

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 636**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/10** (2006.01)

**C08G 75/23** (2006.01)

**C08J 5/22** (2006.01)

**C08L 81/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2009 E 09778179 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2324529**

54 Título: **Membrana de intercambio de protones para uso en pilas de combustible de membrana de intercambio de protones**

30 Prioridad:

**29.08.2008 WO PCT/EP2008/007083**

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

**28.03.2016**

73 Titular/es:

**EWE-FORSCHUNGSZENTRUM FÜR  
ENERGIETECHNOLOGIE E.V. (100.0%)  
Carl-von-Ossietzky-Strasse 15  
26129 Oldenburg, DE**

72 Inventor/es:

**HU, JIN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 564 636 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**

Membrana de intercambio de protones para uso en pilas de combustible de membrana de intercambio de protones

5 La presente invención se refiere a membranas de intercambio de protones para uso en pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, en particular en pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico a alta temperatura (PEMFC) y pilas de combustible de metanol directo (DMFC), que comprende polímeros de polibenzimidazol sulfonado; y a métodos para la producción de tales membranas de intercambio de protones. Además, la presente invención se refiere a pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, que comprenden tales membranas de intercambio de protones.

10 Las pilas de combustible son dispositivos eficientes que generan energía eléctrica vía la reacción química de combustibles (por ejemplo, hidrógeno o metanol) y gas que contiene oxígeno. Las pilas de combustible se pueden clasificar según el electrolito usado en la pila de combustible. Los tipos de pilas de combustible incluyen pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC), pilas de combustible de metanol directo (DMFC), pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC), y pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). Las temperaturas de trabajo de las pilas de combustible y sus materiales constitutivos varían dependiendo del tipo de electrolito usado en una pila.

15 La PEMFC y DMFC básica incluye un ánodo (electrodo de combustible), un cátodo (electrodo del agente oxidante), y una membrana de electrolito polimérico (de aquí en adelante denominada también membrana de intercambio de protones) intermedia entre el ánodo y el cátodo. El ánodo incluye una capa catalizadora para promover la oxidación de un combustible, y el cátodo incluye una capa catalizadora para promover la reducción de un agente oxidante. Los ejemplos de combustible que se pueden suministrar al ánodo incluyen hidrógeno, un gas que contiene hidrógeno, una mezcla de vapor de metano y vapor de agua, y una disolución acuosa de metanol. Los ejemplos del agente de oxidación suministrado al cátodo incluyen oxígeno, gas que contiene oxígeno, y aire.

20 La membrana de electrolito polimérico actúa como conductor iónico para la migración de protones del ánodo al cátodo, actúa también como separador para prevenir el contacto entre el ánodo y el cátodo. Por lo tanto, las propiedades de la membrana de electrolito polimérico deben incluir suficiente conductividad iónica, propiedades de seguridad electroquímica, alta resistencia mecánica, estabilidad térmica a la temperatura de funcionamiento de la pila de combustible, y se debe formar fácilmente con ella una capa delgada.

25 La tecnología de PEMFC y DMFC hasta la fecha está basada en membranas de polímero sulfonado (por ejemplo, Nafion®) como electrolito. Los polímeros sulfonados exhiben generalmente buena estabilidad química y conductividad protónica a relativamente alta humedad y baja temperatura. Sin embargo, la presencia de agua líquida limita la temperatura de funcionamiento de PEMFC y DMFC a por debajo de 100°C a presión atmosférica, típicamente alrededor de 80°C, dado que el protón es conducido por la ayuda del agua líquida (disolvente protónico) en las membranas de polímero sulfonado. Además, tanto para PEMFC como para DMFC, tienen la desventaja del coste de los materiales (a saber, los catalizadores de metales nobles y la membrana perfluorosulfónica), y el coste del sistema asociado que son actualmente más altos con respecto a los sistemas de conversión de energía tradicionales. Además, el DMFC actualmente adolece del paso de metanol a través de las membranas de electrolito polimérico y de pobre cinética de oxidación-reducción del metanol a baja temperatura en catalizadores anódicos basados en Pt.

30 Se espera que la mayor parte de los inconvenientes asociados a la tecnología de PEMFC y DMFC a baja temperatura se podría resolver en parte o evitar funcionando a altas temperaturas, es decir, en particular por encima de 100°C. Las ventajas potenciales incluyen las siguientes: (1) cinética mejorada para las reacciones de ambos electrodos, que es de especial importancia para la oxidación directa de metanol en DMFC; (2) tolerancia mejorada al CO, que hace posible que una PEMFC use hidrógeno directamente de un simple reformador, de modo que el componente asociado se puede eliminar del sistema de procesado de combustible; (3) sistema de enfriamiento simple debido al incrementado gradiente de temperatura entre la pila de combustible y el refrigerante y un sistema de tratamiento del agua simplificado debido a la alta temperatura de funcionamiento (generalmente por encima del punto de ebullición del agua), mejorando por ello significativamente la eficiencia general del sistema. Además, se puede esperar también alta fiabilidad, menos mantenimiento, y mejores capacidades de respuesta transitoria como ventajas potenciales de la tecnología de PEMFC de alta temperatura.

35 Se han propuesto varios métodos para elevar la temperatura de funcionamiento de una PEMFC a 100°C o más alta, que incluyen un método que proporciona a una PEMFC un aparato de humidificación, y un método que funciona en condiciones presurizadas. Cuando una PEMFC se hace funcionar en condiciones presurizadas, el punto de ebullición del agua disminuye, de modo que la temperatura de funcionamiento se puede elevar. Pero el uso de un sistema presurizado o un aparato de humidificación incrementa el tamaño y el peso de la PEMFC, y reduce la eficiencia del sistema de generación de energía.

40 Consecuentemente, la disponibilidad de membranas de conducción de protones que retienen conductividad satisfactoria a alta temperatura (típicamente 100-200°C) sin humidificación podría permitir la realización de PEMFC y DMFC que son de especial interés para la aplicación en plantas de co-generación de energía eléctrica estacionarias

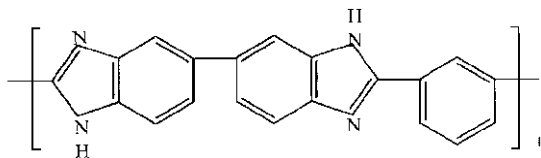
y en vehículos eléctricos.

La pobre conductividad de protones de las membranas de polímero sulfonado a alta temperatura (típicamente 100°C o más, por ejemplo, 100-200°C) es principalmente debida a la pérdida de agua (que actúa como disolvente protónico). Por lo tanto, un enfoque factible para las membranas de polímero sulfonado (que actúan como dador de protones) apropiadas para el funcionamiento de PEMFC y DMFC de alta temperatura podría ser, por ejemplo, proporcionar membranas de polímero sulfonado con material insoluble y no volátil, que pueden actuar como disolventes de protones (aceptores de protones) similares al agua. El disolvente de protones más efectivo además del agua es imidazol (Im), que contiene tanto grupo dador (NH) como grupo aceptor (N). El mecanismo para el transporte de protones del Im se muestra a continuación:



Sin embargo, el imidazol, benzimidazol y otros compuestos que contienen un resto Im como cadena lateral son muy solubles en agua. Por lo tanto, se fugarán de la membrana y envenenarán el catalizador, lo que los hace imposibles para uso práctico en pilas de combustible, sea a baja o alta temperatura de funcionamiento.

La más nueva tecnología en este campo, que proporciona polímero sulfonado insoluble y no volátil a usar como material de membrana, está basada en polibenzimidazol (PBI, Celazole™ de Hoeschst Celanese), cuya estructura química se muestra a continuación:



El PBI es un polímero insoluble en agua, y contiene los ciclos de Im en la cadena polimérica. La excelente estabilidad química y térmica del PBI permite la aplicación facilitada en pilas de combustible de alta temperatura. Para una revisión de PBI y polímeros relacionados, véase, por ejemplo, Deborah J. Jones and Jacques Rozière, J. Membrane Science, Vol. 185. Issue 1, 2001, paginas 41-58.

Además, se sabe que el resto Im se puede injertar con grupos sulfónicos, dado que el grupo NH en el anillo Im es activo hasta cierto punto. De este modo, se han proporcionado polímeros de PBI sulfonado por un método de preparación de dos etapas que comprende (1) activación de PBI usando un hidruro de metal alcalino, seguido de (2) reacción con arilsulfonatos, como se describe, por ejemplo, por Melinda B. Giesselman and John R. Reynolds, Macromolecules, Vol. 25, 1992, p. 4832-4834, y la bibliografía citada allí; y por Sansone et al., en el documento US 4,814,399.

Se mostró que las membranas de PBI alquilsulfonado, que tienen un grado de sustitución (por ejemplo, con sustituyentes de propanosulfona) de 73,1% en moles, mantienen una significativa conductividad de protones a temperaturas por encima de 100°C en estado humidificado, es decir, en presencia de una significativa cantidad de agua, como se describe por Qinggeng Li et al., Chem. Mater., Vol. 15, No. 26, 2003, p. 4906, columna derecha, 1. par., y la bibliografía citada allí. Tales membranas de PBI alquilsulfonado pueden ser útiles para la aplicación a pilas de combustible de baja temperatura. Sin embargo, las membranas de PBI alquilsulfonado conocidas para uso en aplicaciones de pilas de combustible de baja temperatura convencionales (tales como PEMFC) requieren la humidificación del gas reactante para conseguir el deseado rendimiento de una sola pila.

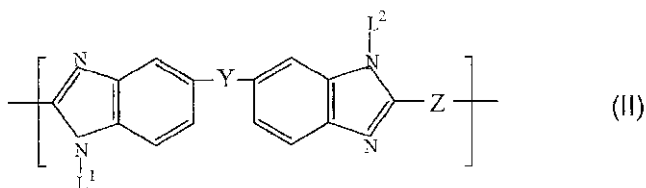
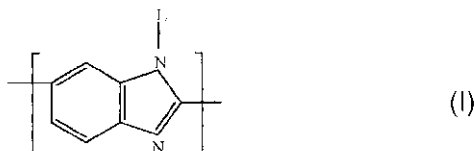
Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una membrana basada en PBI modificado con una buena conductividad de protones a alta temperatura de 100°C y superior, que por lo menos supere parcialmente los inconvenientes de la técnica anterior. Con tal membrana de electrolito polimérico/membrana de intercambio de protones se debe formar fácilmente una capa delgada para uso en pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, en particular en pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) de alta temperatura y pilas de combustible de metanol directo (DMFC). Adicionalmente, las propiedades de la membrana deben incluir alta resistencia mecánica y/o estabilidad térmica a la temperatura de funcionamiento de la pila de combustible. Otro aspecto es que se requieren suficientes propiedades de seguridad electroquímica.

