

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 212**

51 Int. Cl.:

H01M 4/90	(2006.01)
H01M 4/92	(2006.01)
H01M 4/96	(2006.01)
B01J 23/50	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
B01J 21/18	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2010 PCT/EP2010/069604**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011 WO11073179**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2010 E 10790563 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2514011**

54 Título: **Procedimiento para la reducción electroquímica de oxígeno en medio alcalino**

30 Prioridad:

18.12.2009 DE 102009058832

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

23.03.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**ASSMANN, JENS y
SCHAEDLICH, ELSA, KAROLINE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 606 212 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la reducción electroquímica de oxígeno en medio alcalino

La invención se refiere a un procedimiento para la reducción electroquímica de oxígeno en medios alcalinos, usándose según esto un catalizador que comprende nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) con nanopartículas de metal que se encuentran sobre su superficie.

Los nanotubos de carbono se conocen por el experto al menos desde su descripción en 1991 por Iijima (S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991). Por nanotubos de carbono se engloban desde entonces cuerpos cilíndricos que comprenden carbono con un diámetro entre 3 y 80 nm y una longitud que asciende a un múltiplo, al menos 10 veces el diámetro. Además característico de estos nanotubos de carbono son capas de átomos de carbono ordenadas, presentando generalmente los nanotubos de carbono un núcleo distinto en la morfología. Los sinónimos de nanotubos de carbono son por ejemplo "*carbon fibrils*, fibrillas de carbono", o "*hollow carbon fibres*, fibras huecas de carbono" o "*carbon bamboos*, bambú de carbono" o (en el caso de estructuras enrolladas) "*nanoscrolls*, nanohélices" o "*nanorolls*, nanorollos".

Estos nanotubos de carbono tienen debido a sus dimensiones y sus propiedades especiales una importancia técnica para la fabricación de materiales compuestos. Otras posibilidades esenciales se encuentran en aplicaciones electrónicas y de energía, dado que se caracterizan en general por una conductividad específica más alta que carbono grafitico, por ejemplo en forma de hollín conductor. Es especialmente ventajoso el uso de nanotubos de carbono, cuando éstos son a ser posible uniformes en cuanto a las propiedades mencionadas anteriormente (diámetro, longitud etc.).

Igualmente se conoce la posibilidad de impurificar estos nanotubos de carbono mediante heteroátomos, por ejemplo del quinto grupo principal (tal como por ejemplo nitrógeno) durante el procedimiento para la fabricación de los nanotubos de carbono.

Los procedimientos conocidos en general para la preparación de nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno están apoyados en los procedimientos de preparación convencionales para los nanotubos de carbono clásicos, tales como por ejemplo procedimientos de arco eléctrico, de ablación por láser y catalíticos.

Los procedimientos de arco eléctrico y ablación por láser están caracterizados entre otras cosas porque en el contexto de estos procedimientos de preparación se forman hollín, carbono amorfo y fibras con altos diámetros como productos secundarios, con lo que los nanotubos de carbono resultantes deben someterse en la mayoría de los casos a etapas de tratamiento posterior costosas, lo que hace que sean económicamente no atractivos los productos obtenidos a partir de estos procedimientos y por consiguiente estos procedimientos.

Los procedimientos catalíticos ofrecen por el contrario ventajas para una producción rentable de nanotubos de carbono dado que mediante estos procedimientos puede fabricarse eventualmente un producto con alta calidad en buen rendimiento.

Un procedimiento catalítico de este tipo, en particular un procedimiento de lecho fluidizado, se describe en el documento DE 10 2006 017 695 A1. El procedimiento allí descrito comprende en particular un modo de funcionamiento ventajoso del lecho fluidizado, por medio del cual pueden prepararse nanotubos de carbono continuamente con alimentación de nuevo catalizador y descarga de producto. Se describe igualmente que los productos de partida usados puedan comprender heteroátomos. No se divulga un uso de productos de partida que tuvieran como consecuencia una impurificación con nitrógeno de los nanotubos de carbono.

Un procedimiento similar para la preparación ventajosa, dirigida de nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) se describe en el documento WO 2009/080204. En el documento WO 2009/080204 se describe que los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) generados por medio del procedimiento pueden contener aún restos del material de catalizador para su preparación. Estos restos del material de catalizador pueden ser nanopartículas de metal. No se divulga un procedimiento para la carga posterior de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**). De acuerdo con el procedimiento según el documento WO 2009/080204 pueden separarse más preferentemente los restos del material de catalizador.

Esto es siempre sin embargo de acuerdo con el documento WO 2009/080204 de modo que sólo bajas proporciones del material de catalizador están contenidas en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) obtenidos. La lista de los posibles materiales de catalizador, que están contenidos en bajas proporciones en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) preparados puede estar constituida por Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn y Mo, así como eventualmente Mg, Al, Si, Zr, Ti, así como otros elementos que forman óxido de metal mixto conocidos por el experto y sus sales y óxidos. Una carga de superficie de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) con los materiales de catalizador mencionados anteriormente sin embargo no se divulga, dado que los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) se forman sobre los materiales de catalizador.

El documento WO 2009/080204 no describe además en qué formas puede estar contenido el nitrógeno en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**).

Que los nanotubos de carbono sin heteroátomos puedan cargarse posteriormente con plata en su superficie lo describen Yan *et al.* en "Production of a high dispersion of silver nanoparticles on surface-functionalized multiwalled carbon nanotubes using an electrostatic technique", publicado en Materials Letters 63 (2009) 171-173. Según esto pueden cargarse posteriormente nanotubos de carbono con plata, funcionalizándose éstos en primer lugar con ácidos oxidantes, tales como ácido nítrico y ácido sulfúrico en su superficie. De acuerdo con la descripción de Yan *et al.*, en el transcurso del tratamiento de los nanotubos de carbono con los ácidos oxidantes en sus superficies se forman grupos funcionales que sirven como "sitios de anclaje" para las nanopartículas de plata que van a depositarse sobre éstos.

