

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 816 067**

51 Int. Cl.:

H01M 4/90	(2006.01)
H01M 4/92	(2006.01)
B01J 23/42	(2006.01)
B01J 37/00	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)
B01J 37/16	(2006.01)
B01J 37/34	(2006.01)
C08F 12/30	(2006.01)
B01J 37/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2017 PCT/EP2017/057879**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.10.2017 WO17174524**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2017 E 17715680 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 3440727**

54 Título: **Procedimiento de preparación de partículas de platino conductoras de protones con una gran superficie activa injertadas en su superficie con polímeros conductores de protones específicos**

30 Prioridad:

04.04.2016 FR 1652936

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;
BIGARRÉ, JANICK;
COUTANCEAU, CHRISTOPHE;
BARANTON, STÈVE y
DRU, DELPHINE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 816 067 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 de platino conductoras de protones con una gran superficie activa injertadas en su superficie con polímeros conductores de protones específicos

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de partículas de platino con una elevada superficie activa, siendo estas partículas, además, conductoras de protones gracias a una funcionalización de dichas partículas con polímeros orgánicos conductores de protones específicos.

10

Estas partículas presentan la característica de exhibir actividad catalítica (en particular, para la oxidación de hidrógeno o la reducción de oxígeno) al tiempo que exhiben conductividad protónica.

15

En consecuencia, estas partículas encuentran 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 pilas que funcionan con H₂/aire o con H₂/O₂ (conocidas por la abreviatura PEMFC, del inglés "*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*", que significa "celdas de combustible de membrana de intercambio de protones").

20

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

Estado de la técnica

25

Una pila de combustible 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 (hidrógeno) combinada con una reacción de reducción en el cátodo de un oxidante (aire u oxígeno).

30

De manera convencional, este tipo de pilas de combustible comprende 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, por reacción electroquímica, durante la oxidación del combustible en el ánodo.

35

Las reacciones electroquímicas anteriormente mencionadas (oxidación y reducción) se producen al nivel de unas zonas específicas de los electrodos (también llamadas zonas activas, que corresponden estructuralmente a las capas catalíticas) que forman la conexión entre la capa de difusión (en la que se produce la alimentación de reactivos) de los electrodos y la membrana y que requieren, para producirse, el uso de catalizadores que, de manera convencional, para las pilas de tipo PEMFC, consisten en partículas de platino.

40

Teniendo en cuenta los costes que implica la presencia de un catalizador como el platino, conviene obtener una superficie catalítica máxima para una determinada masa de metal, pudiendo ser alcanzado este objetivo mediante partículas de platino de tamaños nanométricos (también llamadas nanopartículas de platino).

45

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

50

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

55

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

60

El mantenimiento de estos puntos triples a lo largo del tiempo supone el respeto de la integridad de las zonas de contacto entre los diferentes elementos que forman parte de la constitución de estos puntos triples, lo que implica el mantenimiento de la integridad física de estos diferentes elementos, en particular de las partículas de platino.

65

Sin embargo, algunos estudios han demostrado que, durante el funcionamiento de una pila, es posible presenciar 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 del tamaño de las partículas (procedentes, de

manera convencional, de fenómenos de aglomeración).

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

En cuanto a los fenómenos de aumento, pueden producirse con pilas cuyas nanopartículas de platino presentan una movilidad significativa en la superficie del soporte generalmente carbonoso, sobre el que se depositan, dependiendo esta movilidad de la energía superficial del mismo.

Para evitar estos fenómenos, se puede recurrir a altas tasas de carga de partículas de platino, con los inconvenientes que esto representa en términos de costes de producción, dado el muy elevado precio de mercado del platino.

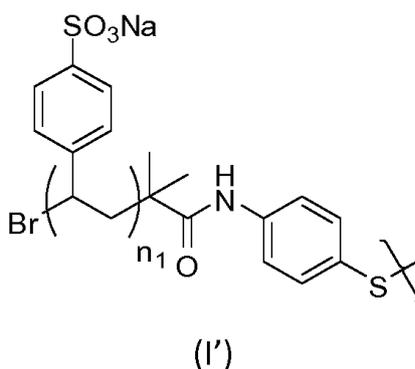
Con el fin de disminuir las tasas de carga al tiempo que se tiene acceso a una superficie activa eficaz, los estudios se han centrado en la optimización de los conjuntos electrodo (que, en este caso, comprende partículas de platino)-membrana.

De este modo, se ha propuesto yuxtaponer, mediante 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 partículas de platino con polvo de carbono (que desempeña la función de conductor eléctrico) e impregnar el conjunto con el electrolito, de modo que se garantice un mejor contacto con la membrana;
- en depositar partículas de platino mediante técnicas de deposición de capas finas (tales como la electrodeposición o la pulverización por vía física), lo que permite depositar el platino a bajas concentraciones conservando, al tiempo, una actividad catalítica muy elevada.

Sin embargo, los conjuntos resultantes de estas técnicas son frágiles a causa de los débiles enlaces que implica la yuxtaposición de los elementos que constituyen estos conjuntos, lo que no permite impedir los fenómenos de degradación debidos a la migración de las partículas de platino, que provocan, en consecuencia, una disminución de 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, de manera covalente, con polímeros conductores de protones mediante un resto orgánico de un compuesto orgánico iniciador de una polimerización de tipo ATRP, siendo los injertos específicos descritos en este documento injertos de la siguiente fórmula (I'):



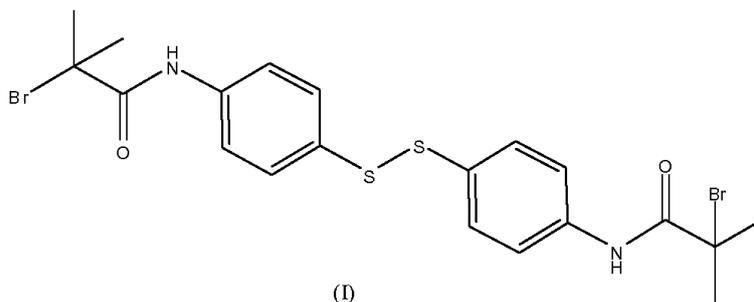
en la que n_1 corresponde al número de repetición de la unidad de repetición entre paréntesis y la llave indica el lugar por el cual dichos injertos se enlazan de manera covalente a las partículas.

Además, *Chemistry of Materials*, vol. 25, n.º 19, páginas 3797-3807 describe, de manera general, un procedimiento de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno (por ejemplo, partículas de platino), estando dichas partículas funcionalizadas por polímeros que comprenden al menos una unidad de repetición que porta al menos un grupo conductor de protones, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente las siguientes etapas:

- 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 ser injertado en la superficie de dichas partículas, mediante lo cual se obtienen partículas injertadas con un resto de dicho compuesto iniciador;
 b) una etapa de puesta en contacto de dichas partículas obtenidas en a) con al menos un monómero que porta al menos un grupo conductor de protones, mediante lo cual dicho monómero se polimeriza a partir de los restos anteriormente mencionados.

De manera más específica, el compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP se describe como capaz de ser un compuesto que comprende un grupo disulfuro -SS- que forma un puente entre dos partes de dicho compuesto, comprendiendo al menos una de estas dos partes un grupo fenilo que porta un grupo amida -NH-CO-R¹, siendo R¹ un grupo hidrocarbonado que porta al menos un átomo de halógeno (se entiende, en este caso, que el grupo amida está enlazado a un átomo de carbono del grupo fenilo a través del átomo de nitrógeno del grupo -NH-) y, más específicamente, un compuesto de la siguiente fórmula particular:



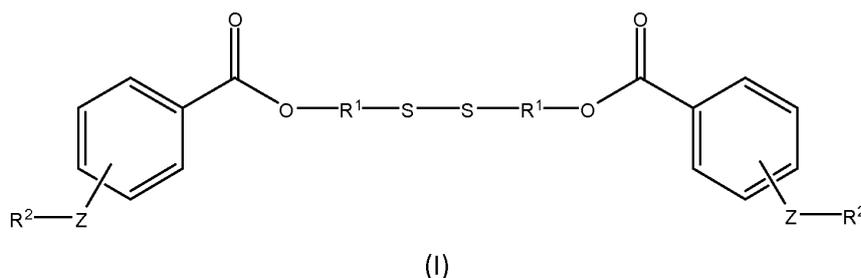
Journal of Power sources, vol. 214, páginas 33-39, describe un procedimiento de preparación de partículas de platino enlazadas a un material carbonoso mediante una operación de calentamiento por microondas de una mezcla que comprende una sal de platino, un material carbonoso y un compuesto poliol. A partir del procedimiento del documento WO 2013/068319, los autores de la presente invención se marcaron el objetivo de mejorar aún más el procedimiento anteriormente mencionado y de proponer un nuevo procedimiento que permitiera también obtener partículas que, una vez incorporadas a una pila de combustible, permitieran obtener una mejora de las propiedades electroquímicas de la pila de combustible y, más concretamente, que permitiera obtener una buena superficie activa, sin que esta se viera disminuida por el injerto de polímeros conductores protones.

Además, los autores de la presente invención han descubierto que utilizando un iniciador ATRP específico en el marco del procedimiento de la invención, así como un método específico de síntesis de las partículas antes del injerto, es posible obtener partículas que exhiban las propiedades anteriormente mencionadas.

