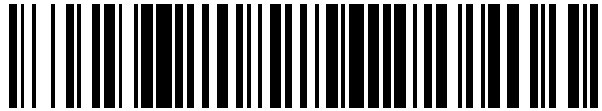


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 816 205**

51 Int. Cl.:

H01M 4/90	(2006.01)
H01M 4/92	(2006.01)
B01J 32/00	(2006.01)
C08F 12/20	(2006.01)
C08F 12/30	(2006.01)
C08F 212/14	(2006.01)
C08K 3/08	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)
C08K 5/372	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2017 PCT/FR2017/052245**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.02.2018 WO18033688**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2017 E 17768175 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3501050**

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

30 Prioridad:

19.08.2016 FR 1657828

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 D "Le Ponant", 25, Rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;
BIGARRE, JANICK y
DRU, DELPHINE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 816 205 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

5 Procedimiento de preparación de partículas conductoras de protones, adecuadas para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno mediante injerto en su superficie de polímeros fluorados conductores de protones específicos

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de partículas adecuadas para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno, siendo además estas partículas conductoras de protones mediante una funcionalización de dichas partículas con polímeros fluorados orgánicos conductores de protones específicos, permitiendo dichas partículas, una vez incorporadas a electrodos de pilas de combustible, un funcionamiento de alta densidad de corriente sin fenómenos de inundación de dichos electrodos.

15 Por esta razón, estas partículas se pueden aplicar para la elaboración de materiales de electrodos, en particular materiales destinados a formar parte de la constitución de capas catalíticas de electrodos para pilas de combustible, tales como las pilas que funcionan con H₂/aire o con H₂/O₂ (conocidas con la abreviatura PEMFC que significa "*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*").

20 Así, la presente invención se sitúa en el campo de las pilas de combustible que funcionan según el principio de la oxidación del hidrógeno y la 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 mediante dos reacciones electroquímicas: una reacción de oxidación de un combustible (hidrógeno) en el ánodo combinada con una reacción de reducción de un comburente (aire u oxígeno) en el cátodo.

30 De forma convencional, este tipo de pilas de combustible comprende una pluralidad de celdas electroquímicas montadas en serie, comprendiendo cada celda dos electrodos de polaridad opuesta separados por una membrana de intercambio de protones que realiza la función de electrolito sólido, asegurando esta membrana el paso hacia el cátodo de los protones formados en la reacción electroquímica durante la oxidación del combustible en el ánodo.

35 Las reacciones electroquímicas anteriormente mencionadas (oxidación y reducción) se producen al nivel de zonas específicas de los electrodos (denominadas zonas activas que corresponden estructuralmente a capas catalíticas) que forman la unión entre la capa de difusión (al nivel de la cual se produce la alimentación de los reactivos) de los electrodos y la membrana y necesitan, para que se produzcan, el uso de catalizadores que consisten, convencionalmente para las pilas de tipo PEMFC, en partículas de platino.

40 Debido a los costes que conlleva la presencia de un catalizador como el platino, es conveniente conseguir un máximo de superficie catalítica para una masa dada de metal y este objetivo se puede lograr mediante partículas de platino de tamaño nanométrico (denominadas también nanopartículas de platino).

45 Igualmente, para que las reacciones electroquímicas se puedan producir, es conveniente que las partículas de platino estén en contacto a la vez con el combustible o el comburente (según estén situadas al nivel del ánodo o del cátodo), el conductor protónico que constituye la membrana y el conductor electrónico que forma parte de la constitución del electrodo (siendo este conductor electrónico convencionalmente un material de carbono), siendo conocida esta zona de contacto con la denominación de punto triple y siendo el electrodo más eficaz cuanto mayor es el número de puntos triples.

50 En otros términos, en estos puntos triples se presentan, al nivel de las partículas de platino:

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

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

65 Sin embargo, ciertos estudios han demostrado que es posible observar, a lo largo del funcionamiento de una pila, una degradación de las partículas de platino (llevando, por tanto, a una reducción de la superficie activa) ya sea por fenómenos de disolución o ya sea por fenómenos de aumento del tamaño de las partículas (debidos normalmente a fenómenos de aglomeración).

Estos fenómenos de disolución se pueden producir con pilas que funcionan a valores de pH muy bajos (por ejemplo a un pH inferior a 1) y a potenciales elevados de funcionamiento en el cátodo (por ejemplo, un potencial superior a 1 V con respecto al ERH (ERH significa "electrodo reversible de hidrógeno"), pudiendo encontrarse el platino disuelto en el agua formada durante el funcionamiento de la pila o en el interior de la membrana electrolítica, generalmente polimérica, lo que lleva a la formación de nanocristales de platino inactivos en el seno de la misma.

Por lo que se refiere a los fenómenos de aumento, estos se pueden producir con pilas cuyas nanopartículas de platino presentan una gran movilidad en la superficie del soporte, generalmente de carbono, sobre el que se depositan, dependiendo esta movilidad de la energía superficial del mismo.

Para evitar estos fenómenos, se pueden usar tasas elevadas de carga de las partículas de platino, con los inconvenientes que esto representa en términos de costes de producción, teniendo en cuenta el precio tan elevado del platino en los mercados.

Para reducir las tasas de carga y conseguir a la vez a una superficie activa eficaz, los estudios se han dirigido a la optimización de ensamblajes electrodo (que comprende platino en este caso)-membrana.

Así, 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 desempeñan el papel de conductor eléctrico) e impregnar el conjunto con el electrolito a fin de garantizar un contacto mejor con la membrana;
- 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 en bajas concentraciones conservando al mismo tiempo una actividad catalítica muy elevada.

Sin embargo, los ensamblajes que se obtienen con estas técnicas son muy frágiles debido a los débiles enlaces implicados para yuxtaponer los elementos constitutivos de estos ensamblajes, lo que no puede impedir los fenómenos de degradación debidos a la migración de las partículas de platino que ocasionan, por tanto, una disminución de la vida útil de estos ensamblajes.

Por otra parte, se plantea también la cuestión de obtener una tensión máxima, particularmente en consideraciones de densidad de corriente elevadas.

En teoría, la tensión máxima de una monocelda de una pila de combustible con membrana de intercambio de protones (PEMFC) es del orden de 1,23 V. Sin embargo, esta tensión es la que corresponde a un estado de equilibrio, ya que resulta del cálculo a partir del potencial termodinámico de las semirreacciones electroquímicas en los electrodos y solo es real para un sistema que no es recorrido por ninguna corriente, de ahí la denominación de tensión en circuito abierto (OCV). Durante el cierre del circuito y, por tanto, durante el funcionamiento de la pila, entran en juego diferentes fenómenos que llevan a una pérdida de tensión, fenómenos que se pueden visualizar en una curva de polarización. Un ejemplo de curva de polarización convencional está representado en la figura 1 adjunta, curva que ilustra la evolución de la tensión E en función de la densidad de corriente D y que está dividida en tres partes: una primera parte denominada de activación, una segunda parte denominada de resistencia y una tercera parte denominada de difusión (denominadas a, b y c, respectivamente, en la figura 1).

La primera parte, con bajas densidades de corriente, corresponde a un dominio en el que las sobretensiones de activación constituyen el fenómeno predominante.

Las sobretensiones de activación son representativas de la cinética de reacción. Para iniciar una reacción química y, más en particular, una reacción electroquímica, es necesario superar una barrera de activación, que puede ser más o menos elevada. En una pila de combustible PEMFC, esta barrera es relativamente elevada, particularmente en el cátodo, donde se produce la reducción del oxígeno. Puesto que la reacción limitante es esta reacción de reducción del oxígeno, la contribución anódica se puede despreciar en una primera aproximación. El catalizador tiene como fin disminuir la barrera de activación permitiendo al mismo tiempo una selectividad de la reacción.

La segunda parte, que corresponde a la parte lineal de la curva, ilustra un dominio donde la caída de tensión óhmica es el fenómeno predominante. Durante el funcionamiento de la pila, las resistencias de transferencias electrónicas e iónicas originan pérdidas de tensión. Las pérdidas óhmicas responsables de un desprendimiento de calor por el efecto Joule conllevan una disminución importante del rendimiento. La caída de tensión óhmica se origina al nivel de los electrodos (en términos de resistencia eléctrica y protónica), de las interfaces electrodo-membrana (en términos de resistencia eléctrica y protónica) y de las membranas (en términos de resistencia protónica).

Las resistencias de los electrodos y de la membrana siguen la ley de Ohm de tipo $U = RI$, de ahí la relación lineal en la zona de densidades de corrientes intermedias.

Por último, la tercera parte, en la zona de densidades de corriente elevadas, corresponde a la parte de inflexión de la curva. En esta zona los rendimientos dependen esencialmente de los fenómenos de aporte de los reactivos.

En efecto, con densidades de corriente elevadas entran en juego numerosas reacciones electroquímicas que requieren el aporte de una gran cantidad de materia activa (ya sean protones, electrones u oxígeno en el caso del cátodo). En el cátodo, el oxígeno se distribuye por las placas bipolares antes de atravesar la capa de difusión del electrodo y migrar a través de la capa catalítica del electrodo. La velocidad de aporte de oxígeno depende, por tanto, de la capacidad del oxígeno para difundirse a través de todos estos materiales. Cuando el aporte de oxígeno no cubre esta demanda, las reacciones electroquímicas ya no son posibles y la potencia disminuye considerablemente.

Por otro lado, en esta zona de grandes densidades de corriente, el elevado número de reacciones lleva al cátodo a la formación de una gran cantidad de agua. Esta agua se forma en la superficie de las partículas catalíticas, por ejemplo de platino, y llega a ser necesario evacuar el agua a fin de hacer accesible la superficie a nuevas moléculas de oxígeno. En caso contrario, se forma una película de agua sobre la superficie de las partículas catalíticas, provocando la inundación de los electrodos.

Los documentos FR 2 982 264 y Langmuir, Vol. 28, n.º 51, págs. 17832-17840, describen de forma general, un procedimiento de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno (por ejemplo, partículas de platino), estando dichas partículas funcionalizadas con polímeros que comprenden al menos una unidad repetitiva que lleva al menos un grupo conductor de protones. Dicho procedimiento comprende una etapa a) de puesta en contacto de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno con un polímero que comprende al menos una unidad repetitiva que lleva al menos un grupo conductor de protones y que comprende al menos una parte correspondiente a un resto orgánico de un compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP. Dicho resto comprende al menos un grupo adecuado para ser injertado en la superficie de dichas partículas, por medio de lo cual se obtienen partículas injertadas con polímeros que comprenden al menos una unidad repetitiva que lleva al menos un grupo conductor de protones.

Los documentos FR 2 982 173 y *Chemistry of Materials*, Vol. 25, n.º 19, págs. 3797-3807 describen, de forma general, un procedimiento de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno (por ejemplo, partículas de platino), estando dichas partículas funcionalizadas con polímeros que comprenden al menos una unidad repetitiva que lleva al menos un grupo conductor de protones. Dicho procedimiento comprende sucesivamente las etapas siguientes:

- a) una etapa de puesta en contacto de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno con un compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP, comprendiendo dicho compuesto al menos un grupo adecuado para ser injertado en la superficie de dichas partículas, por medio de lo cual se obtienen partículas injertadas con un resto de dicho compuesto iniciador;
- b) una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas en la etapa a) con al menos un monómero que lleva al menos un grupo conductor de protones, por medio de lo cual se produce la polimerización de dicho monómero a partir de los restos mencionados anteriormente.

En vista de los problemas mencionados previamente, los autores de la presente invención se han fijado como objetivo proponer un nuevo procedimiento que permita, además, obtener partículas que, una vez incorporadas a una pila de combustible, permiten lograr una mejora de las propiedades electroquímicas de la pila de combustible y, en particular, una vez incorporadas a electrodos de pilas de combustible, permiten un funcionamiento a altas densidades de corriente sin fenómenos de inundación de dichos electrodos.

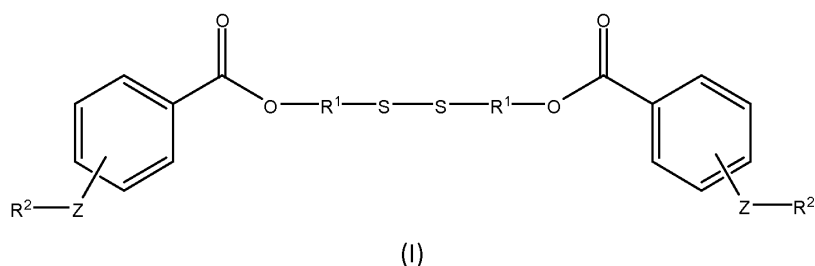
Exposición de la invención

Así, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno, estando dichas partículas injertadas con injertos que consisten en al menos un polímero que comprende al menos una unidad repetitiva de estireno que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, comprendiendo dicho procedimiento:

a) una etapa de preparación de al menos un polímero mediante polimerización ATRP:

- de un monómero de estireno fluorado que lleva eventualmente al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal; y
- eventualmente, de un monómero de estireno no fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal;

con un iniciador de ATRP que responde a la fórmula (I) siguiente:

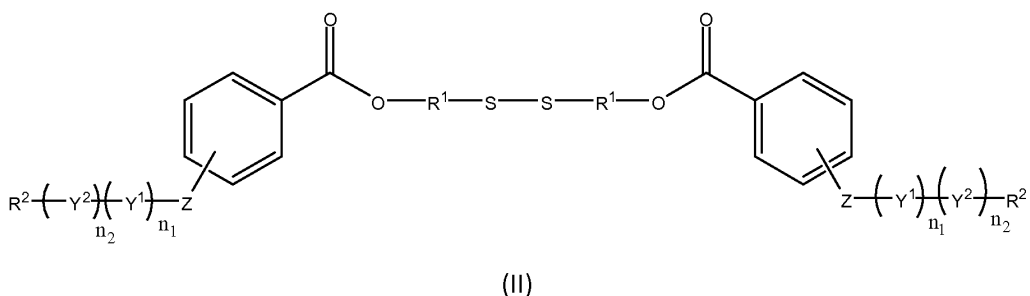


en la que:

- 5 - 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 fórmula (II) siguiente:

10



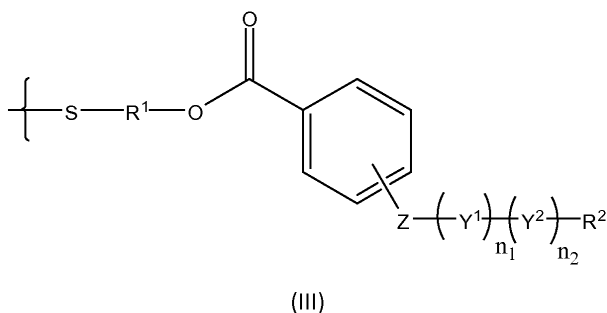
en la que:

- 15 - Y¹ corresponde a una unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero de estireno fluorado que lleva eventualmente al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, y n₁ es el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, siendo este número de repetición un número entero positivo al menos igual a 2;
- 20 - Y² corresponde a una unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero de estireno no fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, y n₂ es el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, siendo este número de repetición igual a 0 o un número entero positivo al menos igual a 2;
- R¹, R² y Z son tal como se han definido anteriormente;

25 b) cuando la unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero de estireno fluorado no lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, una etapa de introducción en esta unidad repetitiva de al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, correspondiendo así la unidad Y¹ en adelante a una unidad repetitiva de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal;

30

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



35

indicando la llave el sitio por el que se unen de forma covalente los injertos a las partículas y siendo R¹, R², Z, Y², n₁ y n₂ tal como se han definido anteriormente y constituyendo Y¹ una unidad repetitiva de estireno fluorado que

lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal.

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

5 Con respecto al grupo Y¹ para la etapa a), este corresponde a una unidad repetitiva procedente de la polimerización de un monómero de estireno fluorado que lleva eventualmente al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, lo que incluye dos casos concretos:

- 10 - el caso en el que Y¹ es una unidad repetitiva procedente de la polimerización de un monómero de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, lo que significa que la etapa b) no será necesaria;
- 15 - el caso en el que Y¹ es una unidad repetitiva procedente de la polimerización de un monómero de estireno fluorado que no lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, lo que significa que la etapa b) será necesaria.

