

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 602**

51 Int. Cl.:

**C08F 12/30** (2006.01)

**C08J 3/12** (2006.01)

**H01M 4/90** (2006.01)

**H01M 4/92** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2012 E 12783206 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2776495**

54 Título: **Procedimiento de preparación de partículas adecuadas para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno conductoras de protones por injertado a su superficie de polímeros conductores de protones**

30 Prioridad:

**07.11.2011 FR 1160117**

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

**05.02.2016**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)  
Bâtiment le Ponant D, 25 rue Leblanc  
75015 Paris, FR y  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;  
FERRANDEZ, ANNE-CLAIRE;  
BARENTON, STEVE y  
COUTANCEAU, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 558 602 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

Procedimiento de preparación de partículas adecuadas para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno conductoras de protones por injertado a su superficie de polímeros conductores de protones

5 Procedimiento de preparación de partículas adecuadas para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno conductoras de protones

### Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de partículas específicas adecuadas para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno, siendo estas partículas además conductoras de protones gracias a una funcionalización de dichas partículas con polímeros orgánicos conductores de protones.

10 Estas partículas tienen como característica presentar una actividad catalítica (particularmente para la oxidación de hidrógeno o la reducción de oxígeno) presentando al mismo tiempo una conductividad protónica.

Debido a esto, estas partículas pueden ser aplicadas en la elaboración de materiales de electrodos, en particular materiales destinados a formar parte de la constitución de capas catalíticas de electrodos para pilas de combustibles, como pilas que funcionan con H<sub>2</sub>/aire o con H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (conocidas con la abreviatura PEMFC que significa "Proton Exchange Membrane Fuel Cell").

15

Por tanto, la presente invención pertenece al campo de las pilas de combustibles que funcionan basadas en el principio de oxidación de hidrógeno y la reducción de oxígeno.

### Estado de la técnica anterior

20 Una pila de combustible de este tipo es un generador electrolítico, que convierte energía química en energía eléctrica gracias a dos reacciones electroquímicas: una reacción de oxidación en el ánodo de un combustible (hidrógeno) combinada con una reacción de reducción en el cátodo de un oxidante (aire u oxígeno).

Convencionalmente, este tipo de pilas de combustibles comprenden una pluralidad de celdas electroquímicas dispuestas en serie, comprendiendo cada celda dos electrodos de polaridad opuesta separados por una membrana de intercambio de protones que desempeña la función de electrolito sólido, asegurando esta membrana el paso hacia el cátodo de los protones formados, mediante reacción electroquímica, durante la oxidación del combustible en el ánodo.

25

Las reacciones electroquímicas anteriormente mencionadas (oxidación y reducción) se producen a un nivel de zonas específicas de los electrodos (denominadas zonas activas correspondientes estructuralmente a las capas catalíticas) que forman la conexión entre la capa de difusión (a cuyo nivel se produce la alimentación de reactivos) de los electrodos y la membrana y que necesitan, para producirse, la utilización de catalizadores que consisten, convencionalmente, en pilas de tipo PEMFC y partículas de platino.

30

Teniendo en cuenta los costos implicados por la presencia de un catalizador como el platino, conviene obtener un máximo de superficie catalítica para un peso dado de metal, pudiendo ser alcanzado este objetivo mediante partículas de platino de tamaños nanométricos (denominadas igualmente nanopartículas de platino).

35 Igualmente conviene, para que las reacciones electroquímicas puedan tener lugar, que las partículas de platino estén en contacto al mismo tiempo con el combustible o el oxidante (según que se sitúen a nivel del ánodo o del cátodo), del conductor protónico que constituye la membrana y el conductor electrónico que forma parte de la constitución del electrodo (siendo convencionalmente este conductor electrónico un material carbonado), siendo conocida esta zona de contacto con la denominación de punto triple, y siendo el electrodo tanto más eficaz cuanto más elevado es el número de puntos triples.

40

Dicho de otro modo, en estos puntos triples, se presentan a un nivel de las partículas de platino:

- una continuidad física con la membrana electrolítica, para asegurar una conducción de los protones H<sup>+</sup>;
- una continuidad física con el conductor electrónico, para asegurar la conducción de electrones; y
- una continuidad física con la zona de difusión de los electrodos, para asegurar la difusión de los gases (oxígeno o hidrógeno para las pilas PEMFC).

45

El mantenimiento en el tiempo de estos puntos triples supone el respeto de la integridad de las zonas de contacto

entre los diferentes elementos que intervienen en la constitución de estos puntos triples, lo que implica un mantenimiento de la integridad física de estos diferentes elementos, particularmente de las partículas de platino.

5 No obstante, ciertos estudios han mostrado que es posible ayudar, en el transcurso del funcionamiento de una pila, a una degradación de las partículas de platino (induciendo, por este motivo, una disminución de la superficie activa) ya sea mediante fenómenos de disolución o fenómenos de aumento de los tamaños de partículas (procedentes, convencionalmente, de fenómenos de aglomeración).

10 Estos fenómenos de disolución pueden producirse con pilas que funcionan a un pH muy bajo (por ejemplo, un pH inferior a 1) y a potenciales elevados de funcionamiento en el cátodo (por ejemplo, un potencial superior a 1 V con respecto a ERH (ERH significa electrodo reversible de hidrógeno) pudiéndose encontrar el platino disuelto en el agua formada en el transcurso del funcionamiento de la pila o bien en el interior de la membrana electrolítica, generalmente polímera, lo que conduce, en su interior, a la formación de nanocristales de platino inactivos.

En cuanto a los fenómenos de aumento, se pueden producir con pilas cuyas nanopartículas de platino presentan una movilidad considerable en la superficie del soporte generalmente de carbono, sobre la cual están depositadas, dependiendo esta movilidad de la energía superficial de estas.

15 Para resolver estos fenómenos, se puede recurrir a elevados grados de contenido de partículas de platino, con los inconvenientes que esto representa en términos de costes de producción, considerando el precio muy elevado del platino en el mercado.

20 Con el fin de disminuir los grados de contenido al mismo tiempo que se obtiene una superficie activa eficaz, los estudios se han dirigido a la optimización de los montajes del electrodo (que comprenden en este caso partículas de platino)-membrana.

Por tanto, se ha propuesto yuxtaponer, mediante contacto íntimo, diferentes elementos (partículas de platino, conductor eléctrico y electrolito) necesarios para la creación de los puntos triples, pudiendo consistir esta yuxtaposición:

- 25
- en mezclar partículas de platino con polvo de carbono (que desempeña la función de conductor eléctrico) e impregnar el conjunto con el electrolito, de forma que se garantice un mejor contacto con la membrana;
  - en depositar mediante técnicas de depósitos de capas finas (como depósito electrolítico o pulverización por vía física) de las partículas de platino, lo que permite depositar platino a bajas concentraciones conservando al mismo tiempo una actividad catalítica muy elevada.

30 No obstante, los conjuntos que resultan de estas técnicas son frágiles debido a las uniones débiles implicadas para yuxtaponer los elementos constitutivos de estos conjuntos, lo que no permite evitar fenómenos de degradación debidos al desplazamiento de las partículas de platino que ocasionan, debido a esto, una disminución del tiempo de vida de estos conjuntos.

35 Considerando lo que antecede, los autores de la presente invención se han planteado como objetivo proponer un procedimiento de fabricación de partículas que comprenden un material adecuado como catalizador para la oxidación de hidrógeno o la reducción de oxígeno, en que las partículas están unidas a un conductor protónico (como es el caso de polímeros conductores de protones) y eventualmente a un conductor electrónico (como un material carbonado) mediante enlaces más fuertes que los conjuntos que existen en la técnica anterior, de forma que se mejore la durabilidad de los puntos triples, cuando estas partículas están destinadas a ser utilizadas para la constitución de capas catalíticas de pilas de combustible del tipo PEMFC.

#### 40 **Descripción de la invención**

Por tanto, la invención trata de un procedimiento de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno, estando funcionalizadas dichas partículas mediante polímeros que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones, comprendiendo dicho procedimiento una etapa a) de puesta en contacto de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno con un polímero que comprende al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones y que comprende al menos una parte correspondiente a un resto orgánico de un compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP, comprendiendo dicho resto al menos un grupo adecuado para injertarse a la superficie de dichas partículas y estando unidas dichas partículas, por ejemplo, mediante enlace covalente a un material carbonado, mediante lo cual se obtienen partículas injertadas por polímeros que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones.

Antes de entrar más en detalle en la presente descripción, se precisan las definiciones siguientes.

Mediante polímero se entiende, convencionalmente, en el contexto de la invención, un compuesto constituido por el encadenamiento de uno o varios restos repetidos.

Mediante resto repetido se entiende, convencionalmente, en el contexto de la invención, un grupo orgánico bivalente (es decir, un grupo que forma un puente) procedente de un monómero después de la polimerización del mismo.

- 5 Mediante polimerización de tipo ATRP se entiende una polimerización por radicales mediante transferencia de átomos (correspondiendo ATRP a la abreviatura de la terminología inglesa "Atom Transfer Radical Polymerization"). El mecanismo de este tipo de polimerización se definirá más en detalle con posterioridad.

10 Mediante compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP se entiende un compuesto que comprende al menos un grupo adecuado para iniciar este tipo de polimerización, comprendiendo el compuesto iniciador de polimerización según la invención, además, un grupo adecuado para injertarse a la superficie de las partículas anteriormente mencionadas, en que el grupo permanece en el resto de compuesto iniciador una vez que este ha iniciado la polimerización.

15 Por resto de un compuesto iniciador, se entiende el resto orgánico que permanece del compuesto iniciador cuando este ha reaccionado para iniciar la polimerización, comprendiendo el resto de compuesto iniciador al menos un grupo adecuado para injertarse a la superficie de las partículas anteriormente mencionadas, lo que significa que este grupo reacciona en presencia de dichas partículas para fijarse mediante enlace covalente a la superficie de estas.

20 Por tanto, gracias a la realización del procedimiento de la invención, es posible por tanto obtener partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno injertados por enlace covalente a través de un resto de compuesto iniciador a polímeros conductores de protones, lo que permite, cuando las partículas están destinadas a entrar en la constitución de electrodos (particularmente a nivel de capas catalíticas de estos), asegurar una buena continuidad física con el electrodo adyacente, cuando este está basado igualmente en polímero(s) conductor(es) de protones.

25 Como se menciona con posterioridad, el procedimiento de la invención comprende una etapa a) de puesta en contacto de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno con al menos un polímero que comprende al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones y que comprende al menos una parte correspondiente a un resto orgánico de un compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP, comprendiendo dicho resto al menos un grupo adecuado para injertarse a la superficie de dichas partículas, mediante lo cual se obtienen partículas injertadas de polímeros que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones.

30 Esta etapa a) de puesta en contacto puede comprender una operación de dispersión de las partículas anteriormente mencionadas, por ejemplo, en un diferente electrófilo (como un disolvente de amina, como hexilamina) seguida de una operación de puesta en contacto de la dispersión obtenida con uno o varios polímeros como se definen con anterioridad en condiciones suficientes para permitir el injertado con enlace covalente de estos polímeros a través de un resto de compuesto iniciador de polimerización de tipo ATRP.

