

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 633**

51 Int. Cl.:

**B01J 35/02** (2006.01)

**B01J 37/00** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**C08F 112/14** (2006.01)

**H01M 4/88** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2017 PCT/EP2017/054376**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.08.2017 WO17144686**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2017 E 17707028 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3419757**

54 Título: **Procedimiento de preparación de partículas conductoras de protones, aptas para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno, mediante el injerto en su superficie de polímeros conductores de protones específicos**

30 Prioridad:

**26.02.2016 FR 1651632**

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

**24.11.2020**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
Bâtiment le Ponant, 25, rue Leblanc  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;  
DRU, DELPHINE;  
LOUBAT, CÉDRIC y  
CROUZET, QUENTIN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 795 633 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 conductoras de protones, aptas para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno, mediante el injerto en su superficie de polímeros conductores de protones específicos

5

**Campo técnico**

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

10

Estas partículas tienen como característica que presentan una actividad catalítica (particularmente, para la oxidación del hidrógeno o la reducción del oxígeno) mientras presentan una conductividad de protones.

15

Por ello, estas partículas encuentran su aplicación en la elaboración de materiales de electrodos, en particular, de materiales destinados a formar parte de la constitución de capas catalíticas de electrodos para pilas de combustible, tales como las pilas que funcionan con  $H_2$ /aire o con  $H_2/O_2$  (conocidas con la abreviatura PEMFC, que significa "*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*").

20

Por tanto, la presente invención se sitúa en el ámbito de las pilas de combustible que funcionan según el principio de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno.

**Estado de la técnica anterior**

25

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

30

Tradicionalmente, este tipo de pilas de combustible comprende una pluralidad de celdas electroquímicas conectadas en serie, comprendiendo cada celda dos electrodos de polaridad opuesta separados por una membrana de intercambio de protones que actúa como un electrolito sólido, asegurando esta membrana el paso hacia el cátodo de los protones formados, por la reacción electroquímica, en el transcurso de la oxidación del combustible en el ánodo.

35

Las reacciones electroquímicas mencionadas anteriormente (oxidación y reducción) se producen en unas zonas específicas de los electrodos (denominadas zonas activas, que se corresponden estructuralmente con las capas catalíticas) que forman la unión entre la capa de difusión (en la cual se produce la alimentación de los reactivos) de los electrodos y la membrana, y necesitan, para producirse, la utilización de catalizadores, que consisten, tradicionalmente, para las pilas de tipo PEMFC, en partículas de platino.

40

Teniendo en cuenta los costes implicados por la presencia de un catalizador como el platino, es conveniente obtener un máximo de superficie catalítica para una masa dada de metal, pudiendo alcanzarse dicho objetivo mediante partículas de platino de tamaño nanométrico (denominadas igualmente nanopartículas de platino).

45

Igualmente es conveniente, para que las reacciones electroquímicas puedan tener lugar, que las partículas de platino estén en contacto a la vez con el combustible o el comburente (según se sitúen en el ánodo o en el cátodo), del conductor protónico que constituye la membrana y del conductor electrónico que forma parte de la constitución del electrodo (siendo este conductor electrónico normalmente un material carbonado), conociéndose esta zona de contacto con la denominación de punto triple, siendo el electrodo más eficaz cuanto mayor sea el número de puntos triples.

50

En otras palabras, en estos puntos triples, se presentan en las partículas de platino:

- una continuidad física con la membrana electrolítica, para asegurar una conducción de los protones  $H^+$ ;
- una continuidad física con el conductor electrónico, para asegurar una conducción de los electrones; y
- una continuidad física con la zona de difusión de los electrodos, para asegurar la difusión del gas (el oxígeno o el hidrógeno para las pilas de PEMFC).

55

El mantenimiento en el tiempo de estos puntos triples representa el respeto de la integridad de las zonas de contacto entre los diferentes elementos que forman parte de estos puntos triples, lo que implica el mantenimiento de la integridad física de estos diferentes elementos, particularmente de las partículas de platino.

60

No obstante, ciertos estudios han demostrado que es posible asistir, durante el funcionamiento de una pila, a una degradación de las partículas de platino (induciendo, por ello, una disminución de la superficie activa) bien por fenómenos de disolución o por fenómenos de aumento del tamaño de las partículas (resultantes, tradicionalmente, de fenómenos de aglomeración).

65

Estos fenómenos de disolución pueden producirse con pilas que funcionan con unos pH muy bajos (por ejemplo, un pH inferior a 1) y a unos potenciales elevados de funcionamiento en el cátodo (por ejemplo, un potencial superior a 1 V con respecto al ERH (ERH significa electrodo reversible de dihidrógeno)) el platino disuelto puede encontrarse bien en el agua formada durante el funcionamiento de la pila o bien en el interior de la membrana electrolítica, generalmente, polimérica, lo que conduce, en su seno, a la formación de nanocristales de platino inactivos.

En cuanto a los fenómenos de aumento, pueden producirse con pilas cuyas nanopartículas de platino presentan una movilidad importante en la superficie del soporte generalmente carbonado, sobre la cual son depositadas, dependiendo esta movilidad de la energía de la superficie de éste.

Para eludir estos fenómenos, puede recurrirse a unos importantes índices de carga de partículas de platino, con los inconvenientes que esto representa en términos de costes de producción, habiéndose cuenta del muy elevado precio del platino en el mercado.

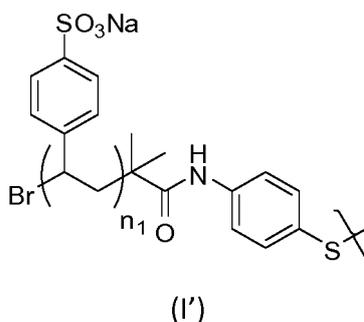
Con el fin de disminuir los índices de carga accediendo a una superficie activa eficaz, se han realizado estudios sobre la optimización de los conjuntos de electrodo (aquí, que comprenden partículas de platino)-membrana.

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

- mezclar las partículas de platino con polvo de carbono (que juega el papel de conductor eléctrico) e impregnar el conjunto con el electrolito, de forma que se garantice un mejor contacto con la membrana;
- depositar mediante técnicas de depósito de capas finas (tales como la electrodeposición o la pulverización por vía física) las partículas de platino, lo que permite depositar el platino con unas bajas concentraciones, conservando una actividad catalítica muy elevada.

No obstante, los conjuntos resultantes de estas técnicas son frágiles debido a los débiles enlaces implicados para yuxtaponer los elementos constitutivos de estos conjuntos, lo que no permite impedir los fenómenos de degradación debidos a la migración de las partículas de platino ocasionando, por ello, una disminución en la vida útil de estos conjuntos.

Para superar estos inconvenientes, los autores de la presente invención han propuesto, en el documento WO 2013/068319, un procedimiento de preparación de partículas de catalizador, más específicamente, de platino, injertadas, covalentemente, por polímeros conductores de protones a través de un residuo orgánico de un compuesto orgánico cebador de una polimerización de tipo ATRP, de los injertos específicos descritos en ese documento, teniendo los injertos la siguiente fórmula (I'):



en donde  $n_1$  corresponde al número de repeticiones del motivo repetitivo tomado entre paréntesis, e indicando el paréntesis el lugar a través del cual se unen los injertos covalentemente a las partículas.

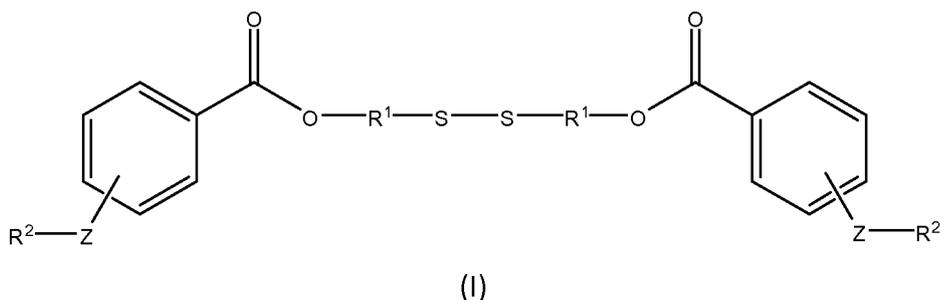
Partiendo de este procedimiento, los autores de la presente invención se han fijado como objetivo mejorar más el procedimiento mencionado anteriormente y proponer un nuevo procedimiento que permitiría, además, obtener partículas que, una vez incorporadas en una pila de combustible, permitirían obtener una mejora en las propiedades electroquímicas de la pila de combustible, tales como la tensión en circuito abierto, una mejor activación de las reacciones electroquímicas en el seno de la pila de combustible, una caída óhmica menos importante y una mejor potencia suministrada.

También, los autores de la presente invención han descubierto que al utilizar un cebador ATRP específico en el ámbito del procedimiento de la invención, es posible obtener así partículas que presentan las propiedades mencionadas anteriormente.

