para eliminar el disolvente.

Ejemplo 8

La membrana híbrida orgánica/inorgánica se obtiene tal como se describe en el Ejemplo 7, con la diferencia de que la suspensión se formula y homogeniza inmediatamente después de que se rocía sobre el sustrato mediante un sistema apropiado de dos o más depósitos, cada uno de los cuales posee diferentes contenidos. De esta manera, es posible controlar la proporción de relleno Nafion en peso desde un momento a otro, obteniendo una membrana que posee el perfil deseado de concentración de partículas nanométricas de TiO_2 dopadas con flúor.

Ejemplo 9

La membrana híbrida orgánica/inorgánica se obtiene tal como se describe en los Ejemplos 1 y 4-6, con la diferencia de que el sistema homogéneo que contiene los polímeros que pueden intercambiar protones, y el relleno que contiene partículas nanométricas de TiO_2 dopadas con flúor, se somete a extrusión.

Ejemplo 10

La membrana híbrida orgánica/inorgánica obtenida tal como se describe en los Ejemplos 1-9 se somete a un tratamiento químico con vista a su consolidación, que comprende la adición de agentes de entrecruzamiento tales como SiCl_4 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Si}(\text{OR})_3$ y similares.

Ejemplo 11

La membrana híbrida orgánica/inorgánica obtenida tal como se describe en los Ejemplos 1-9, se sumerge en una solución que contiene especies catiónicas orgánicas (tales, por ejemplo NH_4^+) o especies catiónicas inorgánicas (tales como Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), a una temperatura inferior a 150°C . El producto se presiona en caliente a una temperatura de 300°C o menos.

Ejemplo 12

La membrana híbrida orgánica/inorgánica obtenida tal como se describe en los Ejemplos 1-11, experimenta un tratamiento termomecánico con vistas a su consolidación, que comprende, por ejemplo, una presión en caliente apropiada.

Ejemplo 13

La membrana híbrida orgánica/inorgánica obtenida tal como se describe en los Ejemplos 1-12, se somete a uno o más tratamientos químicos con vistas a eliminar cualquier residuo de especies orgánicas extrañas, tal como trazas de los disolventes utilizados en la preparación. Por ejemplo, el tratamiento puede incluir el lavado de la membrana en agua, peróxido de oxígeno, u otros agentes reductores u oxidantes apropiados.

Ejemplo 14

La membrana híbrida orgánica/inorgánica obtenida tal como se describe en los Ejemplos 1-13, experimenta un procedimiento químico diseñado para mejorar su capacidad de intercambio protónico, por ejemplo, un tratamiento apropiado en una solución que contiene uno o más ácidos.

Ejemplo 15

La membrana híbrida orgánica/inorgánica obtenida tal como se describe en los Ejemplos 1-14, recibe llevar a cabo tratamiento en un autoclave para cancelar su historia térmica y mejorar sus propiedades mecánicas y funcionales.

Ejemplo 16

5 La membrana híbrida orgánica/inorgánica obtenida tal como se describe en los Ejemplos 1-15, se sumerge en un líquido apropiado capaz de conducir protones tal como un PCIL (líquido iónico de conducción protónica), por ejemplo TEA-TF (tetraetilamonio trifluorometano sulfonato) y similares.

Ejemplo 17

10 La membrana híbrida orgánica/inorgánica puede obtenerse tratando con un PCIL apropiado, una membrana que comprende un material que también puede no ser capaz de intercambiar protones, y que contiene la cantidad deseada (tal como se describe en el Ejemplo 1) del relleno que comprende partículas nanométricas funcionalizadas con especies que se basan en flúor. Se prepara la membrana, se trata y activa tal como se ha descrito en los Ejemplos 1-16, sin embargo, la restricción de utilizar polímeros capaces de intercambiar protones, o sus precursores.

Ejemplo Comparativo

20 Este ejemplo proporciona una descripción detallada de la preparación y de la investigación de algunas membranas híbridas orgánicas/inorgánicas según la presente invención. Las propiedades mecánicas de las membranas se estudiaron mediante análisis dinámico-mecánico (DMA); además de esto, las membranas se utilizaron para formar células únicas de combustible que se ensayaron bajo condiciones operativas con distintas condiciones para la presión de los reactivos, humedad relativa y el agente oxidante utilizado.

Preparación de la membrana

25 El relleno utilizado para la preparación de las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas, se sintetizó tal como se ha descrito anteriormente, y está indicado en la presente Memoria por la fórmula TiO_2F . De forma completa, se prepararon cuatro membranas utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Tres de estas membranas, eran membranas híbridas orgánicas/inorgánicas caracterizadas por un porcentaje distinto en peso de TiO_2F ; la cuarta membrana no contenía ningún relleno inorgánico, utilizándose como referencia. Las cantidades de reactivos utilizados en las preparaciones de las membranas, se muestran en la Tabla 1.

35 Los estados subsiguientes en la preparación de las membranas se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 1. Todas las membranas resultantes presentaban un espesor similar de 0,1 milímetros aproximadamente.

Análisis dinámico-mecánico

40 Las membranas obtenidas se sometieron a análisis dinámico-mecánico (DMA). La figura 5 muestra el cambio en el módulo elástico de la membrana como función de la temperatura. Puede apreciarse que todas las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas se caracterizan decididamente por unas mejores propiedades mecánicas que la membrana pura de Nafion que se utiliza como referencia. En particular, tal como se muestra en el inserto a) en la figura 5, a 25°C, el módulo elástico de todas las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas es casi el doble de la membrana pura de Nafion. También puede apreciarse que mientras la membrana con un TiO_2F al 5% y la membrana pura de Nafion experimentan un alargamiento irreversible a temperaturas superiores aproximadamente a 120°C, las membranas con TiO_2F al 10% y TiO_2F al 15% conservan sus propiedades mecánicas a temperaturas completamente bajas, hasta más allá de 200°C. La figura 6 muestra el cambio en δ = módulo viscoso/módulo elástico de las membranas en relación a la temperatura. El máximo para el pico α disminuye sustancialmente como la cantidad de relleno incluida en los aumentos de la membrana híbrida orgánica/inorgánica, tal como se muestra en la inserción a). Esta evidencia experimental indica como la relajación α , que es responsable de la disminución en las propiedades mecánicas del Nafion puro a una $T > 100^\circ\text{C}$, es inhibida intensamente por la presencia del relleno. Como consecuencia, las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas que se describen en este ejemplo, pueden utilizarse también a temperatura mayores que el Nafion puro, más allá de 120-130°C, mientras se continúan manteniendo sus propiedades mecánicas.

