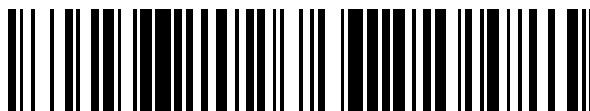


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 655**

51 Int. Cl.:

C01G 23/047 (2006.01)

H01M 8/1039 (2006.01)

H01M 8/1048 (2006.01)

H01M 8/1051 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 8/1018 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 8/1023 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2011 PCT/IB2011/053260**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO12017347**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2011 E 11761700 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2601139**

54 Título: **Dióxido de titanio dopado con flúor y procedimiento para la producción del mismo**

30 Prioridad:

06.08.2010 IT TV20100114

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

23.07.2018

73 Titular/es:

**BRETON SPA (100.0%)
Via Garibaldi 27
31030 Castello di Godego (TV), IT**

72 Inventor/es:

**BETTIOL, MAURO y
BASSETTO, FABIO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 676 655 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

Dióxido de titanio dopado con flúor y procedimiento para la producción del mismo.

- 5 La invención se refiere a dióxido de titanio (TiO₂) dopado con flúor; este dióxido de titanio puede utilizarse ventajosamente en la fabricación de membranas híbridas inorgánicas/orgánicas. Las membranas resultantes se caracterizan por que presentan una mejor conductividad protónica y unas mejores propiedades mecánicas que las mostradas por sistemas similares que no incluyen dióxido de titanio dopado. Además, la conductividad
10 protónica y el rendimiento de algunas membranas híbridas inorgánicas/orgánicas obtenidas en células de combustible PEMFC están menos comprometidos por la deshidratación que sistemas similares que no incluyen dióxido de titanio dopado. También puede utilizarse en la producción de electrolitos en estado sólido.

Estado de la técnica

- 15 Una célula de combustible es un dispositivo que convierte la energía química de los reactivos que se alimentan a la misma directamente en energía eléctrica. Las células de combustible son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, por Cappadonia *et al.*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Fuel Cells*, 2005, 1-23, Wiley-VCH, que está incluido en la presente memoria como referencia.

- 20 Dado que una célula de combustible es un dispositivo electroquímico y no un motor térmico, pueden lograrse fácilmente eficacias muy elevadas, incluso superiores al doble de las características de los motores de combustión convencionales. Existen muchas familias distintas de células de combustible que se distinguen por los materiales de las que están fabricadas y por la temperatura a la que operan en modo óptimo. Una de las familias estudiadas más intensamente es la que incluye células de combustible de electrolito polimérico (células
25 de combustible de membranas de intercambio iónico, PEMFC). Las PEMFC operan a baja temperatura (T <130°C) y comprenden una membrana polimérica capaz de conducir protones (membrana de intercambio protónico, PEM) que separa dos electrodos porosos a través de los que pueden difundirse reactivos y productos de reacción (capas de difusión de gases, GDL). Estos están cubiertos con una capa de material electrocatalítico que se utiliza para promover las reacciones electroquímicas implicadas en el funcionamiento del dispositivo. Las
30 PEMFC son dispositivos silenciosos sin partes móviles, de construcción sencilla, que son capaces de lograr eficacias elevadas (incluso superiores al 55%) y se caracterizan por densidades de energía y potencia elevadas. Además, las PEMFC no producen polvos finos ni contaminantes tales como óxidos de azufre o de nitrógeno (SO_x y NO_x) y, si se alimentan con hidrógeno puro, el único producto de su operación es el agua. Todas estas características hacen que las PEMFC sean dispositivos particularmente adecuados para proporcionar energía a
35 vehículos o dispositivos electrónicos portátiles tales como lectores multimedia, ordenadores portátiles y otros dispositivos, sin provocar ningún daño al medio ambiente.

- El núcleo de cada una de las PEMFC es la membrana conductora de protones, a través de la que pueden transportarse protones obtenidos en el ánodo tras la oxidación del combustible al cátodo, en el que se
40 recombinan con los productos de la reacción de reducción del agente oxidante. Este último comprende generalmente oxígeno presente en el aire. Los materiales utilizados más ampliamente en la fabricación de membranas de intercambio protónico son copolímeros perfluorados tales como Nafion™, Hyflon-Ion, polímero de Dow y otros. Todos estos materiales comprenden una cadena polimérica perfluorada principal, similar a la del Teflon™, a partir de la que se extienden cadenas laterales de perfluoroéter que terminan en un grupo -SO₃H
45 caracterizado por una acidez elevada. Estos materiales son capaces de conducir protones por el hecho de que, en cuanto hay presencia de agua, se produce una separación de fases marcada en dominios de diferente polaridad. Los dominios que tienen la polaridad más elevada incluyen agua, que se vuelve fuertemente ácida debido a los grupos -SO₃H que delimitan los dominios. Estos dominios de elevada polaridad están sumergidos en una matriz de baja polaridad que comprende las cadenas perfluoradas principales y las cadenas laterales de
50 perfluoroéter. La conducción de protones tiene lugar cuando entran en contacto dominios de polaridad diferente tras fluctuaciones en la matriz de baja polaridad. Cuando esto sucede, se produce una migración de protones de largo alcance desde un dominio de polaridad elevada a otro en forma de iones H₃O⁺. Los copolímeros perfluorados descritos anteriormente poseen, de forma característica, una conductividad protónica elevada y una estabilidad química excelente. Por otra parte, son extremadamente caros y solo realizan su función si están
55 hidratados de forma adecuada. Finalmente, los copolímeros perfluorados no siempre logran evitar que los reactivos se permeen desde un electrodo a otro. Las dinámicas microscópicas de los dominios de baja y alta polaridad presentes en los copolímeros perfluorados están íntimamente asociadas. Una consecuencia de este hecho es que la temperatura máxima a la que un copolímero perfluorado puede operar eficazmente es aproximadamente de 80-90°C; por encima de la misma se producen transiciones que modifican la estructura
60 microscópica del material, provocando que se deshidrate fácilmente con, en consecuencia, una caída de la conductividad protónica. Uno de los objetivos más importantes de investigación en el sector de las membranas de intercambio protónico para su utilización en PEMFC incluye la utilización de reactivos gaseoso no humidificados a una temperatura de operación de por lo menos 120-130°C. En estas condiciones, es posible diseñar sistemas PEMFC más pequeños y más compactos que también son capaces de utilizar, como
65 combustible, hidrógeno "sucio" obtenido de los procedimientos de reformado con vapor de hidrocarburos. También se han concebido otras familias de materiales de conducción de protones, las que incluyen sulfonatos

de polietersulfona, sulfonatos de polietercetona, siliconas sulfonadas, etc. Aunque en muchos aspectos son mejores que los copolímeros perfluorados, ninguno de estos materiales es actualmente capaz de expresar totalmente su potencial y necesitan aún apreciables esfuerzos de investigación.

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

15 Las membranas híbridas inorgánicas/orgánicas conductoras de protones 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; que se incorporan en su totalidad como referencia.

20 En las patentes US nº 7.713.899, US nº 7.661.542 y el documento US2008/0248356, todos los cuales se incluyen en la presente memoria como referencia, se describen también células de combustible que contienen membranas de intercambio iónico.

25 Otra familia de dispositivos de gran interés tecnológico basados en elementos funcionales bastante similares a los descritos anteriormente para aplicaciones en PEMFC es la de los electrolizadores PEM (electrolizadores de membrana de intercambio protónico). Un electrolizador PEM es esencialmente una célula de combustible PEM que actúa inversamente convirtiendo la energía eléctrica y el agua alimentada a la misma en hidrógeno y oxígeno con un grado de pureza elevado (superior a 99,9%) mediante un procedimiento de electrólisis. Los electrolizadores PEM se utilizan para producir gases puros solo cuando se necesitan para una aplicación particular, evitando así la necesidad de almacenarlos en cilindros voluminosos pesados sometidos a estrictas normas de seguridad para gases muy inflamables a alta presión. El núcleo de un electrolizador PEM comprende la misma membrana de intercambio protónico que se utiliza en una PEMFC; el material que se utiliza para fabricar la membrana debe tener una conductividad protónica óptima y una estabilidad química y electroquímica elevada.

35 Los electrolizadores PEM son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, por Spiegel, *Designing & Building Fuel Cells*, 2007, 346-348, McGraw-Hill y por Grot, *Fluorinated Ionomers*, 2008, 113-116, William Andrew Inc., que se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia.

40 Los documentos WO2005/090235 y WO2006/077203 describen la producción de dióxido de titanio sin dopar. El dióxido de titanio dopado con flúor se describe en: Lee *et al.*, *Transaction on Nanotechnology*, vol. 6, nº 3, mayo de 2007; Li *et al.*, *Journal of Fluorine Chemistry*, Elsevier, vol. 126, Nº 1, 69-77, 2005; Todorova *et al.*, *Material Science and Engineering*, Elsevier, vol. 152, Nº 1-3, 50-54, 2008; Czoska *et al.*, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 112, 8951-8956, 2008; la patente US nº 5.597.515; el documento WO 2009/113045.

45 Descripción de la invención

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

50 Las membranas que contienen TiO₂ dopado con flúor, que conforman la materia objeto de la presente invención, pueden conducir protones, pero también pueden conducir iones que no sean protones (por ejemplo NR₄⁺, siendo R un radical alquilo C₁-C₆, tal como, por ejemplo, metilo o etilo).

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

60 Además, la utilización de las membranas mencionadas anteriormente en la producción de electrolizadores PEM proporciona a estos electrolizadores una vida útil más prolongada.

Finalmente, el TiO₂ dopado con flúor puede funcionalizarse con metales alcalinos o metales alcalinotérreos fundidos (por ejemplo Li o Na). La superficie del material obtenido se funcionaliza con iones del metal mencionado anteriormente y puede utilizarse para producir un electrolito en estado sólido para baterías iónicas. En particular, mediante análisis termogravimétricos estos nuevos electrolitos muestran estabilidad hasta 250°C, lo que sugiere, por ejemplo, que pueden utilizarse en baterías de litio de alta temperatura, con todas las ventajas

asociadas con una conductividad aumentada.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a TiO_2 dopado con flúor y al procedimiento correspondiente para su preparación.

5 Para los fines de la presente invención, la expresión *TiO₂ dopado con flúor* significa partículas de dicho óxido metálico cristalino que tienen un tamaño de partícula promedio inferior a 500 nm, preferentemente de entre 10 y 500 nm, que contienen flúor, grupos hidroxilo, cationes amonio y óxidos de nitrógeno, y que tiene un contenido de flúor de entre el 0,5 y el 5% en peso, preferentemente de entre el 1,0 y el 4%. En particular, las expresiones *partículas de TiO₂ dopado con flúor*, *partículas de dióxido de titanio dopado con flúor* o *FT* significan partículas de anatasa que tienen un tamaño de partícula promedio inferior a 500 nm, preferentemente de entre 10 y 500 nm, de forma incluso más preferida de entre 50 y 300 nm, que tienen flúor, grupos hidroxilo, cationes amonio y óxidos de nitrógeno en su superficie.

15 Más particularmente, dichas partículas son del tipo "núcleo-coraza", es decir, están formadas por un núcleo interno que comprende esencialmente dióxido de titanio cristalino, preferentemente anatasa, y un recubrimiento de superficie que tiene un espesor medio de entre 0,3 y 20 nm, preferentemente de entre 0,6 y 10 nm. El recubrimiento de superficie contiene átomos de flúor conectados con átomos de titanio y átomos de flúor terminales; hay también abundancia de grupos hidroxilo, cationes amonio y óxidos de nitrógeno localizados en la superficie del recubrimiento.

Según uno de los aspectos de la invención, el procedimiento de producción de TiO_2 dopado con flúor consta de las etapas siguientes:

- 25 (a) se hace reaccionar un mineral de titanio, que preferentemente contiene hierro, con una disolución acuosa de NH_4HF_2 ;
- (b) la dispersión acuosa obtenida de este modo se filtra con la separación subsiguiente de un residuo sólido y de una disolución acuosa que contiene sales de titanio;
- 30 (c) la disolución acuosa obtenida de este modo se somete a hidrólisis, comprendiendo dicha hidrólisis una primera etapa a un pH de 6,5-8,0 y una segunda etapa a un pH de 9,0-11,0;
- 35 (d) la dispersión acuosa obtenida de este modo se filtra y el residuo sólido se somete a pirohidrólisis a una temperatura máxima de aproximadamente 500°C, preferentemente de aproximadamente 450°C;
- 40 (e) opcionalmente, el filtrado obtenido en la etapa (d) se calienta a una temperatura de 150-170°C, preferentemente a aproximadamente 160°C, y se mantiene a esta temperatura durante un periodo de 0,5 a 2 horas, con la producción consecuente de NH_4HF_2 , que una vez que se vuelve a disolver en agua puede reciclarse a la etapa (a).