### Exposición de la invención

Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de partículas que comprende un material apto para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno, estando dichas partículas injertadas por injertos que consisten en al menos un polímero que comprende al menos un motivo repetitivo estirénico portador de al menos un grupo conductor de protones, comprendiendo dicho procedimiento:

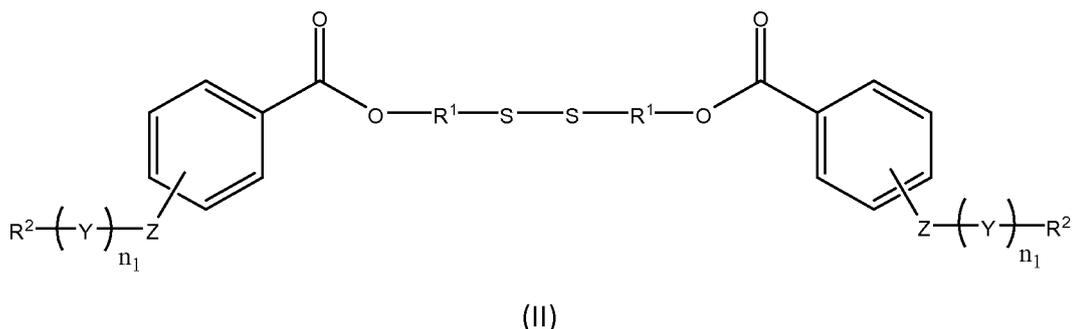
- 5 a) una etapa de preparación de al menos un polímero estirénico por polimerización ATRP de un monómero estirénico con un cebador ATRP que responde a la siguiente fórmula (I):



10 en donde:

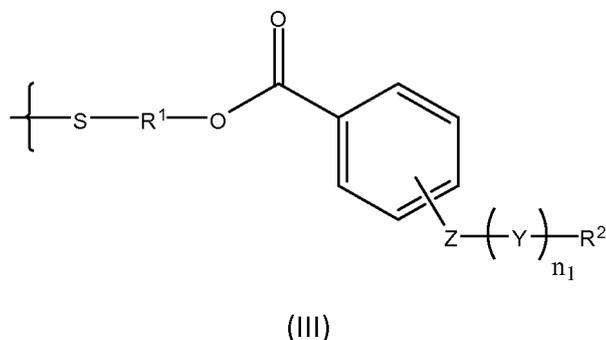
- los grupos  $R^1$  representan, independientemente entre sí, un grupo separador orgánico;
- los grupos  $Z$  representan, independientemente entre sí, un enlace simple o un grupo separador orgánico;
- 15 - los grupos  $R^2$  representan, independientemente entre sí, un átomo de halógeno;

respondiendo el polímero resultante a la siguiente fórmula (II):



20 en donde  $Y$  corresponde al motivo repetitivo estirénico portador de al menos un grupo conductor de protones, y  $n_1$  al número de repeticiones del motivo repetitivo tomado entre paréntesis, siendo los  $R^1$ ,  $R^2$  y  $Z$  tales como los definidos anteriormente;

- 25 b) una etapa de poner en contacto partículas que comprenden un material apto para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno con el polímero obtenido en a), mediante lo cual se obtienen partículas injertadas con injertos de la siguiente fórmula (III):



30 indicando el paréntesis lugar a través del cual se unen los injertos, covalentemente, a las partículas, y siendo los  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Z$ ,  $Y$  y  $n_1$  tales como los definidos anteriormente.

En particular, los grupos  $R^1$  pueden ser idénticos entre sí, al igual que los grupos  $Z$  pueden ser idénticos entre sí y los grupos  $R^2$  pueden ser idénticos entre sí.

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

5 Por polímero, se entiende, tradicionalmente, en el sentido de la invención, un compuesto constituido por el encadenamiento de uno o varios motivos repetitivos.

Por motivo repetitivo, se entiende, tradicionalmente, en el sentido de la invención, un grupo orgánico bivalente (es decir, un grupo que forma un puente) procedente de un monómero después de la polimerización de éste.

10 Por polimerización de tipo ATRP, se entiende, una polimerización radicalaria por transferencia de átomos (correspondiendo ATRP a la abreviatura del término inglés "*Atom Transfer Radical Polymerization*"). El mecanismo de este tipo de polimerización se aclarará con más detalle a continuación.

15 Por tanto, mediante la realización del método de la invención, así, es posible obtener partículas que comprenden un material apto para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno injertadas covalentemente a través de un residuo del compuesto cebador ATRP por polímeros estirénicos conductores de protones, lo que permite, cuando estas partículas están destinadas a formar parte de la constitución de electrodos (particularmente en las capas catalíticas de éstos), asegurar una buena continuidad física con el electrolito adyacente, cuando éste está basado igualmente en polímero(s) conductor(es) de protones.

20 Lo que es más, gracias a la elección específica del cebador ATRP, ha sido posible obtener partículas que confieren, a las pilas en las que son incorporadas, unas propiedades mejoradas.

25 Como se menciona a continuación, el procedimiento de la invención comprende una etapa a) de preparación de al menos un polímero estirénico por polimerización ATRP de un monómero estirénico con un cebador ATRP de fórmula (I) mencionada anteriormente.

30 Esta etapa de preparación se rige por los mecanismos de la polimerización ATRP, que funciona según el principio de la formación reversible y rápida de unas especies denominadas "especies latentes" por la creación de un enlace covalente con una especie radicalaria reactiva.

35 El compuesto cebador de una polimerización de tipo ATRP de fórmula (I) es un compuesto que comprende al menos un grupo apto para cebar la polimerización ATRP, es decir, un grupo apto para escindirse en un enlace para formar una primera especie radicalaria y una segunda especie radicalaria, reaccionando posteriormente la primera especie radicalaria con un primer carbono portador de un doble enlace perteneciente al monómero, fijándose la segunda especie radicalaria a un segundo átomo opuesto al primer carbono portador del doble enlace.

En otras palabras, este mecanismo puede resumirse según el siguiente esquema de reacción:



45 correspondiendo  $X^1-X^2$  al cebador mencionado anteriormente, correspondiendo  $X^1$  a la primera especie y correspondiendo  $X^2$  a la segunda especie, siendo la especie  $X^1-C-C-X^2$  una especie latente, que puede crecer mediante sucesivas adiciones de monómeros en los radicales libres, como en una polimerización radicalaria típica, siendo creados los radicales libres por la salida del grupo  $X^2$ , que a continuación se fija, después de inserción del monómero, al extremo de la cadena polimérica, la cual constituye siempre una especie latente que puede continuar creciendo siempre que queden monómeros en el medio de polimerización.

50 Por razones de simplicidad, anteriormente hemos representado únicamente el doble enlace del monómero.

Además, el compuesto cebador de fórmula (I) utilizado en el ámbito de esta etapa de preparación comprende al menos un grupo apto para injertarse en la superficie de las partículas mencionadas anteriormente, es decir, un grupo apto para reaccionar con la superficie de dichas partículas para formar un enlace covalente, por medio de lo cual queda un residuo de este cebador unido covalentemente a la superficie de dichas partículas.

55 Para los compuestos cebadores de fórmula (I), el grupo apto para cebar una polimerización de tipo ATRP es el grupo  $-Z-R^2$  mencionado anteriormente, este grupo puede escindirse, de forma homolítica, en el enlace carbono-halógeno para formar dos especies radicalarias, una primera especie radicalaria de carbono (que puede simbolizarse por  $-C$ ) y una segunda especie radicalaria que consiste en un radical halógeno (que puede simbolizarse por  $R_2$ ), reaccionando la primera especie con un extremo del doble enlace del monómero, y reaccionando la segunda especie con el extremo opuesto del doble enlace. En la fórmula (I), este grupo  $-Z-R^2$  está representado intercalado en un enlace carbono-carbono del grupo fenilo, lo que significa que puede estar unido a cualquiera de los átomos de carbono de este grupo fenilo.

65 El grupo apto para injertarse a la superficie de las partículas corresponde, para este tipo de compuestos, al grupo disulfuro  $-S-S-$ .

Para los compuestos de fórmula (I), los grupos  $R^1$  y los grupos Z pueden representar, independientemente entre sí, un grupo alquileo, por ejemplo, un grupo etileno, un grupo metileno.

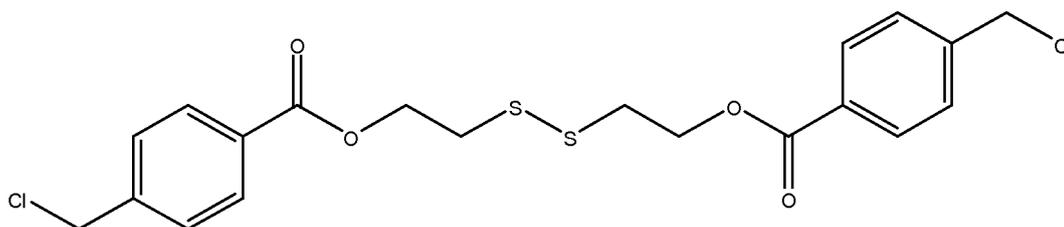
5 Más específicamente, los  $R^1$  pueden ser un grupo etileno y los Z pueden ser un grupo metileno.