Dado que de acuerdo con Yan *et al.* la propiedad oxidante de los ácidos es decisiva, puede partirse de acuerdo con la descripción de Yan *et al.* de que los heteroátomos sean oxígeno y por consiguiente no se divulgan nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) como producto de partida para los nanotubos de carbono cargados con plata. Además no divulgan Yan *et al.* que estos nanotubos de carbono cargados pudieran usarse como catalizadores en la reducción electroquímica de oxígeno en medio alcalino.

En el documento WO 2008/138269 se describen nanotubos de carbono que contienen nitrógeno con nanopartículas de metal de platino o rutenio que presentan una proporción de nitrógeno de 0,01 a 1,34, expresada en la proporción de nitrógeno con respecto a carbono (CN_x con x = 0,01-1,34). De acuerdo con el documento WO 2008/138269 tienen las nanopartículas de metal de platino o rutenio un diámetro de 0,1 a 15 nm y están presentes en una proporción del 1 % al 100 % de la masa total de los nanotubos de carbono que contienen nitrógeno.

En el documento WO 2008/138269 no se divulga que puedan estar presentes otras nanopartículas de metal distintas de aquéllas del platino o de rutenio. Además tampoco divulga el documento WO 2008/138269 la naturaleza del nitrógeno en los nanotubos de carbono que contienen nitrógeno y tampoco que los nanotubos de carbono que contienen nitrógeno obtenidos puedan usarse con nanopartículas de metal de platino o rutenio en procedimientos para la reducción electroquímica de oxígeno en medio alcalino.

En la solicitud de derecho de protección alemana con el número de referencia oficial DE 10 2008 063 727 se describe un procedimiento para la reducción de oxígeno molecular en medios alcalinos, que posibilita la reducción electroquímica de oxígeno molecular para dar iones oxígeno cargados negativamente por duplicado en soluciones de un valor de pH mayor o igual a 8, llevándose a contacto el oxígeno molecular en tales soluciones con nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) con una proporción de nitrógeno piridínico y cuaternario.

Por el documento DE 10 2008 063 727, así como por los otros documentos del estado de la técnica descritos en aquella solicitud se vuelve evidente que el uso de nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) en relación con la reducción de oxígeno permiten eventualmente una reducción técnicamente ventajosa de oxígeno. Sin embargo parece que los problemas técnicos que se producen según esto no se entienden aún en su totalidad y/o no pueden solucionarse.

El documento DE 10 2008 063 727 no divulga sin embargo ningún procedimiento para la reducción de oxígeno en medios alcalinos en presencia de nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**), en el que estos nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) podrían estar cargados en su superficie con nanopartículas de metal.

Según el estado de la técnica es por tanto un problema sin resolver facilitar un procedimiento especialmente eficaz para la reducción electroquímica de oxígeno, que aproveche completamente las ventajas de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**).

Se encontró ahora como primer objeto de la presente invención sorprendentemente que este objetivo puede solucionarse mediante un procedimiento para la reducción electroquímica de oxígeno en medios alcalinos de un valor de pH de más de 10, **caracterizado porque** éste se realiza en presencia de un catalizador que comprende nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) con nanopartículas de metal que se encuentran sobre su superficie en la proporción del 2 % al 60 % en peso, de un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 a 15 nm.

Los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) usados como parte constituyente del catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención tienen habitualmente una proporción de nitrógeno de al menos el 0,5 % en peso. Preferentemente presentan los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) usados una proporción de nitrógeno en el intervalo del 0,5 % en peso al 18 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 1 % en peso al 16 % en peso.

El nitrógeno en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) usados como parte constituyente del catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención está incorporado en las capas grafiticas de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) y está presente en los mismos preferentemente al menos parcialmente como nitrógeno piridínico.

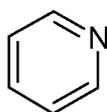
El nitrógeno presente en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) puede encontrarse sin embargo además de esto también como nitrógeno nitro y/o como nitrógeno nitroso y/o nitrógeno pirrólico y/o nitrógeno amínico y/o como nitrógeno cuaternario.

5 Las proporciones de nitrógeno cuaternario y/o nitrógeno nitro y/o nitroso y/o amínico y/o pirrólico son de importancia subordinada para la presente invención en el sentido de que su presencia no impida significativamente la invención.

Es de acuerdo con la invención la realización del procedimiento sin embargo usando catalizadores que comprenden nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**), en los que el nitrógeno presente es al menos en un 40 % en mol nitrógeno piridínico.

10 La proporción de nitrógeno piridínico en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) del catalizador asciende de manera muy especialmente preferente al menos al 50 % en mol.

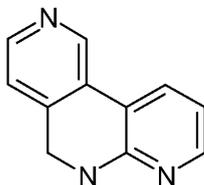
En relación con la presente invención describe "nitrógeno piridínico" átomos de nitrógeno que se encuentran en un compuesto heterocíclico que está constituido por cinco átomos de carbono y el átomo de nitrógeno en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**). La siguiente figura (I) muestra un ejemplo de un nitrógeno piridínico de este tipo.



15 (I)

El nitrógeno piridínico se refiere sin embargo no sólo a la forma aromática representada en la figura (I) del compuesto heterocíclico mencionado anteriormente, sino también a los compuestos monosaturados o polisaturados de igual fórmula molecular.

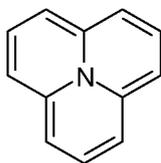
20 Además están comprendidos conjuntamente también otros compuestos por la designación "nitrógeno piridínico", cuando tales otros compuestos comprenden un compuesto heterocíclico que está constituido por cinco átomos de carbono y el átomo de nitrógeno. La figura (II) muestra un ejemplo de tal nitrógeno piridínico.