Descripción de la invención

Por tanto, la invención trata de un procedimiento de preparación de partículas de platino enlazadas a un material carbonoso, siendo dichas partículas injertadas con injertos que consisten en al menos un polímero que comprende al menos una unidad de repetición de estireno que porta al menos un grupo conductor de protones, comprendiendo dicho procedimiento:

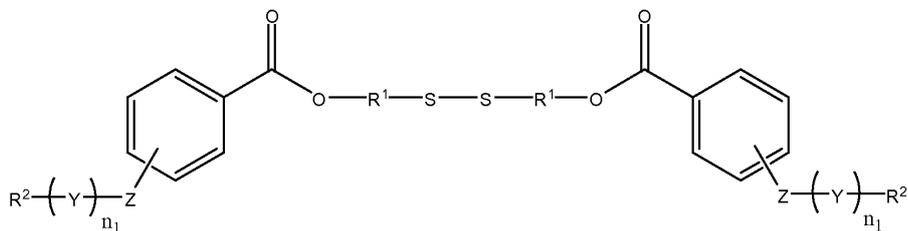
- a) una etapa de preparación de dichas partículas de platino enlazadas a un material carbonoso que comprende una operación de calentamiento por microondas de una mezcla que comprende una sal de platino, dicho material carbonoso y al menos un compuesto poliol, mediante lo cual se obtienen dichas partículas;
- b) una etapa de preparación de al menos un polímero de etileno mediante polimerización ATRP de un monómero de etileno con un iniciador ATRP que responde a la siguiente fórmula (I):



en la que:

- los grupos R¹ representan, independientemente entre sí, un grupo espaciador orgánico;
- los grupos Z representan, independientemente entre sí, un enlace sencillo o un grupo espaciador orgánico;

- los grupos R² representan, independientemente entre sí, un átomo de halógeno;
- respondiendo el polímero resultante a la siguiente fórmula (II):

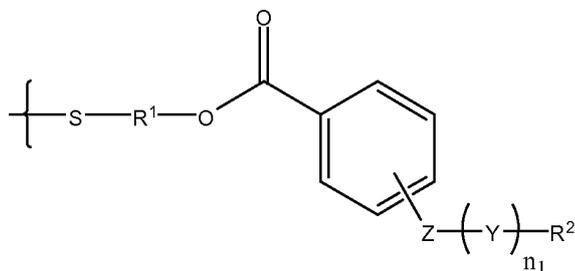


5

(II)

en la que Y corresponde a la unidad de repetición de estireno que porta al menos un grupo conductor de protones y n₁ al número de repetición de la unidad de repetición que figura entre paréntesis, siendo R¹, R² y Z tal como se definieron anteriormente;

- 10 c) una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas en a) con el polímero obtenido en b), mediante lo cual se obtienen partículas injertadas con injertos de la siguiente fórmula (III):



(III)

- 15 en la que la llave indica el lugar por el cual los injertos se enlazan de manera covalente a las partículas y R¹, R², Z, Y y n₁ son tal como se definieron anteriormente.

En particular, los grupos R¹ pueden ser idénticos entre sí, al igual que los grupos Z pueden ser idénticos entre sí y los grupos R² pueden ser idénticos entre sí.

20

Antes de entrar en más detalle en la presente descripción, cabe precisar las siguientes definiciones.

Por polímero se entiende, de manera convencional, en el contexto de la invención, un compuesto constituido por el encadenamiento de una o más unidades de repetición.

25

Por unidad de repetición se entiende, de manera convencional, 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.

- 30 Por polimerización de tipo ATRP se entiende una polimerización radicalaria por transferencia de átomos (correspondiendo ATRP a la abreviatura de la terminología inglesa "*Atom Transfer Radical Polymerization*"). El mecanismo de este tipo de polimerización se explicará con más detalle a continuación.

35 De este modo, gracias a la implementación del procedimiento de la invención, es posible obtener partículas de platino injertadas por colavencia a través de un resto del compuesto iniciador ATRP con polímeros conductores de protones, lo que permite, cuando estas partículas están destinadas a formar parte de la constitución de los electrodos (en particular, al nivel de las capas catalíticas de los mismos), asegurar una buena continuidad física con el electrolito adyacente, cuando este último esté basado igualmente en polímero(s) conductor(es) de protones.

- 40 Además, gracias a la selección específica del iniciador ATRP, ha sido posible obtener partículas que confieren propiedades mejoradas a las pilas en las que se incorporan.

45 Por último, gracias a la combinación del método de síntesis de la etapa a) y al uso del iniciador específico ARTP anteriormente mencionado, las partículas obtenidas por el procedimiento de la invención presentan una gran superficie activa y, como mínimo, una conservación de esta última después del injerto de las partículas obtenidas en la etapa a), o incluso una mejora de la superficie activa después del injerto.

- Dicho de otro modo, los autores de la presente invención han sido capaces de desarrollar un procedimiento de síntesis de partículas de platino injertadas con polímeros conductores de protones, cuya superficie activa se ve incrementada, a pesar del fenómeno de apantallamiento de la superficie normalmente inherente al injerto de estos polímeros. Además, gracias a la sinergia obtenida por la implementación de los medios del procedimiento de la invención, el injerto de estos polímeros permite hacer accesibles zonas catalíticas que no son accesibles para partículas no injertadas.
- Como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de la invención comprende, en primer lugar, una etapa a) de preparación de dichas partículas de platino enlazadas a un material carbonoso que comprende una operación de calentamiento por microondas de una mezcla que comprende una sal de platino, dicho material carbonoso y al menos un compuesto poliol, mediante lo cual se obtienen dichas partículas.
- La sal de platino puede ser una sal de halogenuro de platino, eventualmente hidratada, tal como $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- El material carbonoso (que puede asimilarse a un soporte carbonoso) puede ser grafito, negro de carbono, fibras de carbono, tubos de carbono (tales como los nanotubos de carbono) o grafeno y, más concretamente, negro de carbono.
- El compuesto poliol, tal como su nombre indica, es un compuesto que comprende al menos dos grupos -OH. En particular, puede tratarse de un compuesto hidrocarbonado que comprende al menos dos átomos de carbono cada uno de los cuales porta al menos un grupo -OH, pudiendo ser los compuestos correspondientes a esta definición etilenglicol o glicerol.
- Desde un punto de vista práctico, el compuesto poliol permite la reducción de la sal de platino a platino en grado de oxidación 0 (es decir, en otras palabras, a platino metálico).
- Sin quedar ligado a la teoría, si se toma el etilenglicol como ejemplo de compuesto poliol, este desempeña, en un primer momento, la función de disolvente. Una vez que la sal de platino está en solución, se crean compuestos intermedios, tales como compuestos de hidróxido y/o de óxido. Entonces, la deshidratación, concomitante al calentamiento, del etilenglicol en acetaldehído permite la reducción de los iones metálicos. Esta suave reducción permite un lento crecimiento de las partículas, cuyo crecimiento se detiene como resultado de la combinación entre la adsorción de los subproductos de la reacción sobre el platino metálico (tales como los glicolatos) y el agotamiento del medio en las especies que se van a reducir (en este caso, la sal de platino). Los glicolatos también pueden desempeñar la función de tensioactivo que se adsorberá, preferentemente, sobre determinadas partes de las partículas de platino, lo que contribuye a la creación de un número relativamente significativo de dominios extendidos en la superficie de las partículas.
- De manera ventajosa, esta etapa a) puede llevarse a cabo a un pH básico, es decir a un pH superior a 7, tal como un pH de 11, contribuyendo este pH de manera favorable a la descomposición de la sal y a la formación de especies como el glicolato, cuando el compuesto poliol es etilenglicol.
- De manera ventajosa, esta etapa a) se lleva a cabo en atmósfera inerte, por ejemplo, una atmósfera de nitrógeno.
- El calentamiento por microondas puede llevarse a cabo mediante un horno de microondas, por ejemplo, de tipo MARSXpress de la marca CEM®.
- Este calentamiento puede desarrollarse mediante un aumento de la temperatura que oscila entre la temperatura ambiente (por ejemplo, 20 °C) y una temperatura de referencia (por ejemplo, 100 °C) a presión atmosférica y a una potencia de al menos 1600 W, seguido del mantenimiento de la temperatura de referencia a esta misma potencia hasta la obtención de las partículas (por ejemplo, un periodo de 5 minutos).
- Al final de esta etapa a), el pH de la mezcla obtenida es llevado, de manera ventajosa, a un pH ácido mediante la adición de una solución ácida, tal como una solución de ácido clorhídrico.
- Al final de esta etapa a), después de la eventual etapa de adición de una solución ácida, las partículas obtenidas se aíslan, por ejemplo, mediante filtración (como la ultrafiltración), eventualmente se enjuagan y luego se secan, de modo que se eliminen las trazas de agua y de disolvente.
- Antes de la operación de calentamiento propiamente dicha, se puede proceder con la preparación de la mezcla que comprende una sal de platino, un material carbonoso y al menos un compuesto poliol, pudiendo consistir esta preparación en poner en contacto estos diferentes ingredientes y mezclarlos, por ejemplo, bajo ultrasonidos, para obtener, en particular, una buena dispersión del material carbonoso.
- Entonces, el procedimiento de la invención comprende una etapa b) de preparación de al menos un polímero de estireno mediante polimerización ATRP de un monómero de estireno con un iniciador ATRP de la fórmula (I)

anteriormente mencionada.