Cuando los Z representan un enlace simple, eso significa, en otras palabras, que  $R^2$  está unido directamente a cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo.

10 Para los compuestos de fórmula (I), los grupos  $-Z-R^2$  pueden estar situados en posición *para* con respecto a los grupos  $-COO-$ .

Un compuesto cebador ATRP en particular que entra en la categoría de los compuestos de fórmula (I) es un compuesto de la fórmula (IV) siguiente:

15



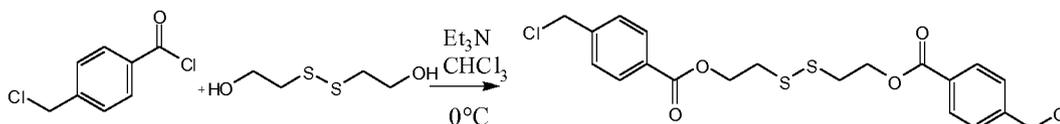
(IV)

Los compuestos de fórmula (I) pueden ser sintetizados mediante una reacción de sustitución nucleófila entre un compuesto halogenuro de acilo y un compuesto alcohólico, basándose esta reacción en la formación de un alcoholato a partir de la desprotonación del compuesto alcohólico en un medio básico (por ejemplo, en presencia de trietilamina), reaccionando el alcoholato así formado con el cloruro de acilo para formar el compuesto cebador, generalmente a una temperatura del orden de 0 °C, de forma que se asegure la estabilidad del alcoholato.

20

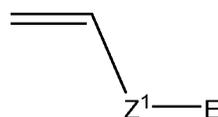
Como ejemplo, cuando se trata de preparar un compuesto de fórmula (IV) mencionado anteriormente, la reacción de acilación puede producirse entre el compuesto 2-hidroxietildisulfuro y el compuesto cloruro de 4-clorometilbenzoilo según el siguiente esquema de reacción:

25



30 pudiendo realizarse esta reacción con cloroformo como disolvente orgánico.

Los monómeros aptos para ser utilizados en el ámbito de la etapa de polimerización son monómeros estirénicos y pueden ser, más específicamente, monómeros que responden a la siguiente fórmula (V):



(V)

35

en donde:

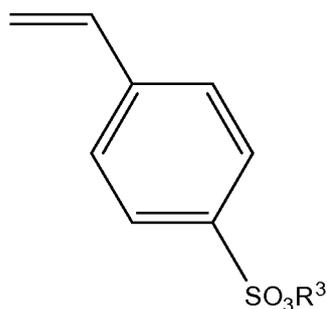
- $Z^1$  corresponde a un grupo fenileno; y
- E corresponde a un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico.

40

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

45

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



(VI)

en donde  $R^3$  es un átomo de hidrógeno o un catión (por ejemplo, un catión de un metal alcalino).

5 Además de la presencia de uno o de varios monómeros tales como los definidos anteriormente, la etapa de polimerización se lleva a cabo, tradicionalmente, en presencia de una sal metálica (por ejemplo, un halogenuro metálico, tal como un halogenuro de cobre, como cloruro de cobre) y de un ligando orgánico.

10 Se precisa que, por ligando orgánico, se entiende un compuesto orgánico que comprende al menos un doblete libre apto para compensar una carencia electrónica de un elemento metálico (en esta circunstancias, en nuestro caso, una carencia electrónica en el elemento metálico de la sal mencionada anteriormente) para formar un complejo metálico.

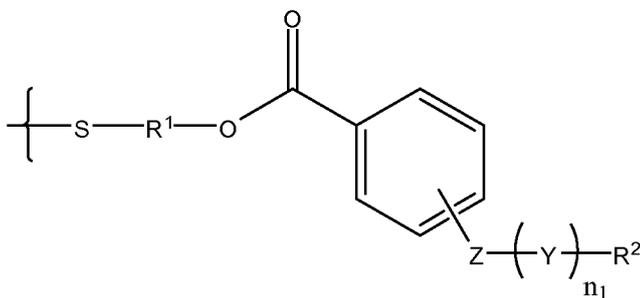
15 Como ejemplo, un ligando orgánico apropiado puede ser un compuesto perteneciente a la familia de compuestos piridinas, tales como la biperidina.

20 La etapa de polimerización puede realizarse, además, en una mezcla de agua/disolvente orgánico (por ejemplo, un disolvente alcohólico) bajo un flujo de un gas inerte (tal como un flujo de argón) a una temperatura y durante un periodo apropiados para generar la polimerización.

Además, esta etapa de polimerización puede estar seguida por una etapa de hidrólisis destinada a protonar los grupos conductores de protones, cuando se presentan en forma de una sal (es decir, en otras palabras, esta etapa consiste en sustituir los cationes de la sal por los átomos de hidrógeno).

25 Las masas molares medias de los polímeros obtenidos a la salida de la etapa de polimerización pueden variar entre 1.000 y 1.000.000 g/mol, preferentemente entre 3.000 y 500.000 g/mol, y más específicamente entre 3.000 y 200.000 g/mol.

30 Después de la etapa a), el procedimiento de la invención comprende una etapa b) de poner en contacto partículas que comprenden un material apto para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno con el polímero obtenido en a), mediante lo cual se obtienen partículas injertadas con injertos de la siguiente fórmula (III):



(III)

35 el grupo  $-Z-(Y)_{n1}-R^2$ , que se intercala en un enlace carbono-carbono del grupo fenilo, lo que significa que puede estar unido a cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo.

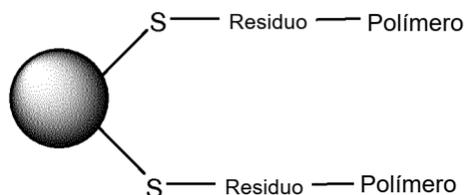
40 Esta etapa a) de poner en contacto puede comprender una operación de dispersión de las partículas mencionadas anteriormente, por ejemplo, en un disolvente electrófilo (tal como un disolvente de amina, tal como hexilamina) seguida de una operación de poner en contacto la dispersión obtenida con uno o varios polímeros tales como los definidos anteriormente en unas condiciones suficientes para permitir el injerto por covalencia de los polímeros preparados en a).

Las partículas que comprenden un material apto para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del 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 en aleación(es) metálica(s)).

5 Unas partículas metálicas particularmente apropiadas pueden ser partículas que comprenden un metal noble, tal como platino, rutenio, paladio y mezclas de los mismos.

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

15 Sin estar ligados a la teoría, el polímero, en presencia de partículas, se va a escindir en dos residuos orgánicos mediante una escisión homolítica del enlace entre los dos átomos de azufre, consistiendo los dos residuos en especies radicalarias, estando situados los electrones libres en los átomos de azufre, asociándose cada uno de estos electrones libres con un electrón presente en la superficie de las partículas para formar un enlace covalente entre los residuos mencionados anteriormente y las partículas a través de los átomos de azufre, pudiendo esquematizarse el producto resultante de la siguiente forma:



20 correspondiendo la esfera maciza a una partícula, correspondiendo -S-Residuo- a un residuo del compuesto cebador ATRP que forma un puente entre la partícula y el polímero (respectivamente, una primera cadena polimérica y una segunda cadena polimérica).

25 Con respecto al polímero, el grupo conductor de protones puede ser un grupo ácido sulfónico  $-SO_3H$ , un grupo ácido carboxílico  $-CO_2H$  o un grupo ácido fosfónico  $-PO_3H_2$ , pudiendo estar presentes estos grupos opcionalmente en forma de sales.

30 Antes de la etapa a) y/o b), el procedimiento de la invención puede comprender igualmente una etapa de preparación de dichas partículas mencionadas anteriormente, a saber, partículas que comprenden un material apto para catalizar la oxidación del hidrógeno o la reducción del oxígeno.

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

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

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

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

45 La preparación puede realizarse en un medio de tipo emulsión de "aceite en agua" (correspondiente al término inglés "water-in-oil"), pudiendo corresponder el aceite a un compuesto hidrocarbonado, tal como hexano.

Desde un punto de vista práctico, la preparación de partículas de platino en dicho medio puede llevarse a cabo mediante la realización de las siguientes operaciones:

- 50 - una operación de poner en contacto una sal de platino (por ejemplo,  $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ ) previamente disuelta en agua, con un medio que comprende un aceite y opcionalmente un agente dispersante (por ejemplo, tetraetilglicoldodecil éter);
- 55 - una operación de adición, a la mezcla resultante de la operación anterior, de un agente reductor, en una o varias veces, a la salida de la cual la mezcla resultante se agita durante un período suficiente hasta el cese de cualquier emisión gaseosa (indicando este cese que se ha conseguido la reacción de reducción).