Este procedimiento incluye la extracción de titanio del mineral ilmenita ($FeTiO_3$), que posiblemente puede estar enriquecido; esta extracción se realiza en el interior de un reactor adecuado, que provoca que el mineral reaccione con una disolución acuosa concentrada de entre el 10% y el 37% en peso y de preferentemente aproximadamente el 30% en peso de NH_4HF_2 que tiene preferentemente un pH de entre 5,5 y 5,7. El análisis químico de la ilmenita realizado utilizando ICP-AES antes del comienzo de la reacción con NH_4HF_2 mostró que el mineral contenía trazas (<1% en peso) de Al, Ca, Co, Ni y Zn. También hay presencia de un 1,1% en peso de W.

50 El mineral se alimenta al reactor preferentemente con un tamaño de partícula promedio de 0,05-1,5 mm, de forma incluso más preferida de aproximadamente 0,2 mm, y puede precalentarse a 80-120°C, preferentemente a aproximadamente 100°C. Se ha sugerido que el mineral debería alimentarse a la base del reactor por medio de un sistema que evite que los gases presentes dentro del reactor se eleven por la tubería de entrada para la arena. La disolución acuosa de NH_4HF_2 se precalienta preferentemente a 50-100°C, preferentemente a aproximadamente 80°C; la relación en peso entre la ilmenita y la disolución de NH_4HF_2 (preferentemente del 30% en peso) se encuentra normalmente entre 1:6 y 1:8, y es preferentemente de aproximadamente 1:7,5.

60 El reactor está equipado para agitar la arena de ilmenita de forma que se fomente un contacto íntimo entre los reactivos (ilmenita y disolución), en particular en el fondo del reactor. La agitación se realiza posiblemente de tal forma que no cree un movimiento de turbulencia en la parte superior del reactor; en la mejor forma de realización, la velocidad de agitación no debería superar 20 rpm, preferentemente 10 rpm.

65 La temperatura en el interior del reactor se mantiene a 100-110°C, preferentemente a 104-106°C y de forma incluso más preferida a aproximadamente 105°C, a una presión de entre aproximadamente 1 y 2 bar; esto puede lograrse utilizando medios convencionales conocidos en la técnica, por ejemplo un sistema de camisa de calentamiento en el exterior del reactor; en la mejor forma de realización, la mayor cantidad de calor se transmite a través del fondo del reactor, donde la concentración de reactivos es la más elevada; además, a fin de evitar el

escape de compuestos gaseosos al ambiente exterior, se recomienda la utilización de un reactor hermético. La reacción tiene una duración preferida de 40 a 80 minutos.

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

Mediante esta reacción se produce amoniaco gaseoso; este puede transportarse al exterior del reactor y absorberse en agua para obtener una disolución concentrada (de aproximadamente el 24% en peso) de hidróxido de amonio NH_4OH , que a su vez puede utilizarse durante las etapas subsiguientes de hidrólisis de las sales de titanio. La eliminación del amoniaco también posibilita controlar la presión dentro del reactor (normalmente, de forma apropiada, 1 bar).

La reacción entre FeTiO_3 y NH_4HF_2 (en disolución acuosa) produce dos sales: hexafluorotitanato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ y hexacloroferrato de amonio (férrico) $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$. La sal de titanio tiene una solubilidad que depende directamente de la temperatura y es inversamente dependiente de la concentración de NH_4HF_2 ; por lo tanto permanece en disolución en las condiciones de reacción. La sal de hierro, por el contrario, tiene una solubilidad despreciable y permanece en forma de una dispersión sólida. Se recupera del reactor una disolución acuosa de NH_4HF_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ que contiene la sal $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ dispersada. La dispersión que abandona el reactor se hace pasar a través de un filtro capaz de retener partículas sólidas que tengan dimensiones de entre 0,1 y 2,0 μm ; este resultado puede lograrse utilizando mallas que tengan orificios de 2-3 nm, preferentemente de aproximadamente 2,5 nm. En esta sección, la dispersión sólida de la sal de hierro se separa de la disolución de sal de titanio.

El sedimento filtrado puede lavarse posteriormente con soluciones de NH_4F y/o NH_4HF_2 y después filtrarse una segunda vez; estas dos filtraciones pueden tener lugar dentro del mismo equipo de filtración.

Después de filtrar 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 disolución acuosa que contiene la sal de titanio $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) y trazas de la sal de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, que es un contaminante del producto final.

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

La disolución acuosa (b) procedente de la etapa de filtración se purifica después adicionalmente, eliminando sal de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, a fin de reducir su concentración a menos del 0,01% en peso, preferentemente menos del 0,001% (entendida como la concentración de la sal de hierro), que es equivalente a aproximadamente 2,5 mg/l (2,5 ppm) de iones Fe en disolución.

Esto se realiza desplazando el pH de la disolución a 6,5-8,0, preferentemente a 7,0-8,0 y de forma incluso más preferida a 7,0-7,5, mediante la adición de una disolución de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrada (aproximadamente el 24% en peso); esta operación provoca la formación de un oxifluorotitanato de amonio $[(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5]$ insoluble que precipita incorporando la sal de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ residual. La operación se realiza en el interior de un reactor a una temperatura de 50-70°C, preferentemente a aproximadamente 60°C, con agitación; la velocidad de agitación es normalmente de 40-90 rpm, preferentemente de aproximadamente 50 rpm; la cantidad de NH_4OH que debe añadirse se controla manteniendo el pH en el flujo de salida del recipiente en un valor preferido de 7,0-8,0, e incluso de forma más preferida de 7,5-8,0.

La dispersión se filtra, proporcionando una disolución acuosa de la sal de titanio $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, purificada adicionalmente de compuestos que contienen hierro, y un sedimento que contiene el complejo de titanio y la sal de hierro $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$.

El sedimento puede disolverse de nuevo dentro de un recipiente adicional provisto de agitación para la acidificación; esto se realiza mediante la adición de una disolución concentrada de NH_4F y/o opcionalmente de NH_4HF_2 (aproximadamente el 40-50% en peso) a un pH de aproximadamente 6,5-7,0; de esta forma la sal de titanio se vuelve de nuevo soluble, formando $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. La disolución/dispersión obtenida de esta forma se recicla después junto con el flujo de salida procedente del reactor principal.

Esta disolución/dispersión contiene tanto la sal de titanio soluble $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ como la sal de hierro insoluble $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ que se ha incorporado mediante el oxifluorotitanato de amonio al precipitar. Esto posibilita recuperar ambos metales completamente sin producir ningún desecho.

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

5 La hidrólisis ulterior se realiza en un reactor equipado con un agitador (aproximadamente 10 rpm), manteniendo una temperatura de 50-70°C, preferentemente de aproximadamente 60°C. La reacción se produce aumentando el pH de la disolución a valores muy elevados, preferentemente de 9-11 y de forma incluso más preferida a aproximadamente 10-11 (supervisando el flujo de salida del reactor); este resultado se obtiene añadiendo una disolución concentrada de hidróxido de amonio NH_4OH (aproximadamente el 24% en peso); esta disolución de hidróxido de amonio se utiliza preferentemente en un gran exceso en comparación con lo que se requiere para la reacción.

10 La hidrólisis ulterior provoca la precipitación de una mezcla de sales y óxidos de titanio hidratados $(\text{NH}_4)_2\text{TiOF}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5 + \text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en forma de partículas que tienen dimensiones de aproximadamente 0,01 μm . Como consecuencia, se produce en el reactor de hidrólisis una disolución acuosa de NH_4F con un sólido dispersado que comprende sales que pueden retirarse por filtración.

15 La dispersión obtenida de esta forma se filtra después a través de un filtro que tiene mallas extremadamente finas (2-3 nm, preferentemente aproximadamente 2,5 nm).

20 La disolución que abandona el filtro, que contiene NH_4F , agua, amoníaco en exceso y trazas de sales de titanio, se trata preferentemente para obtener NH_4HF_2 sólido, de forma que puede reutilizarse en la etapa de reacción con la ilmenita.

25 A fin de realizar esta operación, la disolución, preferentemente, se calienta a ebullición en presencia de una presión negativa muy ligera (10 a 60 mm de Hg) con liberación de amoníaco; a continuación la temperatura se eleva a 150-170°C y se mantiene a dicha temperatura durante por lo menos 60 minutos (aún bajo presión negativa), preferentemente durante 60-120 minutos, con la descomposición consiguiente de la sal de NH_4F en NH_4HF_2 y amoníaco, eliminándose este último. Después de esta operación, hay presencia en el fondo del reactor de una sal sólida, y esta se disuelve en agua para proporcionar una disolución del 10% al 37% en peso, preferentemente de aproximadamente el 30% en peso, que tiene un pH de 5,5-5,7.

30 La parte de sedimentos que abandona el filtro, que normalmente tiene un contenido de humedad de entre el 10 y el 20% en peso, dependiendo del equipo de filtración, se somete a un procedimiento de pirohidrólisis. Con más detalle, después del secado hasta el punto en el que se ha eliminado el agua, el sedimento que contiene las sales de titanio se somete a pirohidrólisis a una temperatura máxima de 500°C, preferentemente a una temperatura máxima de entre 330 y 470°C y de forma incluso más preferida de entre 350 y 450°C, manteniéndose la temperatura máxima durante un periodo de 1-3 horas, preferentemente de aproximadamente 2 horas; esto normalmente tiene lugar en un horno en una atmósfera de vapor sobrecalentado; la temperatura máxima se alcanza gradualmente, preferentemente con un gradiente de 3-6°C/minuto, de forma incluso más preferida de 5°C/minuto.

40 Los compuestos gaseosos extraídos del horno que contienen NH_3 , HF , H_2O normalmente se enfrían y se absorben en agua para obtener una disolución concentrada de NH_4F y/o NH_4HF_2 , que puede reciclarse fácilmente y reutilizarse para cargar el reactor. Se recomienda no enfriar los gases por debajo de 200°C antes de que sean absorbidos en agua, para evitar la formación de cristales de NH_4F y/o NH_4HF_2 con la consiguiente obstrucción de las tuberías.

45 En estas condiciones, si el metal es titanio, todos los enlaces de flúor amoniacal se rompen, proporcionando un producto en polvo que comprende solo partículas de TiO_2 dopado con flúor, cuyas características se enumeran a continuación:

50 • El análisis mediante HR-TEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) revela la morfología submicrométrica de los polvos de FT. En particular, se encuentra que las partículas tienen una distribución de tamaño polidispersa, estando presentes o bien como formas regulares con bordes bien definidos o bien como formas irregulares de tamaño más pequeño. La medición de las distancias interplanares para ambos tipos de partículas muestra que hay presencia de nanocristales de anatasa que tienen dimensiones inferiores a 500 nm (ver las figuras 1 y 2).

60 • Los análisis con el microscopio electrónico de barrido (SEM) realizados utilizando un voltaje de aceleración de 10 kV y un detector de electrones secundario estándar revelaron que algunas de las partículas se han agregado formando masas globulares, mientras que algunas se han agregado formando estructuras octaédricas huecas en el interior que tienen bordes de longitud variable de 40 a 60 μm , preferentemente de aproximadamente 50 μm (véanse las figuras 3 y 4).

65 • El análisis elemental utilizando SEM con microanálisis por dispersión de energía (SEM-EDS) reveló una cantidad en peso de flúor (con respecto a la masa total de las partículas) de entre el 0,5 y el 5% en peso, preferentemente de entre el 1,0 y el 4% en peso.

- 5 • El análisis elemental de superficie por XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) reveló una cantidad de fluoruro de entre el 9% y el 30% molar con respecto al titanio, que es aproximadamente equivalente a una fracción en peso de flúor de entre el 1,5 y el 9% en peso, preferentemente de entre el 2,1 y el 6,8% en peso. Estos últimos valores son ligeramente superiores a los obtenidos utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), una indicación de que las estructuras cristalinas que tienen una mayor concentración de flúor y otros elementos (nitrógeno y grupos hidroxilo) tienen que encontrarse en la superficie.
- 10 • El análisis elemental reveló una cantidad de nitrógeno de entre el 0,2 y el 8% en peso, preferentemente de entre el 0,3 y el 7,5%, de forma incluso más preferida de entre el 2,5 y el 7%, y una cantidad de hidrógeno de entre el 0,05 y el 4% en peso, preferentemente de entre el 0,08 y el 3%, de forma incluso más preferida de entre el 1,5 y el 2,5% (los porcentajes deben entenderse como relativos a la masa total de las partículas); la presencia de hidrógeno se ha asociado con grupos hidroxilo superficiales, mientras que el nitrógeno se ha asociado con grupos amonio, NH_4 , y óxidos de nitrógeno, NO_x , sobre todo en la superficie.
- 15 • El análisis químico de las partículas realizado utilizando ICP-AES mostró que contienen trazas (<1% en peso) de Ca, Co, Fe, K, Mg, Nb, Ni, W, Si y Zn.
- 20 • Las investigaciones mediante difracción por rayos X (XRD) confirmaron que las partículas de FT están constituidas por una única fase cristalina (anatasa), sin ninguna traza amorfa ni trazas de la transición inicial a rutilo. No se advirtió ninguna modificación estructural debida a la presencia del fluoruro a partir del espectro de XRD de los polvos de FT y, por lo tanto, puede asumirse que este solo está presente en la superficie de las partículas de FT.

