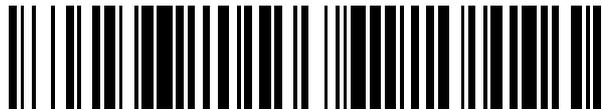


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 758**

51 Int. Cl.:

**C08F 292/00** (2006.01)

**C07C 321/24** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

**H01M 4/92** (2006.01)

**H01M 4/90** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2012 E 12780502 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2776482**

54 Título: **Procedimiento de preparación de partículas adecuadas para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno conductoras de protones**

30 Prioridad:

**07.11.2011 FR 1160115**

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

**08.02.2016**

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 2 558 758 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

5

### 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

La presente invención se refiere igualmente a las partículas obtenidas mediante este procedimiento.

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.

15

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").

20

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

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).

30

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.

35

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.

40

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).

45

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.

50

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

55

- 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

60

- 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).

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.

65

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).

5 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.

10 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.

25 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:

30 - 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.

35 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.

40 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.

### Descripción de la invención

50 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 y estando unidas dichas partículas, por ejemplo, mediante enlace covalente a un material carbonado, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente las etapas siguientes:

55 a) una etapa de puesta en contacto de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno con un compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP, compuesto que comprende al menos un grupo adecuado para injertarse a la superficie de dichas partículas, mediante lo cual se obtienen partículas injertadas por un resto de dicho compuesto iniciador;

60 b) una etapa de puesta en contacto de dichas partículas obtenidas en la etapa a) con al menos un monómero portador de al menos un grupo conductor de protones, mediante lo cual hay una polimerización de dicho monómero a partir de los restos anteriormente mencionados.

65 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.

5 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.

10 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.

15 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, lo que significa, dicho de otro modo, que este grupo reacciona en presencia de las partículas para fijarse mediante enlace covalente a las superficies de las mismas (se puede hablar, también, de injertado), mediante lo cual el iniciador permanece en la superficie de las partículas en forma de un resto, debiendo entenderse que este resto comprende todavía al menos un grupo adecuado para iniciar una polimerización de tipo ATRP.

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 de poner en contacto partículas que comprenden un material adecuado como catalizador de reducción de oxígeno u oxidación de hidrógeno con un compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP, que comprende un grupo adecuado para injertarse a la superficie de dichas partículas, mediante lo cual se obtienen partículas injertadas con un resto de dicho compuesto (etapa a).

30 Esta etapa de puesta en contacto puede comprender una operación de dispersión de las partículas anteriormente mencionadas seguida de una operación de puesta en contacto de la dispersión obtenida con un compuesto iniciador como se definió con anterioridad.

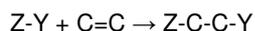
35 Las partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno pueden ser partículas metálicas, a saber partículas que comprenden uno o varios elementos metálicos (en cuyo caso, cuando hay varios elementos metálicos, se podrá hablar de partículas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

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

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

50 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.

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



60 correspondiendo Z-Y al iniciador anteriormente mencionado en que Z corresponde a la primera especie e Y corresponde a la segunda especie.

Por razones de simplicidad, se representan con anterioridad únicamente el enlace doble del monómero implicado en la etapa b).

65 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.

El compuesto iniciador utilizado en el marco del procedimiento de la invención puede ser un compuesto orgánico de halogenuro (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.

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-halogenuro para formar dos especies radicalarias, una primera especie radicalaria de carbono (que puede ser representada por -C\*) 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.

Cuando se trata de un grupo disulfuro -S-S-, el compuesto iniciador, en presencia de partículas, se escinde en dos restos orgánicos mediante escisión homolítica del enlace entre los dos átomos de azufre, consistiendo los dos restos en especies radicalarias, estando situados los electrones libres de estas especies a 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 mencionados con anterioridad y las partículas a través de los átomos de azufre.