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

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

Dicho de otro modo, este mecanismo puede resumirse de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



con X^1-X^2 correspondiendo al iniciador anteriormente mencionado, X^1 correspondiendo a la primera especie y X^2 correspondiendo a la segunda especie, siendo la especie X^1-CCX^2 una especie durmiente, que puede crecer mediante sucesivas adiciones de monómeros sobre radicales libres, como en una polimerización radicalaria convencional, creándose los radicales libres por separación del grupo X^2 , que luego se fija después de la inserción del monómero al extremo de la cadena polimérica, que constituye en todo momento una especie durmiente que puede continuar creciendo mientras subsistan monómeros en el medio de polimerización.

Por razones de simplicidad, solo se ha mostrado anteriormente el doble enlace del monómero.

Además, el compuesto iniciador de fórmula (I) utilizado en el marco de esta etapa de preparación comprende al menos un grupo adecuado para ser injertado en la superficie de las partículas anteriormente mencionadas, es decir, un grupo adecuado para reaccionar con la superficie de dichas partículas con el fin de formar un enlace covalente, mediante lo cual subsiste un resto de este iniciador enlazado de forma covalente a la superficie de dichas partículas.

Para los compuestos iniciadores de fórmula (I), el grupo adecuado para iniciar una polimerización de tipo ATRP es el grupo $-ZR^2$ mencionado anteriormente, pudiendo escindirse este grupo de forma homolítica al nivel del enlace carbono-halógeno 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 representada 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 $-ZR^2$ se representa como haciendo intersección con un enlace carbono-carbono del grupo fenilo, lo que significa que puede estar enlazado a cualquiera de los átomos de carbono de este grupo fenilo.

El grupo adecuado para ser injertado en la superficie de las partículas corresponde, para este tipo de compuestos, al grupo disulfuro $-S-S-$.

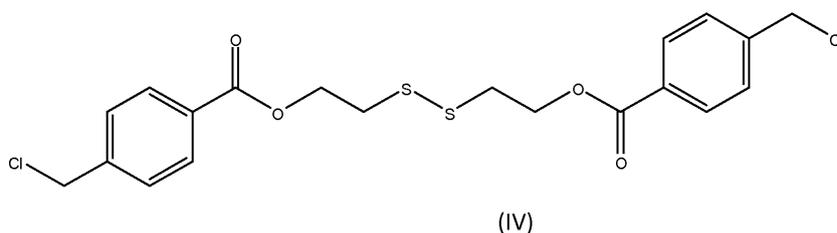
Para los compuestos de fórmula (I), los grupos R^1 y los grupos Z pueden representar, independientemente entre sí, un grupo alquileo, por ejemplo, un grupo etileno, un grupo metileno.

Más específicamente, R^1 puede ser un grupo etileno y Z puede ser un grupo metileno.

Cuando Z representa un enlace sencillo, significa, dicho de otro modo, que R^2 está directamente enlazado a uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo.

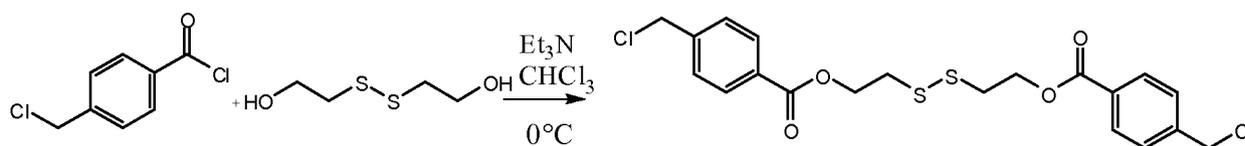
Para los compuestos de fórmula (I), los grupos $-ZR^2$ pueden estar situados en la posición *para* con respecto a los grupos $-COO-$.

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



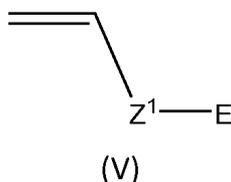
Los compuestos de fórmula (I) pueden ser sintetizados mediante una reacción de sustitución nucleófila entre un compuesto de halogenuro de acilo y un compuesto alcohólico, basándose esta reacción en la formación de un alcoholato a partir de la desprotonación del compuesto alcohólico en un medio básico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

A modo de ejemplo, cuando se trata de preparar un compuesto de la fórmula (IV) anteriormente mencionada, la reacción de acilación puede producirse entre el compuesto de 2-hidroxietildisulfuro y el compuesto de cloruro de 4-clorometilbenzoílo de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



pudiendo llevarse a cabo esta reacción con cloroformo como disolvente orgánico.

Los monómeros adecuados para su uso en el marco de la etapa de polimerización son monómeros de estireno y pueden ser, más específicamente, monómeros que responden a la siguiente fórmula (V):

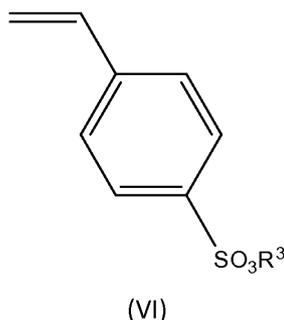


en la que:

- Z¹ corresponde a un grupo fenileno; y
- E corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico.

Un monómero específico que responde a la definición dada anteriormente es un monómero ácido estirenosulfónico, por ejemplo, en forma de sal, tal como una sal de sodio (en cuyo caso, podría denominarse monómero de estirenosulfonato de sodio).

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



en la que R³ es un átomo de hidrógeno o un catión (por ejemplo, un catión de metal alcalino).

Además de la presencia de uno o más monómeros tales como los que se han definido anteriormente, la etapa de polimerización se desarrolla, de manera convencional, en presencia de una sal metálica (por ejemplo, un halogenuro metálico, tal como un halogenuro de cobre, como el cloruro de cobre) y de un ligando orgánico.

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

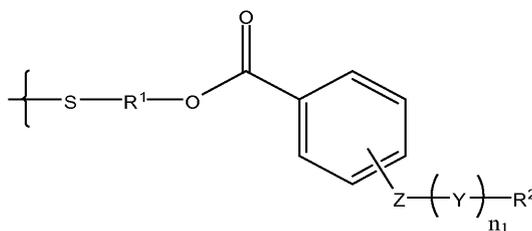
A modo de ejemplo, un ligando orgánico apropiado puede ser un compuesto perteneciente a la familia de los compuestos de piridinas, tales como la biperidina.

La etapa de polimerización puede llevarse a cabo, 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 provocar la polimerización.

5 Además, esta etapa de polimerización puede ir seguida de una etapa de hidrólisis destinada a protonar los grupos conductores de protones, cuando se presentan en forma de sal (es decir, dicho de otro modo, esta etapa consiste en reemplazar los cationes de la sal por átomos de hidrógeno).

10 Las masas molares medias de los polímeros obtenidos al final de la etapa de polimerización pueden oscilar entre 3.000 y 1.000.000 g/mol y, de manera más específica, entre 80.000 y 700.000 g/mol y, aún de manera más específica, entre 300.000 y 600.000 g/mol.

15 Tras la etapa b), el procedimiento de la invención comprende una etapa c) de puesta en contacto de las partículas obtenidas en a) con el polímero obtenido en b), mediante lo cual se obtienen partículas injertadas con injertos de la siguiente fórmula (III):

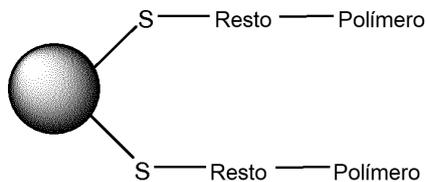


(III)

20 con el grupo $-Z-(Y)_{n1}-R^2$ haciendo intersección con un enlace carbono-carbono del grupo fenilo, lo que significa que puede enlazarse a uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo.

25 Esta etapa c) de puesta en contacto puede comprender una operación de dispersión de las partículas anteriormente mencionadas, por ejemplo, en un disolvente electrófilo (tal como un disolvente de amina, tal como la hexilamina) seguida de una operación de puesta en contacto de la dispersión obtenida con uno o más polímeros tales como los que se han definido anteriormente en condiciones suficientes para permitir el injerto por covalencia de los polímeros preparados en b).

30 Sin quedar ligado a la teoría, el polímero, en presencia de partículas, se escinde en dos restos orgánicos por escisión homolítica del enlace entre los dos átomos de azufre, consistiendo los dos restos en especies radicalarias que contienen electrones libres ubicados al nivel de 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 restos anteriormente mencionados y las partículas a través de los átomos de azufre, pudiendo el producto resultante ser esquematizado de la siguiente manera:



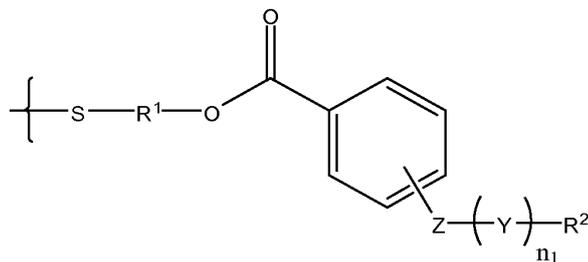
35 correspondiendo la esfera completa a una partícula, correspondiendo $-S-Resto-$ a un resto del compuesto iniciador ATRP que forma un puente entre la partícula y el polímero (respectivamente, una primera cadena de polímero y una segunda cadena polimérica).

