



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 494**

51 Int. Cl.:
C08L 101/12 (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05800399 .7**
96 Fecha de presentación : **07.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1810997**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.07.2007**

54 Título: **Composición polimérica conductora de protones y procedimiento para su preparación, tinta catalítica que contiene tal composición polimérica conductora de protones y celda de combustible que incluye dicho catalizador.**

30 Prioridad: **10.11.2004 JP 2004-326323**
24.02.2005 JP 2005-48844
29.07.2005 JP 2005-221063

73 Titular/es: **TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA**
2-8, Dojimahama 2-chome
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8230, JP

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.06.2011

72 Inventor/es: **Yamashita, Masahiro;**
Kitamura, Kota y
Sakaguchi, Yoshimitsu

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.06.2011

74 Agente: **Aznárez Urbieto, Pablo**

ES 2 361 494 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

Composición polimérica conductora de protones y procedimiento para su preparación, tinta catalítica que contiene tal composición polimérica conductora de protones y celda de combustible que incluye dicho catalizador.

Campo de la Técnica

- 5 La presente invención se refiere a una composición polimérica conductora de protones que contiene un polímero conductor de protones basado en un hidrocarburo con anillo aromático y un disolvente y, en particular, se refiere a una composición polimérica conductora de protones adecuada para formar capas catalizadoras de un electrodo en una celda de combustible.

Antecedentes de la Técnica

- 10 Se pueden mencionar una celda de combustible de electrolitos poliméricos o una celda hidroelectrolítica como ejemplos de aparatos electroquímicos que emplean un polielectrolito sólido como conductor iónico en lugar de un electrolito líquido. La celda de combustible de electrolito polimérico incluye una celda de combustible alimentada por hidrógeno gas y una celda de combustible alimentada por una solución mixta de un combustible basado en un hidrocarburo, representado por metanol, y agua. Estructuralmente, un conjunto de membranas electrodo-electrolito
15 preparado mediante la sujeción de una membrana electrolítica (también denominada membrana de electrolito polimérico, membrana de intercambio iónico, membrana de intercambio protónico o película polimérica conductora de protones), con conductividad protónica, a un par de electrodos provoca una reacción de oxidación en el primer electrodo y una reacción de reducción en el segundo electrodo, para funcionar como celda o celda hidroelectrolítica.

- 20 La membrana de electrolito polimérico empleada para ello debe ser lo suficientemente estable química, térmica, electroquímica y mecánicamente, además de conductora de protones, como membrana de intercambio catiónico. Por ello, durante mucho tiempo se ha venido empleando principalmente una membrana de ácido sulfónico de perfluorocarbono (polímero fluórico conductor de protones), representado por "Nafion (marca registrada)" de DuPont, USA. Sin embargo, cuando se maneja una membrana de Nafion® bajo una condición de temperatura que sobrepasa 100°C, el contenido en agua en la membrana disminuye bruscamente y ésta se ablanda notablemente.
25 Por tanto, la temperatura de operación está desventajosamente limitada. Cuando se utiliza una membrana polimérica fluórica conductora de protones para una celda de combustible alimentada por un combustible líquido basado en un hidrocarburo, tal como metanol, el metanol impregna la membrana hasta reducir notablemente el rendimiento, lo que conlleva un importante problema. Además, se señala que la película tiene un precio tan alto que obstaculiza su puesta en práctica.

- 30 Con el fin de superar estos problemas, se realizaron varios estudios sobre una membrana de electrolito polimérico compuesta de un polímero conductor de protones no-fluórico preparado mediante la introducción de un grupo funcional conductor de protones, tal como un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfónico, en un polímero basado en un hidrocarburo aromático como sustituto del polímero conductor de protones fluórico. Como esqueleto polimérico, se puede capturar un compuesto aromático, tal como poliarileno aromático, una cetona de poliarilén éter aromática o una sulfona de poliarilén éter aromática como estructura potencial teniendo en cuenta la resistencia
35 térmica y la estabilidad química, y se ha reportado el uso de una estructura obtenida mediante sulfonación de una poliaril éter sulfona, véase Journal of Membrane Science (Holanda), 1993, Vol. 83, pp. 211-220 (Documento de No-Patente 1) y la Especificación de Publicación US 2002/0091225 (Documento de Patente 1), por ejemplo, y una estructura obtenida mediante sulfonación de un poliéter éter cetona (véase por ejemplo la Patente Japonesa Abierta 6-93114 (Documento de Patente 2).

- 40 Una membrana de electrolito polimérico compuesta del polímero conductor de protones no fluórico mencionado anteriormente se considera potencial debido a ventajas tales como que la película se deforma menos a alta temperatura, a diferencia de una membrana polimérica conductora de protones fluórica, y se impregna en menor medida con metanol en su aplicación en una celda de combustible alimentada por un combustible líquido tal como
45 metanol, así como con un coste esperadamente inferior al del polímero conductor de protones fluórico. En el futuro, se espera un desarrollo que permita el mejor de los usos de las características de cada polímero.

- En general, los electrodos utilizados en el conjunto de membranas electrodo-electrolito mencionado anteriormente, preparada mediante el apilamiento de los electrodos sobre la membrana de electrolito, se preparan mediante la aplicación de una tinta catalítica obtenida por la mezcla de una composición preparada mediante la
50 disolución o dispersión de un polímero conductor de protones fluórico en un disolvente o similar y un catalizador adecuado para la reacción de la celda de combustible, entre sí, por capas o películas de difusión de gases y eliminación del disolvente. A continuación, se transfieren los electrodos a la membrana de electrolito, formando así el conjunto de membranas electrodo-electrolito (véase la Patente Japonesa N° 3516055 (Documento de Patente 3), por ejemplo). También se estudia un método que aplica directamente una tinta catalítica sobre una membrana de
55 electrolito o que aplica indirectamente esta primera sobre esta última mediante pulverización o similar.

Se estudian diversos métodos para la preparación de un conjunto de membranas electrodo-electrolito con una membrana de electrolito compuesta por un polímero conductor de protones no fluórico. El polímero conductor de

protones no fluórico tiene propiedades distintas a aquellas del polímero conductor de protones fluórico y, por tanto, es necesario mejorar la capacidad de adherencia entre los electrodos y la membrana de electrolito. Por ejemplo, todas de entre la Patente Japonesa Abierta 2003-317749 (Documento de Patente 4), la Patente Japonesa Abierta 2003-317750 (Documento de Patente 5), la Patente Japonesa Abierta 2004-55522 (Documento de Patente 6) y la Patente Japonesa Abierta 2003-249244 (Documento de Patente 7) presentan un método para formar un conjunto de membranas electrodo-electrolito mediante la aplicación y secado de una solución polimérica conductora de protones no fluórica en y sobre los electrodos (incluidas las capas catalizadoras que contienen un catalizador metálico y un polímero conductor de protones fluórico) para una celda de combustible, mientras se estudia también una solución polimérica y una dispersión adecuada para dicho método (véase la Patente Japonesa Abierta 2003-317749 (Documento de Patente 8)).

Cualquiera sea el método empleado, es importante derivar las características de los electrodos o de la membrana de electrolito de forma excelente para el conjunto de membranas electrodo-electrolito, a la vez que la transferencia de material entre los protones y el gas de reacción en los electrodos es convenientemente suave para que el rendimiento catalítico sea alto con relación a los electrodos, debiéndose procurar una capacidad de adherencia a la membrana de electrolito también excelente.

Desde el punto de vista mencionado anteriormente, se emplea un método para intercalar una composición de un polímero conductor de protones fluórico con una estructura similar entre los electrodos con referencia a una membrana polimérica conductora de protones fluórica convencional, preparándose también una composición o una tinta catalítica que contiene el polímero conductor de protones fluórico adecuado para ello (véase la Patente Japonesa Abierta 2005-108827 (Documento de Patente 9), la Patente Japonesa Abierta 2000-188110 (Documento de Patente 10) y la Patente Japonesa Abierta 2004-273434 (Documento de Patente 11), por ejemplo). En este caso, la capacidad de adherencia entre los electrodos y la membrana de electrolito puede mantenerse asimismo excelente debido a las similares propiedades físicas de los polímeros.

Si bien se estudia también una membrana de electrolito compuesta por un polímero conductor de protones basado en un hidrocarburo aromático desde el punto de vista de que una membrana de electrolito polimérica basada en un hidrocarburo aromático pueda funcionar de forma estable durante un largo período de tiempo cuando se une a electrodos que mantienen en el medio un polímero conductor de protones basado en el hidrocarburo aromático, la composición intercalada entre los electrodos no está suficientemente estudiada. Por ejemplo, mientras la Patente Japonesa Abierta 2003-317749 (Documento de Patente 12) describe una composición preparada mediante la disolución de un polímero conductor de protones no fluórico, esta composición mejora en su durabilidad cuando se forma una membrana de electrolito mediante la aplicación/formación en/sobre los electrodos (se emplean para los electrodos, electrodos comerciales que contienen Nafion®), y una composición de acuerdo con la Patente Japonesa Abierta 2003-249244 (Documento de Patente 13) es aquella que es adecuada para formar una membrana de electrolito mediante moldeo y no diseñada para intercalarse entre los electrodos.

Cualquiera sea el método empleado para preparar un conjunto de membranas electrodo-electrolito, generalmente se emplea un polímero conductor de protones fluórico como polímero conductor de protones intercalado entre los electrodos, también cuando se utiliza una membrana de electrolito compuesta de un polímero conductor de protones no fluórico. Se reporta que dicho conjunto, preparado mediante la unión de distintos tipos de polímeros entre sí, conlleva problemas de adherencia entre los polímeros cuando se considera desde perspectivas a medio y largo plazo (véase 205th Electrochemical Society Meeting Abs N° 334 (Documento de No Patente 2)). Además, ha habido lugar también para mejorar con relación a la homogeneidad de las capas catalizadoras.

Documento de Patente 1: Especificación de Publicación US 2002/0091225

Documento de Patente 2: Patente Japonesa Abierta 6-93114

Documento de Patente 3: Patente Japonesa 3516055

Documento de Patente 4: Patente Japonesa Abierta 2003-317749

Documento de Patente 5: Patente Japonesa Abierta 2003-317750

Documento de Patente 6: Patente Japonesa Abierta 2004-55522

Documento de Patente 7: Patente Japonesa Abierta 2003-249244

Documento de Patente 8: Patente Japonesa Abierta 2003-317749

Documento de Patente 9: Patente Japonesa Abierta 2005-108827

Documento de Patente 10: Patente Japonesa Abierta 2000-188110

Documento de Patente 11: Patente Japonesa Abierta 2004-273434

Documento de Patente 12: Patente Japonesa Abierta 2003-317749

Documento de Patente 13: Patente Japonesa Abierta 2003-249244

Documento de No Patente 1: Journal of Membrane Science (Holanda), 1993, Vol. 83, pp. 211-220

Documento de No Patente 2: 205th Electrochemical Society Meeting Abs N° 334

5 Descripción de la Invención

Problemas a resolver por la invención

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar una celda de combustible capaz de mantener excelente adherencia y rendimiento catalítico durante un largo período de tiempo, mejorando la homogeneidad de las capas catalizadoras en los electrodos de la celda de combustible así como la adherencia entre los electrodos y proporcionar una membrana de electrolito polimérico en particular.

Medios para resolver los problemas

Los inventores han creado una composición polimérica conductora de protones según la reivindicación 1.

La presente invención proporciona asimismo un método para preparar una composición polimérica conductora de protones según la reivindicación 1, que incluye al menos la etapa de adición de un primer disolvente al polímero conductor de protones y, a continuación, otra adición de un segundo disolvente que tiene un parámetro de solubilidad más pequeño que el primer disolvente.

En el método para preparar una composición polimérica conductora de protones, el primer disolvente es agua y el segundo disolvente es un disolvente orgánico.

La presente invención también proporciona una tinta catalítica que tiene la composición polimérica conductora de protones mencionada anteriormente y un catalizador.

La presente invención proporciona asimismo una celda de combustible en la que se incorpora un conjunto de membranas electrodo-electrolito formado mediante el apilamiento de los electrodos preparados a partir de la tinta catalítica mencionada anteriormente y una membrana de electrolito polimérico compuesta por el polímero conductor de protones según la reivindicación 1.

Efectos de la Invención

La composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención se puede preparar como tinta catalítica capaz de formar capas catalizadoras excelentes en su homogeneidad cuando se mezclan con un catalizador para una celda de combustible o similar. Los electrodos preparados a partir de esta tinta catalítica permiten un rendimiento catalítico excelente y mantienen una excelente adherencia entre los mismos y una membrana de electrolito compuesta de un polímero conductor de protones basado en un hidrocarburo aromático durante largos períodos de tiempo, por lo que, de acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una celda de combustible excelente en su durabilidad.

Breve Descripción de las Figuras

Figura 1: diagrama que muestra la relación entre los niveles de viscosidad de las composiciones poliméricas conductoras de protones de acuerdo con los Ejemplos y el ejemplo comparativo, así como de las frecuencias (esfuerzos cortantes).