Cuando se trata de un grupo tiol -SH, el compuesto iniciador, en presencia de partículas, reacciona a través de este grupo con la superficie de las partículas para formar un enlace covalente con estas, mediante el cual permanece del iniciador un resto orgánico injertado a la superficie de dichas partículas, siendo este resto de fórmula igual al iniciador excepto en que el átomo de hidrógeno unido al átomo de azufre es sustituido por un enlace covalente entre el azufre y una partícula.

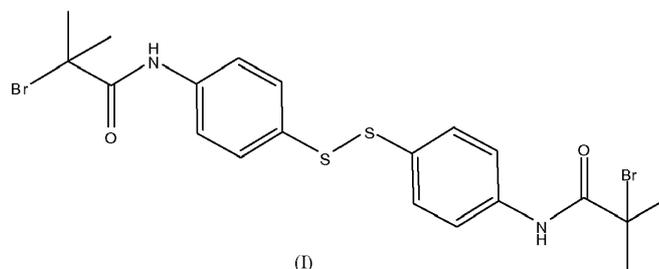
Este tipo de compuestos está particularmente adaptado a la finalidad de ser injertado mediante enlace covalente a la superficie de partículas de platino.

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:

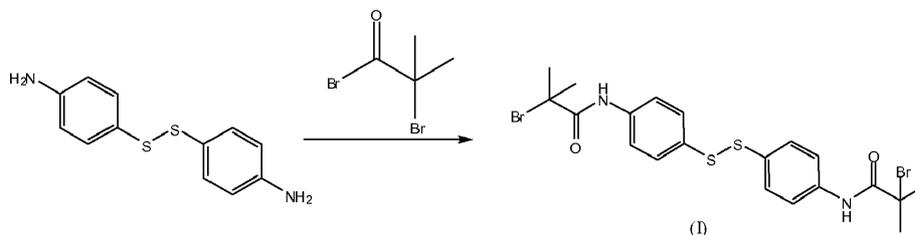


La estructura simétrica de este compuesto permite injertar a la superficie de las partículas un radical mercaptoanilino bromado presente a una parte y otra del grupo disulfuro, lo que presenta la ventaja de asegurar un injertado total del compuesto iniciador a la superficie de las partículas.

Este tipo de compuestos puede ser sintetizado mediante una reacción de acilación entre un compuesto 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 acilación según un mecanismo de adición-fragmentación.

- 5 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:



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

La cantidad de compuesto iniciador utilizado durante la etapa a) puede ser de 0,5 a 20%, idealmente de 2 a 10% en peso con respecto al peso del compuesto iniciador, de las partículas y eventualmente del compuesto carbonado.

- 15 El procedimiento de la invención puede comprender, antes de la realización de la etapa a), una etapa de preparación de dichas partículas mencionadas con anterioridad.

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

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

- 25 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 ( $\text{NaBH}_4$ ).

- 30 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:

- 35 - 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);

- 40 - 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).

- 45 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 trata (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).

- 50 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.

- 55 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).

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

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.

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

15 - una operación de reducción de una sal metálica haciendo reaccionar esta con un agente reductor, mediante lo cual se obtienen partículas metálicas;

20 - 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.

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  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .

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

30 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:

35 - 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;

40 - 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.

45 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).

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

55 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.

60 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 metálico como borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ).

65 Todavía más específicamente, la preparación de partículas de platino unidas a un material carbonado se puede

desarrollar mediante la realización de las operaciones siguientes:

- 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  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) con el material carbonado;

5 - 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.

10 Esta mezcla que comprende partículas de platino puede ser utilizada como tal para la realización de la etapa a) o puede ser tratada (por ejemplo, por 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).

15 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) y antes de la etapa b), 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 a un material carbonado.

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

25 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;

30 - una operación de puesta en contacto de la dispersión anteriormente mencionada con un compuesto iniciador como se definió con anterioridad, preferentemente disuelto previamente en un disolvente o mezcla de disolventes compatible con el disolvente utilizado para la dispersión (por ejemplo, una mezcla disolvente de amina-alcohol, como una mezcla de hexilamina/metanol (50/50), cuando el disolvente de dispersión utilizado es hexilamina), de forma que no se perturbe la dispersión durante la operación de puesta en contacto;

40 - 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.