20 Para la salida de la etapa b) y para la etapa c), el grupo Y¹ es una unidad repetitiva de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, correspondiente esta unidad directamente a la de la etapa a) (durante, a partir de la etapa a), o Y¹ es una unidad repetitiva procedente de la polimerización de un monómero de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal) o correspondiente a una unidad repetitiva obtenida en la etapa a) transformada durante la etapa b) mediante la introducción de al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal.

25 Antes de entrar en detalle en la presente descripción, se han de precisar las definiciones siguientes.

Por "polímero" convencionalmente se entiende en el contexto de la invención, un compuesto constituido por la secuencia de una o varias unidades repetitivas (pudiendo utilizar la denominación "copolímero" cuando el polímero comprende al mismo tiempo una unidad repetitiva Y¹ y una unidad repetitiva Y²).

30 Por "unidad repetitiva" convencionalmente se entiende en el contexto de la invención, un grupo orgánico divalente (es decir, un grupo que forma un puente) obtenido a partir de un monómero tras la polimerización de este.

35 Por "polimerización de tipo ATRP" se entiende una polimerización radicalaria por transferencia de átomos (ATRP corresponde a la abreviatura de la terminología inglesa "*Atom Transfer Radical Polymerization*"). El mecanismo de este tipo de polimerización se explicará con detalle más adelante en el presente documento.

40 Así, mediante el uso del procedimiento de la invención es posible obtener partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno injertadas covalentemente a través de un resto del compuesto iniciador de ATRP con polímeros de estireno específicos conductores de protones, lo que permite asegurar, cuando estas partículas están destinadas a formar parte de la constitución de electrodos (particularmente al nivel de las capas catalíticas de estos), buenos rendimientos a densidades de corriente elevadas, debido específicamente a la presencia en el polímero conductor de protones de unidades repetitivas de estireno fluoradas, que aseguran un carácter hidrófobo que impedirá, en particular, el fenómeno de inundación de los

45 electrodos al inicio de la degradación de las propiedades para densidades de corriente elevadas.

Tal como se menciona más adelante, el procedimiento comprende una etapa de preparación de al menos un polímero mediante polimerización ATRP de un monómero de estireno fluorado que lleva eventualmente al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal y, eventualmente, de un monómero de estireno no fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, con un iniciador de ATRP que responde a la fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente.

50 De acuerdo con un modo de realización particular de la invención, la etapa de preparación usa un monómero de estireno fluorado, que no lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, (lo que significa, en otras palabras, que el procedimiento de la invención comprenderá, además, la implementación de la etapa b)) y, eventualmente un monómero de estireno no fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal.

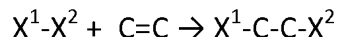
60 Esta etapa de preparación se rige por los mecanismos de la polimerización ATRP que funciona según el principio de la formación reversible y rápida de especies denominadas "especies durmientes" mediante la creación de un enlace covalente con la especie radicalaria reactiva.

65 El compuesto iniciador de una polimerización de tipo ATRP de fórmula (I) es un compuesto que comprende al menos un grupo adecuado para inicial 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 lleva un doble enlace que pertenece al

monómero o monómeros, fijándose la segunda especie radicalaria a un segundo átomo opuesto al primer carbono que lleva el doble enlace.

En otros términos, este mecanismo se puede resumir según el esquema de reacción siguiente:

5



X^1-X^2 corresponde al iniciador mencionado anteriormente con X^1 que corresponde a la primera especie y X^2 que corresponde a la segunda especie, siendo la especie $X^1-C-C-X^2$ una especie durmiente que puede crecer mediante adiciones sucesivas de monómeros sobre radicales libres, como en una polimerización radicalaria convencional, creándose los radicales libres por salida del grupo X^2 , que se fija después tras la inserción del monómero en el extremo de la cadena polimérica, la cual constituye siempre una especie durmiente que puede seguir creciendo cuando quedan monómeros en el medio de polimerización.

10

Por razones de simplicidad, los presentes inventores han representado anteriormente solo el doble enlace del monómero.

15

Asimismo, el compuesto iniciador de fórmula (I) usado en el contexto 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 a fin de formar un enlace covalente, por medio del cual queda un resto de este iniciador unido covalentemente a la superficie de dichas partículas.

20

Para los compuestos iniciadores de fórmula (I), el grupo adecuado para iniciar una polimerización de tipo ATRP es el grupo $-Z-R^2$ mencionado anteriormente, pudiendo este grupo escindir de forma homolítica al nivel del enlace carbono-halógeno para formar dos especies radicalarias, una primera especie radicalaria de carbono (que se puede simbolizar por $-C\cdot$) y una segunda especie radicalaria que consiste en un radical halógeno (que se puede simbolizar por $R^2\cdot$), 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 $-Z-R^2$ se representa como interrumpiendo un enlace carbono-carbono del grupo fenilo, lo que significa que puede estar unido a uno cualquiera de los átomos de carbono de este grupo fenilo y, en particular, puede estar situado en posición *para* con respecto al grupo $-COO-$.

25

30

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

35

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 o un grupo metileno.

40

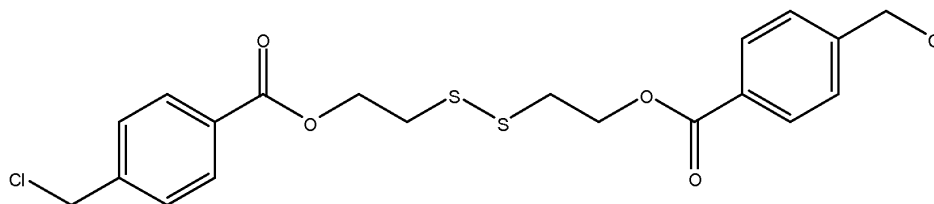
Más específicamente, los grupos R^1 pueden ser un grupo etileno y los grupos Z pueden ser un grupo metileno.

Cuando los grupos Z representan un enlace sencillo, esto significa, en otras palabras, que R^2 está unido directamente a uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo.

45

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

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



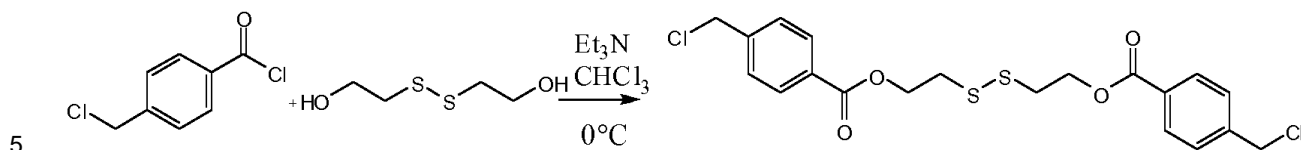
50

(IV)

Los compuestos de fórmula (I) se pueden sintetizar mediante una reacción de sustitución nucleófila entre un compuesto halogenuro de acilo y un compuesto de alcohol, estando basada esta reacción en la formación de un alcoholato a partir de la desprotonación del compuesto de alcohol en medio básico (por ejemplo, en presencia de trietilamina), reaccionado el alcoholato así formado con el cloruro de acilo para formar el compuesto iniciador, generalmente a una temperatura del orden de 0 °C, a fin de asegurar la estabilidad del alcoholato.

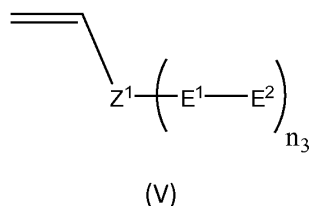
55

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



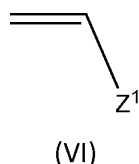
pudiendo efectuar esta reacción con cloroformo como disolvente orgánico.

10 El monómero de estireno fluorado que se puede usar en el contexto de la etapa de preparación puede ser un monómero que responde a la fórmula (V) siguiente:



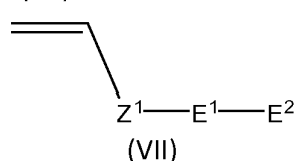
- 15
- Z¹ corresponde a un grupo fenileno fluorado; y
 - E¹ corresponde a un enlace sencillo o un grupo espaciador orgánico;
 - E² corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico;
 - n₃ es igual a 0 o a 1.

20 Cuando n₃ es igual a 0, esto significa que -E¹-E² no existe y la fórmula se resume en la fórmula (VI) siguiente:



25 estando ocupada la posición vacante dejada por la ausencia de -E¹-E² en el grupo Z¹ por un átomo de flúor en este grupo Z¹.

Cuando n₃ es igual a 1, esto significa que -E¹-E² está presente y que la fórmula se puede resumir así en la fórmula (VII) siguiente:



30

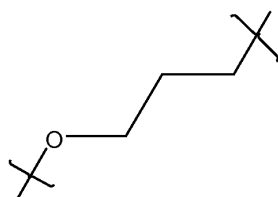
De acuerdo con una variante, E² puede estar unido directamente a Z¹ y, más específicamente, a un átomo de carbono del grupo fenileno fluorado, cuando E¹ es un enlace sencillo. Por ejemplo, E² puede estar en posición *para* en este grupo fenileno fluorado.

35

De acuerdo con otra variante, E² puede estar unido a Z¹ a través de un grupo espaciador orgánico E¹, estando él mismo unido a un átomo de carbono del grupo fenileno fluorado, por ejemplo, en posición *para* en este grupo fenileno fluorado.

40 E¹, cuando es un grupo espaciador orgánico, puede ser un grupo alquileo, un grupo -S-alquileo o un grupo -O-alquileo (en estos dos últimos casos, el átomo de S y el átomo de O están unidos directamente al grupo fenileno fluorado), pudiendo comprender dichos grupos alquileo de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno o un grupo butileno.

45 Más específicamente, E¹, cuando es un grupo espaciador orgánico, puede ser el grupo -O-propileno de fórmula (VIII) siguiente:



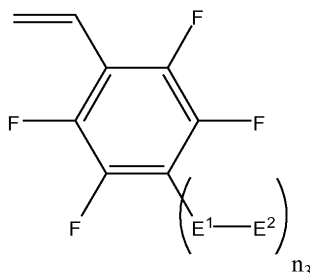
(VIII)

indicando la llave al nivel del átomo de oxígeno un sitio por el que se une el átomo de oxígeno al grupo fenileno fluorado e indicando la llave al nivel del último átomo de carbono que este átomo de carbono está unido al grupo E².

5 Ya sea para el grupo E² (cuando E¹ es un enlace sencillo) o para el grupo E¹ (cuando E¹ es un grupo espaciador orgánico), estos grupos pueden ocupar uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenileno fluorado y, en particular, la posición *para*.

10 Independientemente de cual sea la variante seleccionada, el monómero de estireno fluorado puede llevar solamente átomos de flúor al nivel de los átomos de carbono libres del ciclo de fenileno.

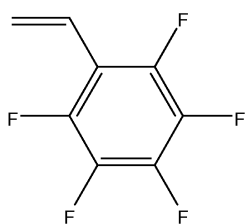
Un ejemplo de monómero de estireno fluorado es el monómero de fórmula (IX) siguiente:



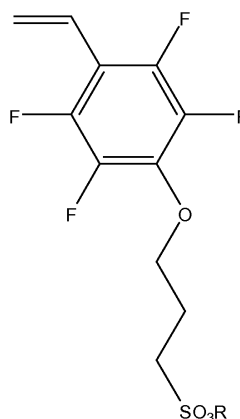
(IX)

15 en la que E¹, E² y n₃ son tal como se han definido anteriormente, con la particularidad de que, cuando n₃ es igual a 0, la posición vacante dejada por la ausencia de -E¹-E² está ocupada por un átomo de flúor.

20 Aún más específicamente, ejemplos particulares de monómeros de estireno fluorados son los monómeros que responden a las fórmulas (X) y (XI) siguientes:



(X)



(XI)

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

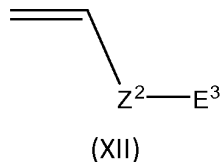
Estos monómeros, cuando no están disponibles en el mercado, se pueden preparar con anterioridad mediante rutas de síntesis convencionales de la química orgánica.

30 Así, por ejemplo, por lo que se refiere a la preparación del monómero de fórmula (XI) anterior, este se puede preparar mediante la reacción de un tetrafluoroestireno hidroxilado, en una primera etapa, con una base para formar un hidroxilado que reaccionará con un compuesto sulfona (más específicamente la 1,3-propanosulfona) para formar

el monómero mencionado anteriormente, consistiendo el mecanismo de la reacción en una adición nucleófila del hidroxilato con el compuesto sulfona provocando así la apertura del ciclo.

Quando está presente, el monómero de estireno no fluorado puede responder a la fórmula (XII) siguiente:

5

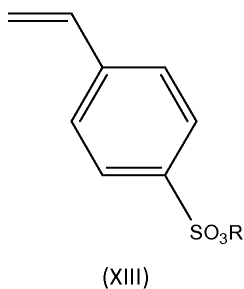


en la que:

- 10
- Z^2 corresponde a un grupo fenileno; y
 - E^3 corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico.

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

Un ejemplo de este tipo de monómero es el monómero de fórmula (XIII) siguiente:



20

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

25 Además de la presencia de uno o varios monómeros tales como los definidos previamente, la etapa de preparación se puede efectuar, de forma convencional, en presencia de una sal metálica (por ejemplo un halogenuro metálico, tal como un halogenuro de cobre) y un ligando orgánico.

30 Se ha de precisar que, por "ligando orgánico", se entiende un compuesto orgánico que comprende al menos un dipolo libre que es adecuado para compensar una deficiencia de electrones de un elemento metálico (en este caso de los presentes inventores, una deficiencia de electrones en el elemento metálico de la sal mencionada anteriormente) para formar un complejo metálico.

35 A modo de ejemplo, un ligando orgánico adecuado puede ser un compuesto que pertenece a la familia de los compuestos de piridina, tal como la biperidina.

40 La etapa de preparación del polímero se puede efectuar, además, en un disolvente apolar aprótico, tal como un disolvente de sulfóxido, particularmente cuando en la polimerización interviene un monómero de estireno fluorado cuyo grupo o grupos protectores de protones son introducidos posteriormente durante la etapa b), con una temperatura y una duración adecuadas para producir la polimerización, por ejemplo, una temperatura de 80 °C.

En una variante, la etapa de preparación del polímero se puede efectuar, asimismo, en una mezcla agua/disolvente orgánico (por ejemplo, un disolvente alcohólico) en un flujo de gas inerte (tal como un flujo de argón) con una temperatura y una duración adecuadas para producir la polimerización.

45 Asimismo, esta etapa de preparación del polímero puede ir seguida de una etapa de hidrólisis con el fin de protonar los grupos conductores de protones, cuando estos se presentan en forma de una sal (es decir, dicho de otro modo, esta etapa consiste en reemplazar los cationes de la sal por átomos de hidrógeno).

50 Las masas molares medias de los polímeros obtenidos a la salida de la etapa de polimerización pueden variar de 2000 a 1 000 000 g/mol, preferentemente de 50 000 a 500 000 g/mol.

De forma ventajosa, cuando el polímero comprende al menos una unidad repetitiva procedente de la polimerización

de uno o varios monómeros de estireno no fluorados, la proporción de dicha unidad repetitiva es menor que la de la unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero o monómeros de estireno fluorados.

5 Después de la etapa a) el procedimiento comprende, dado el caso, cuando la unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero de estireno fluorado que no lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, una etapa de introducción en esta unidad repetitiva de al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, correspondiendo así la unidad repetitiva Y¹ en adelante a una unidad repetitiva de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal.

10 Este grupo conductor de protones se puede introducir directamente en el ciclo de fenileno de la unidad repetitiva de estireno o a través de un grupo espaciador orgánico, lo que significa que el grupo espaciador orgánico está unido directamente al ciclo de fenileno y forma un puente entre el ciclo de fenileno y el grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal.