Formas de Realización de la Invención

En primer lugar, se describe el polímero conductor de protones basado en hidrocarburos aromáticos de la presente invención. El polímero conductor de protones basado en un hidrocarburo aromático en la presente invención es un polímero conductor de protones no fluorado en una estructura que presenta un elemento o anillo aromático y al menos un grupo de enlace seleccionado de entre un enlace éter, un enlace sulfona, imida, éster, amida, uretano, sulfido, un enlace carbonato y un enlace cetona en una cadena polimérica principal, y un polímero preparado mediante la introducción de al menos un grupo iónico en un polímero que contiene al menos un componente tal como polisulfona, poli(étersulfona), óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, sulfona de sulfuro de polifenileno, poliparafenileno, poliarileno, poliarilén éter, polifenilquinoxalina, poliaril cetona, poliéter cetona, poliéter éter cetona, polibenzoxazol, polibenzotiazol o poliimida. Se puede mencionar como grupo iónico al menos uno de entre un grupo ácido sulfónico, ácido fosfónico, un grupo carboxílico, un grupo ácido fosfórico y derivados de los mismos. El polímero presenta conductividad protónica debido al grupo funcional, tal como grupo ácido sulfónico, ácido fosfónico, carboxílico o ácido fosfórico, contenido en su interior. Entre ellos, un grupo funcional particularmente eficaz es el grupo ácido sulfónico. Polisulfona, poliétersulfona, poliéter cetona, etc., mencionadas aquí son términos genéricos para polímeros que tienen un enlace sulfona, un enlace éter y un enlace cetona en sus cadenas

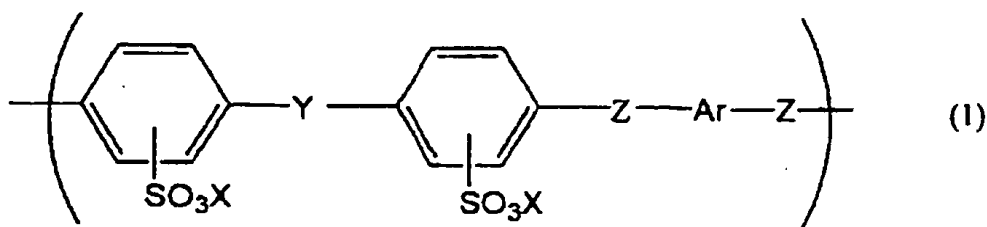
moleculares e incluyen poliéter-cetona-cetona, poliéter-éter-cetona, poliéter-éter-cetona-cetona, poliéter-cetona-éter-cetona-cetona, poliéter-cetona-sulfona, etc., sin limitarse a estructuras poliméricas específicas. El polímero puede tener una estructura ramificada, con cadenas laterales o similares.

Entre los polímeros mencionados anteriormente que contienen grupos funcionales, se puede obtener en particular un polímero con un grupo ácido sulfónico en un anillo aromático mediante la reacción de un agente de sulfonación adecuado con un polímero que tiene el esqueleto ejemplar mencionado anteriormente. Se describe dicho agente de sulfonación como ejemplo de introducción de un grupo ácido sulfónico, por ejemplo, en un polímero basado en hidrocarburo aromático. Son eficaces agentes que utilizan ácido sulfúrico concentrado o ácido sulfúrico fumante (Solid State Ionics, 106, p. 219 (1998), por ejemplo), aquellos que utilizan ácido clorosulfúrico (J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, p. 295 (1984), por ejemplo) o aquellos que utilizan complejos de anhídrido sulfúrico (J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, p. 721 (1984) o J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, p. 1231 (1985), por ejemplo). El polímero conductor de protones de acuerdo con la presente invención, particularmente un polímero que muestra conductividad protónica con un grupo ácido sulfónico, se puede obtener mediante el empleo de dicho reactivo y la selección de las condiciones de reacción sensibles a cada polímero. Se puede emplear también el agente de sulfonación descrito en la Patente Japonesa 2884189 o similares.

Alternativamente, el polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático mencionado anteriormente se puede sintetizar mediante al menos un monómero, empleado para la polimerización, que contiene un grupo ácido. El grupo ácido se puede enlazar a la cadena principal o a una cadena lateral. Por ejemplo, se puede convertir una poliimida sintetizada a partir de una diamina aromática y un dianhídrido tetracarboxílico aromático en una poliimida que contiene el grupo ácido a través de una diamina que contiene un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfónico en al menos un tipo de diamina aromática. El polibenzoxazol sintetizado a partir de un diol de diamina aromática y ácido dicarboxílico aromático o el polibenzotiazol sintetizado a partir de un ditiol de diamina aromática y el ácido dicarboxílico aromático se pueden convertir en un polibenzoxazol o un polibenzotiazol que contiene el grupo ácido mediante la utilización de un ácido dicarboxílico que contiene el grupo ácido sulfónico o un ácido dicarboxílico que contiene el grupo ácido fosfónico para al menos un tipo de ácido dicarboxílico aromático. La polisulfona, la poliétersulfona o la poliétercetona sintetizada a partir de un dihaluro aromático y un diol aromático se puede sintetizar mediante un dihaluro aromático que contiene el grupo ácido sulfónico o un diol aromático que contiene el grupo ácido sulfónico para al menos un monómero. Se puede decir que, en este momento, preferentemente no se emplea un diol que contiene el grupo ácido sulfónico, sino un dihaluro que contiene el grupo ácido sulfónico para que el grado de polimerización se pueda mejorar fácilmente y aumente la estabilidad térmica del polímero que presenta el grupo ácido obtenido. La posición del grupo ácido sulfónico se puede controlar también mediante la introducción del grupo ácido sulfónico en la cadena principal o en la cadena lateral, dependiendo de la posición de sustitución del dihaluro en un monómero de dihaluro que contiene el grupo ácido sulfónico.

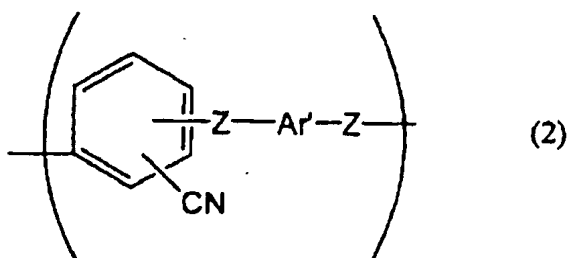
El polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático de la presente invención es, en particular, un compuesto basado en un poliarilén éter, tal como una polisulfona que contiene el grupo ácido sulfónico, una poliéter sulfona, un óxido de polifenileno, un sulfuro de polifenileno, un sulfuro de polifenileno sulfona o un polímero basado en poliéter cetona o un compuesto basado en poliarileno que contiene un grupo ácido sulfónico.

Entre estos compuestos basados en poliarilén éter, es particularmente preferente un compuesto que contiene el componente mostrado en la siguiente fórmula general (1):



donde Ar se selecciona de un grupo aromático bivalente, Y se selecciona de entre un grupo sulfona o un grupo cetona, X se selecciona de entre H y/o un grupo de cationes monovalentes y Z se selecciona de entre un sistema de enlace arbitrario que se une a un anillo aromático, preferentemente Z es un enlace directo, un enlace éter y/o un enlace tioéter (O o S), siendo el enlace éter preferente para Z.

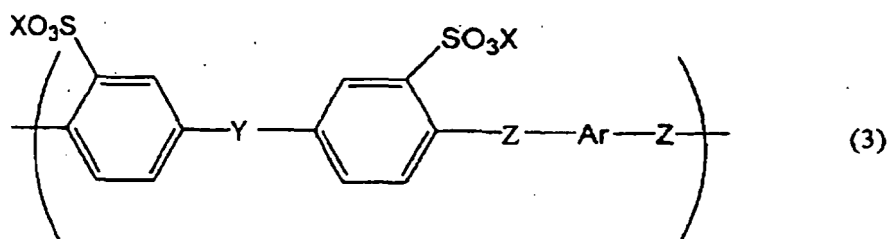
Es especialmente preferente un compuesto que contiene el componente mostrado en la siguiente fórmula general (2):



donde se Ar' se selecciona de un grupo aromático bivalente y Z se selecciona de entre un sistema de enlace arbitrario que se une a un anillo aromático, preferentemente Z es un enlace directo, un enlace éter y/o un enlace tioéter (O o S), siendo especialmente preferente Z un enlace éter.

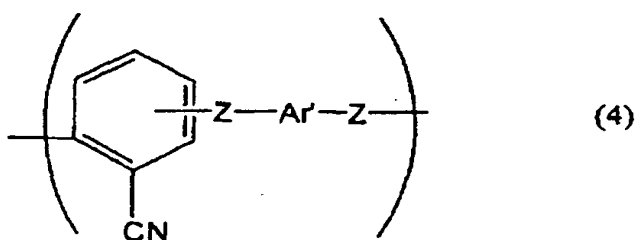
- 5 De entre estos compuestos basados en poliarilén éter es particularmente preferente un compuesto que contiene los componentes mostrados en las fórmulas generales (1) y (2) anteriores.

Con particular preferencia, el componente mostrado en la fórmula general anterior (1) tiene la siguiente fórmula general (3):



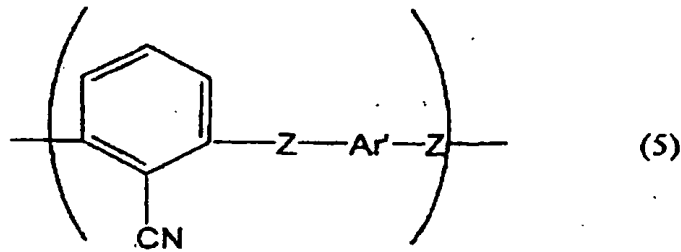
- 10 donde Ar se selecciona de un grupo aromático bivalente, Y se selecciona de entre un grupo sulfona o un grupo cetona, X se selecciona de entre H y/o un grupo de cationes monovalentes y Z se selecciona de entre un sistema de enlace arbitrario que se une a un anillo aromático, preferentemente Z es un enlace directo, un enlace éter y/o un enlace tioéter (O o S), siendo especialmente preferente un enlace éter.

- 15 Con particular preferencia, el componente mostrado en la fórmula general anterior (2) tiene la siguiente fórmula general (4):



donde Ar' se selecciona de un grupo aromático bivalente y Z se selecciona de entre un sistema de enlace arbitrario que se une a un anillo aromático, preferentemente un enlace directo, un enlace éter y/o un enlace tioéter (O o S), siendo especialmente preferente un enlace éter.

- 20 Además, con particular preferencia, el componente mostrado en la fórmula general anterior (2) tiene la siguiente fórmula general (5):

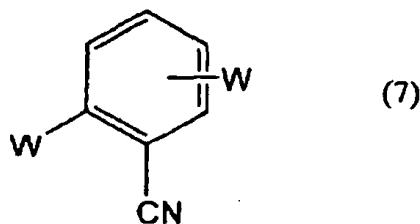
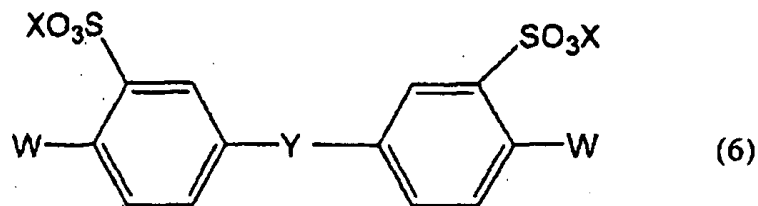


donde Ar' se selecciona de un grupo aromático bivalente y Z se selecciona de entre un sistema de enlace arbitrario que se une a un anillo aromático, siendo preferente para Z un enlace directo, un enlace éter y/o un enlace tioéter (O o S), en especial Z es un enlace éter.

5 El compuesto basado en un poliarilén éter que contiene el grupo ácido sulfónico mencionado anteriormente puede contener una unidad estructural distinta de aquellas expresadas en las fórmulas generales (1) a (5) anteriores. Así, el contenido de la unidad estructural distinta de aquellas expresadas en las fórmulas generales (1) a (5) anteriores es preferentemente no superior al 50% en masa del poliarilén éter que contiene ácido sulfónico de la invención. La composición puede hacer el mejor uso del compuesto basado en poliarilén éter que contiene el grupo ácido sulfónico estableciendo el contenido en un 50% en masa como máximo.

10 El contenido en grupo ácido sulfónico del polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático se sitúa preferentemente en el rango de 0,3 a 2,8 meq/g. El polímero muestra una conductividad protónica insuficiente si el contenido es inferior a 0,3 meq/g, mientras que el polímero tiende a ser poco adecuado para su utilización, debido a una expansión excesiva, si el contenido es superior a 2,8 meq/g. Estas tendencias son particularmente notables en una celda de combustible que utiliza un combustible orgánico tal como metanol. Preferentemente el contenido oscila entre 0,6 y 2,4 meq/g. Si la composición polimérica conductora de protones de la invención tiene viscosidad estructural, el contenido en grupo ácido sulfónico del polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático se establece preferentemente en el rango de 0,3 a 3,5 meq/g, y especialmente en el rango de 1,0 a 3,0 meq/g. El contenido en grupo ácido sulfónico se puede calcular de la composición del polímero.