45 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) y antes de la etapa b), 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:

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

50 - una etapa a), como se definió con anterioridad, de puesta en contacto, en un medio de síntesis de la etapa precedente, de un compuesto iniciador de una polimerización ATRP con las partículas previamente obtenidas;

55 - una etapa de puesta en contacto de las partículas procedentes de la etapa a) con un material carbonado, de forma que se obtengan partículas unidas a un material carbonado e injertadas mediante los restos de compuesto iniciador.

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.

60 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  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

65 El agente reductor puede ser un hidruro metálico y, más particularmente, un borohidruro de metálico, como

borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>).

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.

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

10 - una operación de puesta en contacto de una sal de platino (por ejemplo, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) previamente disuelta en agua con un medio que comprende un aceite y eventualmente un agente dispersante;

15 - 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.

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

La etapa de puesta en contacto con el material carbonado se puede hacer mediante la introducción de este directamente en el medio de síntesis y la sumisión de la mezcla resultante a un tratamiento con ultrasonidos, de forma que se engendre el enlace del material carbonado a las partículas.

25 Este modo de realización permite realizar una síntesis en un recipiente de partículas unidas a un material carbonado e injertadas a restos de compuesto iniciador de una polimerización ATRP.

30 Una vez que la etapa a) se ha realizado y la eventual etapa a'), el procedimiento de la invención comprende una etapa de puesta en contacto de dichas partículas obtenidas en la etapa a) con un monómero portador de al menos un grupo conductor de protones, mediante lo cual hay una polimerización de dicho monómero a partir de los restos anteriormente mencionados, al final de la cual resultan partículas funcionalizadas por polímeros que comprenden al menos un resto repetido portador de al menos un grupo conductor de protones, a través de los restos del compuesto iniciador.

35 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.

40 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.

45 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:

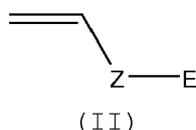
50 \* monómeros etilénicos portadores de al menos un grupo ácido sulfónico, eventualmente en forma de una sal;

\* 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.

55 Estos monómeros pueden estar eventualmente fluorados.

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



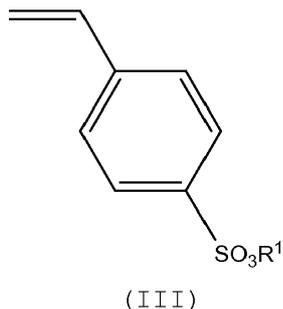
60 en la cual:

- 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 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).

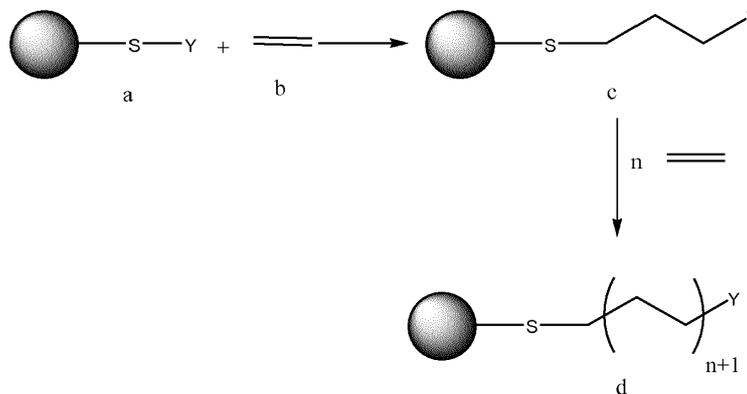
10 Un ejemplo de este tipo de monómero es un monómero de fórmula (III) siguiente:



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

15 Como se mencionó con anterioridad, la etapa de polimerización b) 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 la especie radicalaria reactiva.