El(los) anterior(es) objetivo(s) se resuelve(n) por el uso de una membrana de intercambio de protones según la reivindicación 1. La membrana de intercambio de protones comprende por lo menos un polímero de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PIB, para uso en pilas de combustible de membrana de intercambio de

protones que se pueden hacer funcionar a alta temperatura de 100°C o más, y a bajo o muy bajo contenido de agua, que se denomina también un estado en el que la membrana está esencialmente libre de agua.

La invención se describe más completamente de aquí en adelante con referencia a realizaciones generales y específicas. Esta realización, sin embargo, se puede realizar de muchas formas diferentes y no se debe considerar limitada a las realizaciones expuestas aquí. En su lugar, estas realizaciones se proporcionan de modo que esta descripción sea completa, y transmitirán totalmente el alcance de la invención a los expertos en la técnica. Las características adicionales de la invención se expondrán en la descripción siguiente, y en parte serán evidentes de la descripción, o se pueden aprender por la práctica de la invención. También se entiende que tanto la precedente descripción general como la siguiente descripción detallada son ejemplares y explicativas y se pretende que proporcionen explicación adicional de la invención según se reivindica.

En un primer aspecto, por lo tanto, la presente invención se refiere a una membrana M de intercambio de protones para uso en pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, en particular pilas de combustible de membrana de electrolítico de polímero de alta temperatura (PEMFC) y pilas de combustible de metanol directo (DMFC), que comprende por lo menos uno, es decir, uno o más, por ejemplo, uno, dos o tres polímeros de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI que comprende, en forma polimerizada, por lo menos 90% en moles, preferentemente por lo menos 95% en moles, y particularmente preferida por lo menos 99% en moles de unidades U monoméricas de fórmula (I) y/o (II), en base a la cantidad total de unidades monoméricas en polímero de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI,



en la que L, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> se seleccionan independientemente para cada una de las unidades U monoméricas y se seleccionan, independientemente unas de otras, del grupo que consiste en hidrógeno y -A-SO<sub>3</sub>H, en la que

A se selecciona del grupo que consiste en alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> divalente, preferentemente alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y más preferentemente alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; fluoroalcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> divalente, preferentemente fluoroalcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y más preferentemente fluoroalcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y aril de C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-alquilo divalente, preferentemente aril de C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-alquilo, y más preferentemente aril de C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo;

Y se selecciona del grupo que consiste en O y S, o Y es un enlace sencillo carbono-carbono; preferentemente Y es O o un enlace sencillo carbono-carbono;

Z se selecciona del grupo que consiste en alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> divalente, preferentemente alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y más preferentemente alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; alquenodiilo de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> divalente, preferentemente alquenodiilo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y más preferentemente alquenodiilo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> divalente, preferentemente arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> divalente, preferentemente heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>; heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> divalente; preferentemente heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> divalente, aril de C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub>-sulfona divalente, preferentemente aril de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-sulfona; y aril de C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub>-éter divalente, preferentemente aril de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-éter; y

en la que la cantidad total de unidades U monoméricas en el polímero de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI es de alrededor de 100 a alrededor de 10.000;

en el que de alrededor de 40 a alrededor de 85% en moles, preferentemente de alrededor de 45 a alrededor de 80% en moles, y lo más preferentemente de alrededor de 45 a alrededor de 75% en moles de L, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup>, en base a la cantidad total de L, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup>, es un resto -A-SO<sub>3</sub>H; y

en el que la membrana M está esencialmente libre de agua y exhibe una conductividad de protones a una temperatura de 100°C o más, preferentemente en el intervalo de 100 a 250°C, más preferentemente en el intervalo de 100 a 200°C, de por lo menos 10<sup>-5</sup> S/cm, preferentemente por lo menos 2 x 10<sup>-5</sup> S/cm, y más preferentemente por lo menos 5 x 10<sup>-5</sup> S/cm, tal como se mide por el método de impedancia, en particular como se describe por K. Uosaki

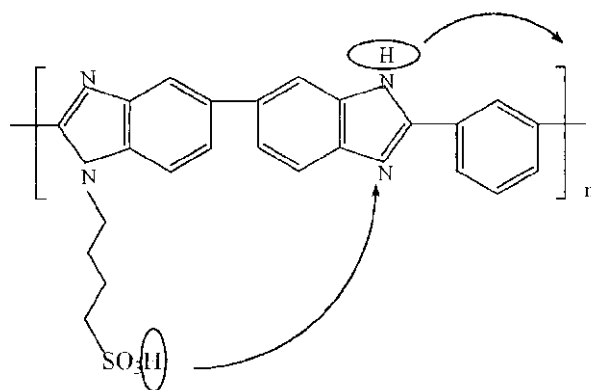
et al., J. Electroanal. Chem., Vol. 287 (1990), 163-167.

Opcionalmente, las unidades U monoméricas de fórmula (I) y/o (II), en particular las unidades U monoméricas de fórmula (I), pueden estar unidas entre sí por un resto Y o Z, en particular por un resto Y, como se define anteriormente.

5 Dado que la membrana M según la invención está adaptada para funcionar a altas temperaturas, es decir, por encima de 100°C, la mayor parte de los inconvenientes asociados a la tecnología de PEMFC y DMFC de baja temperatura se pueden resolver o evitar parcialmente. Las ventajas resultantes incluyen (1): La cinética para ambas reacciones de electrodo se mejora, lo que es de especial importancia para la oxidación directa de metanol en DMFC. (2) La tolerancia de CO mejora drásticamente, de 10-20 ppm de CO a 80°C a 1.000 ppm a 130°C y hasta 30.000 ppm a 200°C. Esta alta tolerancia al CO hace posible que una PEMFC use hidrógeno directamente de un simple reformador, de modo que el componente asociado se puede eliminar del sistema de procesado del combustible. (3) El sistema de refrigeración requerido es simple y prácticamente posible debido al gradiente de temperatura incrementado entre la pila de combustible y el refrigerante. Además, el sistema de tratamiento de agua se simplifica dado que la temperatura de funcionamiento generalmente está por encima del punto de ebullición del agua. De este modo la eficiencia general del sistema mejora significativamente. La alta fiabilidad, menor mantenimiento, y mejores capacidades de respuesta transitoria son ventajas adicionales de la tecnología de PEMFC de alta temperatura.

10 Sin ningún deseo de estar vinculados a la teoría, se cree que la buena conductividad de protones de la membrana M según la invención a alta temperatura (a o por encima de 100°C) se puede atribuir al específicamente adaptado diseño estructural y grado de sulfonación de los polímeros de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI empleados en la membrana M, en combinación con un estado de funcionamiento de la membrana M que está esencialmente libre de agua. A saber, si el polibenzimidazol (PBI) se puede injertar con grupo(s) sulfónico(s) sobre de alrededor de 40 a alrededor de 85% en moles de los restos de imidazol disponibles de la unidad de PBI, se cree que este tipo de PBI parcialmente sulfonado (ps-PBI) puede conducir protones esencialmente sin ningún disolvente protónico como agua, dado que tiene tanto un grupo dador de protones (grupo ácido sulfónico) como un grupo aceptor de protones (ciclo Im). Esto es particularmente cierto si se puede conseguir un alto grado de sulfonación, por ejemplo, igual o mayor de 60% en moles, o si esencialmente la mitad de los restos de imidazol disponibles de las unidades de PBI están sulfonados, por ejemplo, de 40 a 60% en moles. En principio, este tipo de PBI parcialmente sulfonado o PBI mediosulfonado debe funcionar como membrana para la PEMFC y DMFC que funciona a alta temperatura esencialmente sin la existencia de agua, dado que las membranas M según la invención exhiben buena conductividad de protones a altas temperaturas (a o por encima de 100°C) en condiciones en las que la membrana M está esencialmente libre de agua.

15 El posible mecanismo de conducción de protones basado en el anteriormente mencionado principio (que se puede denominar concepto de "dador de protones-aceptor de protones" implementado en una macromolécula) se muestra en la figura a continuación.



20 Las definiciones de las variables usadas en las fórmulas precedentes, y usadas en las fórmulas de aquí en adelante en general incluyen términos genéricos que representan los respectivos sustituyentes. En el término  $C_n-C_m$ , n y m, respectivamente, indican el número posible de átomos de carbono en cada uno de los sustituyentes o en un resto específico de tal sustituyente.

35 El término "divalente" indica que el grupo o resto respectivo, por ejemplo, alcanodiilo divalente y arilalquilo divalente, tiene dos valencias disponibles para unir dicho grupo o resto a dos sitios moleculares distintos (es decir, diferentes). Como ejemplo, en el resto  $-A-SO_3H$  de fórmula (I) o (II) anterior, -A- puede ser, por ejemplo, alcanodiilo divalente, por ejemplo, un grupo alquilo que está covalentemente unido a dos sitios moleculares distintos vía dos enlaces sencillos carbono-carbono. En este caso, los "dos sitios moleculares distintos" son (1) el átomo de nitrógeno del imidazol de las unidades de benzimidazol que constituyen la cadena principal de polímero (cadena polimérica) del polímero de ps-PBI por una parte, y (2) el átomo de azufre del  $-SO_3H$  en el resto  $-A-SO_3H$ . Se debe advertir que

aquí los términos “alcanodiilo”, “alcanodiilo divalente”, y “alquilo divalente” se usan como sinónimos, teniendo en cada caso el significado de “divalente” como se define aquí. Lo mismo se aplica a los otros grupos y/o restos que se definen aquí como “divalentes”, que incluyen haloalquenilo (divalente), alquenodiilo (divalente), arilo (denominado también arilenodiilo) divalente, arilalquilo divalente, heteroarilo (denominado también heteroarilenodiilo) divalente, arilsulfona (también denominada arilenodiilsulfona) divalente; y ariléter divalente.

Halógeno: flúor, cloro, bromo y yodo; en particular flúor, cloro y bromo; y especialmente flúor.

Alquilo, y los grupos alquilo en alquilarilo y alquilsulfona: grupos hidrocarbonados saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 10, por ejemplo, 2, 4, 6 u 8 átomos de carbono; por ejemplo, alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , tal como metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-metilhexilo, 3-metilhexilo, n-octilo, 2-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-nonilo, n-decilo, y similares.

Alquilo halogenado (de aquí en adelante denominado haloalquilo): grupos hidrocarbonados saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 10, por ejemplo, 2, 4, 6 u 8 átomos de carbono, en particular los grupos alquilo como se define anteriormente, en los que los átomos de hidrógeno de dichos grupos pueden estar total o parcialmente substituidos por átomos de halógeno como se define anteriormente: por ejemplo, haloalquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , en particular fluoroalquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , tal como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1,1-trifluoroprop-2-ilo, y similares.