25 A partir de todas las investigaciones se deduce que las partículas son nanocristales de dióxido de titanio que contienen flúor, preferentemente anatasa, caracterizándose dichos nanocristales por que el flúor está presente principalmente en su superficie y por que su concentración se reduce gradualmente al alejarse de la superficie, es decir, al dirigirse hacia el centro del cristal.

30 Un aspecto de la invención, por lo tanto, está 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, por lo menos el 80% del flúor, preferentemente por lo menos el 90%, está presente en la capa superficial de la partículas, teniendo esta capa superficial un espesor medio de entre 0,3 y 20 nm, preferentemente entre 0,6 y 10 nm.

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

40 Los grupos hidroxilo, así como los cationes amonio y los óxidos de nitrógeno, también están presentes en la superficie de las partículas.

45 La estructura de "núcleo-coraza" de las partículas, es decir, la ubicación en la superficie del flúor y de los grupos hidroxilo, desempeña un papel significativo para los fines de utilización de las mismas en la producción de membranas híbridas inorgánicas/orgánicas y/o en la producción de electrolitos en estado sólido.

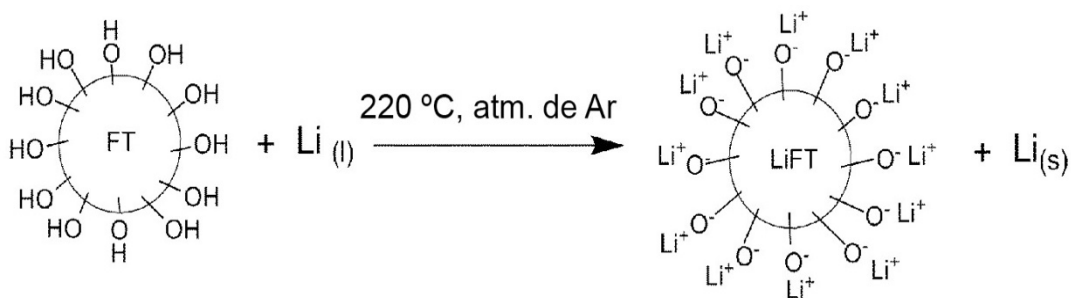
50 La membrana híbrida inorgánica/orgánica se prepara a partir de una dispersión uniforme en un disolvente adecuado que incluye el material conductor de protones y el material de carga en las cantidades establecidas mediante un procedimiento de moldeo con disolvente convencional descrito, por ejemplo, por Liao *et al.*, "Fabrication of porous biodegradable polymer scaffolds using a solvent merging/particulate leaching method", *Journal of Biomedical Materials Research* 59 (4): 676-81, marzo 2002, incluido en la presente memoria como referencia. La membrana híbrida se obtiene después de que el disolvente se haya eliminado y de que el sistema resultante se haya modelado de forma adecuada. En este punto la membrana puede someterse a una serie de tratamientos térmicos, mecánicos y químicos para consolidarla y mejorar sus propiedades mecánicas y funcionales. La membrana finalmente se lava y se activa de forma adecuada para eliminar cualquier traza de disolvente y otros contaminantes aniónicos y catiónicos no deseados y, si es posible, mejorar sus propiedades mecánicas y funcionales adicionalmente, dando lugar así a la membrana híbrida inorgánica/orgánica final.

60 El procedimiento de moldeo con disolvente mencionado puede realizarse a partir de suspensiones líquidas o soluciones líquidas homogéneas a temperaturas que varían entre 0 y 170°C, obteniéndose dichas suspensiones y soluciones líquidas preferentemente mediante mezclado mecánico y mediante el tratamiento de precursores y disolventes con ultrasonidos; preferentemente se utilizan polímeros ionómeros basados en sulfonatos de politetrafluoroetileno, sulfonatos de polisulfona, sulfonatos de polietercetona, polibencimidazoles acidificados, polialquil-siloxanos funcionalizados con grupos ácido y disolventes orgánicos polares apróticos tales como DMF.

65 Como alternativa, las membranas según la presente invención pueden obtenerse mediante otros procedimientos convencionales, por ejemplo extruyendo mezclas de precursores a temperaturas superiores a 150°C.

5 El electrolito en estado sólido puede prepararse haciendo reaccionar las partículas mencionadas anteriormente en estado anhidro con un metal alcalino o alcalinotérreo, preferentemente litio, en estado fundido. Dicho metal en estado fundido se utiliza preferentemente en exceso con respecto a las partículas; preferentemente el metal se utiliza en una cantidad de entre 1000 y 0,5 partes en peso con respecto a una parte en peso de partículas, de forma incluso más preferida en cantidades de entre 50 y 1 parte en peso con respecto a una parte en peso de partículas.

10 La reacción de litación de partículas de titanio dopadas con flúor puede mostrarse en forma de diagrama del modo siguiente.



15 Como puede observarse, la reacción conduce a la formación de partículas que tienen cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos en su superficie, en el caso presente Li^+ . El nuevo compuesto se indicará en adelante como LiFT.

Los ejemplos siguientes son ilustrativos y no restringen la invención.

20 Ejemplos

Ejemplo (a): preparación de TiO_2 dopado con flúor (FT)

25 Se dispusieron 7 litros de agua, 3 kg de sal NH_4HF_2 y 1341 g de arena de ilmenita tamizada hasta un tamaño inferior a 200 micrómetros en un reactor con agitación que tenía un volumen de aproximadamente 10 litros. A continuación, la mezcla se llevó a ebullición a presión atmosférica y se mantuvo en dicho estado durante aproximadamente 1 hora. Después de esta etapa de reacción con el mineral, se retiraron 4 litros de disolución a través de la válvula dispuesta en el fondo del reactor y después se filtraron. Se añadieron 1,5 litros de una disolución de amoníaco concentrada al 30% a la disolución así filtrada que contenía el titanio y sales de fluoruro de hierro, termostatzada a 70°C , aumentando su pH a 7,3. Se separó por filtración el precipitado blanco y se añadieron 2 litros adicionales de una disolución concentrada de amoníaco al 30% al filtrado para obtener un pH de aproximadamente 9,5. El precipitado blanco se separó por filtración y se sometió a la etapa subsiguiente de pirohidrólisis. Se dispusieron aproximadamente 30 g de este intermedio húmedo (contenido de humedad de aproximadamente el 20%) en un tubo de aluminio. El tubo se insertó en una cámara de horno. A continuación se calentó de la forma siguiente: $4,7^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 450°C y se mantuvo a dicha temperatura durante 2 horas. A continuación se enfrió lentamente. Se alimentaron aproximadamente 20 g/min de vapor al tubo durante la totalidad del ensayo hasta que dejó de permanecer a alta temperatura. El polvo final era de apariencia amarilla y no estaba aglomerado. Este comprendía anatasa dopada con aproximadamente el 2,3% en peso de flúor.

40 Ejemplo (b): membranas que contienen TiO_2 dopado con flúor

45 Este ejemplo proporciona una descripción detallada de la preparación y el estudio de algunas membranas híbridas inorgánicas/orgánicas que contienen TiO_2 dopado con flúor según la presente invención. Las propiedades mecánicas de las membranas se estudiaron mediante análisis dinámico-mecánico (DMA); las membranas también se utilizaron para construir células de combustible individuales bajo diferentes condiciones de operación de presión de reactivos, humedad relativa y agente oxidante utilizado.

Preparación de la membrana

50 Se secó evaporando los disolventes una cantidad de emulsión de Nafion™ del 5% en peso. Las cantidades de sólido obtenidas se disolvieron en aproximadamente 15 ml de dimetilformamida en las relaciones mostradas en la tabla 1; el producto era una mezcla que se volvió homogénea después del tratamiento en un baño de ultrasonidos convencional que duró 2 horas. El material de carga, que comprende partículas submicrométricas de TiO_2 dopado con flúor obtenidas según el ejemplo (a), se añadió a la mezcla de Nafion, obteniéndose la relación en peso de material de carga/Nafion mostrada en la tabla 1. La suspensión resultante se homogeneizó

cuidadosamente mediante tratamiento en un baño de ultrasonidos durante 5 horas y después se sometió a un procedimiento de moldeo con disolvente convencional en aire seco para eliminar el disolvente completamente. La membrana obtenida: a) se prensó en caliente a una temperatura inferior a 150°C; b) se lavó repetidamente con peróxido de hidrógeno para eliminar cualquier traza de disolvente orgánico; c) se activó repetidamente con una disolución de ácido sulfúrico para eliminar contaminantes catiónicos y activar los grupos sulfona del Nafion. La membrana híbrida inorgánica/orgánica final se obtuvo secando el producto obtenido al aire.

Tabla 1

Cantidad de Nafion y de material de carga utilizada en la preparación de la membrana				
Membrana	% en peso nominal de material de carga	Masa de Nafion (mg)	Masa de material de carga (mg)	% en peso eficaz de material de carga
Nafion	0	1040,4	0	0
TiO ₂ F al 5%	5	982,6	43,9	4,28
TiO ₂ F al 10%	10	936,4	89,7	8,74
TiO ₂ F al 15%	15	884,3	135,4	13,3

El material de carga utilizado en la preparación de membranas híbridas inorgánicas/orgánicas se indica en la tabla 1 con la fórmula TiO₂F. Se prepararon en total cuatro membranas. Tres de ellas eran membranas híbridas inorgánicas/orgánicas caracterizadas por diferentes porcentajes en peso de TiO₂F; la cuarta membrana no contenía material de carga inorgánico y se utilizó como referencia. Todas las membranas resultantes tenían un espesor similar, aproximadamente 0,1 milímetros.

Análisis dinámico-mecánico

Las membranas obtenidas se sometieron a análisis dinámico-mecánico (DMA). La figura 5 muestra el cambio en el módulo elástico de las membranas en función de la temperatura. Puede observarse que todas las membranas híbridas inorgánicas/orgánicas se caracterizan por unas propiedades mecánicas decididamente mejores que la membrana de Nafion puro utilizada como referencia. En particular, como se muestra en el inserto a) de la figura 5, a 25°C el módulo elástico de todas las membranas híbridas inorgánicas/orgánicas es casi el doble que el de la membrana de Nafion puro. También puede observarse que mientras la membrana de TiO₂F al 5% y la membrana de Nafion puro experimentan un alargamiento irreversible a temperaturas superiores a aproximadamente 120°C, las membranas de TiO₂F al 10% y de TiO₂F al 15% mantienen sus propiedades mecánicas a temperaturas bastante elevadas, de hasta 200°C y superiores. La figura 6 muestra el cambio en tan δ = módulo viscoso/módulo elástico de las membranas con respecto a la temperatura. El máximo para el pico α disminuye sustancialmente al aumentar la cantidad de material de carga incluida en la membrana híbrida inorgánica/orgánica, tal como se muestra en el inserto a). Esta evidencia experimental es indicativa de cómo la relajación α , que es responsable de la disminución en las propiedades mecánicas de Nafion puro a T >100°C, está intensamente inhibida por la presencia del material de carga. Como consecuencia, las membranas híbridas inorgánicas/orgánicas descritas en este ejemplo también pueden utilizarse a temperaturas más altas que el Nafion puro, superiores a 120-130°C, mientras que se siguen conservando sus propiedades mecánicas.