(II)

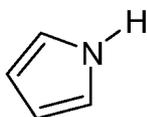
25 En la figura (II) están representados por ejemplo tres átomos de nitrógeno piridínicos, que son parte constituyente de un compuesto multicíclico. Uno de los átomos de nitrógeno piridínicos es parte constituyente de un compuesto heterocíclico no aromático.

A diferencia de esto, en el contexto de la presente invención, "nitrógeno cuaternario" designa átomos de nitrógeno que están unidos de manera covalente a al menos tres átomos de carbono. Por ejemplo puede ser tal nitrógeno cuaternario parte constituyente de compuestos multicíclicos, tal como se representa en la figura (III).



(III)

30 El nitrógeno pirrólico describe en relación con la presente invención átomos de nitrógeno que se encuentran en un compuesto heterocíclico que está constituido por cuatro átomos de carbono y el átomo de nitrógeno en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**). La figura (IV) muestra un ejemplo de un compuesto pirrólico en relación con la presente invención:

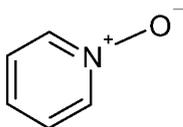


(IV)

35

También en relación con el “nitrógeno pirrólico” se aplica que éste no ha de entenderse de manera limitativa al compuesto heterocíclicamente insaturado de acuerdo con la figura (IV), sino que en relación con la presente invención están comprendidos conjuntamente por esto también compuestos saturados con cuatro átomos de carbono y un átomo de nitrógeno en disposición cíclica.

- 5 El nitrógeno nitro o nitroso designa en relación con la presente invención átomos de nitrógeno en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**), que se encuentran unidos a al menos un átomo de oxígeno a pesar de sus otros enlaces covalentes. La figura (V) muestra una forma de aparición especial de un nitrógeno nitro o nitroso de este tipo, que explicará en este caso en particular la delimitación con respecto al nitrógeno piridínico mencionado anteriormente.



10 (V)

- 15 A partir de la figura (V) se vuelve evidente que a diferencia de los compuestos que comprenden un “nitrógeno piridínico” en el sentido de la presente invención, en este caso el nitrógeno se encuentra unido también a al menos un átomo de oxígeno de manera covalente. Con ello, el compuesto heterocíclico ya no está constituido sólo por cinco átomos de carbono y el átomo de nitrógeno, sino que está constituido por cinco átomos de carbono, el átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno.

Además del compuesto representado en la figura (V) están comprendidos por el término nitrógeno nitro o nitroso en relación con la presente invención también los compuestos que están constituidos sólo por nitrógeno y oxígeno. La forma de aparición representada en la figura (V) de nitrógeno nitro o nitroso se designa también como nitrógeno piridínico oxidado.

- 20 El nitrógeno amínico designa en relación con la presente invención átomos de nitrógeno que en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) se encuentran unidos a al menos dos átomos de hidrógeno y a como máximo un átomo de carbono, sin embargo que no se encuentran unidos a oxígeno.

- 25 La presencia de nitrógeno piridínico en las proporciones indicadas es especialmente ventajosa, ya que se ha encontrado sorprendentemente que en particular el nitrógeno piridínico de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) del catalizador usado junto con las nanopartículas de metal que se encuentran sobre la superficie de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) fomenta catalíticamente de manera sinérgica la reducción electroquímica de oxígeno en el medio alcalino.

- 30 Sin estar unido a ninguna teoría parece que, en el procedimiento, un intercambio molecular entre los grupos de nitrógeno piridínico de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) y las nanopartículas de metal en la superficie de los mismos catalizaría la reducción de oxígeno más fuertemente de lo que se esperaría.

En particular, esa interacción molecular condiciona en efecto el uso ventajoso de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) con nanopartículas de metal en comparación con las nanopartículas de metal puras o los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) puros como catalizadores mejorados.

- 35 Las nanopartículas de metal pueden estar compuestas de un metal seleccionado de la lista que está constituida por Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn, Mo, Mg, Al, Si, Zr, Ti, Ru, Pt, Ag, Au, Pd, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn y Cd.

Preferentemente están compuestas las nanopartículas de metal de un metal seleccionado de la lista que está constituida por Ru, Pt, Ag, Au, Pd, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn y Cd.

De manera especialmente preferente están compuestas las nanopartículas de metal de un metal seleccionado de la lista que está constituida por Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn y Cd.

- 40 De acuerdo con la invención están compuestas las nanopartículas de metal de plata (Ag).

El tamaño de partícula promedio de las nanopartículas de metal se encuentra preferentemente en el intervalo de 2 a 5 nm.

La proporción de las nanopartículas de metal en el catalizador que comprende nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) con nanopartículas de metal asciende preferentemente a del 20 % al 50 % en peso.

- 45 El catalizador usado en el procedimiento de acuerdo con la invención que comprende nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) con nanopartículas de metal que se encuentran sobre su superficie en la proporción del 2 % al 60 % en peso, de un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 a 15 nm se obtiene habitualmente mediante un procedimiento que está **caracterizado porque** comprende al menos las etapas:

- a) facilitar nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) con una proporción de al menos el 0,5 % en peso de nitrógeno como suspensión (**A**) en un primer disolvente,
 - b) facilitar una suspensión (**B**) de nanopartículas de metal en un segundo disolvente,
 - c) mezclar las suspensiones (**A**) y (**B**) obteniendo una suspensión (**C**), y
- 5 d) separar los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**), ahora cargados con nanopartículas de metal, de la suspensión (**C**).

Los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) usados de acuerdo con la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención son habitualmente aquéllos tal como pueden obtenerse del procedimiento de acuerdo con el documento WO 2009/080204.