Alcanodiilo: grupos hidrocarbonados saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 10, por ejemplo, 2, 4, 6 u 8 átomos de carbono, tales como los grupos alquilo definidos anteriormente, en los que el grupo (divalente) alcanodiilo tiene dos valencias disponibles para unir covalente dicho grupo o resto a dos sitios moleculares distintos (es decir, diferentes) por medio de dos enlaces sencillos carbono-carbono; por ejemplo alcanodiilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , tal como metanodiilo, etanodiilo, n-propanodiilo, 1-metiletanodiilo, n-butanodiilo, 1-metilpropanodiilo, 2-metilpropanodiilo, 1,1-dimetiletanodiilo, N-pentanodiilo, 1-metilbutanodiilo, 2-metilbutanodiilo, 3-metilbutanodiilo, 2,2-dimetilpropanodiilo, 1-etilpropanodiilo, n-hexanodiilo, 1,1-dimetilpropanodiilo, 1,2-dimetilpropanodiilo, 1-metilpentanodiilo, 2-metilpentanodiilo, 3-metilpentanodiilo, 4-metilpentanodiilo, 1,1-dimetilbutanodiilo, 1,2-dimetilbutanodiilo, 1,3-dimetilbutanodiilo, 2,2-dimetilbutanodiilo, 2,3-dimetilbutanodiilo, 3,3-dimetilbutanodiilo, 1-etilbutanodiilo, 2-etilbutanodiilo, 1,1,2-trimetilpropanodiilo, 1,2,2-trimetilpropanodiilo, 1-etil-1-metilpropanodiilo, 1-etil-2-metilpropanodiilo, n-heptanodiilo, 2-metilhexanodiilo, 3-metilhexanodiilo, n-octanodiilo, 2-metilheptanodiilo, 3-metilheptanodiilo, n-nonanodiilo, n-decanodiilo, y similares.

Alcanodiilo halogenado (de aquí en adelante denominado haloalcanodiilo): grupos hidrocarbonados saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 10, por ejemplo, 2, 4, 6 u 8 átomos de carbono, en los que el grupo alcanodiilo tiene dos valencias disponibles para unir covalentemente dicho grupo o resto a dos sitios moleculares distintos (es decir, diferentes) por medio de dos enlaces sencillos carbono-carbono, en particular los grupos alcanodiilo como se define anteriormente, en los que los átomos de hidrógeno de dichos grupos pueden estar total o parcialmente substituidos por átomos de halógeno como se define anteriormente: por ejemplo, haloalquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , en particular fluoroalquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , tal como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1,1-trifluoroprop-2-ilo, y similares.

Alquenodiilo: grupos hidrocarbonados lineales o ramificados monoetilénicamente insaturados, que tienen de 2 a 10, por ejemplo, de 2 a 4, de 2 a 6, o de 2 a 8, átomos de carbono y un doble enlace carbono-carbono en cualquier posición de la cadena de átomos de carbono, por ejemplo, alquenodiilo de  $C_2$ - $C_{10}$ , tal como etenodiilo, propenodiilo, 1-metiletenodiilo, 1-butenodiilo, 2-butenodiilo, 1-pentenodiilo, 2-pentenodiilo, 3-pentenodiilo, 1-hexenodiilo, 2-hexenodiilo, 3-hexenodiilo, 1-heptenodiilo, 2-heptenodiilo, 3-heptenodiilo, 1-octenodiilo, 2-octenodiilo, 3-octenodiilo, 4-octenodiilo, y similares.

Arilo: hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono miembros del anillo, en particular de 6 a 12 átomos de carbono miembros del anillo: radicales hidrocarbonados homo-, bi- o tricíclicos, en particular homo- o bicíclicos, dichos grupos cíclicos aromáticos en particular incluyen fenilo y bifenilo.

Arilalquilo: grupo arilo como se define anteriormente, que tiene de 7 a 15 átomos de carbono, de 6 a 12 de los cuales son átomos de carbono miembros del anillo, en el que el ciclo aromático está substituido con uno o más, por ejemplo, 1, 2 o 3, en particular 1 grupo alquilo como se define anteriormente, tal como alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , en particular alquilo  $C_1$ - $C_6$  lineal, por ejemplo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo, y butilfenilo.

Heterociclo: que tiene de 5 a 15 átomos miembros del anillo, en particular heterociclo de 5 o 6 miembros: radicales

hidrocarbonados homo-, bi- o tri-cíclicos, en particular homo- o bi-cíclicos que contienen 1, 2, 3 o 4 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno y un átomo de azufre; el heterociclilo insaturado incluye heteroarilo parcialmente insaturado, por ejemplo, mono-insaturado, y aromático; dichos heterociclos incluyen, en particular:

5 - heteroarilo de 5 miembros, que contiene 1, 2, 3 o 4 átomos de nitrógeno o 1, 2 o 3 átomos de nitrógeno y un átomo de azufre u oxígeno: grupos heteroarilo de 5 miembros que, además de átomos de carbono, pueden contener 1, 2, 3 o 4 átomos de nitrógeno o 1, 2 o 3 átomos de nitrógeno y un átomo de azufre u oxígeno como miembros del anillo, por ejemplo 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo, 5-isoxazolilo, 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo, 5-isotiazolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, 1,2,4-oxadiazol-5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, 1,2,3-triazol-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo, tetrazolilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo y 1,3,4-triazol-2-ilo;

15 - heteroarilo de 6 miembros, que contiene 1, 2, 3 o 4 átomos de nitrógeno: grupos heteroarilo de 6 miembros que, además de átomos de carbono, pueden contener 1, 2, 3 o 4 o 1, 2 o 3 átomos de nitrógeno como miembros del anillo, por ejemplo 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirazinilo, 1,2,3-triazinilo, 1,3,5-triazin-2-ilo y 1,2,4-triazin-3-ilo;

20 - heterociclilo de 5 y 6 miembros, que contiene 1, 2, 3 o 4 átomos de nitrógeno o 1, 2 ó 3 átomos de nitrógeno y un átomo de azufre u oxígeno: 3-pirazolidinilo, 4-pirazolidinilo, 5-pirazolidinilo, 2-pirrolidin-2-ilo, 2-pirrolidin-3-ilo, 3-pirrolidin-2-ilo, 3-pirrolidin-3-ilo, 1-piperidinilo, 2-piperidinilo, 3-piperidinilo, 4-piperidinilo, piridin(1,2-dihidro)-2-on-1-ilo, 2-piperazinilo, 1-pirimidinilo, 2-pirimidinilo, morfolin-4-ilo y tiomorfolin-4-ilo.

Arilsulfona: grupo arilo (o grupo arilalquilo) como se define aquí anteriormente, que tiene de 6 a 19 átomos de carbono, en particular de 6 a 12 átomos de carbono, y que lleva por lo menos uno, por ejemplo, 1 o 2, en particular 1 resto sulfona  $-SO_2$ , por ejemplo, fenilsulfona.

25 Ariléter: grupo arilo (o grupo arilalquilo) como se define aquí anteriormente, que tiene de 6 a 19 átomos de carbono, en particular de 6 a 12 átomos de carbono, y que comprende por lo menos uno, por ejemplo, 1 o 2, en particular 1 resto éter  $-O-$ , por ejemplo, difeniléter.

El grado de sulfonación se define por el porcentaje de grupos sulfónicos a la cantidad total de los ciclos de imidazol en el polímero de polibencimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI. De este modo, si no se indica lo contrario, el grado de sulfonación se indica como % en moles.

30 En una realización, el polímero de polibencimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI comprende, en forma polimerizada, por lo menos 90% en moles, preferentemente por lo menos 95% en moles, más preferentemente por lo menos 99% en moles, y particularmente preferido por lo menos 99,9% en moles de unidades U monoméricas de fórmula (I), en base a la cantidad total de unidades monoméricas de polímero de polibencimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI. En este caso, el polímero de polibencimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI consiste esencialmente en las unidades U monoméricas de fórmula (I), aparte de cualquier grupo terminal con el que terminan las cadenas poliméricas, tales como grupos alquilo inferior, por ejemplo, metilo, etilo o propilo. En esta realización, las unidades U monoméricas de fórmula (I) pueden estar unidas entre sí por un resto Y o Z, en particular por un resto Y, como se define anteriormente.

40 En otra realización, el polímero de polibencimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI comprende, en forma polimerizada, por lo menos 90% en moles, preferentemente por lo menos 95% en moles, más preferentemente por lo menos 99% en moles, y particularmente preferido por lo menos 99,9% en moles de unidades U monoméricas de fórmula (II), en base a la cantidad total de unidades monoméricas en el polímero de polibencimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI. En este caso, el polímero de polibencimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI consiste esencialmente en las unidades U monoméricas de fórmula (II), aparte de cualquier grupo terminal con el que terminan las cadenas poliméricas, tales como grupos alquilo inferior, por ejemplo metilo, etilo o propilo.

45 Según la invención, de alrededor de 40 a alrededor de 85% en moles de  $L$ ,  $L^1$  y  $L^2$ , en base a la cantidad total de  $L$ ,  $L^1$  y  $L^2$ , es un resto  $-A-SO_3H$ . Preferentemente, de alrededor de 45 a alrededor de 80% en moles, y más preferentemente de alrededor de 45 a alrededor de 75% en moles de  $L$ ,  $L^1$  y  $L^2$ , en base a la cantidad total de  $L$ ,  $L^1$  y  $L^2$ , es un resto  $-A-SO_3H$ .

50 En una realización particularmente preferida, de alrededor de 60 a alrededor de 85% en moles, más preferentemente de alrededor de 60 a alrededor de 80% en moles, e incluso más preferentemente de alrededor de 65 a alrededor de 75% en moles de  $L$ ,  $L^1$  y  $L^2$ , en base a la cantidad total de  $L$ ,  $L^1$  y  $L^2$ , es un resto  $-A-SO_3H$ . Por consiguiente, el resto de  $L$ ,  $L^1$  y  $L^2$  es hidrógeno.

55 En otra realización particularmente preferida, de alrededor de 40 a alrededor de 60% en moles, más preferentemente de alrededor de 45 a alrededor de 55% en moles, e incluso más preferentemente de alrededor de 50% en moles de  $L$ ,  $L^1$  y  $L^2$ , en base a la cantidad total de  $L$ ,  $L^1$  y  $L^2$ , es un resto  $-A-SO_3H$ . Por consiguiente, el resto

de L, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> es hidrógeno.

5 Cuando el ps-PBI comprende, en forma polimerizada, por lo menos 90% en moles de unidades U monoméricas de fórmula (I), en base en la cantidad total de unidades monoméricas en el ps-PBI, preferentemente de alrededor de 40 a alrededor de 85% en moles, más preferentemente de alrededor de 45 a alrededor de 80% en moles, e incluso más preferentemente de alrededor de 45 a alrededor de 75% en moles de L, en base a la cantidad total de L, son un resto -A-SO<sub>3</sub>H. Por consiguiente, el resto de L es hidrógeno.