Determinación del rendimiento de las membranas en una PEMFC individual

Las membranas que se describen en este ejemplo se utilizaron para fabricar ensamblajes membrana-electrodo (MEA) que se analizaron después en condiciones de operación como PEMFC individuales. Los MEA se prepararon utilizando procedimientos estándar. Todos los MEA utilizaron electrodos preparados a partir de papel de carbono recubierto con Teflón poroso provisto de capas microporosas. Se utilizaron catalizadores que contenían el 20% en peso de platino en forma de partículas nanométricas soportadas sobre carbono activado. La carga de platino total utilizada para todos los electrodos fue de 0,4 mg/cm². El área activa de cada uno de los electrodos fue de aproximadamente 4 cm². La figura 7 muestra las curvas de polarización para el MEA ensamblado a partir de las membranas descritas en este ejemplo. Puede observarse cómo todos los MEA ensamblados a partir de membranas híbridas inorgánicas/orgánicas muestran mejores características de rendimiento que los MEA ensamblados utilizando la membrana de Nafion puro. El gradiente de la curva de polarización de una PEMFC alimentada con hidrógeno a un voltaje de célula de aproximadamente 0,6 V se correlaciona inversamente con la conductividad protónica de la membrana utilizada. En general, cuanto más pronunciada sea la pendiente, más deficiente será la conductividad protónica del material a partir del que se fabrica la membrana. Por lo tanto, puede deducirse que en condiciones "ideales" (presión de reactivo elevada, P = 5 bar, utilización de oxígeno como agente oxidante, 100% de humedad relativa y T = 85°C) todas las membranas híbridas inorgánicas/orgánicas presentan una conductividad protónica superior a la del Nafion puro. Esta conclusión continúa teniendo validez incluso si los MEA se someten a una presión de reactivo inferior (P = 2 bar, figura 8), y cuando los MEA se alimentan con aire en lugar de oxígeno puro como agente oxidante. El mejor rendimiento de las membranas híbridas inorgánicas/orgánicas que la membrana de Nafion puro se evidencia también por la superior densidad de potencia máxima que puede obtenerse a partir de los MEA, que se muestra en la figura 9 y la figura 10 para presiones de reactivo de 5 y 2 bares, respectivamente. Todos los MEA se

5 analizaron también en condiciones de humedad relativa del 75%, 50%, 25%, 12,5% y el 5%, manteniendo una presión de reactivo de 2 bar. La figura 11 muestra las curvas de polarización correspondientes para el MEA ensamblado a partir de una membrana de Nafion puro. La figura 12, la figura 13 y la figura 14 muestran las curvas de polarización similares para los MEA ensamblados a partir de las membranas de TiO₂F al 5%, TiO₂F al 10% y TiO₂F al 15%, respectivamente. Una forma de evaluar el efecto de la humedad relativa sobre el rendimiento de los MEA consiste en utilizar como parámetro la densidad de potencia máxima proporcionada por el dispositivo en diversas condiciones, tal como se muestra en la figura 15. Puede observarse cómo todos los MEA tienen rendimientos que empeoran al disminuir la humedad relativa de los reactivos. Sin embargo, los MEA ensamblados utilizando membrana de TiO₂F al 10% según la presente invención están menos influidos por la deshidratación que los ensamblados a partir de una membrana de Nafion puro, sobre todo si se alimentan con oxígeno puro como agente oxidante.

Ejemplo (c): electrolito en estado sólido

15 Una cantidad de FT obtenido como en el ejemplo (a) se volvió anhídrido al vacío durante 72 horas a 100°C y 10⁻¹ mbar. Se hicieron reaccionar 2 g de FT con un gran exceso de litio fundido a 220°C utilizando una camisa calefactora y mezclando constantemente. La reacción se realizó en un crisol en una atmósfera de argón (oxígeno y agua <1 ppm). Se hicieron reaccionar FT y metal litio fundido durante 2 horas. Durante el transcurso de la reacción se observó que el dióxido de titanio fluorado cambió su color de amarillo paja a azul, conservando su apariencia de polvo. El producto se lavó copiosamente (total 700 ml) con etanol, obteniéndose el producto final conocido como LiFT. El análisis por ICP-AES reveló que el LiFT tenía la composición siguiente: 33,8% de Ti, 0,30% de C, 0,37% de N, 0,26% de H, 1,34% de Li y 62,73% de O y el SEM-EDS mostró que el contenido de flúor era de aproximadamente el 1,2% en peso.

25 Breve descripción de las figuras

Figuras 1-2. Análisis por HR-TEM (*microscopía electrónica de transmisión de alta resolución*) de partículas de dióxido de titanio dopado con flúor.

30 Figuras 3-4. Análisis con el microscopio electrónico de barrido (SEM) de partículas de dióxido de titanio dopado con flúor.

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

35 Figura 6. Cambio en $\tan \delta = \text{módulo viscoso/módulo elástico}$ con la temperatura para las membranas. El inserto a) muestra los valores de $\tan \delta$ para el pico máximo α .

40 Figura 7. Curvas de polarización para MEA ensamblados a partir de las membranas. Las condiciones de operación son las siguientes: temperatura de la célula: 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 de agente oxidante: 1700 sccm (aire), 500 sccm (oxígeno puro); presión del reactivo: 5 bar.

45 Figura 8. Curvas de polarización para MEA ensamblados a partir de las membranas. La presión del reactivo es de 2 bar; las otras condiciones de operación son iguales a las mostradas en la descripción de la figura 7.

Figura 9. Densidad de potencia máxima proporcionada por MEA ensamblados a partir de las membranas. Presión del reactivo: 5 bar, humedad relativa de los reactivos: 100%. Las restantes condiciones de operación son iguales a las mostradas en la descripción de la figura 7.

50 Figura 10. Densidad de potencia máxima proporcionada por MEA ensamblados a partir de las membranas. Presión del reactivo: 2 bar, humedad relativa de los reactivos: 100%. Las restantes condiciones de operación son iguales a las mostradas en la descripción de la figura 7.

55 Figura 11. Curvas de polarización para los MEA ensamblados a partir de la membrana de Nafion puro con una humedad relativa variable de los reactivos. La presión del reactivo es de 2 bar; las otras condiciones de operación son iguales a las mostradas en la descripción de la figura 7.

60 Figura 12. Curvas de polarización para los MEA ensamblados a partir de la membrana de TiO₂F al 5% con una humedad relativa variable de los reactivos. La presión del reactivo es de 2 bar; las otras condiciones de operación son iguales a las mostradas en la descripción de la figura 7.

65 Figura 13. Curvas de polarización para los MEA ensamblados a partir de la membrana de TiO₂F al 10% con una humedad relativa variable de los reactivos. La presión del reactivo es de 2 bar; las otras condiciones de operación son iguales a las mostradas en la descripción de la figura 7.

Figura 14. Curvas de polarización para los MEA ensamblados a partir de la membrana de TiO_2F al 15% con una humedad relativa variable de los reactivos. La presión del reactivo es de 2 bar; las otras condiciones de operación son iguales a las mostradas en la descripción de la figura 7.

5

Fig. 15. Cambio en la densidad de potencia máxima proporcionada por los diversos MEA con respecto a la humedad relativa a una presión del reactivo de 2 bar. Las otras condiciones de operación son iguales a las mostradas en la descripción de la figura 7.

REIVINDICACIONES

1. Partículas de dióxido de titanio cristalino que presentan un tamaño de partícula promedio inferior a 500 nm y un contenido de flúor de entre 0,5 y 5% en peso, preferentemente entre 1,0 y 4%, caracterizadas por que contienen grupos hidroxilo, cationes amonio y óxidos de nitrógeno.
2. Partículas según la reivindicación 1, caracterizadas por que presentan un tamaño de partícula promedio de entre 10 y 500 nm, preferentemente entre 50 y 300 nm.
3. Partículas según la reivindicación 1, caracterizadas por que presentan un contenido de nitrógeno de entre 0,2 y 8% en peso, preferentemente 0,3 y 7,5%, todavía más preferentemente entre 2,5 y 7%, y un contenido de hidrógeno de entre 0,05 y 4% en peso, preferentemente entre 0,08 y 3%, todavía más preferentemente entre 1,5 y 2,5%.
4. Partículas según la reivindicación 1, caracterizadas por que el flúor está presente sobre sus superficies.
5. Partículas según la reivindicación 1, caracterizadas por que por lo menos 80% del flúor, y preferentemente por lo menos 90%, está presente en una capa superficial sobre las mismas, presentando dicha capa superficial un espesor medio de entre 0,3 y 20 nm, preferentemente entre 0,6 y 10 nm.
6. Partículas según la reivindicación 4 o 5, caracterizadas por que se encuentran presentes unos grupos hidroxilo sobre sus superficies.
7. Partículas según la reivindicación 1, caracterizadas por que el dióxido de titanio está en forma de anatasa.
8. Procedimiento para la producción de partículas de dióxido de titanio cristalino que contienen átomos de flúor según la reivindicación 1, que consiste en las etapas siguientes:
- hacer reaccionar un mineral de titanio con una disolución acuosa de NH_4HF_2 ;
 - filtrar la dispersión acuosa obtenida de este modo con la separación consiguiente de un residuo sólido y una disolución acuosa que contiene sales de titanio;
 - someter la disolución acuosa obtenida de este modo a hidrólisis, comprendiendo esta hidrólisis una primera etapa a un pH de 6,5-8,0 y una segunda etapa a un pH de 9,0-11,0;
 - filtrar la dispersión acuosa obtenida de este modo y someter el residuo sólido a pirohidrólisis a una temperatura máxima de aproximadamente 500°C, preferentemente aproximadamente 450°C.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la etapa (a) se realiza a 100-110°C, preferentemente a 104-106°C, todavía más preferentemente a aproximadamente 105°C, y/o durante un periodo de entre 40 y 80 minutos.
10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la etapa (a) se realiza a una presión de aproximadamente 1-2 bar y/o a un pH de aproximadamente 6,5-7,0.
11. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que dicha disolución acuosa de NH_4HF_2 presenta una concentración de entre 10% y 37% en peso, preferentemente aproximadamente 30% en peso.
12. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la filtración descrita en las etapas (b) y/o (d) se realiza utilizando unas mallas que presentan unos orificios de 2-3 nm, preferentemente aproximadamente 2,5 nm.
13. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la hidrólisis (c) se realiza mediante la adición de una disolución de hidróxido de amonio.
14. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la hidrólisis (c) se realiza con agitación, la primera etapa a una velocidad de 40-60 rpm, preferentemente aproximadamente 50 rpm, y/o la segunda etapa a aproximadamente 10 rpm.
15. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la primera etapa de hidrólisis (c) se realiza a un pH de aproximadamente 7,0-8,0 y/o por que la segunda etapa de hidrólisis (c) se realiza a un pH de aproximadamente 10-11.
16. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que dicha pirohidrólisis (d) se realiza a una temperatura máxima de 330-470°C, preferentemente 350-450°C.

17. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la pirohidrólisis (d) se realiza durante un periodo de 2-6 horas, preferentemente aproximadamente 5 horas.
- 5 18. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que dicha pirohidrólisis (d) se realiza con la temperatura máxima que es mantenida durante aproximadamente 1-3 horas, preferentemente aproximadamente 2 horas.
- 10 19. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el residuo sólido de la etapa (b) se somete a pirohidrólisis a una temperatura máxima de 450°C, preferentemente a 340-400°C, todavía más preferentemente a aproximadamente 360-380°C, y preferentemente durante 2-4 horas, todavía más preferentemente durante aproximadamente 3 horas.
- 15 20. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que comprende una etapa adicional (e) en la que el filtrado obtenido de la etapa (d) se calienta a una temperatura de 150-170°C, preferentemente aproximadamente 160°C, y se mantiene a esa temperatura durante un periodo de entre 0,5 y 2 horas, obteniéndose por lo tanto NH_4HF_2 , que una vez que se vuelve a disolver en agua puede reciclarse a la etapa (a).