Determinación de las características de ejecución de las membranas en un PEMFC individual

60 Las membranas que se describen en este ejemplo, se utilizan para fabricar ensamblamientos membranas-electrodos (MEA), que se ensayaron entonces bajo condiciones operativas como PEMFC individuales. Los MEA se prepararon utilizando procedimientos estándar. Todos los MEA utilizaron electrodos preparados a partir de papel carbono poroso revestido con teflón y provisto de capas microporosas. Se utilizaron catalizadores que contenían 20% en peso de platino en forma de partículas nanométricas soportadas sobre carbono activado. La carga completa de platino utilizada para la totalidad de los electrodos, fue de 0,4 mg/cm². El área activa de cada electrodo fue de aproximadamente de 4 cm². La figura 7 muestra las curvas de polarización para MEA ensamblados a partir de las membranas descritas en este ejemplo. Puede apreciarse cómo todos los MEA ensamblados a partir de las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas presentan mejores características de ejecución que los MEA

ensamblados utilizando la membrana pura de Nafion. El gradiente de la curva de polarización de un PEMFC al que se suministra hidrógeno con un voltaje celular de 0,6 aproximadamente, se correlaciona inversamente con la conductividad protónica de la membrana utilizada. En general, cuanto más pronunciada es la pendiente, más escasa es la conductividad protónica del material a partir del cual se obtuvo la membrana. Puede, por tanto, deducirse, que bajo condiciones "ideales" (presión alta del reactivo, $P = 5$ bar, utilización de oxígeno como un agente oxidante, humedad relativa 100% y $T = 85^{\circ}\text{C}$, todas las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas tienen una mayor conductividad protónica que el Nafion. Esta conclusión permanece válida incluso si MEA son sometidos a una menor presión reactiva. ($P = 2$ bar, figura 8) y cuando se suministra a los MEA aire en vez de con oxígeno puro como agente oxidante. La mejor ejecución de las membranas híbridas orgánicas/inorgánicas que las puras de Nafion se pone también en evidencia por la máxima más alta densidad de potencia que puede obtenerse de los MEA, que se muestra en la figura 9 y 10 para las presiones reactivas de 5 y 2 bar, respectivamente. Todos los MEA se ensayaron también bajo condiciones de humedad relativa de 75%, 50%, 25%, 12,5% y 5%, conservando una presión reactiva de 2 bar. La figura 11 muestra las correspondientes curvas de polarización para los MEA ensamblados a partir de la membrana pura de Nafion. Las figuras 12, 13 y 14 muestran las curvas similares de polarización para los MEA ensamblados, respectivamente, a partir de las membranas 5% TiO_2F , 10% TiO_2F y 15% TiO_2F . Una forma de evaluar el efecto de la humedad relativa en la ejecución de MEA es la de utilizar la máxima densidad de potencia proporcionada por el dispositivo bajo diversas condiciones, tal como se muestra en la figura 15, como un parámetro. Puede apreciarse como todas las MEA se ejecutan peor cuando disminuye la humedad relativa de los reactivos. Sin embargo, la MEA ensamblada utilizando una membrana de TiO_2F al 10%, según la presente invención, es menos influenciada por la deshidratación que la ensamblada a partir de la membrana pura de Nafion, sobre todo si se le suministra con oxígeno puro como agente oxidante.

Breve descripción de las figuras

Figura 1-2. HR-TEM (Análisis mediante Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) de partículas de dióxido de titanio dopado con flúor.

Figura 3-4. Análisis mediante microscopía electrónica de rastreo (SEM) de partículas de dióxido de titanio dopado con flúor.

Figura 5. Cambio en el módulo elástico de las membranas en relación a la temperatura. Los valores del módulo elástico a 25°C se muestran en la inserción a).

Figura 6. Cambio en $\tan \delta = \frac{\text{módulo viscoso}}{\text{módulo elástico}}$ de color canela, con temperatura para las membranas. La inserción a) muestra los valores del $\tan \delta$ para el pico máximo.

Figura 7. Curvas de polarización para MEA ensamblados a partir de las membranas. Las condiciones operantes son las siguientes: temperatura celular 85°C ; temperatura del flujo de hidrógeno y del flujo de agente oxidante, 85°C ; contenido de humedad relativa de los reactivos 100%, flujo de hidrógeno: 800 sccm; agente oxidante utilizado: aire (parte superior), oxígeno puro (fondo); flujo del agente oxidante: 1.700 sccm (aire), 500 sccm (oxígeno puro); presión reactiva: 5 bar.

Figura 8. Curvas de polarización para MEA ensamblados a partir de membranas. La presión del reactivo es de 2 bar, las otras condiciones operantes son las mismas que las mostradas en la descripción para la figura 7.

Figura 9. Máxima densidad de potencia proporcionada por MEA ensamblados a partir de las membranas. Presión del reactivo 5 bar, humedad relativa de los reactivos 100%. las restantes condiciones operativas son las mismas que las que se muestran en la descripción para la figura 7.

Figura 10. Máxima densidad de potencia proporcionada por MEA ensamblados a partir de las membranas. Presión del reactivo: 2 bar, humedad relativa de los reactivos, 100%. Las restantes condiciones operativas son las mismas que las mostradas en la descripción para la figura 7.

Figura 11. Curvas de polarización para MEA ensamblados a partir de la membrana de Nafion puro, con una humedad relativa variante de los reactivos. Presión del reactivo, 2 bar; las otras condiciones operativas son las mismas que las mostradas en la descripción para la figura 7.

Figura 12. Curvas de polarización para MEA ensamblados a partir de la membrana de TiO_2F al 5%, con una humedad relativa variante de los reactivos. Presión de éstos: 2 bar; las otras condiciones operativas son las mismas que las que se muestran en la descripción de la figura 7.

Figura 13. Curvas de polarización para MEA ensamblados a partir de membranas de TiO_2F al 10%, con humedad relativa variable de los reactivos. La presión de reactivos 2 bar; las otras condiciones operativas son las mismas que las mostradas en la descripción para la figura 7.

Figura 14. Curvas para MEA ensamblados a partir de la membrana de Tifo al 15%, con una humedad relativa

variable de los reactivos. Presión de reactivos 2 bar, las otras condiciones reactivas son las mismas que las mostradas en la descripción para figura 7.

5 Figura 15. Cambio en la máxima densidad de potencia proporcionada por los diversos MEA en relación a la humedad relativa, con una presión de los reactivos de 2 bar. Las otras condiciones reactivas son las mismas que las mostradas en la descripción para la figura 7.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de dióxido de titanio cristalino dopado con flúor, para la preparación de membranas híbridas orgánicas/inorgánicas conductoras de iones, preferentemente, conductoras protónicas.
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho dióxido de titanio cristalino dopado con flúor, está en forma de partículas de dióxido de titanio cristalino con un tamaño promedio de la partícula inferior a 500 nm, y con un contenido de flúor comprendido entre 0,5 y 5% en peso, preferentemente entre 1,0 y 4%.
- 10 3. Utilización según la reivindicación 2, caracterizada por que dichas partículas tienen un tamaño promedio de partícula comprendido entre 10 y 500 nm, preferentemente entre 50 y 300 nm.
4. Utilización según la reivindicación 2, caracterizada por que dichas partículas contienen grupos hidroxilos, cationes amónicos y óxidos de nitrógeno.
- 15 5. Utilización según la reivindicación 2, caracterizada por que dichas partículas presentan un contenido de nitrógeno comprendido entre 0,2 y 8%, en peso, preferentemente entre 0,3 y 7,5%, incluso más preferentemente entre 2,5 y 7%, y/o un contenido de hidrógeno comprendido entre 0,05 y 4% en peso, preferentemente entre 0,08 y 3%, e incluso más preferentemente entre 1,5 y 2,5%.
- 20 6. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que el flúor está esencialmente presente en las superficies de las partículas.
7. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que, por lo menos el 80% del flúor, preferentemente el 90% por la menos, está presente en la capa superficial de las partículas, presentando esta capa superficial un espesor promedio comprendido entre 0,3 y 20 nm, preferentemente entre 0,6 y 10 nm.
- 25 8. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizada por que estos grupos hidroxilos están presentes en las superficies de las partículas.
- 30 9. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el dióxido de titanio está en forma de anatasa.
- 35 10. Membrana híbrida orgánica/inorgánica, conductora iónica, preferentemente conductora protónica, caracterizada por que contiene dióxido de titanio según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Utilización de una membrana según la reivindicación 10, para la producción de células de combustible.
- 40 12. Utilización de una membrana según la reivindicación 10, para la producción de dispositivos productores de electrólisis.
13. Célula de combustible, que contiene una membrana según la reivindicación 10.
14. Dispositivo productor de electrólisis que contiene una membrana según la reivindicación 10.