La mezcla final comprende así partículas de platino, mezcla que puede utilizarse tal cual para la realización de la etapa a) (así se podrá decir que la etapa a) se ha realizado *in situ*).

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

5 Además del hecho de que las partículas obtenidas según el procedimiento de la invención están funcionalizadas por polímeros que comprenden al menos un motivo repetitivo portador de al menos un grupo conductor de protones o un precursor del mismo, estas partículas pueden estar igualmente unidas (por ejemplo, análogamente, covalentemente) a un material carbonado (que puede ser asimilado a un soporte carbonado), tal como grafito, negro de carbono, fibras de carbono, tubos de carbono (tales como nanotubos de carbono), grafeno.

10 Cuando las partículas están unidas a un material carbonado, éste puede intervenir en diferentes momentos de la realización del procedimiento de la invención.

15 Según una primera realización, las partículas pueden ser utilizadas ya unidas a un material carbonado durante la realización de la etapa b).

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

20 En ese caso, el procedimiento de la invención puede comprender, antes de la realización de la etapa b), una etapa de preparación de partículas que comprende un material apto para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno unidas a un material carbonado.

25 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 haciéndola reaccionar con un agente reductor, con lo cual se obtienen las partículas metálicas;
- una operación de poner en contacto el medio resultante de la operación anterior con el material carbonado destinado a ser unido a las partículas, con lo cual se obtienen las partículas metálicas unidas a un material carbonado.

30 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 un halogenuro de platino, opcionalmente hidratado, tal como  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .

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

La preparación puede efectuarse en un medio de tipo emulsión de "aceite en agua" (correspondiente al término inglés "*water-in-oil*"), pudiendo corresponder el aceite a un compuesto hidrocarbonado, tal como hexano.

45 Desde un punto de vista práctico, la preparación de partículas de platino en dicho medio, antes de ponerlas en contacto con el material carbonado, puede llevarse a cabo mediante la realización de las siguientes operaciones:

- una operación de poner en contacto una sal de platino (por ejemplo,  $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ ) previamente disuelta en agua, con un medio que comprende un aceite y opcionalmente un agente dispersante;
- una operación de adición, a la mezcla resultante de la operación anterior, de un agente reductor, a la salida de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta el cese de cualquier emisión gaseosa (indicando este cese que se ha conseguido la reacción de reducción), con lo cual se obtiene una mezcla que comprende partículas de platino.

50 Esta mezcla que comprende las partículas de platino se pone en contacto a continuación con el material carbonado, preferentemente con ultrasonidos, con lo cual se obtiene, a la salida de esta operación de puesta en contacto, una mezcla final que comprende las partículas de platino unidas al material carbonado, mezcla que puede utilizarse tal cual para la realización de la etapa b).

60 En una variante, esta mezcla final puede tratarse (por ejemplo, por filtración) de forma que se aislen las partículas de platino obtenidas, estando destinadas estas últimas a ser utilizadas en la realización de la etapa b).

65 Según una segunda variante, cuando las partículas son partículas metálicas, la preparación 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, haciéndola reaccionar con un agente reductor, con 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 un halogenuro de platino, opcionalmente hidratado, tal como  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .

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

10 Aun más específicamente, la preparación de partículas de platino unidas a un material carbonado puede llevarse a cabo mediante la realización de las siguientes operaciones:

- una operación de poner en contacto una solución acuosa básica (por ejemplo, a base de carbonato de litio) de una sal de platino (por ejemplo,  $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ ) con el material carbonado;
- una operación de adición, a la mezcla resultante de la operación anterior, de un agente reductor, a la salida de la cual la mezcla resultante se agita durante un tiempo suficiente para la obtención de una mezcla que comprende las partículas de platino unidas al material carbonado.

20 Esta mezcla puede tratarse (por ejemplo, por filtración) de forma que se aislen las partículas de platino obtenidas, estando destinadas estas últimas a ser utilizadas en la realización de la etapa b).

Según una segunda realización, las partículas pueden utilizarse, al realizar la etapa b), 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 b) una etapa de poner en contacto las partículas obtenidas a la salida de la etapa b) con el material carbonado (denominada en lo sucesivo etapa b'), con lo cual dichas partículas están unidas, a la salida de esta etapa, al material carbonado.

Más específicamente, esta etapa de poner en contacto con el material carbonado puede llevarse a cabo con ultrasonidos, de forma que se active la colisión de las partículas con el material carbonado para formar un enlace entre estas partículas y el material.

30 Para la primera realización (es decir, la realización, en donde las partículas se utilizan ya unidas a un material carbonado antes de la realización de la etapa b)), la etapa b) puede llevarse a cabo mediante las siguientes operaciones:

- una operación de poner en dispersión partículas en un disolvente orgánico electrófilo, tal como un disolvente de amina (como hexilamina), contribuyendo este tipo de disolvente a asegurar una buena estabilización de la dispersión, con lo cual se obtiene una dispersión de partículas que comprende un material apto para catalizar la oxidación del hidrógeno o la reducción del oxígeno unidas a un material carbonado;
- una operación de poner en contacto la dispersión mencionada anteriormente con un polímero tal como se define anteriormente, preferentemente previamente disuelto en agua;
- opcionalmente, una operación de lavado de las partículas obtenidas, por ejemplo, mediante ciclos de precipitación/centrifugación, de forma que se eliminen los restos del compuesto cebador que no haya reaccionado.

45 Para la segunda realización (es decir, la realización, para la cual el procedimiento de la invención comprende, después de la etapa b), una etapa de poner en contacto las partículas obtenidas a la salida de la etapa b) con el material carbonado (denominada en lo sucesivo etapa b'), con lo cual dichas partículas están unidas, a la salida de esta etapa, al material carbonado), el procedimiento de la invención puede comprender:

- una etapa de preparación de partículas que comprende un material apto para catalizar la oxidación del hidrógeno o la reducción del oxígeno;
- una etapa b), tal como se definió anteriormente, de poner en contacto, en el medio de síntesis de la etapa anterior, un polímero tal como se definió anteriormente con las partículas obtenidas previamente;
- una etapa de poner en contacto las partículas obtenidas a la salida de la etapa b) con un material carbonado, de forma que se obtengan partículas unidas a un material carbonado.

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

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

65 El agente reductor puede ser un hidruro metálico, y más particularmente un borhidruro metálico, tal como borhidruro

de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ).

La preparación puede efectuarse en un medio de tipo emulsión de "aceite en agua" (correspondiente al término inglés "*water-in-oil*"), pudiendo corresponder el aceite a un compuesto hidrocarbonado, tal como hexano.

5 Desde un punto de vista práctico, la preparación de partículas de platino en dicho medio, antes de poner en contacto el compuesto cebador y después el material carbonado, puede llevarse a cabo mediante la realización de las siguientes operaciones:

- 10 - una operación de poner en contacto una sal de platino (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-H}_2\text{O}$ ) previamente disuelta en agua, con un medio que comprende un aceite y opcionalmente un agente dispersante;
- una operación de adición, a la mezcla resultante de la operación anterior, de un agente reductor, a la salida de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta el cese de cualquier emisión gaseosa (indicando este cese que se ha conseguido la reacción de reducción), con lo cual se obtiene una mezcla que
- 15 comprende partículas de platino.

La etapa b) de poner en contacto puede llevarse a cabo mediante la introducción del polímero en un medio acuoso, de forma que no se altere el medio de síntesis de las partículas.

20 La etapa de poner en contacto con el material carbonado puede llevarse a cabo mediante la introducción de éste directamente en el medio de síntesis, y sometiendo la mezcla resultante a un tratamiento por ultrasonidos, de forma que se genere el enlace del material carbonado con las partículas.

25 Esta realización permite llevar a cabo una síntesis en un solo paso de las partículas unidas a un material carbonado e injertadas a polímeros tales como los definidos anteriormente a través de los residuos del compuesto cebador de una polimerización ATRP.

30 Según una tercera realización, el procedimiento de la invención comprende una etapa de preparación de las partículas en un material apto para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno unidas a un material carbonado, realizándose esta etapa de una forma simultánea con la etapa b).

En ese caso, cuando las partículas son partículas metálicas, la preparación de estas últimas realizadas simultáneamente con la etapa b) comprende:

- 35 - una etapa de poner en contacto una sal metálica, de un material carbonado, en medio básico, con un polímero tal como se definió anteriormente en la etapa a);
- una etapa de adición, a la mezcla resultante de la operación anterior, de un agente reductor, con lo cual el resultado son las partículas según la invención, a saber, partículas metálicas unidas a un material carbonado y a polímeros tales como se definió anteriormente;
- 40 - opcionalmente una etapa de aislamiento de las partículas así obtenidas.

