



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 349 383**

(51) Int. Cl.:

C08L 101/12 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

B01J 39/08 (2006.01)

B01J 41/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04704265 .0**

(96) Fecha de presentación : **22.01.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1587876**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2005**

(54) Título: **Material híbrido orgánico-inorgánico conductor que comprende una fase mesoporosa, membrana, electrodo y pila de combustible.**

(30) Prioridad: **23.01.2003 FR 03 00724**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.12.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.12.2010

(73) Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

(72) Inventor/es: **Belleville, Philippe;
Valle, Karine y
Sánchez, Clement**

(74) Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 349 383 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

Material híbrido orgánico-inorgánico conductor que comprende una fase mesoporosa, membrana, electrodo y pila de combustible.

La presente invención se refiere a un material híbrido orgánico-inorgánico conductor que comprende una fase mineral mesoporosa.

La invención se refiere además a una membrana y a un electrodo que comprenden ese material.

La invención también se refiere a una pila de combustible que comprende al menos una membrana de ese tipo y/o al menos un electrodo de ese tipo.

La invención se refiere finalmente a un procedimiento de preparación del material híbrido orgánico-inorgánico.

El campo técnico de la invención se puede definir, de manera general, como el de los materiales porosos y más particularmente de los materiales denominados mesoporosos.

Más precisamente, la invención se encuentra en el campo de los materiales mesoporosos destinados a usos en electroquímica, en particular en las pilas de combustible, tales como las "PEMFC" ("Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell", en inglés).

Se sabe que uno de los elementos esenciales de las pilas de combustible, por ejemplo las usadas en el sector del automóvil y de la telefonía móvil es la membrana de intercambio protónico.

Estas membranas estructuran el núcleo de la pila de combustible y por consiguiente deben presentar buenos rendimientos de conducción protónica, así como una baja permeabilidad a los gases reactivos (H_2/O_2). Las propiedades de los materiales que constituyen los electrolitos sólidos poliméricos que forman esas membranas y que deben resistir miles de horas de funcionamiento de la pila, son esencialmente la estabilidad química, y la resistencia a la hidrólisis y a la oxidación, concretamente la resistencia hidrotérmica, y una cierta flexibilidad mecánica.

Las membranas preparadas a partir de ionómeros perfluorados, particularmente el Nafion[®], cumplen esas exigencias para temperaturas de funcionamiento inferiores a 90°C.

No obstante, esta temperatura es insuficiente para permitir la integración de las pilas de combustible que comprenden tales membranas en un vehículo. Esta integración supone en efecto el aumento de la temperatura de funcionamiento hacia 100-150°C con el objetivo de incrementar el rendimiento de conversión corriente/energía y por tanto la eficacia de la pila, pero también de mejorar el control de la gestión térmica disminuyendo el volumen del radiador.

Por otro lado, la eficacia conductora de las membranas protónicas está fuertemente asociada a la presencia de agua en el medio. Ahora bien, a temperaturas superiores a 100°C, el agua se evacua rápidamente de la membrana, la conductividad disminuye y la permeabilidad al combustible se incrementa. A esas temperaturas, esta disminución de los rendimientos puede ir acompañada por una degradación de la membrana. Para resolver los problemas de desecación de las membranas en las pilas de combustible a alta temperatura, a saber al menos igual a 100°C, es necesario el mantenimiento de una humedad relativa máxima del 80-100% pero es difícil de realizar mediante una fuente externa.

Por el contrario, se conoce que la inserción o el crecimiento de una carga higroscópica "*in situ*" favorece la retención de agua en el interior del polímero, retarda ese proceso de deshidratación del medio protónico y garantiza así la conducción de protones. Además de su carácter hidrófilo, esta carga funcional puede presentar intrínsecamente propiedades conductoras y así incrementar los rendimientos de la membrana.

Con el fin de aumentar la retención de agua de las membranas en las pilas de combustible a alta temperatura, se han desarrollado numerosas membranas compuestas, concretamente mediante crecimiento de nanopartículas inorgánicas hidrófilas. Estas nanocargas minerales se pueden sintetizar por vía sol-gel en matrices orgánicas sulfonadas perfluoradas, pero también en matrices constituidas por compuestos poliaromáticos, o poliéteres. Estas membranas se denominan en la actualidad membranas híbridas orgánicas-inorgánicas.

Las partículas minerales pueden ser:

- conductoras, entonces son de tipo ácido tal como, por ejemplo, ácido tungstosulfúrico, o tungstosilícico, o antimónico, o de tipo fosfatos y fosfonatos metálicos como fosfato de zirconio [1-7];

- no conductoras y sencillamente hidrófilas como los óxidos de metales y de metaloides TiO_2 , SiO_2 ... [8-19].

Además de la mejora de la gestión del agua a alta temperatura, se demuestra la disminución de la permeabilidad de la membrana a los combustibles en esas membranas híbridas orgánicas-inorgánicas con respecto a las membranas

clásicas de tipo Nafion® por ejemplo. No obstante, la estabilidad térmica y química sigue estando limitada ya que es inherente a la matriz de polímero orgánico sulfonado usada.

Los trabajos presentados recientemente por Rozière y otros [19] se refieren a la funcionalización de la red de silicato mediante un grupo amina que mejora la interacción entre la fase inorgánica y el polímero orgánico mediante enlaces iónico-covalentes.

Las investigaciones realizadas por Honma y otros [20-21] y Park y otros [22] sobre el crecimiento de matrices híbridas orgánicas-inorgánicas continuas mediante dispersión de heteropoliácidos respectivamente en copolímeros de poli(isocianopropil)silsesquioxanos-polímero orgánico (PEG, PPO, PTMO) o en condensados de glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) y de tetraetoxisilano abren nuevas perspectivas de uso de cadenas de polímeros termoestables.

Aunque los heteropoliácidos minerales siguen siendo muy atractivos por su conductividad intrínseca, su incorporación a tasas de cargas importantes (del 30 al 70% en masa) en polímeros poco o nada conductores presenta generalmente problemas de elución progresiva y consecuente durante el funcionamiento de la pila debido a su solubilidad en agua.

Paralelamente a los materiales compuestos o híbridos orgánicos-inorgánicos, descritos anteriormente, los materiales mesoporosos inicialmente ideados para la catálisis, es decir esencialmente la sílice y los aluminosilicatos, han comenzado a suscitar la atención de determinados electroquímicos.

Se debe recordar que los materiales denominados mesoporosos son sólidos que presentan en el interior de su estructura poros que presentan un tamaño comprendido normalmente entre 2 y 80 nm, que se encuentra entre el de los microporos y el de los macroporos.

Normalmente, los materiales mesoporosos son óxidos metálicos amorfos o cristalinos en los que los poros se reparten generalmente de manera aleatoria con una distribución muy grande del tamaño de los poros.

Los materiales mesoporosos estructurados, denominados materiales “mesoestructurados”, corresponden por su parte a redes porosas estructuradas que presentan una disposición espacial organizada de mesoporos. Esta periodicidad espacial de los poros se caracteriza por la aparición de un pico al menos de ángulo bajo en un diagrama de difusión de rayos X; ese pico está asociado a una distancia de repetición que está generalmente comprendida entre 2 y 50 nm. La nanoestructura se verifica mediante microscopía electrónica de transmisión.

En ese contexto, el procedimiento sol-gel ofrece estrategias innovadoras en la construcción de esos edificios mesoporosos organizados, concretamente mediante polimerización inorgánica en el interior de sistemas moleculares organizados (SMO) de tensioactivos o en el interior de sistemas poliméricos organizados (SPO) de copolímeros de bloque. En presencia de agentes texturizantes de tipo SMO, esta química suave también permite sintetizar, a partir de precursores inorgánicos y organometálicos, tales redes mesoestructuradas de naturaleza organomineral denominados materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Las propiedades de esos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos mesoporosos dependen no sólo de la naturaleza química de los componentes orgánico e inorgánico, sino también de la sinergia que puede aparecer entre esas dos químicas. Ésta es la razón por la que esos materiales se denominan con frecuencia materiales “multifuncionales”.

El grado de organización está gobernado por la naturaleza de esas dos entidades orgánica e inorgánica pero también por la disposición a múltiples escalas de esa disposición. Así, la integración en una estructura mesoporosa ordenada, tanto en las “paredes” como en los poros, de funcionalidades químicas que pueden inducir propiedades específicas presenta un gran interés en diversas aplicaciones (catálisis, filtración, electroquímica...) [37].