40 En cuanto 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 estos grupos estar presentes, eventualmente, en forma de sales.

45 Al final del procedimiento de la invención, la tasa de injerto de polímero(s) (expresada como porcentaje en peso de polímero en las partículas) puede oscilar entre 0,01 y 30 % en peso y, de manera más específica, entre 0,5 y 15 % en peso y, aún más específicamente, entre 1 y 5 % en peso, estando este último intervalo asociado, de manera ideal, con polímeros que presentan una masa molar media que oscila entre 300.000 y 600.000 g/mol.

50 Las partículas susceptibles de ser obtenidas por el procedimiento de la invención son partículas de platino enlazadas a un material carbonoso (por ejemplo, de manera covalente), siendo dichas partículas injertadas con injertos de la

siguiente fórmula (III):



(III)

5 en la que R^1 , R^2 , Z, Y y n_1 responden a las mismas definiciones que las proporcionadas anteriormente, con el grupo $-Z(Y)_{n_1}-R^2$ haciendo intersección con un enlace carbono-carbono del grupo fenilo, lo que significa que puede enlazarse a uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo.

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

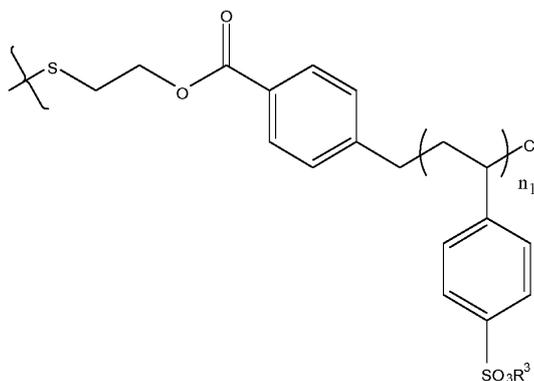
La relación de peso entre el material carbonoso y el platino puede estar comprendida entre 80/20 y 20/80, de manera ideal entre 45/55 y 65/35.

15 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 una unidad de repetición procedente de la polimerización de un monómero de estireno de la fórmula (V) o (VI) anteriormente mencionada, tal como un monómero de estirenosulfonato de sodio. El grupo $-Z(Y)_{n_1}-R^2$ también puede estar en la posición *para* con respecto al grupo $-CO-O-$.

20 A título informativo, la llave indica el lugar por el cual los injertos se enlazan, de manera covalente, a las partículas, que a su vez se enlazan a un material carbonoso.

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

25



(VII)

siendo R^3 y n_1 tal como se definieron anteriormente.

30 Tales partículas resultan especialmente interesantes, porque permiten que la fenomenología del punto triple sea transpuesta a la escala molecular, siendo la función del catalizador desempeñada por el material que constituye la partícula como tal, siendo la función del conductor de protones desempeñada por los polímeros anteriormente mencionados y siendo la función del conductor electrónico desempeñada por el material carbonoso. Los enlaces covalentes entre el conductor electrónico y el catalizador, por un lado, y entre el material conductor de protones y el catalizador, por otro lado, aseguran, en primer lugar, una mejor transferencia de cargas (respectivamente, electrones y protones) y, por lo tanto, un mejor rendimiento y, en segundo lugar, una perfecta estabilidad en condiciones de funcionamiento de las pilas, cuando estas partículas se utilizan en pilas. Estos dos resultados permiten reducir la tasa de carga del catalizador para un mayor rendimiento.

40 Las partículas de la invención son adecuadas para catalizar la reducción de oxígeno o la oxidación de hidrógeno y, presentan, además, una gran superficie activa.

Por tanto, las partículas de la invención pueden formar parte, de forma natural, de la constitución de los electrodos de las pilas de combustible, en particular, de las pilas de combustible de tipo PEMFC, más en particular, de las capas catalíticas de los electrodos de las pilas de combustible.

5 De este modo, la invención también trata de los electrodos que comprenden tales partículas y de las pilas de combustible que comprenden al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en el que al menos uno de sus electrodos es un electrodo de acuerdo con la invención.

10 Estas partículas no muestran signo de degradación alguno por debajo de 220 °C (siendo este límite determinado por ATG). Además, ha quedado demostrada la resistencia electroquímica de la corona orgánica (constituida por los polímeros injertados a las partículas) en un intervalo de potenciales de 0 a 1,2 V frente a ERH (ERH significa electrodo reversible de hidrógeno), lo que permite considerar el uso de estas partículas como catalizadores para pilas de combustible de tipo PEMFC.

15 Estas partículas son dispersables en una solución alcohólica. Por tanto, es posible mezclarlas en un ionómero conductor de protones en proporciones que oscilan entre 100/0 y 70/30. La solución puede entonces depositarse sobre cualquier tipo de soporte carbonoso poroso (tela o fieltro), pudiendo utilizarse el producto resultante como electrodo de pila de combustible.

20 Asimismo, las partículas de la invención, una vez incorporadas a las pilas de combustible, permiten obtener mejoras de las propiedades, tales como la tensión en circuito abierto, una mejor activación de las reacciones electroquímicas dentro del pila, una menor caída óhmica y una mejor entrega de potencia, en comparación con pilas de combustible similares, en las que, sin embargo, las partículas introducidas son partículas injertadas con injertos de la fórmula (I').

25 Además, estas partículas exhiben actividad electrocatalítica incluso cuando se utilizan sin un ionómero de tipo Nafion. Este resultado particularmente notable permite producir electrodos sin Nafion. En combinación con membranas alternativas al Nafion, estas partículas permiten producir conjuntos membrana/electrodo libres por completo de Nafion.

30 De este modo, las pilas de combustible, por ejemplo, de tipo PEMFC, comprenden, de manera convencional, al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en el que al menos uno de sus electrodos está basado en partículas de acuerdo con la invención.

35 La propia membrana puede estar basada en un material polimérico conductor de protones, pudiendo el polímero o los polímeros constituyentes de este material ser de la misma naturaleza que el polímero o los polímeros injertados en la superficie de dichas partículas.

40 A continuación, se describirá la invención con respecto a los siguientes ejemplos facilitados con fines ilustrativos y no limitativos.

Breve descripción de las figuras

45 La Figura 1 ilustra las curvas de polarización que representan la evolución de la tensión E (en V) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²) para la Pila 1 (curva a') y la Pila 2 (curva b') del ejemplo 5 y las curvas de potencia que representan la evolución de la densidad de potencia P (en kW/cm²) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²) (respectivamente curvas a) y b) para las Pilas 1 y 2).

50 La Figura 2 ilustra las curvas de polarización que representan la evolución de la tensión E (en V) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²) (respectivamente curvas a'), b'), c') y d') para pilas que comprenden partículas de los ensayos 2, 3, 4 y 7) y las curvas de potencia que representan la evolución de la densidad de potencia P (en kW/cm²) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²) (respectivamente curvas a), b), c) y d) para pilas que comprenden partículas de los ensayos 2, 3, 4 y 7).

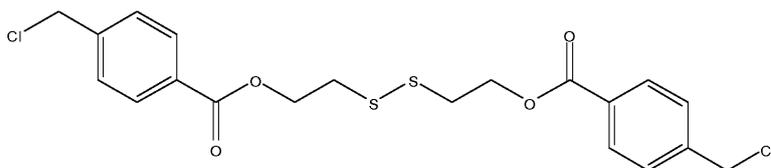
55 La Figura 3 ilustra las curvas de polarización que representan la evolución de la tensión E (en V) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²) (respectivamente curvas a'), b'), c') y d') para pilas que comprenden partículas de los ensayos 6, 7, 8 y 9) y las curvas de potencia que representan la evolución de la densidad de potencia P (en kW/cm²) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²) (respectivamente curvas a), b), c) y d) para pilas que comprenden partículas de los ensayos 6, 7, 8 y 9).

Descripción detallada de realizaciones particulares

60 EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un iniciador ATRP de acuerdo con a la invención: bis[4-(clorometil)benzoato] de disulfanodiildietano-2,1-diilo de la siguiente fórmula (IV):

65



(IV)

5 Con este fin, se introducen en un matraz de dos bocas de 100 ml, bajo atmósfera inerte, 2-hidroxiethylsulfuro (1,53 g; 9,9 mmol; 1 eq.), cloroformo (30 ml) y trietilamina (4,22 g; 41,7 mmol; 4,2 eq.). El matraz de dos bocas se sella bajo argón y luego se sumerge en un baño de hielo a 0 °C.

10 A continuación, se introduce gota a gota cloruro de 4-clorometilbenzoílo (2,06 g; 10,9 mmol; 1,1 eq.). Luego se deja que la mezcla alcance 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 luego un lavado neutro). Las fases orgánicas se juntan y se secan. A continuación, se elimina el disolvente orgánico en un evaporador rotativo. A continuación, el producto sólido obtenido se seca 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 análisis de espectroscopia de RMN1H y análisis elemental, cuyos resultados figuran a continuación.