- 10 En la forma de realización de acuerdo con la invención del procedimiento esto son nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) que presentan una proporción de nitrógeno piridínico de al menos el 40 % en mol, preferentemente al menos el 50 % en mol en el nitrógeno contenido en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**).

- 15 La suspensión (**B**) de acuerdo con la etapa b) del procedimiento se obtiene habitualmente facilitándose en una etapa b1) un disolvente (**A**) que contiene sal metálica y reduciéndose a continuación en una etapa b2) la sal metálica en el disolvente (**A**) para dar nanopartículas de metal con obtención de una suspensión (**B**).

Esta reducción de la sal metálica en el disolvente (**A**) puede realizarse en presencia de estabilizadores de coloides que impiden o no una aglomeración de las nanopartículas de metal que se forman. Preferentemente se realiza la reducción en presencia de tales estabilizadores de coloides.

- 20 Los estabilizadores de coloides adecuados son habitualmente aquéllos seleccionados de la lista que está constituida por aminas, ácidos carboxílicos, tioles, ácidos dicarboxílicos, las sales de los mencionados anteriormente y sulfóxidos. Se prefieren aquéllos seleccionados de la lista que está constituida por butilamina, ácido decanoico, dodecilamina, ácido mirístico, dimetilsulfóxido (DMSO), orto-toluenotil y citrato de sodio.

- 25 La sal metálica en el disolvente (A), de acuerdo con la etapa b1) es habitualmente una solución de una sal de uno de los metales seleccionados de la lista que está constituida por Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn, Mo, Mg, Al, Si, Zr, Ti, Ru, Pt, Ag, Au, Pd, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn y Cd.

Se prefieren los metales seleccionados de la lista que está constituida por Ru, Pt, Ag, Au, Pd, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn y Cd. Se prefieren especialmente los metales seleccionados de la lista que está constituida por Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn y Cd. De acuerdo con la invención, el metal es preferentemente plata (Ag).

- 30 Las sales metálicas son habitualmente sales de los metales mencionados anteriormente con un compuesto seleccionado de la lista que está constituida por nitrato, acetato, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato. Se prefiere cloruro o nitrato.

Las sales metálicas se encuentran en el disolvente (A) habitualmente en una concentración de 1 a 1000 mmol/l.

- 35 Los disolventes (A) se seleccionan habitualmente de la lista que está constituida por agua, alcoholes, tolueno, ciclohexano, pentano, hexano, heptano, octano, benceno, xilenos y sus mezclas.

Los alcoholes de la lista mencionada anteriormente pueden ser alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados. Posibles ejemplos de alcoholes polihidroxilados son por ejemplo etilenglicol, glicerol, sorbitol e inositol. Los alcoholes polihidroxilados pueden ser también alcoholes poliméricos, tales como por ejemplo polietilenglicol.

- 40 La reducción de acuerdo con la etapa b2) del procedimiento se realiza habitualmente usando un agente de reducción químico (R) seleccionado de la lista que está constituida por borohidruro de sodio, hidrazina, citrato de sodio, etilenglicol, metanol, etanol así como otros borohidruros.

- 45 En una etapa b3) realizada en un perfeccionamiento preferente del procedimiento para la preparación del catalizador se separa el líquido (esencialmente el disolvente de las etapas b1) y b2)) de las nanopartículas de metal formadas y a continuación se suspenden las nanopartículas de metal en el segundo disolvente mencionado en la etapa b) del procedimiento.

- 50 Si no se realiza el perfeccionamiento preferente recién descrito del procedimiento para la preparación del catalizador, entonces el líquido mencionado anteriormente forma ya el segundo disolvente. El primer y el segundo disolvente de acuerdo con las etapas a) y b) del procedimiento para la preparación del catalizador pueden seleccionarse independientemente entre sí de la lista que está constituida por agua, alcoholes, tolueno, ciclohexano, pentano, hexano, heptano, octano, benceno, xilenos y sus mezclas.

Los alcoholes de la lista mencionada anteriormente pueden ser alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados. Posibles ejemplos de alcoholes polihidroxilados son por ejemplo etilenglicol, glicerol, sorbitol e inositol. Los alcoholes polihidroxilados pueden ser también alcoholes poliméricos, tales como por ejemplo polietilenglicol. Preferentemente, el primer y el segundo disolvente son idénticos al menos parcialmente.

- 5 La separación de acuerdo con la etapa d) del procedimiento se realiza habitualmente con procedimientos, tal como se conocen en general por el experto. Un ejemplo no concluyente de una separación de este tipo es por ejemplo la filtración.

10 Es objeto de la presente invención el uso de nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) cargados con nanopartículas de metal en su superficie para la reducción electroquímica de oxígeno en medios alcalinos de un valor de pH de más de 10.

La ventaja de este uso se ha expuesto ya anteriormente en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención. Las variantes del procedimiento preferentes allí divulgadas pueden usarse de igual modo en el contexto del uso de acuerdo con la invención.

15 A continuación se ilustran por medio de algunos ejemplos el procedimiento de acuerdo con la invención y los catalizadores preparados para ello que comprende nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno (**NCNT**) con nanopartículas de metal, habiéndose de entender los ejemplos sin embargo no como limitación de la idea de la invención.

Además se ilustra en más detalle la invención por medio de figuras, sin que éstas figuras limiten sin embargo a la misma.

20 La figura 1 muestra el resultado del estudio TEM del catalizador de acuerdo con el ejemplo 1 del ejemplo 6

La figura 2 muestra el resultado del estudio TEM del catalizador de acuerdo con el ejemplo 2 del ejemplo 6

La figura 3 muestra el resultado del estudio TEM del catalizador de acuerdo con el ejemplo 3 del ejemplo 6

25 La figura 4 muestra el resultado de las mediciones de los procedimientos usando catalizadores de los ejemplos 1 a 3 de acuerdo con los ejemplos 7 y 8. Está representado el desarrollo del flujo de reducción (I) por medio de la tensión (U) aplicada frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl, así como aquélla en el eje x en un flujo de reducción de respectivamente -10^{-4} A.

