(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 33 806 T2** 2009.06.25

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 265 704 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 33 806.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/08565**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 918 791.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/068246**
(86) PCT-Anmeldetag: **12.03.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **20.09.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.12.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **30.04.2008**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.06.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***B01J 29/06*** (2006.01)
B01J 21/00 (2006.01)
B01J 29/00 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
B01J 25/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
523820 **13.03.2000** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Ovonic Battery Co., Inc., Troy, Mich., US

(74) Vertreter:
TBK-Patent, 80336 München

(72) Erfinder:
FETCENKO, Michael A., Rochester, MI 48307, US; OVSHINSKY, Stanford R., Bloomfield Hills, MI 48304, US; YOUNG, Kwo, Troy, MI 48098, US

(54) Bezeichnung: **FEINTEILIGER METALLKATALYSATOR UND HERSTELLUNGSVERFAHREN HIERFÜR**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein ein kostengünstiges katalytisches Material.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Eine Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Vorrichtung, in der die chemische Energie eines herkömmlichen Brennstoffs direkt und effizient in elektrische Niederspannungsenergie umgewandelt wird. Brennstoffzellen haben viele Anwendungsmöglichkeiten, wie etwa Versorgung von Transportfahrzeugen mit Strom, Ersetzen von Dampfturbinen und Fernstromversorgungsanwendungen.

[0003] Brennstoffzellen arbeiten wie herkömmliche Batterien durch Ausnutzung von elektrochemischen Reaktionen. Im Gegensatz zur Batterie, bei der chemische Energie in der Zelle gespeichert wird, werden Brennstoffzellen in der Regel mit Reaktanten von außerhalb der Zelle versorgt. Abgesehen von einem Ausfall der Elektroden arbeitet die Zelle weiter, solange der Brennstoff (vorzugsweise Wasserstoff) und das Oxidans (vorzugsweise entweder Sauerstoff oder Luft, die Sauerstoff enthält) zugeführt werden und die Reaktionsprodukte abgeführt werden.

[0004] Brennstoffzellen bieten außerdem gegenüber Verbrennungsmotor- oder Generatorsystemen zahlreiche wichtige Vorteile. Hierzu zählen relativ hocheffizienter, umweltfreundlicher Betrieb insbesondere bei Nutzung von Wasserstoff als Brennstoff, hohe Zuverlässigkeit, wenige bewegliche Teile und geräuscharmer Betrieb.

[0005] Eine schematische Darstellung einer Brennstoffzelle mit den Reaktions-/Produktgasen und den Ionenleitungs-Fließrichtungen durch die Zelle ist in Fig. 4 gezeigt. In Fig. 4 sind die Hauptkomponenten einer typischen Brennstoffzelle **10** eine Anode **14**, eine Katode **16** und eine Elektrolytschicht **12**. Bei der gezeigten Ausführungsform sind die Anode **14** und die Katode **16** jeweils in Kontakt mit der Elektrolytschicht und sind auf gegenüberliegenden Seiten der Elektrolytschicht angeordnet. Während des Betriebs strömt Brennstoff, normalerweise Wasserstoff, kontinuierlich zu der Anode **14**, während gleichzeitig ein kontinuierlicher Strom aus Oxidans, normalerweise Sauerstoff oder Luft, der Katode **16** zugeführt wird. Bei dem gezeigten Beispiel wird der Wasserstoff über eine Wasserstoffkammer **13** der Anode **14** zugeführt. Ebenso wird der Sauerstoff oder die Luft über eine Sauerstoff-/Luft-Kammer **17** der Katode **16** zugeführt. Der Brennstoff wird an der Anode unter Elektronenabgabe durch die treibende Kraft eines Katalysators oxidiert. Diese Elektronen werden von der Anode **14** über Drähte außerhalb der Zelle über eine Last **18** zu der Katode **16** geleitet, wo auch hier wieder durch die treibende Kraft eines Katalysators das Oxidans reduziert wird und die Elektronen verbraucht werden. Der konstante Fluss von Elektronen von der Anode **14** zu der Katode **16** stellt einen elektrischen Strom dar, der zum Verrichten von nützlicher Arbeit veranlasst werden kann. Normalerweise werden die Reaktanten, wie etwa Wasserstoff und Sauerstoff, jeweils durch die poröse Anode **14** und die poröse Katode **16** geführt und werden in Oberflächenkontakt mit dem Elektrolyten **12** gebracht. Die speziellen Materialien, die für die Anode **14** und die Katode **16** verwendet werden, sind von Bedeutung, da sie als effiziente Katalysatoren für den Ablauf der Reaktionen dienen müssen.

[0006] Trotz ihrer potentiellen Vorzüge haben Brennstoffzellen hauptsächlich wegen ihrer relativ hohen Kosten bisher keine weite Verbreitung gefunden. Ein wichtiger Faktor, der zu diesen hohen Kosten beiträgt, ist die mangelhafte katalytische Leistungsfähigkeit der katalytischen Materialien des Standes der Technik und/oder die hohen Kosten vieler dieser Materialien. Die mangelhafte katalytische Leistungsfähigkeit der Materialien erhöht die Betriebskosten der Brennstoffzelle, da diese mangelhafte Leistungsfähigkeit zu einer niedrigeren Abgabe von elektrischer Energie bei einer gegebenen Brennstoffmenge führt. Der Einsatz von teuren katalytischen Materialien, wie etwa Edelmetall-Katalysatoren, führt zu Brennstoffzellen, die für eine breite Verwendung zu teuer sind.

[0007] Eine katalytische Leistungsfähigkeit zu niedrigen Kosten ist ein erwünschtes Ergebnis, das erzielt werden muss, bevor eine breite kommerzielle Nutzung von Brennstoffzellen möglich wird. Herkömmliche Katalysatoren für Brennstoffzellen-Anoden, die im Allgemeinen auf teuren Edelmetall-Katalysatoren mit einer relativ geringen Dichte von katalytisch aktiven Stellen beruhen, konnten bisher die Anforderungen nicht erfüllen. Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige, kostengünstige und hocheffiziente katalytische Materialien, die für viele verschiedene Einsatzmöglichkeiten, wie etwa Brennstoffzellen-Anoden, geeignet sind.

Kurze Darstellung der Erfindung

[0008] Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein kostengünstiges, hochkatalytisches Material, das zum Fördern des Wasserstoffverbrauchs in einer Brennstoffzellen-Anode verwendet werden kann. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein katalytisches Material mit einem fein zerteilten Metallpartikulat mit einer sehr kleinen Teilchengröße. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein kostengünstiges Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemäßen katalytischen Materialien. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist eine Brennstoffzellen-An-

ode und eine Brennstoffzelle, die die erfindungsgemäßen katalytischen Materialien verwenden.

[0009] Diese und weitere Ziele werden mit dem vorstehenden katalytischen Material erreicht, das durch die Merkmale von Anspruch 1 weiter definiert wird.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0010] Fig. 1 ist eine mikrofotografische STEM-Aufnahme (STEM: Rasterdurchstrahlungselektronenmikroskop), die die Wirkungen des Auslaugens von Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen mit einer alkalischen Lösung zeigt.

[0011] Fig. 2 ist eine mikrofotografische STEM-Aufnahme des erfindungsgemäßen katalytischen Materials, die mittels Hellfeldabbildung gemacht wurde und die katalytisch aktiven nickelreichen Regionen zeigt.

[0012] Fig. 3 ist eine mittels Dunkelfeldabbildung gemachte mikrofotografische STEM-Aufnahme der gleichen Region des katalytischen Materials von Fig. 2.

[0013] Fig. 4 ist eine schematische Darstellung einer Brennstoffzelle.

[0014] Fig. 5 ist eine Darstellung einer alkalischen Brennstoffzelle, die den erfindungsgemäßen Katalysator verwendet.

[0015] Fig. 6 ist eine Darstellung, die ein Beispiel einer Anodenschicht für eine alkalische Brennstoffzelle zeigt, die einen Katalysator und ein hydrophobes Material aufweist.

[0016] Fig. 7 ist ein Diagramm, das die Zellenspannung und den Zellendruck in Abhängigkeit von der Zeit für eine Ni-MH-Zelle zeigt, die 20 Stunden mit einer Rate von C/10 geladen wird.

[0017] Fig. 8 ist ein Diagramm, das die Zellenspannung und den Zellendruck in Abhängigkeit von der Zeit für die Ni-MH-Zelle von Fig. 7 zeigt, wobei die Zelle in der offenen Konfiguration fünf Stunden im Leerlauf bleibt.

[0018] Fig. 9 ist ein Diagramm, das die Zellenspannung und den Zellendruck in Abhängigkeit von der Zeit für eine Ni-MH-Zelle zeigt, die nach mehrfachem Auf- und Entladen geladen und entladen wird und dann 20 Stunden mit einer Rate von C/10 geladen wird.

[0019] Fig. 10 ist ein Diagramm, das die Zellenspannung und den Zellendruck in Abhängigkeit von der Zeit für die Ni-MH-Zelle von Fig. 9 zeigt, wobei die Zelle in der offenen Konfiguration fünf Stunden im Leerlauf bleibt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0020] Hier wird ein neuartiges katalytisches Material beschrieben, das besonders zur Förderung des Verbrauchs von molekularem Wasserstoff in einer Brennstoffzellen-Anode geeignet ist. Das katalytische Material ist so gestaltet, dass es eine hohe Dichte von katalytisch aktiven Stellen hat, um einen effizienten, kostengünstigen Brennstoffzellenbetrieb zu ermöglichen. Bei einer höheren Dichte von katalytisch aktiven Stellen läuft die Wasserstoffoxidationsreaktion viel leichter ab, sodass ein effizienterer Wasserstoffverbrauch bei reduzierten Kosten möglich wird.

[0021] Allgemein weist das erfindungsgemäße katalytische Material ein Metallpartikulat und einen Träger auf. Das Partikulat ist vollständig in den Träger eingebettet. Das Metallpartikulat umfasst eine Vielzahl von Metallteilchen. Vorzugsweise kann jedes Metallteilchen ein im Wesentlichen reines elementares Metall sein, oder es kann eine Legierung aus zwei oder mehr elementaren Metallen sein. Ein oder mehrere einzelne Teilchen können auch ein Verbundstoff oder ein Gemisch aus zwei oder mehr elementaren Metallen, zwei oder mehr Legierungen oder einem elementaren Metall und einer Legierung sein. Alle Teilchen können die gleiche Zusammensetzung haben, oder sie können ein Gemisch aus Teilchen mit verschiedenen Zusammensetzungen sein. Außerdem können einige der Teilchen im Wesentlichen reine elementare Metalle sein, während andere Teilchen Legierungen aus zwei oder mehr elementaren Metallen sein können.

[0022] Erfindungsgemäß enthält der Katalysator kein Platin oder Palladium. Somit gibt es keine Platin- oder Palladium-Teilchen. Außerdem enthalten keine der Metallteilchen Platin oder Palladium als Bestandteil einer Legierung, eines Verbundstoffs oder eines Gemisches.

[0023] Bei einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Metallpartikulat Nickelteilchen und/oder Nickellegierungsteilchen auf. Die Nickellegierung enthält Nickel und mindestens ein weiteres elementares Metall. Die Nickellegierung enthält weder Platin noch Palladium. Vorzugsweise wird das mindestens eine weitere elementare Metall aus der Gruppe Al, Co, Sn, Mn, Ti und Fe gewählt. Am besten wird das mindestens eine weitere elementare Metall aus der Gruppe Al, Co, Sn, Mn und Ti gewählt. Zu den Beispielen für Nickellegierungen, die verwendet werden können, gehören Nickellegierungen mit Ni und Co; Nickellegierungen mit Ni, Co und Al; Nickellegierungen mit Ni, Co, Mn und Ti, Nickellegierungen mit Ni, Co, Mn und Fe; und Nickellegierungen mit Ni und Mn. Spezielle Beispiele für Nickelle-

gierungen sind unter anderem NiCo-Legierungen, NiCoAl-Legierungen, NiCoMnTi-Legierungen, NiCoMnFe-Legierungen und NiMn-Legierungen.

[0024] Es wird angenommen, dass die Zugabe von Modifizierelementen zu dem Nickel zur Herstellung einer Nickellegierung die Oberflächenrauheit der Metallteilchen erhöht. Da die Oberflächenrauheit die Gesamtoberfläche dividiert durch die geometrische Oberfläche ist, führt die höhere Rauheit zu einer Vergrößerung der Gesamtoberfläche der Metallteilchen. Die vergrößerte Oberfläche führt zu einer Zunahme der Anzahl von aktiven katalytischen Stellen (d. h., es besteht eine bessere Zugänglichkeit zu dem katalytischen Material). Dadurch wird die katalytische Aktivität des Materials erhöht.

[0025] Die größere Oberfläche macht das katalytische Material weniger vergiftungsanfällig. Das ist ein entscheidender Faktor bei der großtechnischen Realisierbarkeit von Brennstoffzellen-Anoden. Im Allgemeinen wird die Vergiftung mit steigender Anzahl von kontinuierlich aktiven Stellen geringer. Wie gerade dargelegt, tritt das bei einer höheren Oberflächenrauheit und einer größeren Oberfläche auf. (Man beachte, dass die Oberfläche außer durch Vergrößern der Oberflächenrauheit auch auf andere Weise vergrößert werden kann. Beispielsweise kann die Oberfläche dadurch vergrößert werden, dass die katalytischen Metallteilchen verkleinert werden und dichter zusammengepackt werden. Dadurch wird auch die Wahrscheinlichkeit der Vergiftung gesenkt.)

[0026] Die Zugabe von Modifizierelementen zu dem metallischen Nickel kann die Vergiftung auch auf andere Weise hemmen. Die Vergiftung kann durch die reale Zusammensetzung des Metallpartikulats beeinflusst werden. Durch Identifizieren des Gifts und des Mechanismus der Vergiftung kann ein geeignetes Modifikationsmittel zu dem Metallpartikulat zugegeben werden, um die Vergiftung zu bekämpfen. Beispielsweise kann eine Vergiftung durch Bildung eines passivierenden Oxids auf der Oberfläche des Metallpartikulats verursacht werden, wodurch die H_2-Dissoziationsreaktion erschwert wird. In diesem Fall könnte ein Modifizierelement, wie etwa Cobalt oder Aluminium, mit einer Konzentration zugegeben werden, die so wirkt, dass sie ein ständiges Auslaugen des Partikulats durch den Elektrolyten ermöglicht, um ständig eine saubere, neue metallische Oberfläche herzustellen, die frei von passivierendem Oxid ist.

[0027] Weiterhin kann eine Vergiftung durch die Korrosion des Partikulats und/oder seines Trägers durch den Elektrolyten verursacht werden. In diesem Fall könnte ein Passivierungsmittel, wie etwa Zr oder Mn, zugegeben werden. Es soll zwar nicht durch die Theorie beschränkt werden, aber diese modifizierten Katalysatoren können besonders beständig gegen H_2-Verunreinigungen, wie etwa H_2S, CH_4, CO_2 und CO, sein, die aggressive Gifte für Brennstoffzellen-Anodenkatalysatoren sind.

[0028] Außerdem wird angenommen, dass die Zugabe bestimmter Elemente, wie etwa Al, Sn und Co, zu dem Nickel zur Herstellung der Nickellegierung tatsächlich das Wachstum der Legierungsteilchen hemmen kann und bewirken kann, dass die mittlere Teilchengröße klein bleibt. Wie vorstehend dargelegt, wird dadurch, dass die Teilchengröße verringert wird und gleichzeitig die Teilchen dichter zusammen gepackt werden, die Gesamtoberfläche des Partikulats vergrößert, wodurch die katalytische Aktivität erhöht wird und die Wahrscheinlichkeit der Vergiftung verringert wird.

[0029] Die erfindungsgemäßen katalytischen Metallteilchen sind nicht auf eine Partikulat-Form beschränkt. Sie können regelmäßig oder unregelmäßig gestaltet sein. Beispiele für Teilchenformen sind unter anderem kugelförmige, längliche, fadenförmige und „schwammartige" Formen. „Schwammartige", poröse Teilchen können dadurch hergestellt werden, dass zunächst in das Metallpartikulat eine Modifizierelement, wie etwa Aluminium, eingelagert wird, dessen alleiniger Zweck darin besteht, ausgelaugt zu werden, damit das katalytische Partikulat mit einer schwammartigen Gestalt und einer großen Oberfläche übrig bleibt. Der Auslaugungsschritt kann dadurch durchgeführt werden, dass die Legierung einer wässrigen Lösung aus einem Alkalimetallhydroxid, wie etwa Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid oder Natriumhydroxid, oder Gemischen daraus ausgesetzt wird. Vorzugsweise kann das Auslaugen in einer hochkonzentrierten KOH-Lösung (möglicherweise etwa 45 Masse-% bis etwa 60 Masse-%) bei hohen Temperaturen von etwa 80°C bis etwa 120°C etwa eine Stunde bis etwa vier Stunden lang durchgeführt werden. Natürlich sind auch andere Auslaugungsbedingungen möglich. Nach dem Auslaugungsschritt bildet der verbliebene unlösliche Bestandteil ein Partikulat mit einer schwammartigen, porösen Struktur. Die größere Porosität vergrößert die Oberfläche des Partikulats.

[0030] Man beachte, dass die katalytische Aktivität eines Materials durch Messen des Austauschstroms I_0 des Materials (gemessen in mA/g) ermittelt werden kann. Der Austauschstrom I_0 ist eine Funktion der Austauschstromdichte i_0 des Materials (gemessen in mA/m^2) und der Oberfläche A des Materials (m^2/g). Insbesondere haben der Austauschstrom, die Austauschstromdichte und die Oberfläche folgende Beziehung:

$$I_0 = i_0 \cdot A \qquad (1).$$

[0031] Gleichung (1) zeigt, dass die katalytische Gesamtaktivität des Materials (gemessen durch den Gesamt-Austauschstrom I_0) eine Funktion der kataly-

tischen Aktivität der Materialzusammensetzung (gemessen durch die Austauschstromdichte I_0) sowie der Oberfläche des Materials A ist. Somit kann die katalytische Gesamtaktivität eines Materials dadurch erhöht werden, dass seine Zusammensetzung in eine stärker katalytische Zusammensetzung geändert wird oder dass seine effektive Oberfläche vergrößert wird. Wie vorstehend dargelegt, kann die effektive Oberfläche durch Erhöhen der Porosität und/oder der Rauheit der katalytischen Teilchen vergrößert werden. Sie kann auch dadurch vergrößert werden, dass eine größere Anzahl von kleineren Teilchen verwendet wird und dass diese kleineren Teilchen dichter zusammen gepackt werden. Die effektive Oberfläche kann auch dadurch vergrößert werden, dass die Porosität des Trägers, auf dem das Material verteilt wird, erhöht wird und seine Oberfläche vergrößert wird. Der Träger wird später näher beschrieben.

[0032] Die katalytischen Metallteilchen haben eine mittlere Teilchengröße von weniger als 70 Ångström und am besten von weniger als 50 Ångström. Weiterhin können die Teilchen eine mittlere Teilchengröße von vorzugsweise weniger als 40 Ångström und besser von weniger als 30 Ångström haben. Weiterhin kann das Partikulat eine Teilchengröße von 10 bis 70 Ångström, vorzugsweise 10 bis 50 Ångström, besser 10 bis 40 Ångström und am besten 10 bis 30 Ångström haben.

[0033] Da die katalytischen Eigenschaften eines Materials in erster Linie Oberflächeneigenschaften (und keine Masse-Eigenschaften) sind, verbrauchen große katalytische Metallteilchen große Mengen von inneren Metall-Atomen. Bei teuren Elementen, wie etwa Platin und Palladium (die bekanntlich die Stabilität haben, die für die Verwendung für Brennstoffzellen-Anoden erforderlich ist), bedeutet diese Materialverschwendung inakzeptable Kosten. Je kleiner die Metallteilchen, umso besser, da sich die Oberfläche für die Katalyse proportional vergrößert. Es ist extrem schwierig, Metallteilchen in Ångström-Größe herzustellen. Somit ist die Offenbarung von Teilchen mit einer Größe von 10–50 Ångstrom (die wegen der Oberflächenrauheit eine größere Oberfläche haben können) in einer feinen Verteilung in einem preiswerten Träger einmalig.

[0034] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind die erfindungsgemäßen Metallteilchen dicht beieinander angeordnet, sodass das Partikulat eine hohe Dichte hat. (Somit ist auch die Dichte der katalytischen Aktivität hoch.) Das Partikulat kann eine mittlere Proximität von vorzugsweise 2 bis 300 Ångström, besser von 50 bis 100 Ångström haben.

[0035] Bei weiteren Ausführungsformen der Erfindung kann der Masse-%-Anteil des Metalls so geändert werden, dass das Metallpartikulat vorzugsweise 0,0001 bis 99 Masse-% des Katalysators, besser 0,001 bis 99 Masse-% des Katalysators und am besten 0,01 bis 99 Masse-% des Katalysators beträgt.

[0036] Experimentelle Beobachtungen mittels hochauflösender Rasterdurchstrahlungs elektronenmikroskopie (STEM) von speziellen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen katalytischen Materials zeigen das Vorhandensein von kontinuierlichen Regionen oder „katalytischen Wolken". Diese katalytischen Regionen können Nickel- und/oder Nickellegierungsregionen umfassen. Die Nickel- oder Nickellegierungsregionen können Regionen mit metallischen Nickelteilchen und/oder Nickellegierungsteilchen mit einem mittleren Durchmesser von 10 bis 30 Ångström sein. In einigen dieser Regionen kann die Proximität zwischen den Teilchen 10 bis 50 Ångström betragen. In anderen Regionen sind die metallischen Nickelteilchen und/oder Nickellegierungsteilchen noch dichter gepackt und haben eine Proximität in der Größenordnung von 10 bis 20 Ångström. Insbesondere ist Fig. 2 eine mikrofotografische STEM-Aufnahme des erfindungsgemäßen katalytischen Materials, die mittels Hellfeldabbildung gemacht wurde und die katalytisch aktiven nickelreichen Regionen zeigt. Fig. 3 ist eine mittels Dunkelfeldabbildung gemachte mikrofotografische STEM-Aufnahme der gleichen Region des katalytischen Materials von Fig. 2. Fig. 3 zeigt die metallischen Nickelteilchen.

[0037] Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Metallpartikulat über die Zeit „stabil". Das heißt, vorzugsweise bleibt die Größe der Teilchen über die Zeit klein und nimmt nicht zu. Das trägt dazu bei zu gewährleisten, dass die Gesamtoberfläche des Partikulats über die Zeit stabil bleibt (d. h., sich nicht verkleinert).

[0038] Das erfindungsgemäße katalytische Material weist weiterhin einen Träger für das Metallpartikulat auf. Im Allgemeinen kann jeder herkömmlich auf dem Fachgebiet bekannte Träger verwendet werden, der das Partikulat aufnehmen kann und es entsprechend verteilen kann. Vorzugsweise sollte der Träger kostengünstig sein und in der lokalen Umgebung, in der er gerade verwendet wird, stabil sein. Der verwendete Träger hat vorzugsweise eine Oberfläche und/oder eine Porosität, die ausreicht, um die Metallteilchen entsprechend zu verteilen, und dadurch das Eindringen des "Elektrolyten für die Anoden-Reaktion ermöglicht, aber vorzugsweise nicht das Eindringen des Elektrolyten in die H_2-Gaskammer gestattet.

[0039] Das Erhöhen der Porosität des Trägers sorgt auch für einen engeren Kontakt zwischen dem Wasserstoffgas-Reaktanten und dem katalytischen Material. Bei einem flüssigen Elektrolyten wird dadurch auch der Kontakt zwischen dem Elektrolyten und den katalytischen Teilchen verbessert, wodurch die Pro-

tonenübertragung verbessert oder optimiert wird. Das Metallpartikulat wird und/oder vollständig in den Träger eingebettet.

[0040] Die vorliegende Erfindung fördert auch den Einbau einer Elektrolyt-undurchlässigen Membran in Kombination mit einem Stromabnahme-Substrat, wie etwa Maschennetz oder Streckmetall.

[0041] Bei einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der Träger einen oder mehrere anorganische Oxide auf. Die anorganischen Oxide können Metalloxide sein. Die Oxide können mindestens ein Element aus der Gruppe Nickel, Cobalt, Mangan, Titan, Zirconium, Eisen und Seltenerdmetalle aufweisen. Die Oxide können ein oder mehrere einzelne Oxide der Elemente Nickel, Cobalt, Mangan, Titan, Zirconium, Eisen und Seltenerdmetalle umfassen. Alternativ können die Oxide ein oder mehrere Oxide von Legierungen umfassen, die aus zwei oder mehreren der Elemente Nickel, Cobalt, Mangan, Titan, Zirconium, Eisen und Seltenerdmetalle bestehen.

[0042] In einem ersten Beispiel weist der Träger ein Manganoxid auf. In einem zweiten Beispiel weist der Träger ein Nickel- und Manganoxid auf. In einem dritten Beispiel weist der Träger ein Nickel-, Mangan-, Cobalt- und Titanoxid auf. In einem vierten Beispiel weist der Träger ein Nickel-, Mangan-, Cobalt-, Titan- und Eisenoxid auf. In einem fünften Beispiel weist der Träger ein Nickel-, Mangan-, Cobalt- und Titanoxid auf. In einem sechsten Beispiel weist der Träger ein Titan- und Zirconiumoxid auf. In einem siebenten Beispiel weist der Träger Siliciumdioxid auf. In einem achten Beispiel weist der Träger Aluminiumoxid auf. Das Metallpartikulat kann zumindest teilweise in den Oxidträger eingebettet werden, oder es kann vollständig in den Oxidträger eingebettet werden.

[0043] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können diese ultrafeinen Katalysatoren mit Zeolith-Materialien kombiniert werden. Die Zeolithe können variable Metall-Silicium-Verhältnisse haben, und auch das Verhältnis des Katalysators zu dem Zeolithen kann variieren. Eine bevorzugte Ausführungsform ist eine Kombination aus Katalysator, Trägeroxid und Zeolith.

[0044] Der Oxidträger kann selbst katalytisch sein. Tatsächlich können unter Verwendung bestimmter Oxide als Trägermaterial Regionen mit außergewöhnlich hoher katalytischer Aktivität erzeugt werden, insbesondere an den doppelten oder drei- oder mehrfachen Grenzflächen zwischen den Metallteilchen und dem Trägeroxid, wo Regionen mit hydrophoben oder hydrophilen Eigenschaften gezielt erzeugt werden können. Analytische Untersuchungen zeigen, dass diese Regionen reich an Elementen wie Nickel, Cobalt, Mangan und Titan sind, und diese Regionen werden hier als „superkatalytische NiCoMn-Ti-Regionen" bezeichnet. Es wird angenommen, dass diese superkatalytischen Regionen aus Nickel-Mangan-Legierungsteilchen, die in ein Titanzirconiumoxid eingebettet sind, bestehen können. Diese superkatalytischen Regionen zeigen aufgrund der EELS-Ergebnisse (EELS: Elektronenenergieverlust-Spektrometrie) einen überraschenden Sauerstoffmangel. Außerdem wird angenommen, dass der Oxidteil dieser Regionen teilweise metallisch und/oder in einem Zustand geringer Oxidation sein kann.

[0045] Der Oxidträger kann auch aus Metalloxiden bestehen, die eine „mikrokristalline" Struktur mit Kristalliten mit einer sehr kleinen Größe haben. Wegen ihrer kleinen Kristallitengröße haben diese Oxide eine höhere Anzahl von Korngrenzen, die „Ionenwege" für Wasserstoff- und Hydroxylionen bilden. (Durch diese Ionenwege können sich die Wasserstoff- und Hydroxylionen ungehinderter zu den katalytischen metallischen Nickel- oder Nickellegierungsstellen bewegen, die sich an den Korngrenzen befinden können.) Somit fördern diese Oxide den Ionentransport durch das katalytische Material.

[0046] Alternativ kann der Oxidträger so hergestellt werden, dass er zumindest teilweise ein „mehrwertiges" Oxidmaterial aufweist, wie etwa Manganoxid MnO_x. Da Manganoxid mehrwertig ist, kann es vermutlich die erhöhte katalytische Aktivität durch Ändern der Oxidationsstufen weiter fördern.

[0047] Es ist auch möglich, ein Polymermaterial zu dem Oxidträger zu geben, um den hydrophoben/hydrophilen Charakter des Katalysatorbetts zu modifizieren. Beispiele für diese Polymere sind unter anderem Fluorpolymere wie Polytetrafluorethylen (PTFE).

[0048] Der Oxidträger kann feinkörnige Oxide, grobkörnige Oxide oder ein Gemisch aus feinkörnigen und grobkörnigen Oxiden aufweisen. Alternativ kann der Oxidträger so hergestellt werden, dass er ein „Mehrphasen"-Oxidmaterial aufweist. Beispielsweise kann das Oxid so hergestellt werden, dass es feinkörnige und grobkörnige Regionen aufweist. Die feinkörnigen Regionen können Oxide enthalten, wie etwa Manganoxide MnO_x, NiMnCoTi-Oxide und MnCoTi-Oxide. Ein Vorzug eines Mehrphasen-Oxids kann die strukturelle Unversehrtheit der Brennstoffzellen-Anode sein, die geeignet ist, den harten Bedingungen des Transports standzuhalten, bei dem Erschütterungen zu einem Frühausfall der Brennstoffzelle führen können. Die grobkörnigen Regionen können Oxide wie TiZr-Oxid enthalten.

[0049] Die erfindungsgemäßen katalytischen Materialien können so hergestellt werden, dass die Metallteilchen in dem Oxidträger bestimmte Kristallstrukturen haben (ermittelt durch SAED; Elektronenbeugung in ausgewählten Bereichen). Beispielsweise

können katalytische Materialien, die in ein Oxidmaterial eingebettete Nickellegierungsteilchen aufweisen, so hergestellt werden, dass die Legierungsteilchen eine kubisch-flächenzentrierte (kfz) Struktur haben. Die Herstellung einer kfz-Kristallstruktur kann durch den hohen Grad der Substitution des Nickels durch die Modifizierelemente (wie etwa Co, Al, Mn, Sn) beeinflusst werden. Die kfz-Nickellegierung erzeugt in Verbindung mit den superkatalytischen NiCoMn-Ti-Regionen und dem TiZr-Oxid eine Struktur, die die Ionendiffusion und -reaktion weiter fördern kann.

[0050] Eines der Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemäßen katalytischen Materialien sind Wasserstoffspeicherlegierungen. Das sind Materialien, die Wasserstoff aufnehmen und freisetzen können. Wasserstoffspeicherlegierungen sind auf dem Fachgebiet bekannt. Beispiele für sehr einfache Wasserstoffspeicherlegierungen sind TiNi- und $LaNi_5$-Legierungen. Weitere Beispiele für Wasserstoffspeicherlegierungen werden in dem US-Patent Nr. 4.623.597 gegeben. Die in dem 597er Patent beschriebenen Materialien haben eine stark erhöhte Dichte von katalytisch aktiven Stellen, was die schnelle und stabile Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff ermöglicht. Diese Materialien wurden durch Manipulieren der lokalen chemischen und Strukturordnung dadurch hergestellt, dass ausgewählte Modifizierelemente in eine Wirtsmatrix eingebaut wurden, um die gewünschte Unordnung zu erzeugen. Weitere Wasserstoffspeicherlegierungen sind in dem US-Patent Nr. 4.551.400 („400er Patent") beschrieben. Diese Materialien nutzen eine generische Ti-V-Ni-Zusammensetzung, bei der zumindest Ti, V und Ni und mindestens ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Cr, Zr und Al vorhanden sind. Weitere Ti-Vi-Zr-Ni-Legierungen sind in dem US-Patent Nr. 4.728.586 („586er Patent") beschrieben. Das 586er Patent beschreibt eine spezielle Unterklasse dieser Ti-V-Zr-Ni-Legierungen, die Ti, Vi, Zr, Ni und eine fünfte Komponente Cr aufweisen. Modifizierte $LaNi_5$-Materialien sind in dem US-Patent Nr. 5.096.667 („667er Patent") beschrieben. Weitere Beispiele für Wasserstoffspeicherlegierungen sind in den US-Patenten Nr. 5.80.440 und 5.536.591 („591er Patent") und in der gemeinsam übertragenen US-Patentanmeldung 09/290.633 („633er Anmeldung") beschrieben.

[0051] Beispiele für Legierungen, die in dem 591er Patent beschrieben sind, haben folgende Zusammensetzung:
$(\text{Ausgangslegierung})_a Co_b Mn_c Fe_d Sn_e$,
wobei die Ausgangslegierung 0,1 bis 60 Atom-% Ti, 0,1 bis 40 Atom-% Zr, 0 bis 60 Atom-% V, 0,1 bis 57 Atom-% Ni und 0 bis 56 Atom-% Cr enthält, b 0 bis 7,5 Atom-% beträgt, c 13 bis 7 Atom-% beträgt, d 0 bis 3,5 Atom-% beträgt, e 0 bis 1,5 Atom-% beträgt und a + b + c + d + e = 100 Atom-% ergibt. Viele der in dem 591er Patent beschriebenen Legierungen enthalten Mn, dessen Wirkungen in dem 667er Patent diskutiert werden.

[0052] Die 633er Anmeldung beschreibt bestimmte Wasserstoff-absorbierende Legierungen, die durch Zugeben eines oder mehrerer Modifizierelemente zu bestimmten Ausgangslegierungen hergestellt werden. Die Ausgangslegierungen haben vorzugsweise eine Zusammensetzung, die im Wesentlichen aus 0,1 bis 60% Ti, 0,1 bis 40% Zr, 0 bis 60% V, 0,1 bis 57% Ni, 5 bis 22% Mn und 0 bis 56% Cr besteht. Die modifizierten Legierungen, die in der 633er Anmeldung beschrieben sind, werden hier als „633er Legierungen" bezeichnet.

[0053] Vorzugsweise werden die Modifizierelemente aus der Gruppe Al, Co, Sn und Fe gewählt. Besser werden die Modifizierelemente aus der Gruppe Al, Co und Sn gewählt. In einem ersten Beispiel werden alle drei Modifizierelemente Al, Co und Sn zu der Ausgangslegierung gegeben. In einem zweiten Beispiel werden alle vier Modifizierelemente Al, Co, Sn und Fe zu der Ausgangslegierung gegeben. In einem dritten Beispiel können die Modifizierelemente so zu der Ausgangslegierung gegeben werden, dass der Gehalt von Al 0,1 bis 10 Atom-% beträgt, der Gehalt von Co 0,1 bis 10 Atom-% beträgt, der Gehalt von Sn 0,1 bis 3,0 Atom-% beträgt und der Gehalt von Fe 0,0 bis 3,5 Atom-% beträgt. In einem vierten Beispiel können die Modifizierelemente so zu der Ausgangslegierung gegeben werden, dass die resultierende modifizierte Legierung die Zusammensetzung $Ti_{9,0}Zr_{26,2}V_{5,0}Vi_{38,0}Cr_{3,5}Co_{1,5}Mn_{15,6}Al_{0,4}Sn_{0,8}$ hat.

[0054] Wasserstoffspeicherlegierungen reagieren meistens mit Wasserstoff zu Metalloxiden nach der folgenden Reaktion:

$$M + x/2\ O_2 \rightarrow MO_x \qquad (2).$$

[0055] Wasserstoffspeicherlegierungen neigen zur Bildung von Oberflächenoxiden, sodass die meisten, wenn nicht gar alle dieser Legierungen eine anfängliche Oberflächenoxidschicht haben. Die Zusammensetzung dieser anfänglichen Oberflächenoxidschicht hängt zumindest teilweise von der Zusammensetzung des darunterliegenden Grundlegierungsmaterials ab (das heißt, von den konstituierenden Metallen, die das Grundmaterial bilden, sowie von dem Atom-%-Gehalt dieser Metalle). Die Oberflächenoxidschicht hat normalerweise eine Dicke von 50 bis 1000 Ångström, obwohl auch Dicken der Oberflächenoxidschicht bis zu 5000 Ångström möglich sind.

[0056] Das anfängliche Oberflächenoxid der Wasserstoffspeicherlegierung kann mit einem Ätzprozess modifiziert werden. Alkalische Ätzverfahren sind in dem US-Patent Nr. 4.716.088 („088er Patent") sowie in der gemeinsam übertragenen US-Patentanmeldung 09/395.391 („391er Anmeldung") beschrieben.

Wie in dem 088er Patent dargelegt, ist die Hauptrolle des Ätzprozesses die Oberflächenmodifikation. Das 088er Patent, die 391er Anmeldung sowie das 591 er Patent und die 633er Anmeldung beschreiben die Auswirkungen des Ätzprozesses auf das Oberflächenoxid.

[0057] Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen katalytischen Materials besteht darin, ein Wasserstoffspeicherlegierungs-Ausgangsmaterial (das vorzugsweise die Form eines Pulvers hat) einem Auslaugungsprozess (hier auch als „Auslaugungsbehandlung" bezeichnet) zu unterziehen. Der erfindungsgemäße Auslaugungsprozess ist ein Prozess des tiefen, penetrierenden „Masse"-Auslaugens. Das bedeutet, dass das Laugungsmaterial (das aktive Material, das die Auslaugung bewirkt; hier auch als „Laugungsmittel" bezeichnet) wett unter die anfängliche 5000-Ångström-Oberflächenoxidschicht der Legierungsteilchen und in die Teilchenmasse eindringt. Der hier benutzte Begriff „Masse" bezeichnet den inneren Bereich der Teilchen unter der 5000-Ångström-Oberflächenoxidschicht. Der Auslaugungsprozess durchdringt und behandelt (d. h. laugt aus) zumindest einen wesentlichen Teil der Masse der Legierungsteilchen. Ein wesentlicher Teil der Masse wird ausgelaugt, wenn der Auslaugungsprozess die Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen mindestens bis zu 10.000 Ångström behandelt. Dabei wird eine mindestens 10.000 Ångström dicke Schicht der Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen ausgelaugt. Besser werden die Teilchen mindestens bis zu 20.000 Ångstrom ausgelaugt. Am besten werden die Teilchen mindestens bis zu 30.000 Ångstrom ausgelaugt. Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens werden die Teilchen vorzugsweise mindestens bis zu 40.000 Ångström ausgelaugt. Besser werden die Teilchen mindestens bis zu 50.000 Ångström ausgelaugt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird vorzugsweise im Wesentlichen die gesamte Masse des Wasserstoffspeicherlegierungsmaterials ausgelaugt. Somit werden bei einer bevorzugten Ausführungsform im Wesentlichen alle Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen ausgelaugt.

[0058] Bei weiteren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise mindestens 10% der Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen ausgelaugt, besser werden mindestens 25% der Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen ausgelaugt, und am besten werden mindestens 50% der Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen ausgelaugt. Bei einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise mindestens etwa 75% der Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen ausgelaugt, und besser werden mindestens etwa 90% der Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen ausgelaugt.

[0059] Wie vorstehend dargelegt, ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen katalytischen Materials ein fein zerteiltes Metallpartikulat, das in einen Oxidträger eingebettet ist. Insbesondere kann das Metallpartikulat metallisches Nickel und/oder eine Nickellegierung sein, wobei die Nickellegierung kein Platin und Palladium enthält. Diese Ausführungsform kann dadurch erhalten werden, dass das Wasserstoffspeicherlegierungsmaterial einem entsprechenden Auslaugungsprozess unterzogen wird. Der Auslaugungsprozess durchdringt im Wesentlichen die gesamte Teilchenmasse und wandelt die oxidierbaren Bestandteile im Wesentlichen der gesamten Masse der Legierungsteilchen in Oxide um. Somit werden die oxidierbaren Bestandteile im Wesentlichen aller Legierungsteilchen in Oxide umgewandelt.

[0060] Die Wasserstoffspeicherlegierung kann einem Auslaugungsprozess dadurch unterzogen werden, dass das Legierungsmaterial eine bestimmte Zeit lang bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten pH in Kontakt mit einem entsprechenden Laugungsmaterial gebracht wird. Um das Legierungsmaterial in Oxid umzuwandeln, kann das entsprechende Laugungsmaterial eine alkalische Lösung sein. Die Wasserstoffspeicherlegierung kann dadurch in Kontakt mit der alkalischen Lösung gebracht werden, dass die Legierung (die vorzugsweise in Pulverform vorliegt) in einen Behälter mit der alkalischen Lösung gegeben wird. Die alkalische Lösung wird vorzugsweise als wässrige Lösung eines Alkalimetallhydroxids hergestellt. Beispiele für Alkalimetallhydroxide, die verwendet werden können, sind unter anderem Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid und Natriumhydroxid und Gemische daraus. Der pH der alkalischen Lösung kann durch Ändern der Alkali-Konzentration eingestellt werden. Die Alkali-Konzentration wird durch Ändern des Masse-%-Anteils des zu der wässrigen Lösung gegebenen Alkalimetallhydroxids eingestellt. Der Zeitraum, in dem das Laugungsmaterial (d. h., in diesem Fall die alkalische Lösung) in Kontakt mit der Wasserstoffspeicherlegierung ist, sowie die Temperatur und der pH des Laugungsmittels sind alle Variablen, die das Ergebnis beeinflussen und die geändert werden können, um das Ergebnis des Auslaugungsprozesses zu erzielen.

[0061] Viele der metallischen Bestandteile in der Legierungsmasse werden problemlos durch die konzentrierte alkalische Lösung des Auslaugungsprozesses oxidiert. Einige der metallischen Elemente und/oder Legierungen in der Legierungsmasse sind jedoch gegen die Oxidation durch die alkalische Lösung beständig. Die oxidierbaren Bestandteile können dadurch in Oxide umgewandelt werden, dass eine entsprechende Ausgangslegierung gewählt wird und anschließend diese Ausgangslegierung eine bestimmte Zeit lang und bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten pH der alkalischen Lösung ausgesetzt wird. Einige der metallischen Bestandtei-

le und/oder Legierungsbestandteile sind jedoch gegen die Oxidation durch die alkalische Lösung beständig und werden nicht in Oxide umgewandelt. In der Tat kann durch sorgfältiges Auswählen der entsprechenden Ausgangs-Wasserstoffspeicherlegierung und der entsprechenden Auslaugungsbedingungen die Ausgangslegierung so ausgelaugt werden, dass im Wesentlichen alle oxidierbaren Bestandteile des Wasserstoffspeicherlegierungsmaterials in Oxide umgewandelt werden. Die Bestandteile, die oxidationsbeständig sind, bleiben als metallische Elemente oder Legierungen bestehen.

[0062] Somit kann eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen katalytischen Materials durch Auswählen eines entsprechenden Ausgangs-Wasserstoffspeicherlegierungsmaterials und anschließendes Auslaugen des Materials mit dem entsprechenden Laugungsmaterial und unter den entsprechenden Bedingungen (d. h., Dauer, Temperatur und pH) hergestellt werden, bis im Wesentlichen alle oxidierbaren Bestandteile der Ausgangs-Wasserstoffspeicherlegierung in Oxide umgewandelt sind (d. h. so, dass im Wesentlichen keine der oxidierbaren Bestandteile der Wasserstoffspeicherlegierung übrigbleiben). Dieses „vollständig oxidierte" Material enthält ein fein zerteiltes, hochkatalytisches Metall- und/oder Legierungspartikulat (das vorzugsweise Nickel und/oder eine Nickellegierung ist), das, wie vorstehend dargelegt, gegen die Umwandlung in Oxid durch die alkalische Lösung beständig ist. Das oxidierte Material mit dem Metallpartikulat kann hier als „katalytisches Oxid" bezeichnet werden. Das Metallpartikulat kann extrem klein sein. Wie dargelegt, haben die Teilchen eine mittlere Teilchengröße, die kleiner als 70 Ångström und am besten kleiner als 50 Ångström ist. Weiterhin kann das Partikulat bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung eine Teilchengröße von 10 bis 70 Ångström, vorzugsweise 10 bis 50 Ångström, besser 10 bis 40 Ångström und am besten 10 bis 30 Ångström haben.

[0063] Somit stellt der Auslaugungsprozess eine kostengünstige Methode zur Herstellung eines katalytischen Materials mit metallischen Nickel- und/oder Nickellegierungsteilchen mit einer extrem kleinen Teilchengröße (d. h., ultrafeine metallische Katalysatoren) dar. Man beachte, dass wenn man Nickel- oder Nickellegierungsteilchen der gleichen Größe mit metallurgischen Mitteln herstellen wollte, das entweder gar nicht möglich oder aber unerschwinglich wäre. Insbesondere sei darauf hingewiesen, dass das Kuwana et al. erteilte Patent Nr. 4.541.905 („905er Patent"), das den Hintergrund der Erfindung bildet, ein katalytisches Material beschreibt, das durch elektrochemisches Abscheiden von Nickel auf eine Polymerschicht hergestellt wird. Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen katalytischen Materialien enthält das katalytische Material des 905er Patents Nickeloxid anstatt elementares metallisches Nickel. Ebenso beschreibt das Giordano et al. erteilte Patent 5.053.379 („379er Patent"), das den Hintergrund der Erfindung bildet, einen Nickel-Katalysator, der dadurch hergestellt wird, dass ein Nickelverbindungsträger thermisch zersetzt wird. Im Gegensatz zu der vorliegenden Erfindung besteht auch der Ni/MgO-Katalysator des 379er Patents aus Nickeloxid anstatt aus metallischem Nickel.

[0064] Außer durch Umwandlung im Wesentlichen aller oxidierbaren Bestandteile des Wasserstoffspeicherlegierungsmaterials in Oxide kann die Zusammensetzung der Oxide auch durch Auslaugungsbehandlung geändert werden. Das kann die alkalische Lösung durch Herauslösen der leichter löslichen Oxid-Bestandteile aus dem Oxidteil bewerkstelligen. Bestimmte Oxide sind in einem alkalischen Milieu leichter löslich als andere. Beispielsweise sind die Oxide von Mangan, Vanadium, Aluminium, Cobalt und Zinn in einer alkalischen Lösung leicht löslich, während andere, wie die von Titan, Zirconium und Nickel, weniger löslich sind. Diejenigen Oxide, die leichter löslich sind, werden aus der Oxidschicht in die alkalische Lösung abgeschieden. Die weniger löslichen Oxide verbleiben entweder an einem Teil des Oxids oder gelangen als Kolloidteilchen in die alkalische Lösung. Dadurch wird die Zusammensetzung des Oxidteils geändert. Fig. 1 ist eine mikrofotografische STEM-Aufnahme, die die Wirkungen des Auslaugens von Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen mit einem alkalischen Laugungsmaterial (d. h. einer alkalischen Lösung) zeigt. In Fig. 1 ist nur ein Teil der Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen ausgelaugt worden.

[0065] Selektives Entfernen der leichter löslichen Bestandteile des Oxidteils des katalytischen Materials ermöglicht eine höhere Konzentration von katalytischen Stellen mit metallischem Nickel und/oder einer Nickellegierung, die oxidationsbeständig und außerdem in der alkalischen Lösung unlöslich sind. Nickel und Nickellegierungen sind in ihrem metallischen Zustand katalytisch und elektrisch leitend, und diese katalytischen Eigenschaften werden der Oxidregion verliehen. Die Oxidregion ist somit stärker katalytisch und leitend, als wenn sie eine höhere Konzentration von isolierenden Oxiden enthalten würde.

[0066] Das Eliminieren der leichter löslichen Oxid-Bestandteile macht die Oxidregion auch poröser. Eine Erhöhung der Porosität vergrößert auch die Durchlässigkeit der Oxidregion für die Diffusion und den Transport von molekularem Wasserstoff sowie für die Diffusion und den Transport bestimmter Ionen, wie etwa Wasserstoff- und Hydroxylionen. Durch eine Erhöhung der Porosität wird auch die Oberfläche der Oxidregion vergrößert.

[0067] Man beachte, dass der Masse-Auslaugungs-

prozess, der zum Herstellen der erfindungsgemäßen katalytischen Materialien verwendet wird, von alkalischen „Ätz" behandlungen zu unterscheiden ist, die zum einfachen Modifizieren der (vorstehend beschriebenen) anfänglichen Oberflächenoxidschicht der Wasserstoffspeicherlegierung verwendet werden. Wie vorstehend dargelegt, hat die anfängliche Oberflächenschicht eine Dicke von 1000 Ångström. Alkalische Ätzbehandlungen, die in dem 088er Patent und der 391er Anmeldung beschrieben sind, sind Oberflächenbehandlungen, die zum Modifizieren des vorhandenen Oberflächenoxids eines Wasserstoffspeicherlegierungsmaterials verwendet werden, um das Material für die Verwendung als aktives Elektrodenmaterial in einer elektrochemischen Metallhydridzelle (beispielsweise einer Nickel-Metallhydrid-Zelle) geeignet zu machen. Wenn sie als aktives Material für eine elektrochemische Zelle verwendet werden, können die Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen selbst eine Größe in der Größenordnung von 10 bis 70 Mikrometer haben. Nach der Ätzbehandlung ist jedes Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen von einer relativ dünnen Metalloxid-Oberflächenschicht umgeben, die eine Dicke von 1000 Ångström haben kann. In dieser Oberflächenoxidschicht gibt es eine große Anzahl von metallischen Nickel- und/oder Nickellegierungsteilchen, die eine Größe in der Größenordnung von 10 bis 70 Ångström haben. Insgesamt ist jedoch der Teil der katalytischen Metallteilchen in der dünnen Oberflächenoxidschicht kleiner als des Volumen des Metalls, das in der nichtoxidierten Masse der Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen vorhanden ist.

[0068] Wie vorstehend dargelegt, oxidiert im Gegensatz dazu der Auslaugungsprozess, der zur Herstellung des erfindungsgemäßen katalytischen Materials verwendet wird, vorzugsweise im Wesentlichen alle Ausgangs-Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen. Es werden Auslaugungsbedingungen (d. h., Auslaugungsdauer sowie Temperatur und pH des Laugungsmaterials) gewählt, die die Wasserstoff-absorbierenden Ausgangslegierungsteilchen vollständig behandeln, sodass nur Oxide mit suspendierten katalytischen Teilchen übrigbleiben (d. h., „katalytische Oxide"). Die Auslaugungsbedingungen, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen katalytischen Materialien verwendet werden, können von denen verschieden sein, die zur Aktivierung der Wasserstoffspeicherlegierungsmaterialien für Batteriezwecke verwendet werden (d. h., da mindestens ein wesentlicher Teil der Masse ausgelaugt wird, können eine oder mehrere der Auslaugungsbedingungen aggressiver sein). Außerdem kann auch die Auswahl der Ausgangs-Wasserstoffspeicherlegierung selbst für die vorliegende Erfindung von der des Ausgangsmaterials verschieden sein, das zur Herstellung eines aktiven Elektrodenmaterials für Batteriezwecke verwendet wird. Beispielsweise kann die für die vorliegende Erfindung gewählte Wasserstoffspeicherlegierung einen höheren Anteil an leicht löslichen Elementen, wie etwa V, Co, Al und Sn, verwenden.

[0069] Insbesondere kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen katalytischen Materialien das Laugungsmaterial ein alkalisches Material sein, und die Auslaugungsbedingungen können so gewählt werden, dass die Temperatur des alkalischen Materials vorzugsweise mehr als 60°C und besser mehr als 100°C beträgt. Der Anteil des Alkalimetallhydroxids beträgt vorzugsweise mindestens 30 Masse-%, besser mindestens 40 Masse-% und am besten mindestens 60 Masse-%. Natürlich sind die Auslaugungsbedingungen nicht auf die vorgenannten Bereiche beschränkt, und sie können so geändert werden, dass die gewünschten Ergebnisse erzielt werden.

[0070] Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen katalytischen Materialien kann das verwendete Laugungsmaterial eine saure Lösung sein. Die Verwendung einer sauren Lösung liegt ebenfalls innerhalb der Grundsätze und des Schutzumfangs dieser Erfindung. Die saure Lösung kann eine wässrige Lösung einer oder mehrerer Säuren sein. Beispiele für Lösungen, die verwendet werden können, sind unter anderem HF, HCl, H_2SO_4 und HNO_3. Gemische aus zwei oder mehr Säuren können ebenfalls verwendet werden. Ein Beispiel für ein Gemisch, das verwendet werden kann, ist Königswasser. Ein Beispiel für Königswasser ist ein Gemisch aus Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure. Der Auslaugungsprozess kann dadurch implementiert werden, dass das Legierungsmaterial mit einer Säure (wie etwa HF) eine vorgegebene Zeit lang bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten pH in Kontakt gebracht wird.

[0071] Es ist auch möglich, die gewünschten katalytischen Materialien unter Verwendung von zwei oder mehr Auslaugungsprozessen herzustellen. Beispielsweise können eine erste alkalische Auslaugungsbehandlung mit einer ersten Gruppe von Auslaugungsbedingungen (d. h., ein erstes alkalisches Material sowie eine erste Dauer, Temperatur und Alkali-Konzentration) und anschließend eine zweite alkalische Auslaugungsbehandlung mit einer zweiten Gruppe von Auslaugungsbedingungen (d. h., ein zweites alkalisches Material sowie eine zweite Dauer, Temperatur und Alkali-Konzentration) durchgeführt werden. Dieser Prozess kann mit einer weiteren anschließend angewendeten alkalischen Auslaugungsbehandlung wiederholt werden. Alternativ können eine oder mehrere der alkalischen Auslaugungsbehandlungen durch einen oder mehrere saure Auslaugungsprozesse ersetzt werden (in denen das Laugungsmaterial eine saure Lösung ist). Somit kann der Auslaugungsprozess zwei oder mehr saure Ätzbehandlungen umfassen. Alternativ kann der Auslaugungsprozess eine oder mehrere alkalische

[0072] Auslaugungsbehandlungen und eine oder mehrere saure Auslaugungsbehandlungen umfassen. Bei einer speziellen Ausführungsform kann der Auslaugungsprozess abwechselnde alkalische Auslaugungsbehandlungen und saure Auslaugungsbehandlungen umfassen. Die abwechselnde Säure-/Basen-Behandlung ist ein besonders aggressives Verfahren, um die Ausgangslegierung vollständiger zur Reaktion zu bringen.

[0073] Wie vorstehend dargelegt, kann das erfindungsgemäße katalytische Material als katalytisches Material für eine Brennstoffzellen-Anode verwendet werden. Es soll zwar nicht durch die Theorie beschränkt werden, aber es ist möglich, diese Brennstoffzellen-Anodenfunktion der erfindungsgemäßen Katalysatoren dadurch zu unterstützen, dass ein Teil der Ausgangs-Wasserstoffspeicherlegierung absichtlich in ihrem metallischen (nicht-oxidierten) Zustand gelassen wird. Insbesondere können die Dissoziation des H_2-Gas-Reaktanten und die nachfolgende Reaktion mit Hydroxylionen aus dem Elektrolyten zu Wasser unter Abgabe von Elektronen nach der folgenden Reaktionsgleichung:

$$H_2(g) + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^- \quad (3)$$

durch den folgenden Teil-Mechanismus unterstützt werden:

$$H_2(g) + 2M \rightarrow 2MH \quad (3a)$$

$$2MH + 2OH^- \rightarrow 2M + 2H_2O + 2e^- \quad (3b),$$

wobei der molekulare Wasserstoff H_2 zunächst von der Wasserstoffspeicherlegierung absorbiert wird (Schritt 3a) und dann mit den Hydroxylionen OH^- aus dem Elektrolyten zur Reaktion gebracht wird (Schritt 3b). Durch Optimierungsversuche können optimierte Verhältnisse des nicht-oxidierten metallischen Legierungsmaterials zu dem katalytischen Oxid ermittelt werden. Durch entsprechende Auswahl der Ausgangs-Wasserstoffspeicherlegierung sowie durch entsprechende Auswahl der Bedingungen in dem zum Behandeln der Legierung verwendeten Massen-Auslaugungsprozess kann ein katalytisches Material mit diesen optimierten Verhältnissen hergestellt werden.

[0074] Somit kann durch entsprechendes Auswählen der entsprechenden Auslaugungsbedingungen und/oder des entsprechenden Ausgangsmaterials der Auslaugungsprozess auch dazu verwendet werden, einen gewünschten prozentualen Anteil der einzelnen Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen chemisch in das katalytische Oxid umzuwandeln. Insbesondere sollte bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung der Auslaugungsprozess vorzugsweise mindestens 10% der einzelnen Legierungsteilchen chemisch in das katalytische Oxid umwandeln. Besser sollte der Auslaugungsprozess mindestens 25% der einzelnen Legierungsteilchen chemisch in das katalytische Oxid umwandeln. Am besten sollte der Auslaugungsprozess mindestens 50% der einzelnen Legierungsteilchen chemisch in das katalytische Oxid umwandeln. Bei einer weiteren Ausführungsform können die Auslaugungsbedingungen und/oder die Ausgangsmaterialien so gewählt werden, dass der Auslaugungsprozess mindestens 75% der einzelnen Legierungsteilchen chemisch in das katalytische Oxid umwandelt. Vorzugsweise wandelt der Auslaugungsprozess mindestens 90% der einzelnen Legierungsteilchen chemisch in das katalytische Oxid um.

[0075] Es ist auch möglich, die Brennstoffzellenfunktion des erfindungsgemäßen katalytischen Materials durch Herstellen eines katalytischen Materials mit einer abgestuften Zusammensetzung zu verbessern. Der hier verwendete Begriff „abgestufte Zusammensetzung" bezieht sich auf die Herstellung des katalytischen Materials in einer Weise, dass einige Aspekte der Zusammensetzung in einer gewählten Richtung kontinuierlich geändert werden (linear oder nichtlinear). (Vorzugsweise gibt es eine kontinuierliche Zunahme oder Abnahme bei einigen Aspekten der Zusammensetzung.) Beispielsweise kann in Fig. 4 das in die Anode **14** eingelagerte katalytische Material eine solche abgestufte Zusammensetzung haben, dass die Dichte der katalytischen Stellen von der Wasserstoff-Zufuhrseite (d. h. angrenzend an die Wasserstoffkammer **13**) zu der Seite des Elektrolyten (d. h. angrenzend an den Elektrolyten **12**) zunimmt oder abnimmt. Bei einer Ausführungsform hat das katalytische Material eine solche abgestufte Zusammensetzung, dass die Dichte der katalytischen Stellen von der Wasserstoff-Zufuhrseite (d. h. angrenzend an die Wasserstoffkammer **13**) zu der Seite des Elektrolyten (d. h., angrenzend an den Elektrolyten **12**) der Anode **14** kontinuierlich abnimmt.

[0076] Bei den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen des Auslaugungsprozesses wurde das Wasserstoffspeicherlegierungspulver in dem Auslaugungsprozess chemisch behandelt. Das kann als „chemisches Auslaugen" bezeichnet werden. Bei einer alternativen Ausführungsform des Auslaugungsprozesses kann die Auslaugungsbehandlung elektrochemisch unterstützt werden. Das heißt, es kann eine Spannung an das Wasserstoffspeicherlegierungspulver angelegt werden, um die Umwandlung der oxidierbaren Bestandteile der Legierung in ihre entsprechenden Oxide oder das Eliminieren der leichter löslichen Oxide aus dem Material nach der Bildung der Oxide zu erleichtern. Diese Art des elektrochemisch unterstützten Auslaugens wird hier als „elektrochemisches Auslaugen" bezeichnet. Die elektrochemische Auslaugung hat ein ähnliches Konzept wie das elektrochemisch unterstützte Ätzen (Anlegen einer Spannung zur Unterstützung des Ätzpro-

zesses), das in dem 088er Patent näher beschrieben ist.

[0077] Aus den vorstehenden Darlegungen geht hervor, dass dadurch, dass zunächst ein Wasserstoff-absorbierendes Legierungsmaterial mit einer entsprechenden Zusammensetzung hergestellt wird und dann diese Legierung einem Auslaugungsprozess mit entsprechenden Auslaugungsbedingungen (d. h., Auslaugungsdauer sowie Temperatur und pH des Laugungsmaterials) unterzogen wird, im Wesentlichen das gesamte Ausgangsmaterial zu einem hochkatalytischen Material mit einem in einen Oxidträger eingebetteten Nickel- und/oder Nickellegierungspartikulat oxidiert werden kann. Im Allgemeinen kann durch sorgfältiges Auswählen der Ausgangslegierung sowie der Auslaugungsbedingungen dieses katalytische Material so gestaltet werden, dass es die gewünschten katalytischen, elektrochemischen und physikalischen Eigenschaften hat. Wie aus den vorstehenden Darlegungen zu erkennen ist, können viele verschiedene Eigenschaften modifiziert werden. Zu diesen Eigenschaften gehören unter anderem 1) die Größe, Dichte, Rauheit und Zusammensetzung der katalytisch aktiven Stellen, 2) die Zusammensetzung des Oxidträgermaterials, 3) die Kristallstruktur der katalytischen Stellen, 4) die Zusammensetzung des Oxidträgers, 5) die Korngröße des Oxidträgers, 6) die Oberfläche und Porosität des Oxids, 7) die Durchlässigkeit des Oxids für Wasserstoffgas und für den Ionentransport (unter anderem für den Wasserstoff- und Hydroxylionen-Transport) und 8) der prozentuale Anteil der in Oxide umgewandelten Wasserstoffspeicherlegierungsteilchen.

[0078] Weiterhin geht aus den vorstehenden Darlegungen hervor, dass das erfindungsgemäße katalytische Material so hergestellt werden kann, dass es zur Verwendung als katalytisch aktives Material für den Wasserstoffverbrauch in einer Brennstoffzellen-Anode besonders gut geeignet ist. Insbesondere kann das katalytische Material so hergestellt werden, dass es 1) hochkatalytisch für den Verbrauch von molekularem Wasserstoff ist, 2) elektrisch leitend für den Transport von Elektronen ist, 3) durchlässig für die Diffusion und den Transport von Wasserstoffgas ist, 4) durchlässig für die Diffusion und den Transport von Ionen ist, wie etwa Wasserstoff- und Hydroxylionen, 5) durchlässig für die Diffusion eines flüssigen Elektrolyten ist und 6) eine Sperre für den Gasphasen-H_2 auf der einen Seite der Anode und den Elektrolyten auf der anderen Seite ist. Alle vorgenannten Eigenschaften sind erwünschte Eigenschaften zur Verwendung des erfindungsgemäßen katalytischen Materials als aktives Material für eine Brennstoffzellen-Anode.

[0079] Man beachte, dass die erfindungsgemäßen katalytischen Materialien auch ungeordnete katalytische Materialien umfassen können. Beispiele für ungeordnete Materialien werden in dem US-Patent Nr. 4.487.818 gegeben.

[0080] Im Allgemeinen kann das erfindungsgemäße katalytische Material als aktives Material für die Anode einer beliebigen Brennstoffzelle verwendet werden. Beispiele für Brennstoffzellen sind unter anderem Protonenaustauschmembran(PEM)-Brennstoffzellen, alkalische Brennstoffzellen (AFC), Phosphorsäure-Brennstoffzellen (PAFC), Carbonatschmelzen-Brennstoffzellen (MFCF) und Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC). Während der Elektrolyt und die Teilreaktionen unterschiedlich sein können, ist in allen Fällen das Grundmerkmal der H_2-Gas-Dissoziation zu Wasser unter Abgabe von Strom in einer feindlichen Umgebung gleich.

[0081] Bei einer Ausführungsform kann das katalytische Material als aktives Material für die Anode einer alkalischen Brennstoffzelle verwendet werden. Wie in Fig. 5 gezeigt, weist eine alkalische Brennstoffzelle **20** eine Anode **24**, eine Katode **26** und einen alkalischen Elektrolyten **22** auf, der in einer porösen nichtleitenden Matrix zwischen der Anode **24** und der Katode **26** gehalten wird. Als alkalischer Elektrolyt in einer alkalischen Brennstoffzelle wird normalerweise Kaliumhydroxid verwendet. Die Anode **24** weist ein leitfähiges Substrat **24A** und eine Anodenschicht **24B** auf, die auf dem Substrat **24A** aufliegt. Die Katode **26** weist ein leitfähiges Substrat **26A** und eine Katodenschicht **26B** auf, die auf dem Substrat **26A** aufliegt.

[0082] Wasserstoffgas wird der Anode **24** zugeführt, und Sauerstoffgas wird der Katode **26** zugeführt. Bei der gezeigten Ausführungsform wird das Wasserstoffgas über eine Wasserstoffkammer **13** zu der Anode **24** geführt, und das Sauerstoffgas wird über eine Sauerstoff-/Luft-Kammer **17** zu der Katode **16** geführt. Die Reaktionsgase diffundieren durch die Elektroden, um mit dem Elektrolyten **22** in Gegenwart des Katalysators zu Wasser, Wärme und Strom zu reagieren. An der Anode **24** wird der Wasserstoff elektrochemisch oxidiert und gibt Elektronen entsprechend der folgenden Reaktion ab:

$$H_2(g) + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^- \quad (4).$$

[0083] Die so erzeugten Elektronen werden von der Anode **24** über eine externe Schaltung zu der Katode **26** geleitet. An der Katode **26** werden Elektronen elektrochemisch mit dem Oxidans entsprechend der folgenden Reaktion kombiniert:

$$1/2O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \quad (5).$$

[0084] Ein Strom von Hydroxylionen (OH^-) durch den Elektrolyten **22** schließt den elektrischen Stromkreis.

[0085] Wie vorstehend dargelegt, weist die Anode **24** eine Anodenschicht **24B** auf, die an einem leitfähigen Substrat **24A** angebracht ist. Fig. 6 zeigt ein detailliertes Beispiel einer Ausführungsform der Anodenschicht **24B**. In Fig. 6 weist die Anodenschicht **24B** ein erfindungsgemäßes katalytisches Material **32** und ein hydrophobes Polymermaterial **34** auf. Ein Beispiel für das hydrophobe Polymermaterial ist PTFE. Das aktive Material **32** kann mit dem hydrophoben Material **34** vermischt werden. Das katalytisch aktive Material **32** bildet ein Netzwerk aus mit Elektrolyt gefüllten Kanälen durch die Anodenschicht **24B**. Die vorstehend beschriebenen elektrochemischen Reaktionen laufen an der Oberfläche der katalytisch aktiven Teilchen ab. Das poröse hydrophobe Material **34** hält die Anodenschicht **24B** zusammen und bildet ein Netzwerk von Kanälen, durch die die Reaktionsgase zu der katalytischen Oberfläche des aktiven Materials **32** gelangen. Bei einer alternativen Ausführungsform kann das hydrophobe Material die Form einer hydrophoben Schicht haben (anstatt mit dem katalytischen Material vermischt zu sein). Die hydrophobe Schicht kann angrenzend an eine Katalysatorschicht angeordnet werden. Die Katalysatorschicht kann die Form von katalytischem Material haben, das an einem leitfähigen Substrat befestigt ist.

[0086] Bei einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße katalytisch aktive Material als aktives Material für die Anode einer Protonenaustauschmembran(PEM)-Brennstoffzelle verwendet werden. Eine PEM-Brennstoffzelle ist in dem US-Patent Nr. 5.234.777 näher beschrieben. Eine PEM-Brennstoffzelle verwendet eine Protonenaustauschmembran (auch bekannt als Festpolymerelektrolyt), um den Ionenaustausch zwischen der Katode und der Anode zu ermöglichen. Bei einer Protonenaustauschmembran(PEM)-Brennstoffzelle laufen an der Anode und der Katode folgende elektrochemische Reaktionen ab:

$$H_2(g) \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad (6)$$

$$1/2O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad (7).$$

[0087] Wie bei der Anoden-Reaktion des alkalischen Brennstoffs wird auch bei der alkalischen Reaktion bei einer PEM-Brennstoffzelle der Wasserstoffgas-Brennstoff oxidiert. Bei der PEM-Brennstoffzelle wird der elektrische Stromkreis der Brennstoffzelle durch die Bewegung von positiven Ionen in Form eines Wasserstoffatoms von der Anode zu der Katode geschlossen (im Gegensatz zu einer alkalischen Brennstoffzelle, wo es eine Bewegung von negativen Ionen in Form eines Hydroxylions von der Katode zur Anode gibt).

[0088] Wie die Anode der alkalischen Brennstoffzelle weist auch die Anode der PEM-Brennstoffzelle eine Anodenschicht auf, die an einem leitfähigen Substrat angebracht ist. Bei der PEM-Brennstoffzelle wird jedoch kein hydrophobes Material benötigt, und daher kann die Anodenschicht einfach aus dem erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Material bestehen.

[0089] Bisher sind noch keine Vergleiche der Leistungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Superkatalysatoren mit der von Platin und Palladium angestellt worden. Es liegt aber immer noch innerhalb des Grundgedankens und des Schutzumfangs der Erfindung, dass sie auch dann noch besser sein können, wenn sie schlechter als Platin und/oder Palladium sind. Das liegt nicht nur daran, dass diese Nickel-Katalysatoren, relativ gesehen, so viel billiger als Platin oder Palladium sind, sondern auch daran, dass die Größe viel kleiner und die Oberfläche viel größer gemacht werden kann. Die Folge ist, dass der Katalysator-Nutzer insgesamt eine höhere verfügbare Konzentration je Flächeneinheit des verfügbaren Katalysators als bei Platin oder Palladium hat. Außer den Kosten kann der Langzeitvorteil dieser ultrafeinen Katalysatoren ihr Vermögen sein, in ungewöhnlich feindlichen (z. B. giftigen) Umgebungen effektiv zu arbeiten, ohne zersetzt zu werden.

Beispiel 1

[0090] In diesem Beispiel wird eine wiederaufladbare Nickel-Metallhydrid(NiMH)-Batterie als Prüfbett gewählt, um das Wasserstoffgas-Absorptionsvermögen der vorliegenden Erfindung in einer feindlichen Gas-Umgebung nachzuweisen. Es wurden Ausgangsmaterialien mit einer Reinheit von mehr als 99% gemischt und in einen Vakuuminduktionsofen gegeben, geschmolzen und in eine Stahlform gefüllt. Der Gussblock wurde zu einem 200-mesh-Pulver pulverisiert und auf ein Metall-Substrat aufgepresst, um ein Elektrodenband herzustellen. Die Elektrode wurde als negative Elektrode in Verbindung mit einer positiven Nickelhydroxid-Elektrode, Trennelementen und einem 30-%igen KOH-Elektrolyten verwendet, um normale vergossene wiederaufladbare NiMH-Batterien herzustellen.

[0091] Die Wasserstoffspeicherlegierung wurde mittels Wärmebehandlung bei 60°C fünf Tage aktiviert. Die Oberfläche der aktivierten Legierung weist ein Metallpartikulat auf, das in ein poröses Metalloxid eingebettet ist. Das Oxid verhindert die weitere Oxidation der Legierung, und die Porosität des Oxids ermöglicht das Eindringen des Gases und des Elektrolyten. Das Metallpartikulat, das weitgehend aus im Wesentlichen reinem metallischen Nickel und/oder einer Nickellegierung besteht, trägt zum katalytischen Charakter der Oberfläche bei.

[0092] Die Batterie wurde 20 Stunden mit einer Rate von C/10 geladen. Die Zellenspannung und der Zellendruck wurden während des gesamten Ladepro-

zesses überwacht (Fig. 7). Aus Fig. 7 geht hervor, dass wenn die Zelle bis dicht an ihre volle Leistung geladen wurde, die Zellenspannung von dem 1,4-V-Niveau auf das 1,5-V-Überladungsniveau zu steigen begann. Auch der Zellendruck stieg von 0 psi auf 100 psi (1 psi = 6,895 kPa). Der Zelle wurde eine kleine Gasprobe entnommen, und der Gasgehalt wurde mittels Gaschromatographie (GC) mit 96% H_2, 1% O_2, 2,5% N_2 und 0,5% CH_4 bestimmt. Es gibt zwei mögliche Mechanismen für diese Wasserstoff-Dominanz-Erscheinung. Der erste Mechanismus ist die lokale Erwärmung der Wasserstoffspeicherlegierung durch den Wasserstoff-Sauerstoff-Rekombinations- und Dehydrid-Teil der geladenen negativen Elektrode. Der zweite mögliche Mechanismus ist die Verringerung des Wasserstoffgas-Entwicklungspotentials an der negativen Elektrode durch die Gegenwart von Sauerstoff, der bei der Überladung von der positiven Elektrode abgegeben wird.

[0093] Nachdem die Zelle auf 200% ihrer Nennleistung geladen worden war, wurde sie fünf Stunden in der Leerlauf-Konfiguration außer Betrieb gelassen. Während dieser Ruhephase wurden die Zellenspannung und der Zellendruck erneut überwacht (Fig. 8). Der Zellendruck sank durch die Wasserstoff-Absorption an der negativen Elektrode in etwa fünf Stunden von 100 psi auf weniger als 40 psi, was zeigt, dass die aktivierte Oberfläche der Wasserstoffspeicherlegierung als Katalysator fungiert, der so wirkt, dass er die Spaltung von molekularem Wasserstoff in atomaren Wasserstoff fördert. Der atomare Wasserstoff wird von der Masse der Wasserstoffspeicherlegierung in Gegenwart von feindlichen Gasspezies aufgenommen, wie etwa Sauerstoff und anderen Kohlenstoff-haltigen Gasen.

Beispiel 2

[0094] Eine identische NiMH-Batterie wie die, die in Beispiel 1 verwendet wurde, wurde 500-mal aufgeladen und entladen. Die vielfach aufgeladene und entladene Batterie wurde dann 20 Stunden mit einer Rate von C/10 geladen. Die Zellenspannung und der Zellendruck wurden während des gesamten Ladeprozesses überwacht (Fig. 9). Wie in Fig. 9 gezeigt, stieg der Zellendruck von 0 psi auf 150 psi. Der Zelle wurde eine kleine Gasprobe entnommen, und der Gasgehalt wurde mittels Gaschromatographie (GC) mit 96,3% H_2, 0,4% O_2 und 3,3% N_2 bestimmt. Nachdem die Zelle auf 200% ihrer Nennleistung geladen worden war, wurde sie fünf Stunden in der Leerlauf-Konfiguration außer Betrieb gelassen. Während dieser Leerlaufphase wurden die Zellenspannung und der Zellendruck überwacht (Fig. 10). Der Zellendruck sank in etwa fünf Stunden von 150 psi auf weniger als 80 psi, was zeigt, dass auch nach 315 Zyklen die Legierungsoberfläche immer noch als Katalysator fungieren konnte, der so wirkt, dass er Wasserstoffgas in atomaren Wasserstoff spaltet, der dann von der Masse des Wasserstoffspeicherlegierungsmaterials aufgenommen werden konnte.

Patentansprüche

1. Katalytisches Material ohne Platin und Palladium, mit einem Träger aus Oxiden und Metallteilchen, die darin eingebettet sind, wobei die Metallteilchen eine mittlere Größe von weniger als 70 Ångström haben, wobei das katalytische Material dadurch hergestellt wird, dass mindestens 10.000 Ångström eines Legierungsteilchens, das oxidationsbeständige Metalle und in lösliche Oxide und unlösliche Oxide umwandelbare Metalle aufweist, ausgelaugt werden.

2. Katalytisches Material nach Anspruch 1, das dadurch hergestellt wird, dass mindestens 20.000 Ångström des Legierungsteilchens ausgelaugt werden.

3. Katalytisches Material nach Anspruch 1, das dadurch hergestellt wird, dass mindestens 50.000 Ångström des Legierungsteilchens ausgelaugt werden.

4. Katalytisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallteilchen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 50 Ångström haben.

5. Katalytisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallteilchen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 40 Ångström haben.

6. Katalytisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallteilchen mindestens ein Metall aus der Gruppe Nickel und Nickellegierung aufweisen.

7. Katalytisches Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Nickellegierung mindestens ein Element aus der Gruppe Al, Co, Sn, Mn, Ti und Fe aufweist.

8. Katalytisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid mindestens ein Element aus der Gruppe Ni, Co, Mn, Ti, Zr, Fe und Seltenerdmetalle aufweist.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

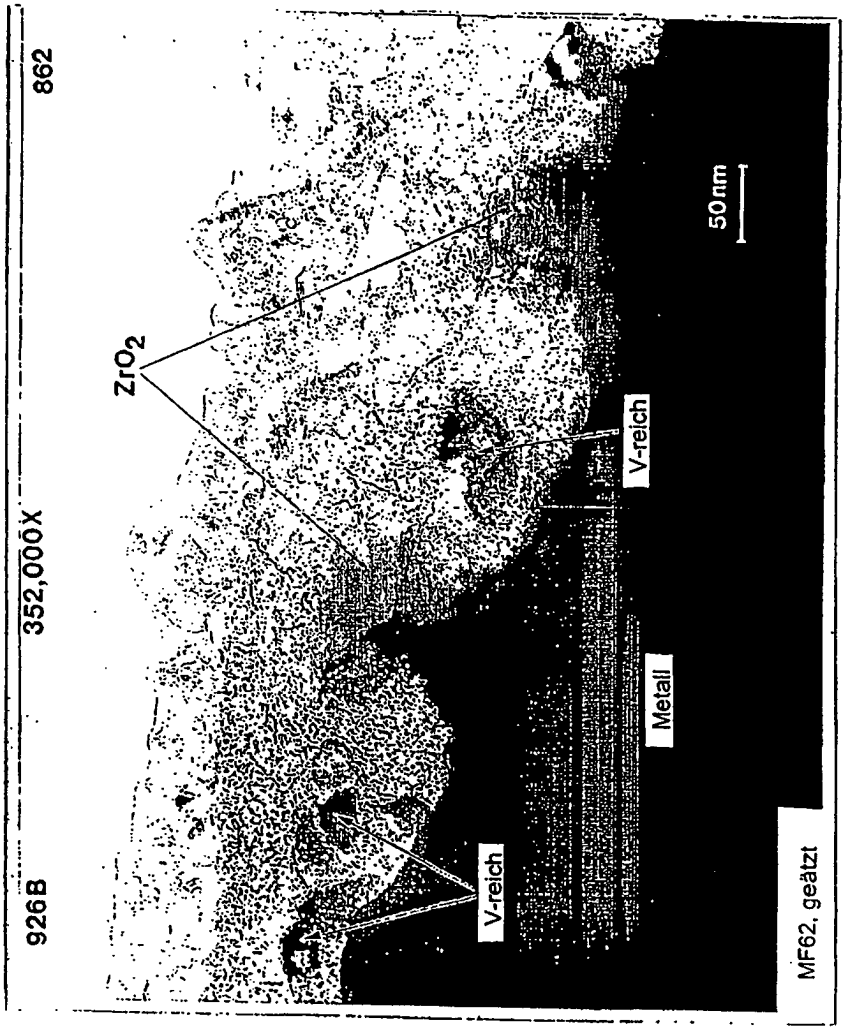


FIG - 1

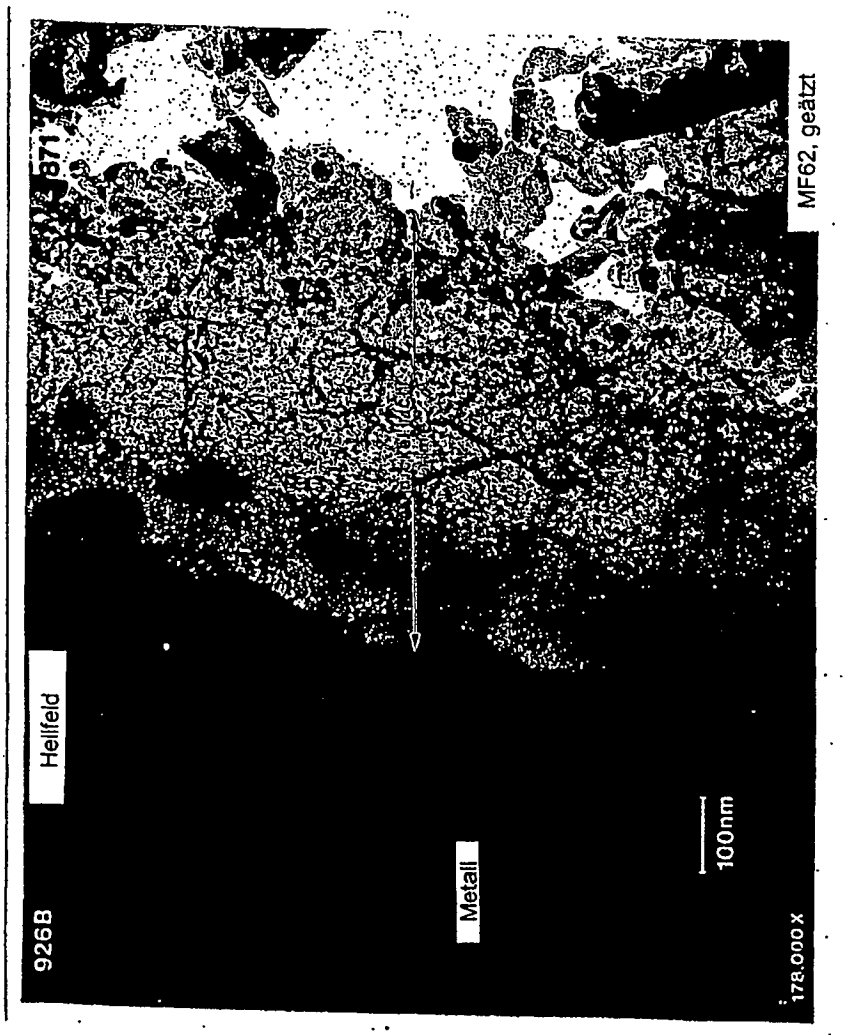


FIG - 2

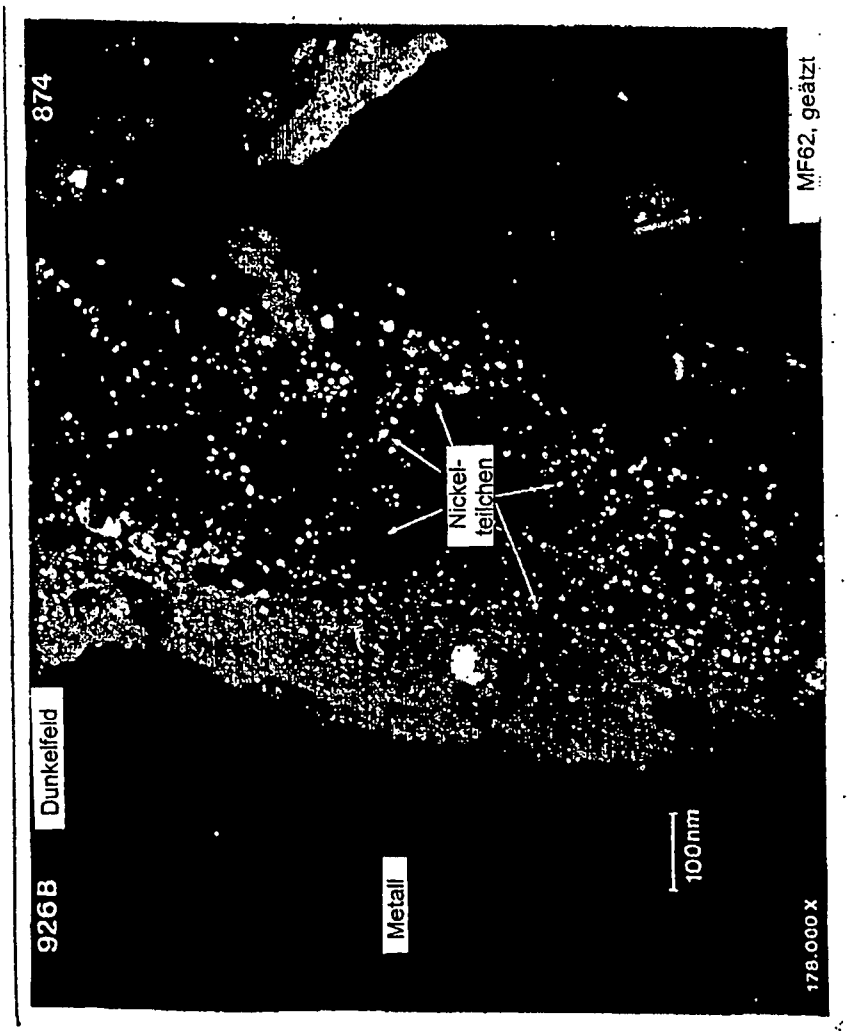

926B
Dunkelfeld
874
Nickel-teilchen
Metall
100nm
178.000 X
MF62, geätzt

FIG - 3

FIG - 4

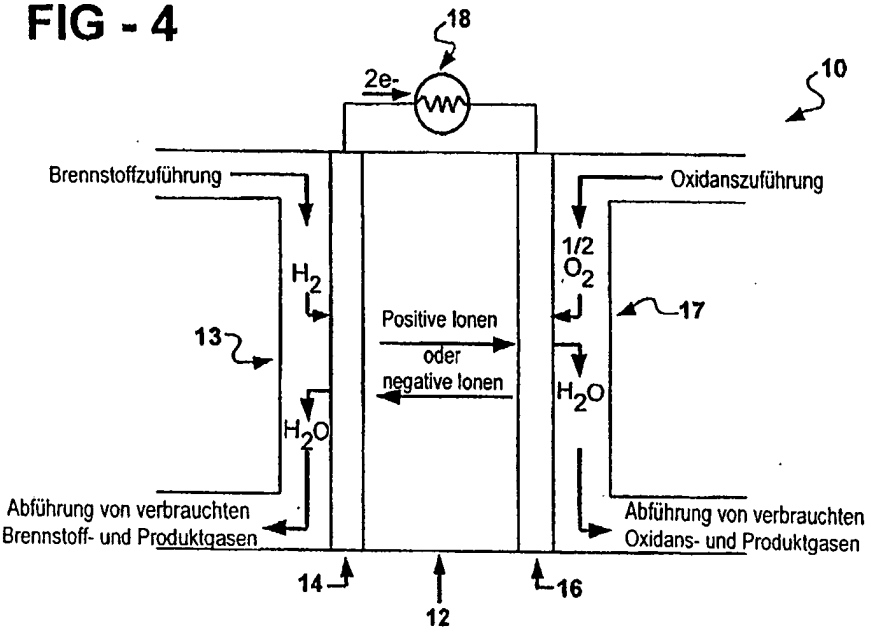
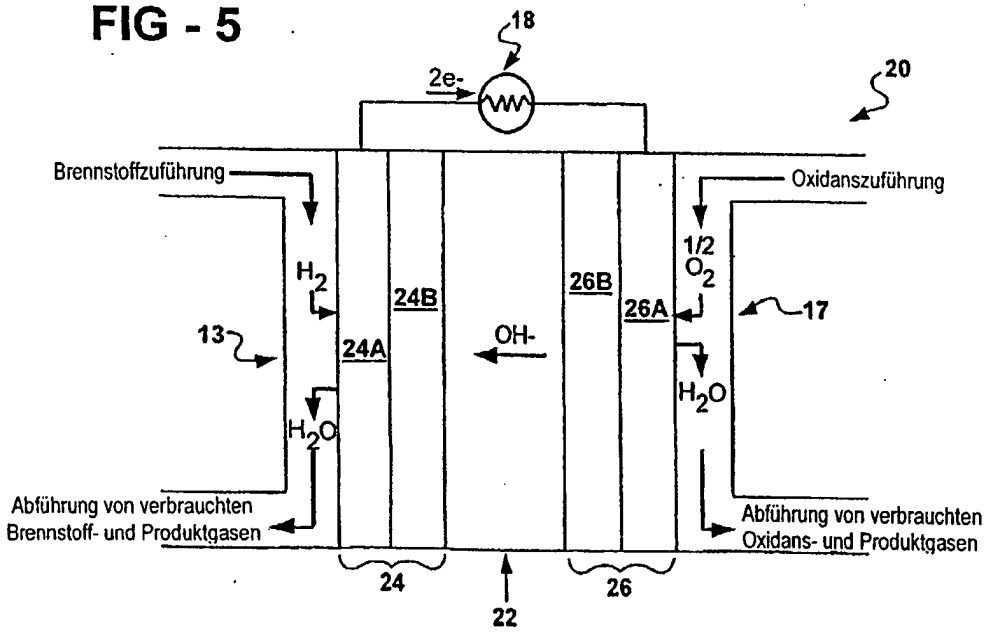

18
2e-
10
Brennstoffzuführung
Oxidanszuführung
H_2
1/2 O_2
13
17
Positive Ionen
oder
negative Ionen
H_2O
H_2O
Abführung von verbrauchten Brennstoff- und Produktgasen
Abführung von verbrauchten Oxidans- und Produktgasen
14
16
12

FIG - 5


18
2e-
20
Brennstoffzuführung
Oxidanszuführung
H_2
1/2 O_2
24B
26B
26A
17
13
24A
OH-
H_2O
H_2O
Abführung von verbrauchten Brennstoff- und Produktgasen
Abführung von verbrauchten Oxidans- und Produktgasen
24
26
22

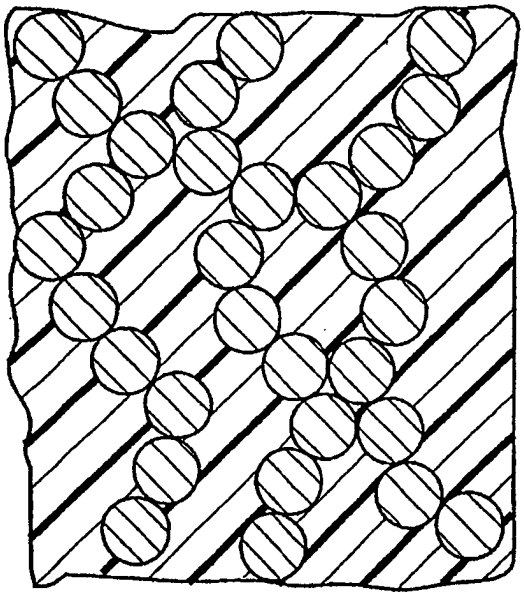


FIG - 6

FIG - 7

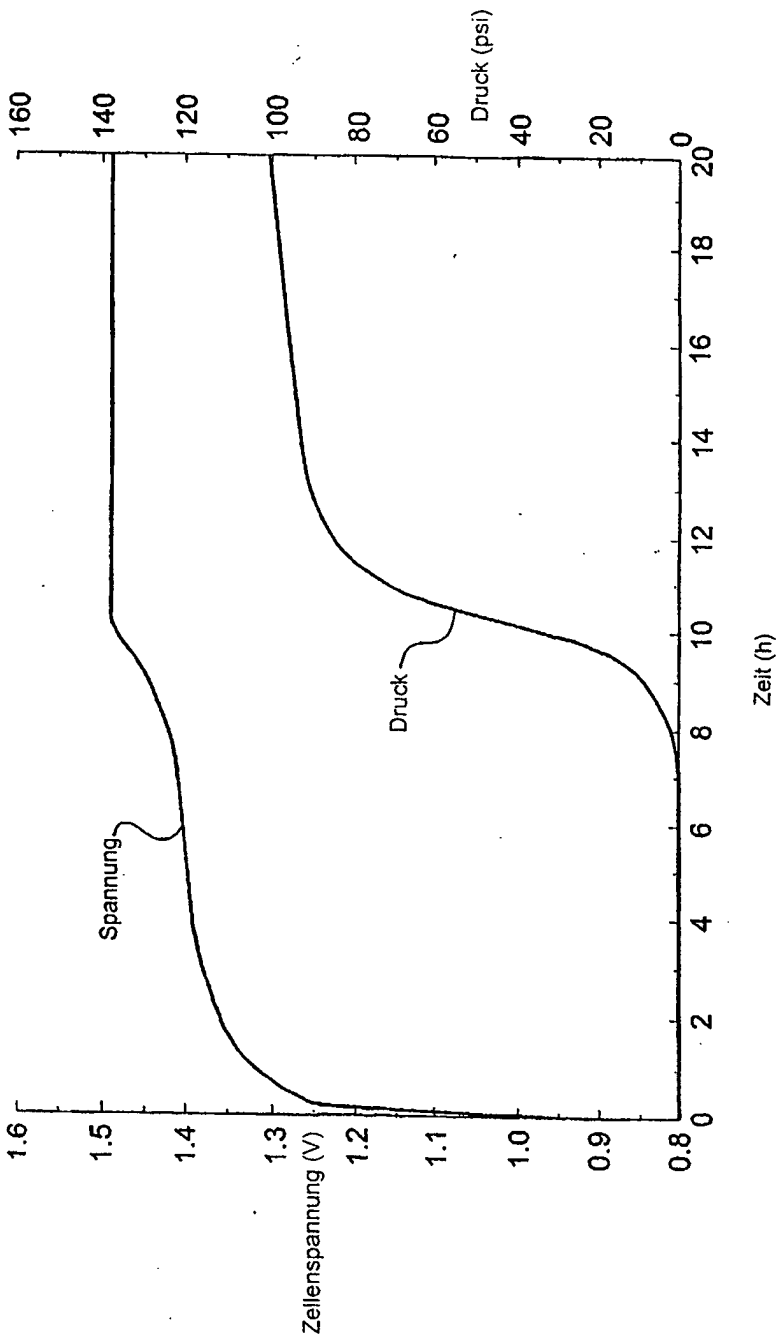

Zellenspannung (V)
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
Druck (psi)
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Zeit (h)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
Spannung
Druck

FIG - 8

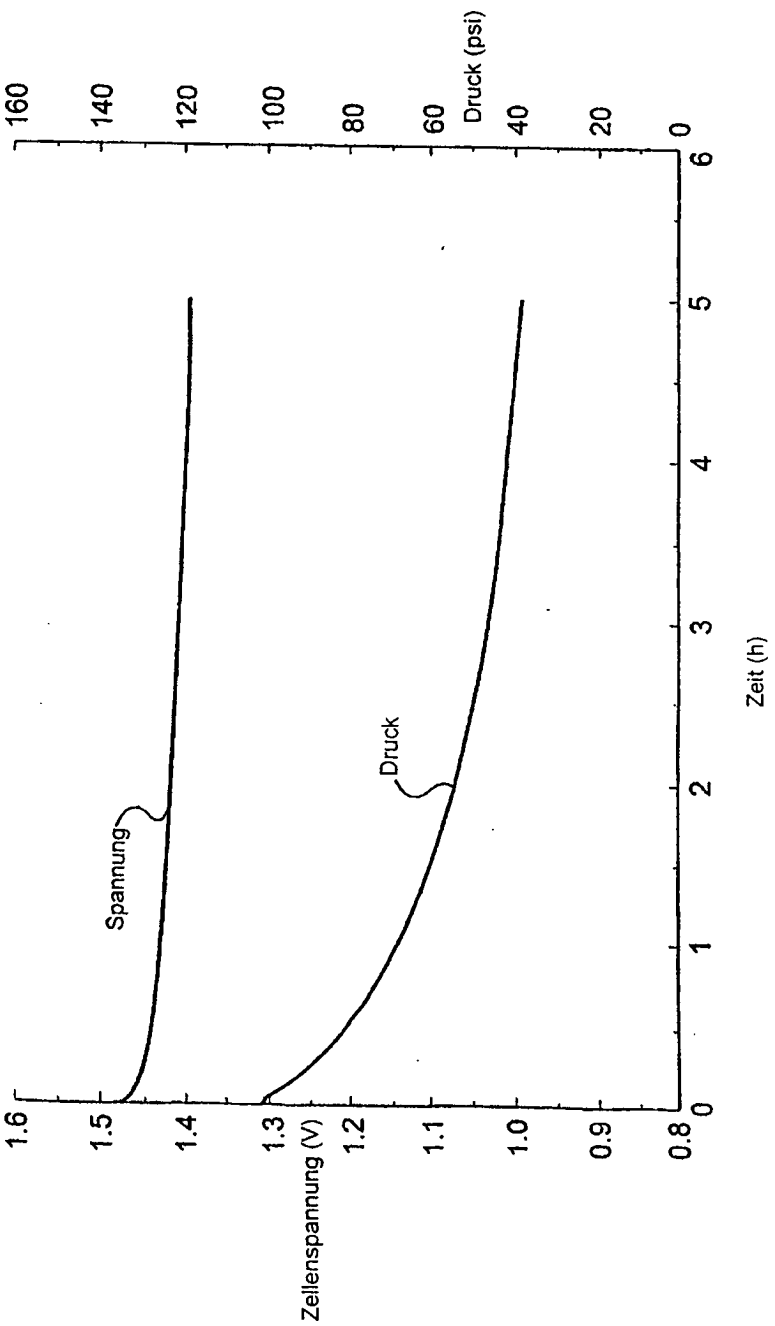

Druck (psi)
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Spannung
Druck
Zellenspannung (V)
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0
1
2
3
4
5
6
Zeit (h)

FIG - 9

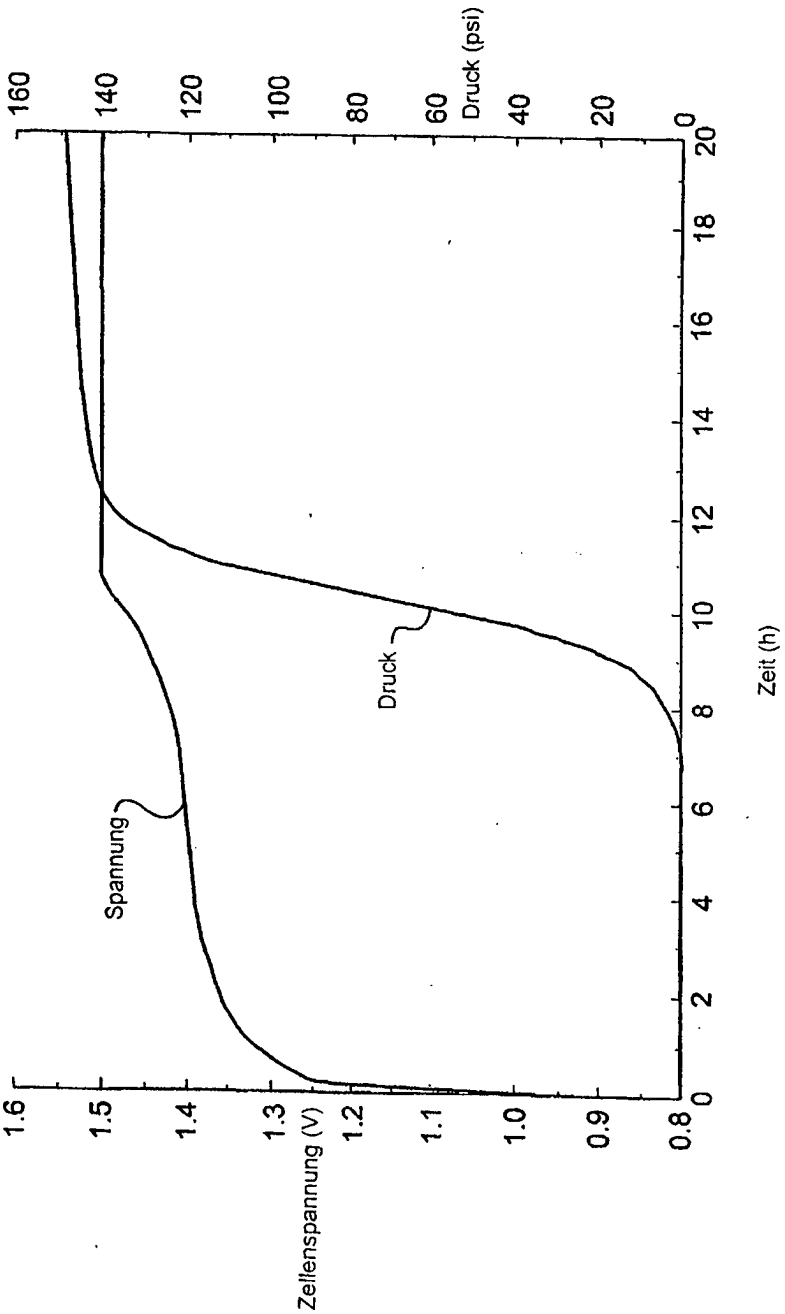
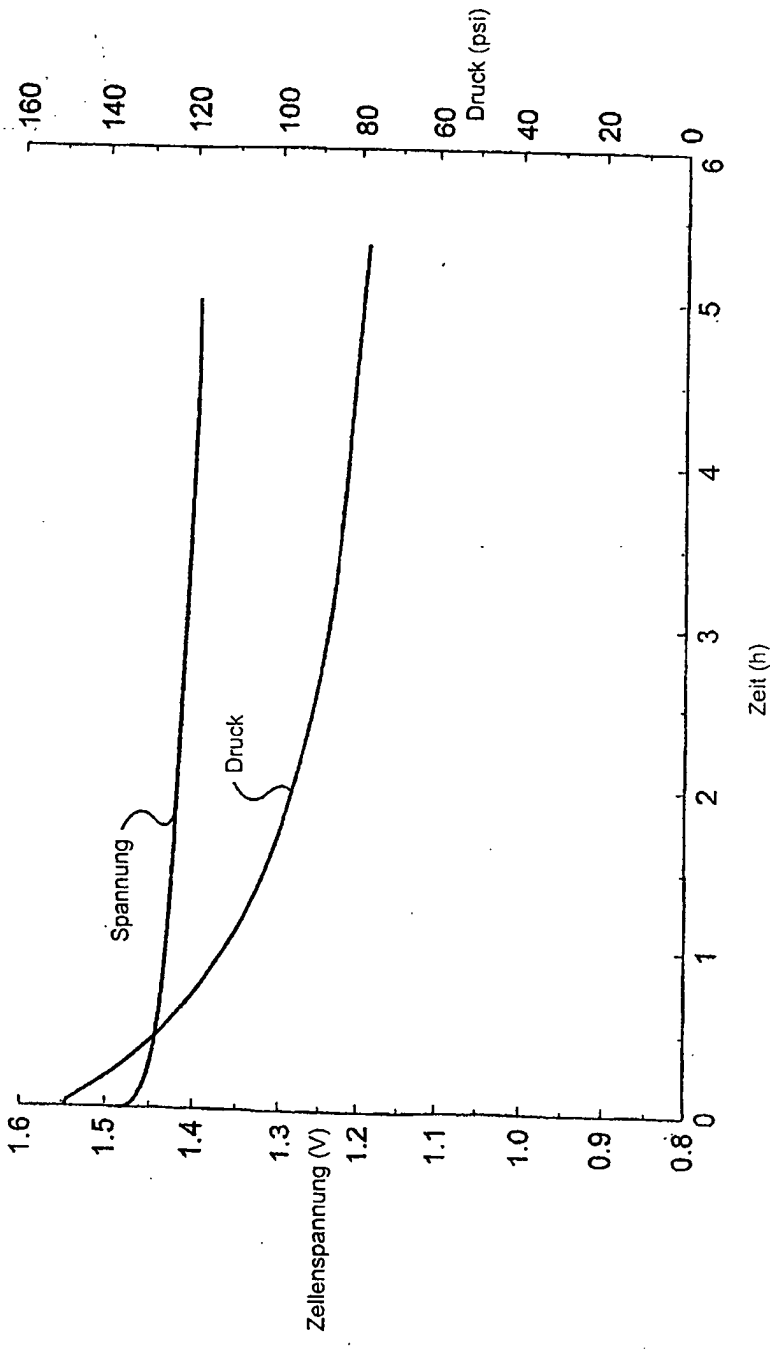

Druck (psi)
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Spannung
Druck
Zellenspannung (V)
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
Zeit (h)

FIG - 10


Druck (psi)
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Spannung
Druck
Zellenspannung (V)
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0
1
2
3
4
5
6
Zeit (h)