10 Cuando el ps-PBI comprende, en forma polimerizada, por lo menos 90% en moles de unidades U monoméricas de fórmula (II), en base en la cantidad total de unidades monoméricas en el ps-PBI, preferentemente de alrededor de 40 a alrededor de 85% en moles, más preferentemente de alrededor de 45 a alrededor de 80% en moles, e incluso más preferentemente de alrededor de 45 a alrededor de 75% en moles de L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup>, en base a la cantidad total de L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup>, son un resto -A-SO<sub>3</sub>H. Por consiguiente, el resto de L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> es hidrógeno.

15 Como se describe anteriormente, en una realización preferida de la presente invención, el polímero de polibencimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI comprende, en forma polimerizada, por lo menos 90% en moles de unidades U monoméricas de fórmula (II), en base en la cantidad total de unidades monoméricas en el ps-PBI. En esta realización, preferentemente por lo menos en el 80%, más preferentemente por lo menos en el 90%, y más preferentemente en esencialmente todas las unidades U monoméricas de fórmula (II), en base a la cantidad total de las unidades U monoméricas de fórmula (II), por lo menos uno de L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> es hidrógeno; y en particular preferentemente uno de L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> es hidrógeno y el otro es un resto -A-SO<sub>3</sub>H.

20 En una realización particularmente preferida, en por lo menos 80%, preferentemente en por lo menos 90%, y más preferentemente en esencialmente todas las unidades U monoméricas de fórmula (II), en base a la cantidad total de las unidades U monoméricas de fórmula (II), L<sup>1</sup> es hidrógeno y L<sup>2</sup> es un resto -A-SO<sub>3</sub>H. En otra realización particularmente preferida, en por lo menos 80%, preferentemente en por lo menos 90%, y más preferentemente en esencialmente todas las unidades U monoméricas, en base a la cantidad total de las unidades U monoméricas, L<sup>2</sup> es hidrógeno y L<sup>1</sup> es un resto -A-SO<sub>3</sub>H.

25 En otra realización, A se selecciona del grupo que consiste en alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal divalente; más particularmente alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal; y lo más preferentemente alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal; en particular, metanodiilo, etanodiilo, n-propanodiilo, y n-butanodiilo; aril de C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-alquilo divalente, más preferentemente aril de C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo; y lo más preferentemente fenilo que lleva un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal, especialmente metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo, y butilfenilo; fluoroalcano de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal divalente, más preferentemente fluoroalcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal; y lo más preferentemente fluoroalcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal; en particular fluorometanodiilo, fluoroetanodiilo, fluoro-n-propanodiilo, y fluoro-n-butanodiilo.

30 En otra realización, Z se selecciona del grupo que consiste en alcanodiilo de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> divalente, tal como butanodiilo, pentanodiilo, hexanodiilo, heptanodiilo y octanodiilo, más preferentemente alcanodiilo de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> lineal; alquenodiilo de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> divalente, más preferentemente alquenodiilo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, en particular etenilo y propenilo; arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> divalente, en particular, grupo fenilo y grupo difenilo; heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> divalente, más preferentemente heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, en particular grupo imidazol y grupo piridina; heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> divalente, más preferentemente heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, en particular, grupo piperidina; aril de C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-sulfona divalente, más preferentemente aril de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-sulfona, en particular, fenilsulfona y difenilsulfona; aril de C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-éter, más preferentemente aril de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-éter, en particular, feniléter y difeniléter.

35 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el polímero de polibencimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI se selecciona del grupo que consiste en poli-2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibencimidazol; poli-2,2'-(piridileno-3",5")-bibencimidazol; poli-2,2'-(furileno-2",5")-5,5'-bibencimidazol; poli-2,2'-(naftaleno-1",6")-5,5'-bibencimidazol; poli-2,2'-(bifenileno-4",4")-5,5'-bibencimidazol; poli-2,2'-amileno-5,5'-bibencimidazol; poli-2,2'-octametileno-5,5'-bibencimidazol; poli-2,6'-(m-fenileno)-diimidazobenceno; poli-(1-(4,4-difenileter)-5-oxibenzimidazol)-bencimidazol; poli-(1-(2-piridina)-5-oxibenzimidazol)-bencimidazol; poli-(3-(4-(6-(1-bencimidazol-5-iloxi)-1-bencimidazol-2-il)fenil)-3-fenilisobenzofuran-1(3H)-ona) y poli(2,5-bencimidazol).

40 En otra realización preferida, Y es O o Y es un enlace sencillo carbono-carbono. Esto se aplica en particular en el caso en que el ps-PBI comprende, en forma polimerizada, por lo menos 90% en moles de unidades U monoméricas de fórmula (II), en base a la cantidad total de unidades monoméricas en el ps-PBI. Más preferentemente, en este caso Y es O.

45 En otra realización preferida, el polímero de polibencimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI tiene un peso molecular promedio en número M<sub>n</sub> en el intervalo de alrededor de 1.000 a alrededor de 1.000.000; preferentemente en el intervalo de alrededor de 5.000 a alrededor de 1.000.000. En otra realización preferida, el ps-PBI tiene un peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> en el intervalo de alrededor de 10.000 a alrededor de 1.000.000; preferentemente en el intervalo de alrededor de 20.000 a alrededor de 1.000.000.

50 En otra realización preferida, la membrana M según la invención tiene un grosor en el intervalo de alrededor de 20 µm a alrededor de 200 µm, más preferentemente de alrededor de 50 µm a alrededor de 100 µm, en condiciones en



las que la membrana M está esencialmente libre de agua.

Según la invención, la membrana M exhibe una conductividad significativa en condiciones en las que la membrana M está esencialmente libre de agua (también conocido como estado anhidro). Usualmente, el contenido de agua de la membrana M en estado anhidro (en particular, directamente después de la producción de la membrana M) es inferior a 0,5% en peso, y especialmente menor de 0,1% en peso, en base al peso total de la membrana M. Sin embargo, durante el funcionamiento de una pila de combustible, estado anhidro usualmente quiere decir que el agua se evapora de la membrana M a temperaturas elevadas (por encima de 100°C) sin humidificación del gas reactante. En este caso, la membrana M usualmente no está completamente deshidratada (es decir, anhidra), especialmente a temperaturas por debajo de 130°C, debido al agua generada electroquímicamente durante el funcionamiento de la pila de combustible. Típicamente, en este contexto "esencialmente libre de agua" quiere decir que la membrana M tiene un contenido de agua de 10% en peso o menos, en base al peso total de la membrana M. En una realización preferida, la membrana M según la invención, en condiciones en las que la membrana M está esencialmente libre de agua, tiene un contenido de agua de 5% en peso o menos, más preferentemente 3% en peso o menos, en base al peso total de la membrana M. En este contexto, se entiende que el gas reactante empleado para alimentar una pila de combustible de membrana de intercambio de protones de la invención no se humidifica; o el gas reactante solo se humidifica hasta un punto de a lo sumo 20% en volumen, en particular a lo sumo 10% en volumen, en base al volumen total del gas reactante.

Una pila de combustible de membrana de intercambio de protones, en particular, una pila de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) o una pila de combustible de metanol directo (DMFC), que comprende una membrana de intercambio de protones M, como se describe aquí, que puede funcionar a una temperatura de 100°C o más, preferentemente en el intervalo de 100 a 250°C, en condiciones en las que la membrana de intercambio de protones M está esencialmente libre de agua.

Tales pilas de combustible de membrana de intercambio de protones PEMFC y DMFC típicamente incluyen, además de la membrana M de intercambio de protones según la invención (también denominada membrana de electrolito polimérico), un ánodo (electrodo de combustible) y un cátodo (electrodo del agente oxidante). La membrana M es intermediada entre el ánodo y el cátodo. El ánodo incluye generalmente una capa de catalizador para promover la oxidación de un combustible, y el cátodo incluye generalmente una capa de catalizador para promover la reducción de un agente oxidante. Los ejemplos de combustible que se puede suministrar al ánodo incluyen hidrógeno, un gas que contiene hidrógeno, una mezcla de vapor de metanol y vapor de agua, y una disolución acuosa de metanol. Los ejemplos del agente oxidante suministrado al cátodo incluyen oxígeno, gas que contiene oxígeno y aire. En este contexto, se entiende que el gas reactante empleado para alimentar una pila de combustible de membrana de intercambio de protones de la invención no está humidificado; o el gas reactivo solo está humidificado hasta un punto de a lo sumo 20% en volumen., en particular a lo sumo 10% en volumen, en base al volumen total del gas reactante.

La PEMFC provista de una membrana M según la invención puede funcionar a temperaturas de hasta por lo menos 170°C. Adicionalmente, tales PEMFC pueden tolerar hasta por lo menos 3% en volumen de monóxido de carbono en el vapor de combustible, de modo que se puede usar gas rico en hidrógeno de un reformador de combustible directamente para la generación de electricidad. La DMFC provista de una membrana M según la invención se puede hacer funcionar a temperaturas de hasta por lo menos 150°C. Adicionalmente, tal DMFC exhibe mejor rendimiento en comparación con las membranas Nafion.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a métodos para la producción de una membrana M de intercambio de protones según la presente invención. El ps-PBI empleado en las membranas M se puede preparar por la ruta de la modificación química, enfoque de síntesis directa y método de post-sulfonación.

Los polibencimidazoles PBI usados como compuestos de partida en los métodos de preparación descritos aquí son polibencimidazoles y familias de compuestos relacionados (véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. nos. 4.814.399; 5.525.436, y 5.599.639). Los ejemplos más específicos de polibenzimidazoles, típicamente con un peso molecular entre 1.000 y 100.000, son poli-2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibencimidazol; poli-2,2'-(piridileno-3",5")-bibencimidazol; poli-2,2'-(furileno-2",5")-5,5'-bibencimidazol; poli-2,2'-(naftaleno-1",6")-5,5'-bibencimidazol; poli-2,2'-(bifenileno-4",4")-5,5'-bibencimidazol; poli-2,2'-amileno-5,5'-bibencimidazol; poli-2,2'-octametileno-5,5'-bibencimidazol; poli-2,6'-(m-fenileno)diimidazobenceno; poli-(1-(4,4-difenileter)-5-oxibenzimidazol)-bencimidazol; poli-(1-(2-piridina)-5-oxibenzimidazol)-bencimidazol; poli-(3-(4-(6-(1-bencimidazol-5-iloxi)-1-bencimidazol-2-il)fenil)-3-fenilisobenzofuran-1(3H)-ona) y poli(2,5-bencimidazol). Estos polímeros se pueden preparar a partir de un diácido aromático y una tetramina aromática como se describe en la patentes de EE.UU. anteriores.