30 La figura 5 muestra una comparación de las sobretensiones (U) para la reducción de un mol de oxígeno para los procedimientos de acuerdo con la invención (1-2) usando los catalizadores de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 en comparación con los procedimientos no de acuerdo con la invención (3-4) usando los catalizadores de acuerdo con los ejemplos 3 y 4.

Ejemplos:

Ejemplo 1: preparación de un catalizador que puede usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención

35 Los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno se prepararon de acuerdo con el ejemplo 5 del documento WO 2009/080204 con las únicas diferencias de que se usó, diferenciándose de esto, piridina como producto de partida, la reacción se realizó a una temperatura de reacción de 700 °C y el tiempo de reacción se limitó a 30 minutos.

Las proporciones residuales del catalizador usado (se preparó y se usó un catalizador de acuerdo con el ejemplo 1 del documento WO2009/080204) se separaron mediante lavado de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno obtenidos en ácido clorhídrico 2 molar durante 3 horas con reflujo.

40 Los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno obtenidos se alimentaron parcialmente al estudio de acuerdo con el ejemplo 5. Una cantidad de 800 mg de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno se añadieron a 100 ml de ciclohexano y se trataron durante 15 min con ultrasonidos (baño de ultrasonidos, 35 kHz).

45 Una suspensión de nanopartículas de plata se obtuvo disolviéndose en primer lugar 22,7 g (131,4 mmol) de ácido decanoico (>99 %, Acros Organics) y 30 g (131,4 mmol) de ácido mirístico (>98 %, Fluka) en 500 ml de tolueno (>99,9 %, Merck). A esto se añadieron 22,3 g (131,4 mmol) de nitrato de plata (>99 %, Roth) disueltos en 25 ml de agua desionizada. Tras la adición se agitó durante 5 min.

50 A continuación se añadieron gota a gota 19,2 g (263 mmol) de n-butilamina (>99,5 %, Sigma-Aldrich) en el intervalo de tres minutos con agitación. Tras esto se añadieron a la mezcla de reacción de nuevo 1,24 g (32,9 mmol) de borohidruro de sodio (>98 %, Acros Organics), que se disolvió previamente en 40 ml de agua desionizada enfriada con hielo, en el intervalo de 15 min con agitación.

Tras cuatro horas de agitación continua con temperatura ambiente se añadió un exceso de 7 veces de acetona (>99,9 %, Kraemer & Martin GmbH) con respecto al volumen de tolueno usado, de manera que precipitó un sólido de la solución, que se filtró a continuación.

5 El sólido filtrado, húmedo obtenido se lavó con acetona y se secó durante dos horas en un armario de secado a vacío (presión ~ 10 mbar) a aproximadamente 50 °C.

Del sólido seco se dispersaron aproximadamente 200 mg en 30 ml de ciclohexano y esta dispersión se combinó entonces con los 100 ml de la dispersión descrita anteriormente de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno.

La mezcla producida se agitó hasta que el agente de dispersión estaba completamente descolorado (< 2 h).

10 Finalmente se filtró (filtro redondo de banda azul, Schleicher&Schüll) y el catalizador obtenido como torta de filtro se lavó con acetona y se secó durante dos horas en un armario de secado a vacío (presión ~ 10 mbar) de nuevo a 50 °C.

15 El análisis elemental cuantitativo realizado a continuación (espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente "ICP-OES", aparato: Spectroflame D5140, empresa Spectro, procedimiento según las instrucciones del fabricante del aparato) con respecto a plata dio como resultado una carga del 19,0 % en peso.

El catalizador obtenido se alimentó a continuación tanto parcialmente al estudio de acuerdo con el ejemplo 6 como también parcialmente al ejemplo 7.

Ejemplo 2: preparación de un catalizador que puede usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención

20 Los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno se prepararon de manera análoga al ejemplo 1, esto con la única diferencia de que la reacción se realizó ahora durante 60 min.

Los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno se alimentaron igualmente antes del mezclado con una dispersión de nanopartículas de plata parcialmente al estudio de acuerdo con el ejemplo 5.

25 Tras esto siguió de nuevo un tratamiento igual a aquél de acuerdo con el ejemplo 1 para la aplicación de nanopartículas de plata. El análisis elemental cuantitativo (ICP-OES) con respecto a plata dio como resultado una carga del 20,6 % en peso.

El catalizador obtenido se alimentó a continuación tanto parcialmente al estudio de acuerdo con el ejemplo 6 como también parcialmente al ejemplo 7.

Ejemplo 3: preparación de un catalizador que no puede usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención

30 Se realizó un ensayo igual a aquél en el ejemplo 1 con la única diferencia de que en lugar de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno allí usados se usaron ahora nanotubos de carbono habituales en el comercio (Bay-Tubes®, empresa BayTubes).

Un estudio de acuerdo con el ejemplo 5 no se realizó en ausencia de partes constituyentes de nitrógeno en los nanotubos de carbono habituales en el comercio.

35 El análisis elemental cuantitativo (ICP-OES) con respecto a plata dio como resultado una carga del 20,6 % en peso.

El catalizador obtenido se alimentó a continuación tanto parcialmente al estudio de acuerdo con el ejemplo 6 como también parcialmente al ejemplo 8.

Ejemplo 4: preparación de otro catalizador que no puede usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención

40 Se prepararon nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno de manera análoga al ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1 no se realizó ninguna carga posterior de los mismos con nanopartículas de plata. El catalizador obtenido por consiguiente se alimentó al ejemplo 8.