20 El compuesto basado en poliarilén éter que contiene el grupo ácido sulfónico se puede polimerizar mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática que implica los compuestos expresados en las siguientes fórmulas generales (6) y (7) como monómeros, por ejemplo 3,3'-disulfo-4,4'-diclorodifenilsulfona, 3,3'-disulfo-4,4'-difluorodifenilsulfona, 3,3'-disulfo-4,4'-diclorodifenil cetona, 3,3'-disulfo-4,4'-difluorodifenilsulfona y sustancias preparadas a partir de estos grupos ácido sulfónico que forman sales con cationes monovalentes o prevalentes, se pueden relacionar como ejemplos específicos del compuesto mostrado en la fórmula general (6). Los cationes monovalentes se pueden preparar a partir de sodio, potasio, incluso otras especies metálicas y amina, sin limitarse a los mismos. Se pueden mencionar como ejemplos de compuestos de fórmula general (7) 2,6-diclorobenzonitrilo, 2,6-difluorobenzonitrilo, 2,4-diclorobenzonitrilo, 2,4-difluorobenzonitrilo, etc.



30 donde Y representa un grupo sulfona o un grupo cetona, X representa un catión monovalente y W representa cloro o flúor.

En la presente invención, los 2,6-diclorobenzonitrilo y 2,4-diclorobenzonitrilo mencionados anteriormente son isoméricos entre sí y cualquiera puede alcanzar una excelente conductividad protónica, resistencia térmica, manejabilidad y estabilidad dimensional. Se considera que se debe a que ambos monómeros son excelentes en cuanto a su reactividad y constituyen pequeñas unidades repetitivas, convirtiendo así las estructuras de las moléculas en su conjunto en más duras y más estables. Los monómeros posiblemente estabilizan además las estructuras debido a la polaridad.

En la reacción de sustitución nucleofílica aromática mencionada anteriormente, se pueden emplear también como monómeros diversos compuestos difluor aromáticos activados, así como compuestos dicloro aromáticos, junto con los compuestos mostrados en las fórmulas generales (6) y (7) anteriores. Aunque se pueden relacionar como ejemplos de estos compuestos 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona, 4,4'-difluorobenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, decafluorobifenilo, etc., los compuestos no se limitan éstos, sino que se pueden emplear también otros compuestos dihalógeno aromáticos, compuestos dinitro aromáticos y compuestos diciano aromáticos activos para la reacción de sustitución nucleofílica aromática.

Ar en los componentes mostrados en las fórmulas generales (1) y (3) anteriores y Ar' en los componentes mostrados en las fórmulas generales (2), (4) y (5) anteriores son generalmente estructuras introducidas a partir del monómero del componente diol aromático utilizado junto con los compuestos mostrados en las fórmulas generales (6) y (7) anteriores en la polimerización por sustitución nucleofílica aromática. Aunque se pueden mencionar como ejemplos de dichos monómeros de diol aromático 4,4'-bifenol, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)-metano, bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, bis(4-hidroxifenil)difenilmetano, 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno, 9,9-bis(3-metil-4-hidroxifenil)fluoreno, 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano, hidroquinona, resorcina, bis(4-hidroxifenil)cetona, 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 1,7-dihidroxinaftaleno, 2,6-dihidroxinaftaleno, 2,7-dihidroxinaftaleno, 4,4'-tiobisbenzenotiol, 1,4-benzenoditiol, 1,3-benzenoditiol, 4,4'-bifenilditiol, etc., se pueden emplear adicionalmente otros dioles aromáticos útiles para la polimerización del compuesto basado en poliarilén éter de acuerdo con la reacción de sustitución nucleofílica aromática. Aunque se puede utilizar solo uno de estos dioles aromáticos, es posible también utilizar una pluralidad de dioles aromáticos combinados.

Cuando un compuesto basado en poliarilén éter que contiene el grupo ácido sulfónico es polimerizado por reacción de sustitución nucleofílica aromática, se puede obtener un polímero mediante la reacción de un compuesto difluor aromático activado que contiene los compuestos mostrados en las fórmulas generales (6) y (7) anteriores y/o un compuesto dicloro aromático y diol aromático en presencia de un compuesto básico.

Aunque se puede llevar a cabo la polimerización en un rango de temperaturas de 0 a 350°C, es preferible una temperatura de 50 a 250°C. La reacción tiende a avanzar de forma insuficiente cuando la temperatura es inferior a 0°C, mientras que el polímero tiende a empezar a descomponerse si la temperatura es superior a 350°C. La reacción, que se puede provocar sin ningún disolvente, se provoca preferentemente en un disolvente.

Aunque se pueden relacionar como ejemplos de disolventes a utilizar N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, difenilsulfona, sulfolano, etc., el disolvente no se limita éstos, sino que puede ser simplemente aquel que se puede utilizar como disolvente estable en una reacción de sustitución nucleofílica aromática. El disolvente orgánico se puede utilizar solo o como mezcla de al menos dos disolventes.

Aunque se pueden mencionar como ejemplos de compuestos básicos hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, etc., se puede emplear un compuesto básico capaz de colocar el diol aromático en una estructura de fenóxido activo sin limitarse a estos ejemplos.

En la reacción de sustitución nucleofílica aromática, se puede formar como subproducto agua. En este caso, se puede eliminar el agua del sistema como azeótropo al hacer coexistir tolueno, o similar, en el sistema de reacción sin tener en cuenta el disolvente de polimerización. Con respecto a los métodos para eliminar el agua del sistema, se puede utilizar también un absorbente de agua tal como un tamiz molecular.

Cuando la reacción de sustitución nucleofílica aromática se provoca en un disolvente, el peso molecular del polímero obtenido se puede ajustar controlando la temperatura de reacción, la concentración de polímero, el tiempo de reacción, etc. En particular, la temperatura de reacción se sitúa preferentemente en el rango de 50°C a 250°C tal como se ha descrito anteriormente, para alcanzar una productividad excelente, ya que la tasa de incremento del peso molecular tiende a acelerarse a medida que la temperatura aumenta. En cuanto a la concentración de polímero, el monómero se carga preferentemente de tal manera que la concentración de monómero se sitúe en el rango del 2 al 50% en masa, en especial en el rango del 5 al 50% en masa. Si la concentración es inferior al 2% en masa, el peso molecular difícilmente tiende a aumentar. Por otra parte, si la concentración es superior al 50% en masa, la viscosidad del sistema de reacción tiende a aumentar de forma tan excesiva que resulta difícil tratar posteriormente el reactivo. El tiempo de reacción es de 0,2 horas a 500 horas, preferentemente de 1 a 80 horas. Tiende a resultar difícil alcanzar una reacción homogénea si el tiempo de reacción es inferior a 0,2 horas, ya que la

temperatura del sistema no es constante, mientras es preferible que el tiempo de reacción no supere las 500 horas considerando la productividad. El peso molecular tiende a aumentar a medida que se alarga el tiempo de reacción.

Como método para controlar el peso molecular también es posible suprimir el avance excesivo de la polimerización sellando un extremo del polímero. Aunque se puede mencionar un método de adición de un monómero que tiene un sitio reactivo, por ejemplo, el método no está particularmente limitado.

El polímero conductor de protones de la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención contiene un componente con un peso molecular en el rango de 2.000 a 23.000 en términos de polietilenglicol. Aunque no se haya reconocido ninguna razón detallada, es posible mantener un alto voltaje en una región de baja densidad de corriente, causando fácilmente una caída de tensión, debido a la actividad catalítica en la generación de energía de la celda de combustible cuando se aplican a una celda de combustible electrodos preparados a partir de una tinta catalítica obtenida mediante mezcla/ajuste de una composición que contiene un polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático con un peso molecular incluido en este rango y un catalizador para una celda de combustible. Afecta probablemente al estado de adsorción del polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático en el catalizador. Un componente con un peso molecular inferior a 2.000 en términos de polietilenglicol tiende a no ser practicable de forma estable debido a su solubilidad en agua o similar, mientras que un componente con un peso molecular superior a 23.000 en términos de polietilenglicol tiende a contribuir menos a la supresión de la caída de tensión en la región de baja densidad de corriente y provocar una caída de tensión.

En particular, el polímero conductor de protones contiene preferentemente un componente con un peso molecular situado en el rango de 2.500 a 23.000 en términos de polietilenglicol, particularmente en el rango de 3.000 a 20.000, especialmente en el rango de 3.000 a 15.000. En la presente invención, es necesario que el componente de peso molecular situado en el rango de 2.000 a 23.000 en términos de polietilenglicol cuente con al menos un 10% en masa, particularmente del 15 al 100% en masa, especialmente del 20 al 100% en masa de la cantidad total de polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático. Si el contenido del componente mencionado anteriormente es inferior al 10% en masa, el efecto de supresión de la caída de tensión tiende a anularse debido a la influencia ejercida por el componente de mayor peso molecular.

El peso molecular en la polimerización del polímero conductor de protones tiene una distribución de peso molecular representada por una distribución normal y, por tanto, el máximo de la distribución de peso molecular tiende a ser relativamente pequeño cuando el polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático que contiene al menos un 10% en masa del componente de peso molecular de 2.000 a 23.000 en términos de polietilenglicol se obtiene mediante reacción de polimerización. Si el peso molecular es pequeño, la estabilidad química/física baja, de modo que la estabilidad física/química de los electrodos tiende a disminuir hasta cierto punto cuando se aplica el polímero conductor de protones a una celda de combustible. Además, esta tendencia provoca fácilmente problemas más importantes que los polímeros conductores de protones fluorados debido a la estabilidad química esencial. Asimismo, cuando se puede derivar un suficiente rendimiento catalítico mediante la reducción del peso molecular, la consiguiente durabilidad tiende a bajar fácilmente cuando las condiciones de generación de energía son tan severas que la temperatura de la celda de combustible aumenta. Puesto que la composición que contiene el polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático, por tanto, es preferible una composición mixta que contiene un polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático con al menos un valor máximo de distribución de peso molecular en un rango tal que el peso molecular es superior a 23.000 en términos de polietilenglicol además de un componente polimérico conductor de protones basado en hidrocarburo aromático que tiene al menos el valor máximo de una distribución de peso molecular en el rango de peso molecular de 2.000 a 23.000 en términos de polietilenglicol, y en este caso la estabilidad química/física puede mejorar. De forma especialmente preferente, el rendimiento catalítico y la durabilidad pueden convertirse en compatibles entre sí cuando la composición contiene un componente donde el valor máximo de peso molecular está en el rango de 50.000 a 120.000 en términos de polietilenglicol junto con el componente polimérico conductor de protones, que tiene el valor máximo de peso molecular en el rango de 2.000 a 23.000 en términos de polietilenglicol. De forma especialmente preferente, el valor máximo de peso molecular del componente que tiene mayor valor máximo de peso molecular se sitúa en el rango de 60.000 a 90.000. Si el valor máximo de peso molecular en términos de polietilenglicol supera 120.000, la composición tiende a no ser preferente en cuanto a su manejo debido al aumento de la viscosidad. El método para preparar dicha composición polimérica con una pluralidad de valores máximos de pesos moleculares no está particularmente limitado, sino se pueden empear métodos bien conocidos. Es conveniente un método donde se mezclen simplemente los polímeros conductores de protones con distintas distribuciones de pesos moleculares en una proporción arbitraria.

En cuanto al tipo de disolvente orgánico a utilizar en la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención, preferentemente se selecciona un disolvente orgánico polar de entre alcoholes, éteres, cetonas, nitrilos, etc., (excluyendo impurezas contenidas en pequeñas cantidades). Tiende a resultar preferible utilizar un disolvente que contiene agua además del disolvente orgánico seleccionado de entre alcoholes, éteres y cetonas. La solubilidad o dispersabilidad del polímero conductor de protones en la composición tiende a mejorar debido al agua contenida. Además, el agua reduce el peligro, por ejemplo de incendio, cuando el disolvente se mezcla con un catalizador.

Preferentemente el alcohol, el éter o la cetona a utilizar como disolvente especialmente preferente tiene un número de carbonos no superior a 6 considerando la influencia tóxica sobre el catalizador y su manejabilidad como tinta catalítica, siendo ejemplos especialmente preferentes de disolventes alcohólicos metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-metil-1-propanol, 3-metil-1-butanol, 1-etoxi-2-propanol, 3-metoxibutanol o similar. Como disolventes tipo éter, son ejemplos a utilizar preferentemente dietiléter, etil metil éter, etilenglicol dimetil éter, dietilenglicol monometil éter, metanal, 1,4-dioxano o similares. Como disolventes tipo cetona, acetona, dietil cetona, ciclohexanona, ciclopentanona, 2-hexanona, 4-metil-2-pentanona, 2-heptanona o similares son ejemplos a seleccionar. Además, se puede mencionar acetonitrilo o similar como disolvente basado en nitrilo. Éstos se pueden combinar también entre sí. En particular, un disolvente orgánico seleccionado de entre cetonas o éteres o el empleo de cetonas o éteres y alcoholes conlleva a que la composición sea más fácil de manejar también cuando la concentración del polímero conductor de protones es alta, y un disolvente que contiene agua junto con estos disolventes se puede manejar también de manera excelente.