El polímero más preferido es el producto poli-2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibencimidazol, PBI, conocido como Celazole™ suministrado por Hoechst Celanese. Este polibencimidazol es un polímero termoplástico amorfo con una temperatura de transición vítrea de 425-436°C. En esta invención, el PBI se escoge como polímero de la matriz.

Las membranas M de intercambio de protones de la presente invención que comprenden el PBI parcialmente sulfonado (ps-PBI) descrito aquí se pueden preparar por los mencionados tres modos, que se explicarán con más detalle de aquí en adelante, usando PBI como un ejemplo con el propósito de ilustración.

- El primer enfoque comprende la modificación química del PBI comercial con un hidruro alcalino tal como hidruro de litio, seguido de la reacción con reactivos de sulfonación. En general, el PBI se disuelve en un disolvente orgánico aprótico, en particular en un disolvente orgánico purificado, tal como N,N-dimetilacetamida (DMAc), preferentemente en atmósfera protectora, tal como nitrógeno, a temperatura ambiente. A continuación, el hidruro de litio (LiH), preferentemente en forma pulverizada, se añade lentamente a la disolución, que se deja agitar durante algún tiempo con  $\text{CaCl}_2$  como catalizador y en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Se añaden los reactivos de sulfonación purificados (dependiendo del tipo de cadena lateral a incorporar). Los ejemplos de reactivos de sulfonación particularmente apropiados incluyen 1,3-propanosulfona, bencenosulfonato de 4-bromometilo y 1,4-butanosulfona. Los reactivos de sulfonación se añaden en esta etapa con relaciones de alimentación calculadas.
- La cantidad de los reactivos de sulfonación se calcula en base a la idea de que hay dos sitios activos de la unidad de imidazol, a saber restos NH, en una unidad de PBI. Usualmente, la cantidad de reactivo de sulfonación necesario para alcanzar el grado deseado de sulfoalquilación en el ps-PBI resultante es más que el equivalente estequiométrico de las funcionalidades de nitrógeno del imidazol activo del polibencimidazol.
- La disolución de reacción se agita durante, por ejemplo, un día y el polímero resultante se precipita, por ejemplo, vertiéndolo en acetona que contiene unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El precipitado se recoge por filtración y se lava, preferentemente con un disolvente orgánico, por ejemplo, con acetona. A continuación, los productos obtenidos se disuelven en disolvente orgánico, tal como N,N-dimetilacetamida (DMAc), N,N-dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona (NMP), y dimetilsulfóxido (DMSO). La membrana se puede preparar mediante la aplicación de la disolución obtenida sobre un sustrato, en particular, por el método de deposición de disolvente o el método de empapado. Un sustrato apropiado ventajosamente es plano o por lo menos tiene un fondo plano, por ejemplo, un disco o una placa, en particular hecho de un plástico relativamente resistente a la temperatura como teflón, o de vidrio.
- Este método tiene las ventajas de las condiciones de síntesis apropiadas. En particular, el ps-PBI se puede preparar con un grado controlado de sulfonación por variación del número de equivalentes del LiH y/o reactivos de cadena lateral. Los detalles adicionales de las condiciones de reacción se pueden obtener, por ejemplo, del documento US 4,814,399 que se incorpora aquí como referencia.
- En una realización preferida de la presente invención, un método para la producción de una membrana M de intercambio de protones, como se describe aquí, comprende las siguientes etapas:
- (i) proporcionar una disolución S de un polímero de polibencimidazol PBI en un disolvente orgánico OS que está esencialmente libre de agua;
  - (ii) añadir a la disolución S obtenida en la etapa (i) un hidruro alcalino AH, por lo que se obtiene un polianión de polibencimidazol PBI-PA que tiene una pluralidad de funcionalidades de nitrógeno del imidazol aniónico;
  - (iii) hacer reaccionar el polianión de polibencimidazol PBI-PA obtenido en la etapa (ii) con un compuesto C, en el que el compuesto C comprende por lo menos un resto sulfonato SM, o por lo menos un resto CM que se puede convertir en un resto sulfonato, y obtener un producto de reacción RP por precipitación de la mezcla de reacción;
  - (iv) disolver el producto de reacción RP obtenido en la etapa (iii) en un disolvente orgánico aprótico OS1, aplicar la disolución obtenida de este modo sobre un sustrato SB, preferentemente un sustrato plano, y formar una película de membrana MF evaporando del disolvente OS1;
  - (v) tratar la película de membrana MF obtenida en la etapa (iv) con un agente oxidante, tal como  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y subsecuentemente con un ácido inorgánico, tal como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , preferentemente en cada caso a una temperatura elevada, por lo que se obtiene una película de membrana MF1 ;
  - (vi) opcionalmente, tratar la película de membrana MF1 obtenida en la etapa (v) con un disolvente purificado, preferentemente  $\text{H}_2\text{O}$  purificada, a una temperatura elevada; y
  - (vii) secar la película de membrana MF1 obtenida en la etapa (v) o (vi), respectivamente, por lo que se obtiene una membrana M.
- Los disolventes orgánicos OS apropiados en la etapa (i) incluyen N,N-dimetilacetamida (DMAc), N,N-dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona (NMP), y dimetilsulfóxido (DMSO). El contenido residual de agua en el disolvente orgánico OS por lo general es inferior a 0,5% en peso, preferentemente menor de 0,25% en peso, y más preferentemente menor de 0,1% en peso, en base al peso total del disolvente orgánico OS.
- Típicamente, la concentración del polímero de polibencimidazol PBI en la disolución S de la etapa (i) está en el intervalo de 5 a 15 g/l.
- El hidruro alcalino AH en la etapa (ii) se selecciona particularmente de LiH, NaH y KH. La adición de AH a la disolución S generalmente es en forma pura. La cantidad de AH añadida usualmente está en exceso de las funcionalidades de nitrógeno del imidazol disponibles del polímero PBI en la disolución S. Por ejemplo, la relación

molar de AH a las funcionalidades de nitrógeno del imidazol disponibles del polímero PBI puede estar en el intervalo de 10:1 a 5:1.

El compuesto C se selecciona preferentemente del grupo que consiste en sultonas que tienen de 1 a 10, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono como miembros de la cadena, en particular, 1,3-propanosultona y 1,4-butanosultona; y sulfonatos de aril de C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-alquilo, preferentemente sulfonatos de aril de C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-alquilo, y más preferentemente sulfonatos de aril de C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo, los sulfonatos que llevan un sustituyente halógeno X, tal como flúor, cloro, bromo o yodo, que puede reaccionar con un ion alcalino, tal como ion litio, del hidruro alcalino AH empleado en la etapa (ii), en particular bencenosulfonato de 4-halometilo, y especialmente bencenosulfonato de 4-bromometilo.

10 En la etapa (iii), los restos convertibles CM comprenden sultona y funcionalidad de ácido sulfúrico (-SO<sub>3</sub>H); los compuestos C apropiados que comprenden un resto CM incluyen, por ejemplo, las sulfonas anteriormente mencionadas y compuestos que contienen un grupo sulfúrico -SO<sub>3</sub>H.

15 Generalmente, en la etapa (iii) se emplea una cantidad del compuesto C que es más que el equivalente estequiométrico de las funcionalidades de nitrógeno del imidazol aniónico del anión polibencimidazol PBI-PA obtenido en la etapa (ii); preferentemente 200% en moles o más, por ejemplo, en el intervalo de 250% en moles a 600% en moles, particularmente en el intervalo de 300% en moles a 500% en moles, del equivalente estequiométrico de las funcionalidades de nitrógeno del imidazol aniónico del anión polibencimidazol PBI-PA obtenido en la etapa (ii).

20 La precipitación en la etapa (iii) se puede conseguir, por ejemplo, por tratamiento con un ácido inorgánico, tal como HCl, filtración y lavado, por ejemplo, con un disolvente orgánico como acetona.

Los disolventes orgánicos OS1 apropiados en la etapa (iv) incluyen DMF, DMAc, NMP y DMSO.

En la etapa (iv), la aplicación de la disolución obtenida sobre el substrato SB se lleva a cabo en particular por el método de moldeado por disolvente.

25 La evaporación del disolvente OS1 en la etapa (iv) se puede conseguir ventajosamente mediante la aplicación de vacío, en particular alto vacío.

Los agentes oxidantes apropiados en la etapa (v) incluyen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Los ácidos inorgánicos apropiados en la etapa (v) incluyen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

La temperatura elevada en la etapa (v) típicamente está en el intervalo de 70°C a 120°C, en particular de 80 a 100°C.

30 Los disolventes purificados apropiados en la etapa (vi) incluyen particularmente agua.

La temperatura elevada en la etapa (vi) típicamente está en el intervalo de 70°C a 120°C, en particular de 80 a 100°C.

El secado de la película de membrana MF o MF1, respectivamente, en la etapa (vii) se lleva a cabo ventajosamente mediante la aplicación de vacío, en particular alto vacío.

35 El segundo enfoque para producir las membranas M de intercambio de protones de la presente invención que comprenden el PBI parcialmente sulfonado (ps-PBI) descrito aquí es la polimerización directa de los monómeros de ácido dicarboxílico sulfonado. Para ps-PBI, se pueden sintetizar directamente de bis-o-diaminas aromáticas (tales como 3,3'-diaminobencidina DAB) y dicarboxilatos sulfonados (tales como ácido 2-sulfonil-1,4-2-benzencarboxílico (SBBA), o ácido 4,8-disulfonil-2,6-naftalenodicarboxílico (DSNDA)).