35 Las partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno pueden ser partículas metálicas, a saber partículas que comprenden uno o varios elementos metálicos (en cuyo caso, cuando hay varios elementos metálicos, se podrá hablar de partículas de aleación(es) metálica(s)).

Las partículas metálicas particularmente apropiadas pueden ser partículas que comprenden un metal noble como platino, rutenio, paladio y las mezclas de estos.

40 Cuando las partículas obtenidas según la invención están destinadas a ser utilizadas en pilas PEMFC, las partículas metálicas son ventajosamente partículas de platino.

El resto de compuesto iniciador es un resto de un compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP, a saber, un compuesto que comprende al menos un grupo adecuado para iniciar la polimerización ATRP.

45 El resto de compuesto iniciador puede ser un resto de un compuesto orgánico de halogenuro (a saber, un compuesto que comprende al menos un átomo de halógeno unido a un átomo de carbono, pudiendo estar simbolizado el grupo resultante por -C-X, representando X un átomo de halógeno) que comprende al menos un grupo escogido entre -S-S- y -SH, siendo -S-S- un grupo disulfuro divalente, es decir un grupo disulfuro que forma un puente entre otros dos grupos y siendo -SH un grupo monovalente tiol.

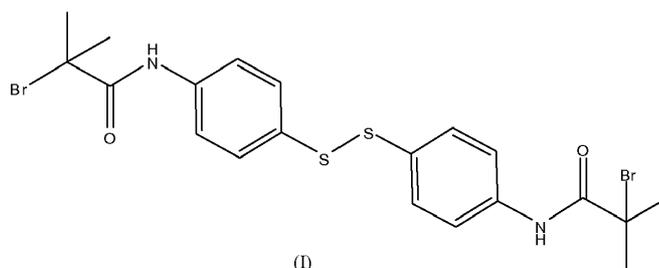
50 El grupo adecuado para injertarse a la superficie de las partículas consiste, para este tipo de compuestos, en un grupo escogido entre -S-S- y -SH.

El resto puede ser, más precisamente, un resto de un compuesto que comprende un grupo disulfuro -S-S- que forma un puente entre dos partes de este compuesto, comprendiendo al menos una de estas dos partes un grupo fenilo portador de un grupo amido -NH-CO-R<sup>1</sup>, siendo R<sup>1</sup> un grupo hidrocarbonado portador de al menos un átomo de halógeno (se entiende, en este caso, que el grupo amido está unido a un átomo de carbono del grupo fenilo a través del átomo de nitrógeno del grupo -NH-).

5

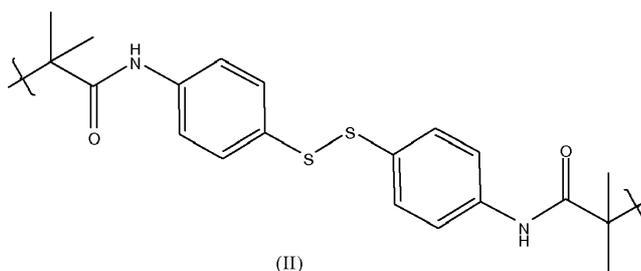
Las dos partes anteriormente mencionadas pueden ser iguales.

Un compuesto particular que responde a la definición proporcionada con anterioridad puede ser un compuesto de fórmula (I) siguiente:



10

pudiendo estar representado este resto por tanto mediante la fórmula II siguiente:



en que las llaves indican los lugares por los que este resto está fijado, en este caso a una primera cadena polímera y a una segunda cadena polímera.

15 En lo que se refiere al polímero, el grupo conductor de protones puede ser un grupo ácido sulfónico -SO<sub>3</sub>H, un grupo ácido carboxílico -CO<sub>2</sub>H o un grupo ácido fosfónico -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, pudiendo estar presentes estos grupos eventualmente en forma de sales.

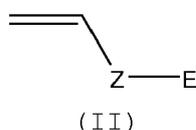
20 El polímero puede pertenecer al grupo de las polisulfonas, polietercetonas, polifenilenos, poliestirenos, polímeros alifáticos fluorados, debiendo entenderse que estos polímeros deben comprender grupos conductores de protones, por ejemplo, grupos ácido sulfónico, ácido fosfónico o ácido carboxílico.

En particular, el polímero puede ser un polímero procedente de la polimerización de uno o varios monómeros escogidos entre:

- \* monómeros etilénicos portadores de al menos un grupo ácido sulfónico, eventualmente en forma de una sal;
  - \* monómeros etilénicos portadores de al menos un grupo ácido carboxílico, eventualmente en forma de una sal; y
  - \* monómeros etilénicos portadores de al menos un grupo ácido fosfónico, eventualmente en forma de una sal.
- 25

Estos monómeros pueden estar eventualmente fluorados.

Todavía más particularmente, estos monómeros pueden responder a la fórmula (II) siguiente:



en la cual:

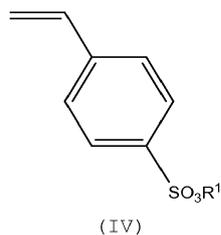
- Z corresponde a un grupo fenileno; y

- E corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico.

- 5 En particular, el polímero puede proceder de la polimerización de al menos un monómero de fórmula (III) anteriormente mencionado en presencia de un compuesto iniciador de fórmula (I) anteriormente mencionado.

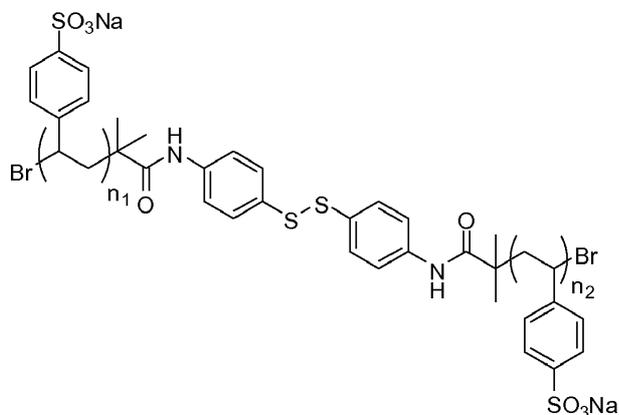
Un monómero específico que responde a la definición anteriormente proporcionada es un monómero de ácido estirenosulfónico, por ejemplo, en forma de una sal, como una sal de sodio (en cuyo caso, se podrá hablar de estirenosulfonato de sodio).

- 10 Un ejemplo de este tipo de monómero es un monómero de fórmula (IV) siguiente:



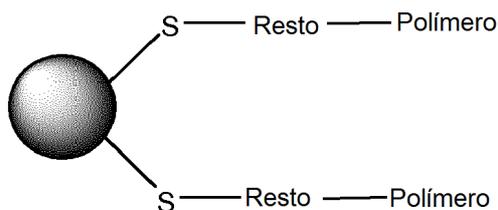
en la que R1 es un átomo de hidrógeno o un catión (por ejemplo, un catión de metal alcalino).

Por tanto, un polímero específico destinado a estar en contacto con las partículas anteriormente mencionadas puede ser un polímero que responde a la fórmula (V) siguiente:



- 15 comprendiendo este polímero una primera cadena polímera y una segunda cadena polímera unidas a una parte y otra del resto de fórmula (II) como se definió con anterioridad, correspondiendo  $n_1$  y  $n_2$  al número de repetición del resto que figura entre paréntesis.

- 20 Cuando el grupo adecuado para injertarse es un grupo disulfuro -S-S-, el polímero, en presencia de partículas, se escinde en dos restos orgánicos por escisión homolítica del enlace entre los dos átomos de azufre, consistiendo los dos restos en especies radicalarias, estando situados los electrones libres al nivel de los átomos de azufre, asociándose estos electrones libres cada uno con un electrón presente en la superficie de las partículas para formar un enlace covalente entre los restos anteriormente mencionados y las partículas a través de los átomos de azufre, pudiendo ser esquematizado el producto resultante de la forma siguiente:



correspondiendo la esfera completa a una partícula, correspondiendo -S-Resto a un resto de compuesto iniciador que forma un puente entre la partícula y el polímero (respectivamente, una primera cadena polímera y una segunda cadena polímera).

- 5 Cuando el grupo adecuado para injertarse es un grupo tiol -SH, el resto de compuesto iniciador unido a un polímero, en presencia de partículas, reacciona a través de este grupo con la superficie de las partículas para formar un enlace covalente con estas, mediante lo cual permanece un resto de fórmula igual a la mencionada con anterioridad, si no se da el caso de que el átomo de hidrógeno unido al átomo de azufre es sustituido por un enlace covalente entre el azufre y una partícula.
- 10 Previamente a la etapa a), el procedimiento de la invención puede comprender una etapa de preparación por polimerización ATRP del polímero mencionado en la etapa a).

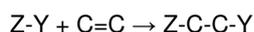
Como se indica con anterioridad, esta etapa de preparación está regida por mecanismos de polimerización ATRP que funciona sobre el principio de la formación reversible y rápida de especies denominadas “especies durmientes” mediante la creación de un enlace covalente con una especie radicalaria reactiva.

- 15 Esta etapa de polimerización se realiza en presencia de uno o varios monómeros y de un compuesto iniciador de una polimerización ATRP.

El compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP es un compuesto que comprende al menos un grupo adecuado para iniciar la polimerización ATRP, es decir, un grupo adecuado para escindirse a nivel de un enlace para formar una primera especie radicalaria y una segunda especie radicalaria, reaccionando la primera especie radicalaria posteriormente con un primer átomo de carbono portador de un enlace doble perteneciente al monómero utilizado en la etapa b), fijándose la especie radicalaria a un segundo átomo opuesto al primer átomo de carbono portador del enlace doble.

20

Dicho de otro modo, este mecanismo se puede resumir según el esquema de reacción siguiente:



- 25 correspondiendo Z-Y al iniciador anteriormente mencionado en que Z corresponde a la primera especie e Y corresponde a la segunda especie, siendo la especie Z-C-C-Y una especie durmiente, que puede crecer mediante adiciones sucesivas de monómeros sobre radicales libres, como en una polimerización radicalaria clásica, siendo creados los radicales libres por separación del grupo Y, que se fija seguidamente después de la inserción del monómero al extremo de la cadena polímera, la cual constituye siempre una especie durmiente que puede continuar creciendo mientras subsistan monómeros en el medio de polimerización.
- 30

Por razones de simplicidad, se representan con anterioridad únicamente el enlace doble del monómero.

Además, el compuesto iniciador utilizado en el marco del procedimiento de la invención comprende al menos un grupo adecuado para injertarse a la superficie de las partículas mencionadas con anterioridad, es decir, un grupo adecuado para reaccionar con la superficie de dichas partículas para formar un enlace covalente, mediante el cual permanece un resto de este iniciador unido de forma covalente a la superficie de dichas partículas.

35

El compuesto iniciador utilizado en el marco del procedimiento de la invención puede ser un compuesto orgánico de halógeno (a saber, un compuesto que comprende al menos un átomo de halógeno unido a un átomo de carbono, pudiendo ser representado el grupo resultante mediante -C-X, en que X representa un átomo de halógeno) que comprende al menos un grupo escogido entre -S-S- y -SH, siendo -S-S- un grupo disulfuro divalente, es decir, un grupo disulfuro que forma un puente entre otros dos grupos del compuesto y siendo -SH un grupo monovalente tiol.