15 Esta introducción se puede efectuar por cualquier ruta de síntesis química adecuada.

Así, a modo de ejemplo, cuando la unidad repetitiva procede de la polimerización del monómero pentafluoroestireno y el grupo conductor de protones que se va a introducir es un grupo ácido sulfónico unido directamente al ciclo de fenileno, la etapa de introducción puede comprender las operaciones siguientes:

- una operación de sulfuración del ciclo bencénico que consiste en la sustitución de un átomo de flúor por un grupo -S-R-, representando R un átomo de hidrógeno o un catión, tal como un catión de un metal alcalino; y
- una operación de oxidación del grupo sulfuro para formar un grupo -SO₃R, siendo R tal como se ha definido previamente.

Más concretamente, la operación de sulfuración puede consistir en hacer reaccionar el hidrogenosulfuro de sodio hidratado en dimetilsulfóxido, permitiendo la introducción de un grupo -S-Na, por ejemplo, en posición *para*.

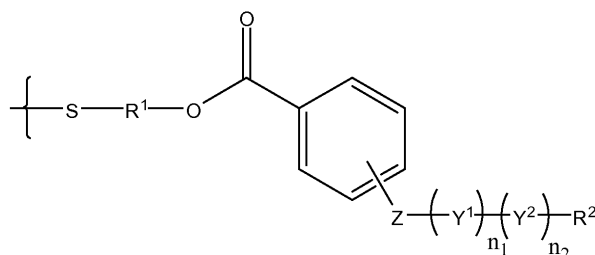
30 La operación de oxidación, por su parte, se puede efectuar en presencia de un oxidante, tal como el agua oxigenada.

En una variante, cuando la unidad repetitiva procede de la polimerización del monómero pentafluoroestireno y el grupo conductor de protones que se va a introducir es un grupo ácido sulfónico unido a un grupo espaciador orgánico, la etapa de introducción puede comprender las operaciones siguientes:

- una operación de sulfuración del ciclo bencénico que consiste en la sustitución de un átomo de flúor por un grupo -S-R-, representando R un átomo de hidrógeno o un catión, tal como un catión de un metal alcalino;
- una operación de adición nucleófila del grupo -S-R- a un compuesto sulfona provocando así la apertura del ciclo, por medio de lo cual se produce la formación de un grupo -E¹-SO₃R, siendo E¹ un grupo espaciador orgánico de tipo -S-alquileo.

Más concretamente, se puede tratar de una reacción de adición nucleófila de un grupo tiolato de sodio a un compuesto 1,3-propanosulfona, dando como resultado la apertura del ciclo y la formación de un grupo -S-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃Na.

Después de la etapa a), si la etapa b) no es necesaria o después de la etapa b), el procedimiento de la invención comprende una etapa de puesta en contacto de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno con el polímero obtenido en la etapa a), o dado el caso, en la etapa b), mediante lo cual se obtienen partículas injertadas con injertos con la fórmula (III) siguiente:



(III)

55 indicando la llave el sitio por el que se unen de forma covalente los injertos a las partículas y siendo R¹, R², Z, Y², n₁ y n₂ tal como se han definido anteriormente y siendo Y¹ una unidad repetitiva de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, significando el grupo -Z-(Y¹)_{n₁}-(Y²)_{n₂}-R², que

interrumpe un enlace carbono-carbono del grupo fenilo, que puede estar unido a uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo.

5 Cabe señalar que las unidades repetitivas Y^1 y Y^2 pueden estar distribuidas de forma aleatoria, de forma alternada o de forma secuencial, lo que significa, respectivamente, en otras palabras, que las unidades repetitivas Y^1 y Y^2 se distribuyen de forma aleatoria en el copolímero, las unidades repetitivas Y^1 y Y^2 se alternan en el copolímero o, incluso, las unidades repetitivas Y^1 y Y^2 se distribuyen en forma de bloques (es decir, un bloque de unidades repetitivas Y^1 y un bloque de unidades repetitivas Y^2) en el copolímero.

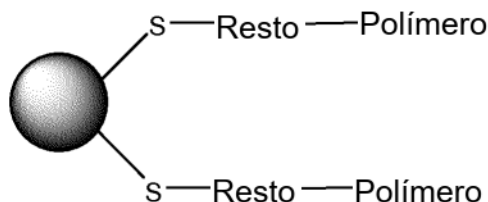
10 Esta etapa c) de puesta en contacto puede comprender una operación de dispersión de las partículas anteriormente mencionadas, por ejemplo, en un disolvente electrófilo (tal como un disolvente de amina como la hexilamina) seguida de una operación de puesta en contacto de la dispersión obtenida con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

15 Las partículas que comprenden un material adecuado 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 tal caso, cuando hay varios elementos metálicos, se podrá hablar de partículas en aleación o aleaciones metálicas).

20 Partículas metálicas particularmente adecuadas pueden ser partículas que comprenden un metal noble, tal como el platino, el rutenio, el paladio y mezclas de los mismos.

25 Cuando las partículas obtenidas de acuerdo con la invención se van a usar en pilas PEMFC, las partículas metálicas son ventajosamente partículas de platino.

30 Sin quedar ligado a una teoría, el polímero, en presencia de las partículas, se escindirá en dos restos orgánicos mediante ruptura homolítica del enlace entre los dos átomos de azufre, consistiendo los dos restos en especies radicalarias, estando situados los electrones libres al nivel de los átomos de azufre, estando asociados estos electrones libres cada uno con un electrón presente en la superficie de las partículas para formar un enlace covalente entre los restos mencionados anteriormente y las partículas a través de los átomos de azufre, pudiendo esquematizar el producto resultante de la manera siguiente:

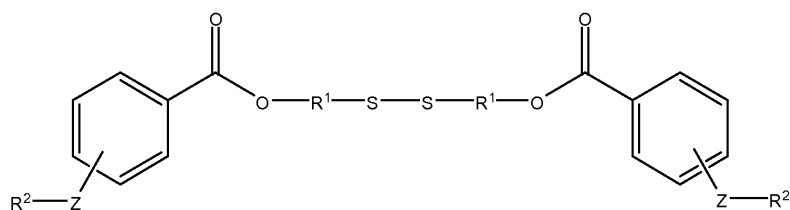


35 La esfera sólida corresponde a una partícula, -S-Resto corresponde a un resto del compuesto iniciador de ATRP que forma un puente entre la partícula y el polímero (una primera cadena polimérica y una segunda cadena polimérica, respectivamente).

40 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 eventualmente en forma de sales.

45 De acuerdo con un modo particular de realización de la invención, el procedimiento puede referirse a la preparación de partículas injertadas con un polímero que no comprende la unidad Y^2 , en cuyo caso el procedimiento se puede formular como un procedimiento de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno, estando dichas partículas injertadas con injertos que consisten en al menos un polímero que comprende al menos una unidad repetitiva de estireno que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, comprendiendo dicho procedimiento:

50 a) una etapa de preparación de al menos un polímero de estireno mediante polimerización ATRP de un monómero de estireno fluorado que lleva eventualmente al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, con un iniciador de ATRP que responde a la fórmula (I) siguiente:

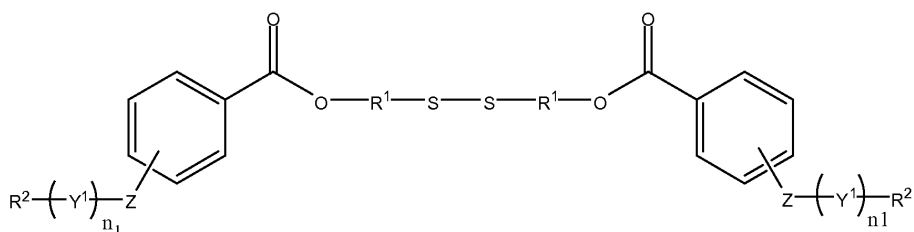


(I)

en la que:

- 5 - 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 fórmula (II') siguiente:



(II')

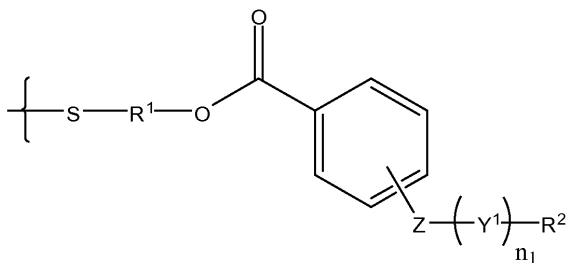
10

en la que:

- 15 - Y¹ corresponde a una unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero de estireno fluorado que lleva eventualmente al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal y n₁ es el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, siendo este número de repetición un número entero positivo al menos igual a 2;
- R¹, R² y Z son tal como se han definido anteriormente;

20 b) cuando la unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero de estireno fluorado no lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, una etapa de introducción en esta unidad repetitiva de al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, correspondiendo así la unidad Y¹ en adelante a una unidad repetitiva de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal;

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



(III')

30

indicando la llave el sitio por el que se unen de forma covalente los injertos a las partículas y siendo R¹, R², Z, Y², n₁ y n₂ tal como se han definido anteriormente y siendo Y¹ una unidad repetitiva de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal.

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

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

5 Por ejemplo, cuando las partículas metálicas son partículas de platino, estas se pueden preparar mediante reducción de una sal de platino con un agente reductor.

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

10 El agente reductor puede ser un hidruro metálico y, más en particular, un borohidruro metálico, tal como el borohidruro de sodio ($NaBH_4$).

La preparación se puede efectuar en un medio de tipo emulsión "de aceite en agua" (que se corresponde con la terminología inglesa "*water-in-oil*"), pudiendo ser el aceite un compuesto hidrocarburo, tal como el hexano.

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

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

25 - una operación de adición de un agente reductor a la mezcla resultante de la operación anterior, en una o en varias veces, a la salida de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta que termina cualquier desprendimiento de gas (indicando esta terminación que la reacción de reducción ha finalizado).

La mezcla final comprende así partículas de platino y esta mezcla se puede usar tal cual para la realización de la etapa c) (de este modo se podrá decir que la etapa c) se ha realizado *in situ*).

30 En una variante, la mezcla final se puede tratar (por ejemplo, mediante filtración) a fin de aislar las partículas de platino obtenidas, estando destinadas estas últimas a su uso para la realización de la etapa c).

35 Además del hecho de que las partículas obtenidas de acuerdo con el procedimiento de la invención están funcionalizadas con polímeros tales como los que se han definido anteriormente, estas partículas pueden estar unidas también (por ejemplo, covalentemente) a un material de carbono (que se puede equiparar a un soporte de carbono), tal como grafito, negro de carbono, fibras de carbono, tubos de carbono (tales como nanotubos de carbono), grafeno.

40 Cuando las partículas están unidas a un material de carbono, este puede intervenir en diferentes momentos de la implementación del procedimiento de la invención.

De acuerdo con un primer modo de realización, las partículas se pueden usar ya unidas a un material de carbono durante la realización de la etapa c).

45 Estas partículas ya unidas a un material de carbono se pueden preparar con anterioridad a la etapa de realización de la etapa c).

50 En ese caso, el procedimiento de la invención puede comprender, antes de la realización de la etapa c), una etapa de preparación de las partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno y que están unidas a un material de carbono.

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

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

- una operación de puesta en contacto del medio resultante de la operación previa con el material de carbono que se va a unir a las partículas, mediante lo cual se obtienen partículas metálicas unidas a un material de carbono.

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

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

65 El agente reductor puede ser un hidruro metálico y, más en particular, un borohidruro metálico, tal como el borohidruro de sodio ($NaBH_4$).

La preparación se puede efectuar en un medio de tipo emulsión "de aceite en agua" (que se corresponde con la terminología inglesa "water-in-oil"), pudiendo ser el aceite un compuesto hidrocarburo, tal como el hexano.

5 Desde un punto de vista práctico, la preparación de partículas de platino en tal medio, antes de la puesta en contacto con el material de carbono, se puede efectuar mediante la realización de las operaciones siguientes:

- una operación de puesta en contacto de la sal de platino (por ejemplo, $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$) previamente disuelta en agua con un medio que comprende un aceite y, eventualmente, un agente dispersante;
- 10 - una operación de adición de un agente reductor a la mezcla resultante de la operación anterior, a la salida de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta que termina cualquier desprendimiento de gas (indicando esta terminación que la reacción de reducción ha finalizado), mediante lo cual se obtiene una mezcla que comprende partículas de platino.

15 Esta mezcla que comprende partículas de platino se pone después en contacto con el material de carbono, preferentemente con ultrasonidos, mediante lo cual se obtiene a la salida de esta operación de puesta en contacto una mezcla final que comprende partículas de platino unidas a un material de carbono y esta mezcla se puede usar tal cual para la realización de la etapa c).

20 En una variante, esta mezcla final se puede tratar (por ejemplo, mediante filtración) a fin de aislar las partículas de platino obtenidas, estando destinadas estas últimas a su uso para la realización de la etapa c).

25 De acuerdo con una segunda variante, cuando las partículas son partículas metálicas, la preparación puede consistir en una etapa de reducción con un agente reductor de la mezcla que comprende una sal metálica y un material de carbono, haciendo reaccionar la misma con un agente reductor, mediante lo cual se obtienen partículas metálicas unidas a un material de carbono.

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.

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

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

35 Incluso más específicamente, la preparación de partículas de platino unidas a un material de carbono se puede efectuar mediante la realización de las operaciones siguientes:

- una operación de puesta en contacto de 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 de carbono;
- 40 - una operación de adición de un agente reductor a la mezcla resultante de la operación anterior, a la salida de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta la obtención de una mezcla que comprende partículas de platino unidas a un material de carbono.

45 Esta mezcla se puede tratar (por ejemplo, mediante filtración) a fin de aislar las partículas de platino obtenidas, estando destinadas estas últimas a su uso para la realización de la etapa c).

50 De acuerdo con un segundo modo de realización, las partículas se pueden usar durante la realización de la etapa c), en una forma no unida al material de carbono, lo que implica, en este caso, que el procedimiento de la invención comprende, después de la etapa c), una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas a la salida de la etapa c) con el material de carbono (denominada en adelante etapa c'), mediante lo cual dichas partículas se unen a la salida de esta etapa al material de carbono.

55 Más específicamente, esta etapa de puesta en contacto con el material de carbono se puede efectuar con ultrasonidos, a fin de activar la colisión de las partículas con el material de carbono para formar un enlace entre estas partículas y el material.

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

- 60 - una operación de dispersión de las partículas en un disolvente orgánico electrófilo, tal como un disolvente de amina (como la hexilamina), contribuyendo este tipo de disolvente a asegurar una buena estabilización de la dispersión, mediante lo cual se obtiene una dispersión de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la oxidación del hidrógeno o la reducción del oxígeno y que están unidas a un material de carbono;
- 65 - una operación de puesta en contacto de la dispersión mencionada anteriormente con un polímero tal como el que se ha definido anteriormente, preferentemente disuelto previamente en agua;

- eventualmente, una operación de lavado de las partículas obtenidas, por ejemplo, mediante ciclos de precipitación/centrifugación, a fin de eliminar las trazas del compuesto iniciador que no ha reaccionado.

Para el segundo modo de realización (es decir, el modo de realización para el que el procedimiento de la invención comprende, después de la etapa c), una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas a la salida de la etapa c) con el material de carbono (denominada en adelante etapa c'), mediante lo cual dichas partículas se unen a la salida de esta etapa al material de carbono), el procedimiento de la invención puede comprender:

- una etapa de preparación de las partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la oxidación del hidrógeno o la reducción del oxígeno;
- una etapa c) tal como la que se ha definido anteriormente, de puesta en contacto, en el medio de síntesis de la etapa anterior, de un polímero tal como el que se ha definido anteriormente, con las partículas obtenidas previamente;
- una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas a la salida de la etapa c) con un material de carbono, a fin de obtener partículas unidas a un material de carbono.

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

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

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

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

La preparación se puede efectuar en un medio de tipo emulsión "de aceite en agua" (que se corresponde con la terminología inglesa "water-in-oil"), pudiendo ser el aceite un compuesto hidrocarburo, tal como el hexano.