Figura 1

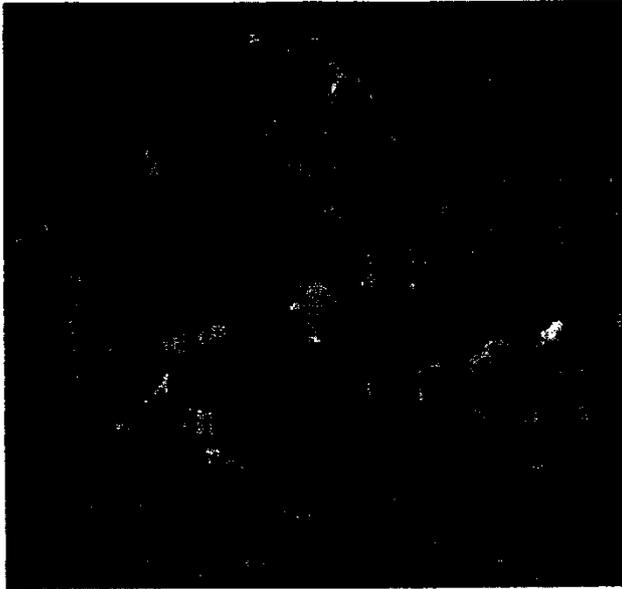
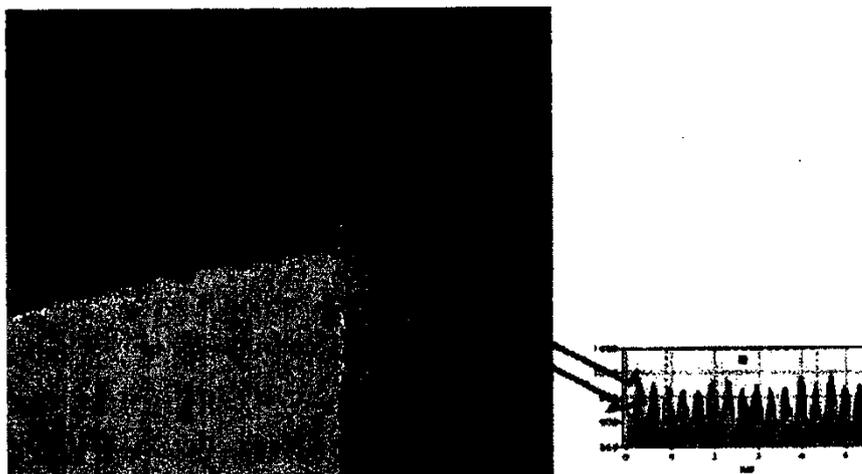


Imagen HR-TEM

Figura 2



Detalle de la imagen HR-TEM, mostrando las distancias interplanares de los nanocrisales de anatasa en FT. 0,24 nm (2,4 Å).