40 Un ejemplo típico de la copolicondesación de ps-PBI, usando DAB y DSNDA con propósitos ilustrativos, se muestra a continuación: Se añade poli(ácido fosfórico) (PPA) en un matraz de tres bocas, equipado con un dispositivo de agitación mecánica, una entrada de nitrógeno y una salida. Una mezcla de, por ejemplo, DAB y, por ejemplo DSNDA, por ejemplo, una relación molar de DAB:DSNDA en el intervalo de 1,2 a 2,5 o una relación molar esencialmente estequiométrica, se carga en el matraz en atmósfera protectora, por ejemplo, flujo de nitrógeno, con agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agita en N<sub>2</sub> a una temperatura elevada, por ejemplo, en el intervalo de 130 a 170°C, durante algún tiempo, por ejemplo, en el intervalo de 5 h a 10 h. A continuación, la suspensión caliente se vierte en, por ejemplo, agua, y el polímero en filamentos resultante se separa por filtración y se sumerge ventajosamente en una disolución acuosa de un carbonato alcalino, tal como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, por ejemplo, una disolución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 5% en peso, preferentemente durante por lo menos 24 h. Finalmente, el polímero sulfonado en la forma de sodio (ps-PBINA) se lava totalmente, por ejemplo, con agua, y se seca, preferentemente a vacío. El ps-PBINA obtenido se disuelve a continuación en un disolvente orgánico, tal como DMF, DMAc, NMP y DMSO. La membrana se puede preparar mediante, por ejemplo, el método de moldeado por disolvente sobre una placa de teflón. Antes de su uso, las membranas se deben transformar en la forma protonada H<sup>+</sup>, típicamente por inmersión

en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en particular H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

En una realización preferida de la presente invención, un método para la producción de una membrana M de intercambio de protones, como se describe aquí, comprende las siguientes etapas:

- 5 (i') proporcionar una mezcla de una bis-o-diamina aromática AD y un dicarboxilato sulfonado SD, respectivamente, en un poli(ácido fosfórico) PPA; por lo que se obtiene una mezcla de reacción RM; y
- (ii') copolimerizar la bis-o-diamina aromática AD y el dicarboxilato sulfonado SD en la mezcla de reacción RM de la etapa (i'), por lo que se obtiene un producto de reacción RP'.
- 10 (iii') separar el producto de reacción RP' obtenido en la etapa (ii') de la mezcla de reacción RM, y tratar el producto de reacción RP' con una disolución acuosa alcalina o alcalinotérrica, por lo que se obtiene un producto de reacción substituido con alcalino(térreo) AS-RP';
- (iv') disolver el producto de reacción substituido con alcalino(térreo) AS-RP' obtenido en la etapa (iii') en un disolvente orgánico aprótico OS2, aplicar la disolución obtenida de este modo a un sustrato SB', preferentemente un sustrato plano, y formar una película de membrana MF' por evaporación del disolvente OS2, preferentemente a temperatura elevada;
- 15 (v') tratar la película de membrana MF' obtenida en la etapa (iv') subsecuentemente con un agente oxidante, tal como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con un ácido inorgánico, tal como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y con un disolvente purificado, preferentemente H<sub>2</sub>O purificada, preferentemente a una temperatura elevada, por lo que se obtiene una película de membrana MF1'; y
- (vi') secar la película de membrana MF1' obtenida en la etapa (v'), por lo que se obtiene una membrana M.

La bis-o-diamina aromática AD en la etapa (i') es 3,3'-diaminobencidina.

- 20 El dicarboxilato sulfonado SD en la etapa (i') se selecciona del grupo que comprende ácido 2-sulfonil-1,4-2-bencenocarboxílico; ácido 4,8-disulfonil-2,6-naftalenodicarboxílico, sal de disodio de ácido 4,4'-dicarboxidifeniléter-2,2'-disulfónico; ácido 4,4'-sulfonildibenzoico; y la sal de monosodio del ácido 5-sulfoisoftálico.

- 25 Usualmente, en la etapa (i'), la bis-o-diamina aromática AD y el dicarboxilato sulfonado SD, respectivamente, se emplean en una relación molar de AD:SD en un intervalo de 2,5:1 a 1,2:1. En otra realización, en la etapa (i) se proporciona una mezcla esencialmente estequiométrica de la bis-o-diamina aromática AD y el dicarboxilato sulfonado SD, respectivamente, en el poli(ácido fosfórico) PPA.

La copolimerización según la etapa (ii') se puede llevar a cabo ventajosamente por polimerización en emulsión o polimerización en disolución, como se describe por H. Xu et al., Polymer, Vol. 48 (2007), 5556-5564.

- 30 La separación del producto de reacción RP' obtenido en la etapa (ii') de la mezcla de reacción RM según la etapa (iii') se puede conseguir ventajosamente por filtración.

La disolución acuosa alcalino(térrea) apropiada a usar en la etapa (iii') incluye disoluciones de carbonato y de hidrogenocarbonato, particularmente disoluciones de carbonato, tales como disoluciones acuosas de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Los disolventes apróticos OS2 apropiados en la etapa (iv') incluyen DMF, DMAc, NMP y DMSO.

- 35 En la etapa (iv'), la aplicación de la disolución obtenida sobre el sustrato SB' se lleva a cabo particularmente por el método de moldeo por disolvente.

La temperatura elevada en la etapa (iv') típicamente está en el intervalo de 70°C a 150°C, en particular de 80 a 120°C.

- 40 La evaporación del disolvente OS2 en la etapa (iv') ventajosamente se puede conseguir mediante la aplicación de vacío, en particular alto vacío.

Los ácidos inorgánicos apropiados en la etapa (v') incluyen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

La temperatura elevada en la etapa (v') típicamente está en el intervalo de 70°C a 120°C, en particular de 80 a 100°C.

- 45 El secado de la película de membrana MF1' en la etapa (vi') se lleva a cabo ventajosamente mediante la aplicación de vacío, en particular alto vacío.

Este método produce ps-PBI con la estructura exactamente deseada y con un grado de sulfonación precisamente controlado. Sin embargo, casi todos los monómeros sulfonados no están disponibles comercialmente y deben ser sintetizados. La síntesis de estos compuestos es conocida por la persona experta en la técnica, y se describe, por

ejemplo, en S. Qing et al., *Reactive & funcional Polymer*, Vol. 66 (2006), 219-227.

El tercer método para producir las membranas M de intercambio de protones de la presente invención que comprende el PBI parcialmente sulfonado (ps-PBI) descrito aquí es la post-sulfonación del PBI por tratamiento térmico de membranas dopadas con ácido sulfúrico a altas temperaturas, por ejemplo, en el intervalo de 400 a 480°C, en particular de 425 a 475°C.

La membrana de PBI comercial se sumerge en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que tiene preferentemente una concentración 2 M, y se coloca en un horno de vacío para deshacerse del agua residual. A continuación, las membranas de PBI dopadas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se calientan por encima de 400°C para la post-sulfonación, preferentemente en el intervalo de 400 a 480°C, en particular de 425 a 475°C. Las membranas obtenidas se introducen en, por ejemplo, agua desionizada antes de su uso.

En una realización preferida de la presente invención, un método para la producción de una membrana M de intercambio de protones, como se describe aquí, comprende las siguientes etapas:

(i") proporcionar una mezcla de reacción RM' sumergiendo una membrana de polímero de polibencimidazol PBI seco en una disolución de ácido sulfúrico;

(ii") calentar la mezcla de reacción RM' obtenida en la etapa (i"), opcionalmente a vacío, a una temperatura de por lo menos 70°C, preferentemente en el intervalo de 70 a 120°C, de manera que esencialmente todos los disolventes se evaporan de la mezcla de reacción RM', por lo que se obtiene una membrana precursora PM;

(iii") calentar la membrana precursora PM obtenida en la etapa (ii") a una temperatura de por lo menos 400°C, preferentemente por lo menos 425°C, durante un periodo de tiempo de 0,5 a 20 h, preferentemente de 1 a 10 h, y más preferentemente de 3 a 5 h, por lo que se obtiene una película de membrana MF';

(iv") tratar la película de membrana MF' obtenida en la etapa (iii") subsecuentemente con un agente oxidante, tal como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con un ácido inorgánico, tal como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y con un disolvente purificado, preferentemente H<sub>2</sub>O purificada, preferentemente a una elevada temperatura, por lo que se obtiene una película de membrana MF1'; y

(v") secar la película de membrana MF1' obtenida en la etapa (iv"), por lo que se obtiene una membrana M.

La disolución de ácido sulfúrico empleada en la etapa (i") tiene típicamente una concentración 2 M.

En la etapa (ii"), preferentemente, la mezcla de reacción RM' obtenida en la etapa (i") se calienta hasta un intervalo de temperatura de 70 a 120°C durante un periodo de tiempo de 1 a 24 h, y más preferentemente a un intervalo de temperatura de 80 a 100°C durante un periodo de tiempo de 3-10 h.

En la etapa (iii"), preferentemente, la membrana precursora PM obtenida en la etapa (ii") se calienta a una temperatura de por lo menos 400°C durante un periodo de tiempo de 1 a 10 h, y más preferentemente a una temperatura de por lo menos 450°C durante un periodo de tiempo de 3-5 h.

La elevada temperatura en la etapa (iv") típicamente está en el intervalo de 70°C a 120°C, en particular de 80 a 100°C.

El secado de la película de membrana MF1' en la etapa (v") se lleva a cabo ventajosamente aplicando vacío, en particular alto vacío.

Este método es bastante simple. Sin embargo, podría ocurrir que se obtienen membranas reticuladas y/o frágiles con bajo grado de sulfonación debido a la alta temperatura de reacción que es esencial para la sulfonación debido a la reactividad bastante baja del PBI comercial.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a nuevos polímeros de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que se pueden obtener por cualquiera de los procedimientos de las reivindicaciones 11 a 17. En un aspecto adicional más de la presente invención, los nuevos polímeros de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI se puede usar como un componente de una membrana de intercambio de protones en pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, en particular en una pila de combustible de membrana de electrolito polimérico o una pila de combustible de metanol directo.

Las membranas de ps-PBI de la presente invención exhiben relativamente alta conductividad de protones (en particular por lo menos 10<sup>-5</sup> S/cm, y hasta 10<sup>-3</sup> S/cm o más) a alta temperatura (en particular 100-200°C o más) y estado anhidro. El ps-PBI de la invención está particularmente bien adaptado para su uso como una membrana de intercambio de protones en una PEMFC y DMFC de alta temperatura porque está esencialmente libre de agua y tiene una alta conductividad de protones a alta temperatura. Por lo tanto, permite el funcionamiento de las pilas de combustible con humidificación minimizada o incluso sin humidificación del gas reactante. Típicamente, en este contexto, "esencialmente libre de agua" quiere decir que la membrana M tiene un contenido de agua de 10% en

peso o menos, preferentemente 5% en peso o menos, más preferentemente 3% en peso o menos, en base al peso total de la membrana M. Además, en este contexto, se entiende que el gas reactante empleado para alimentar una pila de combustible de membrana de intercambio de protones de la invención no se humidifica; o el gas reactante solo se humidifica hasta un punto de a lo sumo 20% en volumen, en particular a lo sumo 10% en volumen, en base al volumen total del gas reactante.

Consecuentemente, la disponibilidad de membranas de conducción de protones que conservan conductividad satisfactoria a alta temperatura (típicamente 100-200°C o más) sin humidificación (o con humidificación minimizada) podría permitir la realización de PEMFC y DMFC que son de especial interés para la aplicación en plantas de co-generación de energía eléctrica estacionarias y en vehículos eléctricos.