Figura 1

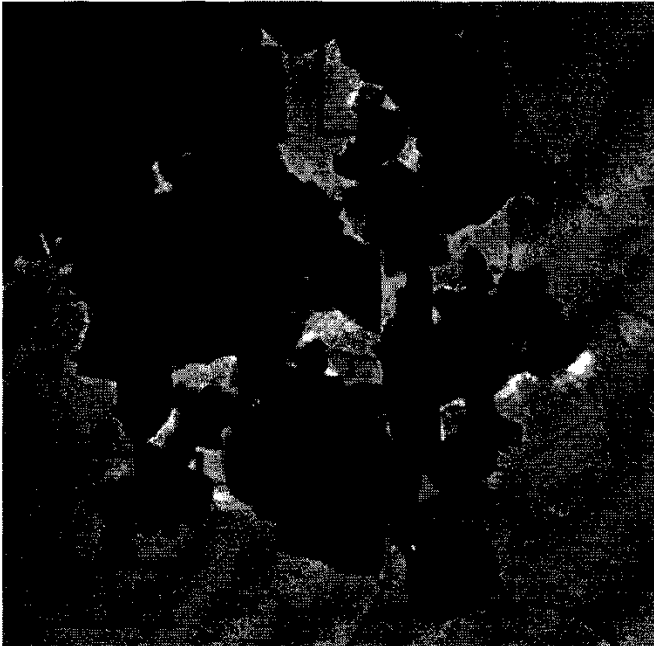
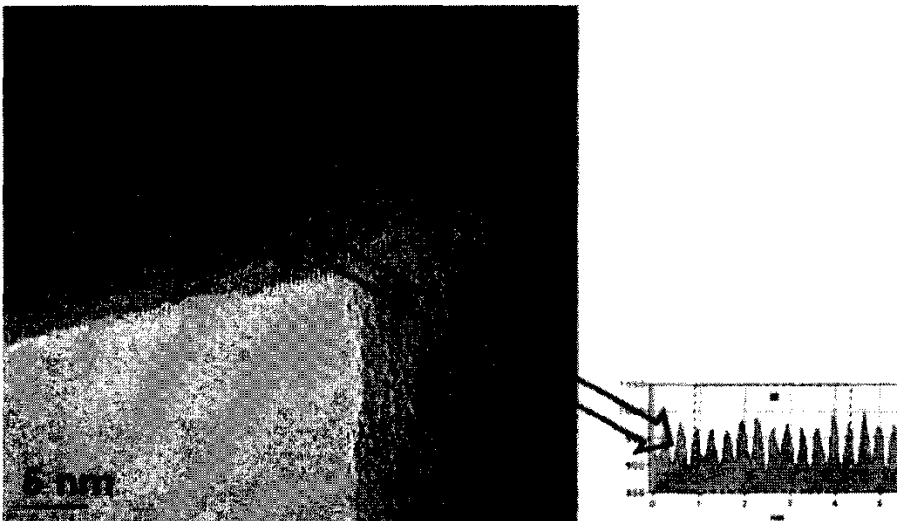


Imagen HR-TEM

Figura 2



Detalle de la imagen HR-TEM, en la que se muestran las distancias interplanares de los nanocristales de anatasa en FT, iguales a 2,4 Å