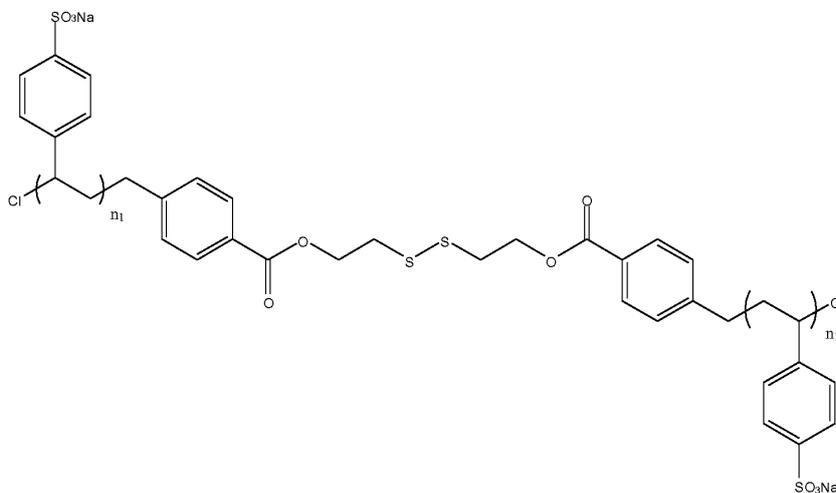
15 **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃, δ=7,26 ppm): 8,5 (s, 1H, NH); 7,5-7,4 (m, 4H, H aromático); 2,0 (s, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ=77,0 ppm): 170 (s, C=O); 137,2 (s, C_q-S); 132,8 (s, C_q-NH); 130,1 (d, HN-C_q-CH-CH-S); 120,5 (d, HN-, C_q-CH-CH-S); 63,0 (s, Br-C (CH₃)₂); 32,5 (q, CH₃)

Análisis elemental (en %): (C₂₀H₂₀Cl₂O₄S₂), C: 52,1; H: 4,4; Cl:15,5; O: 14; S: 14.

20 EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero que puede esquematizarse mediante la siguiente fórmula:



25 con n₁ correspondiendo al número de repetición de la unidad que figura entre paréntesis.

Se realizaron diferentes ensayos con diferentes cantidades de monómeros (X).

30 Con este fin, un matraz de dos bocas de 100 ml se somete, en un primer momento, a un tratamiento térmico en vacío que comprende 3 ciclos con una fase de calentamiento y una fase de enfriamiento a temperatura ambiente.

35 Luego, se introduce agua MilliQ (48 ml) en el matraz de dos bocas y se desgasifica en vacío haciendo burbujear el argón (15 minutos). A continuación, se introduce estirenosulfonato de sodio (X g; Y mol; Z eq.) bajo flujo de argón y el argón se vuelve a hacer burbujear en vacío.

40 En paralelo, el metanol (16 ml) se desgasifica en vacío haciendo burbujear el argón (15 minutos) en un matraz piriforme de 25 ml. El iniciador preparado en el ejemplo 1 (50 mg; 0,09 mmol; 1 eq.) se introduce entonces bajo flujo de argón.

Cuando el monómero está perfectamente disuelto en 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 hace burbujear el argón en el sistema mientras se aspira en vacío.

- 5 Se introduce la solución de iniciador en metanol con una jeringa (20 ml), asegurándose de acondicionar esta última bajo argón. Por último, se realizan tres ciclos de vacío-argón.

10 Finalmente se coloca el matraz de dos bocas en un baño de aceite previamente calentado a 45 °C. Tras aproximadamente 21 horas de polimerización, la reacción se detiene ventilando el sistema. La solución cambia de un color marrón a un color verde azulado.

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

- 15 El filtrado se concentra entonces en vacío con el fin de aumentar la concentración de polímeros y, por tanto, facilitar la precipitación.

Finalmente, el polímero se precipita en metanol frío.

- 20 El polímero obtenido es un sólido blanquecino pegajoso que luego se coloca en la estufa a 65 °C durante 1 noche.

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

- 25 **RMN ¹H** (D₂O) δ: 7,5 (s ancho, protón aromático), 6,6 (s ancho, protón aromático), 1,4 (s ancho, protón metílico).

Las cantidades de monómeros utilizados se resumen en la siguiente tabla:

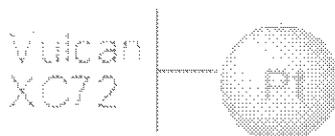
Grado de polimerización previsto (DP)	Peso de monómero (g) X	Número de moles Y (en moles)	Número de equivalentes Z
500	9,4	0,045	500
1.000	18,8	0,09	1.000
1.500	28,2	0,135	1.500
2.000	37,6	0,18	2.000
2.500	47	0,225	2.500

- 30 Las características de los polímeros obtenidos para cada uno de los ensayos se muestran en la siguiente tabla.

Grado de polimerización previsto (DP)	Masa molar del polímero obtenido (en g)	Grado de polimerización experimental
500	76.000	370
1.000	140.000	680
1.500	222.000	1.080
2.000	300.000	1.460
2.500	359.000	1.740

EJEMPLO 3

- 35 Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino enlazadas a un material carbonoso de tipo negro de carbono (denominado, en la siguiente fórmula, "Vulcan XC72"), representado por la siguiente fórmula:



- 40 según dos métodos:

- un método no de acuerdo con la invención que implica una microemulsión denominada "agua en aceite" (conocido como método 3a); y
- un método de acuerdo con la invención que implica un medio poliol y calentamiento por irradiación de microondas (conocido como método 3b).

a) Síntesis de partículas mediante una microemulsión denominada "agua en aceite"

Se vierten heptano (37,4 g) y Brij® 30 (8,6 g) en un reactor. A continuación, el reactor se agita manualmente e inmediatamente de forma enérgica, con el fin de evitar la precipitación del Brij® 30, hasta que la mezcla sea bastante translúcida.

En paralelo, se disuelve una sal de platino hexahidratada $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (257,6 mg; 0,5 mmol, 1 eq.) en 2 ml de agua milliQ en un pastillero. Se agita bien la solución, hasta que la misma sea homogénea.

Se añaden 1,6 ml de la solución de sal metálica al reactor anteriormente mencionado y luego se agita manualmente hasta que la mezcla sea clara. Esta mezcla presenta un color amarillo anaranjado.

La mezcla resultante se deja reposar durante un periodo de 15 minutos con el fin de que se estabilice.

Se añade borohidruro de sodio (152 mg; 4 mmol; 15 eq.) a la mezcla de una sola vez rápidamente y la mezcla se agita inmediatamente de forma enérgica (el borohidruro de sodio debe reducir el metal antes que el agua). La mezcla cambia a un color negro intenso.

Se deja reposar la mezcla resultante durante un periodo de 1 a 2 horas, de manera que el platino se reduzca completamente y el $NaBH_4$ se desactive por completo.

Pasadas las dos horas, la mezcla se coloca bajo ultrasonidos durante 5 minutos, removiendo de vez en cuando, de manera que ya no quede ningún depósito en el fondo del reactor.

Se añade a la mezcla negro de carbono Vulcan®XC 72 (previamente molido finamente), mientras que esta todavía está sometida a ultrasonidos, que se mantienen durante 5 minutos, una vez realizada la adición, al tiempo que se mantiene la agitación esporádica. Pasados 5 minutos, el reactor se agita enérgicamente de forma manual y luego, tras comprobar que el negro de carbono no se asienta en el fondo del reactor, este último se somete de nuevo a ultrasonidos durante 5 minutos antes de volver a ser agitado manualmente. Esta manipulación se repite, hasta que el carbono ya no se asienta en el fondo del reactor.

Luego, una vez que el negro de carbono está bien suspendido, el reactor se deja en el baño de ultrasonidos. Se añade acetona gradualmente (1 volumen de acetona por un volumen de microemulsión), agitando de forma manual en cada fase de adición. La mezcla resultante se deja en el baño de ultrasonidos durante un periodo de 5 a 10 minutos después de que la adición se haya completado.

Las partículas se aíslan entonces por ultrafiltración sobre una membrana hidrófila de fluoruro de polivinilideno (PVDF) de Durapore (0,22 μm ; GVWP 04700) en vacío. Las partículas de platino soportadas sobre el material carbonoso (negro de carbono) se lavan por filtración en ciclos de 4*30 ml de acetona, 4*30 ml de etanol y 4*30 ml de agua MilliQ (con agitación entre cada lavado). Las partículas obtenidas se colocan luego en un horno a una temperatura de 135 °C durante 2 horas para eliminar las últimas trazas de Brij® 30.

El rendimiento es cuantitativo.

Las partículas obtenidas se analizan mediante análisis elemental que muestra la presencia de carbono (de hasta 60 %) y de platino (de hasta 40 %), lo que demuestra que las partículas de platino son soportadas sobre el material carbonoso.

b) Síntesis de partículas en medio poliol por microondas

En un primer momento, se disuelve una sal de platino hexahidratada de fórmula $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (257 mg) en 100 ml de etilenglicol. El pH es entonces de aproximadamente 0,8. Se ajusta a 11 mediante la adición de una solución de sosa.