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

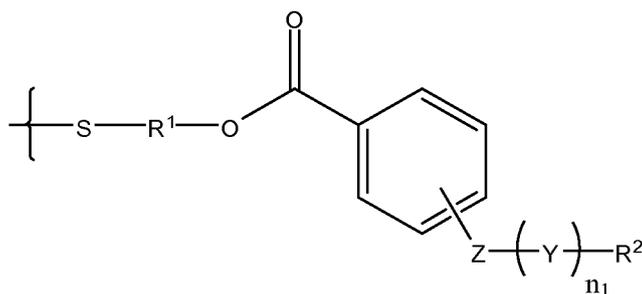
- 45 - una etapa de poner en contacto una sal de platino (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-H}_2\text{O}$ ), de un material carbonado (tal como negro de carbono) con una solución acuosa básica (por ejemplo, a base de carbonato de litio) y con un polímero tal como se definió para la etapa a);
- una etapa de adición, a la mezcla resultante de la operación anterior, de un agente reductor, a la salida de la cual la mezcla resultante se agita durante un tiempo suficiente para la obtención de una mezcla final que comprende
- 50 las partículas de platino unidas al material carbonado y al polímero mencionado anteriormente.

Según esta tercera realización, de una forma completamente inesperada, la presencia del polímero, desde el inicio, no modifica la reactividad de la sal metálica ni el mecanismo de formación de las partículas, lo que es particularmente ventajoso, ya que así puede ser factible fabricar dichas partículas según un método denominado

55 "*one pot*" (denominado también método en un solo paso).

Cualquiera que sea la realización involucrada, el índice de injerto del (los) polímero(s) (expresado en porcentaje en masa de polímero en las partículas) puede variar entre el 1 y el 25 % en masa.

60 Las partículas susceptibles de ser obtenidas mediante el procedimiento de la invención son partículas que comprenden un material apto para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno, tal como platino, estando dichas partículas injertadas con injertos de la siguiente fórmula (III):



(III)

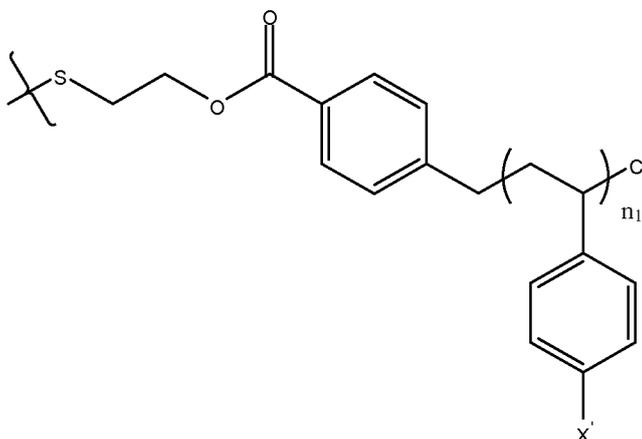
5 en donde los  $R^1$ ,  $R^2$ , Z, Y y  $n_1$  responden a las mismas definiciones proporcionadas anteriormente, el grupo  $-Z-(Y)_{n_1}-R^2$ , que se intercala en un enlace carbono-carbono del grupo fenilo, lo que significa que puede estar unido a cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo.

Más específicamente,  $R^1$  y Z representan un grupo alquileo y  $R^2$  un átomo de halógeno, tal como cloro, mientras que Y puede representar un motivo repetitivo procedente de la polimerización de un monómero estirénico de fórmula (IV) o (IV') mencionada anteriormente, tal como un monómero de estirensulfonato de sodio. El grupo  $-Z-(Y)_{n_1}-R^2$  puede estar igualmente en posición *para* con respecto al grupo  $-\text{CO}-\text{O}-$ .

Como información, el paréntesis indica el lugar a través del cual se unen los injertos, covalentemente, a las partículas.

15 Las partículas pueden ser, en particular, partículas de platino.

Las partículas específicas según la invención pueden ser partículas de platino injertadas con injertos de la siguiente fórmula (VII):



(VII)

20 siendo  $n_1$  tal como se definió anteriormente, y siendo X' un grupo ácido sulfónico  $-\text{SO}_3\text{H}$ , un grupo ácido carboxílico  $-\text{CO}_2\text{H}$  o un grupo ácido fosfónico  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , pudiendo estar presentes estos grupos opcionalmente en forma de sales.

25 Las partículas pueden estar, además, unidas covalentemente, a un material carbonado.

Dichas partículas son particularmente interesantes, ya que permiten trasponer el fenómeno del punto triple a escala molecular, estando realizado el papel del catalizador por el material que constituye la partícula, mientras que el papel del conductor protónico está realizado por los polímeros mencionados anteriormente, y el papel del conductor electrónico está realizado por el material carbonado. Los enlaces covalentes entre el conductor electrónico y el catalizador por un lado, y entre el material conductor protónico y el catalizador por otro lado, aseguran, en primer lugar, una mejor transferencia de las cargas (respectivamente, electrones y protones) y por lo tanto un mejor rendimiento, y, en segundo lugar, una perfecta estabilidad en las condiciones de funcionamiento en la pila, cuando estas partículas se utilizan en pilas. Estos dos resultados permitan reducir el índice de carga del catalizador para aumentar el rendimiento.

Como ya se ha mencionado para el procedimiento, las partículas que comprenden un material apto para catalizar la

reducción del oxígeno o la oxidación del 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 en aleación(es) metálica(s)).

- 5 Unas partículas metálicas particularmente apropiadas pueden ser partículas que comprenden un metal noble, tal como platino, rutenio, paladio y mezclas de los mismos.

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

- 10 En cuanto al material carbonado, cuando está presente, puede ser grafito, negro de carbono, fibras de carbono, tubos de carbono (tales como nanotubos de carbono), grafeno.

- 15 La proporción entre el material carbono y el platino puede estar comprendida entre 80/20 y 20/80, idealmente entre 45/55 y 65/35.

Las partículas de la invención formar parte de electrodos de pilas de combustible, en particular, de pilas de combustible de tipo PEMFC, más particularmente en las capas catalíticas de los electrodos de pilas de combustible.

- 20 Por tanto, la invención se refiere igualmente a electrodos que comprenden dichas partículas y a pilas de combustible que comprenden al menos un conjunto de electrodo-membrana-electrodo, en donde al menos uno de sus electrodos es un electrodo según la invención.

- 25 Estas partículas no presentan ningún signo de degradación por debajo de 220 °C (estando este límite determinado por la ATG). Por otro lado, la estabilidad electroquímica de la corona orgánica (constituida por los polímeros injertados con las partículas) se ha demostrado en un intervalo de potenciales de 0 a 1,2 V frente al ERH (significando ERH electrodo reversible de dihidrógeno), lo que permite considerar la utilización de estas partículas como catalizadores para las pilas de combustible de tipo PEMFC.

- 30 Estas partículas son dispersables en una solución alcohólica. Por ello, es posible mezclarlas con un ionómero conductor protónico en unas proporciones que varían entre 100/0 y 70/30. La solución puede entonces ser depositada sobre cualquier tipo de soporte poroso carbonado (tejido o fieltro) y utilizada como electrodo de una pila de combustible.

- 35 Lo que es más, las partículas de la invención, una vez incorporadas en pilas de combustible, permiten obtener una mejora en las propiedades, tales como la tensión en circuito abierto, una mejor activación de las reacciones electroquímicas en el seno de la pila, una caída óhmica menos importante y una mejor potencia suministrada, con respecto a las baterías similares, en las cuales, no obstante, las partículas introducidas son partículas injertadas con injertos de fórmula (I').

- 40 Por otro lado, estas partículas presentan una actividad electrocatalítica incluso cuando se realizan sin ionómero de tipo Nafion. Este resultado particularmente notable permite realizar electrodos sin Nafion. Asociadas a membranas alternativas al Nafion, estas partículas permitirán realizar conjuntos de membrana/electrodo exentos de Nafion.

- 45 Por tanto, las pilas de combustible, por ejemplo, de tipo PEMFC, comprenden, tradicionalmente, al menos un conjunto de electrodo-membrana-electrodo, en donde al menos uno de sus electrodos está basado en las partículas según la invención.

- 50 En cuanto a la membrana, puede estar basada en un material polimérico conductor de protones, el o los polímeros constituyentes de este material podrían ser de la misma naturaleza que el o los polímeros injertados en la superficie de dichas partículas.

Los polímeros utilizados para injertar las partículas de la invención son novedosos y responden a la siguiente fórmula (II):

- 55



en donde:

- $R^1$  representa un grupo separador orgánico;
- Z representa un enlace simple o un grupo separador orgánico;
- 5 -  $R^2$  es un átomo de halógeno.