Colomer y otros [23-24] prepararon sílices mesoporosas no organizadas mediante coagregación de nanopartículas de sílice de diferentes tamaños o mediante crecimiento controlado (pH) de sílice coloidal. Estudiaron el impacto de tales porosidades sobre la conductividad protónica en medio ácido de esas sílices para las PEMFC. No obstante, el tratamiento térmico elevado hacia 500-700°C que es necesario en la generación de la porosidad y la consolidación de la sílice mesoporosa limita esta técnica a redes puramente inorgánicas.

Por el contrario, la estructuración de la sílice mesoporosa sintetizada mediante el uso de surfactantes no necesita un tratamiento térmico elevado y permite por tanto una funcionalización orgánica durante el crecimiento de la red [25]. Además, con frecuencia la estructura de esos materiales está bien definida. Esta organización, asociada con la gran superficie específica, desempeña un papel importante para mejorar la conducción de protones a través de la red hidrófila. Minami y otros [26-28] impregnaron este tipo de sílice mediante ácido sulfúrico o fosfórico estudiando la influencia del tamaño de los poros y de la superficie específica sobre la conductividad y la porosidad. Las propiedades obtenidas en cuanto a la conductividad son muy interesantes del orden de $2\text{-}3\cdot 10^{-1}$ S/cm.

Por otro lado, diferentes sílices híbridas orgánicas-inorgánicas mesoestructuradas que presentan una funcionalidad SO_3H [29-31] o PO_3H_2 [32] en los poros ofrecen un potencial interesante para las pilas de combustible aunque

se desarrollan esencialmente para aplicaciones catalíticas. Kaliaguine y otros [33] que trabajan en el campo electroquímico realizaron mediciones de conductividad y de adsorción de agua en este tipo de compuestos. Estas sílices presentan en conjunto un carácter hidrófilo pronunciado y las medidas de conductividad son interesantes para sistemas no optimizados, son del orden de 10^{-2} S/cm a 80°C con una humedad relativa del 100%.

Las recientes referencias bibliográficas anteriores referentes al posible uso en dispositivos electroquímicos de materiales mesoporosos, tales como las sílices mesoporosas mesoestructuradas construidas por SMO y SPO no pueden dar lugar a una aplicación directa para las pilas de combustible, ya que es imposible poner los materiales tales como los descritos y mencionados en esos documentos en forma de membranas.

Algunos artículos se refieren a la integración de una cadena orgánica polimérica unida de manera covalente al óxido e integrada en las paredes de la red mesoporosa. Concretamente, Wei y otros [34] sintetizaron un material híbrido orgánico-inorgánico mesoporoso de tipo poliestireno-SiO₂ a partir de un polímero sililado y de TEOS en presencia de un surfactante, el ácido dibenzoiltartárico. Otros autores tales como Loy y otros [35] o Stein y otros [36] describieron la construcción de una red de silicato mesoestructurada que integra en sus paredes cadenas de etileno de 1 a 4 motivos. De nuevo, estos materiales no se pueden poner en forma de membranas y no están dotados de ninguna conductividad.

El documento WO-A-9937705 describe un material metaestructurado conductor que comprende un compuesto metálico multivalente que contiene paredes que crean una red mesoporosa de porosidad abierta, y al menos un copolímero de bloque anfífilo integrado en dichas paredes.

Por tanto, existe la necesidad de un material mesoporoso que se pueda poner en forma de membrana, en particular de una membrana homogénea y flexible.

También existe la necesidad de un material mesoporoso que sea térmica y químicamente estable y resistente a la hidrólisis y a la oxidación.

También existe la necesidad de un material mesoporoso de este tipo que se pueda dotar además de una conductividad, en particular de una conductividad iónica, preferiblemente protónica, elevada, y que se pueda por tanto poner en práctica en forma de membrana en dispositivos electroquímicos, tales como pilas de combustible a temperaturas de funcionamiento elevadas, por ejemplo cercanas a de 100 a 150°C.

Este material, en el contexto de un uso de este tipo, debe permitir al contrario que las membranas de la técnica anterior, por ejemplo a base de ionómeros perfluorados, una retención de agua elevada, incluso a alta temperatura con el fin de evitar la desecación de la membrana, y debe presentar una conductividad elevada y una baja permeabilidad al combustible a alta temperatura, asociada a una ausencia de degradación de la membrana.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un material híbrido orgánico-inorgánico mesoporoso que responde al conjunto de las necesidades indicadas anteriormente.

El objetivo de la presente invención también es proporcionar un material mesoporoso que no presenta los inconvenientes, defectos y desventajas de los materiales de la técnica anterior y que, si está dotado de funciones conductoras, se puede usar en un dispositivo electroquímico, tal como una pila de combustible, presentando rendimientos excelentes.

Este y otros objetivos se obtienen según la invención mediante un material híbrido orgánico-inorgánico conductor que comprende una fase mineral en la que hay paredes que delimitan poros que forman una red mesoporosa estructurada de porosidad abierta; comprendiendo además dicho material un oligómero o un polímero orgánico integrado en dichas paredes y unido mediante covalencia a la fase mineral, y eventualmente otra fase en el interior de los poros, constituida por al menos un agente tensioactivo; presentando al menos uno de la fase mineral, y el oligómero o el polímero orgánico funciones conductoras y/o hidrófilas.

La estructura específica del material híbrido conductor según la invención, que comprende al menos una fase mineral mesoporosa (con eventualmente una fase tensioactiva), cuya resistencia mecánica se garantiza mediante una cadena polimérica orgánica integrada en las paredes de la red mesoporosa, no se ha descrito nunca en la técnica anterior.

En efecto, en la técnica anterior no se menciona la formación de un material (por ejemplo, en forma de membrana) híbrido orgánico-inorgánico mesoporoso continuo con polímero integrado, presentando dicho material, además, funciones conductoras y/o hidrófilas, por ejemplo en los poros.

Concretamente, teniendo en cuenta su gran superficie específica y su estructura particular, el uso de tales materiales híbridos orgánicos-inorgánicos conductores que comprenden una fase mesoporosa en las membranas conductoras protónicas ofrece numerosas posibilidades que favorecen la continuidad de los caminos de conducción a condición de tener una porosidad abierta.

ES 2 349 383 T3

Por porosidad abierta se entiende, una porosidad formada por poros pasantes y que siguen estando accesibles para las especies conductoras.

Según la invención, al menos uno de la fase mineral y el oligómero o el polímero orgánico presenta funciones conductoras y/o hidrófilas.

Por tanto, la fase mineral puede presentar funciones conductoras y/o hidrófilas en las superficies de sus poros.

Asimismo, el oligómero o el polímero orgánico pueden presentar funciones conductoras y/o hidrófilas.

En una forma de realización, la otra fase eventual, en el interior de los poros, constituida por al menos un agente tensioactivo, también puede presentar eventualmente funciones conductoras y/o hidrófilas; entendiéndose que la fase mineral y/o el oligómero o el polímero orgánico presenta obligatoriamente funciones conductoras y/o hidrófilas.

Por funciones conductoras, se entiende generalmente que esas funciones presentan una conductividad iónica, preferiblemente protónica.

En el caso en el que el material solamente comprende una fase mineral y un oligómero o un polímero orgánico uno u otro de los dos pueden presentar funciones conductoras y/o hidrófilas.

En el caso en el que el material comprende además un agente tensioactivo, al menos uno de la fase mineral y el oligómero o el polímero orgánico presenta funciones conductoras y/o hidrófilas, o bien dos cualesquiera de la fase mineral, el oligómero o el polímero orgánico y el agente tensioactivo presentan funciones conductoras y/o hidrófilas, o bien el agente tensioactivo y la fase mineral y el oligómero o el polímero orgánico presentan los tres funciones conductoras y/o hidrófilas.

En general, el material según la invención presenta una porosidad abierta que sirve de red de conducción protónica continua. Preferiblemente, el esqueleto mesoporoso es higroscópico y presenta una funcionalidad conductora en sus poros (se trata por ejemplo de un óxido metálico funcionalizado) que garantiza así el transporte de los protones y la hidratación. El polímero orgánico o el oligómero refuerzan las paredes de la fase mineral y la estructura de la misma, lo que permite al contrario que la técnica anterior poner el material conductor en forma de membrana.