Como método para sustituir el disolvente de polimerización por otro disolvente, se puede emplear un método para obtener un polímero conductor de protones sólido y, a continuación, la disolución/dispersión del mismo en un disolvente adecuado para la composición de acuerdo con la presente invención. Como método para eliminar el disolvente en la polimerización, existen métodos para eliminar disolventes de una solución reactiva mediante evaporación después de finalizar la reacción de polimerización y mediante lavado del residuo si es necesario. Como alternativa, se puede obtener un polímero mediante la adición de la solución reactiva en un disolvente de baja solubilidad para el polímero conductor de protones, precipitando así el polímero como sólido y separándose por filtración el precipitado. Este último método, capaz de eliminar el disolvente mediante disolución de la sal formada en la reacción de polimerización en agua cuando precipita el polímero en agua, por ejemplo, es un método excelente para purificar el polímero conductor de protones. Se puede eliminar el residuo mediante filtración en lugar de por lavado.

El polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático obtenido se puede disolver/dispersar en un disolvente polimérico o en una solución mixta compuesta de otro disolvente orgánico en forma de sal, tal como un sulfonato, por ejemplo, o se puede disolver/dispersar también en un disolvente arbitrario después de tratar el polímero en un disolvente ácido, tal como una disolución de ácido sulfúrico o de ácido clórico, y lavarlo para convertirlo en una forma ácida. Cuando se convierte en la forma ácida, el polímero, generalmente tratado con una cantidad en exceso de ácido, puede contener ácido en exceso. Por tanto, el constituyente ácido en exceso se elimina preferentemente mediante repetición del lavado o similar después de la conversión en forma ácida. En este momento, el grupo funcional ácido se puede convertir en un tipo de sal si el agua empleada para el lavado contiene sal y, por tanto, se utiliza preferentemente agua, tal como agua desionizada por intercambio iónico.

La proporción de agua en la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención se sitúa preferentemente en el rango del 1 al 45% en masa y, con el fin de mejorar además la manejabilidad de la composición, preferentemente el contenido de agua se encuentra en el rango del 1 al 40% en masa, en particular en el rango del 1 al 20% en masa, especialmente en el rango del 2 al 15% en masa. Si el contenido en agua con el que cuenta el disolvente mixto es importante y supera el 45% en masa, la viscosidad de la composición tiende a ser tan alta que la composición es difícil de manejar en caso de obtener, en particular, una composición que contiene alta concentración de polímero conductor de protones. Por otra parte, si la relación de agua es inferior al 1% en masa, el polímero conductor de protones queda en estado sólido y, por tanto, es difícil obtener una composición homogénea, lo que puede plantear un problema en el momento de obtener una dispersión del polímero conductor de protones con una concentración relativamente alta.

Desde el punto de vista del control de la viscosidad de la composición, es preferible también que la proporción de agua con la que cuenta la composición se sitúe en el rango del 10 al 40% en masa (residuo: disolvente orgánico), preferentemente en el rango del 10 al 30% en masa, con el fin de mejorar además la manejabilidad de la composición. Si el contenido en agua con el que cuenta el disolvente mixto es importante y supera el 40% en masa, en este caso el polímero conductor de protones difícilmente tiende a disolverse/dispersarse en la composición. Asimismo, cuando el polímero conductor de protones se disuelve/dispersa en la composición, la viscosidad de la composición tiende a ser tan notablemente alta que la composición puede resultar difícil de manejar. Por otra parte, si el contenido en agua es inferior al 10% en masa, la composición tiende a no ser preferente en materia de seguridad, ya que se inflama fácilmente cuando se mezcla con un catalizador para la preparación de la tinta catalítica.

Preferentemente la relación entre el disolvente orgánico con el que cuenta el disolvente mixto de agua y el disolvente orgánico se encuentra en el rango del 50 al 98% en masa. Si la proporción de disolvente orgánico es inferior al 50% en masa, la viscosidad de la composición es tan alta que la composición resulta difícil de manejar y, en particular, tiende a gelatinizarse. Por otra parte, si la proporción de disolvente orgánico supera el 98% en masa, la concentración de polímero conductor de protones disminuye tanto que el polímero conductor de protones puede resultar ineficaz en la preparación de una tinta catalítica. De forma especialmente preferente, la relación se sitúa en el rango del 60 al 95% en masa.

La concentración de polímero conductor de protones en la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención se encuentra preferentemente en el rango del 1 al 30% en masa. La cantidad de polímero con el que cuenta la composición es tan pequeña que el polímero puede resultar ineficaz en la preparación de una tinta catalítica si la concentración del polímero conductor de protones es inferior al 1% en masa, mientras que el polímero conductor de protones tiende a disolverse y dispersarse difícilmente en la composición polimérica conductora de protones o la viscosidad tiende a ser tan alta que la composición polimérica conductora de protones es difícil de manejar también cuando la misma se disuelve y dispersa si, por el contrario, la concentración supera el 30% en masa. La composición se puede manejar de forma particularmente excelente cuando la concentración de polímero conductor de protones se sitúa en el rango del 1 al 25% en masa y, en particular, la concentración se encuentra en el rango del 2 al 20% en masa, especialmente en el rango del 3 al 15% en masa. Si la concentración se sitúa en el rango del 5 al 20% en una composición polimérica conductora de protones con viscosidad estructural, es preferible en cuanto a que el manejo de la composición es excelente.

En la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención, el polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático en la composición se encuentra posiblemente en un estado de disolución (estado de difusión homogénea) o dispersión (la parte que contiene el polímero y la parte compuesta solamente del disolvente están presentes por separado), o en un estado intermedio entre ambos. La estructura en la composición varía posiblemente con la combinación de los tipos o cantidades de agua y disolvente orgánico. Teniendo en cuenta el comportamiento en la disolución/dispersión en el disolvente mixto, la disolución/dispersión es impulsada por un método de hinchamiento del polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático con agua y, a continuación, adición del disolvente orgánico y, por tanto, se supone que el polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático tiene una estructura micelar hinchada con el agua cuando se encuentra en la estructura dispersa en el disolvente mixto, de modo que sus micelas se dispersan en el disolvente orgánico. Además, se supone que el polímero se acerca al estado de disolución ya que la compatibilidad entre el disolvente orgánico y el polímero/agua aumenta debido a las características del disolvente orgánico.

En cuanto a la composición de acuerdo con la presente invención, tiende preferentemente a disolver/dispersar homogéneamente el polímero para alcanzar un estado sin separación tal como precipitación. Como método para ello, se puede emplear aquel donde se añade una solución mixta previamente preparada de agua a un tipo de disolvente orgánico o aquel donde se añade agua o similar, por ejemplo como primer disolvente, con un parámetro de solubilidad relativamente importante con respecto al polímero conductor de protones para hinchar temporalmente el mismo, al cual se añade a continuación un disolvente orgánico o similar, como segundo disolvente, con un parámetro de solubilidad más pequeño que el primer disolvente, mezclando por medio de un método físico, por ejemplo la agitación o similar, y calentando la mezcla. Cuando se homogeneiza el polímero mediante el primer método, se necesita un período de tiempo más largo en comparación con el método de preparación de acuerdo con la presente invención y ello no es conveniente en cuanto a la productividad. Además, el polímero puede quedarse en un estado no disuelto. Por tanto, el último método es superior en cuanto a facilidad de ajuste de la composición. Cuando, en particular, el contenido en agua es pequeño en la preparación de la composición de acuerdo con la presente invención, la cantidad de agua es tan pequeña en comparación con la cantidad de polímero que el polímero contiene agua sólo parcialmente y, por tanto, el tiempo necesario para la homogeneización tiende a ser largo cuando se prepara la composición mediante adición posterior del disolvente orgánico. Por tanto, es preferible un método que añada el disolvente orgánico después de extender el agua y es eficaz también emplear un método térmico tal como calentamiento. Alternativamente, el polímero se puede mantener estable en un entorno arbitrario, esperando que el agua se extienda naturalmente. Estos métodos se pueden combinar entre sí.

En cuanto al polímero basado en hidrocarburo aromático utilizado en la preparación de la composición de acuerdo con la presente invención, un polímero tal como aquel en forma de polvo fino con un gran área superficial aparente se puede manejar mucho mejor en comparación con un gran polímero en bloque, ya que el disolvente se puede extender fácilmente. Utilizando agua como disolvente o un disolvente orgánico, es necesario prestar atención a la pureza para que no contenga ninguna impureza que contamine el catalizador. Existe también la posibilidad de que el disolvente utilizado en la polimerización del polímero se quede en el polímero. El disolvente se elimina preferentemente hasta un mínimo ya que el disolvente empleado en la polimerización puede ejercer una mala influencia sobre el rendimiento de la celda de combustible. Aunque preferentemente se elimine el disolvente de forma óptima hasta un 0% en masa o poco más o menos con respecto a la masa del polímero, es preferible una eliminación de hasta no más del 5% en masa o no más del 1% en masa. Dicho resultado reconoce también que, cuando no se prepara una composición mediante dispersión de un polímero conductor de protones en una solución mixta de agua y disolvente orgánico, sino mediante disolución del mismo en un disolvente polimérico, y se utiliza para preparar electrodos de una celda de combustible, el rendimiento baja en comparación con el caso donde se emplean electrodos preparados a partir de la composición de acuerdo con la presente invención.

Además, los inventores realizaron un estudio para obtener mejor potencia de salida, para descubrir que se obtiene un rendimiento particularmente excelente de la celda de combustible en una composición que contiene un polímero conductor de protones con un peso molecular incluido en el rango de 2.000 a 23.000, particularmente 2.500 a 23.000, en términos de polietilenglicol cuando la absorbancia de la composición en un espectro de absorción

de luz visible a 750 nm se encuentra en el rango de 0 a $0,3 \text{ cm}^{-1}\%$. Una celda de combustible preparada a partir de una composición con un coeficiente de absorción superior a $0,3 \text{ cm}^{-1}\%$ tiende a exhibir una caída de tensión tan grande en una región de alta densidad de corriente que no se obtiene un excelente rendimiento. De forma especialmente preferente, el coeficiente de absorción se sitúa en el rango de 0 a $0,15 \text{ cm}^{-1}\%$ y en particular en el rango de $0,0001$ a $0,05 \text{ cm}^{-1}\%$. Al deducir del hecho que una caída de tensión a alta densidad de corriente se considera generalmente como una reacción controlada por difusión del combustible o del oxígeno, se supone que los electrodos tienden a estar empacados densamente cuando se emplea una composición con un coeficiente de absorción que supera $0,3 \text{ cm}^{-1}\%$. Sin embargo, la celda de combustible puede mostrar también en este caso excelente salida de potencia en una región de baja densidad de corriente.

La composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención preferentemente presenta viscosidad estructural, es decir, un fenómeno tal que la viscosidad disminuye notablemente al aplicar un esfuerzo cortante. Con el fin de proveer a la composición polimérica conductora de protones viscosidad estructural, es particularmente importante seleccionar el contenido en agua y el tipo de disolvente orgánico en una proporción adecuada para la composición. Cuando la composición polimérica conductora de protones con viscosidad estructural se utiliza como tinta catalítica, la tinta catalítica tiene baja viscosidad y excelente fluidez en una etapa de formación de capas catalíticas cuando se reviste con una rasqueta, por ejemplo debido a la aplicación del esfuerzo cortante, mientras que la fluidez se reduce en una etapa en la que ya no se aplica esfuerzo cortante y, por tanto, es posible reducir la posibilidad de tal problema de forma que, una vez recubierta, la tinta catalítica fluya hacia abajo. Por consiguiente, se puede formar una capa catalítica superior en homogeneidad. En un estado estable, la tinta catalítica tiene la cualidad de que se puede conservar en un estado en el que se dispersa perfectamente el catalizador debido a la alta viscosidad de la tinta catalítica. La viscosidad de la composición polimérica conductora de protones en un estado estático es preferentemente de al menos $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Si la viscosidad es inferior a $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, tiende a ser difícil hacer el mejor uso de las características de la composición que exhibe viscosidad estructural, ya que la viscosidad es esencialmente baja. La composición polimérica conductora de protones que presenta viscosidad estructural definida en la presente invención es una composición polimérica conductora de protones tal que la viscosidad, a una frecuencia 40 (1/s) , no es superior a $1/3$, preferentemente no superior a $1/5$, de la viscosidad a una frecuencia 2 (1/s) , cuando la frecuencia medida con un viscosímetro de tipo E oscila entre 2 (1/s) y 40 (1/s) .

La composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención puede contener un antioxidante, de modo que, en este caso, se puede mejorar la durabilidad en la formación de una celda de combustible. Aunque el tipo y la cantidad de antioxidante no están particularmente limitados, un antioxidante que incluye una estructura aromática en su molécula, tal como un antioxidante basado en fenol impedido o un antioxidante basado en amina impedida, por ejemplo, se puede utilizar perfectamente considerando la afinidad por el polímero. Es particularmente apropiado mezclar el antioxidante dentro del polímero conductor de protones en un rango del $0,01$ al 10% en masa, mientras el efecto de impedir la oxidación es pequeño si la relación es inferior al $0,01\%$ en masa y la relación del antioxidante con respecto al polímero aumenta tanto cuando la relación supera el 10% en masa que pueden aparecer fácilmente fisuras en la preparación de los electrodos para una celda de combustible. Se puede mencionar como ejemplo también el antioxidante descrito en la Patente Japonesa Abierta 2003-201403 o similar. La composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención puede contener diversos aditivos, tales como estabilizadores térmicos, agentes de reticulación, agentes antiestáticos, agentes antiespumantes, inhibidores de polimerización, compuestos inorgánicos de partículas de sílice, partículas de alúmina, partículas de titanio o partículas de ácido fosfotungstícico, compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos, líquidos iónicos, etc., además del antioxidante, si es necesario.

Se puede preparar una tinta catalítica utilizada para preparar los electrodos de una celda de combustible a partir de la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención. El método para preparar la tinta catalítica no está particularmente limitado, sino que se pueden utilizar técnicas bien conocidas. Aunque se puede seleccionar adecuadamente el catalizador utilizado para la tinta catalítica considerando la resistencia a la oxidación y la actividad catalítica, es particularmente preferente un metal del grupo del platino o una aleación o un óxido del mismo. Por ejemplo, la utilización de platino o de una aleación de platino es adecuada para la generación de una alta eficacia de energía en caso de considerar la aplicación a un cátodo, mientras que la utilización del platino, una aleación del platino o una aleación de platino y rutenio es adecuada en caso de considerar la aplicación a un ánodo. Es preferible emplear particulados catalíticos soportados por carbono granular o fibroso, tal como carbono o grafito activado. Los particulados catalíticos se pueden utilizar perfectamente también cuando son soportados por un material de nano-carbono, tal como un nanotubo de carbono o un nanocorno de carbono. La tinta catalítica se puede preparar mediante mezcla entre sí del catalizador así seleccionado adecuadamente y la composición de acuerdo con la presente invención. En este momento, también es posible preparar la tinta catalítica mediante la preparación de una mezcla de tintas procedentes del catalizador y de la composición, a continuación la preparación temporal de partículas catalíticas de modo tal que el polímero conductor de protones cubra la superficie del catalizador mediante la difusión del disolvente y, a continuación, de nuevo la dispersión de las partículas en el disolvente. Si la cantidad de agua con la que cuenta la composición es particularmente pequeña, la composición puede inflamarse dependiendo del tipo de catalizador y, por tanto, es también eficaz introducir previamente una pequeña cantidad de agua en el catalizador y a continuación añadir la composición de acuerdo con la presente invención. El enfriamiento también es eficaz. La tinta catalítica puede contener además un componente distinto del catalizador y la composición de acuerdo con la presente invención.

Se puede preparar un conjunto de membranas electrodo-electrolito mediante la formación de capas catalíticas (electrodos) obtenidas mediante el desarrollo/secado de la tinta catalítica preparada de la manera mencionada anteriormente sobre una membrana de electrolito conductora de protones. En ese momento, capas de difusión de gas compuestas de tela no tejida de carbono poroso o papel de carbono, que desempeñan el papel de colectores eficazmente transportadores, y un combustible están presentes preferentemente en los lados exteriores de las capas catalíticas. Aunque se puede hacer referencia de forma combinada a las capas catalíticas y a las capas de difusión de gas como electrodos, los electrodos de la presente invención tienen una estructura que incluye las capas catalíticas, incluyendo tanto las capas catalíticas mismas como las combinaciones de capas catalíticas y capas de difusión de gas. Las capas de difusión de gas no están particularmente limitadas, pudiéndose emplear aquellas bien conocidas. En cuanto al tipo de membrana de electrolito, es preferible una membrana de electrolito que tiene la estructura mostrada a través del polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático en la presente invención, es decir una membrana de electrolito preparada a partir del polímero conductor de protones con un elemento aromático o un anillo aromático. Si se utiliza una membrana de electrolito protónica fluórica, las superficies de contacto entre los electrodos y la membrana de electrolito se separan fácilmente debido a la diferencia de sus características. Los electrodos preparados a partir de la composición de acuerdo con la presente invención son excelentes en los mencionados aspectos donde éstos pueden permitir adecuadamente un rendimiento catalítico y tener excelente adherencia a la mencionada membrana de electrolito de un polímero conductor de protones con un elemento aromático o un anillo aromático. En cuanto al conjunto de membranas electrodo-electrolito, es importante no provocar una gran resistencia entre la película y los electrodos y es importante también no provocar ninguna separación o desconchado del electrodo-catalizador por fuerzas mecánicas.

Con el fin de preparar este conjunto, se puede emplear, por ejemplo, un método que aplica de forma homogénea la tinta catalítica de acuerdo con la presente invención sobre papel de carbono, que seca la misma, y que, a continuación, se une térmicamente a la membrana de electrolito, o un método que forma capas catalíticas sobre varias películas en lugar de papel de carbono, el cual a continuación transfiere térmicamente las mismas a la membrana electrolítica y después superposición con capas de carbono poroso. Cuando se lleva a cabo la unión térmica o la transferencia térmica bajo una condición de control del contenido en agua de la membrana de electrolito y/o las capas del electrodo, se puede obtener un conjunto superior de membranas de electrodo-electrolito. Un método que añade adecuadamente un material hidrofóbico o un agente espumante en las capas catalíticas o que forma las capas catalíticas sobre la membrana de electrolito y que a continuación convierte las superficies en hidrofóbicas, mejorando así la dispersabilidad del gas de las capas catalíticas, es también un método para preparar un excelente conjunto de membranas electrodo-electrolito.

Como método para formar capas catalíticas con una composición polimérica conductora de protones con viscosidad estructural, se puede mencionar un método que transfiere térmicamente películas recubiertas con una tinta catalítica y secas a una membrana de electrolito. En este caso, cuando se emplea la tinta catalítica de acuerdo con la presente invención se pueden preparar excelentes capas de tinta a partir de la tinta catalítica, las cuales muestran una alta fluidez en la etapa de recubrimiento de las películas con la tinta catalítica. Después de la etapa de recubrimiento, la tinta catalítica apenas fluye debido al aumento de la viscosidad, por lo que se puede mantener la forma en el momento del recubrimiento tan fácilmente que las capas catalíticas pueden resultar excelentes en su homogeneidad. Las capas catalíticas, notablemente lisas en la transferencia térmica, se pueden formar en la membrana de electrolito en formas superiores. Asimismo cuando la tinta catalítica se aplica directamente sobre la membrana de electrolito, se pueden formar capas catalíticas excelentes en su homogeneidad con la tinta catalítica excelente en su fluidez de aplicación y donde se reduce su fluidez después de la aplicación. Igualmente, cuando se forman las capas catalíticas por un método tal como pulverización o impresión por chorro de tinta, entonces la tinta catalítica, excelente en su dispersabilidad en un estado estable y con un aumento de su fluidez en una parte de la tobera, se puede utilizar perfectamente sin bloquear la tobera. Además, las capas catalíticas una vez formadas mediante pulverización pueden ser excelentes en su homogeneidad, ya que la tinta apenas fluye.

En cuanto al tipo de membrana de electrolito, se puede obtener un conjunto de membranas electrodo-electrolito particularmente excelente mediante la unión de los electrodos a una membrana de electrolito preparada a partir de un polímero conductor de protones que tiene la estructura expresada con relación al polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático de acuerdo con la presente invención; es decir, un polímero tal que su cadena principal tiene sólo un elemento aromático o un anillo aromático y al menos un grupo de enlace seleccionado de entre un enlace éter, sulfona, imida, éster, amida, uretano, sulfuro, carbonato y cetona. Si se utiliza una membrana de electrolito protónica fluórica, las superficies de contacto entre los electrodos y la membrana de electrolito se separan fácilmente debido a la diferencia entre sus características. Los electrodos preparados a partir de la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención son particularmente excelentes en el aspecto de que no ejercen mala influencia sobre el rendimiento de la celda de combustible y tienen una excelente adherencia a la membrana conductora de protones mencionada anteriormente, que tiene un elemento aromático o un anillo aromático. La excelente homogeneidad de las capas catalíticas actúa también como elemento mejorador de la capacidad de unión. En cuanto al conjunto de membranas electrodo-electrolito, es importante no provocar gran resistencia entre la membrana y los electrodos y es importante también no provocar la separación o desconchado del catalizador del electrodo por fuerzas mecánicas. Cuando los electrodos y la membrana del electrolito están unidos entre sí por enlace térmico o transferencia térmica, se puede obtener un conjunto de membranas electrodo-electrolito superior mediante el control del contenido en agua en la membrana de electrolito

y/o los electrodos. El método que consiste en añadir adecuadamente un material hidrofóbico o un agente espumante a las capas catalíticas o en formar capas catalíticas en la membrana de electrolito y a continuación convertir las superficies en hidrofóbicas mejorando así la dispersabilidad del gas en las capas catalíticas es también uno de los métodos para preparar un excelente conjunto de membranas electrodo-electrolito. El enlace térmico o la transferencia térmica no están particularmente limitados en cuanto a las condiciones de temperatura, pero se pueden llevar a cabo en un rango de temperaturas de 110 a 250°C, por ejemplo. Un rango de 120 a 200°C es particularmente preferente. También es posible preparar una celda de combustible con el conjunto de membranas electrodo-electrolito de acuerdo con la presente invención, y la celda de combustible preparada es particularmente excelente en cuanto a mantener un excelente rendimiento y capacidad de unión durante largos períodos de tiempo.

10 Ejemplos

Se describe ahora de forma específica la presente invención con referencia a los Ejemplos.

Ejemplos 1A a 3A y Ejemplos Comparativos 1A a 3A

Se realizaron varias mediciones como sigue:

Capacidad de Intercambio Iónico (Ácido) del Polímero Conductor de Protones

En cuanto a la capacidad de intercambio iónico (IEC), se midió la cantidad de grupos funcionales ácidos presentes en cada polímero conductor de protones. Como preparación de muestra, se secó polvo polimérico en una estufa a 80°C bajo flujo de nitrógeno durante 2 horas, se dejó enfriar en un desecador lleno de gel de sílice durante 30 minutos y se procedió a continuación a la medida de la masa seca (Ws). Luego, 200 ml de 1 mol/l de una disolución acuosa ultra pura de cloruro de sodio y la muestra pesada mencionada anteriormente se introdujeron en una botella de vidrio cerrada de 200 ml y se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas en el estado cerrado. Después, se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se extrajeron 30 ml del filtrado y se sometieron a titulación por neutralización con hidróxido de sodio 10 mM acuoso (solución estándar comercial), para obtener la IEC del título (T) como sigue:

$$\text{IEC (meq/g)} = 10 \text{ T}/(30 \text{ Ws}) \times 0,2$$

(unidad de T: ml, unidad de Ws: g)

Método para Medir el Peso Molecular en Términos de Polietilenglicol

El peso molecular de cada polímero conductor de protones se midió como peso molecular en términos de polietilenglicol mediante GPC. Se empleó un Shodex GPC SYSTEM-21 como aparato medidor. Se preparó una columna mediante la conexión de una columna TSKgel G2000H_{XL} por TOSOH a dos columnas TSKgel GMX_{XL} por TOSOH. Se empleó un disolvente preparado mediante la disolución de LiBr 30 mM y ácido fosfórico en N,N-dimetilformamida 60 mM a una temperatura de 40°C y un caudal de 0,7 ml/min. Se empleó como detector un detector IR. Se calculó el peso molecular en términos de polietilenglicol estándar. Se disolvió cada muestra en el disolvente para que fuera de un 0,05% en masa en términos de sólido polimérico y a continuación se inyectó mediante 20 µl.

Medición del Espectro de Absorción Visible

La absorbancia (E) con respecto a la luz visible de 750 nm se midió con un espectrofotómetro de doble haz HITACHI U-2001 según las "General Rules for Absorption Spectrophotometry" JIS K0115 (2004). Se empleó como control una mezcla de un disolvente que no contenía ningún polímero conductor de protones. Se utilizó una lámpara de tungsteno-iodo como fuente luminosa. Se obtiene la absorbancia (E) como sigue:

$$E = \log(I_0/I_t)$$

(I₀: intensidad de la luz incidente, I_t: intensidad de la luz transmitida)

Entonces, se calculó el coeficiente de absorción (ϵ [cm⁻¹%⁻¹]) como sigue:

$$\text{Coeficiente de absorción } (\epsilon) = E \text{ (absorbancia)} / [l \text{ (longitud de celda)} \cdot C \text{ (concentración polimérica: \%)}]$$

Viscosidad Logarítmica de la Composición Polimérica Conductora de Protones

Se disolvió polvo polimérico conductor de protones en N-metilpirrolidona a una concentración de 0,5 g/dl, se procedió a la medición de la viscosidad con un viscosímetro Ubbelohde con un termostato de 30°C y se evaluó la viscosidad logarítmica $\ln [t_a/t_b]/c$ (t_a: tiempo de caída (s) de la solución de muestreo, t_b: tiempo de caída (s) del disolvente solo, c: concentración polimérica).