Desde un punto de vista práctico, la preparación de partículas de platino en tal medio, antes de la puesta en contacto con el compuesto iniciador y después el material de carbono se puede efectuar mediante la realización de las operaciones siguientes:

- una operación de puesta en contacto de la sal de platino (por ejemplo, $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$) previamente disuelta en agua con un medio que comprende un aceite y, eventualmente, un agente dispersante;
- una operación de adición de un agente reductor a la mezcla resultante de la operación anterior, a la salida de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta que termina cualquier desprendimiento de gas (indicando esta terminación que la reacción de reducción ha finalizado), mediante lo cual se obtiene una mezcla que comprende partículas de platino.

La etapa c) de puesta en contacto se puede efectuar mediante la introducción del polímero en medio acuoso, de modo que no se altere el medio de síntesis de las partículas.

La etapa de puesta en contacto con el material de carbono se puede efectuar introduciendo este directamente en el medio de síntesis y sometiendo la mezcla resultante a un tratamiento con ultrasonidos, a fin de generar el enlace del material de carbono con las partículas.

Este modo de realización permite realizar una síntesis en recipiente único de partículas unidas a un material de carbono e injertadas con uno o varios polímeros tales como los que se han definido anteriormente a través de restos de un compuesto iniciador de una polimerización ATRP.

De acuerdo con un tercer modo de realización, el procedimiento de la invención comprende una etapa de preparación de partículas de un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno que están unidas a un material de carbono, realizando esta etapa de forma simultánea a la etapa c).

En este caso, cuando las partículas son partículas metálicas, la preparación de estas últimas, realizada de forma simultánea a la etapa c), comprende:

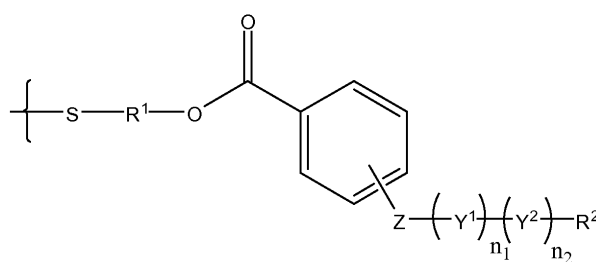
- una etapa de puesta en contacto de una sal metálica y un material de carbono, en medio básico, con un polímero tal como el definido en la etapa a);
- una etapa de adición de un agente reductor a la mezcla resultante de la etapa anterior, mediante lo cual se obtienen partículas de acuerdo con la invención, a saber, partículas metálicas unidas a un material de carbono y a polímeros tales como los que se han definido anteriormente;
- eventualmente una etapa de aislamiento de las partículas así obtenidas.

Por ejemplo, cuando las partículas son partículas de platino, la preparación de estas últimas, realizada de forma simultánea a la etapa c), comprende:

- una etapa de puesta en contacto de una sal de platino (por ejemplo, $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$) y un material de carbono (tal como negro de carbono) con una solución acuosa básica (por ejemplo, a base de carbonato de litio) y con un polímero tal como el definido en la etapa a);
- una etapa de adición de un agente reductor a la mezcla resultante de la etapa anterior, a la salida de la cual la mezcla resultante se agita durante un periodo suficiente hasta la obtención de una mezcla final que comprende partículas de platino unidas a un material de carbono y al polímero mencionado anteriormente.

Independientemente del modo de realización emprendido, la tasa de injerto del polímero o polímeros (expresada en porcentaje másico de polímero en las partículas) puede variar de un 1 a un 25 % en masa.

Las partículas que se pueden obtener mediante el procedimiento de la invención, son partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno, estando dichas partículas injertadas con injertos con la fórmula (III) siguiente:



(III)

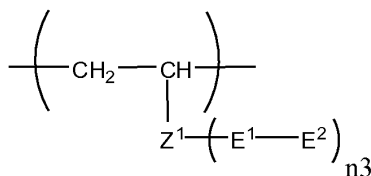
indicando la llave el sitio por el que se unen de forma covalente los injertos a las partículas y siendo R^1 , R^2 , Z , Y^1 , Y^2 , n_1 y n_2 tal como se han definido anteriormente y siendo Y^1 una unidad repetitiva de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, significando el grupo $-Z-(Y^1)_{n_1}-(Y^2)_{n_2}-R^2$, que interrumpe un enlace carbono-carbono del grupo fenilo, que puede estar unido a uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo.

Los detalles proporcionados anteriormente para las definiciones de R^1 , R^2 , Z , Y^1 , Y^2 , n_1 y n_2 , en el contexto de la descripción del procedimiento, se pueden retomar para la definición de las partículas de la invención.

En particular, los grupos R^1 pueden ser iguales entre sí, al igual que los grupos Z pueden ser iguales entre sí y los grupos R^2 pueden ser iguales entre sí. Más específicamente, R^1 y Z representan un grupo alquileo y R^2 un átomo de halógeno tal como cloro.

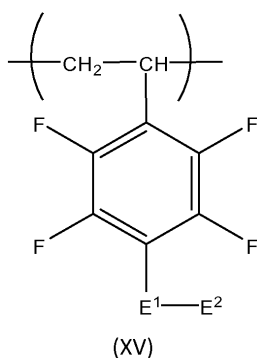
El grupo $-Z-(Y^1)_{n_1}-(Y^2)_{n_2}-R^2$ puede estar igualmente en posición *para* con respecto al grupo $-COO-$.

Y^1 puede representar una unidad repetitiva con la fórmula (XIV) siguiente:



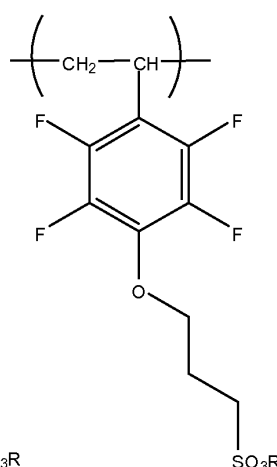
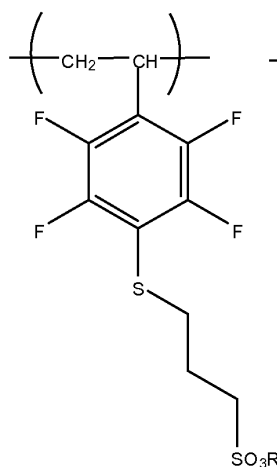
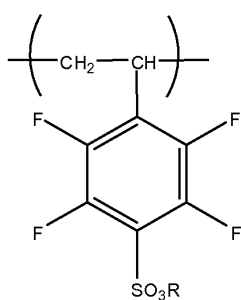
(XIV)

siendo Z^1 , E^1 , E^2 y n_3 tal como se han definido anteriormente; y, más específicamente, una unidad repetitiva con la fórmula (XV) siguiente:



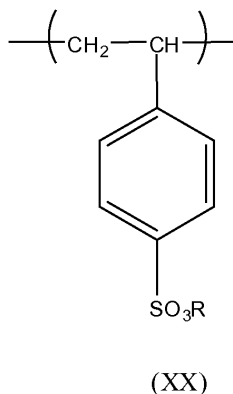
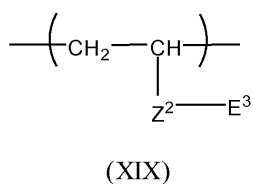
siendo E¹ y E² tal como se han definido anteriormente;
y, aún más específicamente, una unidad repetitiva que responde a una de las fórmulas (XVI) a (XVIII) siguientes:

5



siendo R tal como se ha definido previamente.

10 Cuando Y² existe, Y² puede representar una unidad repetitiva procedente de la polimerización de un monómero de estireno de fórmula (XII) o (XIII) mencionadas anteriormente, tal como un monómero de estirenosulfonato de sodio y, más específicamente, una unidad repetitiva que responde a una de las fórmulas (XIX) y (XX) siguientes:

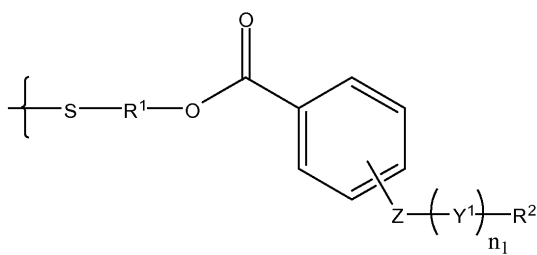


15

siendo Z², E³ y R tal como se han definido anteriormente.

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

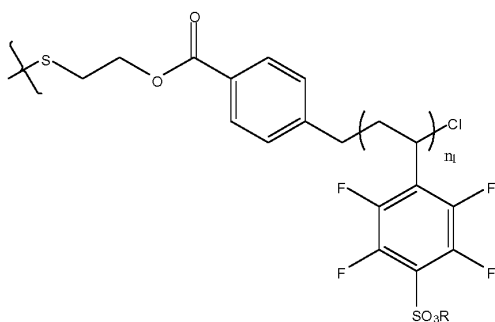
20 En particular, n₂ puede ser igual a 0, en cuyo caso las partículas están injertadas con injertos con la fórmula (XXI) siguiente:



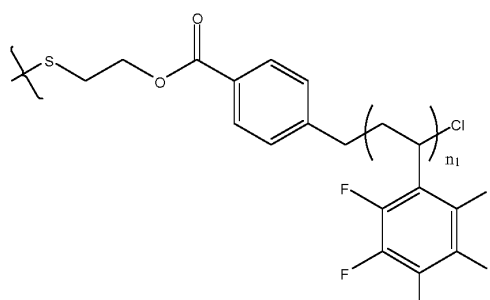
(XXI)

siendo R¹, Z, Y¹, R² y n₁ tal como se han definido anteriormente;

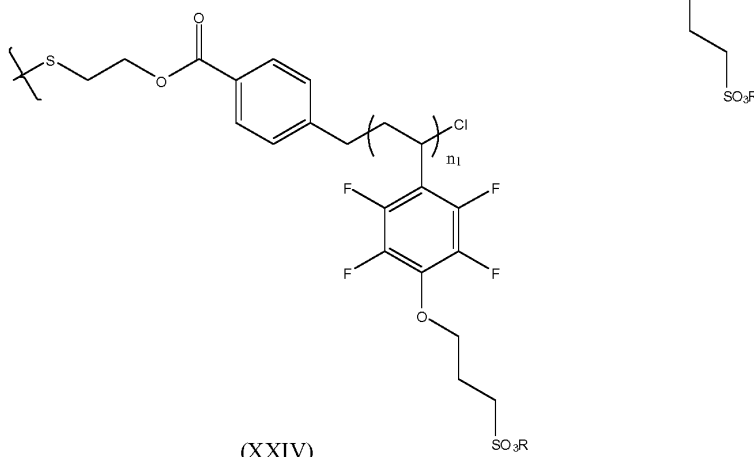
- 5 Partículas específicas de acuerdo con la invención pueden ser, por ejemplo, partículas de platino injertadas con injertos con las fórmulas siguientes:



(XXII)



(XXIII)



(XXIV)

- 10 siendo R y n₁ tal como se han definido previamente.

La llave indica el sitio por el que se unen los injertos a las partículas.

Las partículas, además, pueden estar unidas covalentemente a un material de carbono.

- 15 Estas partículas son particularmente interesantes, ya que permiten trasladar la fenomenología del punto triple a escala molecular, ejerciendo la función de catalizador el material que constituye la partícula como tal, ejerciendo la función de conductor protónico los polímeros anteriormente mencionados y ejerciendo la función de conductor electrónico el material de carbono. Los enlaces covalentes entre el conductor electrónico y el catalizador, por un
- 20 lado, y entre el material conductor protónico y el catalizador, por otro, aseguran en primer lugar una transferencia mejor de las cargas (electrones y protones, respectivamente) y, por tanto, mejores rendimientos y, en segundo lugar, una estabilidad perfecta en condiciones de funcionamiento de la pila cuando se usan estas partículas en pilas. Estos dos resultados permiten reducir la tasa de carga del catalizador para rendimientos mayores.

- 25 Como ya se ha mencionado para el procedimiento, las partículas que comprenden un material adecuado 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 tal caso, cuando hay varios elementos metálicos, se podrá

hablar de partículas en aleación o aleaciones metálicas).

Partículas metálicas particularmente adecuadas pueden ser partículas que comprenden un metal noble, tal como el platino, el rutenio, el paladio y mezclas de los mismos.

5 Cuando las partículas obtenidas de acuerdo con la invención se van a usar en pilas PEMFC, las partículas metálicas son ventajosamente partículas de platino.

10 Por lo que se refiere al material de carbono, cuando este está presente, puede ser grafito, negro de carbono, fibras de carbono, tubos de carbono (tales como nanotubos de carbono), grafeno.

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

15 Las partículas de la invención pueden formar parte de la constitución de electrodos de pilas de combustible, en particular pilas de combustible de tipo PEMFC, más en particular en capas catalíticas de electrodos de pilas de combustible.

20 Así, la invención se refiere igualmente a electrodos que comprenden tales partículas y a pilas de combustible que comprenden al menos un ensamblaje electrodo-membrana-electrodo, en el que al menos uno de sus electrodos es un electrodo de acuerdo con la invención.

25 Estas partículas son dispersables en una solución alcohólica. Por tanto, es posible mezclarlas con un ionómero conductor de protones en proporciones que varían de 100/0 a 70/30. La solución se puede depositar después sobre cualquier tipo de soporte poroso de carbono (tejido o fieltro) y se puede usar como electrodo de una pila de combustible.

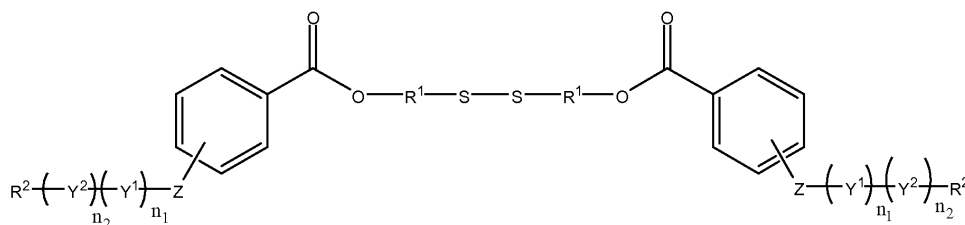
30 Más aún, las partículas de la invención, una vez incorporadas a pilas de combustible, permiten obtener una mejora de sus propiedades, tales como los rendimientos a densidades de corriente elevadas.

35 Por otro lado, estas partículas presentan una actividad electrocatalítica incluso aunque se usen sin un ionómero de tipo Nafion®. Este resultado es particularmente notable ya que permite realizar electrodos sin Nafion®. Asociadas a membranas alternativas al Nafion®, estas partículas permitirán realizar ensamblajes membrana/electrodo completamente sin Nafion®.

40 Así, las pilas de combustible, por ejemplo de tipo PEMFC, comprenden convencionalmente al menos un ensamblaje electrodo-membrana-electrodo, en el que al menos uno de sus electrodos está basado en las partículas de acuerdo con la invención.

45 Por lo que se refiere a la membrana, esta puede estar basada en un material polimérico conductor de protones, pudiendo ser el polímero o polímeros que constituyen este material de la misma naturaleza que el polímero o polímeros injertados en la superficie de dichas partículas.

Los polímeros usados para injertar las partículas de la invención son nuevos y responden a la fórmula (III) siguiente:



(III)

en la que:

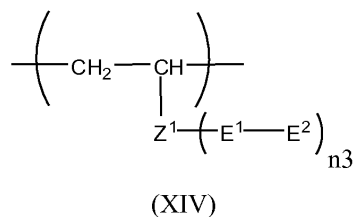
- 50 - Y¹ corresponde a una unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero de estireno fluorado que lleva eventualmente al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, y n₁ es el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, siendo este número de repetición un número entero positivo al menos igual a 2;
- Y² corresponde a una unidad repetitiva procedente de la polimerización de un monómero de estireno no fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, y n₂ es el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, siendo este número de repetición igual a 0 o un número entero positivo al menos igual a 2;
- 55 - R¹, R² y Z son tal como se han definido anteriormente.