Se produce una auténtica sinergia entre la fase mineral y el oligómero o el polímero orgánico, que comunica al material según la invención una combinación única de propiedades físicas, eléctricas, mecánicas nunca obtenidas en la técnica anterior.

Las funciones conductoras se pueden elegir de los grupos intercambiadores de cationes y/o los grupos intercambiadores de aniones.

Los grupos intercambiadores de cationes se pueden elegir, por ejemplo, de los siguientes grupos: $-\text{SO}_3\text{M}$; $-\text{PO}_3\text{M}_2$; $-\text{COOM}$ y $-\text{B(OM)}_2$, en los que M representa hidrógeno, un catión metálico monovalente, o $+\text{NR}^1_4$, en el que cada R^1 representa independientemente un hidrógeno, un radical alquilo o un radical arilo.

Los grupos intercambiadores de aniones se pueden elegir por ejemplo de los siguientes grupos: piridilo; imidazolilo; pirazolilo; triazolilo; los radicales de fórmula $-\text{NR}^2_3\text{X}^-$, en la que X representa un anión tal como, por ejemplo, F, Cl, Br, I, NO_3 , SO_4H u OR (en el que R representa un radical alquilo o un radical arilo), y en el que cada R^2 representa independientemente un hidrógeno, un radical alquilo, o un radical arilo; y los radicales básicos aromáticos o no aromáticos que contienen al menos un radical elegido de los radicales imidazol, vinilimidazol, pirazol, oxazol, carbazol, indol, isoindol, dihidrooxazol, isooxazol, tiazol, benzotiazol, isotiazol, benzoimidazol, indazol, 4,5-dihidropirazol, 1,2,3-oxadiazol, furazano, 1,2,3-tiadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,3-benzotriazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, pirrol, anilina, pirrolidina y pirazol.

La fase mineral está generalmente constituida por al menos un óxido elegido de los óxidos de metales, los óxidos de metaloides y los óxidos mixtos de los mismos.

Dicho óxido se elige generalmente de los óxidos de silicio, titanio, zirconio, hafnio, aluminio, tántalo, estaño, tierras raras o lantánidos, tales como europio, cerio, lantano o gadolinio, y los óxidos mixtos de los mismos.

La fase mineral del material según la invención es una fase mesoestructurada, lo que significa, de manera más precisa, que la red mesoporosa presenta una estructura organizada con un motivo de repetición.

Por ejemplo, la red mesoporosa puede presentar una estructura cúbica, hexagonal, lamelar, vermicular, vesicular o bicontinua.

El tamaño de los poros de la red mesoporosa es generalmente de 1 a 100 nm, preferiblemente de 1 a 50 nm.

ES 2 349 383 T3

El oligómero o el polímero orgánico integrado en las paredes de la fase mineral debe responder generalmente a un determinado número de condiciones.

Ante todo dicho oligómero o dicho polímero debe ser generalmente termoestable; por termoestable se entiende que conserva sus propiedades bajo la acción del calor.

Generalmente, el polímero o el oligómero no deben, además, ser sensibles a la hidrólisis ni a la oxidación a temperaturas en particular elevadas, concretamente a las temperaturas de funcionamiento de las pilas de combustible y esto durante varios miles de horas.

Además, generalmente el polímero o el oligómero elegido debe ser:

- soluble en medio hidroalcohólico, alcohólico o en los demás disolventes miscibles o parcialmente miscibles con agua ya que la organización del surfactante eventual en medio líquido, agente texturizante de la fase mesoporosa, se realiza en medios fuertemente polares tales como el agua;

- plástico, para aportar suficiente resistencia a la fase inorgánica mesoporosa y formar una película autosoportada, es decir que el polímero se puede calificar como polímero (mecánicamente) estructurante.

El oligómero o el polímero orgánico se elegirá generalmente de las polietercetonas (PEK, PEEK, PEEKK); las polisulfonas (PSU), por ejemplo Udel®; las polietersulfonas, por ejemplo VITREX®; las polifeniletersulfonas (PPSU), por ejemplo Radel®; los copolímeros de estireno/etileno (SES), estireno/butadieno (SBS), estireno/isopreno (SIS), por ejemplo KRATON®; los polifenilenos, tales como los poli(sulfuros de fenileno) y los poli(óxidos de fenileno); los poliimidazoles, tales como los polibencimidazoles (PBI); las poliimidaz (PI); las poliamidaimidas (PAI); las polianilinas; los polipirroles; las polisulfonamidas; los polipirazoles, tales como los polibenzopirazoles; los polioxazoles, tales como los polibenzoxazoles; los poliéteres, tales como los poli(óxido de tetrametileno) y los poli(óxido de hexametileno); los poli(ácidos (met)acrílicos); las poliacrilamidas; los polivinilos, tales como los poli(ésteres de vinilo), por ejemplo los poli(acetatos de vinilo), los poli(formiatos de vinilo), los poli(propionatos de vinilo), los poli(lauratos de vinilo), los poli(palmitatos de vinilo), los poli(estearatos de vinilo), los poli(trimetilacetatos de vinilo), los poli(cloroacetatos de vinilo), los poli(tricloroacetatos de vinilo), los poli(trifluoroacetatos de vinilo), los poli(benzoatos de vinilo), los poli(pivalatos de vinilo), los poli(alcoholes vinílicos); las resinas acetales, tales como los polivinilbutirales; las polivinilpiridinas; las polivinilpirrolidonas; las poliolefinas, tales como los polietilenos, los polipropilenos, los poliisobutilenos; los poli(óxido de estireno); las resinas fluoradas y los poliperfluorocarbonos, tales como los politetrafluoroetilenos (PTFE), por ejemplo TEFLON®; los poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF); los policlorotrifluoroetilenos (PCTFE); los polihexafluoropropenos (HFP); los perfluoroalcóxidos (PFA); los polifosfacenos; los elastómeros siliconados; los copolímeros secuenciados que comprenden al menos una secuencia constituida por un polímero elegido de los polímeros anteriores.

Cuando el material comprende una tercera fase, en el interior de los poros constituidos por un agente tensioactivo, este último se puede elegir de: los surfactantes, tales como las sales de alquiltrimetilamonio, de alquifosfatos y de alquilsulfonatos; los ácidos tales como el ácido dibenzoiltartárico, el ácido maleico o los ácidos grasos de cadena larga; las bases tales como la urea o las aminas de cadena larga; los fosfolípidos; los copolímeros doblemente hidrófilos cuya anfifilia se genera *in situ* mediante interacción con un sustrato; los copolímeros de múltiples bloques anfífilos que comprenden al menos un bloque hidrófobo asociado a al menos un bloque hidrófilo. Entre esos polímeros, se pueden citar, por ejemplo, Pluronic® a base de PEO (poli(óxido de etileno)) y PPO (poli(óxido de propileno)) de tipo $(EO)_n-(PO)_m$, los copolímeros de tipo $((EO)_n-(PO)_m)_x-NCH_2CH_2N-((EO)_n-(PO)_m)_x$ (Tetronic®), la familia $C_n(EO)_m(OH)$ (C_n =cadena de alquilo y/o arilo, EO =cadena de óxido de etileno), por ejemplo Brij®, Triton® o Igepal®, y la familia $(EO)_m$ -sorbitano- C_n (Tween®).

Es importante observar que el polímero u oligómero orgánico no se debe confundir en ningún caso con un eventual polímero tensioactivo. Aunque entonces los dos se denominan “polímeros”, estos compuestos son diferentes tanto a nivel de su estructura como de sus efectos. El oligómero o polímero orgánico integrado en las paredes es un polímero calificado como (mecánicamente) “estructurante”, mientras que el polímero tensioactivo eventual se califica como “texturizante”.

La invención se refiere además a una membrana que comprende el material tal como se describió anteriormente, depositado eventualmente sobre un soporte.

Por membrana se entiende que el material se presenta en forma de película u hoja, con un espesor por ejemplo de 50 nm a algunos milímetros, preferiblemente de 10 a 500 μm .

La invención también se refiere a un electrodo que comprende el material tal como se describió anteriormente.

Las excelentes propiedades del material según la invención, en forma de membrana y/o de electrodo, hacen que sea particularmente adecuado para un uso en un dispositivo electroquímico, por ejemplo una pila de combustible.

Por tanto, la invención también se refiere a una pila de combustible que comprende al menos una membrana y/o un electrodo tal como se describió anteriormente.