Capacidad de Generación de Energía

Se incorporó cada conjunto de membranas de electrodo-electrolito en una célula de evaluación de celda de combustible ya hecha y estabilizada medianter la generación de energía durante 5 horas con un evaluador de celda de combustible de NF Corporation, mientras se suministraba un combustible de 5 mol/l de una solución de metanol (preparada a partir del reactivo metanol y agua ultra pura) y aire a un ánodo y un cátodo respectivamente, a una temperatura de celda de 40°C. Luego, se evaluó el rendimiento inicial midiendo un voltaje a circuito abierto (V), un voltaje (V) con una prueba de descarga a corriente constante a 100 mA/cm² y una resistencia (mΩ·cm²) obtenida mediante un método de interrupción de corriente. Después, se realizó una prueba de descarga continua a corriente constante a 100 mA/cm² durante 300 horas, para comprobar el deterioro por envejecimiento de la resistencia (mΩ·cm²) mediante un método de interrupción de corriente. Los incrementos de los valores de resistencia en los electrodos y un conjunto de membrana de electrolito indican una reducción de la capacidad de unión entre los electrodos y la membrana de electrolito. El estado de unión se confirmó también a partir de su aspecto después de la generación de energía.

Ejemplo 1A:*Preparación del Polímero Conductor de Protones*

12 g de una mezcla que contenía sal disódica de 3,3'-disulfo-4,4'-diclorodifenilsulfona (abreviatura: S-DCDPS), 2,6-diclorobenzonitrilo (abreviatura: DCBN), 4,4'-bifenol y carbonato de potasio con relaciones molares 1,00:1,29:2,29:2,47 se pesaron en un matraz de cuatro bocas de 100 ml junto con 2,85 g de un tamiz molecular y se alimentaron con nitrógeno. Se introdujeron en el matraz 50 ml de NMP y se agitó la mezcla a 150°C durante 2 horas, incrementándose la temperatura de reacción a 195°C para continuar la reacción a una medida tal que aumentara lo suficiente la viscosidad del sistema (aproximadamente 6 horas). Tras reposar hasta enfriarse, el tamiz molecular para precipitación se eliminó y el residuo se sedimentó en agua en forma de hebras. Se repitió dos veces una operación de lavado del polímero obtenido en agua hirviendo durante 1 hora. Luego, se sumergió el polímero en 1 litro de ácido clorhídrico acuoso 1M durante una noche con agitación, a continuación se volvió a repetir dos veces la operación de lavado del mismo en agua hirviendo durante 1 hora y después se secó el polímero bajo presión reducida, para obtener un polímero A1 como polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático. La Tabla 1 muestra la capacidad de intercambio iónico, la viscosidad logarítmica, el peso molecular medio en peso y la relación de un componente con un peso molecular de 2.000 a 23.000 en el polímero A1.

Tabla 1 Preparación de la Composición Polimérica Conductora de Protones

	Capacidad de Intercambio Iónico (meq/g)	Viscosidad Logarítmica (dl/g)	Peso Molecular Medio (peso)	Relación del Componente con Peso Molecular de 2.000 a 23.000 (% en masa)
Polímero A1	1,98	0,54	36.800	18

Después, se añadieron 4,94 g de agua tratada por intercambio iónico a 2 g del polímero conductor de protones mencionado anteriormente en estado seco y la mezcla se agitó durante 5 minutos con un mezclador híbrido (Keyence) para repartir homogéneamente el agua. Luego, se añadieron 33,06 g de isopropanol. A continuación, se agitó la mezcla en un baño de agua a 60°C para que fuera homogénea, obteniendo así una composición A1 como composición polimérica conductora de protones de acuerdo con el Ejemplo 1A. El contenido del polímero conductor de protones en la composición A1 era del 5% en masa. La proporción de agua con la que contaba el disolvente mixto agua y disolvente orgánico era del 13% en masa. La Tabla 2 muestra la composición del disolvente en la composición A1 y el coeficiente de absorción a 750 nm.

Preparación de la Tinta Catalítica

La composición A1 se añadió a un catalizador de carbono-platino al 40% comercial o a un catalizador de carbono-platino/rutenio al 54% (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha) y se agitó para que fuera homogénea, obteniendo así una tinta catalítica para una celda de combustible. El carbono que soportaba el catalizador y el polímero conductor de protones contenidos en la composición A1 se ajustaron de manera que la relación en masa entre los dos era de 1:0,31.

Preparación del Electrodo

Las tintas catalíticas se aplicaron sobre papeles de carbono comerciales (E-Tek) con una rasqueta y a continuación se secaron, preparando así electrodos para una celda de combustible. En ese momento, se preparó un ánodo a partir de la tinta catalítica que contenía el catalizador de carbono-platino /rutenio y se preparó un cátodo a partir de la tinta catalítica que contenía el catalizador de carbono-platino. Luego, se obtuvo el papel de carbono para

el ánodo a partir de un papel de carbono hidrofílico y el papel de carbono para el cátodo se obtuvo a partir de un papel de carbono convertido en hidrofóbico.

Preparación del Elemento Electrolito

5 El polímero conductor de protones mencionado anteriormente se disolvió en NMP (27% en masa) y se fundió en una placa de vidrio provista en una placa caliente mediante moldeo por fundición, se eliminó por destilación la NMP hasta que la mezcla resultase pelicular y la película se sumergió a continuación en agua durante una noche. Luego, se repitió cinco veces una operación de lavado de la película con agua ultra pura durante 1 hora. A continuación se reticuló la película y se secó a temperatura ambiente, obteniendo así una membrana de electrolito conductora de protones no fluórica.

10 *Preparación del Conjunto de Membranas Electrodo-Electrolito*

Se mantuvo la membrana de electrolito mencionada anteriormente bajo una atmósfera de 20°C a humedad del 65% RH para que se equilibrase con la humedad y se mantuvo a continuación entre los dos tipos de electrodos mencionados anteriormente (ánodo y cátodo) bajo el mismo ambiente para que las superficies de las capas catalíticas estuvieran en contacto con la membrana de electrolito. Este laminado de los electrodos y de la membrana de electrolito se mantuvo entre dos placas de acero inoxidable unidas por una junta. Luego, el laminado se prensó en caliente a 130°C bajo presión para que los electrodos y la membrana de electrolito se unieran entre sí. Se retiró el laminado en el estado que tenía entre las placas de acero inoxidable y se enfrió naturalmente a temperatura ambiente, obteniendo así un conjunto de membranas electrodo-electrolito.

Ejemplo 2A

20 Se añadieron 11,0 g de agua tratada por intercambio iónico a 2,0 g del polímero conductor de protones según el Ejemplo 1A en estado seco y la mezcla se agitó durante 5 minutos en un mezclador híbrido (Keyence) para repartir homogéneamente la humedad. Luego, se añadieron 27,0 g de isopropanol. Se agitó la mezcla a 60°C, obteniendo así una composición B1 como composición polimérica conductora de protones de acuerdo con el Ejemplo 2A. El contenido del polímero conductor de protones en la composición B1 era del 5% en masa. La proporción de agua con la que contaba el disolvente mixto agua y disolvente orgánico era del 29% en masa. La Tabla 2 muestra la composición del disolvente en la composición B1 y la absorbancia a 750 nm. Los electrodos, una membrana de electrolito y un conjunto de membranas electrodo-electrolito se prepararon con la composición B2 obtenida de forma similar al Ejemplo 1A.

Ejemplo 3A

30 Se añadieron 3,0 g de agua tratada por intercambio iónico a 2,0 g del polímero conductor de protones según el Ejemplo 1A en estado seco y la mezcla se agitó durante 5 minutos en un mezclador híbrido (Keyence) para repartir homogéneamente el agua. Luego, se añadieron 3,0 g de etilenglicol dimetil éter y 12,0 g de isopropanol. Se agitó la mezcla a 60°C, obteniendo así una composición C1 como composición polimérica conductora de protones de acuerdo con el Ejemplo 3A. El contenido del polímero conductor de protones en la composición C1 era del 10% en masa. La proporción de agua con la que contaba el disolvente mixto agua y disolvente orgánico era del 16,7% en masa. La Tabla 2 muestra la composición del disolvente en la composición C1 y la absorbancia a 750 nm. Los electrodos, una membrana de electrolito y un conjunto de membranas electrodo-electrolito se prepararon con la composición C1 obtenida de forma similar al Ejemplo 1A.

Ejemplo Comparativo 1A

40

Preparación de una Composición de Polímero conductor de Protones

Se añadieron 2,54 g de agua tratada por intercambio iónico a 2 g del polímero conductor de protones según el Ejemplo 1A en estado seco y la mezcla se agitó durante 5 minutos en un mezclador híbrido (Keyence) para repartir homogéneamente el agua. Luego, se añadieron 35,46 g de isopropanol. Se agitó la mezcla a 60°C, obteniendo así una composición D1 como composición polimérica conductora de protones de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1A. El contenido del polímero conductor de protones en la composición D1 era del 5% en masa. La proporción de agua con la que contaba el disolvente mixto agua y disolvente orgánico era del 6,7% en masa. La Tabla 2 muestra la composición del disolvente en la composición D1 y la absorbancia a 750 nm.

Preparación de los Electrodo

50 Los electrodos según el Ejemplo Comparativo 1A se prepararon con la composición D1 de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1A mediante un método similar al del Ejemplo 1A. En los electrodos obtenidos, las capas catalíticas eran llamativamente irregulares en comparación con los electrodos según el Ejemplo 1A. La composición D1 mostraba baja viscosidad en el estado de tinta catalítica y el catalizador parcialmente precipitado y, por tanto, existe la posibilidad de que las cantidades de aplicación del catalizador fueran parcialmente diferentes entre sí. La

tinta catalítica mostraba alta fluidez también después de la aplicación, conduciendo posiblemente a la irregularidad de las capas catalíticas.

Preparación del Conjunto de Membranas Electrodo-Electrolito

Se preparó un conjunto de membranas electrodo-electrolito según el Ejemplo Comparativo 2A con los electrodos de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1A mediante un método similar al Ejemplo 1A.

Ejemplo Comparativo 2A

Se añadieron 3,25 g de agua ultra pura a 3,5 g del polímero conductor de protones según el Ejemplo 1A en estado seco y la mezcla se agitó durante 5 minutos en un mezclador híbrido (Keyence) para repartir homogéneamente el agua. Luego, se añadieron 3,25 g de isopropanol. Se agitó la mezcla a 60°C, obteniendo así una composición E1 como composición polimérica conductora de protones de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2A. Sin embargo, la composición E1 estaba tan escasamente homogeneizada y tan solidificada en estado gelatinizado que no se pudo manejar como una excelente composición polimérica conductora de protones. Por tanto, se interrumpió la preparación de los electrodos y del conjunto de membranas electrodo-electrolito. El contenido del polímero conductor de protones en la composición E1 era del 35% en masa. La proporción de agua con la que contaba el disolvente mixto agua y disolvente orgánico era del 50% en masa. La Tabla 2 muestra la composición del disolvente en la composición E1 y el coeficiente de absorción a 750 nm.

Ejemplo Comparativo 3A

Una composición F1 como composición polimérica conductora de protones según el Ejemplo Comparativo 3A, una tinta catalítica, electrodos y un conjunto de membranas de electrodo-electrolito se prepararon por el método del Ejemplo 1A, excepto que se empleó Nafion® comercial en lugar del polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático. La Tabla 2 muestra la composición del disolvente en la composición F1 y el coeficiente de absorción a 750 nm. Similarmente al Ejemplo Comparativo 1A, las capas catalíticas eran notablemente irregulares.

Tabla 2

Muestra	Polímero	Comp. disolvente (polímero/agua/ isopropanol/ etilenglicol dimetil éter)	Coefficiente Absorción 750 nm ($\text{cm}^{-1}\%^{-1}$)	Observ.
Composición A1	Polímero A1	2/4,94/33,06/0	hasta 0,001	Ejemplo 1A
Composición B1		2/11/27/0	hasta 0,001	Ejemplo 2A
Composición C1		2/3/12/3	0,012	Ejemplo 3A
Composición D1		2/2,54/35,46/0	hasta 0,001	Ejp. Comp. 1A
Composición E1		3,5/3,25/3,25/0	-	Ejp. Comp. 2A
Composición F1	Nafion	2/4,94/33,06/0	0,003	Ejp. Comp. 3A

La Fig. 1 es un diagrama que muestra la relación entre los niveles de viscosidad de las composiciones poliméricas conductoras de protones según los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, así como las frecuencias (esfuerzos cortantes). La Fig. 1 muestra los resultados de la evaluación de los niveles de viscosidad de las composiciones poliméricas conductoras de protones según los Ejemplos 1A, 2A y 3A y el Ejemplo Comparativo 1A.