Los detalles proporcionados anteriormente para las definiciones de R¹, Z, Y¹, Y², R², n₁ y n₂ se pueden retomar para la definición de los polímeros de la invención.

- 5 En particular, los grupos R¹ pueden ser iguales entre sí, al igual que los grupos Z pueden ser iguales entre sí y los grupos R² pueden ser iguales entre sí. Más específicamente, R¹ y Z representan un grupo alqueno y R² un átomo de halógeno tal como cloro.

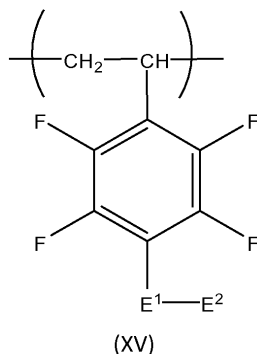
El grupo -Z-(Y¹)_{n1}-(Y²)_{n2}-R² puede estar igualmente en posición *para* con respecto al grupo -COO-.

- 10 Y¹ puede representar una unidad repetitiva con la fórmula (XIV) siguiente:



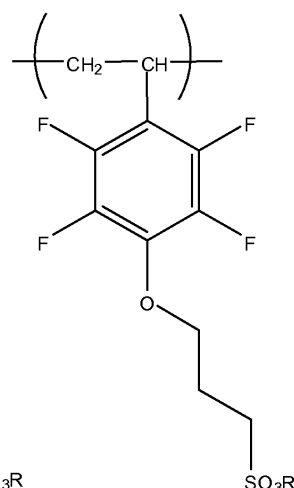
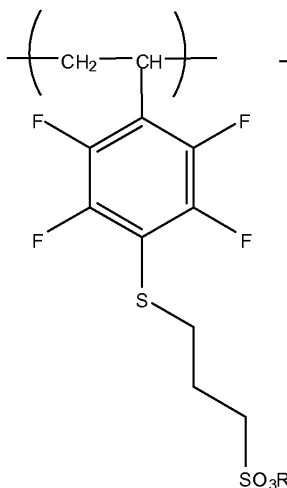
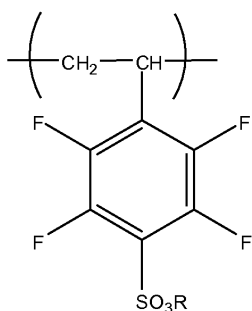
siendo Z¹, E¹, E² y n₃ tal como se han definido anteriormente;

- 15 y, más específicamente, una unidad repetitiva con la fórmula (XV) siguiente:



siendo E¹ y E² tal como se han definido anteriormente;

- 20 y, aún más específicamente, una unidad repetitiva que responde a una de las fórmulas (XVI) a (XVIII) siguientes:



(XVI)

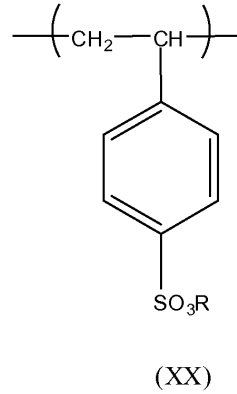
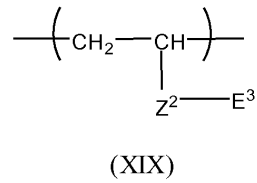
(XVII)

(XVIII)

siendo R tal como se ha definido previamente.

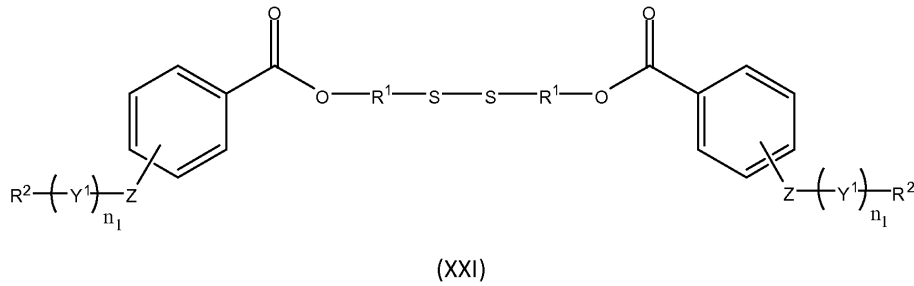
- 25 Cuando Y² existe, Y² puede representar una unidad repetitiva procedente de la polimerización de un monómero de estireno de fórmula (XII) o (XIII) mencionada anteriormente, tal como un monómero de estirenosulfonato de sodio.

A modo de ejemplos, la unidad repetitiva Y^2 puede responder a una de las fórmulas (XIX) y (XX) siguientes:

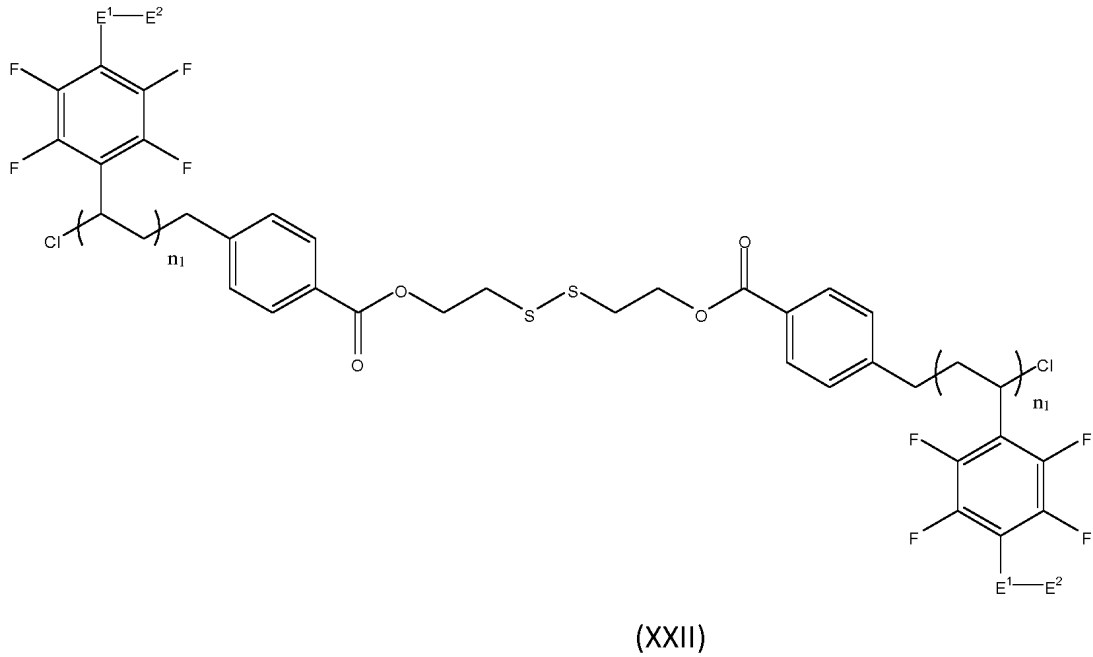


5 siendo Z^2 , E^3 y R tal como se han definido anteriormente.

En particular, n_2 puede ser igual a 0, en cuyo caso el polímero responderá así a la fórmula (XXI) siguiente:



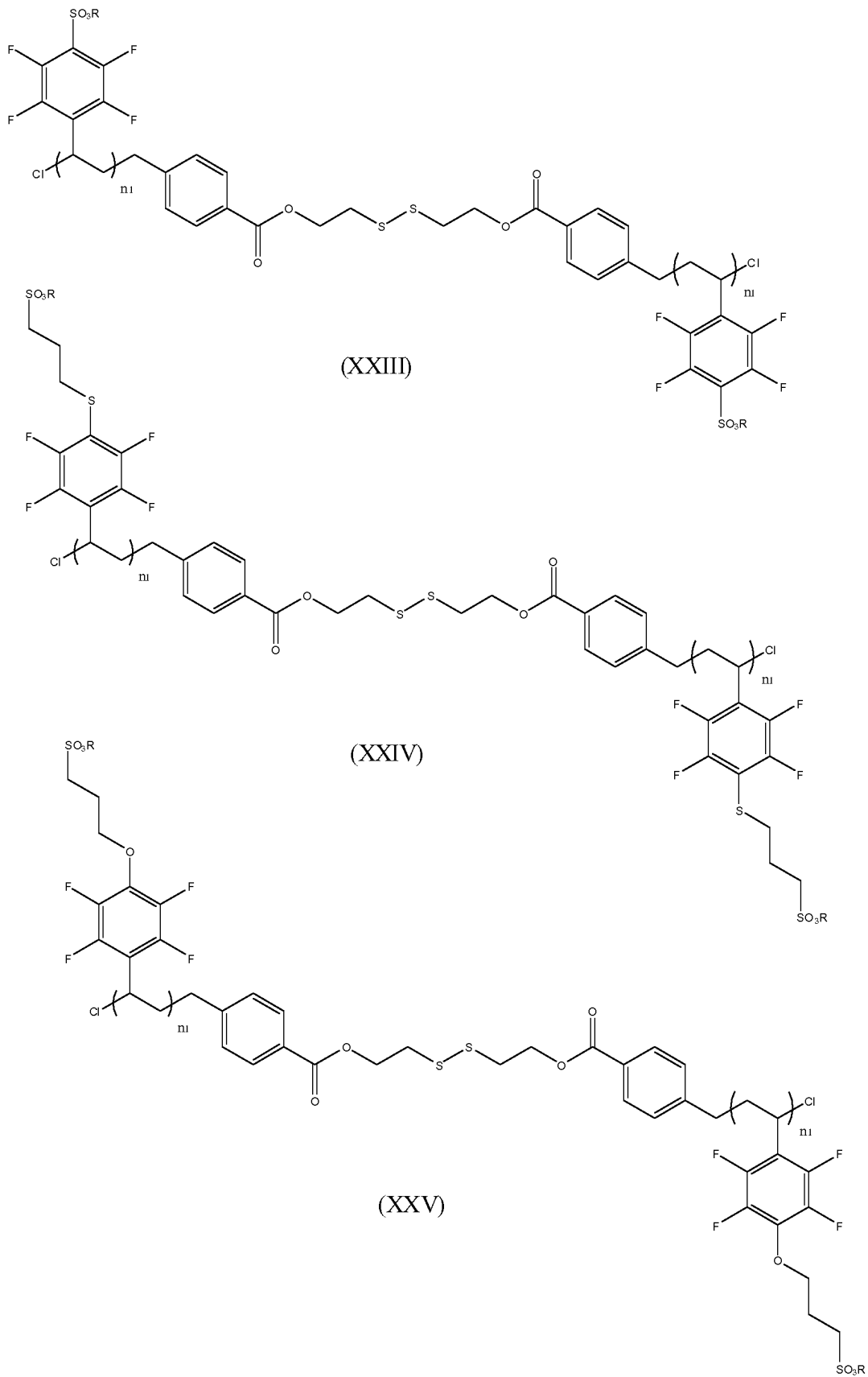
10 Polímeros específicos de acuerdo con la invención pueden ser polímeros con la fórmula (XXII) siguiente:



15 en la que n_1 , E^1 y E^2 son tal como se han definido anteriormente.

De manera aún más específica, polímeros de acuerdo con la invención pueden responder a una de las fórmulas (XXIII) a (XXV) siguientes:

20



siendo R y n₁ tal como se han definido anteriormente.

5 La invención se describirá con respecto a los ejemplos siguientes dados a título ilustrativo y no limitante.

Breve descripción de las figuras

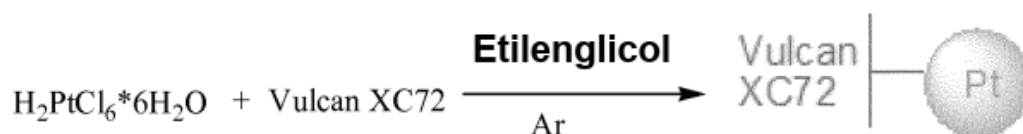
5 La figura 1 es una curva de polarización que ilustra la evolución de la tensión E (en V) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²).

La figura 2 representa curvas de evolución de la tensión E (en V) en función de la densidad de corriente D (en A/cm²) (curva a' para la pila 1, curva b' para la pila 2 y curva c' para la pila 3).

10 La figura 3 representa curvas de evolución de la tensión E (en V) en función del tiempo T (en horas) (curva a' para la pila 1, curva b' para la pila 2 y curva c' para la pila 3).

Exposición detallada de modos de realización particulares**Ejemplo 1**

15 Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino unidas a un material de carbono de tipo negro de carbono (denominado en la fórmula que sigue "Vulcan XC72") según el esquema de reacción siguiente:



20 En un primer momento, se disuelve la sal H₂PtCl₆·H₂O (267 mg) en 100 ml de etilenglicol. El pH, por tanto, es de aproximadamente 0,8. Este se ajusta a 11 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio en etilenglicol.

25 El carbono molido finamente con anterioridad (Vulcan XC72; 0,145 mg) se añade después a la solución preparada anteriormente y la mezcla resultante se somete a ultrasonidos hasta la dispersión total del carbono.

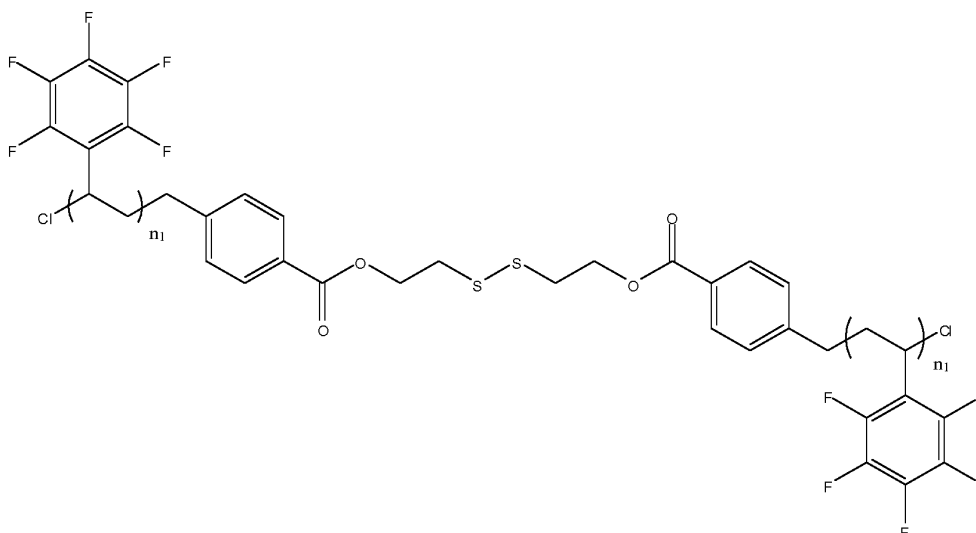
A continuación se calienta la mezcla mediante irradiación de microondas y en atmósfera inerte de nitrógeno (tiempo de elevación de la temperatura de 5 minutos, 5 minutos a 100 °C, potencia de 1600 W y pulso al 80 %).

30 El pH obtenido al final de la síntesis es igual a 11 a una temperatura de 18 °C. Este pH se ajusta a 2 mediante la adición de una solución de ácido clorhídrico y después se añaden 50 ml de agua Milli-Q para homogeneizar la mezcla. La solución se somete después a ultrasonidos durante 5 minutos.