Figura 3

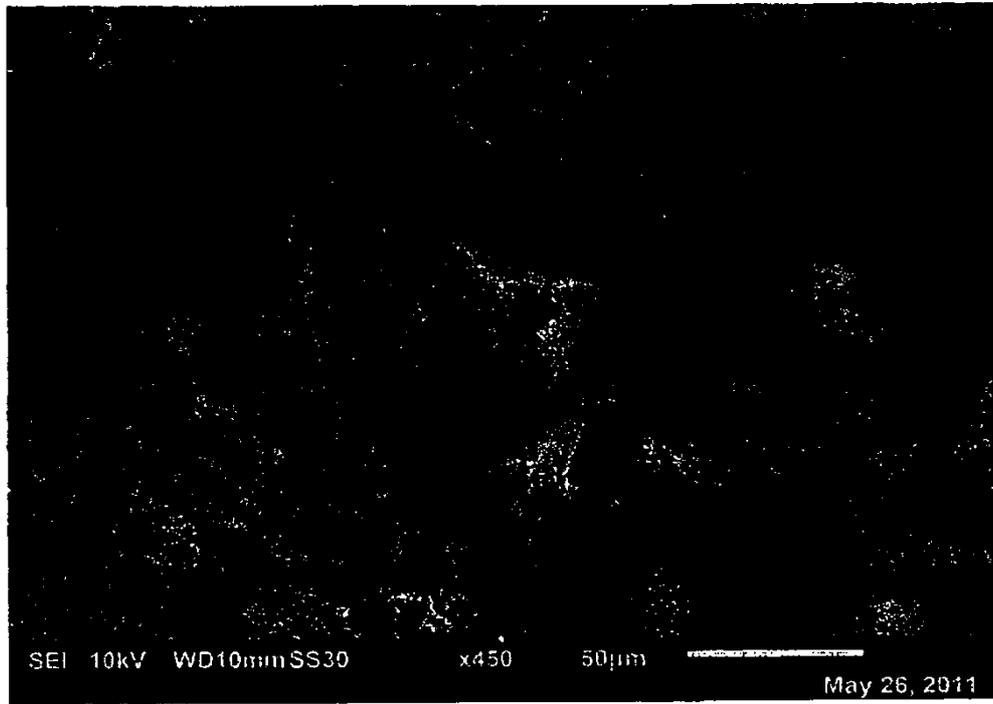


Figura 4

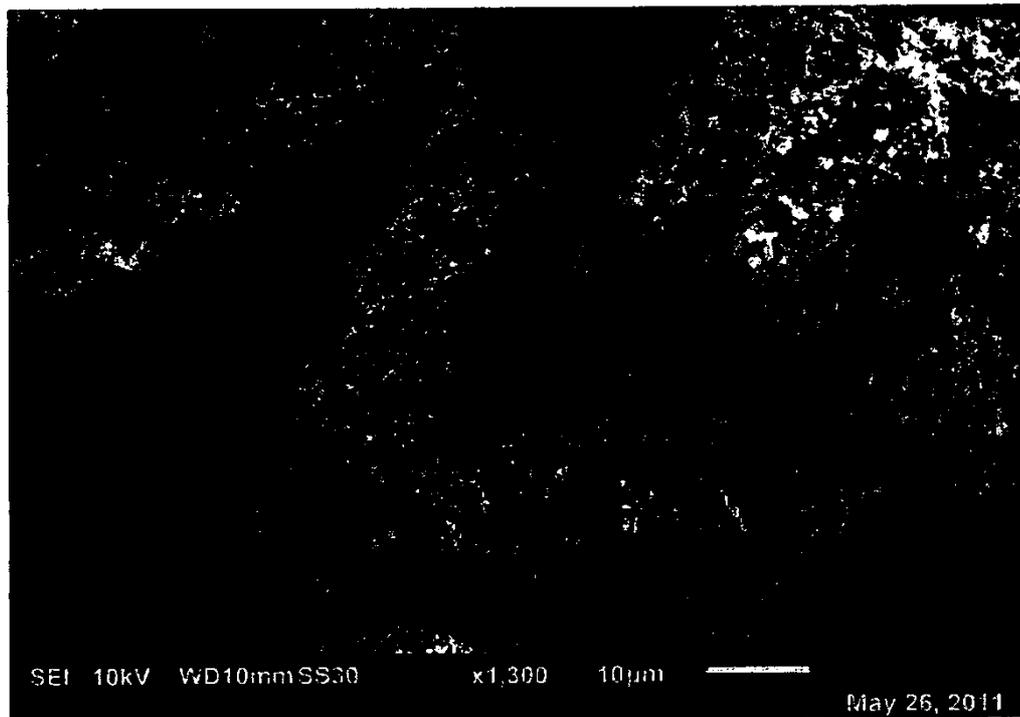


Figura 5

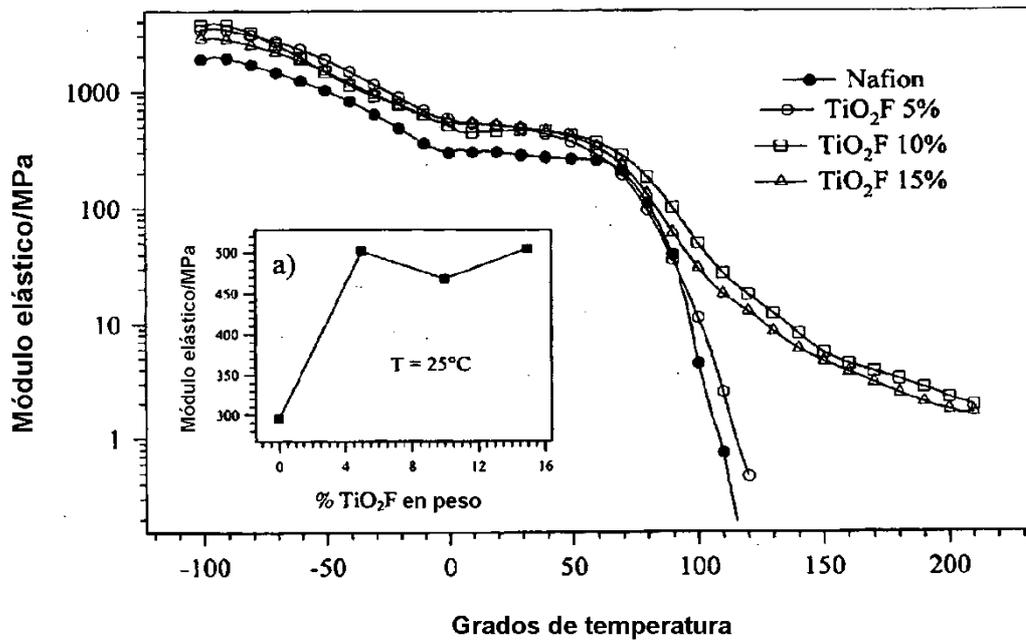


Figura 6

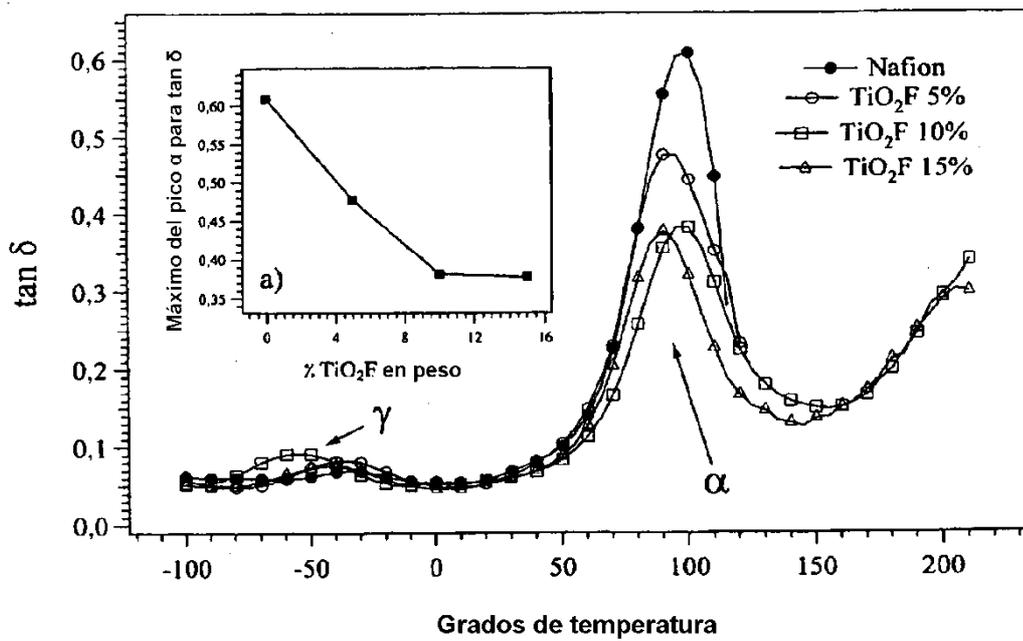


Figura 7

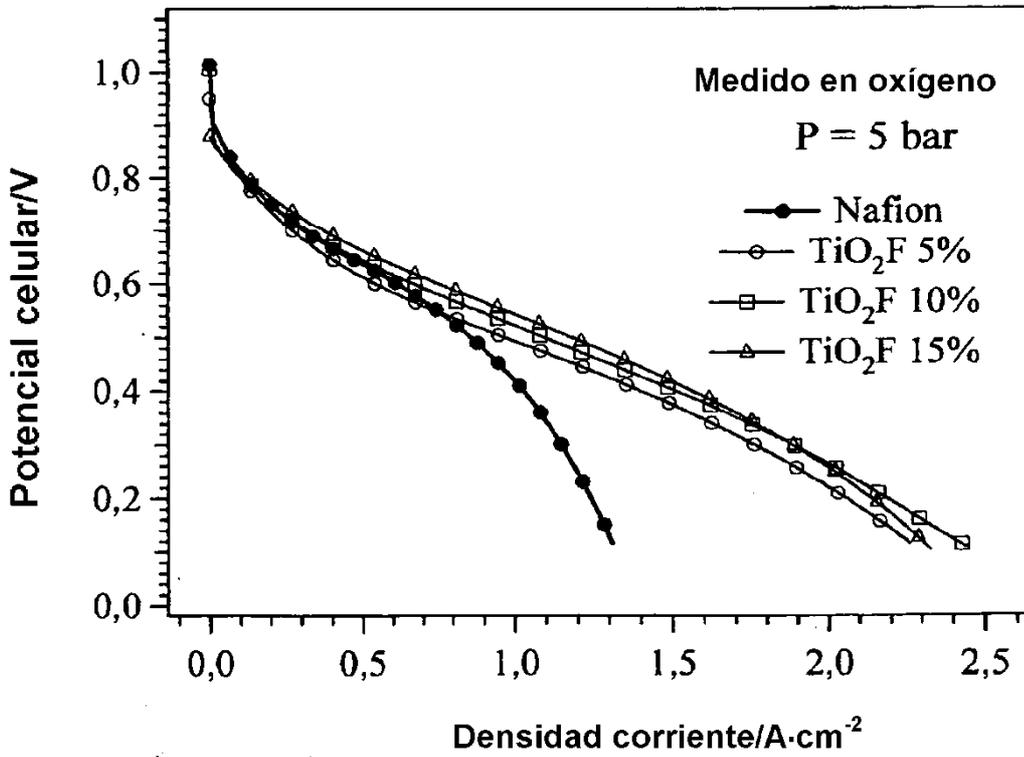
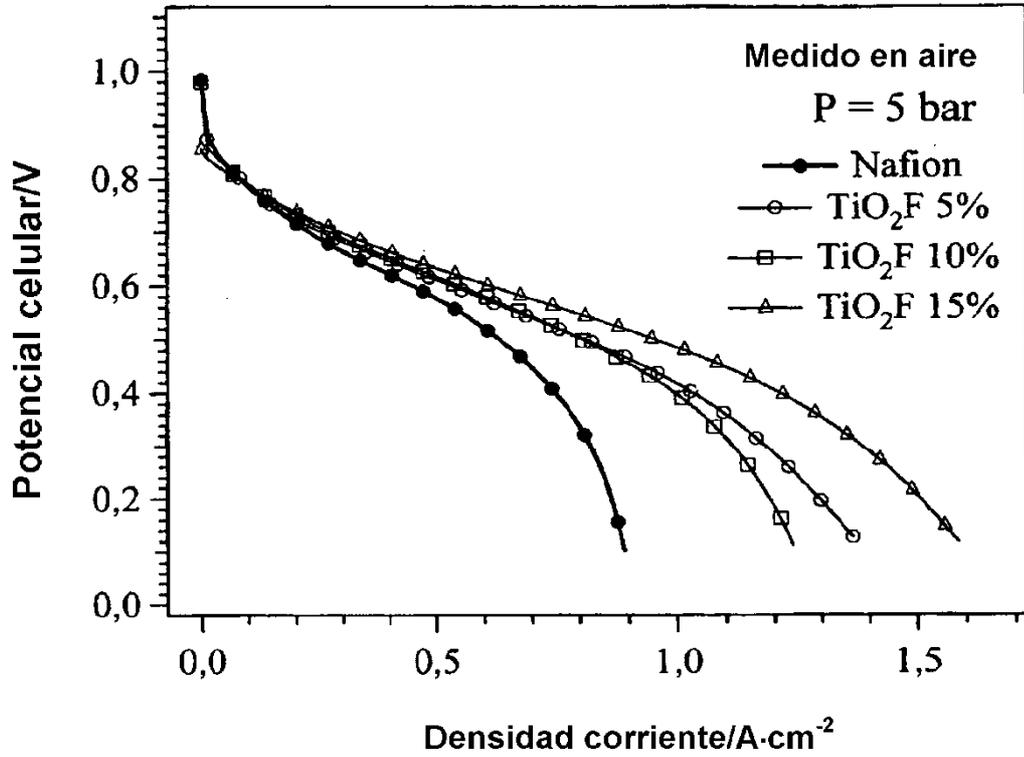