Se ha reconocido que la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con cada Ejemplo es una composición cuya viscosidad disminuye bruscamente después del incremento de la frecuencia, es decir una composición que muestra viscosidad estructural, mientras que la composición polimérica conductora de protones según el ejemplo comparativo es una composición cuya viscosidad tiene pequeña dependencia de la frecuencia (es decir, esfuerzo cortante). Al comparar la manejabilidad en la preparación de las tintas catalíticas, la tinta catalítica según el Ejemplo 1A mostraba una excelente dispersabilidad sin precipitación del catalizador o similar, mientras que se observó parcialmente un problema de precipitación del catalizador en la tinta catalítica según el ejemplo comparativo. Por tanto, la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención era superior en su manejabilidad en la preparación de una tinta catalítica para una celda de combustible. Aunque parecía difícil mezclar la tinta catalítica según el Ejemplo 1A en la preparación de la tinta catalítica debido a la alta viscosidad en estado estático, fue posible obtener inmediatamente una tinta catalítica homogénea ya que la viscosidad se redujo bruscamente cuando se inició la agitación.

La Tabla 3 muestra los resultados de la evaluación de los niveles de capacidad de generar energía de los conjuntos de membranas electrodo-electrolito según el Ejemplo 1A y los Ejemplos Comparativos 1A y 3A. En la etapa de rendimiento inicial, se ha confirmado que el Ejemplo 1A tiene una etapa de excelente capacidad de unión con un valor de resistencia inferior al de los conjuntos de membranas electrodo-electrolito según los ejemplos comparativos. En particular en el Ejemplo 1A y el Ejemplo Comparativo 1A, la diferencia se reconoce entre los valores de resistencia, aunque los electrodos contenían las mismas cantidades de los mismos polímeros conductores de protones. Se supone que se debe a que la homogeneidad de las capas catalíticas era superior en el Ejemplo. Después de 300 horas de generación continua de energía, el valor de resistencia de la celda de combustible que utiliza el conjunto de membranas electrodo-electrolito según el Ejemplo Comparativo 3A aumentó notablemente. Cuando se interrumpió en esta etapa la generación de energía y las celdas se descompusieron, se observó un desconchado de los electrodos en el conjunto de membranas de electrodo-electrolito según el Ejemplo Comparativo 3A. Su influencia era notable del lado del ánodo. Asimismo, en el conjunto de membranas electrodo-electrolito según el Ejemplo Comparativo 1A, se observó un aumento de la resistencia, aunque este aumento era inferior al del Ejemplo Comparativo 3A. Considerando que la resistencia había sido alta en la etapa de generación de energía inicial, se estima que el estado de unión era de distribución y que las capas catalíticas se habían desconchado de las partes poco unidas. Cuando la celda se descompuso, se observó un desconchado parcial de las capas catalíticas que formaban los electrodos. Por otra parte, el conjunto de membranas electrodo-electrolito según el Ejemplo no mostró ningún cambio llamativo, sino que mantenía una excelente capacidad de unión después de generar energía durante 300 horas. En el conjunto de los electrodos que contenían las tintas catalíticas preparadas con la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención y la membrana de electrolito compuesta del polímero conductor de protones no fluórico, por tanto, era posible superar el problema de unión defectuosa que había surgido en el Nafion, etc. Aunque la capacidad de generación de energía mostrada en el Ejemplo se refiere a una celda de combustible que utiliza un combustible basado en hidrocarburo como ejemplo, el conjunto de membranas electrodo-electrolito de acuerdo con la presente invención es similarmente utilizable también en una celda de combustible abastecida por hidrógeno o similar.

Tabla 3

	Generación de Energía Inicial			Resistencia después de 300 horas
	OCV/V	Voltaje / V @ 100 mA/cm ²	Resistencia / mΩ·cm ²	Resistencia / mΩ·cm ²
Ejemplo 1A	0,64	0,32	187	185
Ejemplo Comp. 1A	0,63	0,29	214	252
Ejemplo Comp. 3A	0,64	0,31	201	281

Ejemplos 1B a 9B y Ejemplos Comparativos 1B a 3B

Se realizaron varias mediciones como sigue:

30 Capacidad de Intercambio Iónico (Ácido) del Polímero Conductor de Protones

En cuanto a la capacidad de intercambio iónico (IEC), se midió la cantidad de grupos funcionales ácidos presentes en cada polímero conductor de protones. Como preparación de muestra, se secó polvo polimérico en una estufa a 80°C bajo flujo de nitrógeno durante 2 horas, se dejó enfriar en un desecador lleno de gel de sílice y a continuación se midió la masa seca (Ws). Luego, 200 ml de una disolución acuosa ultra pura de cloruro de sodio 1 M y la muestra pesada mencionada anteriormente se introdujeron en una botella de vidrio cerrada de 200 ml y se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas en el estado cerrado. Después, se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se extrajeron 30 ml del filtrado y se sometieron a titulación por neutralización con hidróxido de sodio acuoso 10 mM de (solución estándar comercial), para obtener la IEC del título (T) como sigue:

$$\text{IEC (meq/g)} = 10 \text{ T}/(30 \text{ Ws}) \times 0,2$$

40 (unidad de T: ml, unidad de Ws: g)

Método para Medir el Peso Molecular en Términos de Polietilenglicol

El peso molecular de cada polímero conductor de protones se midió como peso molecular en términos de polietilenglicol mediante GPC. Se empleó un Shodex GPC SYSTEM-21 como aparato medidor. Se preparó una columna mediante la conexión de una columna TSKgel G2000H_{XL} por TOSOH a dos columnas TSKgel GMX_{XL} por TOSOH. Se empleó un disolvente preparado mediante la disolución de LiBr 30 mM y ácido fosfórico 60 mM en N,N-

dimetilformamida a una temperatura de 40°C y un caudal de 0,7 ml/min. Se empleó como detector un detector IR. Se calculó el peso molecular en términos de polietilenglicol estándar. Se disolvió cada muestra en el disolvente para obtener un 0,05% en masa en términos de sólido polimérico y a continuación se inyectó mediante 20 µl.

Medición del Espectro de Absorción Visible

5 La absorbancia (E) con respecto a la luz visible a 750 nm se midió con un espectrofotómetro de doble haz HITACHI U-2001 según las "General Rules for Absorption Spectrophotometry" JIS K0115 (2004). Se empleó como control una mezcla de solo un disolvente que no contenía ningún polímero conductor de protones. Se utilizó una lámpara de tungsteno-iodo como fuente luminosa. Se obtiene la absorbancia (E) como sigue:

$$E = \log(I_0/I_t)$$

10 (I₀: intensidad de la luz incidente, I_t: intensidad de la luz transmitida)

Entonces, se calculó el coeficiente de absorción (ε [cm⁻¹%⁻¹]) como sigue:

$$\text{Coeficiente de absorción } (\epsilon) = E \text{ (absorbancia)} / [l \text{ (longitud de celda)} \cdot C \text{ (concentración polimérica: \%)}]$$

Viscosidad Logarítmica de la Composición Polimérica Conductora de Protones

15 Se disolvió polvo polimérico conductor de protones en N-metilpirrolidona a una concentración de 0,5 g/dl, se procedió a medir la viscosidad con un viscosímetro Ubbelohde con un termostato de 30°C y se evaluó la viscosidad logarítmica $\ln [t_a/t_b]/c$ (t_a: tiempo de caída (s) de la solución de muestreo, t_b: tiempo de caída (s) del disolvente solamente, c: concentración polimérica).

Capacidad de Generación de Energía

20 Se incorporó cada conjunto de membranas electrodo-electrolito a una célula de evaluación de celda de combustible ya hecha y estabilizada por la generación de energía durante 16 horas con un evaluador de celda de combustible de NF Corporation mientras se suministraba un combustible de gas hidrógeno y aire a un ánodo y un cátodo respectivamente a una temperatura de celda de 80°C. Luego, se evaluó el rendimiento inicial mediante comprobación de la curva corriente/potencial. Después, se midió la durabilidad mediante comprobación de la estabilidad de voltaje mientras se realizaba una prueba de descarga continua a corriente constante durante 500 horas bajo una densidad de corriente de 500 mA/cm² durante 500 horas.

Las muestras empleadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se prepararon como sigue:

Síntesis del Polímero Conductor de Protones

30 14 g de una mezcla que contenía sal disódica de 3,3'-disulfo-4,4'-diclorodifenilsulfona (abreviatura: S-DCDPS), 2,6-diclorobenzonitrilo (abreviatura: DCBN), 4,4'-bifenol y carbonato de potasio con relaciones molares 1,00:1,99:2,99:2,5 se pesaron en un matraz de cuatro bocas de 100 ml junto con 2,5 g de un tamiz molecular y se alimentaron con nitrógeno. Se introdujeron en el matraz 50 ml de NMP y se agitó la mezcla a 151°C durante 2 horas, aumentando la temperatura de reacción a 190°C hasta 200°C para continuar la reacción a una medida tal que aumentara la viscosidad del sistema. En ese momento, se varió el tiempo de reacción para sintetizar los polímeros conductores de protones con diferentes distribuciones de peso molecular. Tras reposar hasta enfriarse, el tamiz molecular para precipitación se eliminó y los residuos se sedimentaron en agua en forma de hebras. Se repitió dos veces una operación de lavado de los polímeros obtenidos en agua hirviendo durante 1 hora. Luego, se sumergieron los polímeros en 1 litro de ácido clorhídrico acuoso 1 M durante una noche con agitación, a continuación se volvió a repetir siete veces la operación de lavado de los mismos en agua hirviendo durante 1 hora y después se secaron los polímeros bajo presión reducida, para obtener los polímeros A2, B2 y C2 como polímeros conductores de protones basados en hidrocarburo aromático con distintos pesos moleculares en términos de polietilenglicol, tal como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4

	Capacidad Intercambio Iónico (meq/g)	Viscosidad Logarítmica (dl/g)	Peso Molecular Medio en Peso	Relación del Componente con Peso Molecular de 2.000 a 23.000 (% en masa)
Polímero A2	1,43	0,42	22.000	52
Polímero B2	1,44	0,81	42.300	13
Polímero C2	1,43	1,32	77.500	2

Preparación de la Composición Polimérica Conductora de Protones

5 Los polímeros A2, B2 y C2, que son los polímeros conductores de protones basados en hidrocarburo aromático mostrados en la Tabla 4, y una mezcla de 1 a 2 de los polímeros A2 y C2 se disolvieron y dispersaron para obtener los siguientes tres tipos de relaciones en masa, obteniendo así las composiciones A2 a L2 como composiciones poliméricas conductoras de protones que contenían un 5% en masa de los polímeros conductores de protones. Se utilizó agua ultra pura como agua, con un disolvente orgánico de grado reactante.

(1) Polímero conductor de protones/agua/1,2-dimetoxietano = 5/10/85

(2) Polímero conductor de protones/agua/1,2-dimetoxietano/metanol = 5/5/23/67

(3) Polímero conductor de protones/agua/ciclohexanona = 5/5/90

10 La Tabla 5 muestra los niveles de absorbancia medidos en referencia a las respectivas composiciones. Las respectivas composiciones se clasificaron en composiciones según los Ejemplos 1B a 9B y composiciones según los ejemplos comparativos 1B a 3B.

Tabla 5

Muestra	Polímero	Composición del Disolvente	Coef. abs. 750 nm (cm ⁻¹ % ⁻¹)	Observ.
Composición A2	Polímero A2	(1)	0,48	Ejemplo 1B
Composición B2		(2)	0,44	Ejemplo 2B
Composición C2		(3)	hasta 0,001	Ejemplo 3B
Composición D2	Polímero B2	(1)	0,36	Ejemplo 4B
Composición E2		(2)	0,013	Ejemplo 5B
Composición F2		(3)	hasta 0,001	Ejemplo 6B
Composición G2	Polímero C2	(1)	0,2	Ejp. Comp. 1B
Composición H2		(2)	0,005	Ejp. Comp. 2B
Composición I2		(3)	hasta 0,001	Ejp. Comp. 3B
Composición J2	Polímero A2 + C2 (1/2)	(1)	0,29	Ejemplo 7B
Composición K2		(2)	0,15	Ejemplo 8B
Composición L2		(3)	hasta 0,001	Ejemplo 9B

15 *Preparación de la Tinta Catalítica*

20 Las composiciones mencionadas anteriormente se añadieron a un catalizador de carbono-platino al 40% comercial (Tanaka Kikinokogyo Kabushiki Kaisha) y se agitaron para que homogeneidad, obteniendo así tintas catalíticas para celdas de combustible según los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos. Los electrodos preparados a partir de las composiciones con los números de Ejemplos se consideran como electrodos de los números de Ejemplos como tales. Por ejemplo, los electrodos preparados a partir de la composición según el Ejemplo 1B se consideran como electrodos según el Ejemplo 1B. El carbono que soportaba el catalizador y los polímeros conductores de protones contenidos en las composiciones se ajustaron de manera tal que la relación másica entre ellos fuese de 1:0,28.