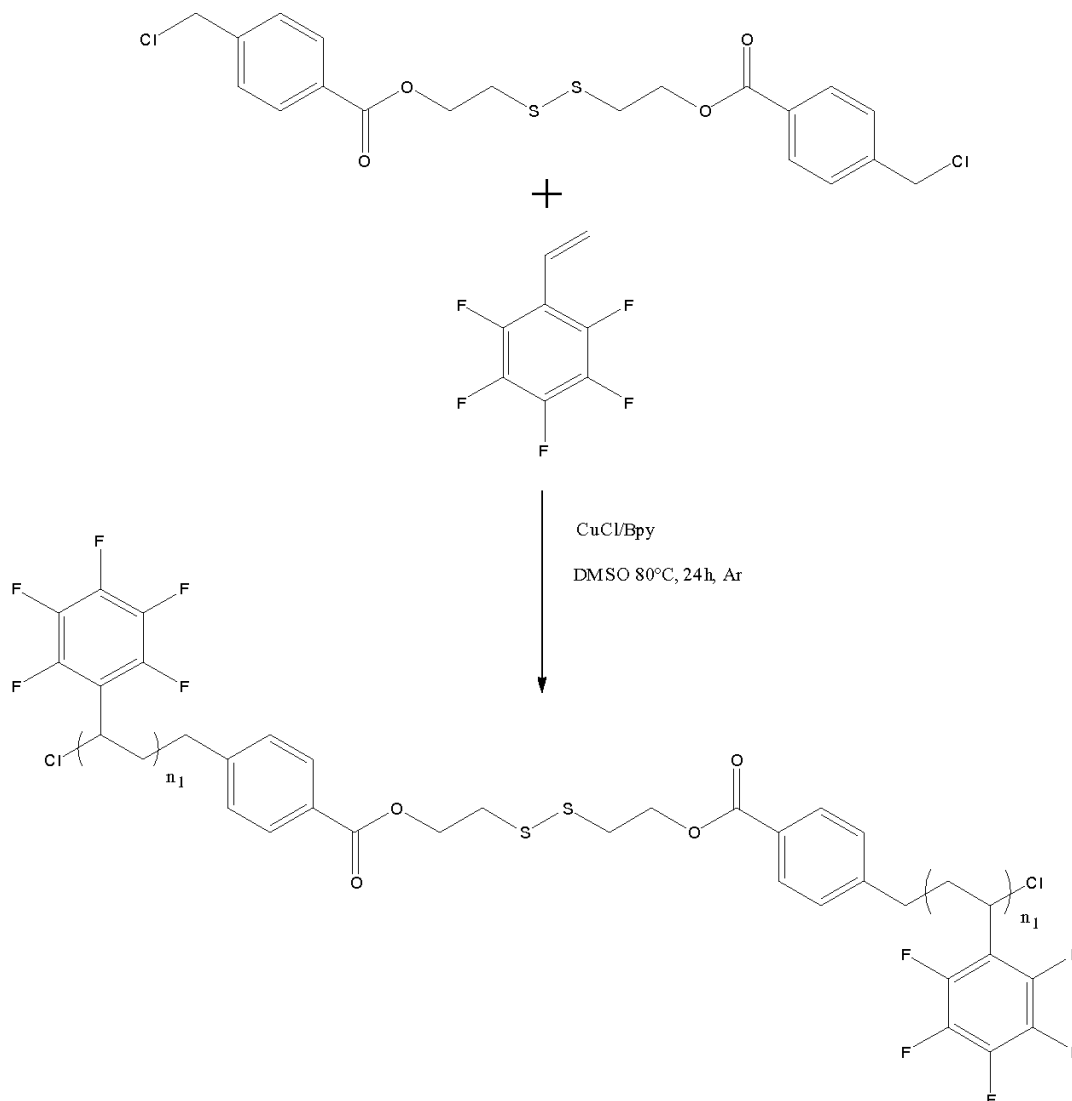
35 Las partículas obtenidas se aíslan mediante ultrafiltración, después se enjuagan abundantemente con agua Milli-Q y seguidamente se secan a 60 °C en una estufa antes de someterlas a tratamiento térmico a 200 °C durante 2 horas en la estufa.

Ejemplo 2

40 Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero mediante polimerización ATRP con un iniciador de ATRP específico que se puede esquematizar mediante la fórmula que sigue a continuación:



siendo n_1 el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, siendo el esquema de reacción de la polimerización el siguiente:



5

Se efectúan dos ensayos (denominados ensayo 1 y ensayo 2) con cantidades diferentes para el monómero, usando los otros ingredientes en las mismas cantidades para ambos ensayos.

10 Para ello, en un primer momento se somete un matraz de dos bocas de 50 ml a un tratamiento térmico al vacío que comprende 3 ciclos con una fase de calentamiento y una fase de enfriamiento a temperatura ambiente.

Después se introduce en el matraz de dos bocas dimetilsulfóxido (DMSO) desgasificado al vacío burbujando argón (15 minutos). Se introducen 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno (6,7 ml, 1000 eq para el ensayo 1 y 16,8 ml, 2500 eq para el ensayo 2) y el iniciador ARTP (23 mg, 0,1 mmol, 1 eq) en flujo de argón y se burbujea de nuevo argón al vacío.

15

Cuando el iniciador se ha disuelto perfectamente en la mezcla de reacción, se introducen biperidina (58 mg, 8 eq) y cloruro de cobre (19 mg, 4 eq) en flujo de argón. Por último se efectúan tres ciclos de argón-vacío.

20 Seguidamente el matraz de dos bocas se coloca en un baño de aceite previamente calentado a 80 °C. Después de aproximadamente 5 horas de polimerización, se detiene la reacción dejando el sistema al aire. La solución pasa de un color marrón a un color verde-azul.

Finalmente, el polímero se precipita en isopropanol y se recupera en forma de un sólido blanco pegajoso antes del secado.

25

El polímero se seca durante una noche en la estufa a 60 °C.

El polímero resultante corresponde al producto esperado con la fórmula anterior según los análisis de RMN ^1H y RMN ^{19}F , cuyos resultados se dan a continuación.

RMN ^1H (300,13 MHz, THF- d_8 , $\delta = 1,73$ ppm) δ : 2,9 (s ancho, CH); 2 (s ancho, CH_2 de la unidad repetitiva);

5 **RMN ^{19}F** (282,40 MHz, THF- d_8 , ppm): -143 (m, F *orto*), -157 (m, *para*); -164 (m, *meta*)

El análisis de RMN ^1H demuestra igualmente que la conversión de los monómeros está comprendida entre un 60 y un 70 %.

10 La cromatografía de exclusión molecular en tetrahidrofurano ha permitido determinar los pesos moleculares promedio en número (M_n) y en masa (M_w) y los índices de polidispersidad (I_p). Los resultados se dan en la siguiente tabla (siendo la primera línea para el ensayo 1 y la segunda línea para el ensayo 2).

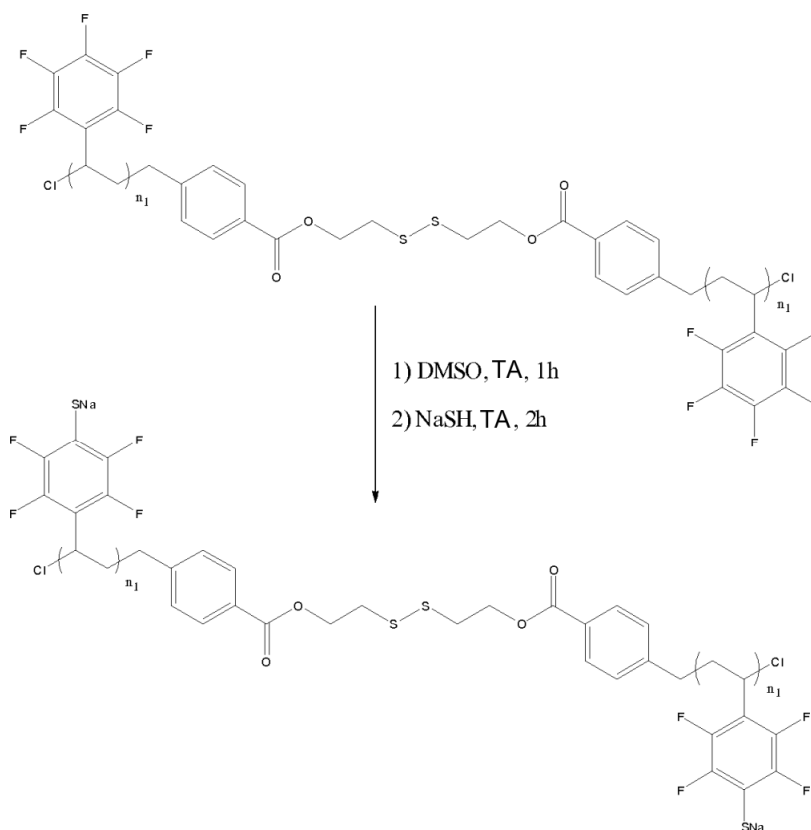
DP _n teórico	M _n teórico	Conversión ^a	M _n experimental ^b	M _w experimental ^b	I _p
1000	194 600	68	132 300	158 800	1,20
2500	485 700	63	306 000	385 600	1,26

^a calculado por RMN ^1H ; ^b Calculado por análisis SEC en THF

15 Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero sulfurado obtenido mediante sulfuración de los polímeros obtenidos en los ensayos 1 y 2 del ejemplo 2.

20 El esquema de reacción es el siguiente:



25 En un matraz de fondo redondo de 25 ml, se dispersa el polímero obtenido en el ejemplo 2 (2 g) en dimetilsulfóxido (20 ml) a temperatura ambiente (TA) durante 1 hora. Después se introduce poco a poco hidrogenosulfato de sodio hidratado (1,2 eq con respecto al número de unidades monoméricas) en el matraz de fondo redondo a temperatura ambiente (TA). Se observa un cambio de color del amarillo pálido al azul y después la desaparición del color azul. La

mezcla de reacción después de 30 minutos pasa por un color azul y luego, al final de la reacción (al cabo de 2 horas), el medio constituye un sistema homogéneo de color azul que presenta una viscosidad elevada.

La mezcla de reacción bruta se diluye en agua y se precipita 2 veces en isopropanol.

El polímero resultante es un sólido amarillo que se seca en la estufa a 60 °C durante una noche.

El polímero resultante corresponde al producto esperado con la fórmula anterior según los análisis de RMN ¹⁹F, cuyos resultados se dan a continuación.

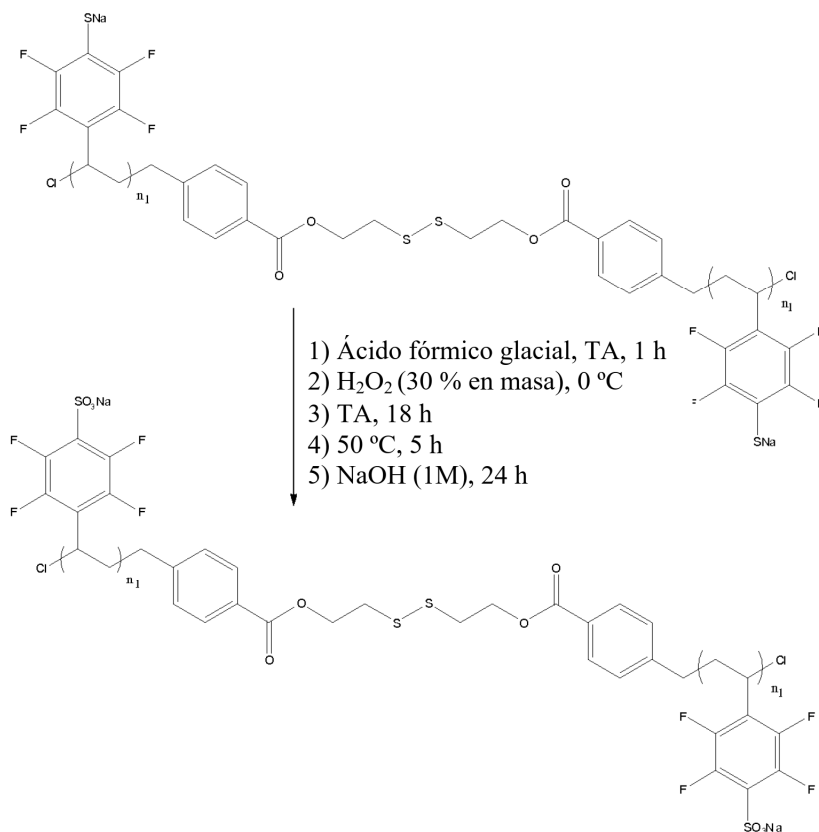
RMN ¹⁹F (282,40 MHz, D₂O): -138 (m, F *meta*), -151 (m, F *orto*)

Estos demuestran, en particular, la desaparición de la señal relativa al flúor en posición *para*, estando esta posición ocupada en adelante por un grupo -SNa.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero sulfonado obtenido mediante sulfonación del polímero obtenido en el ejemplo 3.

El esquema de reacción es el siguiente:



25 En un matraz de fondo redondo de 100 ml, el polímero obtenido en el ejemplo (2 g) se suspende en ácido fórmico durante 30 minutos. A continuación el matraz de fondo redondo se coloca en un baño de hielo. Al cabo de 15 minutos, se añade gota a gota peróxido de hidrógeno (2 eq con respecto al número de unidades monoméricas). La mezcla se coloca posteriormente a temperatura ambiente durante 18 horas y después a reflujo durante 5 horas.

30 El polímero se precipita en isopropanol y después se añade a una solución acuosa de hidróxido de sodio (1 M). La mezcla se agita a continuación durante 24 horas. El polímero se filtra y se enjuaga con isopropanol. El polímero se coloca en la estufa a 60 °C durante una noche.

35 El polímero resultante corresponde al producto esperado con la fórmula anterior según los análisis de IR y RMN ¹⁹F, cuyos resultados se dan a continuación.

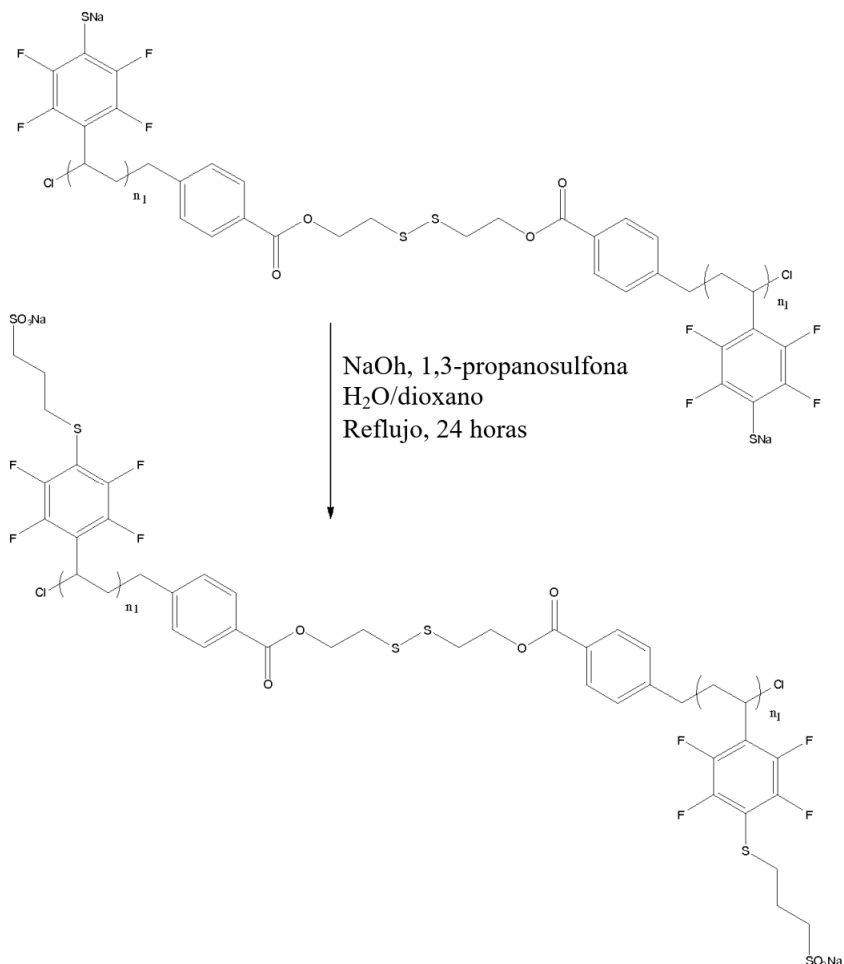
IR (cm⁻¹): 1160 y 1025 (señales correspondientes al grupo O=S=O)

RMN ¹⁹F (282,40 MHz, D₂O): -138 (m, F *meta*), -142 (m, F *orto*)

Ejemplo 5

5

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero sulfonado que comprende un grupo espaciador orgánico obtenido mediante sulfonación de acuerdo con el esquema de reacción siguiente:



10

En un matraz de fondo redondo de 25 ml, el polímero obtenido en el ejemplo 3 (2 g) se suspende en sosa 1 M a temperatura ambiente durante 1 hora. Se diluye 1,3-propanosulfona (1,2 eq con respecto al número de unidades monoméricas) en dioxano y después se añade gota a gota a temperatura ambiente. La mezcla se pone después a reflujo durante 24 horas.