20 El esquema de reacción de este tipo de polimerización puede ser ilustrado mediante el esquema de reacciones siguiente:



25 el grupo -S-Y ilustra esquemáticamente el resto de compuesto iniciador unido a la superficie de una partícula (representada aquí mediante una esfera completa), ilustrando el compuesto = (indicado mediante b) un monómero.

30 Como resulta de este esquema, la cadena polímera crece mediante adiciones sucesivas de monómeros mediante radicales libres, como en una polimerización de radicales clásica, siendo creados los radicales libres mediante la separación del grupo Y, que se fija seguidamente después de la inserción del monómero a la extremidad de la cadena polímera, la cual constituye una especie durmiente que puede continuar creciendo mientras subsistan monómeros en el medio de polimerización.

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

40 Se debe precisar que mediante ligando orgánico se entiende un compuesto orgánico que comprende al menos un doblete libre adecuado para rellenar un hueco electrónico de un elemento metálico (en este caso, un hueco electrónico en 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 compuestos de piridinas, como bipyridina.

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

5 Después de la etapa de polimerización pueden seguir una o varias etapas de lavado, particularmente para eliminar los elementos metálicos procedentes de la sal metálica utilizada para realizar la polimerización (por ejemplo, utilizando una solución complejante, como una solución de etilendiaminotriacetato (EDTA)) y los monómeros que no hayan reaccionado.

10 El procedimiento de la invención puede comprender, después de la etapa de polimerización, 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).

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

Un procedimiento específico según la invención es un procedimiento en el cual:

20 - las partículas son partículas de platino unidas a un material carbonado, de tipo negro de carbono;

- el compuesto iniciador es un compuesto de fórmula (I) anteriormente mencionada;

- el monómero es un monómero de fórmula (III) anteriormente mencionada.

25 La invención tiene también por objeto partículas que puedan ser obtenidas mediante el procedimiento de la invención, a saber, partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno, siendo funcionalizadas dichas partículas mediante 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 la polimerización de tipo ATRP unido por enlace covalente a dichas partículas (el resto correspondiente al resto del compuesto iniciador, después de que este ha reaccionado, por una parte, por medio de uno de sus grupos, con las partículas para formar un enlace covalente y, por otra parte, a un medio de otros de sus grupos con un monómero) mediante lo cual los polímeros se encuentran unidos de forma covalente al resto del compuesto iniciador y dichas partículas están unidas, además, por ejemplo, de forma covalente, a un material carbonado.

30 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.

35 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.

40 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)).

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

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

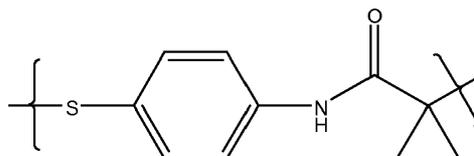
55 Los restos de compuesto iniciador pueden ser restos de un compuesto iniciador como se definió para el procedimiento anterior, en particular, un compuesto que comprende un grupo disulfuro -S-S- que forma un puente dos partes de este compuesto, comprendiendo al menos una de estas dos partes un grupo 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-).

60 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.

5 En cuanto al material carbonado, puede ser grafito, negro de carbono, fibras de carbono, tubos de carbono (como nanotubos de carbono), grafeno y las mezclas de estos.

10 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:



15 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.

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

25 Las partículas de la invención pueden entrar en la constitución de electrodos de pilas de combustible, más particularmente, capas catalíticas de pilas de combustible de tipo PEMFC, como ya se mencionó con anterioridad.

En efecto, estas partículas son muy estables a 200 °C y presentan una resistencia electroquímica hasta 1 V frente a ERH (ERH significa electrodo reversible de dihidrógeno).

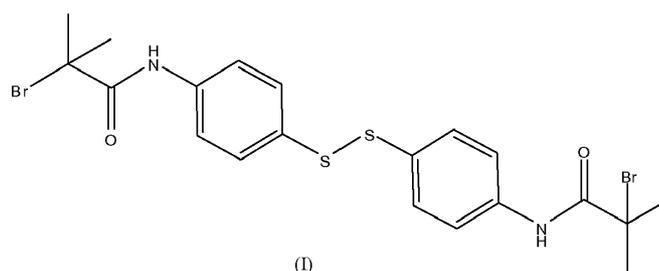
30 Por tanto, la invención trata igualmente de un dispositivo de pila de combustible, por ejemplo, de tipo PEMFC, que comprende al menos un conjunto de electrodo-membrana-electrodo, en el que al menos uno de estos electrodos está basado en partículas según la invención.