Figura 3

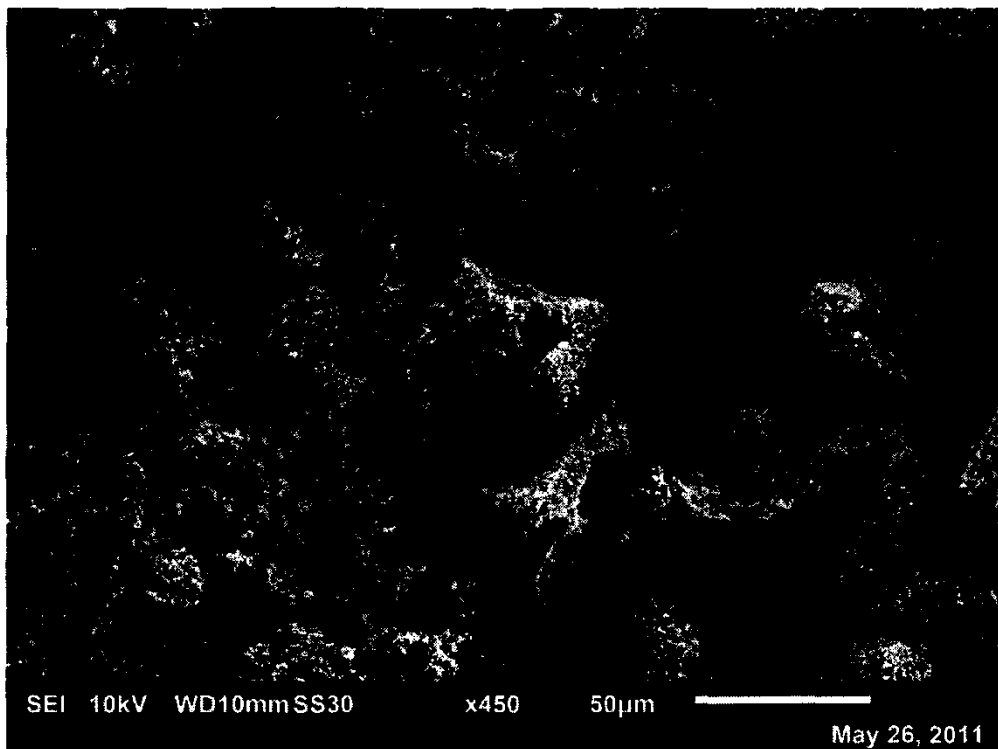


Figura 4

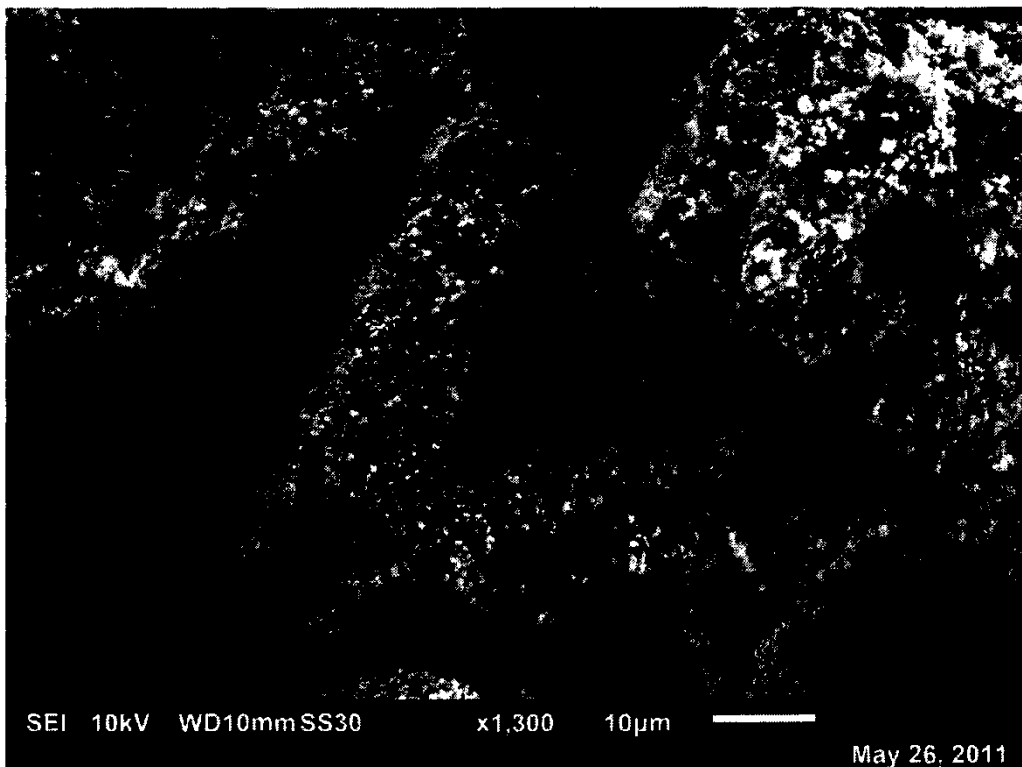


Figura 5

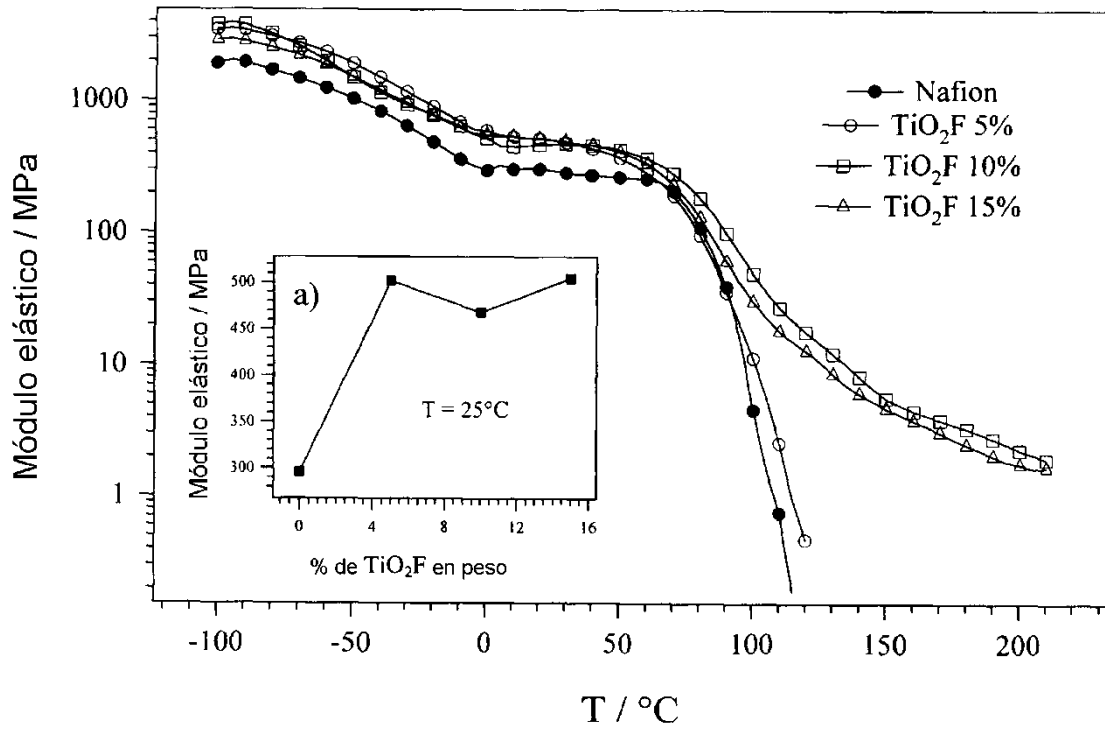


Figura 6

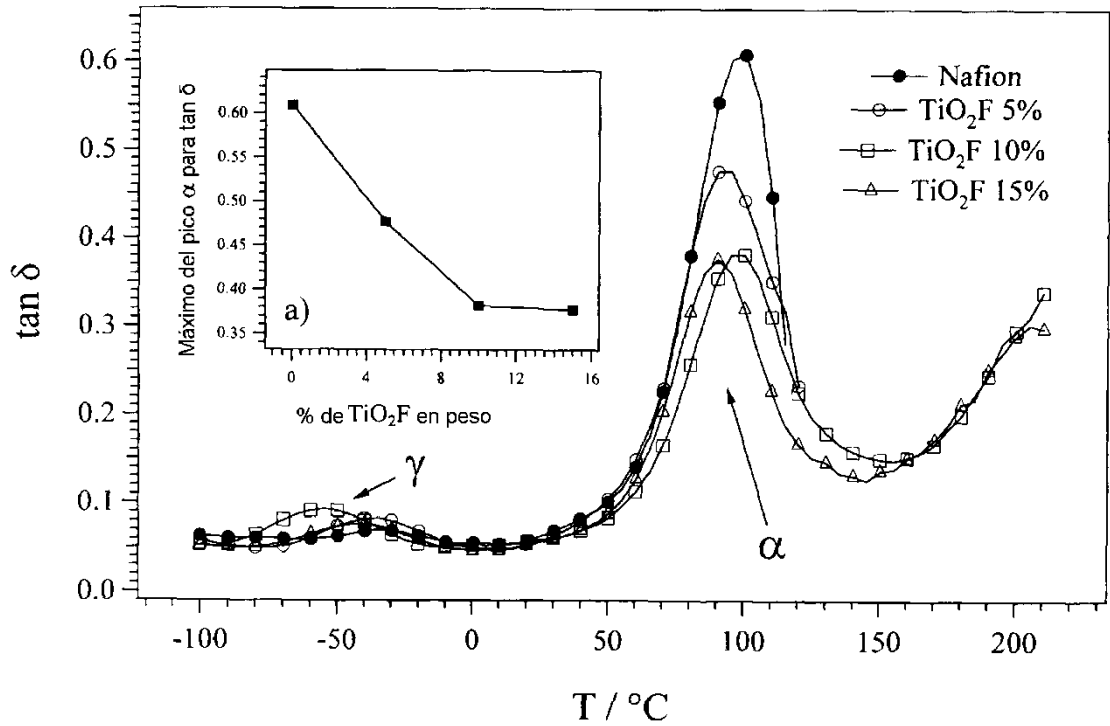


Figura 7

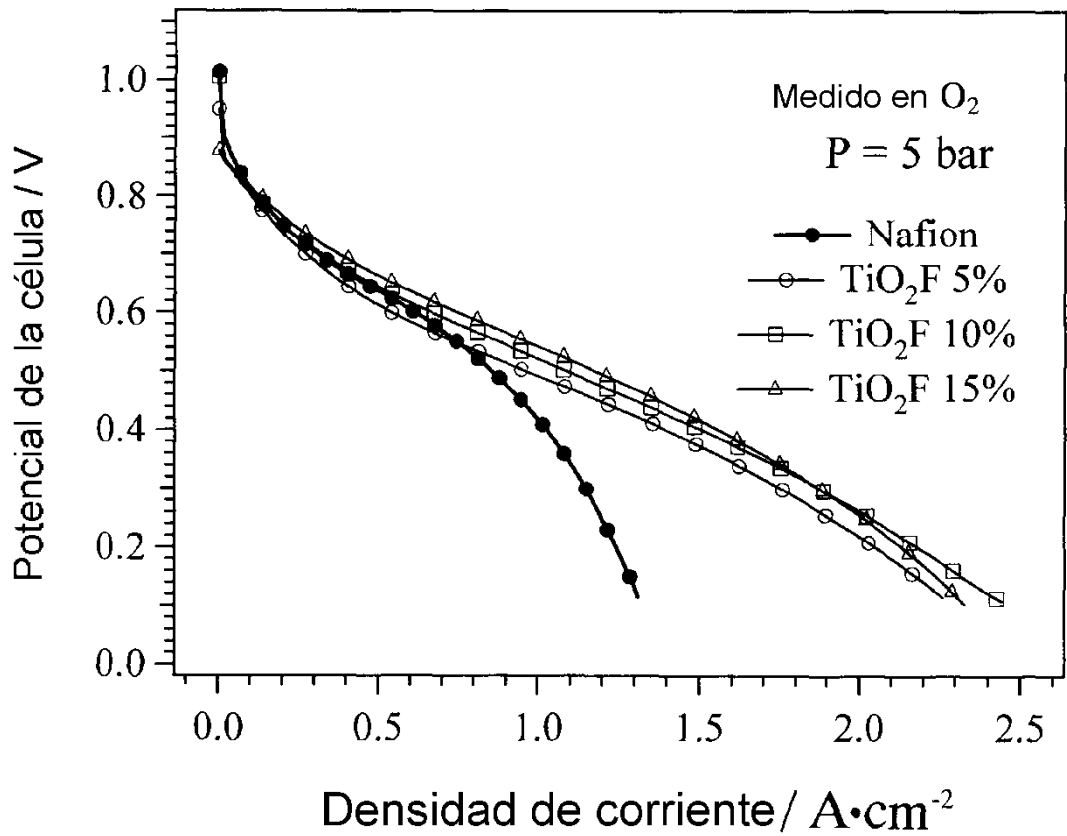
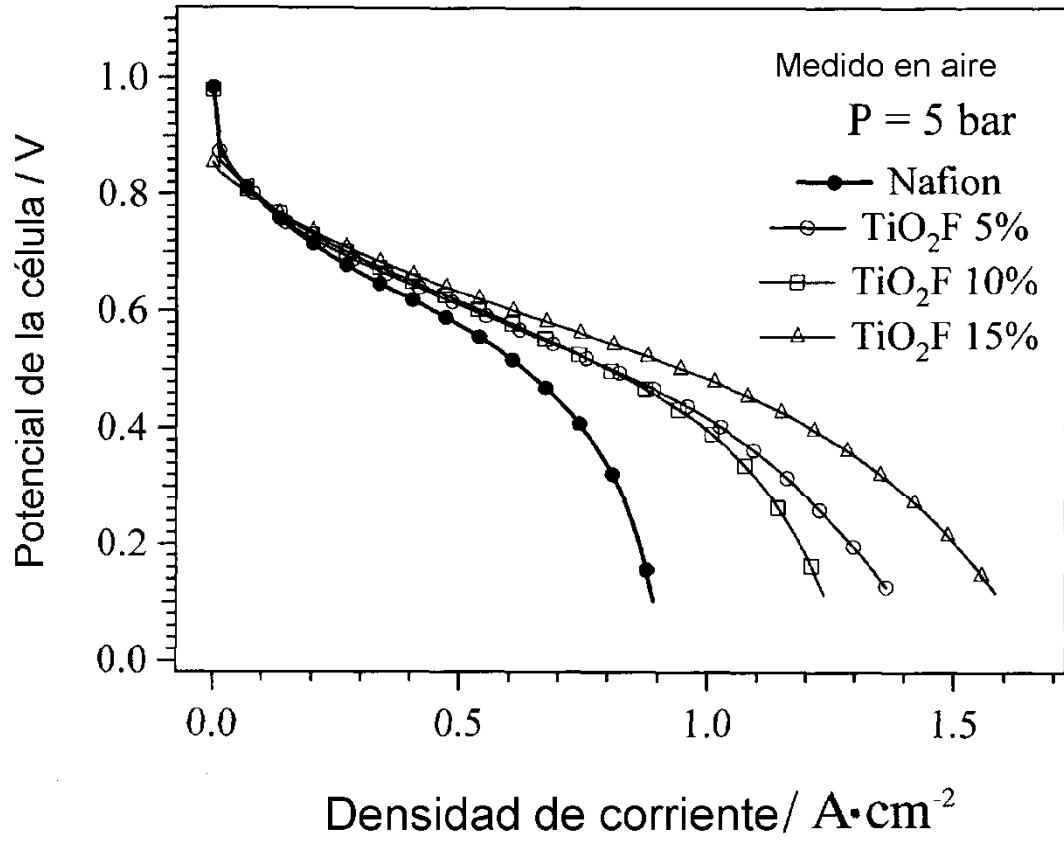


Figura 8

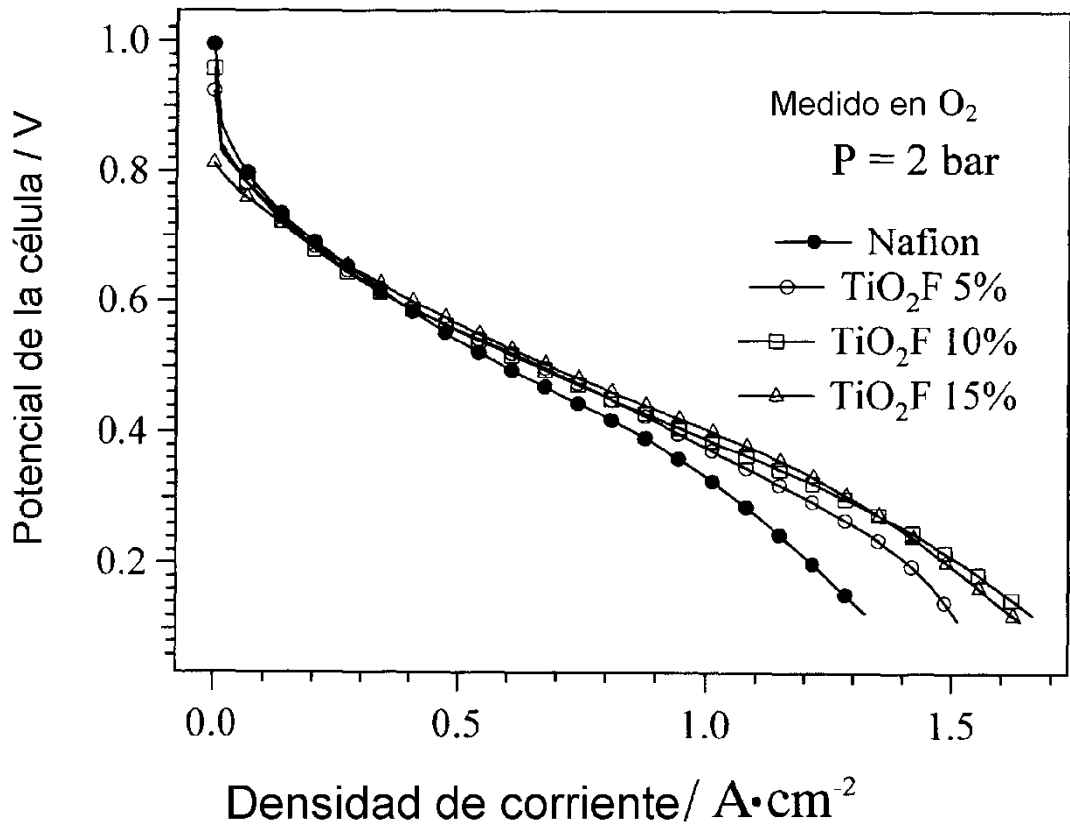
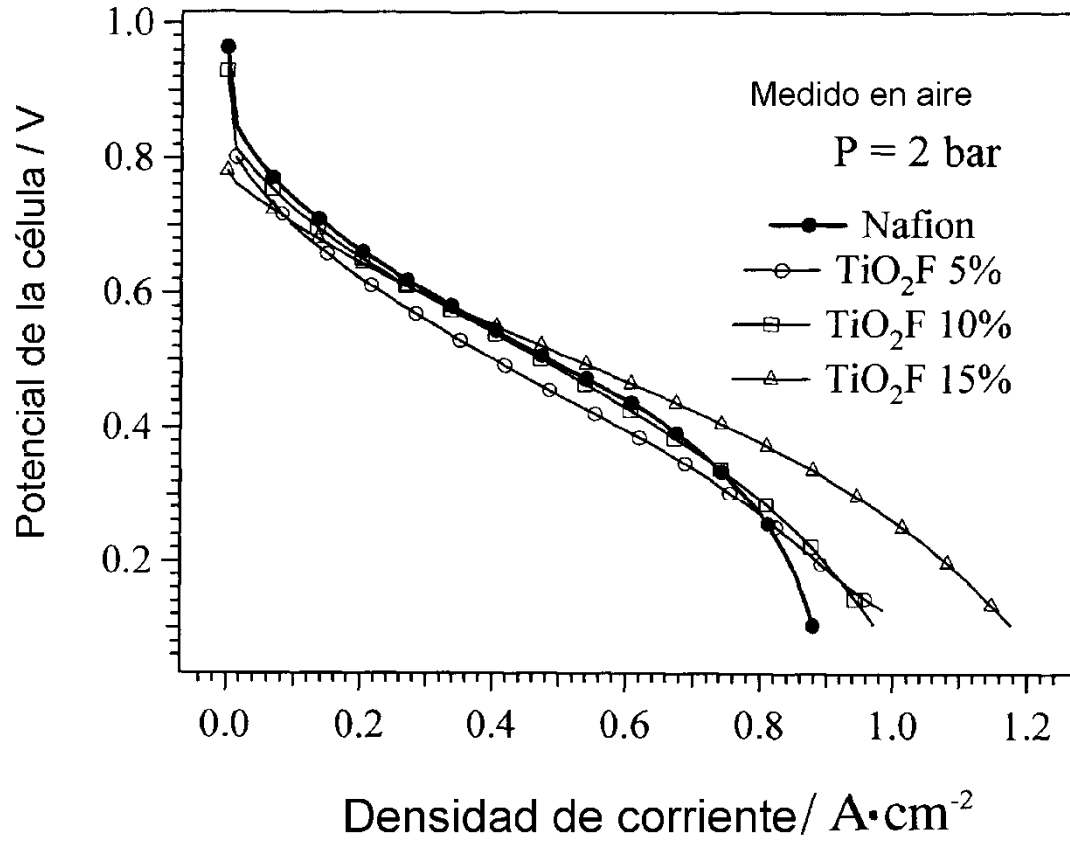