40

En este tipo de compuestos, el grupo adecuado para iniciar una polimerización de tipo ATRP es el grupo -C-X mencionado con posterioridad, pudiendo escindirse este grupo de forma homolítica, a nivel del enlace carbono-halógeno para formar dos especies radicalarias, una primera especie radicalaria de carbono (que puede ser representada por -C<sup>\*</sup>) y una segunda especie radicalaria que consiste en un radical halógeno (que puede ser

representado mediante X\*), reaccionando la primera especie con un extremo del enlace doble del monómero y reaccionando la segunda especie con el extremo opuesto del enlace doble.

El grupo adecuado para injertarse a la superficie de las partículas consiste, para este tipo de compuestos, en un grupo escogido entre -S-S- y -SH.

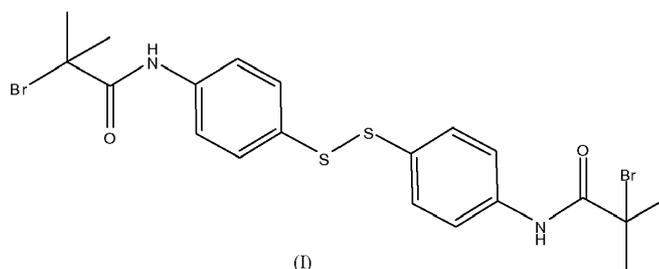
- 5 Este tipo de compuestos está particularmente adaptado a la finalidad de ser injertado mediante enlace covalente a la superficie de partículas de platino.

Los compuestos que responden a esta especificidad pueden ser compuestos que comprenden un grupo disulfuro -S-S-, en particular compuestos simétricos, es decir, compuestos que comprenden una simetría alrededor del enlace disulfuro lo que significa, en otros términos, que las dos partes del compuesto situadas a una parte y otra del enlace disulfuro son iguales.

Más precisamente, los compuestos que responden a esta especificidad pueden ser compuestos que comprenden un grupo disulfuro -S-S- que forman un puente entre dos partes de estos compuestos, comprendiendo al menos una de estas dos partes un grupo fenilo portador de un grupo amido -NH-CO-R<sup>1</sup>, siendo R<sup>1</sup> un grupo hidrocarbonado portador de al menos un átomo de halógeno (se entiende, en este caso, que el grupo amido está unido a un átomo de carbono del grupo fenilo a través del átomo de nitrógeno del grupo -NH-).

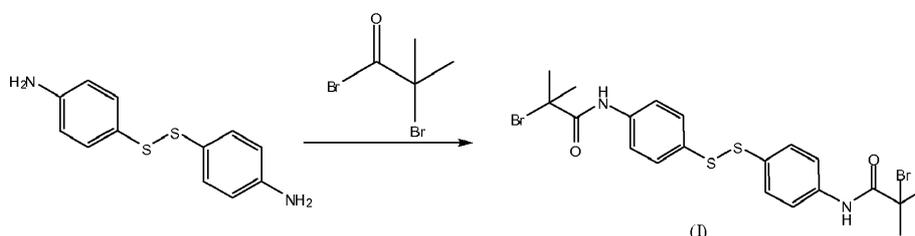
Las dos partes anteriormente mencionadas pueden ser iguales.

Un compuesto particular que responde a la definición proporcionada con anterioridad puede ser un compuesto de fórmula (I) siguiente:



- 20 Este tipo de compuestos puede ser sintetizado mediante una reacción de acidación entre un compuesto de aminofenilodisulfuro y un compuesto de cloruro de acilo, en un medio básico y un disolvente orgánico y en presencia eventual de un catalizador, produciéndose esta reacción de acidación según un mecanismo de adición-fragmentación.

25 Como ejemplo, cuando se trata de preparar un compuesto de fórmula (I) anteriormente mencionada, la reacción de acilación se puede producir entre un compuesto de 4-aminofenilo-disulfuro y un compuesto de bromoisobutilato según el esquema de reacción siguiente:



pudiendo ser realizada esta reacción con piridina como catalizador, cloroformo como disolvente orgánico, en un intervalo de temperaturas de 0 °C a temperatura ambiente.

- 30 Los monómeros adecuados para ser utilizados en el marco de la etapa b) pueden ser todos los tipos de monómeros compatibles con una polimerización ATRP y que comprenden al menos un grupo conductor de protones eventualmente en la forma de una sal.

Estos monómeros pueden ser particularmente escogidos de forma que, después de la polimerización, se formen cadenas polímeras pertenecientes al grupo de las polisulfonas, polietercetonas, polifenilenos, poliestirenos,

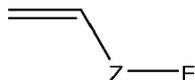
polímeros alifáticos fluorados, debiendo entenderse que estos polímeros deben comprender grupos conductores de protones, por ejemplo, grupos ácido sulfónico, ácido fosfónico o ácido carboxílico.

En particular, los monómeros pueden ser:

- 5 \* monómeros etilénicos portadores de al menos un grupo ácido sulfónico, eventualmente en forma de una sal;  
 \* monómeros etilénicos portadores de al menos un grupo ácido carboxílico, eventualmente en forma de una sal; y  
 \* monómeros etilénicos portadores de al menos un grupo ácido fosfónico, eventualmente en forma de una sal.

Estos monómeros pueden estar eventualmente fluorados.

Todavía más particularmente, estos monómeros pueden responder a la fórmula (III) siguiente:



10

(III)

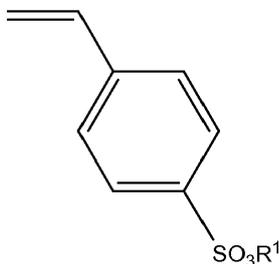
en la cual:

- Z corresponde a un grupo fenileno; y

- E corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico.

- 15 Un monómero específico que responde a la definición anteriormente proporcionada es un monómero de ácido estirenosulfónico, por ejemplo en forma de una sal, como una sal de sodio (en cuyo caso, se podrá hablar estirenosulfonato de sodio).

Un ejemplo de este tipo de monómero es un monómero de fórmula (IV) siguiente:



(IV)

- 20 en la que  $\text{R}^1$  es un átomo de hidrógeno o un catión (por ejemplo, un catión de metal alcalino).

A parte de la presencia de uno o varios monómeros como los definidos con anterioridad, la etapa de polimerización se desarrolla, normalmente, en presencia de una sal metálica (por ejemplo, un halogenuro metálico, como un halogenuro de cobre, como cloruro de cobre) y de un ligando orgánico.

- 25 Debe precisarse que, por ligando orgánico, se entiende un compuesto orgánico que comprende al menos un doblete libre adecuado para rellenar un hueco electrónico de un elemento metálico (que se trata, en nuestro caso, de un hueco electrónico sobre el elemento metálico de la sal anteriormente mencionada) para formar un complejo metálico.

Como ejemplo, un ligando orgánico apropiado puede ser un compuesto perteneciente al grupo de los compuestos de piridinas, como biperidina.

- 30 La etapa de polimerización se puede realizar, además en una mezcla de agua/disolvente orgánico (por ejemplo, un disolvente alcohólico), sobre un flujo de gas inerte (como un flujo de argón) a una temperatura y durante un periodo apropiados para producir la polimerización.

Además, esta etapa de polimerización puede estar seguida de una etapa de hidrólisis destinada a protonar los

grupos conductores de protones, cuando se presentan en forma de una sal (es decir, dicho de otro modo, esta etapa consiste en sustituir los cationes de la sal por átomos de hidrógeno).

Los pesos molares medios de los polímeros obtenidos al final de la etapa de polimerización pueden ser de 1.000 a 1.000.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 200.000 g/mol.

- 5 Previamente a la etapa a), el procedimiento de la invención puede comprender igualmente una etapa de preparación de dichas partículas anteriormente mencionadas, a saber, partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la oxidación de hidrógeno o la reducción de oxígeno.

Cuando las partículas son partículas metálicas, la preparación de estas últimas puede consistir en reducir una sal metálica haciéndola reaccionar con un agente reductor.

- 10 Por ejemplo, cuando las partículas metálicas son partículas de platino, pueden ser preparadas mediante reducción de una sal de platino con un agente reductor.

La sal de platino puede ser una sal de halogenuro de platino, eventualmente hidratado, como  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

El agente reductor puede ser un hidruro metálico y, más particularmente, un borohidruro metálico, como borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ).

- 15 La preparación se puede realizar en un medio de tipo emulsión "aceite en agua" (correspondiente a la terminología inglesa "water-in-oil"), pudiendo corresponder el aceite a un compuesto de hidrocarburo, como hexano.

Desde un punto de vista práctico, la preparación de las partículas de platino en un medio se puede desarrollar mediante la realización de las operaciones siguientes:

- 20 - una operación de puesta en contacto de una sal de platino (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) previamente disuelta en agua con un medio que comprende un aceite y eventualmente un agente dispersante (por ejemplo, tetraetilenglicoldecil-éter);

- una operación de adición a la mezcla resultante de la operación anterior de un agente reductor, en una o varias veces, a la finalización de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta que cese cualquier desprendimiento gaseoso (indicando este cese que se ha completado la reacción de reducción).

- 25 La mezcla obtenida comprende por tanto partículas de platino, y la mezcla puede ser utilizada como tal para la realización de la etapa a) (se podrá decir también que la etapa a) se realiza *in situ*).

En una variante, la mezcla obtenida puede ser tratada (por ejemplo, mediante filtración) de forma que se aislen las partículas de platino obtenidas, estando destinadas estas últimas a ser utilizadas para la realización de la etapa a).

- 30 A parte de que las partículas obtenidas según el procedimiento de la invención son funcionalizadas por polímeros que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones, estas partículas están igualmente unidas, por ejemplo, mediante enlace covalente, a un material carbonado (que puede estar asimilado a un soporte carbonado) como grafito, negro de carbono, fibras de carbono, tubos de carbono (como nanotubos de carbono), grafeno y mezclas de estos.

- 35 El enlace de las partículas a un material carbonado puede tener lugar, según las variantes, en diferentes momentos de la realización del procedimiento de la invención.

Según un primer modo de realización, las partículas pueden ser utilizadas ya unidas a un material carbonado durante la realización de la etapa a).

Estas partículas ya unidas a un material carbonado pueden ser preparadas previamente a la etapa de realización de la etapa a).

- 40 En este caso, el procedimiento de la invención puede comprender, antes de la realización de la etapa a), una etapa de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno unidas a un material carbonado.

Según una primera variante, cuando las partículas son partículas metálicas, la preparación de estas últimas puede comprender:

- una operación de reducción de una sal metálica haciendo reaccionar esta con un agente reductor, mediante lo cual se obtienen partículas metálicas;
- una operación de puesta en contacto del medio resultante de la operación anterior con el material carbonado destinado a estar unido a las partículas, mediante lo cual se obtienen partículas metálicas unidas a un material carbonado.

5

Por ejemplo, cuando las partículas metálicas son partículas de platino, la operación de reducción consiste en reducir una sal de platino con un agente reductor.

La sal de platino puede ser una sal de halogenuro de platino, eventualmente hidratado, como  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .

10

El agente reductor puede ser un hidruro metálico y, más particularmente, un borohidruro metálico como borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ).

La preparación se puede efectuar en un medio de tipo emulsión "aceite en agua" (correspondiente a la terminología inglesa "water-in-oil"), pudiendo corresponder el aceite a un compuesto de hidrocarburo como hexano.