35 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.

40 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-).

45 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:



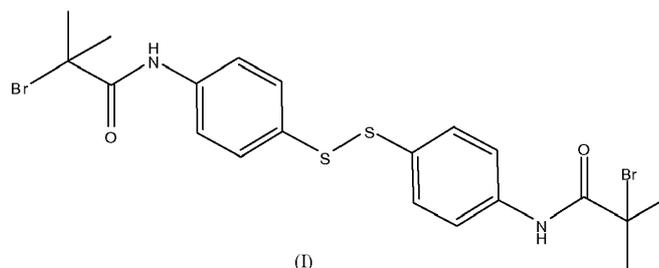
50 Seguidamente, la invención se va a describir haciendo referencia a los ejemplos proporcionados a continuación con

carácter ilustrativo y no limitativo.

### Descripción detallada de modos de realización particulares

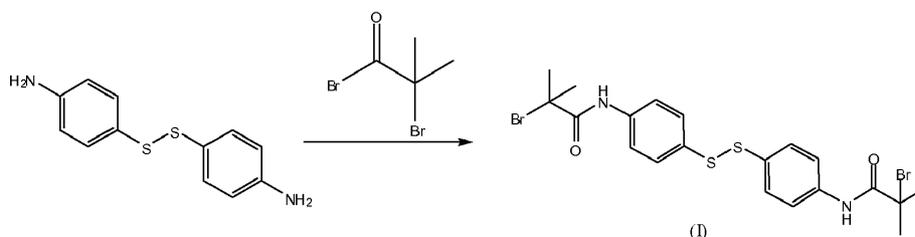
#### 5 Ejemplo 1

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



10

según el esquema de reacción siguiente:



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 µl; 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.

20

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

25

Las fases orgánicas se reúnen y seguidamente se secan con sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>) 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).

30

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.

35

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.

40

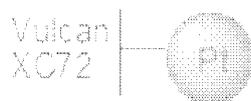
IR (cm<sup>-1</sup>): 3300 (N-H), 1615 (C=O), 1086 (C-S), 570 (C-Br).

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.

45

#### Ejemplo 2

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"), representados por la fórmula siguiente:



mediante un método que implica una microemulsión denominada de “agua en aceite”.

- 5 Esta preparación se lleva, en paralelo, a dos reactores separados. En cada reactor se vierte heptano (18,71 g; 186,6 mmol), Brij® 30 (5,30 g; 14,62 mmol). De forma paralela 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 añaden, a 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
- 10 mitad a cada reactor. La mezcla pasa de naranja a negro intenso. Después de la agitación 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 desde el momento en que ya no haya desprendimiento gaseoso. El contenido de los dos reactores se reúne en una probeta, estando esta última recubierta con papel aluminio y seguidamente se coloca en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Se añade negro de carbono
- 15 Vulcan® XC72 (120 mg) en 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(fluoruro de vinilideno) (PVDF) 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 mediante filtración por 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 una noche en una estufa a una temperatura de 75 °C.
- 25 El rendimiento es cuantitativo.

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

### 30 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 CX72”) mediante un método denominado “método instantáneo” (o en terminología inglesa “instant method”), pudiendo ser representadas estas partículas por la fórmula siguiente:



- 40 Para hacer esto, se disuelve sal de platino hexahidratada  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (250 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 fondo redondo 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. El material carbonado Vulcan® XC72 (146 mg) (correspondiente al negro de carbono) se introduce en el matraz seguido de la solución de sal metálica. Para obtener una concentración final de metal de 10  $mmol \cdot l^{-1}$ , 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
- 45 mezcla de reacción se agita a 500 revoluciones/minuto durante 6 horas a 60 °C. Después de 6 horas de reacción, las partículas de óxido de platino obtenidas son reducidas mediante la adición de una solución fría a 100  $mmol \cdot l^{-1}$  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  $ml \cdot min^{-1}$ . 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
- 50 filtración y seguidamente se secan una noche en una estufa a 75 °C.