Se añade a la solución obtenida previamente negro de carbono Vulcan®XC 72 (previamente molido finamente) (0,145 mg) y la mezcla resultante se coloca en ultrasonidos hasta que el negro de carbono se dispersa por completo.

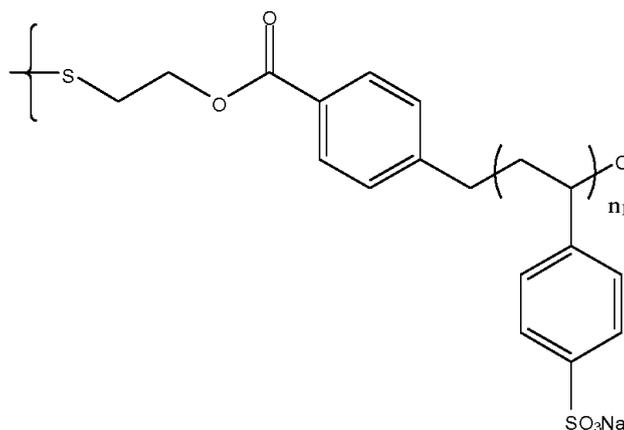
La mezcla se calienta mediante irradiación de microondas en un horno de microondas MARSXPress de la marca CEM® bajo una atmósfera de nitrógeno inerte (aumento de temperatura de 20 °C a 100 °C, a presión atmosférica y a una potencia de 1600 W; mantenimiento durante 5 minutos a 100 °C a 1600 W; pulso: 80 %).

El pH obtenido al final de la síntesis es igual a 11 a una temperatura de 18 °C. El pH se ajusta a 2 mediante la adición de una solución de ácido clorhídrico, luego se añaden 50 ml de agua milliQ para homogeneizar la mezcla. La mezcla resultante se coloca entonces en ultrasonidos durante 5 minutos.

A continuación, las partículas se aíslan por ultrafiltración y luego se enjuagan a fondo con agua milliQ y, finalmente, se secan a 60 °C en la estufa antes de ser colocadas a 200 °C durante 2 horas en la estufa.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino preparadas de acuerdo con los modos de preparación del ejemplo 3 injertadas con el polímero preparado en el ejemplo 2, siendo estas partículas así injertadas con injertos de la siguiente fórmula:



n_1 indicando el número de repetición de la unidad entre paréntesis.

Tanto para las partículas preparadas mediante el método 3a) como para las partículas preparadas mediante el método 3b), el protocolo de preparación es el siguiente.

Las partículas preparadas en el ejemplo 3 y la hexilamina se introducen en un matraz de 25 ml. El matraz se coloca en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos, 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 luego se introduce en el matraz. El conjunto se coloca bajo agitación magnética durante 12 horas.

Las partículas de platino funcionalizadas se aíslan por ultrafiltración, luego se someten a diferentes etapas que comienzan con la precipitación en acetona y luego 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 las trazas de polímeros que puedan no haberse injertado sobre las partículas.

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

La siguiente tabla agrupa los resultados de diferentes ensayos realizadas según las modalidades del protocolo descrito anteriormente.

Ensayo	Masa molar del polímero (g)	Cantidad de polímero empleada (en mg)	Cantidad de partículas empleada*(en mg)	Relación de peso de polímero teórica (en %)	Relación de peso de polímero experimental* (en %)	Número de moles de polímero/g de partículas
1 (Método 3b)	76.000	1,7	100	1,69	1,69	$5,6 \cdot 10^{-7}$

(continuación)

Ensayo	Masa molar del polímero (g)	Cantidad de polímero empleada (en mg)	Cantidad de partículas empleada*(en mg)	Relación de peso de polímero teórica (en %)	Relación de peso de polímero experimental* (en %)	Número de moles de polímero/g de partículas
2 (Método 3b)	140.000	3,1	100	3,05	3,05	$5,6 \cdot 10^{-7}$
3 (Método 3b)	222.000	5,0	100	4,76	4,76	$5,6 \cdot 10^{-7}$
4 (Método 3b)	300.000	6,8	100	6,33	6,33	$5,6 \cdot 10^{-7}$
5 (Método 3b)	359.000	2,8	100	2,75	2,75	$2,0 \cdot 10^{-7}$
6 (Método 3b)	359.000	4,0	100	3,89	3,88	$2,8 \cdot 10^{-7}$
7 (Método 3b)	359.000	8,1	100	7,48	7,48	$5,6 \cdot 10^{-7}$
8 (Método 3b)	359.000	16,2	100	13,92	13,92	$1,1 \cdot 10^{-6}$
9 (Método 3b)	359.000	24,3	100	19,52	19,52	$1,7 \cdot 10^{-6}$
10 (Método 3b)	359.000	32,3	100	24,44	24,43	$2,3 \cdot 10^{-6}$
11 (Método 3a)	0	0	100	0	0	0
12 (Método 3b)	0	0	100	0	0	0
13 (Método 3a)	140.000	3,1	100	3,05	3,05	$5,6 \cdot 10^{-7}$
* medida por análisis elemental						

EJEMPLO 5

5 En este ejemplo, las partículas obtenidas en el ejemplo 4 se someten a análisis electroquímicos y a pruebas en pila.

a) Caracterización electroquímica de partículas

10 Las propiedades electroquímicas (superficie accesible, actividad y selectividad) de los catalizadores son factores importantes en la selección del material que se va a utilizar en el interior de las capas activas catódicas de las pilas de combustible de tipo PEMFC.

La presencia de una corona orgánica podría modificar de manera significativa sus propiedades catalíticas, que están, en teoría, fuertemente ligadas al estado superficial del catalizador.

- 5 Los resultados de los análisis electroquímicos (superficie activa y actividad catalítica) de las partículas obtenidas de acuerdo con los dos métodos de síntesis de nanopartículas se resumen en la siguiente tabla.

Partículas	Superficie activa (en m ² /g)	Actividad (j_k) (0,9 V) (en mA/cm ²)
Ensayo 11	30	2,29
Ensayo 12	80	4,59
Ensayo 13	22	2,90
Ensayo 2	67	4,03

- 10 De esta tabla se desprende que existe una gran diferencia en la superficie activa entre las partículas obtenidas por el método 3a) (es decir, el método que implica una microemulsión "agua en aceite") y las partículas obtenidas por el método 3b) (es decir, el método que implica un poliol y calentamiento por microondas).

- 15 En efecto, parece que las partículas obtenidas por el método 3b) presentan una superficie activa aproximadamente 2,5 veces mayor que las partículas obtenidas por el método 3a). A título informativo, la superficie activa se determina mediante voltamperometría cíclica con variación lineal de potencial en un medio de soporte (HClO₄ 0,1 M, desaireado por un gas inerte).

- 20 Además, se puede constatar que las partículas obtenidas por el método 3b) presentan una mejor actividad (j_k) con respecto a la reacción de reducción de oxígeno. A título informativo, la actividad catalítica del catalizador se determina mediante el método de Koutecky-Levich aplicado a las mediciones de las curvas de polarización realizadas con un electrodo de disco giratorio. El disco giratorio permite registrar la reducción de oxígeno en el electrolito líquido a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

- 25 Las caracterizaciones se llevan a cabo bajo las siguientes condiciones:

- velocidades de rotación del electrodo: 2.500, 2.000, 1.500, 1.000 y 500 rpm⁻¹;
- velocidad de variación lineal del potencial fijada en 1 mV/s;
- medio HClO₄ 0,1 M saturado con oxígeno.

30 b) Prueba en pilas

Con este fin, se han producido pilas (respectivamente Pila 1 y Pila 2), cada una de las cuales comprende un conjunto electrodo-membrana-electrodo, cada uno de los cuales comprende:

- 35 - un ánodo del tipo de electrodo de difusión de gas que comprende 0,2 mg/cm² de partículas de platino comerciales enlazadas a un material carbonoso (estas partículas no están injertadas);
- un cátodo del tipo de electrodo de difusión de gas que comprende 0,4 mg/cm² de partículas de platino obtenidas mediante uno de los ensayos del ejemplo 4;
- 40 - una membrana de Nafion® NRE 211 dispuesta entre el ánodo y el cátodo.

Para la Pila 1, el cátodo comprende las partículas de platino obtenidas del ensayo 2 del ejemplo 4.

Para la Pila 2, el cátodo comprende las partículas de platino obtenidas del ensayo 13 del ejemplo 4.

- 45 Los conjuntos electrodo-membrana-electrodo se realizan de acuerdo con el siguiente protocolo de funcionamiento.

Tanto el ánodo como el cátodo se preparan simplemente vertiendo una tinta catalítica que comprende las partículas de platino en cuestión en una mezcla de etanol/agua (3 :1) sobre un tejido de difusión de gas (GDL) de Sigracet® 24BC.

- 50 Antes de ser colocada en el conjunto, la membrana de Nafion® se trata previamente por prensado en caliente presionando un refuerzo a ambos lados de la misma a una temperatura de 110 °C y a una presión de 3MPa durante 90 segundos.

- 55 Finalmente, los electrodos de difusión de gas (ánodo y cátodo) se presionan a ambos lados de la membrana de Nafion® así tratada previamente a una temperatura de 115 °C y a una presión de 3,5 MPa durante 150 segundos.