15

La mezcla se filtra y se lava con agua. Se obtiene un gel incoloro.

El polímero obtenido se seca en la estufa a 60 °C durante una noche.

20

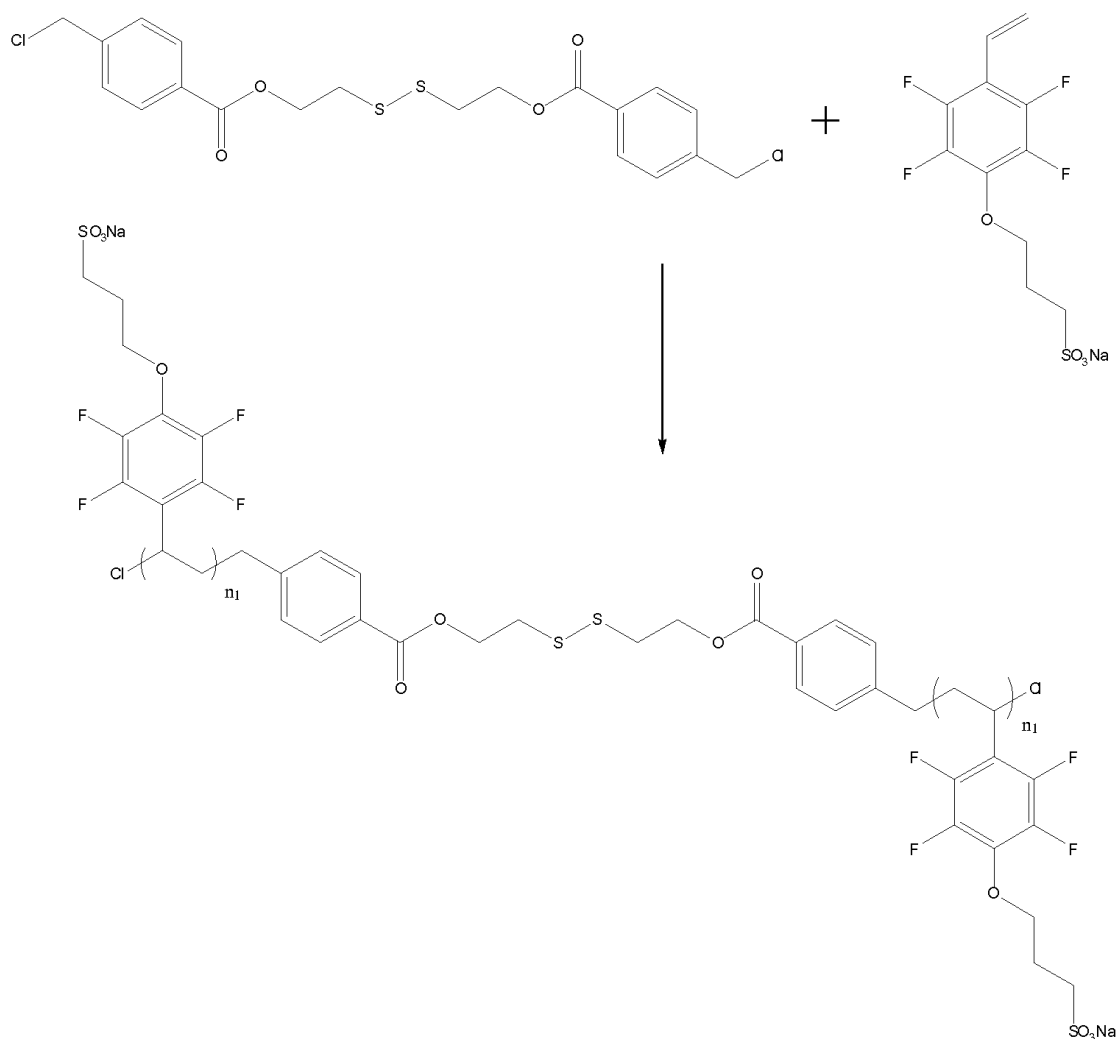
El polímero resultante corresponde al producto esperado con la fórmula anterior según los análisis de RMN ¹⁹F, cuyos resultados se dan a continuación.

RMN ¹⁹F (282,40 MHz, D₂O, ppm): -150 (m, F *meta*), -164 (m, F *orto*).

Ejemplo 6

25

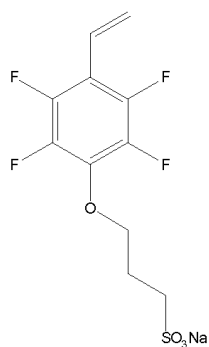
Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero sulfonado que comprende un grupo espaciador orgánico obtenido mediante polimerización ATRP de un monómero específico de acuerdo con el esquema de reacción siguiente:



5 Para ello, en un primer momento se procede a la preparación del monómero específico: el 3-(2,3,5,6- tetrafluoro-4-
vinilfenoxi)propano-1-sulfonato de sodio (etapa a) y después a la polimerización del monómero con un iniciador de
ATRP.

a) Síntesis del 3-(2,3,5,6- tetrafluoro-4-vinilfenoxi)propano-1-sulfonato de sodio

10 Esta etapa ilustra la síntesis del monómero 3-(2,3,5,6- tetrafluoro-4-vinilfenoxi)propano-1-sulfonato de sodio con la
fórmula siguiente:



15 Para ello, se disuelve tetrafluoroestireno hidroxilado (estando el grupo -OH en posición *para* con respecto al grupo
de etileno) (1,5 g, 5 mmol, 1 eq) en metanol y después se añade hidróxido de sodio (10 mmol, 2 eq). La mezcla se
deja en agitación magnética a temperatura ambiente hasta la disolución completa de la base. Se añade gota a gota
una solución de 1,3-propanosulfona (0,73 g, 6 mmol, 1,2 eq) en dioxano. La mezcla se agita a temperatura ambiente
durante una hora y después se pone a reflujo durante 24 horas. Los disolventes se eliminan mediante evaporación

rotativa y el residuo se lava con diclorometano tres veces. El producto se recrystaliza a continuación dos veces en una mezcla de metanol/agua (2:1).

El monómero resultante corresponde al producto esperado con la fórmula anterior según los análisis de IR, RMN ¹⁹F y RMN ¹H, cuyos resultados se dan a continuación.

IR (cm⁻¹): 1183 y 1060 (señales correspondientes al grupo O=S=O)

RMN ¹⁹F (282,40 MHz, D₂O, ppm): -145 (2F, m, F *meta*), -160 (2F, m, F *orto*)

RMN ¹H (300,13 MHz, DMSO-d₆, δ = 4,75 ppm): 6,68 (dd, 1H, CH alquénico), 5,80 (dd, 2H, CH₂ alquénico), 4,42 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃Na), 3,14 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃Na), 2,22 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-SO₃Na).

b) Polimerización del 3-(2,3,5,6- tetrafluoro-4-vinilfenoxi)propano-1-sulfonato de sodio

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

Después se añade al matraz de dos bocas agua Milli-Q desgasificada al vacío burbujeando argón (15 minutos). Se añade 3-(2,3,5,6- tetrafluoro-4-vinilfenoxi)propano-1-sulfonato de sodio (2500 eq) en flujo de argón y se burbujea de nuevo argón al vacío.

En paralelo, en un matraz piriforme de 25 ml, se desgasifica al vacío metanol (16 ml) burbujeando argón (15 minutos) y el iniciador de ATRP (1 eq) se introduce después en flujo de argón.

Cuando el monómero se ha disuelto perfectamente en el agua, se introducen biperidina (116 mg) y cloruro de cobre (37 mg) en flujo de argón.

Se burbujea argón en el sistema haciendo vacío al mismo tiempo.

La solución de iniciador en metanol se introduce con una jeringa (20 ml, teniendo cuidado de acondicionar bien la jeringa en argón) manteniendo al mismo tiempo un flujo de argón. Por último se efectúan tres ciclos de argón-vacío.

El matraz de dos bocas se coloca en un baño de aceite previamente calentado a 45 °C. Después de aproximadamente 21 horas de polimerización, se detiene la reacción dejando el sistema al aire. La solución pasa de un color marrón a un color verde-azul.

La mezcla se filtra sobre gel de sílice, a fin de eliminar los iones de Cu II (Cu²⁺) contenidos en el sistema catalítico y atrapados por el polímero.

Finalmente, el polímero se precipita en metanol frío y se recupera en forma de un sólido blanco pegajoso antes del secado.

El polímero se coloca seguidamente en la estufa a 65 °C durante 1 noche.

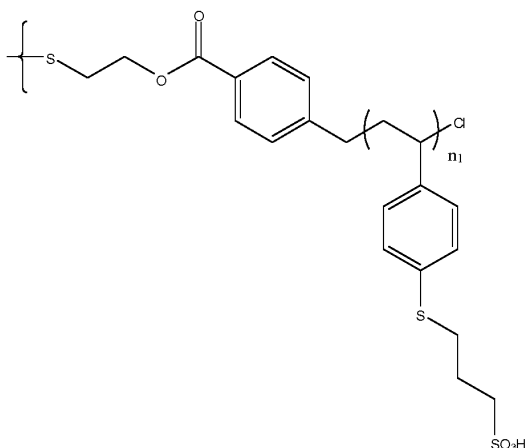
El polímero resultante corresponde al producto esperado con la fórmula anterior según los análisis de IR y RMN ¹⁹F, cuyos resultados se dan a continuación.

RMN ¹⁹F (282,40 MHz, D₂O, ppm): -150 (m, F en *meta*), -165 (m, F en *orto*)

IR (cm⁻¹): 1183 y 1040 (señales correspondientes al grupo O=S=O)

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de platino preparadas de acuerdo con el ejemplo 1 e injertadas con el polímero preparado en el ejemplo 5, estando así estas partículas injertadas con injertos con la fórmula siguiente:



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

5 Para ello, en un matraz de fondo redondo de 25 ml se introducen las partículas preparadas en el ejemplo 1 (100 mg) y hexilamina (10 ml). El matraz de fondo redondo se deja 15 minutos en un baño de ultrasonidos, a fin de que la suspensión de partículas sea homogénea. El polímero obtenido en el ejemplo 5 (2 mg) se pone en solución en una mezcla agua/hexilamina (50/50 en volumen) y después se introduce en el matraz de fondo redondo. El conjunto se

10 deja en agitación magnética durante 12 horas. Las partículas de platino funcionalizadas se precipitan en 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).

15 Estas etapas de lavado permiten eliminar las trazas de polímeros que no se pueden injertar sobre las partículas.

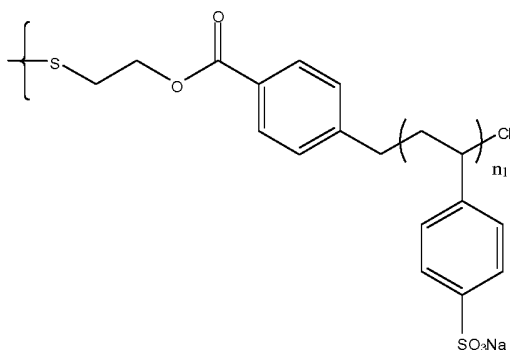
Las partículas se dejan durante una noche en la estufa a 65 °C.

Se puede prever fácilmente una preparación similar con los polímeros preparados en los ejemplos 4 y 6.

20 Ejemplo 8

En este ejemplo, las partículas obtenidas en el ejemplo 7 se incorporan a electrodos y se someten a ensayos de pila (denominada pila 1) con intenciones comparativas con respecto a una pila similar pero que comprende un electrodo que comprende partículas de platino soportadas sobre carbono dispersadas en Nafion® (denominada pila 2) y una

25 pila similar que comprende un electrodo que comprende partículas injertadas con injertos con la fórmula (I') siguiente:



30 indicando n_1 el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, denominada pila 3.

Para ello, cada pila comprende un ensamblaje electrodo-membrana-electrodo que comprende:

- 35
- un ánodo de tipo electrodo de difusión de gas que comprende 0,2 mg/cm² de partículas comerciales de platino unidas a un material de carbono (no estando injertadas estas partículas);
 - un cátodo de tipo electrodo de difusión de gas que comprende 0,4 mg/cm² de partículas de platino específicas;
 - una membrana de Nafion® NRE 211 dispuesta entre el ánodo y el cátodo.

Para la pila 1, el cátodo comprende partículas de platino obtenidas en el ejemplo 7.

Para la pila 2, el cátodo comprende partículas de platino soportadas sobre carbono dispersadas en Nafion®.

- 5 Para la pila 3, el cátodo comprende partículas de platino soportadas sobre carbono e injertadas con injertos con la fórmula (I') anterior.

Los ensamblajes electrodo-membrana-electrodo se realizan de acuerdo con el protocolo operativo siguiente.

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

- 15 Antes de colocarla en el ensamblaje, la membrana de Nafion® se trata previamente mediante prensado en caliente presionando un refuerzo de una parte a otra de la misma a una temperatura de 110 °C y a una presión de 3 MPa durante 90 segundos.

- 20 Por último, los electrodos de difusión de gas (ánodo y cátodo) se prensan de una parte a otra de la membrana de Nafion® así tratada previamente a una temperatura de 115 °C y después a una presión de 3,5 MPa durante 150 segundos a una temperatura de 135 °C.

Los ensayos se efectúan en monoceldas de 5 cm² en H₂/O₂ (estequiometría $\lambda_{O_2} = 1,5$ y $\lambda_{H_2} = 1,5$) a una presión de 0,2 MPa (2 bar) a 60 °C y 21 % de humedad.

- 25 En la figura 2 se representan curvas de evolución de la tensión E (en V) en función de la densidad de corriente (en A/cm²) (curva a' para la pila 1, curva b' para la pila 2 y curva c' para la pila 3).

- 30 La curva b' representa el comportamiento de un electrodo convencional constituido por nanopartículas de platino soportadas sobre carbono y dispersadas en Nafion®. A densidades de corriente elevadas, se observa una inflexión de la curva característica de un inicio de inundación de los electrodos.

- 35 La curva c' representa el comportamiento de un electrodo constituido por nanopartículas de platino soportadas sobre carbono e injertadas con injertos con la fórmula (I'). A densidades de corriente elevadas, se observa también una ligera inflexión de la curva.

- La curva a' representa el comportamiento de un electrodo de acuerdo con la invención. A densidades de corriente elevadas, no se observa ninguna inflexión de la curva, lo que se traduce en una ausencia de inundación de los electrodos.

- 40 Se ha ensayado también la durabilidad de tales pilas, y este ensayo consiste en seguir la evolución en función del tiempo de la tensión de la celda a una densidad de corriente fija (1 A.cm⁻²).

Los ensayos se han llevado a cabo a 36 °C, que representa la temperatura de equilibrio de una pila no calentada.

- 45 Los resultados se representan en la figura 3, con la curva a' para la pila 1, la curva b' para la pila 2 y la curva c' para la pila 3.

- 50 La pila de acuerdo con la invención presenta un descenso menor, lo que se traduce en una menor sensibilidad al envejecimiento. Este fenómeno se explica por una mejor estabilidad química de las partículas de la invención en el medio corrosivo de la pila.