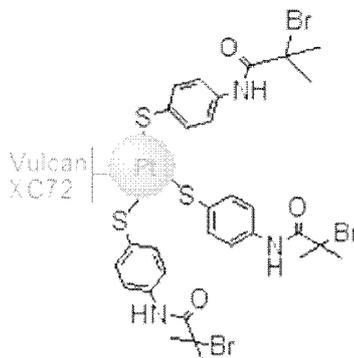
El rendimiento es cuantitativo.

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

### 55 Ejemplo 4

- 60 Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino preparadas según los ejemplos precedentes injertadas

por el compuesto preparado en el ejemplo 1, pudiendo ser esquematizadas estas partículas injertadas mediante la fórmula siguiente:



5 Para hacer esto, en un matraz de fondo redondo provisto de agitador magnético, las partículas de platino se ponen en suspensión en 10 ml de hexilamina. El matraz se coloca seguidamente 30 minutos en un baño de ultrasonidos, con el fin de obtener una dispersión de dichas partículas. El compuesto del ejemplo 1 se disuelve en agua y seguidamente se añade al matraz. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas. Las partículas de platino  
10 seguidamente se lavan, se recuperan mediante ciclos de precipitación/centrifugación y seguidamente se secan una noche en una estufa a 75 °C.

Se realizaron diferentes ensayos con diferentes cantidades de partículas y el compuesto del ejemplo 1, siendo ilustradas estas cantidades en la tabla 1 siguiente.

15 Tabla 1

Partículas (mg)	98	96	94	92	90	88	86	84	82	80
Compuesto del Ejemplo 1 (mg)	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40

#### Ejemplo 5

20 Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino soportadas sobre un material carbonado e injertadas mediante un compuesto según el Ejemplo 1, siendo realizado el injertado como tal en el medio de síntesis de las partículas de platino soportadas (lo que permite cualificar este injertado como injertado in situ).

25 Las partículas así obtenidas pueden ser esquematizadas mediante la misma fórmula que la representada en el Ejemplo 4.

30 Para hacer esto, esta preparación se lleva, de forma paralela, a dos reactores separados. En cada reactor se vierte heptano (18,71 g; 186,6 mmol) y Brij® 30 (5,30 g; 14,62 mmol). De forma paralela, se disuelve una sal de platino hexahidratado  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (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 a cada reactor. La mezcla pasa de naranja a negro intenso. Después de la agitación, se añade la otra parte de boro hidruro 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  
35 cuando ya no hay desprendimiento gaseoso. Se añade en cada reactor el compuesto preparado en el Ejemplo 1 previamente descrito. 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 de 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 (120 mg). Esta última se vuelve a colocar en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Una vez que la probeta se retira del  
40 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  $\mu m$ ; GVWP 04700) bajo vacío. Las partículas de platino unidas al material carbonado (negro de carbono) se lavan por filtración mediante 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  
45 obtenidas se colocan seguidamente una noche en una estufa a una temperatura de 75 °C.

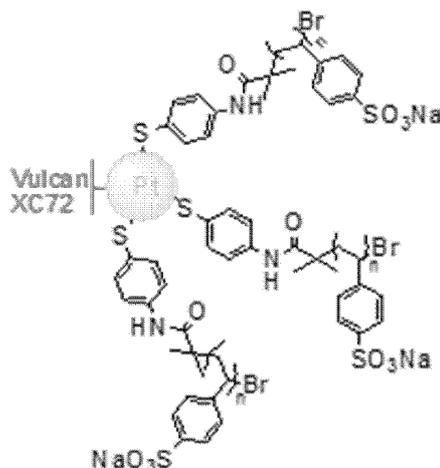
Se realizan diferentes ensayos con diferentes cantidades de material carbonado Vulcan XC®72 y compuesto del Ejemplo 1, siendo detalladas estas cantidades en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Vulcan@XC 72 (mg)	58	56	54	52	50	48	46	44	42	40
Composé exemple 1 (mg)	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40