Las pruebas se realizan en una celda única de 5 cm² bajo H₂/O₂ (estequiometría λ_{O2} = 1,5 y λ_{H2} = 1,5) a una presión de 2 bares, a 60 °C y al 21 % de humedad.

5 Las curvas de evolución de la tensión E (en V) en función de la densidad de corriente (en A/cm²) se muestran en la Figura 1 (curva a' para la Pila 1 y curva b' para la Pila 2), así como las curvas de potencia (curva a para la Pila 1 y curva b para la Pila 2).

10 Las pruebas en pila demuestran que el catalizador preparado por el método de síntesis de polioliol por microondas presenta una mejor actividad. Esta diferencia de actividad se puede observar en la zona de activación correspondiente a densidades de corriente bajas, es decir una densidad de corriente comprendida entre 0 y 0,1 A/cm². En efecto, en esta zona, la curva a' presenta una pendiente mucho menor que la de la curva b', lo que se traduce en una mejor actividad catalítica y, por tanto, un mejor inicio de las reacciones al nivel de la pila de combustible que provoca una menor caída de tensión.

15 Cabe señalar también que el catalizador preparado por el método de síntesis de polioliol por microondas se ve menos afectado por los problemas de difusión de los reactivos, lo que da como resultado una curva a') que no presenta una forma de curva correspondiente a una inundación a altas densidades de corriente, a diferencia de la curva b'). Este fenómeno de inundación puede explicarse por la producción de una gran cantidad de agua que bloquea la difusión de los reactivos.

20 EJEMPLO 6

En este ejemplo, las partículas obtenidas de los ensayos 1, 2, 3, 4 y 7 del ejemplo 4 se sometieron a pruebas para determinar su superficie activa y su actividad electroquímica con respecto a la reacción de reducción de oxígeno.

25 Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Partículas	Grado de polimerización en número DP _n	Número de moles de polímero/g de partículas	Superficie activa (en m ² /g)	Actividad (j _k) (0,9 V) (en mA/cm ²)
Ensayo 1	500	5,6*10 ⁻⁷	55	1,43
Ensayo 2	1.000	5,6*10 ⁻⁷	63	4,03
Ensayo 3	1.500	5,6*10 ⁻⁷	69	3,53
Ensayo 4	2.000	5,6*10 ⁻⁷	73	3,74
Ensayo 7	2.500	5,6*10 ⁻⁷	86	4,16

30 Estos resultados muestran propiedades particularmente interesantes en términos de superficie activa y actividad para las partículas obtenidas por el método de síntesis de polioliol por microondas y, en particular, las injertadas con polímeros de alto peso molecular.

EJEMPLO 7

35 En este ejemplo, las partículas obtenidas de los ensayos 2, 3, 4 y 7 del ejemplo 4 se sometieron a pruebas una pila bajo las mismas condiciones de montaje y de prueba que las explicadas en el ejemplo 5 anterior.

40 Los resultados se muestran la Figura 2 adjunta, que ilustra, por un lado, las curvas de polarización que representan la evolución de la tensión E (en V) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²) (respectivamente curvas a'), b'), c') y d') para pilas que comprenden partículas de los ensayos 2, 3, 4 y 7) y las curvas de potencia que representan la evolución de densidad de potencia P (en kW/cm²) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²) (respectivamente curvas a), b), c) y d) para pilas que comprenden partículas de los ensayos 2, 3, 4 y 7).

45 Se observan resultados particularmente interesantes con las partículas obtenidas por el método de síntesis de polioliol por microondas y, en particular, las injertadas con polímeros de alto peso molecular y con tasas de injerto de 5,6*10⁻⁷.

EJEMPLO 8

50 En este ejemplo, las partículas obtenidas de los ensayos 12, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 del ejemplo 4 se sometieron a pruebas para determinar su superficie activa y su actividad electroquímica con respecto a la reacción de reducción de oxígeno.

55 Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Partículas	Grado de polimerización en número DP _n	Número de moles de polímero/g de partículas	Superficie activa (en m ² /g)	Actividad (j _k) (0,9 V) (en mA/cm ²)
Ensayo 12	-	-	80	4,59
Ensayo 5	2.500	2,0*10 ⁻⁷	89	3,86
Ensayo 6	2.500	2,8*10 ⁻⁷	98	8,63
Ensayo 7	2.500	5,6*10 ⁻⁷	86	4,16
Ensayo 8	2.500	1,1*10 ⁻⁶	83	2,93
Ensayo 9	2.500	1,7*10 ⁻⁶	73	1,34
Ensayo 10	2.500	2,3*10 ⁻⁶	68	1,31

Estos resultados muestran propiedades particularmente interesantes en términos de superficie activa y actividad para las partículas obtenidas por el método de síntesis de poliol por microondas y, en particular, aquellas con tasas de injerto intermedias.

5 De manera sorprendente, las máximas superficies activas obtenidas se obtienen con partículas injertadas (cf. ensayo 6, es decir, el ensayo donde las partículas se injertan con un polímero que comprende un peso molecular de 359.000 g/mol y una tasa másica de injerto de 3,88 %) en comparación con las partículas no injertadas (cf. ensayo 12), con una ganancia de superficie activa del 19 %. En cuanto a la actividad electroquímica con respecto a la
10 reducción de oxígeno (j_k), esta es de 8,63 mA/cm² para las partículas injertadas del ensayo 6 frente a 4,59 mA/cm² para las partículas no injertadas del ensayo 12, lo que representa un aumento del 88 %.

Esto ayuda a demostrar que el injerto de polímero no solo no reduce la accesibilidad de la superficie de platino, sino que, por el contrario, la incrementa.

15 EJEMPLO 9

En este ejemplo, las partículas obtenidas de los ensayos 6, 7, 8 y 9 del ejemplo 4 se sometieron a pruebas en pila bajo las mismas condiciones de ensamblaje y de prueba que las explicadas en el ejemplo 5 anterior

20 Los resultados se presentan en la Figura 3 adjunta, que ilustra, por un lado, las curvas de polarización que representan la evolución de la tensión E (en V) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²) (respectivamente curvas a'), b'), c') y d') para pilas que comprenden partículas de los ensayos 6, 7, 8 y 9) y las curvas de potencia que representan la evolución de densidad de potencia P (en kW/cm²) en función de la densidad de corriente D (en
25 A/cm²) (respectivamente curvas a), b), c) y d) para pilas que comprenden partículas de los ensayos 6, 7, 8 y 9).

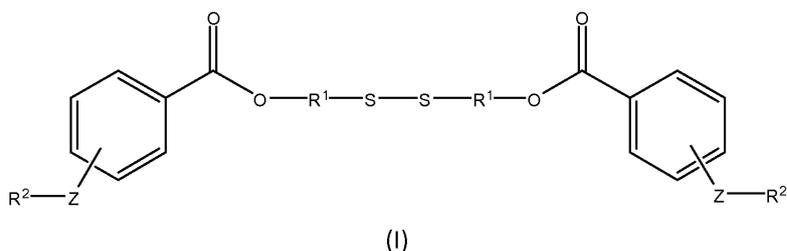
Se observan resultados particularmente interesantes con las partículas obtenidas por el método de síntesis de poliol por microondas y, en particular, las injertadas con polímeros de alto peso molecular y con tasas de injerto relativamente bajas.

30 La potencia máxima obtenida con las partículas de mejor rendimiento es casi un 400 % mayor que la de las partículas obtenidas por la síntesis agua en aceite. En efecto, haciendo referencia a la curva a) (obtenida con las partículas del ensayo 6), la densidad de potencia máxima obtenida es de aproximadamente 1 kW/cm², mientras que la densidad de potencia máxima obtenida es de aproximadamente 0,25 kW/cm² (obtenida con las partículas del
35 ensayo 13, como demuestra la curva b de la Figura 1).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de partículas de platino enlazadas a un material carbonoso, siendo dichas partículas injertadas con injertos que consisten en al menos un polímero que comprende al menos una unidad de repetición de estireno que porta al menos un grupo conductor de protones, comprendiendo dicho procedimiento:

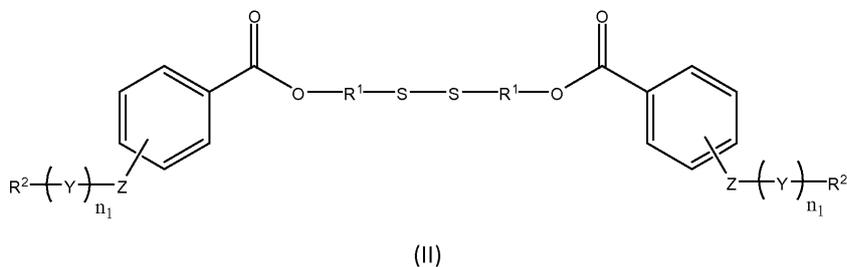
- a) una etapa de preparación de dichas partículas de platino enlazadas a un material carbonoso que comprende una operación de calentamiento por microondas de una mezcla que comprende una sal de platino, dicho material carbonoso y al menos un compuesto polioliol, mediante lo cual se obtienen dichas partículas;
- b) una etapa de preparación de al menos un polímero de etileno mediante polimerización ATRP de un monómero de etileno con un iniciador ATRP que responde a la siguiente fórmula (I):



en la que:

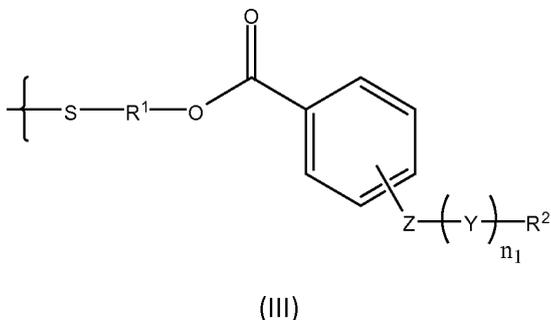
- los grupos R^1 representan, independientemente entre sí, un grupo espaciador orgánico;
- los grupos Z representan, independientemente entre sí, un enlace sencillo o un grupo espaciador orgánico;
- los grupos R^2 representan, independientemente entre sí, un átomo de halógeno,

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



en la que Y corresponde a la unidad de repetición de estireno que porta al menos un grupo conductor de protones y n_1 al número de repetición de la unidad de repetición que figura entre paréntesis, siendo R^1 , R^2 y Z tal como se definieron anteriormente;

c) una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas en a) con el polímero obtenido en b), mediante lo cual se obtienen partículas injertadas con injertos de la siguiente fórmula (III):



en la que la llave indica el lugar por el cual los injertos se enlazan de manera covalente a las partículas y R^1 , R^2 , Z , Y y n_1 son tal como se definieron anteriormente.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de platino es una sal de halogenuro de platino.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material carbonoso es grafito, negro de

carbono, fibras de carbono, tubos de carbono o grafeno.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material carbonoso es negro de carbono.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto poliol es un compuesto hidrocarbonado que comprende al menos dos átomos de carbono, cada uno de los cuales porta al menos un grupo -OH.

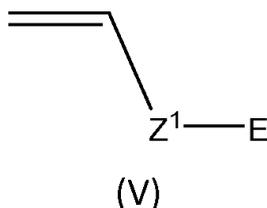
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa a) se lleva a cabo a un pH básico.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R¹ y Z representan, independientemente entre sí, un grupo alquileo.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los grupos -Z-R² están situados en la posición *para* con respecto a los grupos -COO-.

9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo conductor de protones es un grupo ácido sulfónico -SO₃H, un grupo ácido carboxílico -CO₂H o un grupo ácido fosfónico -PO₃H₂, pudiendo estos grupos estar presentes eventualmente eventualmente en forma de sales.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de estireno es un monómero de la siguiente fórmula (V):

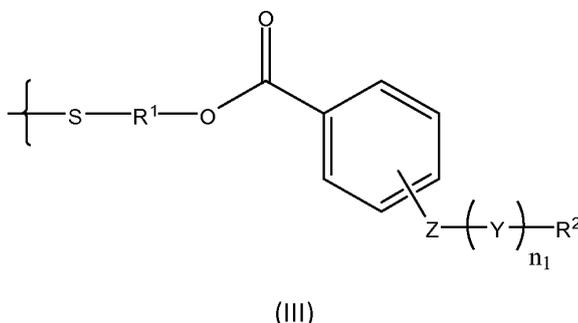


en la que:

- Z¹ corresponde a un grupo fenileno; y
- E corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente eventualmente en forma de sal.

11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de estireno es un monómero de estirenosulfonato de sodio.

12. Partículas de platino susceptibles de ser obtenidas mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, estando dichas partículas de platino enlazadas a un material carbonoso y siendo injertadas con injertos de la siguiente fórmula (III):



en la que R¹, R², Z, Y y n₁ responden a las mismas definiciones que las proporcionadas en la reivindicación 1.

13. Partículas de acuerdo con la reivindicación 12, en las que Y es una unidad de repetición procedente de la repetición de un monómero de estirenosulfonato de sodio.

14. Electrodo que comprende partículas tales como las definidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13.

15. Pila de combustible que comprende al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en el que al menos

uno de sus electrodos es un electrodo tal como se define en la reivindicación 14.

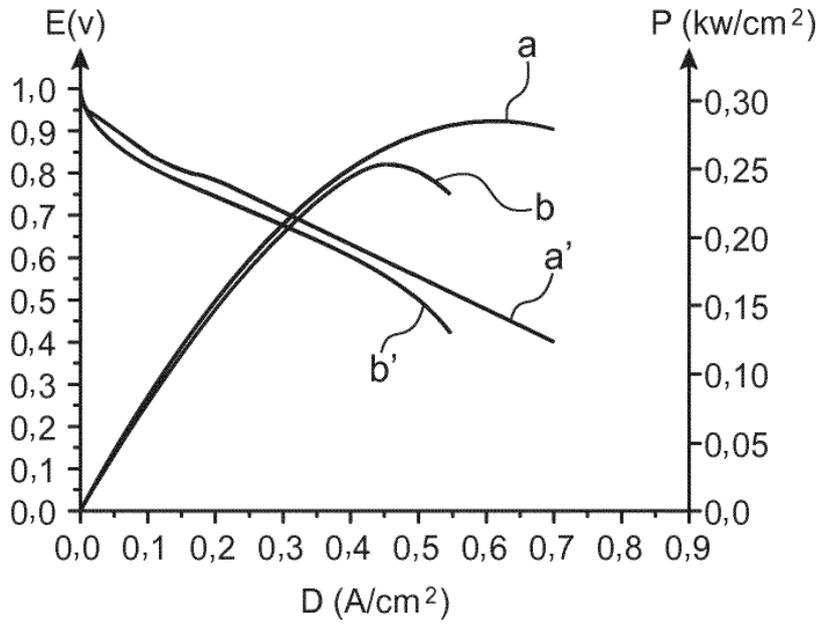


FIG.1

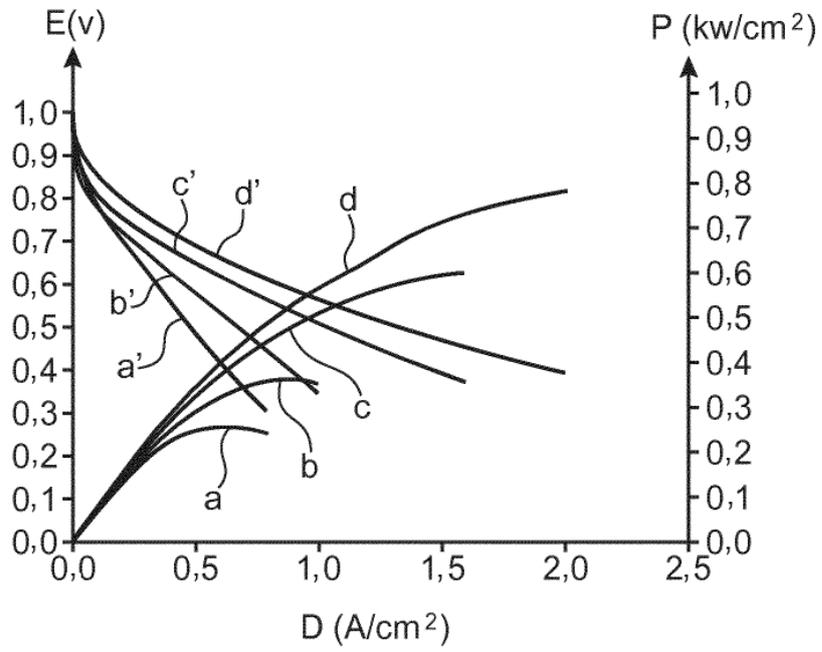


FIG.2

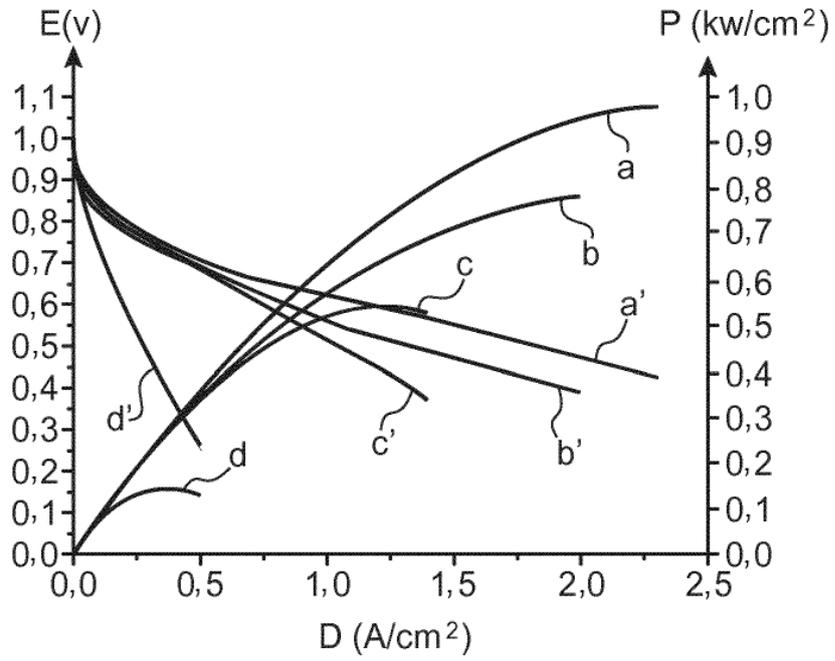


FIG.3