ES 2 349 383 T3

La invención también se refiere a un procedimiento de preparación del material tal como se describió anteriormente, en el que se realizan las siguientes etapas:

- a) - se sintetiza un compuesto precursor A constituido por un oligómero o un polímero orgánico que porta funciones precursoras de la fase mineral mesoporosa, y se prepara una disolución híbrida orgánica-inorgánica en un disolvente de dicho compuesto precursor A;
 - b) - se hidroliza la disolución híbrida orgánica-inorgánica obtenida en la etapa a) y se deja madurar;
 - c) - se diluye la disolución híbrida orgánica-inorgánica del compuesto precursor A hidrolizada y madurada obtenida en la etapa b), en una disolución en un disolvente de un precursor mineral B destinado a constituir la fase mineral mesoporosa, por medio de lo cual, se obtiene una nueva disolución híbrida orgánica-inorgánica;
 - d) - se hidroliza la disolución híbrida orgánica-inorgánica obtenida en la etapa c) y se deja madurar;
 - e) - se prepara una disolución en un disolvente de un agente tensioactivo D, que texturiza la fase mineral mesoporosa;
 - f) - se mezcla la disolución obtenida en la etapa c) con la disolución obtenida en la etapa e) para obtener una disolución S;
 - g) - eventualmente, se hidroliza la disolución S obtenida en la etapa f) y se deja madurar;
 - h) - se deposita o se impregna la disolución híbrida S hidrolizada y madurada sobre un soporte;
 - i) - se realizan una evaporación de los disolventes en condiciones controladas de presión, de temperatura y de humedad;
 - j) - se efectúa un tratamiento térmico para realizar una consolidación del material;
 - k) - se elimina eventualmente, total o parcialmente, el tensioactivo D;
 - l) - se separa o se elimina eventualmente el soporte.
- Se debe observar que, cuando el material preparado está conformado, concretamente en forma de película o capa, y se deposita o impregna sobre un sustrato, por ejemplo plano, entonces el procedimiento se puede definir como un procedimiento de preparación de una membrana.
- El procedimiento según la invención presenta una serie única de etapas específicas que permiten un crecimiento adecuado por vía "sol-gel" de la fase inorgánica (mineral) mesoporosa eventualmente funcionalizada en los poros y que integra en sus paredes un oligómero o polímero orgánico. Las condiciones del procedimiento garantizan la obtención de un material, después de una membrana homogénea y flexible acoplada a la construcción de la mesoporosidad.
- Gracias al procedimiento de la invención, el crecimiento de la fase mesoporosa eventualmente funcionalizada en sus poros y que integra en sus paredes un oligómero o polímero orgánico se controla perfectamente, concretamente en presencia de un agente tensioactivo texturizante.
- Ventajosamente, se añade además un agente quelante E a la disolución S obtenida en la etapa f).
- Ventajosamente, durante la etapa c), se añade además a la disolución de precursor mineral A, un compuesto C portador por una parte de funciones conductoras y/o hidrófilas y/o de funciones precursoras de funciones conductoras y/o hidrófilas así como por otra parte de funciones susceptibles de unirse a las superficies de los poros de la red mesoporosa. Ventajosamente, el procedimiento comprende además una etapa final de tratamiento para liberar o generar funciones conductoras y/o hidrófilas en la superficie de los poros del material.
- Ventajosamente, se deja madurar la disolución híbrida orgánica-inorgánica obtenida en la etapa a) (etapa b)) a una temperatura de 0°C a 300°C, preferiblemente de 20°C a 200°C a una presión de 100 Pa a $5 \cdot 10^6$ Pa, preferiblemente de 1.000 Pa a $2 \cdot 10^5$ Pa; durante un periodo de algunos minutos a algunos días, preferiblemente de una hora a una semana.
- Ventajosamente, se deja madurar la disolución obtenida en la etapa c) (etapa d)) a una temperatura de 0°C a 300°C, preferiblemente de 20°C a 200°C; a una presión de 100 Pa a $5 \cdot 10^6$ Pa; preferiblemente de 1.000 Pa a $2 \cdot 10^5$ Pa; durante un periodo de algunos minutos a algunos días, preferiblemente de una hora a una semana.
- Ventajosamente, se deja madurar la disolución S obtenida en la etapa f) a una temperatura de 0°C a 300°C, preferiblemente de 20°C a 200°C; a una presión de 100 Pa a $5 \cdot 10^6$ Pa, preferiblemente de 1.000 Pa a $2 \cdot 10^5$ Pa, durante un periodo de algunos minutos a algunos días, preferiblemente de una hora a una semana.

Ventajosamente, los disolventes se evaporan a una temperatura de 0 a 300°C, preferiblemente de 10°C a 160°C; a una humedad relativa (HR) del 0 al 100%, preferiblemente del 20 al 95%. Estas condiciones de evaporación permiten concretamente la obtención de una membrana homogénea y flexible y de la mesoporosidad deseada.

En la etapa h), la deposición o la impregnación de la disolución híbrida orgánica-inorgánica sobre un soporte se puede realizar mediante un procedimiento elegido entre el procedimiento de deposición mediante recubrimiento centrífugo denominado “spin-coating”, el procedimiento de deposición mediante recubrimiento por inmersión denominado “dip-coating”, el procedimiento de deposición mediante recubrimiento laminar denominado “meniscus-coating”, el procedimiento de deposición mediante pulverización denominado “spray-coating”, o el procedimiento de deposición mediante colada y el procedimiento de deposición mediante evaporación.

La invención se comprenderá mejor tras la lectura de la siguiente descripción, facilitada a título ilustrativo y no limitativo con referencia al dibujo adjunto en el que:

- la figura 1 es un gráfico que proporciona los diagramas de difracción de rayos X a ángulos bajos para las membranas C, D, E y F preparadas en el ejemplo.

En las ordenadas se representa la intensidad (en número de pasadas) y en las abscisas se representa 2θ .

Las curvas representan desde arriba hacia abajo los diagramas respectivamente para las membranas F, C, D y E.

A continuación se describe un procedimiento de preparación según la invención de un material híbrido orgánico-inorgánico conductor en forma de membrana que presenta una fase mineral mesoporosa cuyas paredes están dotadas de eslabones orgánicos oligoméricos o poliméricos unidos a la red mineral, una función conductora está presente, por ejemplo, en los poros, y un agente tensioactivo también puede estar presente en esos mismos poros.

Este procedimiento comprende las siguientes etapas:

Etapas 1

La síntesis comienza por la preparación del precursor organometálico A que va a aportar la flexibilidad y la resistencia mecánica a la red mesoporosa. Normalmente, una cadena polimérica, ramificada o no, está funcionalizada por al menos dos funciones de alcóxido metálico $(RO)_nM'$ -polímero- $M'(OR)_n$ en las que M' es un metaloide o un metal tal como un metal p o un metal de transición o incluso un lantánido. Ejemplos de M' son Si, Ti, Zr, Al, Sn, Ce, Eu, La, Gd, y R es un grupo orgánico de tipo alquilo, arilo.

El polímero se elige por sus propiedades mecánicas (estructuración y flexibilidad), de resistencia térmica, a la hidrólisis y a la oxidación del medio de la pila de combustible. Normalmente este polímero se puede elegir de los polímeros descritos anteriormente. Estos diferentes polímeros pueden comprender grupos intercambiadores de cationes: $-SO_3M$, $-PO_3M_2$, $-COOM$, o $-B(OM)_2$ (con $M=H$, catión de metal monovalente, o $N^+R^1_4$ (con $R^1=H$, alquilo, o arilo); o precursores: SO_2X , COX o PO_3X_2 ($X=F, Cl, Br, I$ u OR ($R=alquilo$ o $arilo$)). En otro modelo, los diferentes polímeros pueden comprender grupos intercambiadores de aniones: $^-NR^2_3X^-$, en los que X representa un anión tal como, por ejemplo, F, Cl, Br, I, NO_3 , SO_4H u OR , siendo R un radical alquilo o un radical arilo, y/o cada R^2 representa independientemente H, alquilo, arilo, piridinio, imidazolinio, pirazolio o sulfonio, también se podrá hacer referencia a la lista facilitada anteriormente.

Etapas 2

Se diluye este precursor A en presencia de un alcóxido metálico o sal metálica B en medio líquido; y la elección del disolvente o de la mezcla de disolventes se realiza en función del medio de miscibilidad del surfactante usado a continuación, normalmente los alcoholes, los éteres o las cetonas miscibles o parcialmente miscibles con agua.