Figura 8

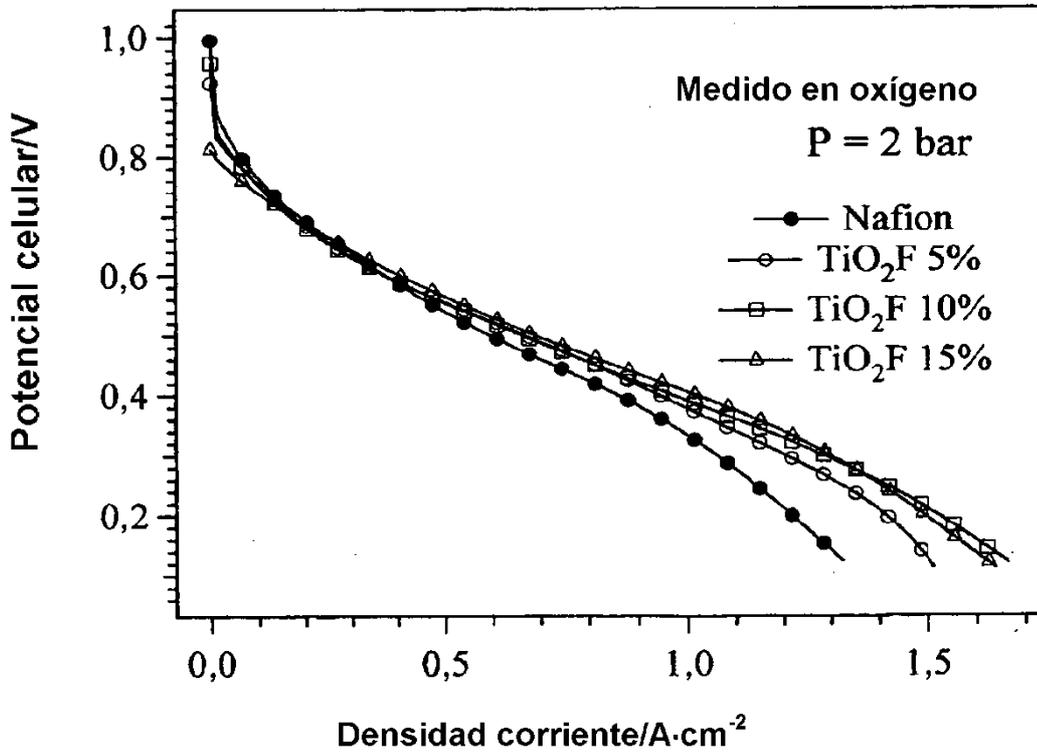
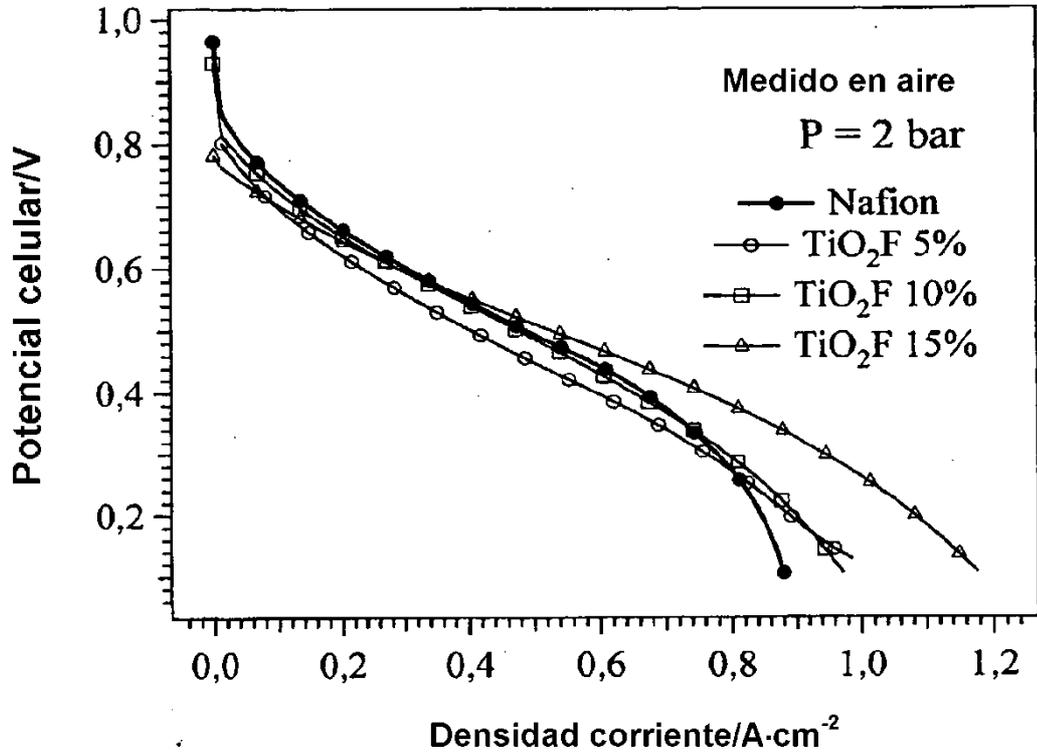