Figura 9

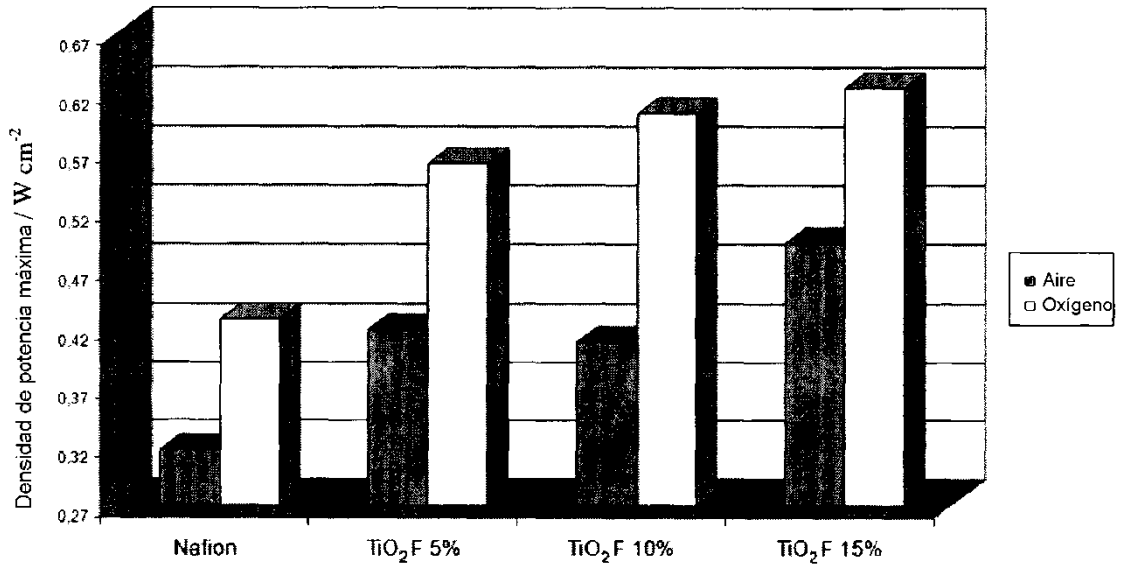


Figura 10

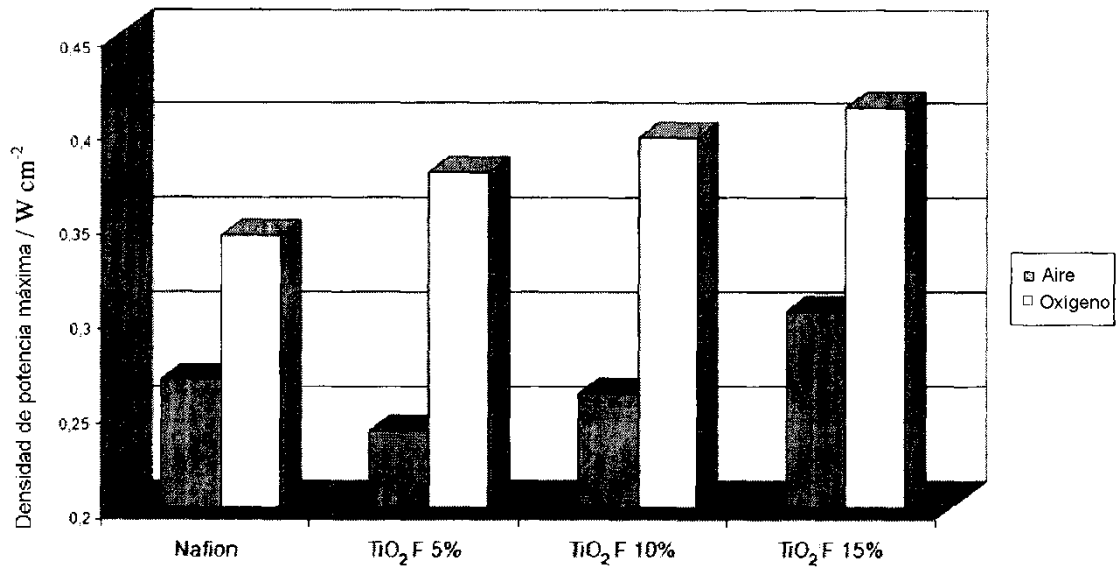


Figura 11

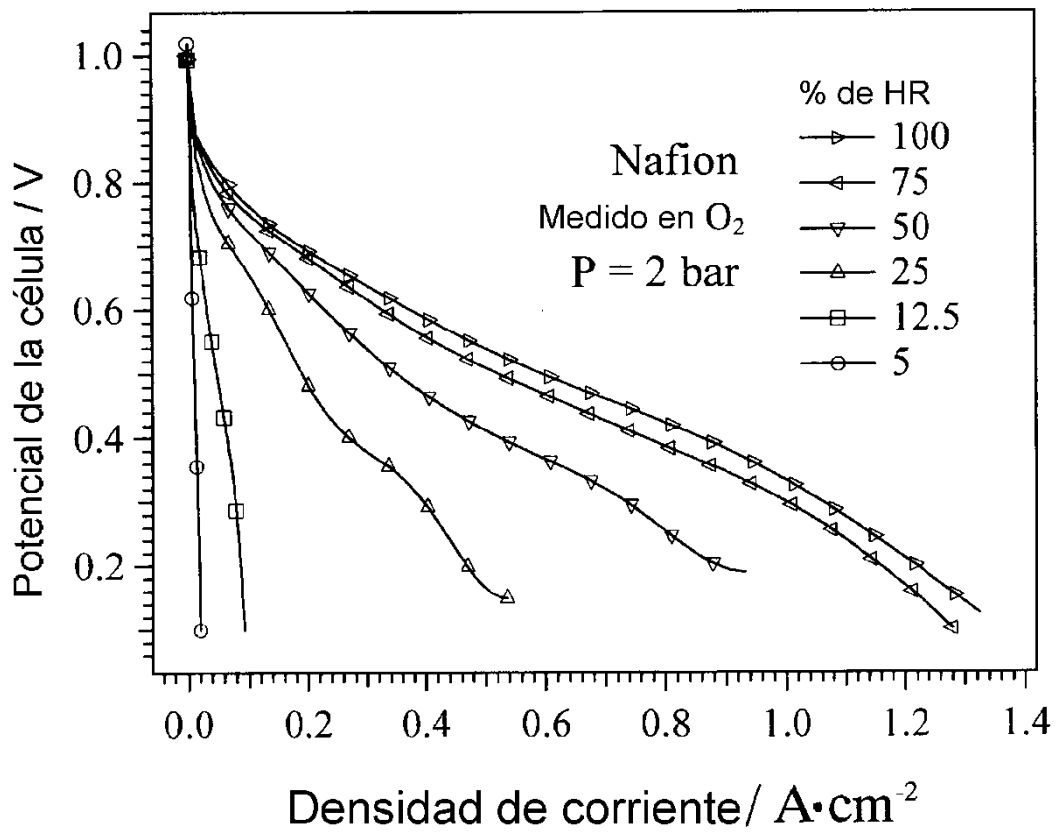
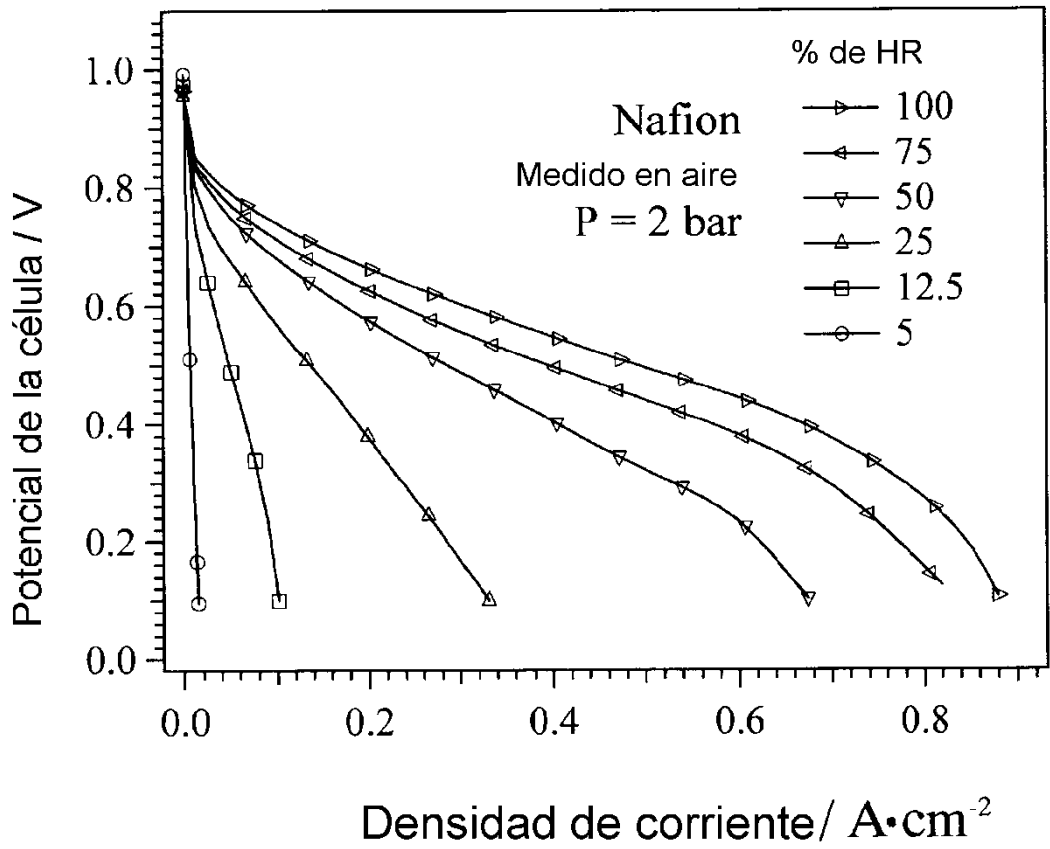


Figura 12

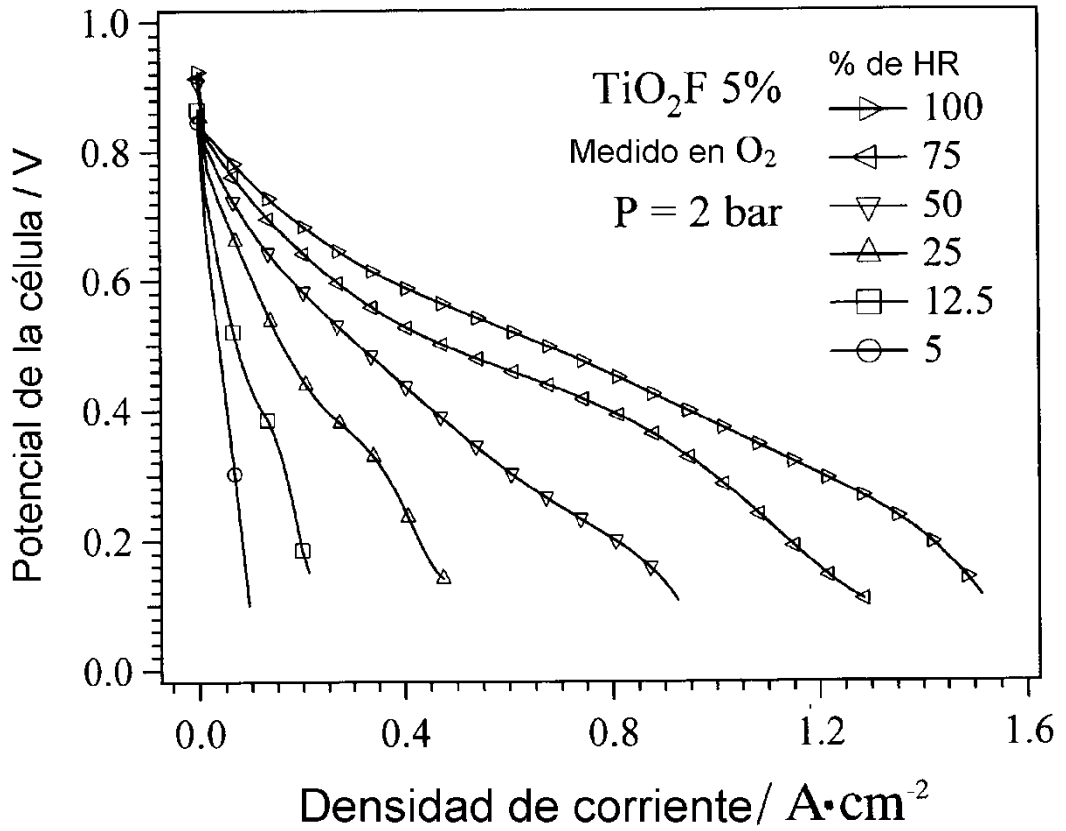
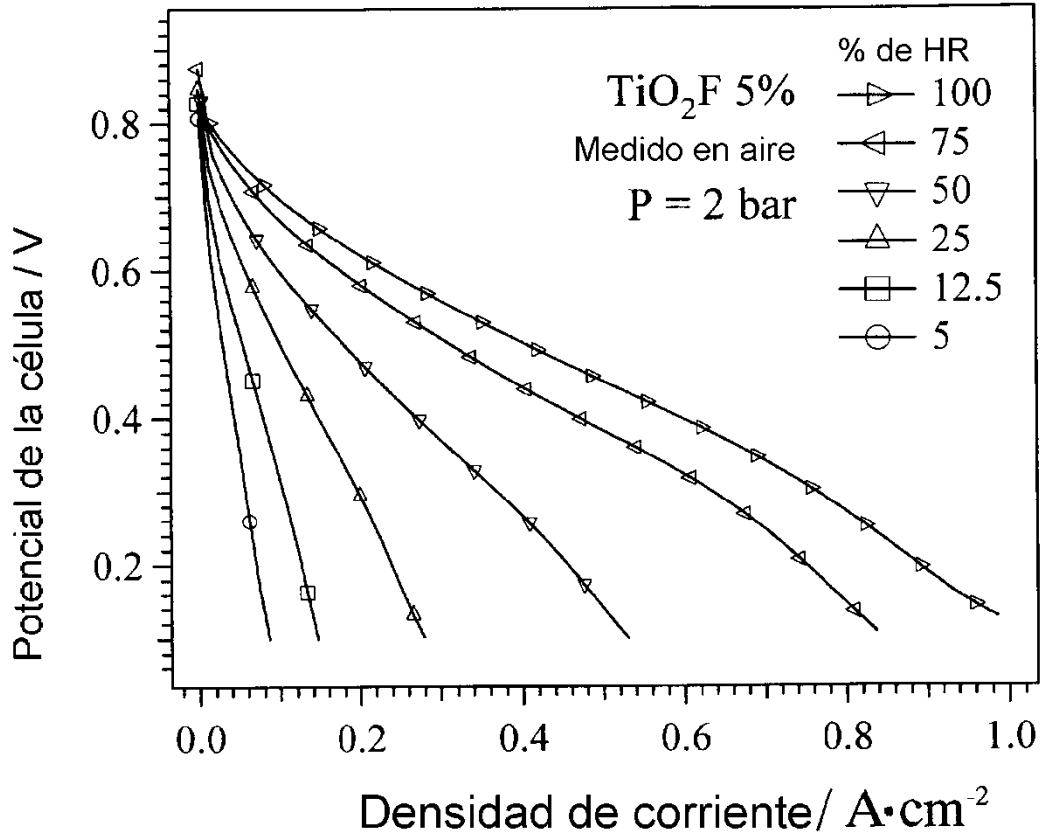