## 10 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos ilustran los métodos y productos de la invención. Estos ejemplos son sólo ilustrativos y no limitan el alcance de la invención. A lo largo de los siguientes ejemplos, se pueden conseguir diferentes grados de sulfonación, que están típicamente en un intervalo de alrededor de 45 a alrededor de 75% en moles. Los valores de conductividad de protones se obtienen típicamente en un intervalo de temperatura de 100 a 200°C. A lo largo de los siguientes ejemplos, se pueden obtener valores variables de conductividad de protones, que son típicamente por lo menos de alrededor de  $5 \times 10^{-5}$  S/cm, y que a menudo están en un intervalo de alrededor de  $1 \times 10^{-4}$  a alrededor de  $5 \times 10^{-3}$  S/cm.

### Ejemplo 1

Se prepara PBI-PS (polibencimidazol-propanosultona) parcialmente sulfonado por la formación de un polianión PBI y la reacción del anión PBI con la reacción de apertura de anillo de 1,3-propanosultona. El aparato para la síntesis de PBI-PS consta de matraces redondos de cuatro bocas equipados con un embudo de goteo y un condensador rematado con un tubo de  $\text{CaCl}_2$ . El PBI se disuelve en DMAc purificada en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Se añade lentamente LiH pulverizado a la disolución y se deja agitar a 85°C durante 3 h. Se añade a continuación 1,3-propanosultona purificada con relación de alimentación calculada (calculada para 1 sitio NH activo por un resto bencimidazol, en el que la relación molar de 1,3-propanosultona a resto bencimidazol es 1,5). La disolución de reacción se agita durante 24 h y el polímero resultante se precipita vertiéndolo en acetona (800 ml) que contiene unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El precipitado se recoge por filtración y se lava con acetona, el ps-PBI-PS se identifica por análisis elemental,  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN, y espectroscopia FT-IR. El ps-PBI-PS se disuelve en dimetilsulfóxido (DMSO) y la disolución al 5% en peso se deposita sobre un disco de teflón, seguido de la evaporación del DMSO a vacío para obtener películas. La membrana se calienta a 150°C en aire durante media hora. La membrana de ps-PBI-PS se trata a continuación en disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 5% en peso y en disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 80°C durante media hora, respectivamente. Finalmente, las membranas se calientan en agua desionizada hirviendo durante media hora para retirar el disolvente residual y las sales estabilizantes, y a continuación se secan a temperatura ambiente.

### 35 Ejemplo 2

Se prepara PBI-Bz (polibencimidazol-metilbencenosulfonato) parcialmente sulfonado por la formación de un polianión PBI y la reacción del anión PBI con la reacción de apertura del anillo de bencenosulfonato de 4-bromometilo. El aparato para la síntesis de PBI-Bz consta de matraces redondos de cuatro bocas equipados con un embudo de goteo y un condensador rematado con un tubo de  $\text{CaCl}_2$ . El PBI se disuelve en DMAc purificada en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Se añade LiH pulverizado lentamente a la disolución y se deja agitar a 85°C durante 3 h. A continuación se añade bencenosulfonato de 4-bromometilo purificado con relación de alimentación calculada (calculada para 2 sitios NH activos por unidad de PBI, en el que la relación molar es 1,6). La disolución de reacción se agita durante 24 h y el polímero resultante se precipita vertiéndolo en acetona (800 ml) que contiene unas gotas de ácido clorhídrico. El precipitado se recoge por filtración y se lava con acetona. El ps-PBI-Bz se disuelve en N,N-dimetilacetamida (DMAc) y la disolución al 5% en peso se deposita sobre un disco de teflón, seguido de la evaporación del DMAc a vacío para obtener películas. A continuación, la membrana se calienta a 150°C en aire durante media hora. La membrana de ps-PBI-PS se trata a continuación en una disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 5% en peso y en disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 80°C durante media hora, respectivamente. Finalmente, las membranas se calientan en agua desionizada hirviendo durante media hora para retirar el disolvente residual y las sales estabilizantes, y a continuación se secan a temperatura ambiente.

### Ejemplo 3

Se prepara PBI-BS (polibencimidazol-butanosultona) parcialmente sulfonado por la formación de un polianión PBI y la reacción del anión PBI con la reacción de apertura de anillo de 1,4-butanosultona. El aparato para la síntesis de PBI-PS consta de matraces redondos de cuatro bocas equipados con un embudo de goteo y un condensador rematado con un tubo de  $\text{CaCl}_2$ . El PBI se disuelve en DMAc purificada en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Se añade LiH pulverizado lentamente a la disolución y se deja agitar a 85°C durante 3 h. Se añade a continuación 4-butanosultona purificada con relación de alimentación calculada (calculada para 2 sitios NH activos por unidad de PBI, en el que la relación molar es 1,5). La disolución de reacción se agita durante 24 h y el polímero

5 resultante se precipita vertiéndolo en acetona (800 ml) que contiene unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El precipitado se recoge por filtración y se lava con acetona. El ps-PBI-BS se disuelve en N-metilpirrolidona (NMP) y la disolución al 5% en peso se deposita sobre un disco de teflón, seguido por evaporación del DMSO a vacío para obtener películas. A continuación, la membrana se calienta a 150°C en aire durante media hora. La membrana de ps-PBI-PS se trata a continuación en una disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5% en peso y en disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M a 80°C durante media hora, respectivamente. Finalmente, las membranas se calientan en agua desionizada hirviendo durante media hora para retirar el disolvente residual y las sales estabilizantes, y a continuación se secan a temperatura ambiente.

#### Ejemplo 4

10 Un ejemplo de la copolycondesation de ps-PBI se muestra a continuación: Se añade poli(ácido fosfórico) (PPA) en un matraz de 100 ml de tres bocas, equipado con un dispositivo de agitación mecánica, una entrada de nitrógeno y una salida. El matraz se sumerge en un baño de aceite y se agita a 80°C. Una mezcla con relación estequiométrica de DAB y DSNDA se carga en el matraz bajo flujo de nitrógeno con agitación, después de excluir el aire residual de este sistema por medio de tres ciclos de vacío-nitrógeno para evitar la oxidación del monómero de tetraamina. A  
15 continuación, la mezcla de reacción se agita en N<sub>2</sub> a 90°C durante 6 h, sucesivamente 130°C durante 5 h, 160°C durante 7 h y 190°C durante 5 h. De este modo, la suspensión caliente se vierte en agua, y el polímero en filamentos resultante se separa por filtración y se sumerge en una disolución acuosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 5% en peso durante por lo menos 24 h. A continuación, el polímero sulfonado en la forma de sodio (ps-PBINA) se lava a fondo con agua y se seca a vacío a 130°C durante 24 h. El ps-PBINA obtenido se disuelve a continuación en DMAc. La membrana se  
20 prepara por el método de moldeo por disolvente sobre una placa de teflón. Las membranas se sumergen en una disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5% en peso y a continuación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M para transformarlas en la forma H<sup>+</sup>. Finalmente, las membranas se calientan en agua desionizada hirviendo durante media hora para retirar el disolvente residual y a continuación se secan a temperatura ambiente.

#### Ejemplo 5

25 Se añade poli(ácido fosfórico) (PPA) en un matraz de 100 ml de tres bocas, equipado con un dispositivo de agitación mecánica, una entrada de nitrógeno y una salida. El matraz se sumerge en un baño de aceite y se agita a 80°C. Una mezcla con relación estequiométrica de DAB y SBBA se carga en el matraz bajo flujo de nitrógeno con agitación, después de excluir el aire residual de este sistema por medio de tres ciclos de vacío-nitrógeno para evitar la oxidación del monómero de tetraamina. A continuación, la mezcla de reacción se agita en N<sub>2</sub> a 90°C durante 12 h. De este modo, la suspensión caliente se vierte en el agua y las tiras de polímero resultantes se separan por filtración y se sumergen en una disolución acuosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 5% en peso durante por lo menos 24 h. Finalmente, el polímero sulfonado en la forma de sodio (ps-PBINA) se lava a fondo con agua y se seca a vacío a 130°C durante 24 h. El ps-PBINA obtenido se disuelve en DMSO. La membrana se prepara por el método de moldeo por disolvente sobre una placa de teflón. Las membranas se sumergen en una disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5% en peso y a continuación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M para transformarlas en la forma H<sup>+</sup>. Finalmente, las membranas se calientan en agua desionizada hirviendo durante media hora para retirar el disolvente residual y a continuación se secan a temperatura ambiente.

#### Ejemplo 6

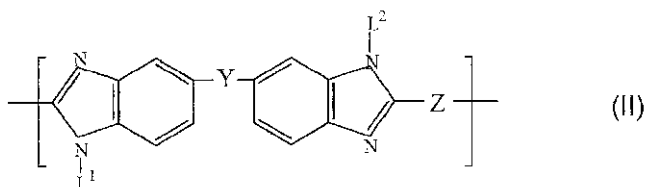
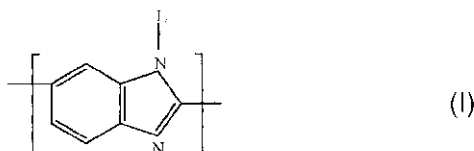
40 Una membrana de PBI comercial (con un grosor de alrededor de 100 μm) se sumerge en disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M a 70°C durante 12 horas, y este procedimiento se repite 3 veces. A continuación, la membrana de PBI dopada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se pone en un horno de vacío para deshacerse del agua residual. Las membranas de PBI dopadas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se calientan a 470°C durante 3 horas para la post-sulfonación. La membrana obtenida se introduce en agua desionizada antes de su uso.

#### Ejemplo 7

45 Una membrana de PBI comercial (con un grosor de alrededor de 100 μm) se sumerge en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M a 90°C durante 12 horas, y este procedimiento se repite 3 veces. A continuación, la membrana de PBI dopado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se introduce en un horno de vacío para deshacerse del agua residual. Las membranas de PBI dopado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se calientan a 470°C durante 3 horas para la post-sulfonación. Las membranas obtenidas se sumergen en una disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5% en peso y a continuación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M para transformarlas en la forma H<sup>+</sup>. Finalmente, las membranas se calientan en agua desionizada hirviendo durante media hora para retirar el disolvente residual, y a continuación se secan a temperatura ambiente.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de una membrana M de intercambio de protones en pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, en particular en una pila de combustible de membrana de electrolito polimérico o una pila de combustible de metanol directo, en el que la membrana M de intercambio de protones comprende por lo menos un polímero de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI que comprende, en forma polimerizada, por lo menos 90% en moles de unidades U monoméricas de fórmula (I) y/o (II), en base a la cantidad total de unidades monoméricas en el polímero de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI.