Ejemplo 5: estudio mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (ESCA) de los catalizadores de acuerdo con el ejemplo 1 y el ejemplo 2

45 Por medio del estudio mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (ESCA; aparato: ThermoFisher, ESCALab 220iXL; procedimiento: según indicaciones del fabricante) se determinó para los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno, tal como se obtuvieron en el transcurso del ejemplo 1 y del ejemplo 2, la proporción en masa de nitrógeno en los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno, así como dentro de la proporción en masa de nitrógeno de los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno la proporción molar de distintas especies de nitrógeno. Los valores determinados están resumidos en la tabla 1.

50

Valores de medición de acuerdo con el ejemplo 5								
Muestra	Proporción de N [% en peso]	N piridínico [% en mol]	N amínico [% en mol]	N pirrólico [% en mol]	N cuaternario [% en mol]	N cuaternario [mol.-%]	N ⁺ -O piridínico (oxidado) [% en mol]	NO _x [% en mol]
ejemplo 1	6,1	51,4	0	21,8	11,3	8,4	4,4	2,7
ejemplo 2	9,9	42,6	0	13,5	27,2	6,7	6,6	3,4

Ejemplo 6: estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores de acuerdo con el ejemplo 1-3

5 Los catalizadores obtenidos de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 se sometieron a estudio a continuación bajo un microscopio electrónico de transmisión (TEM; Philips TECNAI 20, con 200 kV de tensión de aceleración) ópticamente para determinar su carga con plata.

En las figuras 1 y 2 están representados los catalizadores de acuerdo con el ejemplo 1 o el ejemplo 2. La figura 3 muestra una imagen de TEM para un catalizador de acuerdo con el ejemplo 3. Todas las tres figuras confirman la alta carga de plata de aproximadamente el 20 % en peso determinada por medio de análisis elemental.

10 Mediante el uso de aditivos para la estabilización de las nanopartículas de plata durante la síntesis se impidió en general una aglomeración de la plata y el tamaño de partícula de plata promedio es tras la aplicación sobre los nanotubos de carbono impurificados con nitrógeno y no impurificados para todos los tres ejemplos inferior a 10 nm.

15 Por consiguiente, las diferencias determinadas de acuerdo con el ejemplo 7 y 8 y mostradas en la figura 4 en la actividad para la reducción electroquímica de oxígeno pueden atribuirse a efectos sinérgicos entre el material de soporte de carbono y las nanopartículas de plata. Por el contrario, la carga de plata o el tamaño de partícula de plata como causa de la distinta actividad pueden excluirse con ello.

Ejemplo 7: procedimiento de acuerdo con la invención con catalizadores del ejemplo 1 y 2

20 Se dispersaron 80 mg de los catalizadores de acuerdo con el ejemplo 1 o el ejemplo 2 en primer lugar en 50 ml de acetona y de esto se añadieron gota a gota 20 μ l sobre una superficie de electrodo pulida de un electrodo de anillo-disco giratorio (empresa Jaissle Elektronik GmbH).

Tras la evaporación de la acetona se aplicaron gota a gota sobre esto aproximadamente 10 μ l de una solución saturada de poli(alcohol vinílico) para la fijación del sólido.

25 El electrodo de anillo-disco giratorio, que comprende ahora los catalizadores de acuerdo con el ejemplo 1 o el ejemplo 2 se usó después como electrodo de trabajo en una célula de laboratorio que contiene 3 electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia).

La estructura usada se conoce generalmente por el experto como disposición de tres electrodos. Como electrolito que rodea el electrodo de trabajo se usó una solución 1 molar de NaOH en agua, que se saturó con oxígeno previamente por medio de conducción de un flujo de gas de oxígeno puro.

Como electrodo de referencia se usó un electrodo de Ag/AgCl habitual en el comercio (empresa: Mettler-Toledo).

30 El electrolito se calentó hasta 25 °C. La reducción del oxígeno molecularmente disuelto en el electrolito se realizó igualmente a esta temperatura, que se controló.

A continuación se ajustó ahora en intervalos de +0,14 V a -0,96 V una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y se midió el desarrollo del flujo de reducción. El intervalo mencionado anteriormente de +0,14 V a -0,96 V se midió con una velocidad de 5 mV/s.

35 La velocidad de rotación del electrodo de anillo-disco ascendía a 3600 rpm.

40 Para la determinación de la ventaja de un procedimiento realizado de acuerdo con la invención para la reducción de oxígeno en medios alcalinos, se leyó de los diagramas de medición registrados de acuerdo con la medición mencionada anteriormente en cada caso la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia con un flujo de corriente de 10^{-4} A. Un diagrama de medición para las mediciones con respecto al procedimiento de acuerdo con la invención usando los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3 está representado en la

figura 4.

5 Se distingue que la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo con catalizador de acuerdo con el ejemplo 1 asciende aproximadamente a - 0,116 V o con el catalizador de acuerdo con el ejemplo 2 aproximadamente a - 0,137 V y en el caso del procedimiento no de acuerdo con la invención usando el catalizador de acuerdo con el ejemplo 3 aproximadamente a - 0,208 V, cuando se leyó la respectiva diferencia de potencial en un flujo de corriente de 10^{-4} A.

Todos los resultados así obtenidos de los ensayos de acuerdo con los ejemplos 7 y 8 están resumidos otra vez en la figura 5, representado como sobretensión que va a superarse en los respectivos procedimientos contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl en NaOH 1 N en condiciones estándar (23 °C, 1013 hPa).

10 Se distingue en la figura 5 que en el procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra una diferencia de potencial de (-) 0,116 V o (-) 0,137 V. Esto significa que en el procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra sólo una sobretensión de 0,316 V o 0,337 V (suponiendo un potencial redox del oxígeno de 0,2 V frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl), de modo que sólo debe superarse ésta para conseguir un flujo de corriente y con ello una reducción del oxígeno. A diferencia de esto ha de superarse en el procedimiento no de acuerdo con la invención una sobretensión de 0,408 V, o 0,36 V. Con ello es necesario en los procedimientos de acuerdo con la invención sólo una demanda de energía reducida por mol de oxígeno reducido.