## Ejemplo 6

- 5 Este ejemplo ilustra la polimerización de estireno-sulfonato de sodio a partir de partículas de platino preparadas según los ejemplos anteriores, pudiendo estar representadas las partículas así obtenidas mediante la fórmula siguiente:



- 10 representando n el número de repetición de los restos situados entre paréntesis.

15 Para hacer esto, en un matraz de dos bocas provisto de agitador magnético, las partículas de platino injertadas previamente preparadas (1 eq.) se dispersan en una mezcla de agua/metanol (3/1) por medio de un baño de ultrasonidos (durante 1 hora). La mezcla de reacción se desgasifica mediante la aplicación de ciclos de vacío/argón. Se añaden cloruro de cobre (4 eq.) y 2,2'-bipiridina (8 eq.) a la mezcla bajo flujo de argón. Se añade estireno sulfonato de sodio a la dispersión bajo agitación y bajo flujo de argón. Después de 20 horas de polimerización, la reacción se detiene introduciendo aire en el medio de reacción. Las partículas así funcionalizadas se recuperan y se lavan mediante varios ciclos de centrifugación utilizando una solución EDTA ( $2 \times 10 \text{ g.l}^{-1}$ ) y agua milliQ (dos veces), con el fin de eliminar los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y los monómeros restantes. El producto obtenido se seca en una estufa durante una noche a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ .

25 Se realizaron diferentes ensayos con el fin de obtener un peso molar previsto, estando indicadas las cantidades de monómeros necesarias para la obtención del peso molar previsto en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3

Peso molar previsto ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	Número de equivalentes de monómero
10.000	48
50.000	240
100.000	480

30 Las partículas obtenidas se ensayaron mediante análisis termogravimétrico, de forma que se estimara la resistencia térmica de estas, siendo realizado este análisis bajo aire con una variación de la temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Este análisis puso de manifiesto que, hasta  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , no fue visible ninguna degradación que permita considerar la utilización de estas partículas para formar parte constitutiva de capas catalíticas de electrodos para pilas de combustible.

35 Igualmente se procedió a la determinación de las características electroquímicas de las partículas anteriormente obtenidas.

40 En particular, se procedió a la caracterización de la resistencia de la corona orgánica en el medio de soporte (correspondiendo la corona orgánica a los polímeros injertados con las partículas a partir de los restos de compuesto iniciador) 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 denominado contra-electrodo (CE) constituido por un material inerte, una placa de carbono vítrea en este caso, y que sirve para recoger colorante. El tercer electrodo es un electrodo de trabajo (ET) sobre el que se encuentra el catalizador estudiado. Se añade un sistema de entrada y de salida de gases (AG/SG) con el fin de trabajar en una atmósfera controlada. La caracterización de esta resistencia se efectuó mediante un ciclo del potencial del electrodo entre 0,05 V frente a ERH (en que ERH significa electrodo reversible de de dihidrógeno) y un límite superior de potencial sucesivamente igual a 0,55 V frente a ERH (solo los fenómenos farádicos de adsorción/desorción de hidrógeno se producen en este intervalo de potenciales, 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 del platino), 1,0 V frente a ERH (potencial situado después del comienzo de la reacción de oxidación del platino y correspondiente al potencial de un cátodo de una pila de tipo PEMFC en circuito abierto) y 1,2 V frente ERH (potencial fuertemente oxidante).

Resulta que, para potenciales de electrodos superiores a 1,0 V frente a ERH, las corrientes observadas en la zona de adsorción/desorción aumentan hasta la obtención de valores de corriente registrados sobre un electrodo basado en partículas de platino únicamente asociados a un material carbonado (Vulcan XC72). Está observación demuestra que la corona orgánica unida al platino es estable hasta potenciales aplicados de 1,0 frente ERH.