- 10 en la que L, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> se seleccionan independientemente para cada una de las unidades U monoméricas y se seleccionan, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en hidrógeno y -A-SO<sub>3</sub>H, en la que

A se selecciona del grupo que consiste en alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> divalente; fluoroalcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> divalente; y aril de C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-alquilo divalente; en la que A preferentemente se selecciona del grupo que consiste en alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal divalente; fluoroalcano de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal divalente; y aril de C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-alquilo divalente;

- 15 Y se selecciona del grupo que consiste en O y S, o Y es un enlace sencillo carbono-carbono;

Z se selecciona del grupo que consiste en alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> divalente, alquendiilo de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> divalente; arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> divalente; heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> divalente; heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> divalente; aril de C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub>-sulfona divalente; y aril de C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub>-éter divalente, en la que Z preferentemente se selecciona del grupo que consiste en alcanodiilo de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> divalente, alquendiilo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> divalente; arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> divalente; heteroarilo de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> divalente; heterociclilo de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> divalente; aril de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-sulfona divalente; y aril de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-éter divalente; y

- 20 en el que la cantidad total de unidades U monoméricas en el polímero de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI es de alrededor de 100 a alrededor de 10.000;

en el que de alrededor de 40 a alrededor de 85% en moles de L, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup>, en base a la cantidad total de L, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> es un resto -A-SO<sub>3</sub>H; y

- 25 caracterizado por el hecho de que la membrana M está esencialmente libre de agua y exhibe una conductividad de protones a una temperatura de 100°C o más, preferentemente en el intervalo de 100 a 250°C, de por lo menos 1 x 10<sup>-5</sup> S/cm, tal como se mide por el método de impedancia,

- 30 en el que la pila de combustible de membrana de intercambio de protones se hace funcionar a una temperatura de 100°C o más, preferentemente en el intervalo de 100 a 250°C, en condiciones en las que la membrana M de intercambio de protones está esencialmente libre de agua, y

en el que la membrana M tiene un contenido de agua de 10% en peso o menos, en base al peso total de la membrana M.

- 35 2. El uso de una membrana M según la reivindicación 1, en el que el polímero de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI comprende, en forma polimerizada, por lo menos 90% en moles de unidades U monoméricas de fórmula (I), en base a la cantidad total de unidades monoméricas en el polímero de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI, en el que las unidades U monoméricas de fórmula (I) pueden estar unidas entre sí por un resto Y o Z, como se define en la reivindicación 1.

- 40 3. El uso de una membrana M según la reivindicación 1, en el que el polímero de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI comprende, en forma polimerizada, por lo menos 90% en moles de unidades U monoméricas de fórmula (II), en base a la cantidad total de unidades monoméricas en el polímero de



polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI.

4. El uso de una membrana M según la reivindicación 3, en el que en por lo menos 80% en moles de las unidades U monoméricas de fórmula (II), en base a la cantidad total de unidades monoméricas U de fórmula (II), por lo menos uno de L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> es hidrógeno; y preferentemente uno de L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> es hidrógeno y el otro es un resto -A-SO<sub>3</sub>H.
5. El uso de una membrana M según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero de polibenzimidazol parcialmente sulfonado ps-PBI se selecciona del grupo que consiste en poli-2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibenzimidazol; poli-2,2'-(pirilideno-3'',5'')-bibenzimidazol; poli-2,2'-(furileno-2'',5'')-5,5'-bibenzimidazol; poli-2,2'-(naftaleno-1'',6'')-5,5'-bibenzimidazol; poli-2,2'-(bifenileno-4'',4'')-5,5'-bibenzimidazol; poli-2,2'-amileno-5,5'-bibenzimidazol; poli-2,2'-octametileno-5,5'-bibenzimidazol; poli-2,6'-(m-fenileno)-diimidazobenceno; poli-(1-(4,4-difeniléter)-5-oxibenzimidazol)-benzimidazol; poli-(1-(2-piridina)-5-oxibenzimidazol)-benzimidazol; poli-(3-(4-(6-(1-benzimidazol-5-iloxi)-1-benzimidazol-2-il)fenil)-3-fenilisobenzofuran-1(3H)-ona) y poli(2,5-benzimidazol).
6. El uso de una membrana M según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la membrana M tiene un grosor en el intervalo de alrededor de 20 a alrededor de 200 μm en condiciones en las que la membrana M está esencialmente libre de agua.
7. El uso de una membrana M según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la membrana M tiene un contenido de agua de 5% en peso o menos, en base al peso total de la membrana M.
8. El uso de una membrana M como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la membrana M se obtiene por un método para la producción de una membrana de intercambio de protones que comprende las siguientes etapas:
- (i) proporcionar una disolución S de un polímero de polibencimidazol PBI en un disolvente orgánico OS que está esencialmente libre de agua;
- (ii) añadir a la disolución S obtenida en la etapa (i) un hidruro alcalino AH, por lo que se obtiene un polianión de polibencimidazol PBI-PA que tiene una pluralidad de funcionalidades de nitrógeno del imidazol aniónico;
- (iii) hacer reaccionar el polianión de polibencimidazol PBI-PA obtenido en la etapa (ii) con un compuesto C, en el que el compuesto C comprende por lo menos un resto sulfonato SM, o por lo menos un resto CM que se puede convertir en un resto sulfonato, y obtener un producto de reacción RP por precipitación de la mezcla de reacción; en el que el compuesto C preferentemente se selecciona del grupo que consiste en sulfonas que tienen de 1 a 10 átomos de carbono como miembros de la cadena; y sulfonatos de aril de C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-alquilo, llevando los sulfonatos un sustituyente halógeno X que puede reaccionar con un ion alcalino del hidruro alcalino AH empleado en la etapa (ii);
- (iv) disolver el producto de reacción RP obtenido en la etapa (iii) en un disolvente orgánico aprótico OS1, aplicar la disolución obtenida de este modo sobre un sustrato SB, preferentemente un sustrato plano, y formar una película de membrana MF evaporando del disolvente OS1;
- (v) tratar la película de membrana MF obtenida en la etapa (iv) con un agente oxidante, tal como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y subsecuentemente con un ácido inorgánico, tal como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, preferentemente en cada caso a una temperatura elevada, por lo que se obtiene una película de membrana MF1 ;
- (vi) opcionalmente, tratar la película de membrana MF1 obtenida en la etapa (v) con un disolvente purificado, preferentemente H<sub>2</sub>O purificada, a una temperatura elevada; y
- (vii) secar la película de membrana MF1 obtenida en la etapa (v) o (vi), respectivamente, por lo que se obtiene una membrana M.
9. El uso según la reivindicación 8, en el que se emplea una cantidad del compuesto C en la etapa (iii) que es más del equivalente estequiométrico de las funcionalidades de nitrógeno del imidazol aniónico del anión de polibenzimidazol PBI-PA obtenido en la etapa (ii).
10. El uso de una membrana M como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la membrana M se obtiene por un método para la producción de una membrana de intercambio de protones que comprende las siguientes etapas:
- (i') proporcionar una mezcla de una bis-o-diamina aromática AD y un dicarboxilato sulfonado SD, respectivamente, en un poli(ácido fosfórico) PPA; por lo que se obtiene una mezcla de reacción RM; en el que la AD preferentemente es 3,3'-diaminobencidina, y/o en el que el SD preferentemente se selecciona del grupo que comprende ácido 2-sulfonil-1,4-2-bencenocarboxílico; ácido 4,8-disulfonil-2,6-naftalenodicarboxílico, sal de sodio del ácido 4,4'-dicarboxidifeniléter-2,2'-disulfónico; ácido 4,4'-sulfonildibenzoico; y sal de monosodio del ácido 5-sulfoisofáltico; y
- (ii') copolimerizar la bis-o-diamina aromática AD y el dicarboxilato sulfonado SD en la mezcla de reacción RM de la etapa (i'), por lo que se obtiene un producto de reacción RP'.

- (iii') separar el producto de reacción RP' obtenido en la etapa (ii') de la mezcla de reacción RM, y tratar el producto de reacción RP' con una disolución acuosa alcalina o alcalinotérrica, por lo que se obtiene un producto de reacción substituido con alcalino(térreo) AS-RP';
- 5 (iv') disolver el producto de reacción substituido con alcalino(térreo) AS-RP' obtenido en la etapa (iii') en un disolvente orgánico aprótico OS2, aplicar la disolución obtenida de este modo sobre un substrato SB', preferentemente un substrato plano, y formar una película de membrana MF' por evaporación del disolvente OS2;
- (v') tratar la película de membrana MF' obtenida en la etapa (iv') subsecuentemente con un agente oxidante, tal como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con un ácido inorgánico, tal como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y con un disolvente purificado, preferentemente H<sub>2</sub>O purificada, preferentemente a una temperatura elevada, por lo que se obtiene una película de membrana MF1'; y
- 10 (vi') secar la película de membrana MF1' obtenida en la etapa (v'), por lo que se obtiene una membrana M.
11. El uso según la reivindicación 10, en el que en la etapa (i) se proporciona una mezcla esencialmente estequiométrica de la bis-o-diamina aromática AD y del dicarboxilato sulfonado SD, respectivamente, en el poli(ácido fosfórico) PPA.
- 15 12. El uso de una membrana M como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la membrana M se obtiene por un método para la producción de una membrana de intercambio de protones que comprende las siguientes etapas:
- (i'') proporcionar una mezcla de reacción RM' sumergiendo una membrana seca de polímero de polibencimidazol PBI en una disolución de ácido sulfúrico;
- 20 (ii'') calentar la mezcla de reacción RM' obtenida en la etapa (i''), opcionalmente a vacío, a una temperatura de por lo menos 70°C, preferentemente en el intervalo de 70 a 120°C, de modo que esencialmente todos los disolventes se evaporan de la mezcla de reacción RM', por lo que se obtiene una membrana precursora PM;
- (iii'') calentar la membrana precursora PM obtenida en la etapa (ii'') a una temperatura de por lo menos 400°C durante un periodo de tiempo de 0,5 a 20 h, por lo que se obtiene una película de membrana MF';
- 25 (iv'') tratar la película de membrana MF' obtenida en la etapa (iii'') subsecuentemente con un agente oxidante, tal como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con un ácido inorgánico, tal como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y con un disolvente purificado, preferentemente H<sub>2</sub>O purificada, preferentemente a una elevada temperatura, por lo que se obtiene una película de membrana MF1'; y
- (v'') secar la película de membrana MF1' obtenida en la etapa (iv''), por lo que se obtiene una membrana M.
- 30 13. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o 9 a 12, en el que la pila de combustible de membrana de intercambio de protones se hace funcionar con gas reactante en el que el gas reactante tiene un grado de humidificación de como mucho 20% en volumen, en particular como mucho 10% en volumen, en base al volumen total del gas reactante, y preferentemente en el que la pila de combustible de membrana de intercambio de protones se hace funcionar sin humidificación del gas reactante.