Figura 13

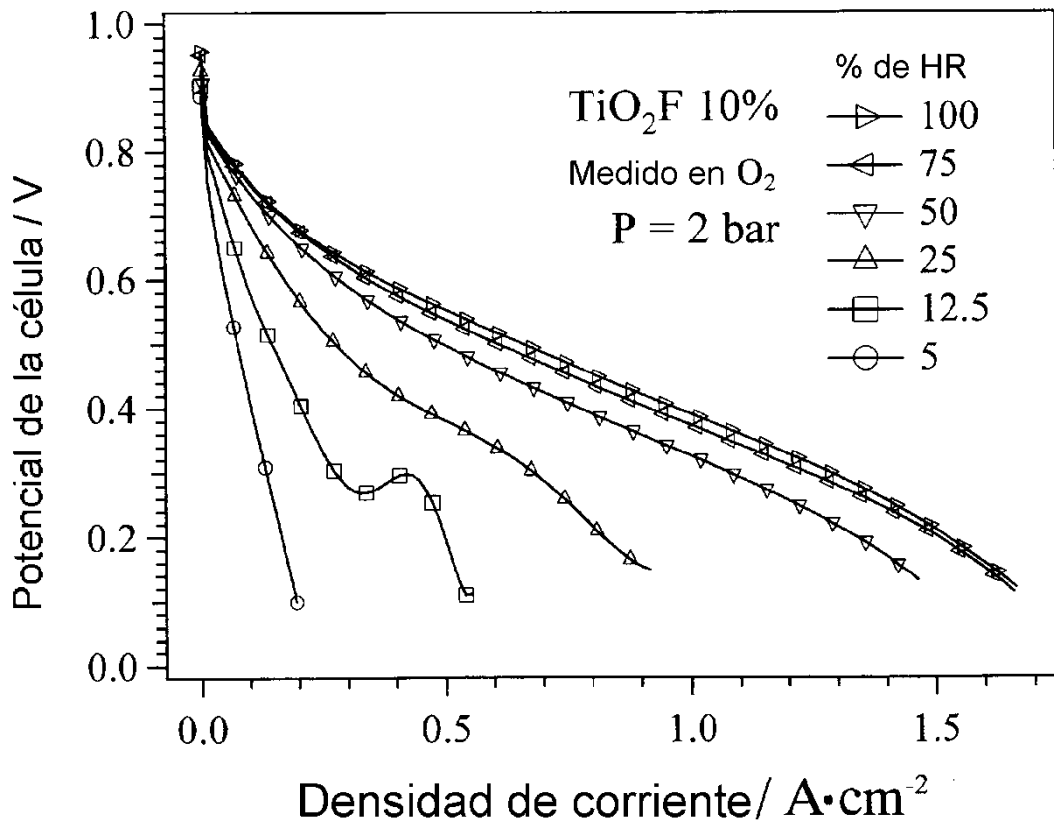
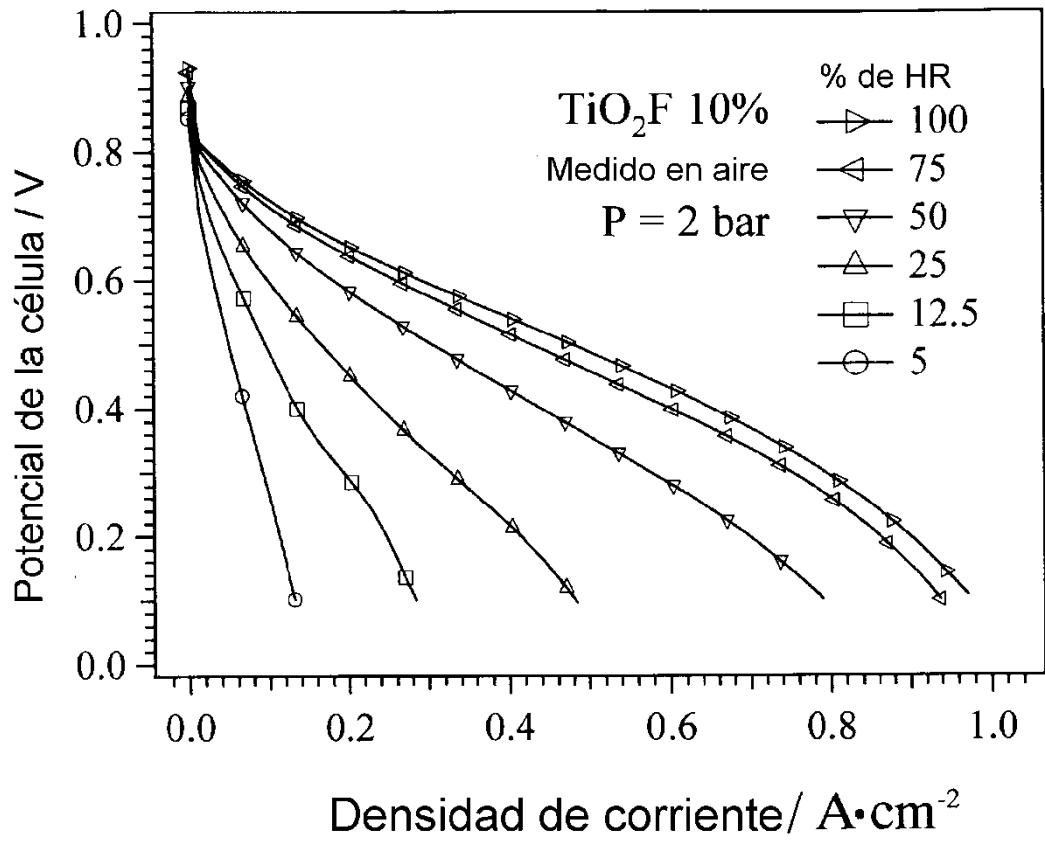


Figura 14

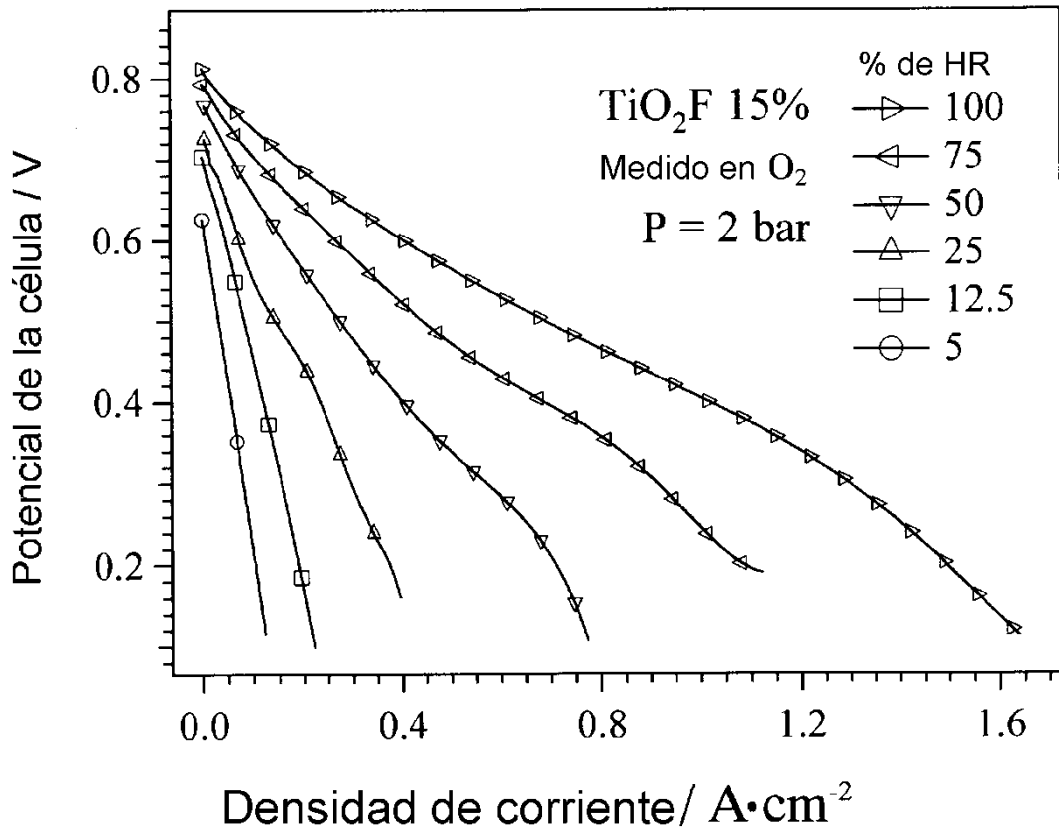
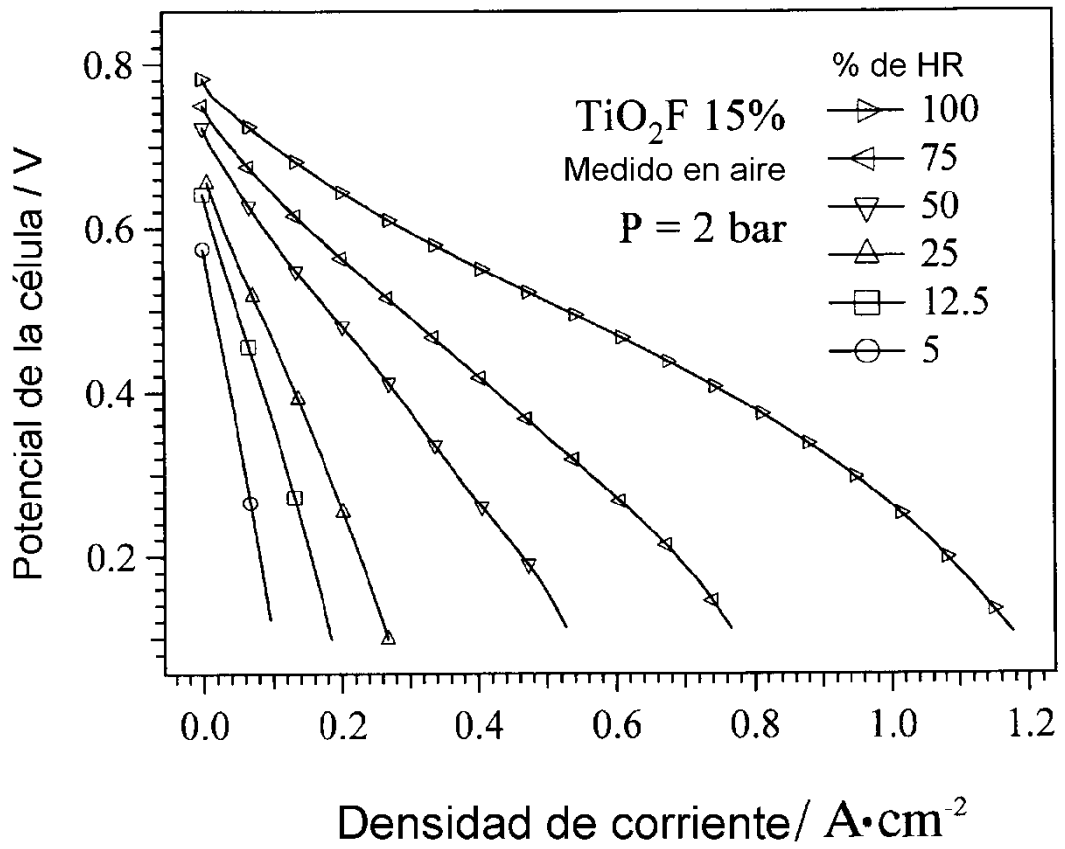


Figure 15