Figura 9

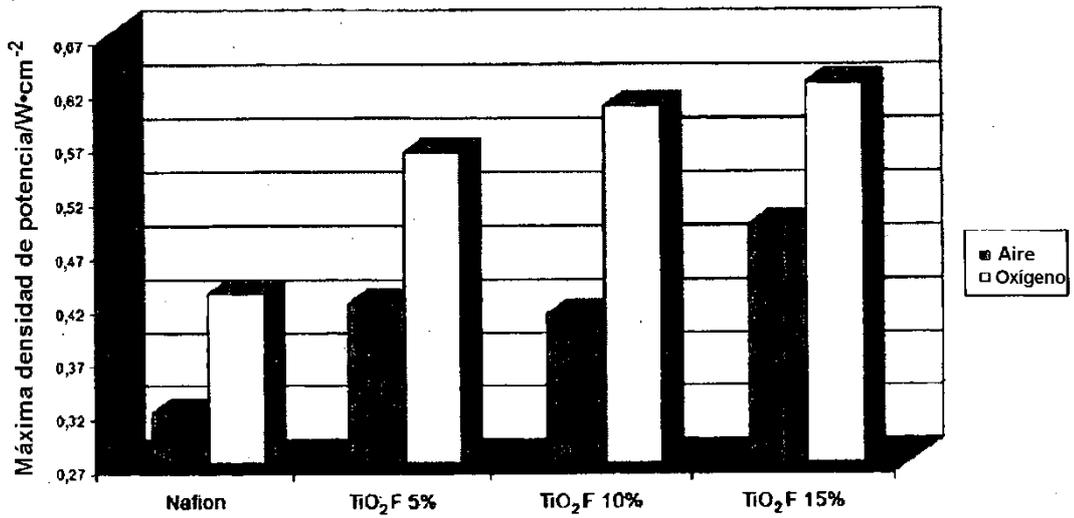


Figura 10

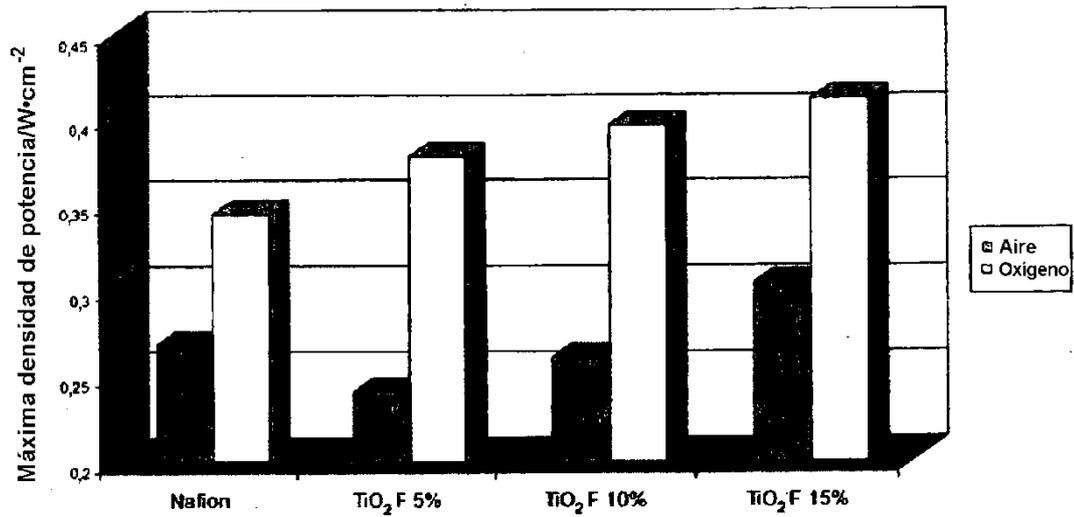


Figura 11

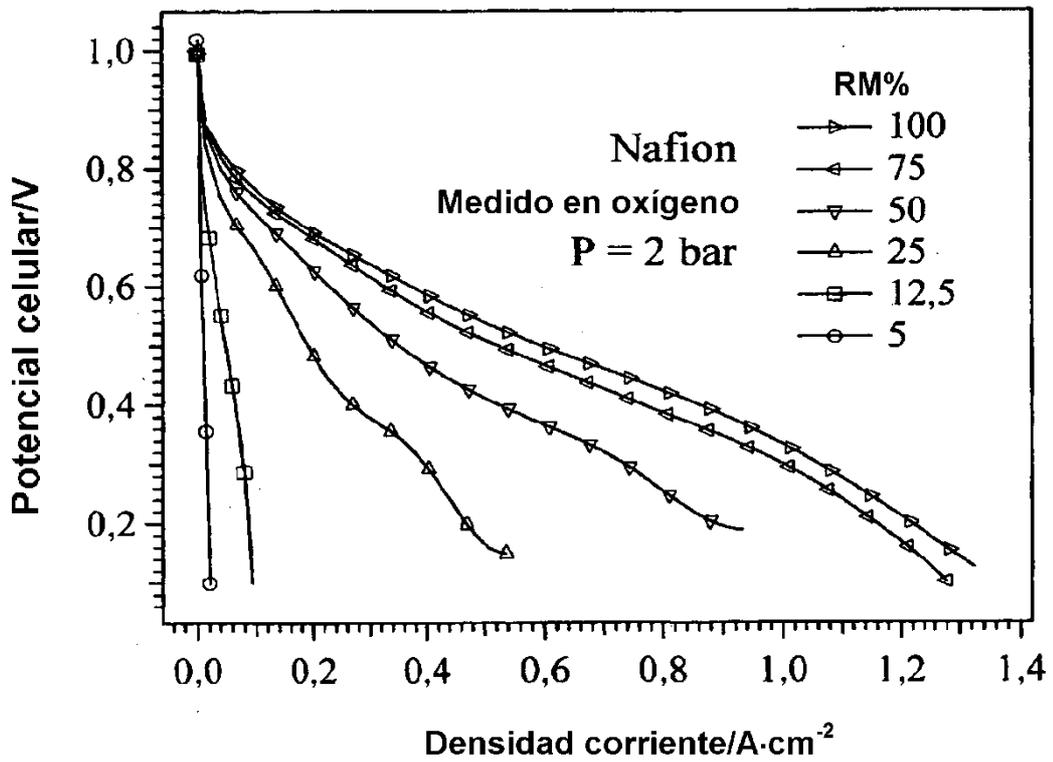
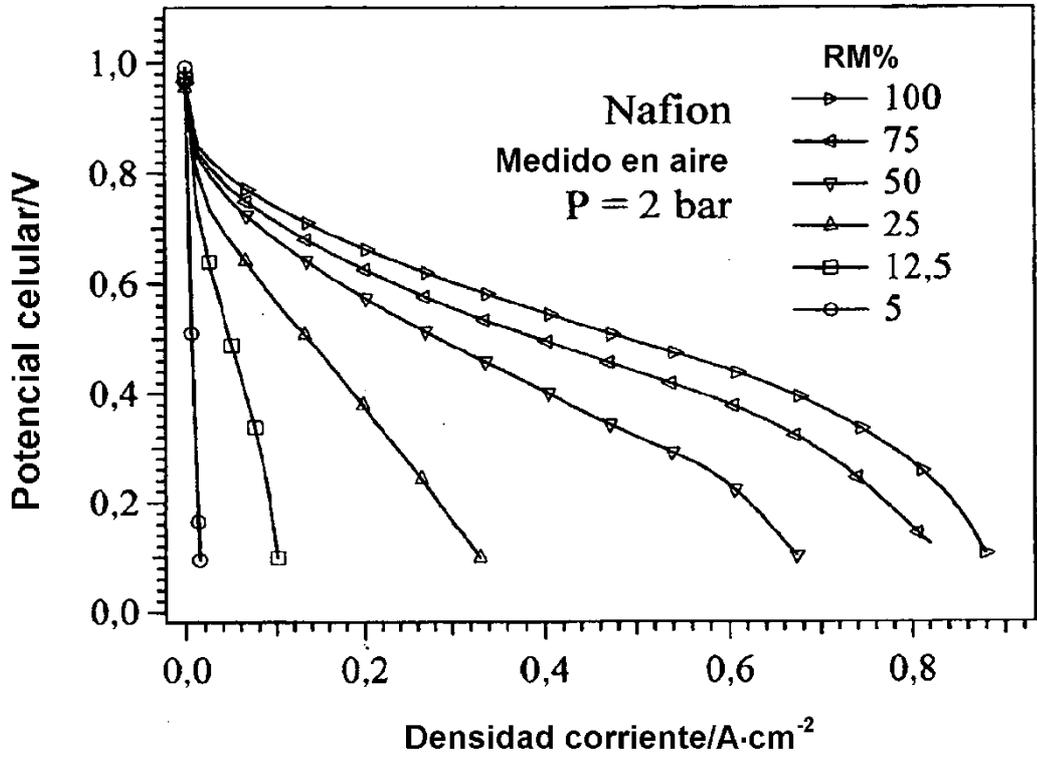