Desde un punto de vista práctico, la preparación de partículas de platino en este medio, antes de la puesta en contacto con el material carbonado, se puede desarrollar mediante la realización de las operaciones siguientes:

15

- una operación de puesta en contacto de una sal de platino (por ejemplo,  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) previamente disuelta en agua con un medio que comprende un aceite y eventualmente un agente dispersante;
- una operación de adición a la mezcla resultante de la operación precedente de un agente reductor, al final de la cual la mezcla resultante es agitada durante un periodo suficiente para el cese de cualquier desprendimiento gaseoso (indicando este cese que se ha completado la reacción de reducción), mediante lo cual se obtiene una mezcla que comprende partículas de platino.

20

Esta mezcla que comprende partículas de platino se pone en contacto con el material carbonado, preferentemente bajo ultrasonidos, mediante lo cual se obtiene, al final de esta operación de puesta en contacto, una mezcla final que comprende partículas de platino unidas (por ejemplo, mediante enlace covalente) al material carbonado, cuya mezcla puede ser utilizada como tal para la realización de la etapa a) (se podrá decir así que la etapa a) se realiza in situ).

25

En una variante, esta mezcla final puede ser tratada (por ejemplo, mediante filtración) de forma que se aislen las partículas de platino obtenidas, siendo destinadas estas partículas a ser utilizadas para la realización de la etapa a).

30

Según una segunda variante, cuando las partículas son partículas metálicas, la operación puede consistir en una etapa de reducción por medio de un agente reductor de una mezcla que comprende una sal metálica y un material carbonado, haciendo reaccionar este con un agente reductor, mediante lo cual se obtienen partículas metálicas unidas al material carbonado.

Por ejemplo, cuando las partículas metálicas son partículas de platino, la etapa de reducción consiste en reducir una sal de platino con un agente reductor.

La sal de platino puede ser una sal de halogenuro de platino, eventualmente hidratado, como  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .

35

El agente reductor puede ser un hidruro metálico y, más particularmente, un borohidruro metálico como borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ).

Todavía más específicamente, la preparación de partículas de platino unidas a un material carbonado se puede desarrollar mediante la realización de las operaciones siguientes:

40

- una operación de puesta en contacto de una solución acuosa básica (por ejemplo, una solución acuosa basada en carbonato de litio) de una sal de platino (por ejemplo  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) con el material carbonado;
- una operación de adición a la mezcla resultante de la operación precedente de un agente reductor, al final de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta la obtención de una mezcla que comprende partículas de platino unidas al material carbonado.

45

Esta mezcla puede ser tratada (por ejemplo, mediante filtración) de manera que se aislen las partículas de platino obtenidas, estando destinadas estas últimas a ser utilizadas para la realización de la etapa a).

Según un segundo modo de realización, las partículas pueden ser utilizadas, durante la realización de la etapa a), en

una forma no unida al material carbonado lo que implica, en este caso, que el procedimiento de la invención comprende, después de la etapa a) una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas al final de la etapa a) con el material carbonado (denominada en lo sucesivo etapa a'), mediante lo cual dichas partículas están unidas al final de esta etapa al material carbonado.

- 5 Más específicamente, esta etapa de puesta en contacto con el material carbonado puede ser realizada bajo ultrasonidos, de manera que se active la colisión de las partículas con el material carbonado para formar un enlace entre estas partículas el material.

10 Para el primer modo de realización (es decir, el modo de realización en el que las partículas son utilizadas ya unidas a un material carbonado antes de la realización de la etapa a)), la etapa a) se puede realizar mediante las operaciones siguientes:

- una operación de dispersión de las partículas en un disolvente orgánico electrófilo, como un disolvente de amina (como hexilamina), contribuyendo este tipo de disolvente a asegurar una buena estabilización de la dispersión, mediante lo cual se obtiene una dispersión de partículas que comprende un material adecuado para catalizar la oxidación de hidrógeno o la reducción de oxígeno unidas a un material carbonado;

- 15 - una operación de puesta en contacto de la dispersión anteriormente mencionada con un polímero como se define con anterioridad, preferentemente disuelto previamente en agua;

- eventualmente, una operación de lavado de las partículas obtenidas, por ejemplo, mediante ciclos de precipitación/centrifugación, de forma que se eliminen los restos de compuesto iniciador que no hayan reaccionado.

20 Para el segundo modo de realización (es decir, el modo de realización para el que el procedimiento de la invención comprende, después de la etapa a), una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas al final de la etapa a) con el material carbonado (denominada en lo sucesivo etapa a'), mediante lo cual dichas partículas están unidas al final de esta etapa al material carbonado), el procedimiento de la invención puede comprender:

- 25 - una etapa de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la oxidación de hidrógeno o la reducción de oxígeno;

- una etapa a), como se definió con anterioridad, de puesta en contacto, en el medio de síntesis de la etapa precedente, de un polímero como se definió con anterioridad con las partículas previamente obtenidas;

- una etapa de puesta en contacto de las partículas procedentes de la etapa a) con un material carbonado, de manera que se obtengan partículas unidas a un material carbonado.

30 Cuando las partículas son partículas metálicas, la etapa de preparación de estas últimas puede comprender una operación de reducción de una sal metálica haciendo reaccionar esta con un agente reductor, mediante lo cual se obtienen partículas metálicas.

Por ejemplo, cuando las partículas metálicas son partículas de platino, la etapa de reducción consiste en reducir una sal de platino con un agente reductor.

35 La sal de platino puede ser una sal de halogenuro de platino, eventualmente hidratado, como  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .

El agente reductor puede ser un hidruro metálico y, más particularmente, un borohidruro de metálico, como borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ).

La preparación se puede efectuar en un medio de tipo emulsión "aceite en agua" (correspondiente a la terminología inglesa "water-in-oil"), pudiendo corresponder el aceite a un compuesto de hidrocarburo, como hexano.

40 Desde un punto de vista práctico, la preparación de partículas de platino en este medio, antes de la puesta en contacto del compuesto iniciador seguido del material carbonado, se puede desarrollar mediante la realización de las operaciones siguientes:

- una operación de puesta en contacto de una sal de platino (por ejemplo,  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) previamente disuelta en agua con un medio que comprende un aceite y eventualmente un agente dispersante;

45 - una operación de adición a la mezcla resultante de la operación precedente de un agente reductor, al final de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta el cese de cualquier desprendimiento gaseoso

(indicando este cese que se ha completado la reacción de reducción), mediante lo cual se obtiene una mezcla que comprende partículas de platino.

La etapa a) de puesta en contacto se puede hacer mediante la introducción del polímero en un medio acuoso, de manera que no se perturbe el medio de síntesis de las partículas.

- 5 La etapa de puesta en contacto el material carbonado se puede hacer mediante introducción de este directamente en el medio de síntesis y la sumisión de la mezcla resultante a un tratamiento de ultrasonidos, de manera que se produzca la unión del material carbonado a las partículas.

10 Este modo de realización permite realizar una síntesis de etapa única de partículas unidas a un material carbonado e injertadas a polímeros como se definen con anterioridad a través de los restos del compuesto iniciador de una polimerización ATRP.

Según un tercer modo de realización, el procedimiento de la invención comprende una etapa de preparación de las partículas en un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno unidas a un material carbonado, siendo realizada esta etapa de forma simultánea a la etapa a).

15 En este caso, cuando las partículas son partículas metálicas, la preparación de estas últimas realizadas simultáneamente a la etapa a) comprende:

- una etapa de puesta en contacto de una sal metálica, de un material carbonado, en medio básico, con un polímero como se definió anteriormente en la etapa a);

20 - una etapa de adición a la mezcla resultante de la etapa precedente de un agente reductor, mediante lo cual resultan partículas según la invención, a saber, partículas metálicas unidas a un material carbonado y a polímeros como los definidos con anterioridad;

- eventualmente, una etapa de aislamiento de las partículas así obtenidas.

Por ejemplo, cuando las partículas son partículas de platino, la preparación de estas últimas simultáneamente a la etapa a) comprende:

25 - una etapa de puesta en contacto de una sal de platino (por ejemplo,  $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ ), de un material carbonado (como negro de carbono) con una solución acuosa básica (por ejemplo, basada en carbonato de litio) y con un polímero como se definió para la etapa a);

- una etapa de adición a la mezcla resultante de la etapa precedente de un agente reductor, al final de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta la obtención de una mezcla final que comprende partículas de platino unidas al material carbonado y al polímero anteriormente mencionado.

30 Según este tercer modo de realización, de forma completamente inesperada, la presencia del polímero, desde el comienzo, no modifica la reactividad de la sal metálica ni el mecanismo de formación de las partículas, lo que es particularmente ventajoso, ya que puede ser previsible así fabricar dichas partículas según un método denominado "en un recipiente" (denominado también método de etapa única).

35 Cualquiera que sea el modo de realización utilizado, el grado de injertado de el (o los) polímero(s) (expresado en porcentaje en peso de polímero en las partículas) puede ser de 1 a 25% en peso, idealmente entre 2 y 15% en peso.

40 Las partículas que pueden ser obtenidas mediante el procedimiento de la invención son partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno, estando funcionalizadas dichas partículas por polímeros que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones, estando unidos estos polímeros a dichas partículas a través de un grupo separador, que es un resto de compuesto iniciador de una polimerización ATRP unido de forma covalente a dichas partículas (el resto correspondiente al resto de compuesto iniciador después de que este reacciona, por una parte, por medio de uno de sus grupos, con las partículas para formar un enlace covalente y, por otra parte, por medio de otro de sus grupos, con un monómero) mediante lo cual los polímeros se encuentran unidos de forma covalente a un resto de compuesto iniciador y estando además dichas partículas unidas, por ejemplo, de forma covalente, a un material carbonado.

45

Estas partículas son particularmente interesantes, ya que permiten incorporar la fenomenología del punto triple a escala molecular, siendo sustituida la función del catalizador por el material constitutivo de la partícula como tal, siendo realizada la función del conductor protónico por los polímeros anteriormente mencionados y siendo realizada

la función del conductor eléctrico por el material carbonado. Los enlaces covalentes entre el conductor eléctrico y el catalizador, por una parte, y entre el material conductor protónico y el catalizador, por otra parte, aseguran, en primer lugar, una mejor transferencia de las cargas (respectivamente, electrones y protones) y, por tanto, mejores rendimientos y, en segundo lugar, una perfecta estabilidad en condiciones de funcionamiento en una pila, cuando estas partículas son utilizadas en pilas. Estos dos resultados permiten reducir el grado de contenido de catalizador para rendimientos aumentados.

Como ya se mencionó para el procedimiento, las partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno pueden ser partículas metálicas, a saber, partículas que comprenden uno o varios elementos metálicos (en cuyo caso, cuando hay varios elementos metálicos, se podrá hablar de partículas de aleación(es) metálica(s)).

Las partículas metálicas particularmente apropiadas pueden ser partículas que comprenden un metal noble como platino, rutenio, paladio y mezclas de estos.

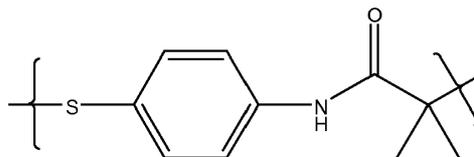
Cuando las partículas obtenidas según la invención están destinadas a ser utilizadas en pilas PEMFC, las partículas metálicas son ventajosamente partículas de platino.