A este precursor metálico se le añade una cantidad molar C de un compuesto organometálico que comprende funciones hidroxilo o funciones hidrolizables de tipo alcóxido, y funciones no hidrolizables o injertadas, al mismo tiempo que la mezcla (A y B). Este compuesto C responde por ejemplo a la fórmula $R^3_xR^4_yM''OR_{(n-(x+y))}$; en la que M'' representa un elemento del grupo IV, por ejemplo: Si, o a la fórmula $ZR^3_xZR^4_yM'''OR_{(n-(x+y))}$; en la que M''' representa un metal p, un metal de transición o un lantánido, por ejemplo: Ti, Zr, Ta, Al, Sn, Eu, Ce, La, Gd, en la que n es el grado de valencia del metal, Z es una función complejante de tipo monodentada tal como acetato, fosfonato, fosfato o de tipo bidentada tal como las β -dicetonas, y sus derivados, y los α o β -hidroxiácidos, R^3 , R^4 , R son sustituyentes orgánicos de tipo H, alquilo, arilo. Particularmente para R^3 , estos sustituyentes pueden comprender grupos intercambiadores de cationes: $-SO_3M$, $-PO_3M_2$, $-COOM$ o $-B(OM)_2$ en los que $M=H$, un catión metálico monovalente o $N^+R^1_4$ (en el que cada R^1 representa independientemente H, alquilo o arilo); o precursores de grupos intercambiadores de cationes: SO_2X , COX o PO_3X_2 ($X=F, Cl, Br, I$ u OR ($R=alquilo$ o $arilo$)); o grupos intercambiadores de aniones, tales como $^-NR^2_3X^-$, o X representa un anión tal como, por ejemplo, F, Cl, Br, I, NO_3 , SO_4H u OR , siendo R un radical alquilo o un radical arilo, y cada R^2 representa independientemente H, alquilo, arilo, piridinio, imidazolinio, pirazolio o sulfonio, también se podrá hacer referencia a la lista facilitada anteriormente.

Etapa 3

Se mezcla esta disolución con una disolución de surfactante que desempeñará el papel de agente texturizante. La elección del agente texturizante depende a la vez de la mesoestructura deseada (cúbica, hexagonal, lamelar, vermicular, vesicular o bicontinua), del tamaño de los poros y paredes de esta mesoestructura, y de su solubilización con los demás compuestos de la presente invención, a saber los precursores minerales. Se usarán agentes texturizantes con tensioactivo, tales como las sales de alquiltrimetilamonio, de alquilfosfatos y de alquilsulfonatos; o los ácidos tales como el ácido dibenzoiltartárico, maleico, los ácidos grasos de cadena larga; o las bases tales como la urea y las aminas de cadena larga, para construir edificios mesoporosos cuyo tamaño de los poros se limita a algunos nanómetros (1,6 a 10 nm) y el tamaño de las paredes a aproximadamente 1 nm.

Para preparar fases mesoporosas de mayor tamaño de poros (hasta 50 nm), se usarán fosfolípidos; copolímeros doblemente hidrófilos cuya anfifilia se genera *in situ* mediante interacción con un sustrato; o copolímeros de múltiples bloques anfífilos que comprenden al menos un bloque hidrófobo asociado a al menos un bloque hidrófilo. Entre esos polímeros, se pueden citar por ejemplo Pluronic® a base de PEO (poli(óxido de etileno)) y PPO (poli(óxido de propileno)) de tipo $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$, los copolímeros de tipo $((EO)_n-(PO)_m)_xNCH_2CH_2N-((EO)_n-(PO)_m)_x$ (Tetronic®), la familia $C_n(EO)_m(OH)$ (C_n =cadena de alquilo y/o arilo, EO =cadena de óxido de etileno), por ejemplo Brij®, Triton®, Tergitol® o Igepal®, y la familia $(EO)_m$ -sorbitano- C_n (Tween®). Estos diferentes bloques también podrán ser de naturaleza acrílica PMAc (poli(ácido metacrílico) o PAAC (poli(ácido acrílico), aromática PS (poliestireno), vinílica PQVP (polivinilpiridina), PVP (polivinilpirrolidona), PVEE (poliviniléter), u otra PDMS (polisiloxano). Estos diferentes bloques pueden estar funcionalizados mediante grupos conductores de tipo intercambiadores de cationes; o precursores de grupos intercambiadores de cationes; o grupos intercambiadores de aniones, tales como, por ejemplo, PSS (poli(ácido estirenosulfónico)) o precursores de grupos intercambiadores de aniones, ya definidos anteriormente. Se disuelve o se diluye el agente texturizante elegido D en medio hidroalcohólico o en una mezcla de disolventes de base acuosa compatible con el medio de dilución de los precursores organometálicos A, B y C.

Etapa 4

A continuación se hidroliza esta disolución híbrida orgánica-inorgánica con tensioactivo en medio ácido o básico durante un tiempo determinado que se puede extender de varias horas a varios días en función de la elección del precursor metálico y eso a temperatura controlada de la ambiente a la de reflujo. Concretamente en el caso de precursores de TiO_2 o de ZrO_2 , se puede introducir un agente quelante E, tal como normalmente la acetilacetona o el ácido acético o los fosfonatos, para controlar la hidrólisis-condensación de la red inorgánica.

Etapa 5

Se realiza la membrana mediante deposición de la disolución híbrida orgánica-inorgánica y evaporación a presión, temperatura y humedad controladas ($15^\circ C < T < 80^\circ C$). Las condiciones de evaporación son muy importantes para la organización del surfactante en medio líquido, la formación final de la red mesoporosa. A continuación se tratan térmicamente las membranas obtenidas a entre $50^\circ C$ y $300^\circ C$ para obtener la consolidación. El surfactante presente en los mesoporos de la membrana se puede eliminar mediante un método suave tal como, por ejemplo, un lavado en medio hidroalcohólico ácido. Se puede realizar una reacción posterior para liberar o generar la función conductora unida a la red inorgánica. Normalmente este tipo de reacción posterior puede ser:

- una oxidación de un grupo mercaptano (-SH) mediante agua oxigenada para dar ácido sulfónico SO_3H o,
- la hidrólisis de una función dialquilfosfonato $(RO)_2(O)P-$ mediante HCl directamente o mediante la formación de un producto intermedio $(Me_3SiO)_2(O)P-$ y después hidrólisis mediante MeOH para formar un ácido fosfónico $-PO_3H_2$.

Esta reacción posterior también puede corresponder a un injerto de hidroxilos M-OH de superficie de la red inorgánica de la membrana mediante un organoalcóxido metálico. En todos estos casos se coloca la membrana en medio líquido para permitir su hinchamiento y la difusión de las entidades moleculares reactivas en los poros de la membrana.

Con el fin de evitar cualquier reacción parásita en el interior de la membrana durante el funcionamiento de la pila, se purifica la membrana conductora de protones mediante diferentes lavados oxidantes, ácidos (o básicos) y acuosos que permiten eliminar todas las entidades orgánicas, organominerales o inorgánicas lábiles.

En el procedimiento según la invención, el crecimiento de la fase mesoporosa que integra en sus paredes un oligómero o un polímero orgánico se controla perfectamente en presencia de un agente tensioactivo texturizante. Este control está asociado concretamente a la elección acertada de los disolventes, tales como alcoholes, éteres, cetonas, miscibles o parcialmente miscibles con agua, de los precursores y de las condiciones de operación detalladas anteriormente.

La membrana también se puede preparar en forma de película autosoportada usando métodos de deposición por vía líquida, a saber el recubrimiento centrífugo ("spin-coating"), el recubrimiento por inmersión ("dip-coating") o

ES 2 349 383 T3

el recubrimiento laminar ("meniscus-coating"). A continuación se desprende esta película formada de su soporte mediante hinchamiento en un disolvente tal como el agua.

También se puede usar la técnica de pulverización denominada "spray-coating" para formar aerosoles a partir de la disolución híbrida orgánica-inorgánica y así realizar la impregnación de los electrodos con el fin concretamente de mejorar la compatibilidad electrodo-membrana durante el montaje en pila.

La invención se describirá a continuación con referencia al siguiente ejemplo facilitado a título ilustrativo y no limitativo.

Ejemplo

En este ejemplo, se prepara una membrana híbrida a base de una red continua de sílice-poli(óxido de propileno).