Figura 12

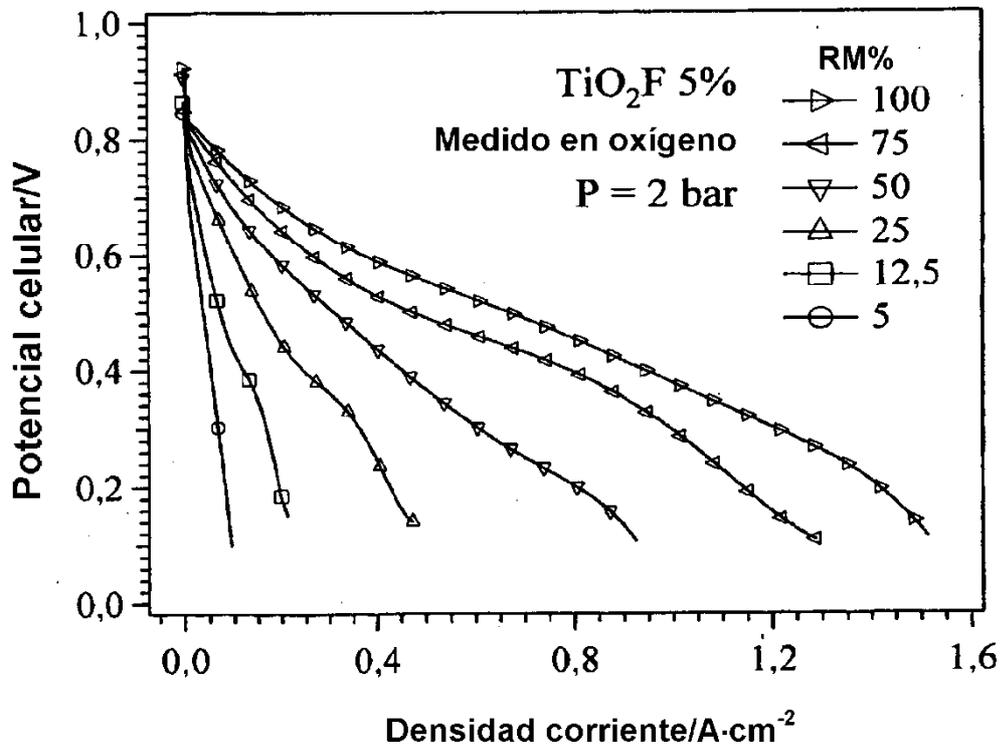
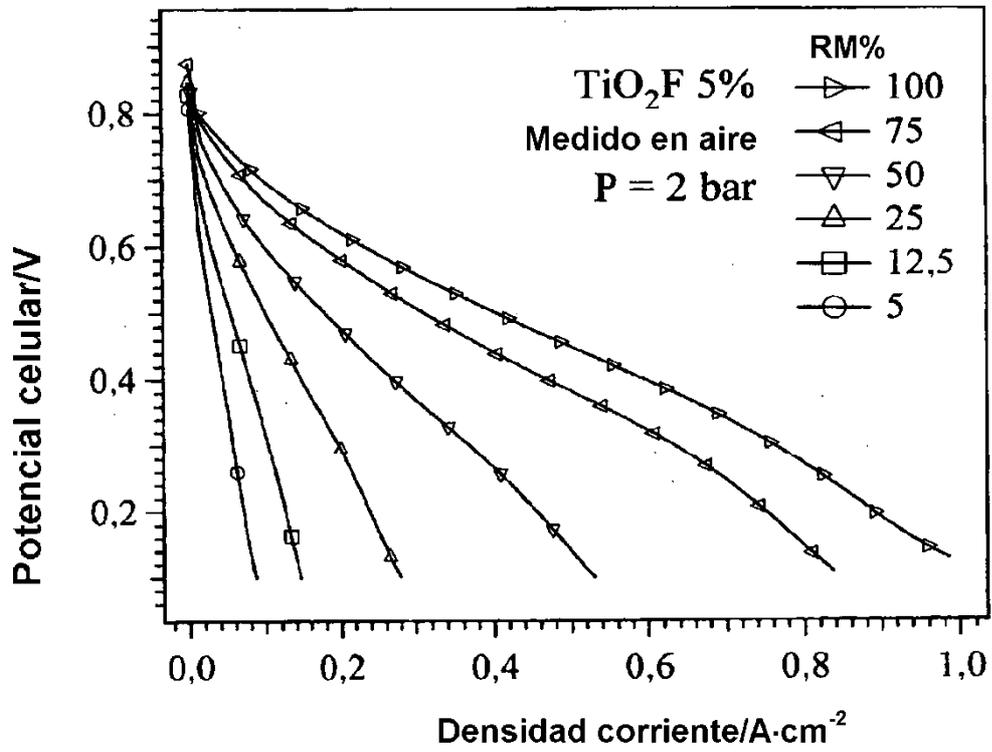