Los restos de compuesto iniciador pueden ser restos de un compuesto iniciador como se definió para el procedimiento anterior, en particular, un compuesto que comprende un grupo disulfuro -S-S- que forma un puente dos partes de este compuesto, comprendiendo al menos una de estas dos partes un grupo fenilo portador de un grupo amido -NH-CO-R<sup>1</sup>, siendo R<sup>1</sup> un grupo hidrocarbonado portador de al menos de un átomo de halógeno (se entiende, en este caso, que el grupo amido está unido a un átomo de carbono del grupo fenilo a través del átomo de nitrógeno del -NH-).

Los polímeros que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones son similares a los ya descritos para el procedimiento anterior y pueden ser, en particular, polímeros pertenecientes al grupo de las polisulfonas, polietercetonas, polifenilenos, poliestirenos, polímeros alifáticos fluorados, debiendo entenderse que estos polímeros deben comprender grupos conductores de protones, por ejemplo, grupos ácido sulfónico, ácido fosfónico o ácido carboxílico.

En cuanto al material carbonado, puede ser grafito, negro de carbono, fibras de carbono, tubos de carbono (como nanotubos de carbono) o grafeno.

Como ejemplo, cuando las partículas son partículas de platino, el compuesto iniciador es un compuesto de fórmula (I), el monómero es un monómero de fórmula (III) y el material carbonado es negro de carbono, las partículas resultantes son partículas de platino, a las que están unidos de forma covalente restos del compuesto iniciador de fórmula siguiente:



estando unido este resto a las partículas a través del átomo de azufre, estando unido el otro extremo a polímeros que comprenden una sucesión de restos repetidos procedentes de la polimerización del monómero de fórmula (III). Los pesos molares medios ponderales de los polímeros injertados a la superficie de las partículas pueden ser de 1.000 a 1.000.000 g/mol, idealmente de 2.000 a 200.000 g/mol.

La relación entre material de carbono y platino puede estar comprendida entre 80/20 y 20/80, idealmente entre 45/55 y 65/35.

Las partículas de la invención pueden entrar en la constitución de electrodos de pilas de combustibles, en particular pilas de combustibles de tipo PEMFC, más particularmente en capas catalíticas de electrodos de pilas de combustibles.

Estas partículas no presentan indicio alguno de degradación por debajo de 200 °C. Además, la resistencia electroquímica de la corona orgánica (constituida por polímeros injertados a las partículas) ha sido demostrada en un intervalo de potenciales de 0 a 1 V frente ERH (en que ERH significa electrodo reversible de hidrógeno), lo que permite considerar y utilizar estas partículas como catalizadores para pilas de combustibles de PEMFC.

Estas partículas son dispersables en una solución alcohólica. Por tanto es posible mezclarlas en un ionómero

conductor protónico en proporciones de 100/0 a 70/30. La solución puede ser seguidamente depositada sobre cualquier tipo de soporte poroso carbonado (tejido o fieltro) y utilizado como electrodo de pila de combustible.

5 Las propiedades en la pila (curva de colorante/tensión) de estas partículas son superiores a las que se obtienen con electrodos equivalentes (incluso proporción de contenido de platino) obtenidos mediante simple mezcla de carbono-platino y polímero conductor orgánico.

Además, estas partículas presentan una actividad electrocatalítica incluso cuando son utilizadas sin ionómero de tipo Nafion. Este resultado particularmente destacable permite realizar electrodos sin Nafion. Asociadas a membranas alternativas de Nafion, estas partículas permitirán realizar ensamblados de membrana/electrodo libres por completo de Nafion.

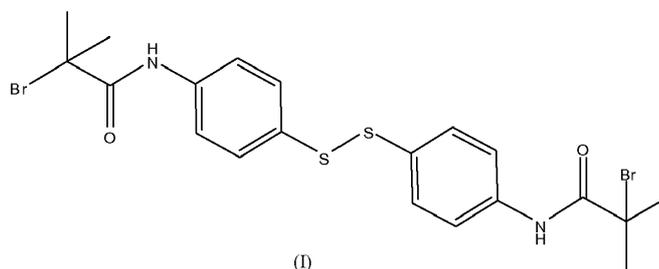
10 Por tanto, las pilas de combustible, por ejemplo, de tipo PEMFC, comprenden al menos un conjunto de electrodo-membrana-electrodo, en el que al menos uno de estos electrodos está basado en partículas según la invención.

La membrana, como tal, puede estar basada en un material polímero conductor de protones, pudiendo ser el o los polímeros constitutivos del material de la misma naturaleza que el o los polímeros injertados a la superficie de dichas partículas.

15 Entre los compuestos iniciadores utilizados en el marco de esta invención, algunos son nuevos, siendo estos compuestos iniciadores unos compuestos que comprenden un grupo disulfuro -S-S- que forma un puente entre dos partes de estos compuestos, comprendiendo al menos una de estas dos partes un grupo fenilo portador de un grupo amido -NH-CO-R<sup>1</sup>, siendo R<sup>1</sup> un grupo hidrocarbonado portador de al menos un átomo de halógeno (en este caso, se entiende que el grupo amido está unido a un átomo de carbono del grupo fenilo a través del átomo de nitrógeno del grupo -NH-).

Las dos partes anteriormente mencionadas pueden ser iguales.

Un compuesto particular que responde a la definición proporcionada con anterioridad puede ser un compuesto de fórmula (I) siguiente:

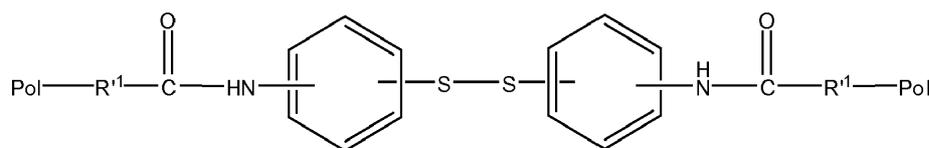


25 Entre los polímeros utilizados en el marco de la etapa a), algunos son igualmente novedosos, comprendiendo estos polímeros:

- un grupo orgánico mediano que comprende un grupo disulfuro -S-S- que forma un puente entre dos partículas iguales, comprendiendo cada una de estas partes un grupo fenilo portador de un grupo amido -NH-CO-R<sup>1</sup>-R<sup>1</sup>, siendo R<sup>1</sup> un grupo hidrocarbonado divalente;

30 - dos cadenas polímeras que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones unido cada uno al grupo orgánico a través del grupo -R<sup>1</sup>-.

Esquemáticamente, este tipo de polímeros puede ser representado mediante la fórmula siguiente:



correspondiendo Pol a una cadena polímera.

35 En lo que se refiere a las cadenas polímeras, el grupo conductor de protones puede ser un grupo ácido sulfónico -

## ES 2 558 602 T3

SO<sub>3</sub>H, un grupo ácido carboxílico -CO<sub>2</sub>H o un grupo ácido fosfónico -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, pudiendo estar estos grupos eventualmente en forma de sales.

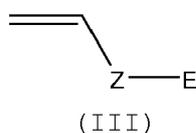
5 Las cadenas polímeras pueden pertenecer al grupo de las polisulfonas, polietercetonas, polifenilenos, poliestirenos, polímeros alifáticos fluorados, debiendo entenderse que estas cadenas deben comprender grupos conductores de protones, por ejemplo, grupos ácido sulfónico o ácido fosfónico.

En particular, las cadenas polímeras pueden ser procedentes de la polimerización de uno o varios monómeros escogidos entre:

- 10 \* monómeros etilénicos portadores de al menos un grupo ácido sulfónico, eventualmente en forma de una sal;  
\* monómeros etilénicos portadores de al menos un grupo ácido carboxílico, eventualmente en forma de una sal; y  
\* monómeros etilénicos portadores de al menos un grupo ácido fosfónico, eventualmente en forma de una sal.

Estos monómeros pueden estar eventualmente fluorados.

Todavía más particularmente, estos monómeros pueden responder a la fórmula (III) siguiente:

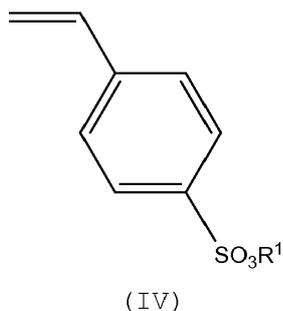


en la cual:

- 15 - Z corresponde a un grupo fenileno; y  
- E corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico.

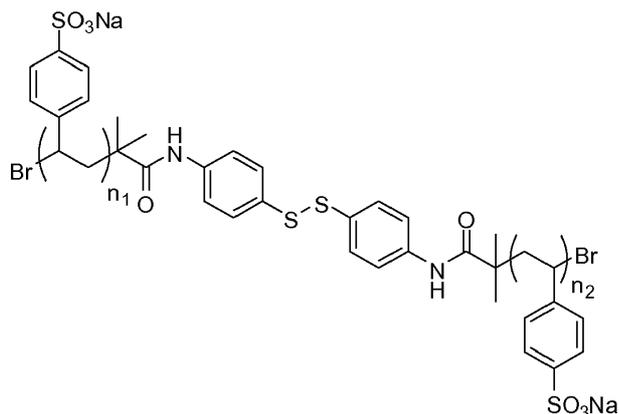
20 Un monómero específico que corresponda a la definición anteriormente indicada es un monómero de ácido estirenosulfónico, por ejemplo, en forma de una sal como una sal de sodio (en cuyo caso, se podrá de estirenosulfonato de sodio).

Un ejemplo de este tipo de monómero es un monómero de fórmula (IV) siguiente:



en la cual R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o un catión (por ejemplo, un catión de metal alcalino).

Un polímero específico conforme a esta definición puede ser un polímero que responde a la fórmula (V) siguiente:



(V)

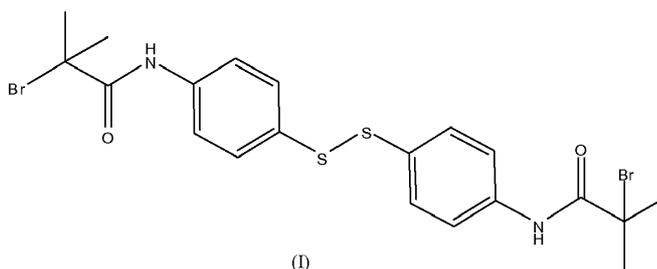
correspondiendo  $n_1$  y  $n_2$  al número de repetición del resto comprendido entre paréntesis.

La invención va a ser descrita seguidamente con respecto a los ejemplos siguientes, proporcionados con carácter ilustrativo y no limitativo.