Se diluyen el tetraetoxisilano (TEOS) y el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano portador de una función -SH precursor de un grupo ácido SO_3H en un disolvente alcohólico al 3% en masa. A continuación se añade el surfactante (Brij[®]30) a la mezcla y se hidroliza la disolución mediante el ácido clorhídrico a 0,2 M. Se añade una disolución de polímero poli(óxido de propileno) con organosilicio diluido al 3% en el mismo disolvente.

Tras la homogeneización y maduración de la disolución híbrida durante 12 horas, se evapora la disolución en una placa de Petri para formar una membrana homogénea y flexible de 150 μm .

En esta preparación se hacen variar tres parámetros:

- la tasa másica $[\text{SiO}_2\text{-ORMOSIL}/\text{polímero-SiO}_2]$,
- la naturaleza del disolvente alcohólico (etanol, propanol, metanol y THF),
- el tipo de funcionalización de la sílice, $\text{SiO}_2\text{-SH}$ o $\text{SiO}_2\text{-SO}_2\text{H}$ mediante adición o no de agua oxigenada.

La tabla 1 da las diferentes formulaciones preparadas:

TABLA 1

Nombre	Tasa _{másica} $\text{SiO}_2/\text{polímero}$	Razón molar (R-Si/TEOS)	Disolvente	Razón molar ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{R-SiO}_2$)
A	60%	0,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,4
B	50%	0,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,4
C	40%	0,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,4
D	30%	0,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,4
E	20%	0,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,4
F	0%	0,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,4
G	40%	0,3	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,4
H	40%	0,3	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	0,4
I	40%	0,3	CH_3OH	0,4
J	30%	0,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0
K	30%	0,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,4 (reflujo)
L	30%	0,3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,1 (reflujo)

Estas diferentes formulaciones proporcionan en todos los casos membranas transparentes.

1) Estudio de la tasa másica de sílice/polímero en la membrana

Las membranas C a F forman películas autosoportadas y son flexibles. La flexibilidad de las membranas se garantiza para una tasa de sílice elevada comprendida entre el 30 y el 40%.

TABLA 2

Nombre	Tasa _{másica} SiO ₂ /polímero	Característica de la membrana
A	60%	Membrana frágil
B	50%	Membrana rígida
C	40%	Membrana semirrígida
D	30%	Membrana flexible
E	20%	Membrana flexible
F	0%	Membrana flexible

Los diagramas de difracción de rayos X a ángulos bajos de estas membranas demuestran una organización mesoporosa con un pico de difracción centrado en 11 nm (véase la figura 1 en la que las curvas desde arriba hacia abajo proporcionan respectivamente los diagramas para las membranas F, C, D y E).

2) Estudio de la naturaleza del disolvente

Las membranas A y B forman películas autosoportadas más flexibles que las membranas C y D. Para una tasa de sílice elevada del 40%, se observa una flexibilidad diferente según la naturaleza del disolvente, lo que indica una estructura macroscópica de membranas diferente.

TABLA 3

Nombre	Disolvente	Característica de la membrana
C	EtOH	Membrana semirrígida
G	IPrOH	Membrana flexible
H	THF	Membrana rígida
I	MeOH	Membrana rígida

3) Estudio de la funcionalización de la sílice, SiO₂-SH o SiO₂-SO₃H mediante adición o no de agua oxigenada

La adición de agua oxigenada para oxidar las funciones SH o SO₃H no disminuye la flexibilidad de las membranas.

TABLA 3

Nombre	Razón molar (H ₂ O ₂ /R-SiO ₂)	Característica de la membrana
C	0,4	Membrana flexible
J	0,4 (reflujo)	Membrana flexible
K	1,1 (reflujo)	Membrana flexible

La tabla 4 proporciona los valores de capacidad de intercambio iónico y de conductividad de esas membranas.

TABLA 4

Nombre	Razón molar (H ₂ O ₂ /R-SiO ₂)	CEI _{hallado} (meq. H ⁺ ·g ⁻¹)	CEI _{teórico} (meq. H ⁺ ·g ⁻¹)	Conductividad (S·cm ⁻¹)
C	0,4	0,39	1,15	2,26 x 10 ⁻⁵
J	0,4 (reflujo)	0,39	1,15	5,34 x 10 ⁻⁵
K	1,1 (reflujo)	1,05	1,15	5,68 x 10 ⁻⁴

En el caso de una tasa molar de agua oxigenada de 0,4, se observan pocos intercambios iónicos y una conductividad baja. Este resultado demuestra que el rendimiento de oxidación de los enlaces SH y SO₃H es bajo. El aumento de la cantidad de agua oxigenada en un factor de 3 permite aumentar la conductividad en un factor de 10.

Bibliografía

(1) G. **Alberti** and M. **Casciola** Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects, *Solid State Ionics* 2001, 145, 3-16.

(2) B. **Bonnet**, D. J. **Jones**, J. **Roziere**, L. **Tchicaya**, G. **Alberti**, M. **Casciola**, L. **Massinelli**, B. **Bauer**, A. **Peraio** and E. **Ramunni** Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2000, 3, 87-92.

(3) P. **Genova-Dimitrova**, B. **Baradie**, D. **Foscallo**, C. **Poinsignon** and J. Y. **Sanchez** Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid, *Journal of Membrane Science* 2001, 185, 59-71.

(4) N. **Miyake**, J. S. **Wainright** and R. F. **Savinell** Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications - I. Proton conductivity and water content, *Journal of the Electrochemical Society* 2001, 148, A898-A904.

(5) C. **Yang**, S. **Srinivasan**, A. S. **Arico**, P. **Creti**, V. **Baglio** and V. **Antonucci** Composition Nafion/zirconium phosphate membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature, *Electrochemical & Solid-State Letters* 2001, 4, A31-A34.

(6) J. M. **Fenton**, H. R. **Kunz** and J.-C. **Lin**, Improved membrane electrode assemblies using ionic composite membranes for fuel cells, 2002, WO0223646.

(7) O. J. **Murphy** and A. J. **Cisar**, Composite membrane suitable for use in electrochemical devices, 2000, WO00063995.

(8) K. T. **Adjemian**, S. J. **Lee**, S. **Srinivasan**, J. **Benziger** and A. B. **Bocarsly** Silicon oxide Nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140 degrees C, *Journal of the Electrochemical Society* 2002, 149, A256-A261.

(9) B. **Baradie**, J. P. **Dodelet** and D. **Guay** Hybrid Nafion (R)-inorganic membrane with potential applications for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2000, 489, 101-105.

(10) M. A. **Harmer**, Q. **Sun**, A. J. **Vega**, W. E. **Farneth**, A. **Heidekum** and W. F. **Hoelderich** Nafion resin-silica nanocomposite solid acid catalysts. Microstructure-processing-property correlations, *Green Chemistry* 2000, 2, 7-14.

(11) D. J. **Jones** and J. **Roziere** Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science* 2001, 185, 41-58.

(12) K. A. **Mauritz** and J. T. **Payne** [Perfluorosulfonate ionomer]/silicate hybrid membranes via base-catalyzed *in situ* sol-gel process for tetraethylorthosilicate, *Journal of Membrane Science* 2000, 168, 39-51.

(13) S. P. **Nunes** and R. A. **Zoppi** Electrochemical impedance studies of hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by sol-gel reaction from solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998, 445, 39-45.

(14) E. **Peled**, T. **Duvdevani**, A. **Melman** and A. **Aharon**, Fuel Cell with proton conducting membrane, 2001, WO 0154216.

(15) P. **Staiti** Proton conductive membranes constituted of silicotungstic acid anchored to silica-polybenzimidazole matrices, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2001, 4, 181-186.

(16) H. T. **Wang**, B. A. **Holmberg**, L. M. **Huang**, Z. B. **Wang**, A. **Mitra**, J. M. **Norbeck** and Y. S. **Yan** Nafion-bifunctional silica composite proton conductive membranes, *Journal of Materials Chemistry* 2002, 12, 834-837.

(17) M. **Watanabe** and P. **Stonehart**, Polymer solid-electrolyte composition and electrochemical cell using the composition, 1996, US5523181.

(18) J. **Kerres**, G. **Schafer** and N. **Nicoloso**, Proton-conducting ceramic/polymer membrane for range up to 300 C, 2002, US02093008.

(19) J. **Roziere**, D. **Jones**, L. **Tchicaya Boukary** and B. **Bauer**, Matériau hybride, utilisation dudit matériau hybride et procédé de sa fabrication, 2000, WO 0205370.