Figura 13

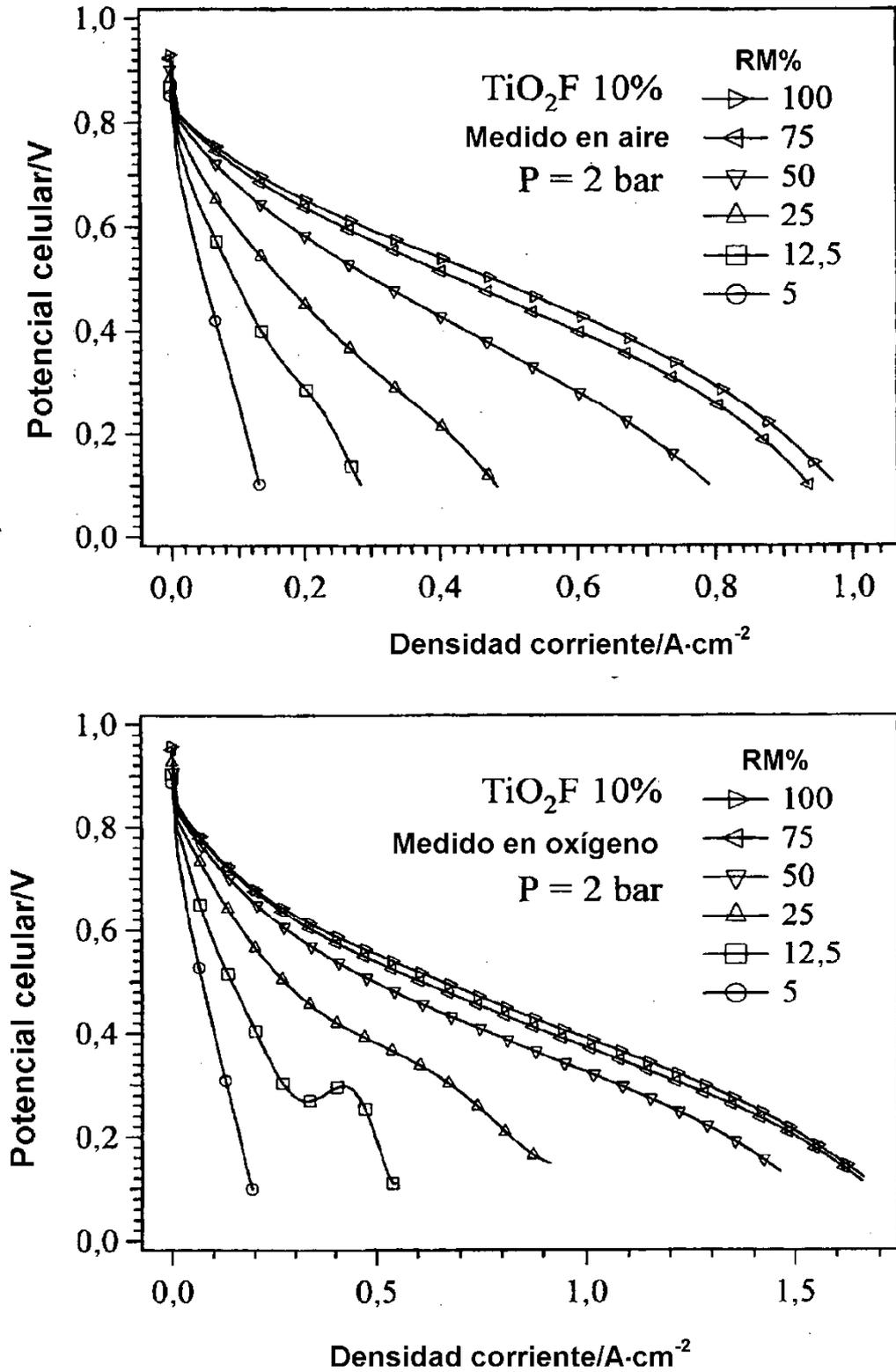


Figura 14

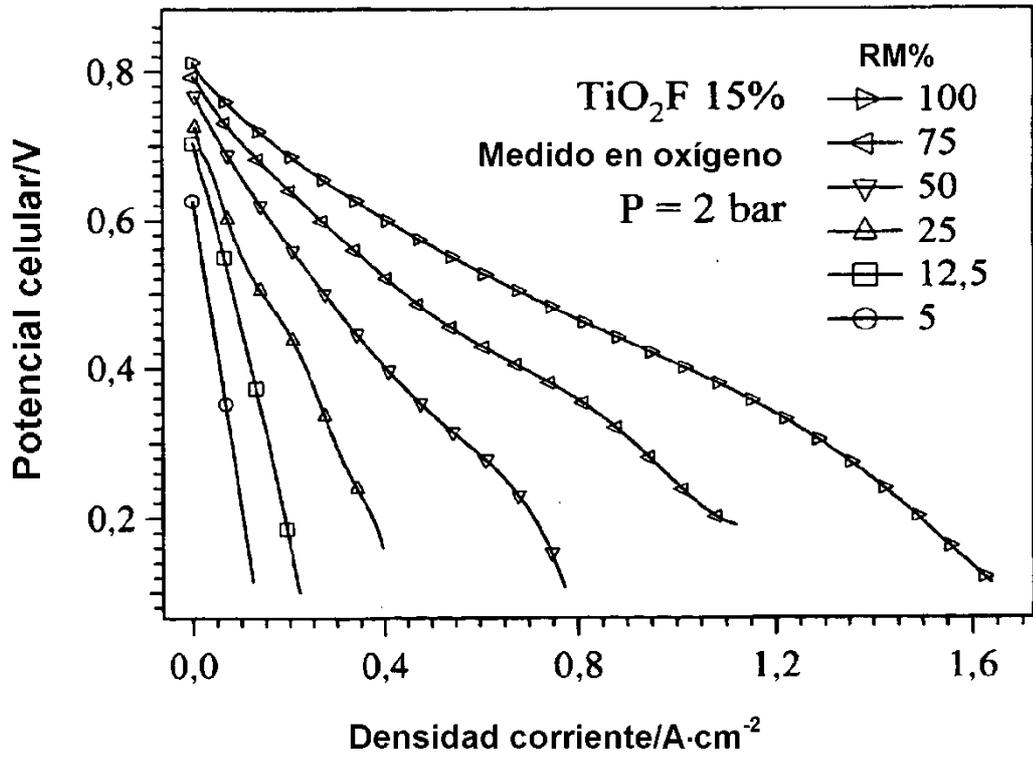
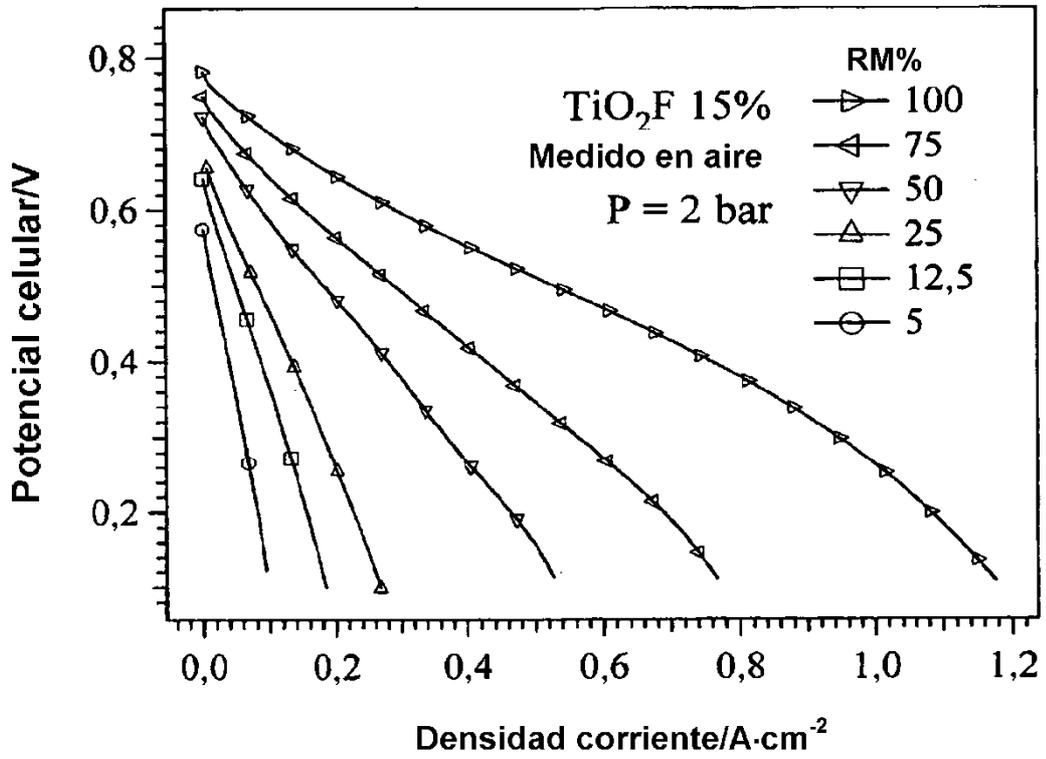


Figura 15