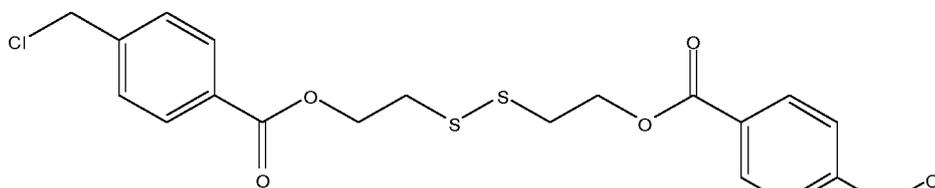
Las enumeraciones proporcionadas anteriormente para las definiciones de  $R^1$ , Z y  $R^2$  pueden ser retomadas para la definición de los polímeros de la invención.

- 10 En particular, los grupos  $R^1$ , Z pueden ser grupos alquileo, tales como un grupo etileno, un grupo metileno.

Más específicamente, los  $R^1$  pueden ser un grupo etileno y los Z pueden ser un grupo metileno.

- 15 Los grupos -Z- $R^2$  pueden estar unidos a cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo y, en particular, pueden estar situados en posición *para* con respecto al grupo -CO-O-.

Un cebador ATRP específico y según la invención responde a la siguiente fórmula (VI):



(VI)

- 20 La invención se va a describir ahora con respecto a los siguientes ejemplos, proporcionados a título ilustrativo y no limitante.

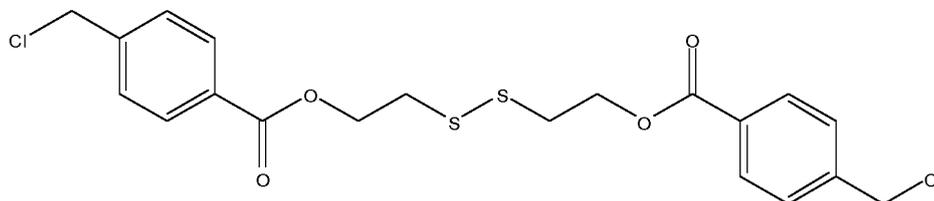
#### Breve descripción de la figura única

- 25 La figura única representa un voltamograma que ilustra la evolución de la intensidad I (en  $\mu\text{A}$ ) en función del potencial E (en V) frente al ERH obtenido con un dispositivo que comprende un electrodo según la invención tal como se define en el ejemplo 4.

#### 30 Exposición detallada de las realizaciones particulares

##### EJEMPLO 1

- 35 Este ejemplo ilustra la preparación de un cebador ATRP según la invención: bis[4-(clorometil)benzoato de disulfandiildietan-2,1-diilo] de la siguiente fórmula (VI):



(VI)

- 40 Para ello, en un matraz bicol de 100 ml se introducen, bajo una atmósfera inerte, 2-hidroxi-1,2-etilendisulfuro (1,53 g; 9,9 mmol; 1 eq.), cloroformo (30 ml) y trietilamina (4,22 g; 41,7 mmol; 4,2 eq.). El bicol se sella bajo argón y después se sumerge en un baño de hielo a 0 °C.

- 45 A continuación, se introduce gota a gota cloruro de 4-clorometilbenzoilo (2,06 g; 10,9 mmol; 1,1 eq.). Después se deja que la mezcla vuelva a la temperatura ambiente durante una noche. La mezcla de reacción resultante se lava 4 veces (un lavado ácido, un lavado neutro, un lavado básico y después un lavado neutro). Las fases orgánicas se juntan y se secan. A continuación, el disolvente orgánico se elimina con un rotavapor. El producto sólido obtenido se

seca a continuación en una estufa a 60 °C durante una noche.

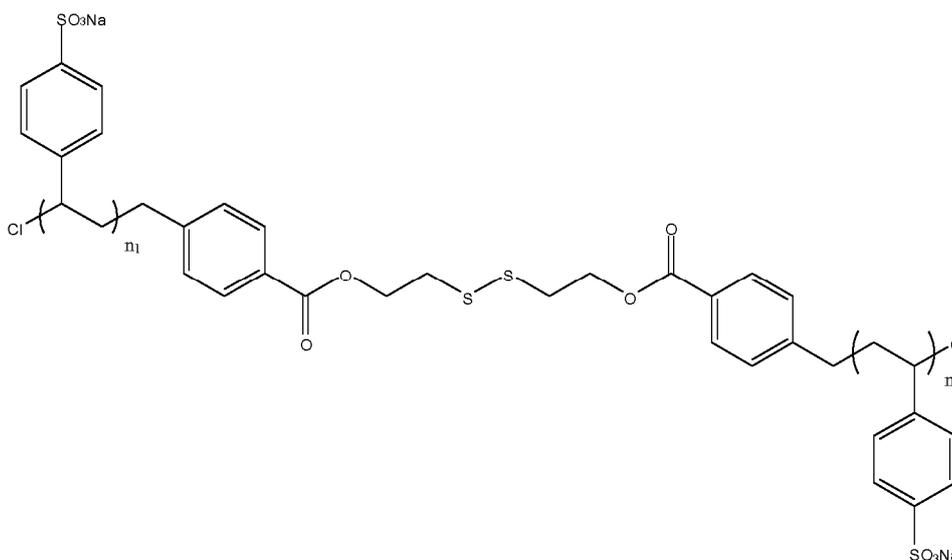
El producto resultante (con un rendimiento del 97 %) corresponde al producto esperado de la fórmula anterior según el análisis de espectroscopía de RMN <sup>1</sup>H y el análisis elemental, cuyos resultados figuran a continuación.

5 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ = 7,26 ppm): 7,9 (m, 2H, H aromático), 7,4 (m, 2H, H<sub>aromático</sub>), 4,5 (m, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-Cl y O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3,0 (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S)

**Análisis elemental (en %):** (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>), C: 52,1; H: 4,4; Cl: 15,5; O: 14; S: 14.

## EJEMPLO 2

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



15 correspondiendo  $n_1$  al número de repeticiones del motivo tomado entre paréntesis,

Para ello, en un primer momento, se somete un matraz bicol de 100 ml a un tratamiento térmico a vacío que comprende 3 ciclos con una fase de calentamiento y una fase de refrigeración a la temperatura ambiente.

20 Después se introduce agua MilliQ (48 ml) en el bicol y se desgasifica a vacío burbujeando argón (15 minutos). A continuación se introduce estirensulfonato de sodio (18,8 g; 90 mmol; 1.000 eq.) bajo flujo de argón, y se vuelve a burbujear argón a vacío.

25 En paralelo, se desgasifica metanol (16 ml) a vacío burbujeando argón (15 minutos) en un matraz piriforme de 25 ml. El cebador preparado en el ejemplo 1 (50 mg; 0,09 mmol; 1 eq.) se introduce a continuación en forma de argón.

30 Cuando el monómero está perfectamente disuelto en el agua, se introducen biperidina (116 mg; 0,74 mmol; 8 eq.) y cloruro de cobre (37 mg; 0,37 mmol; 4 eq.) bajo flujo de argón.

Se burbujea argón en el sistema siempre conectado a vacío.

35 La solución de cebador en metanol se introduce con una jeringa (20 ml) teniendo cuidado de acondicionarlo bajo argón. Finalmente se efectúan tres ciclos de vacío-argón.

Finalmente el bicol se coloca en un baño de aceite previamente calentado a 45 °C. Después de aproximadamente 21 horas de polimerización, la reacción se detiene introduciendo aire en el sistema. La solución pasa de un color marrón a un color verde-azulado.

40 A continuación, la mezcla de reacción se filtra a través de gel de sílice, con el fin de eliminar los iones cloruro contenidos en el sistema catalítico y atrapados en el polímero.

A continuación, el filtrado se concentra a vacío con el fin de aumentar la concentración de polímero, y por lo tanto, facilitar la precipitación.

45 Finalmente, el polímero se precipita en metanol frío.

El polímero obtenido es un sólido blanquecino pegajoso que después se coloca en una estufa a 65 °C durante 1 noche.

- 5 El polímero resultante corresponde al producto esperado de la fórmula anterior según los análisis de RMN <sup>1</sup>H, cuyos resultados figuran a continuación.

**RMN <sup>1</sup>H** (D<sub>2</sub>O) 6: 7,5 (s ancho, protón aromático), 6,6 (s ancho, protón aromático), 1,4 (s ancho, protón metílico).

10 **EJEMPLO 3**

Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino unidas a un material carbonado de tipo negro de carbono (denominado, en la siguiente fórmula, "Vulcan XC72"), representadas por la siguiente fórmula:



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

- 20 En un reactor se vierte heptano (37,4 g) y Brij® 30 (8,6 g). Después el reactor se agita manual e inmediatamente de una forma vigorosa, con el fin de evitar la precipitación del Brij® 30, hasta que la mezcla sea bastante traslúcida.