Se procedió igualmente a la caracterización de las partículas de la invención en un medio ácido saturado en oxígeno, de forma que se estudiara su comportamiento catalítico frente a la reacción de reducción de oxígeno. La apariencia de los voltamogramas obtenidos es equivalente a la obtenida para los catalizadores constituidos por partículas de platino únicamente unidos a un material carbonado (Vulcan XC 72). 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.

Finalmente, se procedió a la determinación de la selectividad de las partículas de la invención, pudiendo ser definida esta selectividad como la capacidad de un catalizador para transformar reactivos precisos en uno o varios productos dados que son, en este caso, mediante la reducción de oxígeno: el agua y el peróxido de hidrógeno. Se determinó que el peróxido de hidrógeno sólo se produce a partir de 0,8 V frente a ERH. Esto implica una reducción directa del oxígeno en agua en el intervalo de potenciales de 1,1 a 0,8 V frente a ERH. Para potenciales inferiores, la proporción de peróxido se eleva hasta 5%, que es completamente compatible con una utilización en una pila.

## REIVINDICACIONES

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, comprendiendo dicho procedimiento las etapas sucesivas siguientes:

a) una etapa de puesta en contacto de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno con un compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP, compuesto que comprende al menos un grupo adecuado para injertarse a la superficie de dichas partículas, mediante lo cual se obtienen partículas injertadas por un resto de dicho compuesto iniciador;

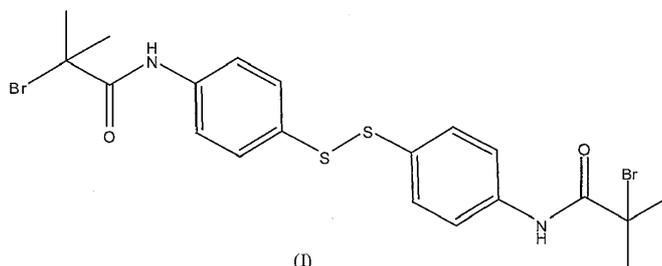
b) una etapa de puesta en contacto de dichas partículas obtenidas en a) con al menos un monómero portador de al menos un grupo conductor de protones, mediante lo cual hay una polimerización de dicho monómero a partir de los restos anteriormente mencionados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las partículas son partículas metálicas que comprenden un metal noble como platino, rutenio, paladio y mezclas de estos.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto iniciador es un compuesto orgánico de halogenuro que comprende al menos un grupo escogido entre -S-S- y -SH.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto iniciador es 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.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto iniciador es un compuesto de fórmula (I) siguiente:



6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, antes de la etapa a), una etapa de preparación de las partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno.

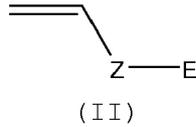
7. Procedimiento según la reivindicación, que comprende además, antes de la etapa a), una etapa de preparación de las partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno, unidas a un material carbonado.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende, después de la etapa a) y antes de la etapa b), 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.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, 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.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los monómeros se escogen de manera que se formen, después de la polimerización, cadenas polímeras pertenecientes al grupo de las polisulfonas, polietercetonas, polifenilenos, poliestirenos o polímeros alifáticos fluorados.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los monómeros responden a la fórmula (II) siguiente:



en la cual:

- 5 - 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.
- 10 12. 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, 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.
- 15 13. Partículas según la reivindicación 12, que son partículas metálicas que comprenden un metal noble como platino, rutenio, paladio y mezclas de estos.
- 20 14. Partículas según la reivindicación 12 ó 13, para las que el resto es un resto de un compuesto iniciador 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.
- 25 15. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, para las cuales el o los polímeros pertenecen al grupo de las polisulfonas, polietercetonas, polifenilenos, poliestirenos, polímeros alifáticos fluorados, debiendo entenderse que estos polímeros deben comprender grupos conductores de protones.