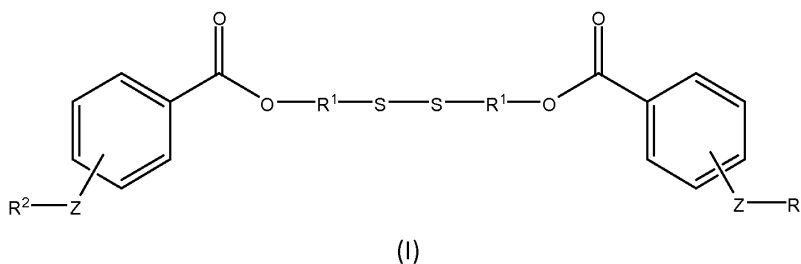
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno, estando dichas partículas injertadas con injertos que consisten en al menos un polímero que comprende al menos una unidad repetitiva de estireno que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, comprendiendo dicho procedimiento:

a) una etapa de preparación de al menos un polímero mediante polimerización ATRP:

- de un monómero de estireno fluorado que lleva eventualmente al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal; y
- eventualmente, de un monómero de estireno no fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal;

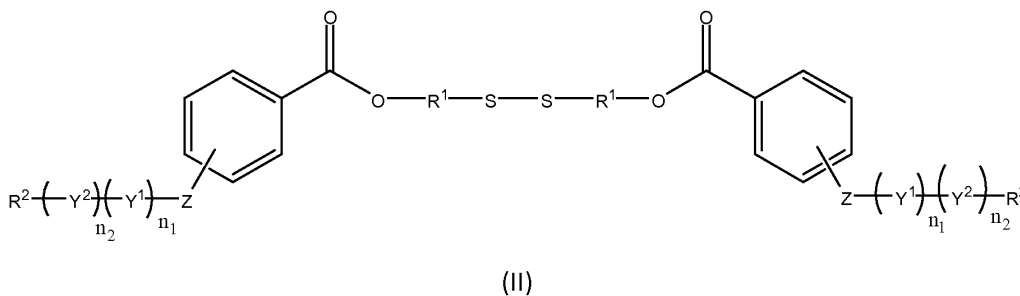
con un iniciador de ATRP que responde a la fórmula (I) siguiente:



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 fórmula (II) siguiente:

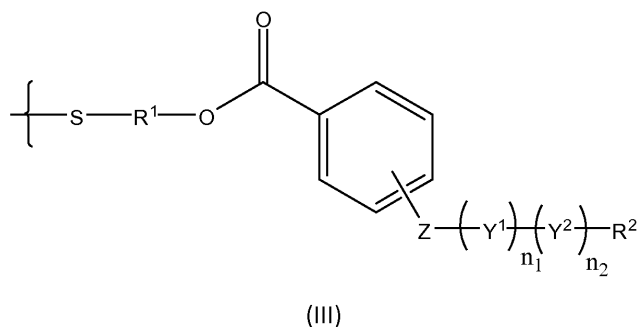


en la que:

- Y¹ corresponde a una unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero de estireno fluorado que lleva eventualmente al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, y n₁ es el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, siendo este número de repetición un número entero positivo al menos igual a 2;
- Y² corresponde a una unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero de estireno no fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, y n₂ es el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, siendo este número de repetición igual a 0 o un número entero positivo al menos igual a 2;
- R¹, R² y Z son tal como se han definido anteriormente;

b) cuando la unidad repetitiva procedente de la polimerización del monómero de estireno fluorado no lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, una etapa de introducción en esta unidad repetitiva de al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, correspondiendo así la unidad repetitiva Y¹ en adelante a una unidad repetitiva de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal;

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



5 indicando la llave el sitio por el que se unen de forma covalente los injertos a las partículas y siendo R¹, R², Z, Y², n₁ y n₂ tal como se han definido anteriormente y constituyendo Y¹ una unidad repetitiva de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas son partículas metálicas.

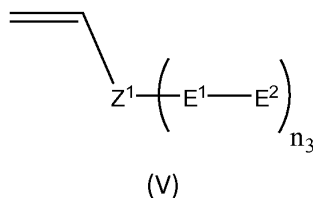
10 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que las partículas metálicas son partículas que comprenden un metal noble, tal como platino, rutenio, paladio y mezclas de los mismos.

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

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

20 6. 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 estar presentes estos grupos eventualmente en forma de una sal.

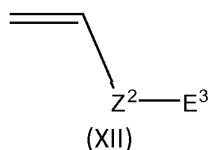
25 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de estireno fluorado es un monómero que responde a la fórmula (V) siguiente:



- Z¹ corresponde a un grupo fenileno fluorado; y
- E¹ corresponde a un enlace sencillo o un grupo espaciador orgánico;
- E² corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico;
- n₃ es igual a 0 o a 1.

35 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que E¹ es un grupo espaciador orgánico, E¹ es un grupo alquileo, un grupo -S-alquileo o un grupo -O-alquileo, pudiendo comprender dichos grupos alquileo de 1 a 4 átomos de carbono.

40 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de estireno no fluorado es un monómero con la fórmula (XII) siguiente:



en la que:

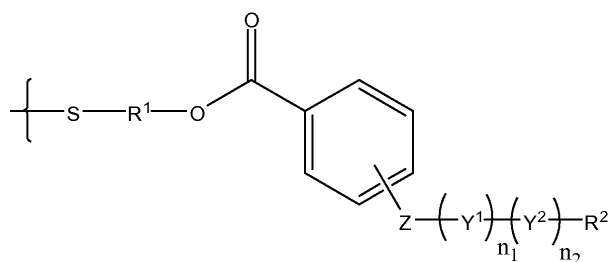
- 45 - Z² corresponde a un grupo fenileno; y

- E³ corresponde a un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas, además, están unidas a un material de carbono.

5 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 que comprende, además, antes de la etapa a) y/o la etapa b) y/o la etapa c), una etapa de preparación de las partículas que comprenden un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno.

10 12. Partículas que se pueden obtener mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo dichas partículas un material adecuado para catalizar la reducción del oxígeno o la oxidación del hidrógeno y estando injertadas con injertos con la fórmula (III) siguiente:



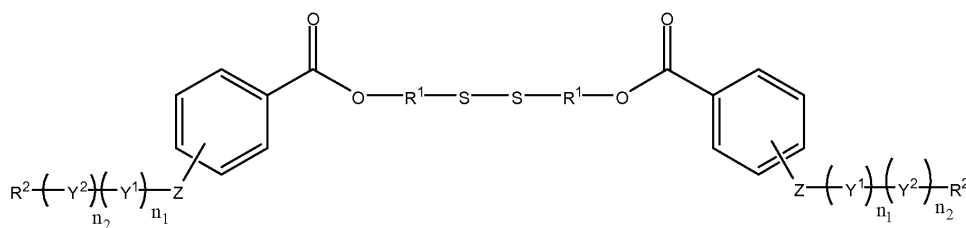
(III)

15 indicando la llave el sitio por el que se unen de forma covalente los injertos a las partículas y siendo R¹, R², Z, Y², n₁ y n₂ tal como se han definido en la reivindicación 1 y siendo Y¹ una unidad repetitiva de estireno fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, significando el grupo -Z-(Y¹)_{n₁}-(Y²)_{n₂}-R², que interrumpe un enlace carbono-carbono del grupo fenilo, que puede estar unido a uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenilo.

13. Electrodo que comprende partículas tales como las definidas de acuerdo con la reivindicación 12.

25 14. Pila de combustible que comprende al menos un ensamblaje electrodo-membrana-electrodo, en el que al menos uno de sus electrodos es un electrodo de acuerdo con la reivindicación 13.

15. Polímero que responde a la fórmula (II) siguiente:



(II)

30 en la que:

35 - Y¹ corresponde a una unidad repetitiva procedente de la polimerización de un monómero de estireno fluorado que lleva eventualmente al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, y n₁ es el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, siendo este número de repetición un número entero positivo al menos igual a 2;

- Y² corresponde a una unidad repetitiva procedente de la polimerización de un monómero de estireno no fluorado que lleva al menos un grupo conductor de protones, eventualmente en forma de una sal, y n₂ es el número de repetición de la unidad repetitiva entre paréntesis, siendo este número de repetición igual a 0 o un número entero positivo al menos igual a 2;

40 - R¹, R² y Z son tal como se han definido en la reivindicación 1.

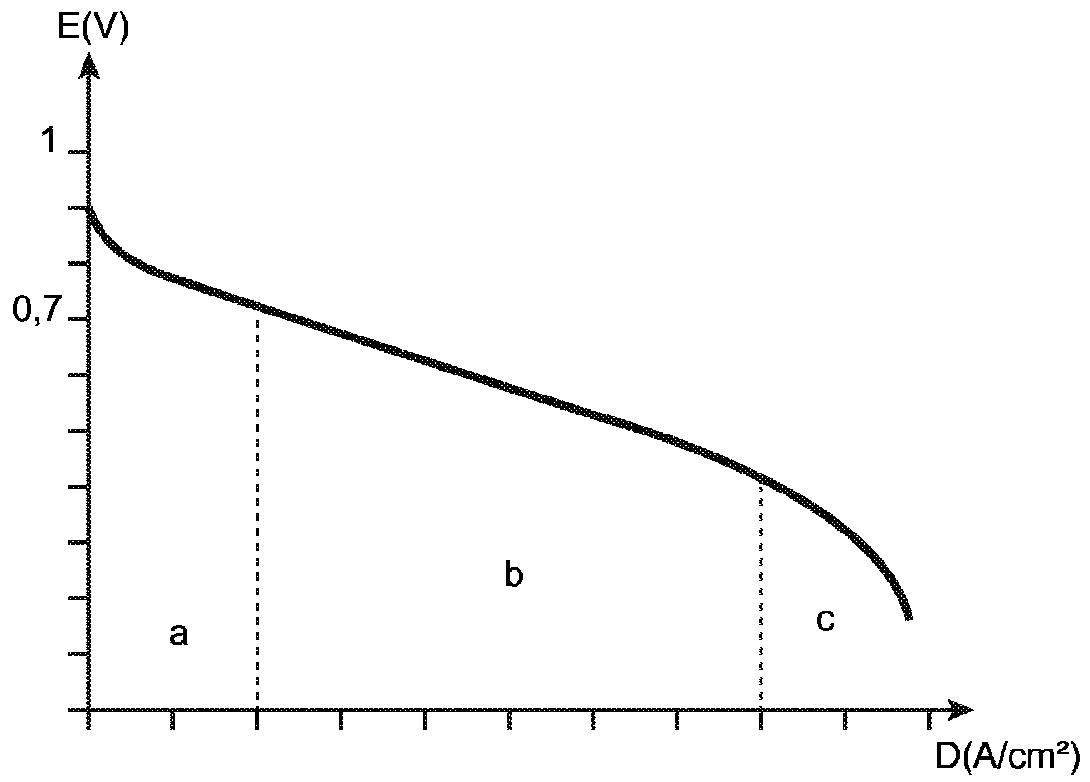


FIG. 1

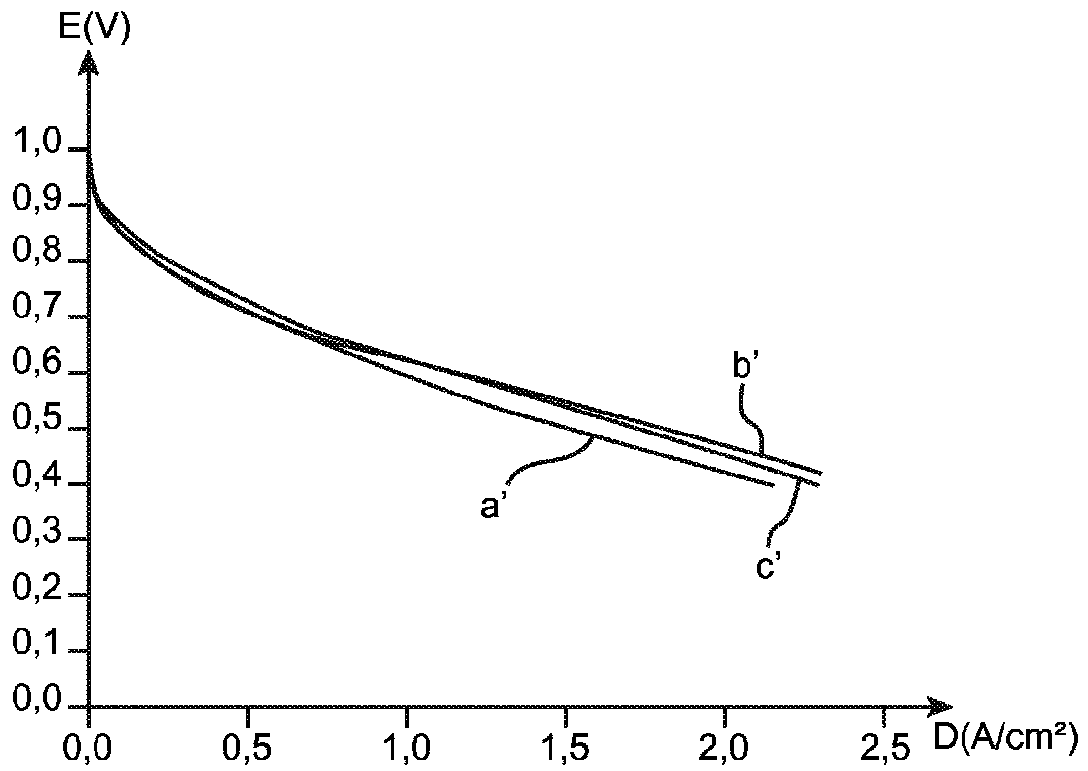


FIG. 2

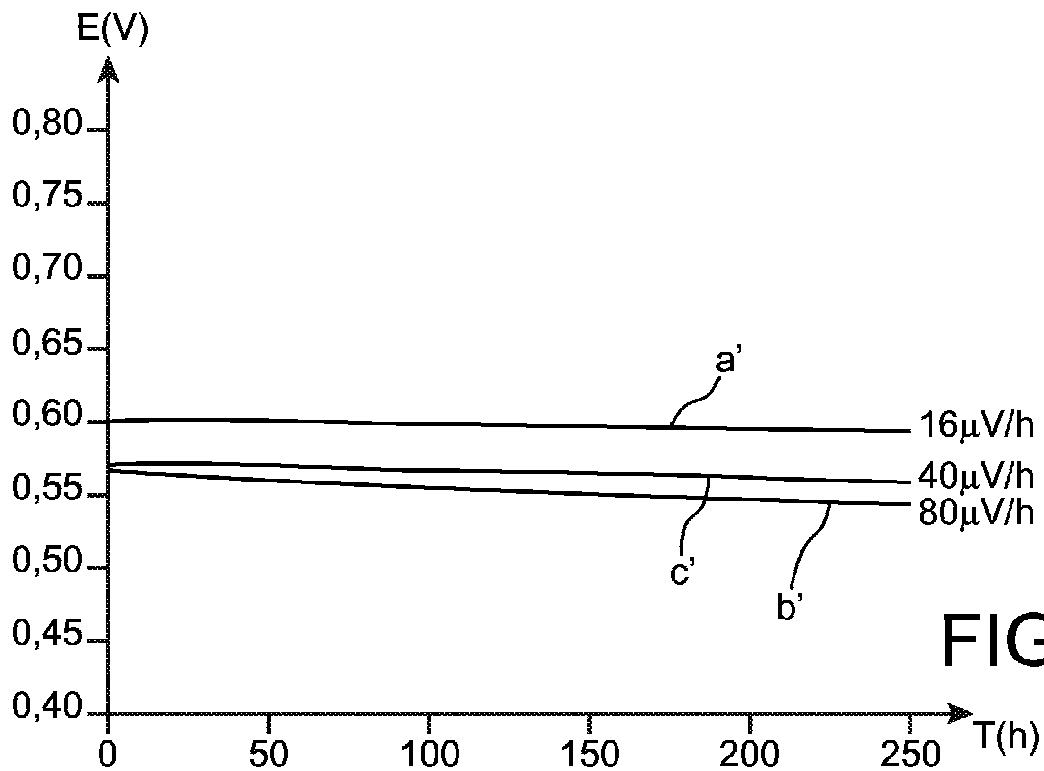


FIG. 3