(20) I. **Honma**, High temperature proton conductive organic-inorganic composite membranes and their manufacture, 2000, JP00090946.

(21) U. L. **Stangar**, N. **Groselj**, B. **Orel**, A. **Schmitz** and P. **Colomban** Proton-conducting sol-gel hybrids containing heteropoly acids, *Solid State Ionics* 2001, 145, 109-118.

(22) Y. **Park** and M. **Nagai** Proton exchange nanocomposite membranes based on 3-glycidoxypolytrimethoxysilane, silicotungstic acid and alpha-zirconium phosphate hydrate, *Solid State Ionics* 2001, 145, 149-160.

(23) F. M. **Vichi**, M. T. **Colomer** and M. A. **Anderson** Nanopore ceramic membranes as novel electrolytes for proton exchange membranes, *Electrochemical & Solid-State Letters* 1999, 2, 313-316.

(24) M. T. **Colomer** and M. A. **Anderson** High porosity silica xerogels prepared by a particulate sol-gel route: pore structure and proton conductivity, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 290, 93-104.

(25) A. **Sayari** and S. **Hamoudi** Periodic mesoporous silica-based organic - Inorganic nanocomposite materials, *Chemistry of Materials* 2001, 13, 3151-3168.

(26) A. **Matsuda**, Y. **Nono**, T. **Kanzaki**, K. **Tadanaga**, M. **Tatsumisago** and T. **Minami** Proton conductivity of acid-impregnated mesoporous silica gels prepared using surfactants as a template, *Solid State Ionics* 2001, 145, 135-140.

(27) S. **Nishiwaki**, K. **Tadanaga**, M. **Tatsumisago** and T. **Minami** Preparation and proton conductivity of surfactant-templated mesoporous silica gels impregnated with protonic acids, *Journal of the American Ceramic Society* 2000, 83, 3004-3008.

(28) A. **Matsuda**, T. **Kanzaki**, K. **Tadanaga**, T. **Kogure**, M. **Tatsumisago** and T. **Minami** Sol-gel derived porous silica gels impregnated with sulfuric acid - Pore structure and proton conductivities at medium temperatures, *Journal of the Electrochemical Society* 2002, 149, E292-E297.

(29) I. **Diaz**, C. **Marquez-Alvarez**, F. **Mohino**, J. **Perez-Pariente** and E. **Sastre** A novel synthesis route of well ordered, sulfur-bearing MCM-41 catalysts involving mixtures of neutral and cationic surfactants, *Microporous & Mesoporous Materials* 2001, 44, 295-302.

(30) D. **Margolese**, J. A. **Melero**, S. C. **Christiansen**, B. F. **Chmelka** and G. D. **Stucky** Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups, *Chemistry of Materials* 2000, 12, 2448-2459.

(31) M. H. **Lim**, C. F. **Blanford** and A. **Stein** Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts, *Chemistry of Materials* 1998, 10, 467-+.

(32) R. J. P. **Corriu**, L. **Datas**, Y. **Guari**, A. **Mehdi**, C. **Reye** and C. **Thieuleux** Ordered SBA-15 mesoporous silica containing phosphonic acid groups prepared by a direct synthetic approach, *Chemical Communications* 2001, 763-764.

(33) S. **Mikhailenko**, D. **Desplantier-Giscard**, C. **Danumah** and S. **Kaliaguine** Solid electrolyte properties of sulfonic acid functionalized mesostructured porous silica, *Microporous & Mesoporous Materials* 2002, 52, 29-37.

(34) Q. W. **Feng**, J. G. **Xu**, H. **Dong**, S. X. **Li** and Y. **Wei**, Synthesis of polystyrene-silica hybrid mesoporous materials via the nonsurfactant-templated sol-gel process, *Journal of Materials Chemistry* 2000, 10, 2490-2494.

(35) M. R. **Minke**, D. A. **Loy** and K. J. **Shea**, Surface area and porosity engineering of alkylene-bridged methoxy-silanes; *American Chemical Society, Washington, D. C.: Chicago, US, 2001*.

(36) B. J. **Melde**, B. T. **Holland**, C. F. **Blanford** and A. **Stein**, Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks, *Chemistry of Materials* 1999, 11, 3302-3308.

(37) GJD. **Soler-illia**, C. **Sanchez**, B. **Lebeau**, J. **Patarin**. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chemical Reviews*, 102(11) : 4093-4138, 2002 Nov.

REIVINDICACIONES

1. Material híbrido orgánico-inorgánico conductor que comprende una fase mineral en la que hay paredes que delimitan poros que forman una red mesoporosa estructurada de porosidad abierta; comprendiendo además dicho material un oligómero o un polímero orgánico integrado en dichas paredes y unido mediante covalencia a la fase mineral, y eventualmente otra fase en el interior de los poros, constituida por al menos un agente tensioactivo; presentando al menos uno de la fase mineral y el oligómero o el polímero orgánico funciones conductoras y/o hidrófilas.

2. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase mineral presenta funciones conductoras y/o hidrófilas en la superficie de sus poros.

3. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el oligómero o el polímero orgánico presenta funciones conductoras y/o hidrófilas.

4. Material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fase eventual constituida por al menos un agente tensioactivo presenta funciones conductoras y/o hidrófilas.

5. Material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dichas funciones conductoras se eligen de los grupos intercambiadores de cationes.

6. Material según la reivindicación 5, en el que dichos grupos intercambiadores de cationes se eligen de los siguientes grupos: SO_3M ; $-\text{PO}_3\text{M}_2$; $-\text{COOM}$ y B(OM)_2 , en los que M representa hidrógeno, un catión metálico monovalente, o $^+\text{NR}^1_4$, en el que cada R^1 representa independientemente un hidrógeno, un radical alquilo o un radical arilo.

7. Material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dichas funciones conductoras se eligen de los grupos intercambiadores de aniones.

8. Material según la reivindicación 7, en el que dichos grupos intercambiadores de aniones se eligen de los siguientes grupos: piridilo, imidazolilo, pirazolilo; triazolilo; los radicales de fórmula, $^-\text{NR}^2_3\text{X}^-$, en la que X representa un anión tal como, por ejemplo, F, Cl, Br, I, NO_3 , SO_4H u OR, siendo R un radical alquilo o un radical arilo, y en la que cada R^2 representa independientemente un hidrógeno, un radical alquilo, o un radical arilo; y conteniendo los radicales básicos aromáticos o no aromáticos al menos un radical elegido de los radicales imidazol, vinilimidazol, pirazol, oxazol, carbazol, indol, isoindol, dihidrooxazol, isooxazol, tiazol, benzotiazol, isotiazol, benzoimidazol, indazol, 4,5-dihidropirazol, 1,2,3-oxadiazol, furazano, 1,2,3-tiadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,3-benzotriazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, pirrol, anilina, pirrolidina y pirazol.

9. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase mineral está constituida por al menos un óxido elegido de los óxidos de metales, los óxidos de metaloides y los óxidos mixtos de los mismos.

10. Material según la reivindicación 9, en el que dicho óxido se elige de los óxidos de silicio, titanio, zirconio, hafnio, aluminio, tántalo, estaño, tierras raras tales como europio, cerio, lantano y gadolinio, y los óxidos mixtos de los mismos.

11. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la red mesoporosa presenta una estructura organizada con un motivo de repetición.

12. Material según la reivindicación 11, en el que la red mesoporosa presenta una estructura cúbica, hexagonal, lamelar, vermicular, vesicular o bicontinua.

13. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tamaño de los poros es de 1 a 100 nm, preferiblemente de 1 a 50 nm.

14. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero orgánico es un polímero termoestable.