En paralelo se disuelve una sal de platino hexahidratada H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (257,6 mg; 0,5 mmol, 1 eq.) en 2 ml de agua milliQ en un pildorero. La solución se agita bien, hasta que la mezcla sea bastante homogénea.

- 25 Se añaden, en el reactor mencionado anteriormente, 1,6 ml de la solución de la sal metálica y después se agita manualmente hasta que la mezcla sea límpida. Esta mezcla presenta un color amarillo anaranjado.

La mezcla resultante se deja reposar durante 15 minutos, para que se estabilice.

- 30 Se añade borhidruro de sodio (152 mg; 4 mmol; 15 eq.) a la mezcla rápidamente de una sola vez, y la mezcla se agita inmediatamente de una forma vigorosa (el borhidruro de sodio debe reducir el metal antes que el agua). La mezcla cambia a una coloración negra intensa.

- 35 La mezcla se deja reposar durante entre 1 y 2 horas, de forma que el platino sea totalmente reducido, y que el NaBH<sub>4</sub> sea totalmente desactivado.

Después de dos horas, la mezcla se trata con ultrasonidos durante 5 minutos, agitando de vez en cuando, de forma que no se produzca más precipitado en el fondo del reactor.

- 40 Se añade negro de carbono Vulcan®XC 72 (previamente molido finalmente) a la mezcla, mientras el conjunto está siempre sometido a ultrasonidos, manteniéndolo todo durante 5 minutos, una vez efectuada la adición, manteniendo una agitación esporádica. Después de 5 minutos, el reactor se agita vigorosamente de forma manual, y a continuación, después de verificar que el negro de carbono ya no se deposita en el fondo del reactor, esto se somete de nuevo a ultrasonidos durante 5 minutos antes de ser, una vez más, agitado manualmente. Esta manipulación se repite hasta que el carbono ya no se deposite en el fondo del reactor.

- 45 Después, una vez que el negro de carbono está en suspensión, el reactor se deja en el baño de ultrasonidos. Se añade acetona (1 volumen de acetona para un volumen de microemulsión) poco a poco, agitando de forma manual en cada fase de adición. La mezcla resultante se deja entre 5 y 10 minutos en el baño de ultrasonidos después de finalizar la adición.

- 50 A continuación, las partículas se aíslan mediante una ultrafiltración sobre una membrana hidrófila de polifluoruro de vinilideno (PVDF) Durapore (0,22 µm; GWWP 04700) a vacío. Las partículas de platino soportadas sobre el material carbonado (el negro de carbono) se lavan por filtración con ciclos de 4\*30 ml de acetona, 3\*30 ml de etanol y 55 4\*30 ml de agua MilliQ (con agitación entre cada lavado). Después, las partículas obtenidas se colocan durante 2 horas en la estufa a una temperatura de 135 °C, para eliminar los últimos restos de Brij® 30.

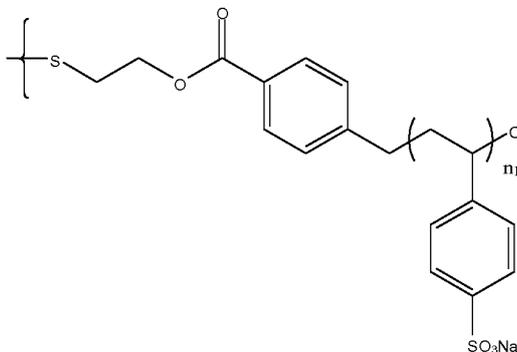
El rendimiento es cuantitativo.

- 60 Las partículas obtenidas se analizan mediante un análisis elemental que demuestra la presencia de carbono (de hasta el 60 %) y de platino (de hasta el 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 preparadas según el ejemplo 3 injertadas por el polímero preparado en el ejemplo 2, estando esas partículas así injertadas con injertos de la siguiente fórmula:

5



indicando  $n_1$  el número de repeticiones de motivo tomado entre paréntesis.

10 Para ello, en un matraz de 25 ml se introducen las partículas preparadas en el ejemplo 3 y hexilamina. El matraz se coloca 15 minutos en un baño de ultrasonidos, con el fin de que la suspensión de partículas sea homogénea. El polímero obtenido en el ejemplo 2 se disuelve en una mezcla de agua/hexilamina (50/50 en volumen) y después se introduce en el matraz. El conjunto se pone en agitación magnética durante 12 horas.

15 Las partículas de platino funcionalizadas se precipitan con acetona y después se someten a diferentes etapas de lavado (3\*30 ml de acetona, 3\*30 ml de etanol y 3\*30 ml de agua).

Estas etapas de lavado permiten eliminar los restos de polímeros susceptibles de no haber sido injertados en las partículas.

20

A continuación, las partículas se colocan durante la noche en una estufa a 65 °C.

EJEMPLO 5

25 En este ejemplo, las partículas obtenidas en el ejemplo 4 s se someten a diferentes análisis con el objetivo de analizar:

- la caracterización electroquímica de estas partículas; y
- el análisis en pila de las partículas.

30

c) Caracterización electroquímica de las partículas

La caracterización de la estabilidad de la corona orgánica se ha realizado en medio soporte (argón) con una celda de tres electrodos. En esta celda, el electrodo de referencia es un electrodo reversible de hidrógeno (ERH) cuyo potencial electroquímico es fijo y conocido. El segundo electrodo es un electrodo auxiliar denominado contraelectrodo (CE) constituido por un material inerte, una placa de carbono vítreo en nuestro 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 gas (AG/SG) con el fin de trabajar en una atmósfera controlada. La medición se efectúa mediante el ciclado del potencial de electrodo entre 0,05 V frente al ERH y un límite superior del potencial sucesivamente igual a 1 V frente al ERH (potencial situado después del inicio de la reacción de oxidación de la superficie de platino, y correspondiente al potencial del cátodo de una PEMFC de circuito abierto), 1,1 y 1,2 V frente al ERH (potencial muy oxidante), estando los resultados indicados en el voltamograma de la figura única.

45 Después de sucesivos barridos que pasan por unos potenciales de electrodo superiores a 1,0 V frente al 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.

50 A modo comparativo, para las partículas injertadas con los injertos de fórmula (I') tal como se define más arriba, éstas presentan inestabilidad más allá de 1 V frente al ERH.

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

La caracterización de materiales en medio ácido saturado con oxígeno permite estudiar su comportamiento catalítico

con respecto a la reacción de reducción del oxígeno. El aspecto de los voltamogramas es equivalente al obtenido para los 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 al ERH. La reducción del oxígeno es por tanto completa para formar agua.

5

d) Análisis en pila

10 Para hacerlo, se ha realizado en pilas que comprenden una membrana Nafion® NR212 y dos electrodos de difusión de gas (ánodo y cátodo) cargados respectivamente, el ánodo y el cátodo, con  $0,4 \text{ mg/cm}^2$  de partículas de la invención (Pila 1) y, como valor comparativo, con partículas injertadas con injertos de fórmula (I') tal como se define anteriormente (Pila 2).

15 Los electrodos de difusión de gas están realizados mediante la simple unión de una tinta catalítica (que comprende las partículas en una mezcla de etanol/agua (3:1)) sobre un tejido, seguido de una evaporación a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

Los análisis se realizan en una monocelda de  $5 \text{ cm}^2$  bajo  $\text{H}_2/\text{O}_2$  bajo una presión de 3 bares, a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y un 21 % de humedad.

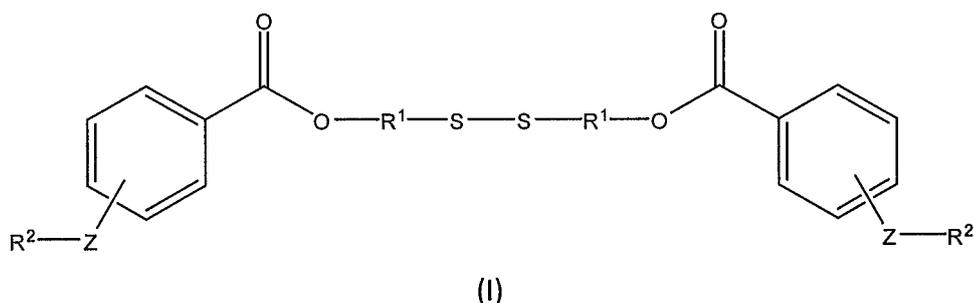
20 Con la Pila 1 de la invención, se obtiene una tensión mejor en circuito abierto (OCV) (1 V contra 0,91 V para la Pila 2), una activación mejor entre 0 y  $0,1 \text{ A/cm}^2$  (lo que significa, en otras palabras, un establecimiento más rápido de las reacciones de oxidorreducción en el seno de la pila), así como una caída óhmica menos importante.