Preparación del Electrodo

25 Se aplicó cada tinta catalítica sobre papeles de carbono comerciales (E-Tek) y se secó, preparando así electrodos para una celda de combustible. En ese momento, el papel de carbono para el ánodo se obtuvo mediante un papel de carbono hidrofílico y el papel de carbono para el cátodo se obtuvo mediante un papel de carbono convertido en hidrofóbico.

Preparación de la Membrana de Electrolito

El polímero C2 mencionado en la Tabla 4 se disolvió en NMP (25%) y se fundió en una placa de vidrio provista en una placa caliente mediante moldeo por fundición, se retiró por destilación la NMP hasta que la mezcla resultase pelicular y la película se sumergió en agua durante una noche. Luego, se repitió cinco veces una operación de lavado de la membrana con agua ultra pura durante 1 hora. A continuación se reticuló la membrana y se secó a temperatura ambiente, obteniendo así una membrana de electrolito polimérica basada en hidrocarburo aromático.

Preparación del Conjunto de Membranas Electrodo-Electrolito

La membrana de electrolito mencionada anteriormente se equilibró con humedad bajo una atmósfera de 20°C con una humedad del 80% RH y se mantuvo a continuación entre los dos tipos de electrodos mencionados anteriormente (ánodo y cátodo) bajo el mismo ambiente, para que las superficies recubiertas con la tinta catalítica estuvieran en contacto con la membrana de electrolito. Este laminado de los electrodos y de la membrana de electrolito se mantuvo entre dos placas de acero inoxidable unidas con una junta. Luego, el laminado se prensó en caliente a 130°C bajo presión, para que los electrodos y la membrana de electrolito se unieran entre sí. Se retiró el laminado en el estado que tenía entre las placas de acero inoxidable y se enfrió naturalmente a temperatura ambiente, obteniendo así cada uno de los conjuntos de membranas electrodo-electrolito según los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos. Los conjuntos de membranas electrodo-electrolito preparados con los electrodos de los números de Ejemplos se consideran como conjuntos de membranas electrodo-electrolito de los números de Ejemplos como tales. Por ejemplo, los electrodos preparados con los electrodos según el Ejemplo 1B se consideran como el conjunto de membranas electrodo-electrolito según el Ejemplo 1B.

Se llevó a cabo una prueba de generación de energía de una celda de combustible con los conjuntos de membranas electrodo-electrolito según los Ejemplos 1B a 9B y los Ejemplos Comparativos 1B a 3B. En ese momento, se midieron los valores de resistencia interna de las celdas mediante un método de interrupción de la corriente, junto con la medición de las curvas corriente-voltaje. Aunque se puede determinar el rendimiento de la actividad catalítica a partir de un valor de voltaje en una región de baja densidad de corriente de una curva corriente-voltaje, una caída de voltaje resultando de la resistencia interna de una celda puede ser considerada erróneamente como una caída de tensión que resulta del escaso rendimiento catalítico y, por tanto, el voltaje exento de resistencia obtenido mediante la eliminación de un componente de resistencia de cada celda se consideró como un índice de la actividad catalítica y se obtuvo como sigue:

$$E \text{ (voltaje exento de resistencia)} = E \text{ real (voltaje actualmente medido)} - R \text{ (resistencia interna)} I \text{ (densidad de corriente)}$$

La Tabla 6 muestra los resultados de la medida de los voltajes exentos de resistencia a una densidad de corriente de 0,1 A/cm².

Tabla 6

	Voltaje @ 0,1 A/cm² (V)
Ejemplo 1B	0,845
Ejemplo 2B	0,842
Ejemplo 3B	0,843
Ejemplo 4B	0,837
Ejemplo 5B	0,836
Ejemplo 6B	0,836
Ejemplo 7B	0,843
Ejemplo 8B	0,841
Ejemplo 9B	0,842
Ejemplo Comparativo 1B	0,792
Ejemplo Comparativo 2B	0,801
Ejemplo Comparativo 3B	0,787

Se entiende a partir de la Tabla 6 que cada una de las celdas de combustible preparadas a partir de las composiciones que contienen polímeros conductores de protones que incluyen al menos un 10% en masa de componentes con pesos moleculares de 2.000 a 23.000 en términos de polietilenglicol según los Ejemplos mostraba un alto voltaje exento de resistencia a 0,1 A/cm² con desarrollo de un excelente rendimiento catalítico. Por otra parte, no se alcanzó suficiente rendimiento catalítico en las celdas de combustible según los Ejemplos Comparativos. Aunque los valores del coeficiente de absorción en la Tabla 5 sirven como índices de los estados de dispersión o disolución de los polímeros conductores de protones en las composiciones, dicha tendencia reconoció que ninguno de los dos contribuía al desarrollo del rendimiento catalítico. En cuanto a una composición que contiene un polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático, por tanto, es particularmente importante ajustar el peso molecular del polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático en el rango de acuerdo con la presente invención.

En cuanto a los electrodos de una celda de combustible, es importante mantener una perfecta difusión del gas en los electrodos junto con la actividad catalítica, dependiendo del método de utilización de la celda de combustible. Una difusión de gas baja en los electrodos no es conveniente en este caso, ya que tiende a dificultar la alimentación de alta corriente. Desde este punto de vista, los valores de las densidades de corriente con un voltaje de 0,2 V se comprobaron en las curvas de corriente-potencial de las celdas de combustible según los Ejemplos 1B a 9B que muestran excelente actividad catalítica. La Tabla 7 indica los resultados.

Tabla 7

	Densidad de Corriente @ 0,2 V (A/cm ²)
Ejemplo 1B	0,80
Ejemplo 2B	0,91
Ejemplo 3B	1,91
Ejemplo 4B	1,01
Ejemplo 5B	1,85
Ejemplo 6B	1,95
Ejemplo 7B	1,36
Ejemplo 8B	1,67
Ejemplo 9B	1,88

Se entiende a partir de la Tabla 7 que los valores de las densidades de corriente a 0,2 V son diferentes entre sí entre los Ejemplos y esta tendencia es particularmente excelente en los Ejemplos 3B, 5B, 6B, 7B, 8B y 9B, que muestran pequeños valores de absorbancia de las composiciones. Por tanto, es posible hacer funcionar óptimamente una celda de combustible mediante la utilización de una composición polimérica conductora de protones con un coeficiente de absorción en el rango de 0 a 0,3 cm⁻¹%⁻¹. En este caso, el coeficiente de absorción tiende a aumentar a medida que se reduce el peso molecular del polímero conductor de protones y, por tanto, tiende a resultar difícil ajustar la composición polimérica conductora de protones.

Con respecto a las celdas de combustible según los Ejemplos 3B y 9B, los niveles de durabilidad se compararon mediante la generación de energía continua durante 500 horas. Así, el voltaje inicial de 0,72 V a 0,5 A/cm² se redujo ligeramente a 0,68 V en la celda de combustible según el Ejemplo 3B, mientras que el voltaje en la celda de combustible según el Ejemplo 9B cambió sustancialmente de forma constante de un nivel inicial de 0,71 V en el rango hasta 0,72 V. Cuando se emplea una composición que contiene en forma mixta un polímero conductor de protones que contiene un componente con un peso molecular más alto junto con un componente con un peso molecular de 2.000 a 23.000 en términos de polietilenglicol, por tanto, es posible hacer funcionar óptimamente la celda de combustible.

La composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención es una composición preparada mediante la dispersión o disolución de un polímero conductor de protones basado en hidrocarburo aromático y tiene excelente capacidad de unión a una membrana de electrolito con un polímero basado en hidrocarburo aromático en particular. Con respecto a una celda de combustible preparada mediante la utilización de una solución (5% en masa) de Nafion® comercial, que es una composición en la que se dispersa un polímero conductor de protones como en el Ejemplo Comparativo 4B, se realizó una prueba similar de durabilidad. Así, se redujo el voltaje a 0,61 V después de un período de tiempo de 500 horas, aunque el voltaje inicial estaba perfecto a

0,72 V. Cuando se midió la resistencia interna de la celda de combustible por un método de interrupción de corriente con el fin de especificar su causa, se observó un incremento de la resistencia no reconocida en caso de emplear la composición polimérica conductora de protones de la invención. Esto se puede deducir debido a que se redujo la capacidad de unión en las superficies de contacto entre los electrodos y la membrana de electrolito polimérica.

- 5 Aunque la salida de potencia mostrada en los Ejemplos mencionados anteriormente se refiere a celdas de combustible abastecidas con hidrógeno, por ejemplo la presente invención es similarmente aplicable a una celda de combustible que utiliza un combustible basado en hidrocarburo tal como el metanol.

Aplicación Industrial

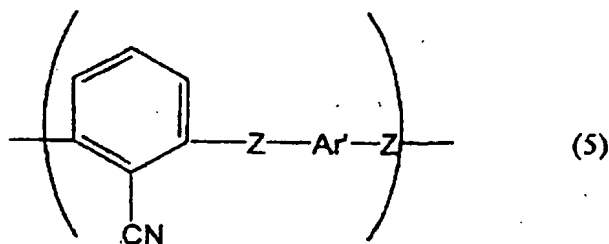
- 10 Al emplear la composición polimérica conductora de protones de acuerdo con la presente invención se pueden formar establemente capas catalíticas de electrodos de la celda de combustible mediante la combinación de un catalizador para los electrodos de la celda de combustible. Las capas catalíticas desarrollan un excelente rendimiento catalítico y la capacidad de unión entre los electrodos y la membrana de electrolito es excelente en un conjunto de electrodos que tiene estas capas catalíticas y la membrana de electrolito. Por tanto, la composición polimérica conductora de protones y la tinta catalítica de acuerdo con la presente invención son útiles no sólo para una celda de combustible que utiliza un combustible basado en hidrocarburos, sino también para una celda de combustible abastecida con hidrógeno o similar.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica conductora de protones que contiene al menos un polímero basado en un poliarilén éter sulfonado que incluye un componente de acuerdo con la siguiente fórmula general (5), y un disolvente, caracterizada porque

5 el contenido de dicho polímero conductor de protones se encuentra en el rango del 1 al 30% en masa y

un componente de dicho polímero conductor de protones con un peso molecular en el rango de 2.000 a 23.000 en términos de polietilenglicol representa al menos un 10% en masa de la cantidad total de dicho polímero conductor de protones



10 donde en la fórmula general (5), Ar' se selecciona de un grupo aromático bivalente y Z es al menos uno seleccionado de entre el grupo consistente en un enlace directo, un enlace éter y un enlace tioéter

2. Composición polimérica conductora de protones según la reivindicación 1, caracterizada porque la distribución de peso molecular de dicho polímero conductor de protones tiene al menos dos valores máximos y al menos uno de dichos valores máximos exhibe un peso molecular en el rango de 2.000 a 23.000 en términos de polietilenglicol, mientras al menos otro de los valores máximos muestra un peso molecular en el rango superior a 23.000 en términos de polietilenglicol.

3. Composición polimérica conductora de protones según la reivindicación 2, caracterizada porque el valor máximo que exhibe el peso molecular situado en el rango superior a 23.000 en términos de polietilenglicol en la distribución de peso molecular de dicho polímero conductor de protones se encuentra en el rango de peso molecular de 50.000 a 120.000 en términos de polietilenglicol.

4. Composición polimérica conductora de protones según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene, como el mencionado disolvente, al menos agua en el rango del 1 al 45% en masa y un disolvente orgánico en el rango del 50 al 98% en masa.

5. Composición polimérica conductora de protones según la reivindicación 1, caracterizada porque el coeficiente de absorción en el espectro de absorción de luz visible a 750 nm se encuentra en un rango de 0 a $0,3 \text{ cm}^{-1} \cdot \%^{-1}$.

6. Composición polimérica conductora de protones según la reivindicación 1, caracterizada porque presenta viscosidad estructural.

7. Composición polimérica conductora de protones según la reivindicación 1, caracterizada porque el contenido de grupos ácido sulfónico en dicho polímero conductor de protones se encuentra en el rango de 0,3 a 3,5 meq/g.

8. Método para preparar una composición polimérica conductora de protones para obtener la composición polimérica conductora de protones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque tiene al menos una etapa de adición de un primer disolvente a dicho polímero conductor de protones y a continuación otra adición de un segundo disolvente que tiene un parámetro de solubilidad inferior a dicho primer disolvente.

9. Método para preparar una composición polimérica conductora de protones según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho primer disolvente es agua y dicho segundo disolvente es un disolvente orgánico.

10. Tinta catalítica que tiene la composición polimérica conductora de protones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y un catalizador.

11. Celda de combustible en la que se incorpora un conjunto de membranas electrodo-electrolito formado mediante el apilamiento de los electrodos preparados a partir de la tinta catalítica según la reivindicación 10 y una membrana de electrolito polimérica compuesta de dicho polímero conductor de protones.

FIG.1