15. Material según la reivindicación 14, en el que el polímero orgánico se elige de las polietercetonas (PEK, PEEK, PEEKK); las polisulfonas (PSU); las polieteresulfonas; las polifeniletersulfonas (PPSU); los copolímeros de estireno/etileno (SES), estireno/butadieno (SBS), estireno/isopreno (SIS); los polifenilenos, tales como los poli(sulfuros de fenileno) y los poli(óxidos de fenileno); los poliimidazoles, tales como los polibencimidazoles (PBI); las poliimidas (PI); las poliamidaimidas (PAI); las polianilinas; los polipirroles; las polisulfonamidas; los polipirazoles, tales como los polibenzopirazoles; los polioxazoles, tales como los polibenzoxazoles; los poliéteres, tales como los poli(óxido de tetrametileno) y los poli(óxidos de hexametileno); los poli(ácidos (met)acrílicos); las poliacrilamidas; los polivinilos, tales como los poli(ésteres de vinilo), por ejemplo los poli(acetatos de vinilo), los poli(formiatos de vinilo), los poli(propionatos de vinilo), los poli(lauratos de vinilo), los poli(palmitatos de vinilo), los poli(estearatos de vinilo), los poli(trimetilacetatos de vinilo), los poli(cloroacetatos de vinilo), los poli(tricloroacetatos de vinilo), los poli(trifluoroacetatos de vinilo), los poli(benzoatos de vinilo), los poli(pivalatos de vinilo), los poli(alcoholes vinílicos);

ES 2 349 383 T3

5 las resinas acetales, tales como los polivinilbutirales; las polivinilpiridinas; las polivinilpirrolidonas; las poliolefinas, tales como los polietilenos, los polipropilenos, los poliisobutilenos; los poli(óxido de estireno); las resinas fluoradas y los poliperfluorocarbonos, tales como los politetrafluoroetilenos (PTFE); los poli(fluoruros de vinilideno) (PVDF); los policlorotrifluoroetilenos (PCTFE); los polihexafluoropropenos (HFP); los perfluoroalcóxidos (PFA); los polifosface-
nos; los elastómeros siliconados; los copolímeros secuenciados que comprenden al menos una secuencia constituida por un polímero elegido de los polímeros anteriores.

10 16. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente tensioactivo se elige de: los surfactantes, tales como las sales de alquiltrimetilamonio, de alquifosfatos y de alquilsulfonatos; los ácidos tales como el ácido dibenzoiltartárico, el ácido maleico, los ácidos grasos de cadena larga; las bases tales como la urea y las aminas de cadena larga; los fosfolípidos; los copolímeros doblemente hidrófilos cuyo anfifilia se genera *in situ* mediante interacción con un sustrato; los copolímeros de múltiples bloques anfífilos que comprenden al menos un bloque hidrófobo asociado a al menos un bloque hidrófilo.

15 17. Membrana que comprende el material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, depositado eventualmente sobre un soporte.

18. Electrodo que comprende el material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

20 19. Pila de combustible que comprende al menos una membrana según la reivindicación 17 y/o al menos un electrodo según la reivindicación 18.

25 20. Procedimiento de preparación del material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que se realizan las siguientes etapas:

a) - se sintetiza un compuesto precursor A constituido por un oligómero o un polímero orgánico que porta funciones precursoras de la fase mineral mesoporosa, y se prepara una disolución híbrida orgánica-inorgánica en un disolvente de dicho compuesto precursor A;

30 b) - se hidroliza la disolución híbrida orgánica-inorgánica obtenida en la etapa a) y se deja madurar;

c) - se diluye la disolución híbrida orgánica-inorgánica del compuesto precursor A hidrolizada y madurada obtenida en la etapa b) con una disolución en un disolvente de un precursor mineral B destinado a constituir la fase mineral mesoporosa, por medio de lo cual se obtiene una nueva disolución híbrida orgánica-inorgánica;

35 d) - se hidroliza la disolución híbrida orgánica-inorgánica obtenida en la etapa c) y se deja madurar;

e) - se prepara una disolución en un disolvente de un agente tensioactivo D que texturiza la fase mineral mesoporo-rosa;

40 f) - se mezcla la disolución obtenida en la etapa c) con la disolución obtenida en la etapa e) para obtener una disolución S;

45 g) - eventualmente, se hidroliza la disolución S obtenida en la etapa f) y se deja madurar;

h) - se deposita o se impregna la disolución híbrida S hidrolizada y madurada sobre un soporte;

i) - se realiza una evaporación de los disolventes en condiciones controladas de presión, de temperatura y de humedad;

50 j) - se efectúa un tratamiento térmico para realizar una consolidación del material;

k) - se elimina eventualmente, total o parcialmente, el tensioactivo D;

55 l) - se separa o se elimina eventualmente el soporte.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que se añade además un agente quelante E a la disolución S obtenida en la etapa f).

60 22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 y 21, en el que durante la etapa c) se añade además a la disolución a base del precursor organomineral A, un compuesto C, portador por una parte de funciones conductoras y/o hidrófilas y/o de funciones precursoras de funciones conductoras y/o hidrófilas, y por otra parte de funciones susceptibles de unirse a la superficie de los poros de la red mesoporosa.

65 23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, en el que el procedimiento comprende además una etapa final de tratamiento para liberar o generar funciones conductoras y/o hidrófilas en la superficie de los poros del material.

ES 2 349 383 T3

24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, en el que se deja madurar la disolución híbrida orgánica-inorgánica obtenida en la etapa a) a una temperatura de 0 a 300°C, preferiblemente de 20°C a 200°C; a una presión de 100 Pa a $5 \cdot 10^6$ Pa, preferiblemente de 1.000 Pa a $2 \cdot 10^5$ Pa; durante un periodo de algunos minutos a algunos días, preferiblemente de una hora a una semana.

25. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, en el que se deja madurar la disolución híbrida orgánica-inorgánica obtenida en la etapa c) a una temperatura de 0 a 300°C, preferiblemente de 20°C a 200°C; a una presión de 100 Pa a $5 \cdot 10^6$ Pa, preferiblemente de 1.000 Pa a $2 \cdot 10^5$ Pa; durante un periodo de algunos minutos a algunos días, preferiblemente de una hora a una semana.

26. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, en el que se deja madurar la disolución S obtenida en la etapa f) a una temperatura de 0 a 300°C, preferiblemente de 20°C a 200°C; a una presión de 100 Pa a $5 \cdot 10^6$ Pa, preferiblemente de 1.000 Pa a $2 \cdot 10^5$ Pa; durante un periodo de algunos minutos a algunos días, preferiblemente de una hora a una semana.

27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, en el que se evaporan los disolventes a una temperatura de 0 a 300°C, preferiblemente de 10°C a 160°C; a una humedad relativa (HR) del 0 al 100%, preferiblemente del 20 al 95%.

28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, en el que en la etapa h) la deposición o la impregnación de la disolución híbrida orgánica-inorgánica sobre un soporte se realiza mediante un procedimiento elegido del procedimiento de deposición mediante recubrimiento centrífugo denominado “spin-coating”, el procedimiento de deposición mediante recubrimiento por inmersión denominado “dip-coating”, el procedimiento de deposición mediante recubrimiento laminar denominado “meniscus-coating”, el procedimiento de deposición mediante pulverización denominado “spray-coating”, el procedimiento de deposición mediante colada y el procedimiento de deposición mediante evaporación.

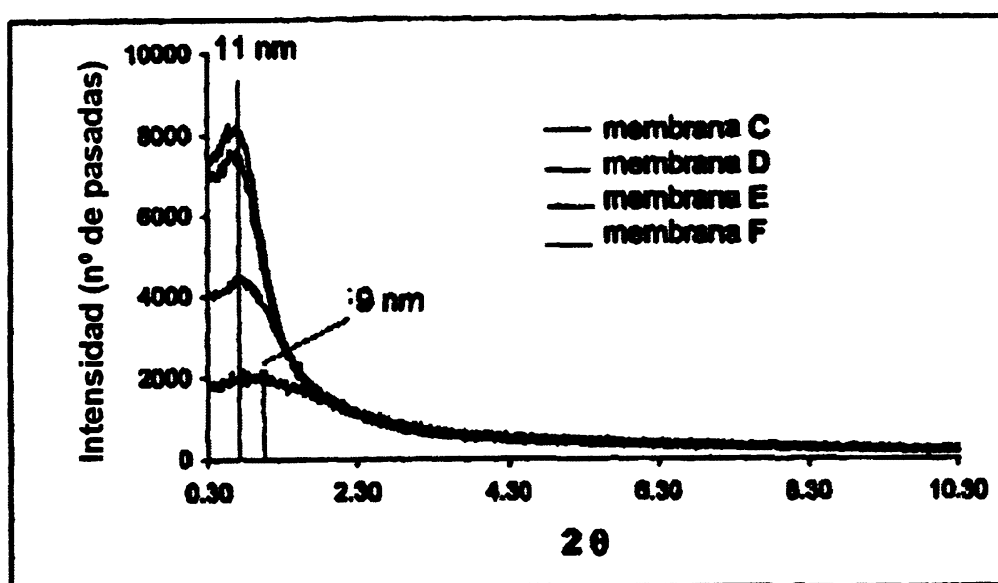


FIG. 1