## 5 Descripción detallada de modos de realización particulares

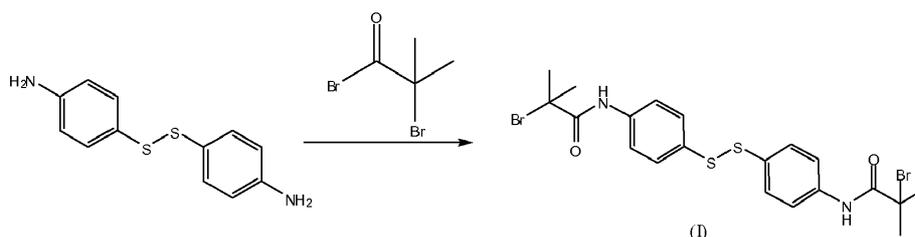
### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto 2-bromo-N-{4-[4-(2-bromo-2-metilpropionilamino)-fenildisulfanil]-fenil}-2-metilpropionamida de fórmula (I) siguiente:



(I)

10 según el esquema de reacción siguiente:



(I)

15 Para hacer esto, en un matraz de fondo redondo provisto con agitador magnético, se disuelven disulfuro de 4-aminofenilo (248 mg; 1 mmol; 1 eq.) y biperidina (343,6 mg, 2,2 mmol; 2,2 eq.) en cloroformo (10 ml). La mezcla de reacción se enfría y se coloca el matraz en un baño a 0 °C. Se añade bromoisobutilato (272  $\mu$ l; 2,2 eq.) gota a gota a la mezcla así enfriada. La mezcla resultante se agita durante 10 horas y seguidamente se deja subir la temperatura hasta la temperatura ambiente. Se vierte agua (10 ml) en el matraz y la mezcla resultante se transfiere seguidamente a una ampolla para sedimentar, de forma que se separen la fase acuosa y una fase orgánica.

La fase acuosa se lava con diclorometano, mediante lo cual se aísla otra fase orgánica.

20 Las fases orgánicas se reúnen y seguidamente se secan con sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ ) y seguidamente se filtran. La fase resultante se evapora seguidamente bajo vacío en un evaporador rotatorio, de forma que se eliminen los disolventes orgánicos. El producto resultante se purifica sobre una columna cromatográfica sobre gel de sílice,

en una primera fase con diclorometano como eluyente y seguidamente, en una segunda fase, una mezcla de diclorometano/metanol como eluyente (90/10).

El producto resultante (con un rendimiento de 92%) corresponde al producto esperado de fórmula (I) anterior según los análisis de espectroscopía RMN<sup>1</sup>H, espectroscopía RMN<sup>13</sup>C, espectroscopía IR y análisis elemental cuyos resultados se recogen a continuación.

5

RMN <sup>1</sup>H (200,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,47 (s, 1H, NH), 7,56-7,42 (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 2,04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

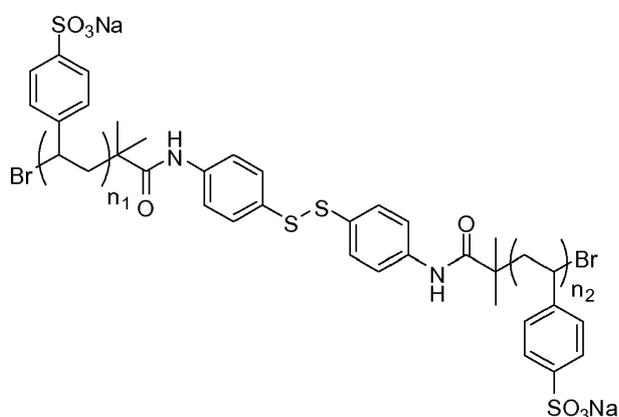
RMN <sup>13</sup>C (200,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 170,1 (C=O), 137,2 (NH-C<sub>arom</sub>), 132,9 (S-C<sub>arom</sub>), 130,1 (HN-C<sub>arom</sub>-CH<sub>arom</sub>-CH<sub>arom</sub>-S), 120,6 (H<sub>2</sub>N-C<sub>arom</sub>-CH<sub>arom</sub>-CH<sub>arom</sub>-S), 63,1 (Br-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32,6 (CH<sub>3</sub>) ppm.

IR (cm<sup>-1</sup>) : 3300 (N-H), 1615 (C=O), 1086 (C-S), 570 (C-Br).

10 Análisis elemental (en %) : (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), C: 42,5; H: 4,2; Br:30; N: 4,3; O: 7,9; S: 11,1.

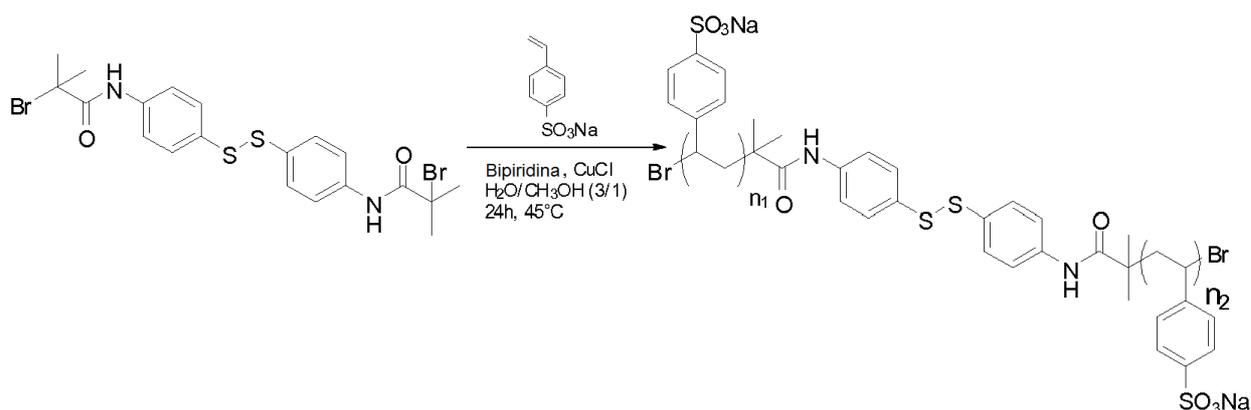
### Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero que puede ser esquematizado por la fórmula siguiente:



en que  $n_1$  y  $n_2$  corresponden al número de repetición del resto comprendido entre paréntesis,

15 siendo efectuada esta polimerización según el esquema de reacción siguiente:



En un matraz de dos bocas provisto de agitador magnético previamente secado mediante ciclos de vacío/argón, se disuelve estireno-sulfonato de sodio (véanse las cantidades indicadas en la Tabla 1 según los diferentes ensayos realizados) en una mezcla de agua/metanol (3/1) bajo flujo de argón. Seguidamente se añaden bipiridina (115 mg, 0,73 mmol, 8 eq.) y cloruro de cobre (36,4 mg, 0,37 mmol, 4 eq.).

20

Finalmente se añade bajo argón el compuesto iniciador preparado en el Ejemplo 1 (50 mg, 0,1 mmol, 1 eq.) a la mezcla de reacción. La reacción de polimerización se realiza durante 20 h a 45 °C bajo flujo de argón. La reacción es detenida mediante una introducción de aire en el matraz. La mezcla de reacción se filtra en primer lugar sobre

sílice con el fin de eliminar el cloruro de cobre. Seguidamente el polímero es aislado eliminando agua en un evaporador rotatorio bajo vacío. El polímero es seguidamente precipitado en una mezcla de acetona/metanol, filtrado y seguidamente secado en una estufa.

5 La Tabla 1 recoge las cantidades de materia y los rendimientos obtenidos en función de los pesos molares de polímeros previstos.

Tabla 1

Peso molar previsto (g.mol <sup>-1</sup> )	Peso de monómero (g)	Número de moles de monómero (mmol)	Número de equivalentes de monómero	Conversión (%)
10.000	0,8	4,2	46	98
50.000	4,3	21	230	92
100.000	8,7	42	460	98

El polímero resultante corresponde al producto esperado de fórmula según los análisis por RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, espectroscopía IR y análisis elemental, cuyos resultados figuran a continuación.

RMN <sup>1</sup>H (200,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8-7,2 (m, H<sub>arom</sub>), 7-6 (m, H<sub>arom</sub>), 1-2 (m, CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>) ppm

10 IR (cm<sup>-1</sup>) : 3300 (N-H), 1650 (C=Carom), 1550 (C=O), 1086 (C-S), 570 (C-Br) cm<sup>-1</sup>

Análisis elemental: C: 39,4 ; H: 4,3; Br:21; N: 3,8; O: 10,3; S: 15,1; Na: 6,1.

### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino unidas a un material carbonado de tipo negro de carbono (denominado en la fórmula siguiente "Vulcan XC 72"), representado por la fórmula siguiente:



mediante un método que implica una microemulsión denominada "agua en aceite".

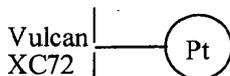
Esta preparación se realiza, en paralelo, en dos reactores separados. En cada reactor se vierte heptano (18,71 g; 186,6 mmol) y Brij® 30 (5,30 g; 14,62 mmol). En paralelo, una sal de platino hexahidratada H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (275 mg; 0,212 mmol; 1 eq.) se disuelve en 2,5 ml de agua milliQ. Se añaden a cada reactor 1 ml de la solución metálica y seguidamente se agita el conjunto de manera que se forme una microemulsión. La mezcla resultante se deja en reposo durante un periodo de 15 a 20 minutos. Se añade borohidruro de sodio (116 mg; 3,1 mmol; 15 eq.) en una mitad a cada reactor. La mezcla pasa de naranja a negro intenso. Después de agitar, se añade la otra parte de borohidruro de sodio. La mezcla resultante se agita manualmente y seguidamente se deja en reposo durante 30 minutos. La reacción de reducción se considera completada cuando ya no hay más desprendimiento gaseoso. El contenido de los dos reactores se reúne en una probeta, estando recubierta esta última con papel de aluminio y seguidamente se coloca en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Se añade negro de carbono Vulcan® XC72 (120 mg) a la probeta. Esta última se coloca en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Una vez que la probeta se retira del baño de ultrasonidos, se añade acetona (1 volumen de acetona para 1 volumen de microemulsión). La mezcla se deja en reposo algunos minutos y seguidamente se filtra sobre una membrana de poli(fluoro de vinilideno) (PVDF) hidrófilo Durapore (0,22 µm; GVWP 04700) bajo vacío. Las partículas de platino soportadas sobre el material carbonado (negro de carbono) se lavan por filtración en ciclos de 3x30 ml de acetona, 3x30 ml de una mezcla de acetona/agua (50/50), 3x30 ml de agua en una primera fase y seguidamente, en una segunda fase, mediante series (al menos tres) de 2x30 ml de acetona, 1x30 ml de una mezcla de acetona/agua (50/50) y 2x30 ml de agua. Las partículas obtenidas se colocan seguidamente durante una noche en una estufa a una temperatura de 75 °C.

El rendimiento es cuantitativo.

Las partículas obtenidas se analizan mediante análisis elemental mostrando la presencia de carbono (a aproximadamente 60%) y platino (a aproximadamente 40%), lo que demuestra que las partículas de platino están soportadas sobre el material carbonado.

## Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino unidas a un material carbonado de tipo negro de carbono (denominado en la fórmula siguiente "Vulcan XC72") mediante un método denominado "método instantáneo" (o en terminología inglesa "Instant method"), pudiendo ser representadas estas partículas mediante la fórmula siguiente:



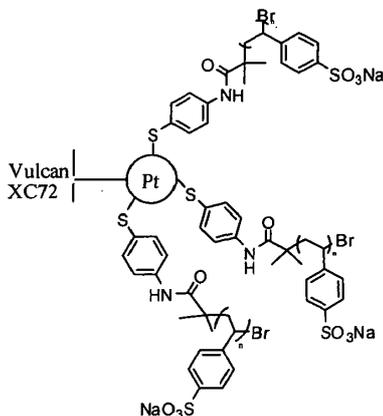
Para hacer esto, se disuelve sal de platino hexahidratada  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (259 mg; 0,50 mmol; 1 eq.) en 10 ml de agua milliQ, mediante lo cual se obtiene una solución de sal metálica. En paralelo, en un matraz de 100 ml provisto de agitador magnético, se disuelve carbonato de litio (111 mg; 1,5 mmol; 3 eq.) en 30 ml de agua milliQ. Se introduce material carbonado Vulcan ® XC72 (146 mg) (correspondiente a negro de carbono) en el matraz seguido de la solución de sal metálica. Para obtener una concentración final en metal de  $10 \text{ mmol.l}^{-1}$ , se añaden 10 ml de agua. El pH de la mezcla se ajusta a un valor de 9-10 mediante adición de carbonato de litio. La mezcla de reacción se agita a 500 revoluciones/minuto durante 6 horas a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Después de 6 horas de reacción, las partículas de óxido de platino obtenidas se reducen mediante la adición de una solución fría de  $100 \text{ mmol.l}^{-1}$  de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) (19 mg; 0,5 mmol; 1 eq.). La etapa de reducción se realiza bajo un flujo controlado por medio de una bomba, cuyo caudal se fija a  $0,15 \text{ ml.min}^{-1}$ . Una vez que se vuelve a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtra bajo vacío y seguidamente se lava tres veces con agua milliQ. Las partículas se recuperan por filtración y seguidamente se secan una noche en una estufa a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El rendimiento es cuantitativo.

Las partículas obtenidas se analizan mediante análisis elemental, mostrando la presencia de carbono (a aproximadamente 60%) y platino (a aproximadamente 40%), lo que demuestra que las partículas de platino están soportadas sobre el material carbonado.

## Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino preparadas según los ejemplos precedentes injertadas por el polímero preparado en el ejemplo 2, pudiendo ser esquematizadas estas partículas injertadas mediante la fórmula siguiente:



indicando n el número de repetición del resto entre paréntesis.

En un matraz provisto de agitador magnético, se ponen en suspensión las partículas de platino (las cantidades utilizadas según los diferentes ensayos se recogen en la Tabla 2 siguiente) en 10 ml de hexilamina. El matraz se coloca 30 minutos en un baño de ultrasonidos, con el fin de que la suspensión de partículas sea homogénea. Seguidamente se añade el poli(estirenosulfonato de sodio) obtenido en el ejemplo 2 y se disuelve en agua. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas. Las partículas de platino modificadas seguidamente se lavan y se recuperan mediante ciclos de precipitación/centrifugación y seguidamente se secan una noche en una estufa a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 2

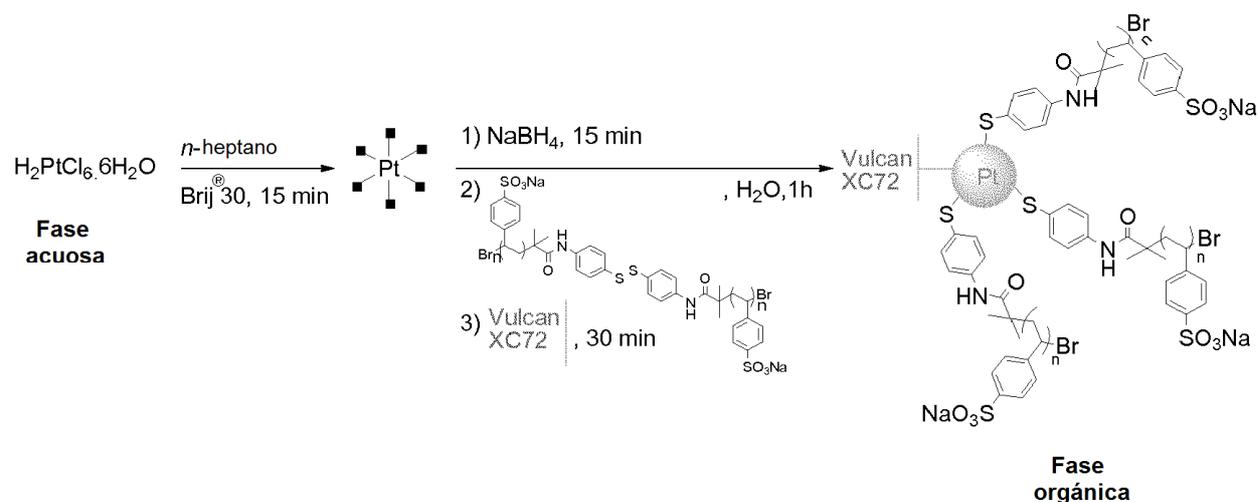
Partículas (mg)	95	90	85
Polímero (mg)	10	20	30
% en peso de polímero injertado	5	10	15

## Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino soportadas sobre un material carbonado e injertadas mediante un polímero obtenido según el Ejemplo 2, siendo realizado el injertado como tal en el medio de síntesis de las partículas.

- 5 Las partículas así obtenidas pueden ser esquematizadas por la misma fórmula que la representada en el Ejemplo 5.

El esquema de reacción puede ser esquematizado de la forma siguiente:



- Para hacer esto, esta preparación se realiza, en paralelo, en dos reactores separados. En cada reactor se vierte heptano (18,71 g; 186,6 mmol) y Brij® 30 (5,30 g; 14,62 mmol). En paralelo, se disuelve una sal de platino hexahidratada  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (275 mg; 0,212 mmol; 1 eq.) en 2,5 ml de agua milliQ. Se añade, en cada reactor, 1 ml de la solución de sal metálica y seguidamente se agita el conjunto de manera que se forme una microemulsión. La mezcla resultante se deja en reposo durante un periodo de 15 a 20 minutos. Se añade borohidruro de sodio (116 mg; 3,1 mmol; 15 eq.) en una mitad en cada reactor. La mezcla pasa de naranja a negro intenso. Después de agitar, se añade la otra parte del borohidruro de sodio. La mezcla resultante se agita manualmente y seguidamente se deja en reposo durante 30 minutos. La reacción de reducción se considera completada desde el momento en que ya no hay más desprendimiento gaseoso. Se añade a cada reactor el polímero preparado en el Ejemplo 2 previamente disuelto. Los reactores se colocan bajo agitación durante 1 hora. El contenido de los dos reactores se reúne seguidamente en una probeta, estando recubierta esta última con papel de aluminio y seguidamente se coloca en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Se añade a la probeta negro de carbono Vulcan® XC72. Este último se vuelve a poner en el baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Una vez que la probeta se retira del baño de ultrasonidos, se añade acetona (1 volumen de acetona para 1 volumen de microemulsión). La mezcla se deja en reposo algunos minutos y seguidamente se filtra sobre una membrana de poli(fluoruro de vinilideno) hidrófilo Durapore (0,22  $\mu m$ ; GVWP 04700) bajo vacío. Las partículas de platino soportadas sobre el material carbonado (el negro de carbono) se lavan por filtración en ciclos de 3x30 ml de acetona, 3x30 ml de una mezcla de acetona/agua (50/50), 3x30 ml de agua en una primera fase y seguidamente, en una segunda fase, con series (al menos tres) de 2x30 ml de acetona, 1x30 ml de una mezcla de acetona/agua (50/50) y 2x30 ml de agua. Las partículas obtenidas se colocan seguidamente una noche en una estufa a 130 °C, con el fin de eliminar todos los restos de Brij® 30.

Se realizaron diferentes ensayos con diferentes cantidades de partículas y polímero, siendo recogidas estas cantidades en la Tabla 3 siguiente.

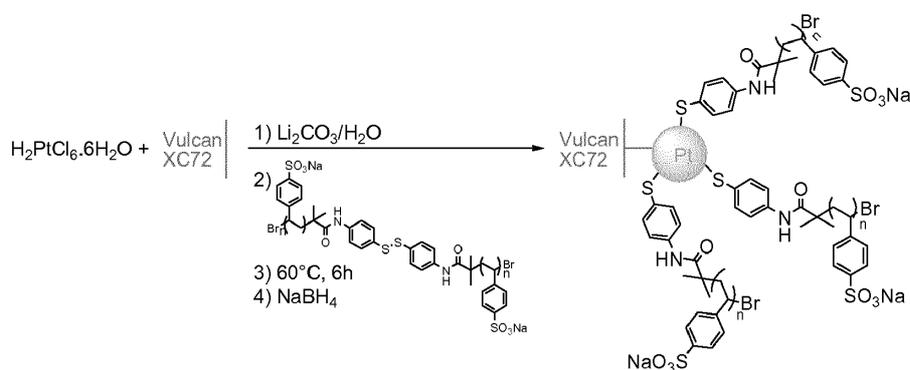
Tabla 3

Partícula (mg)	110	100	90
Polímero (mg)	20	40	60
% en peso de polímero injertado	5	10	15

Ejemplo 7

5 Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino soportadas sobre un material carbonado e injertadas mediante un polímero obtenido según el Ejemplo 2, siendo realizado el injertado de manera simultánea a la síntesis de las partículas.

El esquema de reacción puede ser esquematizado de la forma siguiente:



10 Para hacer esto, se disuelve sal de platino hexahidratada  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (259 mg; 0,50 mmol; 1 eq.) en 10 ml de agua milliQ, mediante lo cual se obtiene una solución de sal metálica. De forma paralela, en un matraz de 100 ml provisto de agitador magnético, se disuelve carbonato de litio (111 mg; 1,5 mmol; 3 eq.) en 30 ml de agua milliQ. Se introduce material carbonado Vulcan @ XC72 (146 mg) en el matraz seguido de la solución de sal metálica y del polímero preparado en el Ejemplo 2 disuelto en agua. Para obtener una concentración final de metal de  $10 \text{ mmol} \cdot l^{-1}$ , se añaden 10 ml de agua. El pH de la mezcla se ajusta a un valor de 9-10 mediante la adición de carbonato de litio.

15 La mezcla de reacción se agita a 500 revoluciones/minuto durante 6 horas a  $60^\circ C$ . Después de 6 horas de reacción, la reducción se realiza con una solución fría a  $100 \text{ mmol} \cdot l^{-1}$  de borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) (19 mg; 0,5 mmol; 1 eq.) La etapa de reducción se realiza bajo un flujo controlado por medio de una bomba, cuyo caudal se fija a  $0,15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Una vez que se vuelve a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtra bajo vacío y seguidamente se lava tres veces con agua milliQ. Las partículas se recuperan por filtración y seguidamente se secan una noche en una estufa a  $75^\circ C$ .

20

Se realizaron diferentes ensayos haciendo variar las cantidades de polímero, siendo expresadas estas cantidades en la Tabla 4 siguiente.

Tabla 4

Polímero (mg)	20	40	60
% en peso de polímero injertado	5	10	15

25 Ejemplo 8

Las partículas obtenidas según el ejemplo 6 se someten a diferentes análisis de manera que se analicen:

- la resistencia térmica de estas partículas;
- la caracterización estructural de estas partículas;
- la caracterización electroquímica de estas partículas; y

- el ensayo en pila de las partículas.

a) Resistencia térmica

El análisis termogravimétrico permite poner de manifiesto la estabilidad térmica de las partículas. El análisis se realiza bajo aire, con una variación de la temperatura de 25 °C a 800 °C.