Ejemplo 8: procedimiento no de acuerdo con la invención con catalizadores de ejemplos 3 y 4

20 Se realizó un ensayo igual a aquél en el ejemplo 7, con la única diferencia de que se usaron sólo los catalizadores de acuerdo con los ejemplos 3 y 4. El resultado de los procedimientos no de acuerdo con la invención está representado, tal como se ha descrito ya en el contexto del ejemplo 7, también para el catalizador de acuerdo con el ejemplo 3 en la figura 4. El resultado del procedimiento no de acuerdo con la invención usando el catalizador de acuerdo con el ejemplo 4 ya no está representado en la figura 4 por motivos de claridad. Los datos de ensayo resumidos de los ejemplos 7 y 8 están representados en la figura 5. Se distingue, tal como se ha expuesto ya en el transcurso de la discusión del ejemplo 7, que los procedimientos no de acuerdo con la invención tienen como consecuencia un consumo de energía más alto para la reducción de oxígeno.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la reducción electroquímica de oxígeno en medios alcalinos de un valor de pH de más de 10, realizándose en presencia de un catalizador que comprende nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NCNT) con nanopartículas de metal que se encuentran sobre su superficie en la proporción del 2 % al 60 % en peso, de un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 a 15 nm, y las nanopartículas de metal están compuestas de plata (Ag), **caracterizado porque** el nitrógeno es al menos en un 40 % en moles nitrógeno piridínico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NCNT) presentan una proporción de nitrógeno de al menos el 0,5 % en peso.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el nitrógeno en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NCNT) está presente al menos parcialmente como nitrógeno piridínico.

Fig. 1

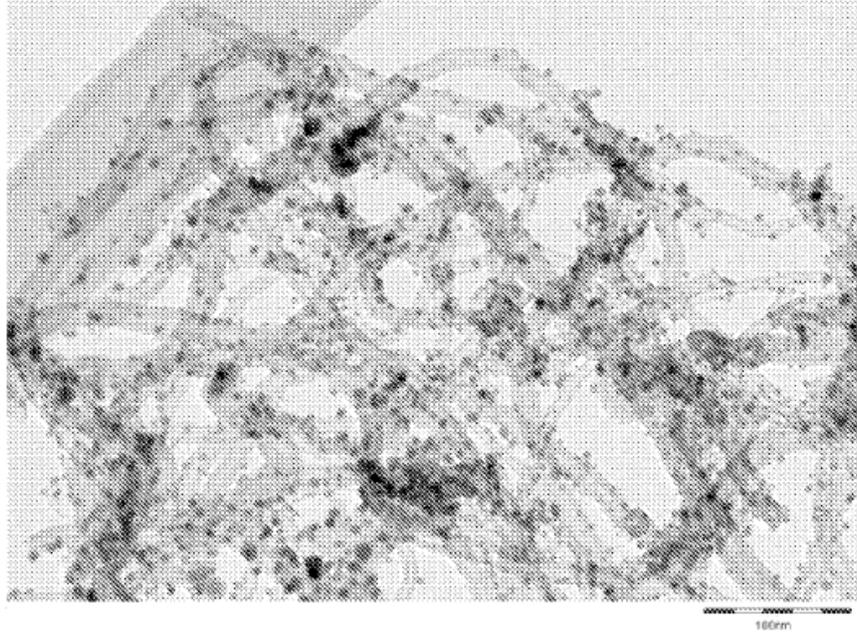


Fig. 2

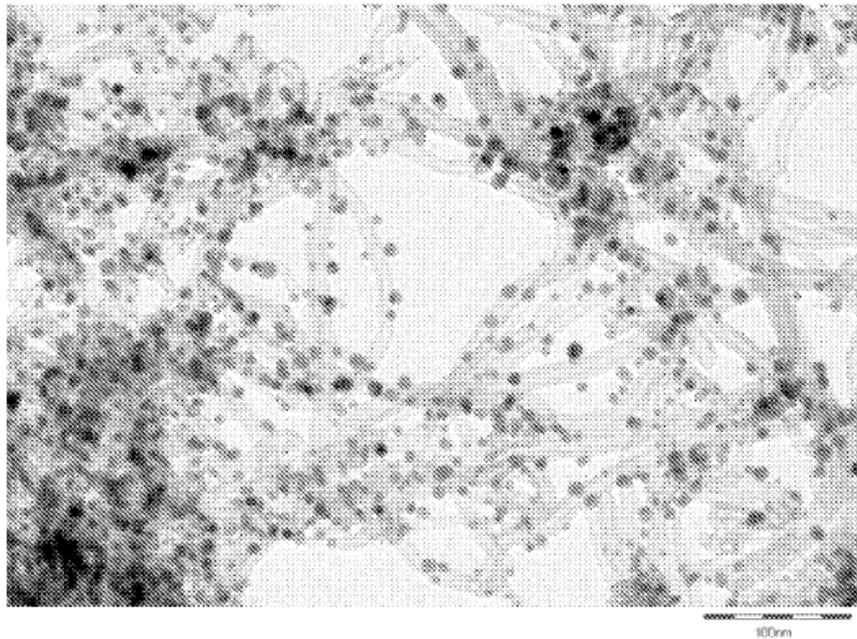


Fig. 3

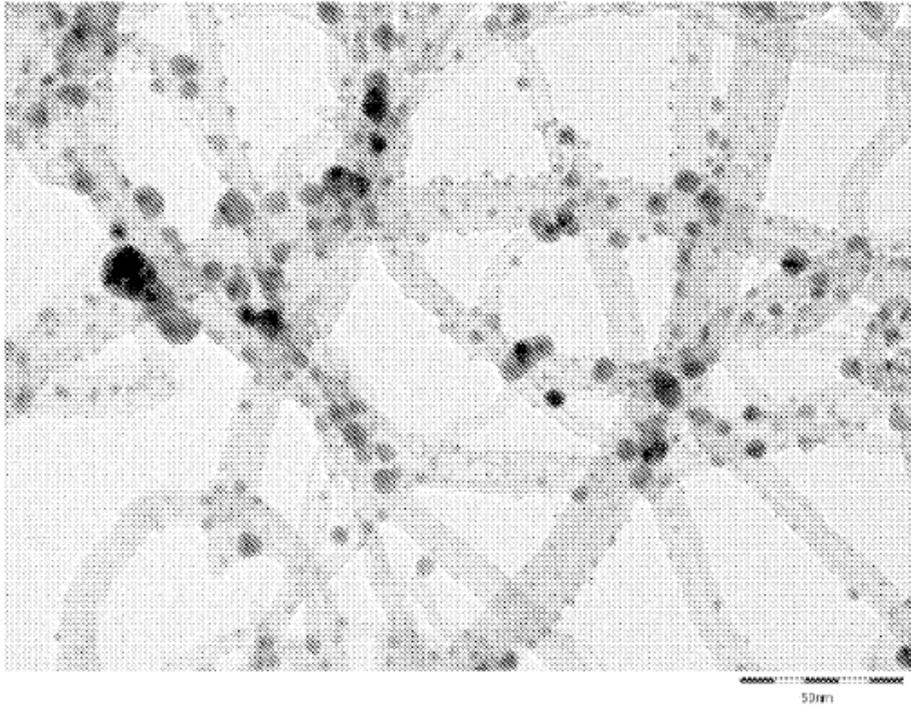


Fig. 4

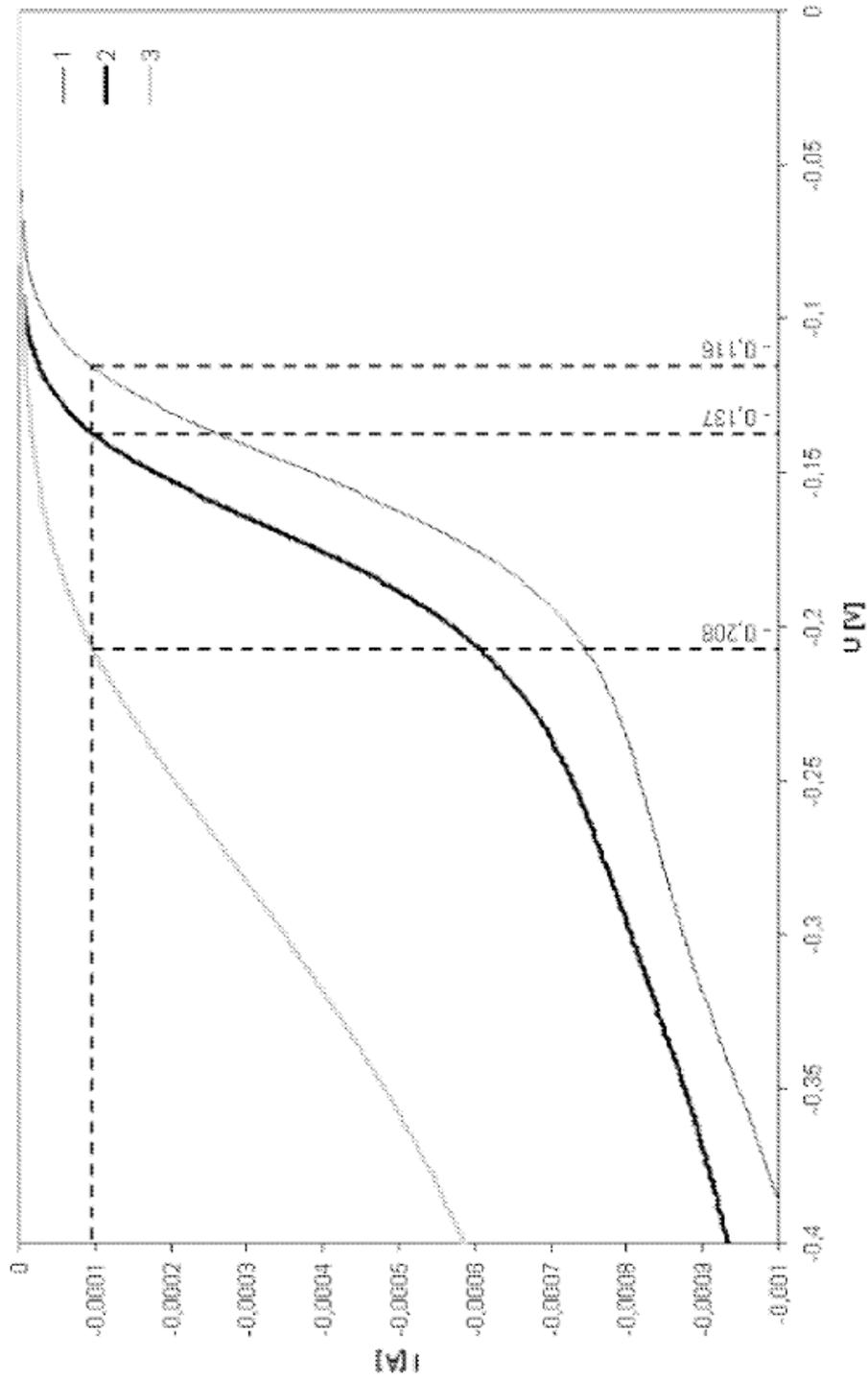


Fig. 5