25 En estas condiciones, la potencia máxima proporcionada por la Pila 1 es de  $250 \text{ mW/cm}^2$  contra  $140 \text{ mW/cm}^2$  por la Pila 2, lo que se corresponde con una mejora del 64 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de partículas que comprende un material apto para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno, estando dichas partículas injertadas por injertos que consisten en al menos un polímero que comprende al menos un motivo repetitivo estirénico portador de al menos un grupo conductor de protones, comprendiendo dicho procedimiento:

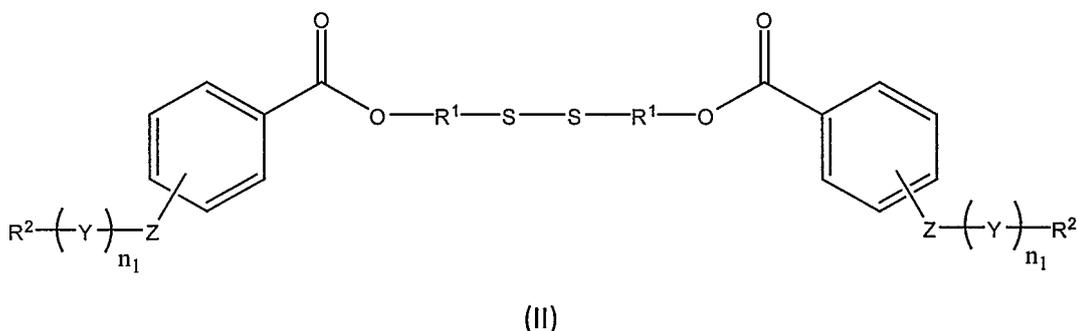
a) una etapa de preparación de al menos un polímero estirénico por polimerización ATRP de un monómero estirénico con un cebador ATRP que responde a la siguiente fórmula (I):



en la cual:

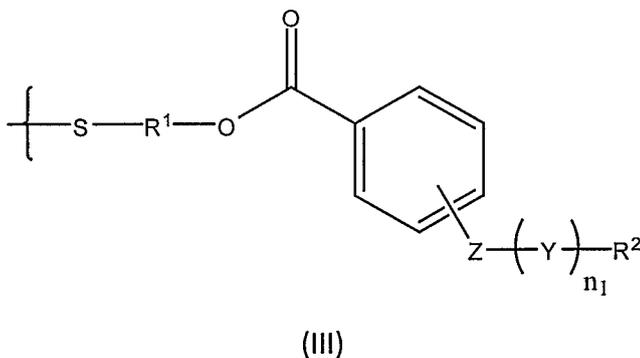
- los grupos R<sup>1</sup> representan, independientemente entre sí, un grupo separador orgánico;
- los grupos Z representan, independientemente entre sí, un enlace simple o un grupo separador orgánico;
- los grupos R<sup>2</sup> representan, independientemente entre sí, un átomo de halógeno;

respondiendo el polímero resultante a la siguiente fórmula (II):



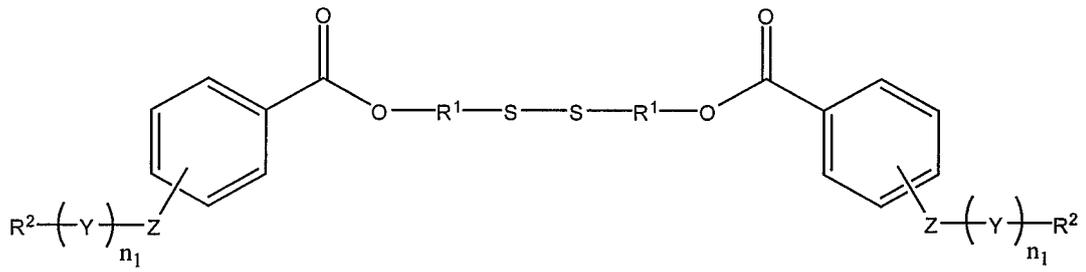
en la cual Y corresponde al motivo repetitivo estirénico portador de al menos un grupo conductor de protones, y n<sub>1</sub> al número de repeticiones del motivo repetitivo tomado entre paréntesis, siendo los R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y Z tales como los definidos anteriormente;

b) una etapa de poner en contacto partículas que comprenden un material apto para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno con el polímero obtenido en a), mediante lo cual se obtienen partículas injertadas con injertos de la siguiente fórmula (III):



indicando el paréntesis el lugar a través del cual se unen los injertos, covalentemente, a las partículas y siendo los R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Z, Y y n<sub>1</sub> tales como los definidos anteriormente.

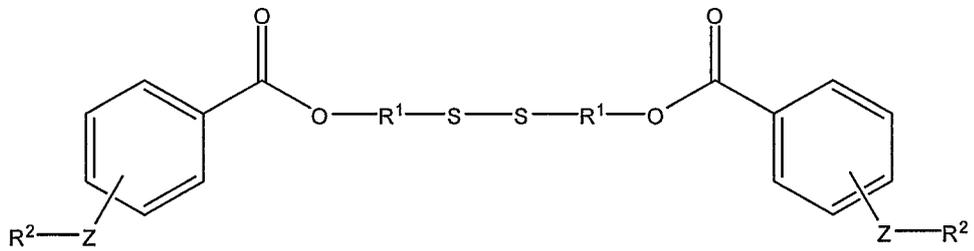




en la cual los  $R^1$ ,  $R^2$ , Z, Y y  $n_1$  responden a la misma definición que los de la reivindicación 1.

5

15. Cebador de ATRP que responde a la siguiente fórmula (I):



10 en la cual los  $R^1$ ,  $R^2$ , Z son tal como se definen en la reivindicación 1.

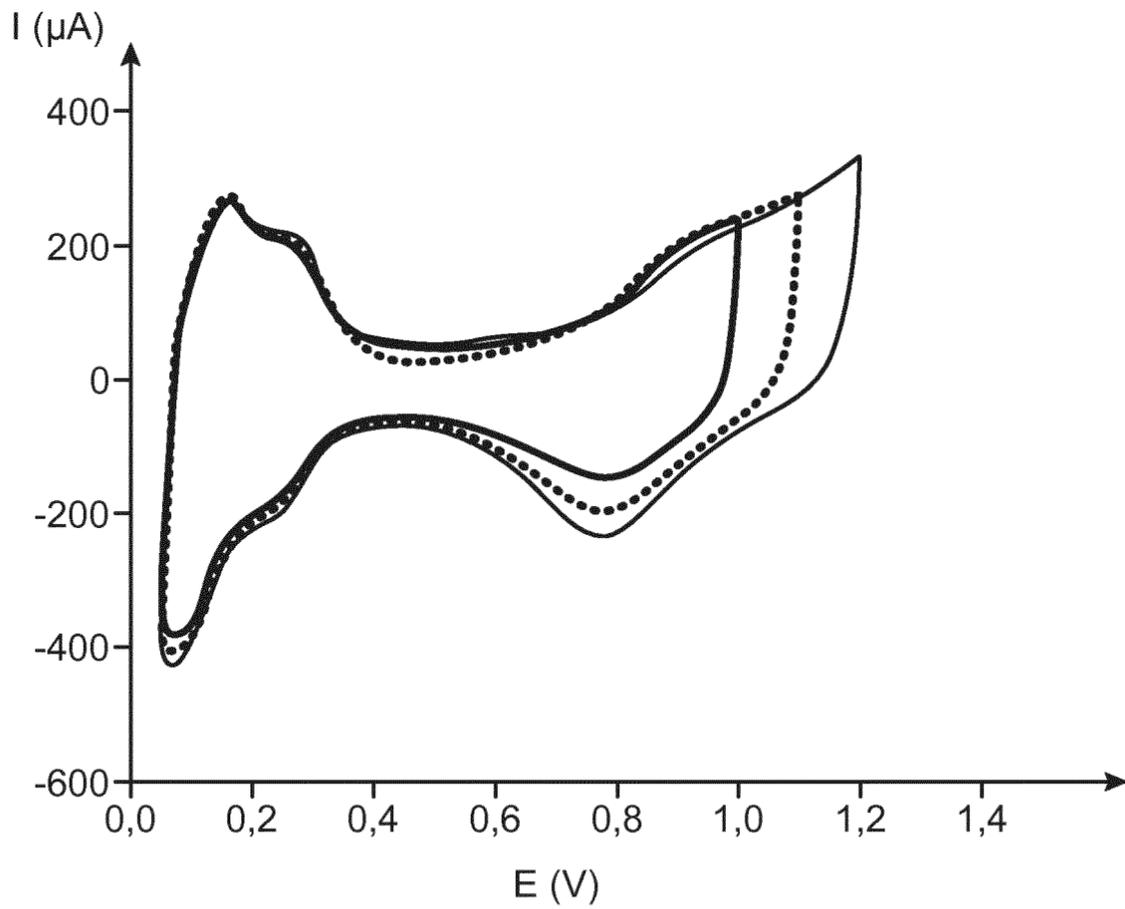


FIGURA ÚNICA