- 5 El análisis pone de manifiesto que, hasta 300 °C, no hay degradación visible, lo que permite considerar la utilización de las partículas.

b) Caracterización estructural de estas partículas

- 10 La caracterización de las partículas por microscopía electrónica de transmisión permite tener una imagen representativa de estas partículas a diferentes escalas. Los clichés obtenidos muestran por adelantado, por una parte, la repartición de las nanopartículas de platino sobre el material carbonado y, por otra parte, la presencia de la corona orgánica injertada constituida por polímeros injertados a las partículas.

Las imágenes se realizan después del tratamiento térmico de las partículas para asegurar que lo que es visible en el microscopio sea polímero y no Brij® 30.

- 15 Los clichés obtenidos muestran por adelantado una buena diseminación de las nanopartículas de platino sobre el soporte carbonado, lo que demuestra que la presencia de la corona orgánica no limita esta etapa de formación de las nanopartículas de platino en el transcurso de la síntesis en microemulsión de “agua en aceite”. Cuanto más aumenta la ampliación, más precisa es la imagen de injertado de poliestireno-sulfonato de sodio que puede ser obtenida. Además, a partir de un aumento igual a 600.000, es visible la presencia de la corona orgánica. Resulta netamente que el polímero recubre las nanopartículas de platino.

20 c) Caracterización electroquímica de las partículas

- 25 La caracterización de la resistencia de la corona orgánica se realizó en un medio de soporte (argón) con una celda de tres electrodos. En esta celda, el electrodo de referencia es un electrodo reversible de dihidrógeno (ERH) cuyo potencial electroquímico es fijo y conocido. El segundo electrodo es un electrodo auxiliar de nominado contra-electrodo (CE) constituido por un material inerte, una placa de carbono vítreo en este caso, y que sirve para la recolección de la corriente. El tercer electrodo es un electrodo de trabajo (ET) sobre el cual se encuentra el catalizador estudiado. Se añade un sistema de entrada y salida de gases (AG/SG) con el fin de trabajar en una atmósfera controlada. La medición se efectúa mediante un ciclo de potencial de electrodo entre 0,05 V frente a ERH y un límite superior de potencial sucesivamente igual 0,55 V frente a ERH (solo se producen los fenómenos farádicos de adsorción/desorción de hidrógeno en este intervalo de potencial, siendo debidas las corrientes registradas entre 0,4 V y 0,55 V frente a ERH al fenómeno de capacidad de doble capa), 0,8 V frente a ERH (potencial situado justo antes del comienzo de la reacción de oxidación de la superficie de platino), 1,0 V frente a ERH (potencial situado después del comienzo de la reacción de oxidación de la superficie de platino, y correspondiente al potencial del cátodo de una PEMFC en circuito abierto) y 1,2 V frente a ERH (potencial fuertemente oxidante).

- 35 Durante los barridos sucesivos pasando por potencial de electrodos superiores a 1,0 V frente a ERH, las corrientes observadas en la zona de adsorción/desorción aumentan hasta obtener los valores de corriente registrados sobre un electrodo de tipo Vulcan XC72/Pt. Esta observación sugiere que la corona orgánica que rodea al platino se degrada cuando el potencial aplicado es superior a 1,0 V frente a ERH. Inversamente, cuando los barridos sucesivos no sobrepasan 1 V frente a ERH, las corrientes registradas son estables y características de una superficie de platino modificada, lo que confirma la presencia, después de varios ciclos, de la corona orgánica.

La actividad catalítica y la selectividad son propiedades importantes en la elección del catalizador.

- 45 La caracterización de los materiales en medio ácido saturado de oxígeno permite estudiar su comportamiento característico respecto a la reacción de reducción de oxígeno. El aspecto de los voltamogramas es equivalente al obtenido para catalizadores de tipo Vulcan XC72/Pt. Para todos los materiales caracterizados, el número total de electrones intercambiados es igual a 4 entre 0,7 y 0,4 V frente a ERH. La reducción de oxígeno por tanto se completa para formar agua.

En cuanto a la selectividad, define la capacidad de un catalizador para transformar reactivos precisos en un producto dado. En el caso de la reacción de reducción de oxígeno, pueden ser formados dos productos: agua y peróxido de hidrógeno.

5 En la medición o aplicación previstas para los catalizadores estudiados y su incorporación a un cátodo de pila de combustible para aplicaciones de "transportes" o de "sistemas portátiles", que necesitan por tanto un tiempo de duración prolongado (aproximadamente 5.000 horas para la aplicación "transporte") o que funcionan en las proximidades de seres humanos, la selectividad se manifiesta como un factor determinante por razones de durabilidad de los sistemas y de seguridad. En efecto, el agua oxigenada es un producto oxidante que podría provocar a largo plazo irritaciones de la piel o de los ojos.

10 Además, la producción de peróxido de hidrógeno a partir de oxígeno se realiza mediante intercambio de dos electrones contra cuatro electrones intercambiados para producir agua. Por tanto, la reducción de oxígeno en el peróxido de hidrógeno conduce a un consumo de una cantidad dos veces mayor de oxígeno con respecto a la reacción de reducción de oxígeno en agua para un funcionamiento dado de la potencia de la pila. Si la pila es alimentada por aire ambiental, la difusión del oxígeno desde el medio ambiente hasta la capa catalítica puede convertirse en un factor limitante para el funcionamiento de la pila. Por tanto, es conveniente consumirlo mediante una reacción que implique el mayor número de electrones intercambiados. Para la elaboración de una pila de combustible, la selectividad del catalizador catódico utilizado debe ser determinada por tanto con precisión.

15 El cálculo de las proporciones de agua y de peróxido producidos durante la reacción permite determinar el mecanismo. El peróxido de hidrógeno solo se produce a partir de 0,8 V frente a ERH. Esto implica una reducción directa de oxígeno en agua en el intervalo de potencial de 1,1 a 0,8 V frente a ERH. Para potenciales inferiores, la proporción de peróxido se eleva hasta 5%, que es perfectamente compatible con una utilización en la pila.

d) Ensayo en pila

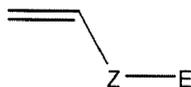
20 Los ensayos en pila se realizan con una membrana Nafion NR212, en diferentes condiciones, con el fin de observar el efecto de la corona orgánica en la superficie de las nanopartículas de platino.

25 Las curvas de polarización obtenidas ponen de manifiesto que, para bajas densidades de corriente, la presencia de polímero en la superficie de las nanopartículas mejora los rendimientos catalíticos del material. Por ejemplo, a 0,2 A.cm<sup>-2</sup>, la tensión obtenida para los materiales catalíticos de la invención es igual a 0,77 V en el caso en que haya un 10% de Nafion® en la tinta catalítica e igual a 0,75 V en el caso de que no haya Nafion®. Para un catalizador de tipo Vulcan XC72/Pt sintetizado mediante el método de microemulsión de "agua en aceite", a esta densidad de corriente, la tensión es de 0,73 V.

30 Cuando el cátodo no contiene Nafion®, pudieron ser aplicados al sistema de la pila valores de densidad de corriente superiores a 0,8 A.cm<sup>-2</sup>. Esto confirma que la conducción protónica es apropiada para el polímero injertado a la superficie de las nanopartículas de platino y la validez del traslado de la problemática del punto triple a nivel molecular. De la misma manera, los rendimientos de la pila aumentan con la proporción de Nafion® hasta 10%, seguidamente disminuyen para contenidos más elevados. La presencia del polímero injertado a la superficie de las nanopartículas de platino permite disminuir las cantidades de Nafion® que van a ser introducidas en la formulación de la tinta catalítica para optimizar los rendimientos.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno, siendo funcionalizadas dichas partículas por polímeros que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones y estando unidas dichas partículas por enlace covalente a un material carbonado, comprendiendo dicho procedimiento una etapa a) de puesta en contacto de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno con un polímero que comprende al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones y que comprende al menos una parte correspondiente a un resto orgánico de un compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP, comprendiendo dicho resto al menos un grupo adecuado para injertarse a la superficie de dichas partículas, mediante lo cual se obtienen partículas injertadas por polímeros que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las partículas son partículas metálicas.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que las partículas metálicas son partículas que comprenden un metal noble como platino, rutenio, paladio y mezclas de estos.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el resto orgánico de compuesto iniciador es un resto procedente de un compuesto orgánico de halogenuro que comprende al menos un grupo escogido entre -S-S- y -SH, siendo -S-S- un grupo disulfuro divalente.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el resto orgánico de compuesto iniciador es un resto de un compuesto que comprende un grupo disulfuro -S-S- que forma un puente entre dos partes de este compuesto, comprendiendo al menos una de estas dos partes un grupo fenilo portador de un grupo amido -NH-CO-R<sup>1</sup>, siendo R<sup>1</sup> un grupo hidrocarbonado portador de al menos un átomo de halógeno.
- 20 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero pertenece al grupo de las polisulfonas, polietercetonas, polifenilenos, poliestirenos, polímeros alifáticos fluorados, debiendo entenderse que estos polímeros deben comprender grupos conductores de protones.
- 25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero procede de la polimerización de al menos un monómero de fórmula (III):



(III)

en la cual:

- 30 - Z corresponde a un grupo fenileno; y
- E corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal,
- en presencia de un compuesto iniciador de fórmula (I) anteriormente mencionada.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende, además, antes de la etapa a), una etapa de preparación del polímero como se define en la reivindicación 1.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material carbonado se escoge entre grafito, negro de carbono, fibras de carbono, tubos de carbono, grafeno y mezclas de estos.
10. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 9 que comprende, además, antes de la etapa a), una etapa de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno unidas a un material carbonado.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 9 que comprende, después de la etapa a), una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas al final de la etapa a) con el material carbonado, mediante lo cual dichas partículas están unidas, al final de esta etapa de puesta en contacto, al material carbonado.

12. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 9, que comprende una etapa de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno unidas a un material carbonado, siendo realizada esta etapa de forma simultánea a la etapa a).

13. Polímero, que comprende:

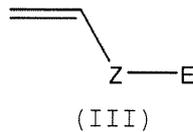
5 - un grupo orgánico mediano que comprende un grupo disulfuro -S-S- que forma un puente entre dos partes iguales, comprendiendo cada una de estas partes un grupo fenilo portador de un grupo amido -NH-CO-R<sup>1</sup>, siendo R<sup>1</sup> un grupo hidrocarbonado divalente;

- dos cadenas polímeras que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones unidas cada una al grupo orgánico mediano a través del grupo -R<sup>1</sup>-.

10 14. Polímero según la reivindicación 13, en el que el grupo conductor de protones es un grupo ácido sulfónico -SO<sub>3</sub>H, un grupo ácido carboxílico -CO<sub>2</sub>H o un grupo ácido fosfónico -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, pudiendo estar presentes estos grupos eventualmente en forma de sales.

15 15. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, en el que las cadenas polímeras pertenecen al grupo de las polisulfonas, polietercetonas, polifenilenos, poliestirenos, polímeros alifáticos fluorados, debiendo entenderse que estas cadenas deben comprender grupos conductores de protones.

16. Polímero según la reivindicación 13 ó 14, en el que las cadenas polímeras son procedentes de la polimerización de al menos un monómero de fórmula (III) siguiente:



en la cual:

20 - Z corresponde a un grupo fenileno; y

- E corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal.