



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



FI000121532B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 121532 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

31.12.2010

(51) Kv.lk. - Int.kl.

B01J 37/14 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

963749

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

20.09.1996

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

21.03.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

20.09.1996

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/GB1995/000620

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

21.03.1994 GB 9405518 P

(73) Haltija - Innehavare

1 • BTG International Limited, 5 Fleet Place, LONDON EC4M 7RD, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • Thomas, Thomas Ronald, Ross-shire IV7 8JU, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Badyal, Jas Pal Singh, Durham DH1 2QF, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud

Borenus & Co Oy Ab, Tallberginkatu 2 A, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Huokoinen metallikomposiittikappale

Poröst metallkompositstycke

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 0306944 A1, JP 56084636 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Mikrohuokoinen polytetrafluorieteeni metalloidaan 1 mikronin paksuisella platinalla, joka plasmahapetetaan ja sitten plasmahydrataan tällä tavalla platinan pinta-alan suurentamiseksi. Tuloksena olevaa komposiittikappaletta voidaan käyttää katalyyttinä tai elektrodina.

Mikroporös polytetrafluoreten metalliseras med 1 mikron platina, som plasmaoxxygeneras och sedan plasmahydrogeneras, för att därigenom öka platinats ytarea. Det erhållna kompositstycket finner användning som katalysator eller elektrod.

Huokoinen metallikomposiittikappale
Poröst metallkompositstykke

Esillä olevan keksinnön kohteena on substraattiin kiinnitettyä huokoista metallia käsittävän komposiittikappaleen valmistus.

Tällaisia komposiittikappaleita voidaan käyttää sähkökemiassa kuten kaasujen ilmaisimissa ja polttoainekennoissa sekä yleisesti kemiallisten reaktioiden katalyysissä ja yleensä katalyyttisesti toimivina pintoina tilanteissa, joissa tarvitaan suuria pinta-aloja. Niinpä substraatilla on edullisesti suuri pinta-ala ja se on esimerkiksi huokoista (edullisesti mikrohuokoista) ja se on edullisesti inerttiä materiaalia kuten polymeerimateriaalia, esimerkiksi fluoripolymeeria. Mikrohuokoiset fluoripolymeerit tunnetaan hyvin kemiallisesti, termisesti ja biologisesti pysyvinä materiaaleina, joita käytetään erilaisissa tilanteissa faasien erottamiseksi, ja ne on tehty edullisesti keksinnön tavoitteita ajatellen mikrohuokoisiksi PTFE-(polytetrafluorietenistä) kalvotuotteiksi eurooppalaisessa patenttijulkaisussa 247771 kuvatulla tavalla, joita kalvotuotteita voidaan käyttää monissa erilaisissa sovellutuksissa, mukaan lukien ruiskupinnoittamalla, elektrolyyttisesti tai linkopinnoittamalla tuotetut metalloidut esimerkit. (Linkopinnoituksessa PTFE-kalvosubstraattia tyypillisesti pommitetaan kolloidaalisilla katalyyttihiukkasilla käyttämällä kolloidiin upotetun pyörivän roottorin avulla aiheutettua hydrodynaamista vaikutusta/keskipakovaikutusta.)

Vaikka tämän keksinnön mukaan monet huokoiset, ryhmään VIII kuuluvaa metallia käsittävät komposiittikappaleet ovat mahdollisia, niin kuitenkin tietyt materiaalit, esimerkiksi platinar ryhmän metallit kuten platina, palladium ja nikkeli ovat polttoainekennojen, kaasuilmaisimien ja ilmaparistojen alalla työskentelevien henkilöiden erityisen mielenkiinnon kohteina.

Sähkökemian alalla on tunnettua, että katalyytin ja PTFE:n välisiä toisiinsa kytkeytyviä rakenteita voidaan valmistaa yksinkertaisesti sekoittamalla näiden materiaalien dispersioita toisiinsa (esim. patenttijulkaisu GB 1556452), mutta kalliin katalyytin ja halvemman PTFE:n välinen painosuhde on hyvin suuri, esimerkiksi 10:3.

Tämän keksinnön tavoitteena on suurentaa metallipinnan alaa tietyssä komposiittikappaleessa, esimerkiksi tämän komposiittikappaleen tilavuusyksikköä tai katalyyttimetallin massayksikköä kohden saavutetun katalyyttisen aktiivisuuden parantamiseksi.

US-patenttijulkaisussa 3715238 on kuvattu polttoainekennokatalyytin (esim. Ru + Pt + vahan PTFE:tä) depolarisaatio käsittelemällä sitä jännitepyyhkäisyllä valitussa elektrolyytissä nopeudella 1 jakso 0,5-20 minuutissa, jolloin vähitellen katalyyttimetalli pinnoittuu uusille pinnoille siten, että katalyyttimetallipinnan ala kasvaa vähitellen. Tämä on liian hidas tapahtuma tuotantomenetelmäksi, puhumattakaan siitä, että eräissä katalyyttisissä sovellutuksissa on käytettävä huuhtomista ja kuivaamista tai muunlaisia toimenpiteitä kaikkien elektrolyyttijäämien poistamiseksi. Nytkin kalliin materiaalin ja halvemman PTFEm välinen suhde on hyvin suuri, lähes $10^4:1$.

US-patenttijulkaisussa 4540476 on esitetty nikkeli-elektrodin valmistus huokoisesta nikkeliilevystä kohdistamalla siihen vaihtojännitettä siten, että nikkeli liukenee jakson hapettavassa osassa ja jakson pelkistävässä osassa hapettunut nikkeli saostuu hydroksidina. Tämä toteutetaan metalliverkkokantajan päälle sintratulla nikkelillä, jolloin taloudellisuus, huokoisuus ja suuri pinta-ala tilavuusyksikköä kohden, jotka olisi saavutettu sitomalla komposiitiksi PTFEm kanssa, jäävät saavuttamatta, ja tähän menetelmään liittyvät myös edellä mainitut määrän elektrolyyttiprosessin haitat.

Näin ollen esillä olevan keksinnön mukaisesti huokoinen, ryhmään VIII kuuluvaa metallia käsittävä komposiittikappale tehdään metalloimalla huokoinen (esimerkiksi keraaminen tai polymeerinen) substraatti, edullisesti kaasufaasissa, (metallin ja substraatin välisen suhteen ollessa edullisesti pienempi kuin 1:1/ edullisesti pienempi kuin 100:1, valinnaisesti $<10^4:1$), tämä metallointi hapetetaan ja valinnaisesti tämä metallointi pelkistetään osittain tai kokonaan, tämän menetelmän ollessa tunnettu siitä, että hapetus toteutetaan kaasufaasissa hapettavan plasman avulla ja pelkistys toteutetaan kaasufaasissa pelkistävän (esimerkiksi ammoniakki, hydratsiini tai vety) plasman avulla. Hapettava plasma voi olla happi tai muu anioni (yksi tai moniatominen kuten bromi), joka muodostaa haihtuvan tuotteen vedyn kanssa. Kummassakin tapauksessa kyseinen kaasu voi olla läsnä 6,7 - 133,3 Pa (0,05-1 Torr:in) paineessa. Plasmakäsittely voidaan toteuttaa 1-30 (edullisesti 2-5) Wattia/dm² substraattia olevalla teholla, ja sen kesto voi olla 1-20 minuuttia, esimerkiksi 3-10 minuuttia.

Niinpä substraatti on edullisesti inerttiä materiaalia kuten keraamista tai polymeerimateriaalia kuten fluoripolymeeria kuten PTFE:tä tai muuta sellaista materiaalia, joka kestää vähintään yhtä hyvin siihen kohdistettua plasmaa, ja se voi olla mikrohuokoista, huokosten koon ollessa esimerkiksi korkeintaan noin 10 mikronia.

Ryhmään VIII kuuluva metalli (johon luetaan mukaan lejeerint) voi olla platinaryhmän metalli, esimerkiksi platina, palladium tai nikkeli, tai se voi olla esimerkiksi rutenium tai rodium tai hopea.

Esillä oleva keksintö kohdistuu tällä tavalla valmistettuun komposiittikappaleeseen sekä sen käyttöön katalyyttina, esimerkiksi kaasuilmaisimessa, polttoainekennossa tai elektrodissa. Tämän keksinnön avulla voidaan valmistaa (tähän saakka tuntematon) huokoinen metallikomposiittikappale, johon kuuluva huokoinen substraatti käsittää vähemmän kuin 1 paino-% metal-

lia, metallin pinta-alan ollessa vähintään 10-kertainen substraatin pinta-alaan nähden. Metallin paksuus voi olla alle 1 mikronia, esimerkiksi 0,05 - 0,1 mikronia tai vähemmän, jolloin päästään suurimpaan katalyyttiseen aktiivisuuteen mahdollisimman pienin materiaalikustannuksin.

"Märkä"menetelmien kuten elektrolyysin ne edellä kuvatut piirteet, jotka ovat epätarkoituksenmukaisia ja joita ei voida toistaa, voidaan välttää toteuttamalla metallisointi, hapetus ja pelkistys kaasufaasissa. Kaasufaasitekniikat ovat yleensä puhtaampia ja nopeampia ja niissä. tuotteen parametreja voidaan hallita paremmin.

Metallointi kaasufaasissa voidaan toteuttaa samalla tavalla kuin valmistettaessa näytteitä elektronimikroskopiaa varten, jossa elektronimikroskopiassa metallikerros johtaa näytteeseen analyysin aikana törmäävät elektronit pois, tällä tavalla johtamattomien näytteiden elinikää pidentäen. Lisäksi tämän tekniikan avulla voidaan valmistaa tiettyjä koristeellisia ja suojaavia pinnoitteita erityisesti kalliista materiaaleista kustannuksia ajatellen tehokkaalla tavalla.

Metallin puhtaus ja paksuus (joka on tärkein seikka kustannuksia ajatellen) ja näin ollen tuloksena olevan tuotteen, esimerkiksi elektrodin sisältämä metallimäärä ovat hyvin hallittavissa.

Tämän menetelmän, jolla voidaan valmistaa keksinnön mukainen komposiittikappale, seuraavassa vaiheessa käytetään kylmää. plasmaa, tämän nimityksen johtuessa siitä, että käsittelylämpötila substraatilla on noin 300K, ja se voidaan pitää pienempänä kuin 325K. Olettaen, että komposiitti on mikrohuokoisen PTFE:n pinnalla olevaa platinaa, tämä komposiitti voidaan sulkea kammioon, johon on imetty tyhjä, ja siihen voidaan kohdistaa happiplasmaa. Hallittu määrä platinaa voidaan hapettaa riippuen siitä, millainen sähkönjohtavuus komposiitissa lopulta tarvitaan. Hapetus voidaan pysäyttää sopivassa vaiheessa ja

hapetettua komposiittia voidaan käsitellä vetyplasmalla. Näissä pelkistävässä olosuhteissa oksidi muuttuu takaisin metalliksi ja metallointikerrokseen syntyy huokoisuutta välitilojen muodostuessa niihin pisteisiin, joissa oli tätä ennen oksidin happea, joka oksidihappi poistuu vesimolekyyleinä tyhjän avulla.

Tätä menetelmää voidaan soveltaa selvästikin myös muihin geometrisiin muotoihin sekä muihin metalleihin ja substraatteihin. Yleisesti, sekä kustannuksia että energian käyttöä ajatellen tämän katalyyttisen kokonaisuuden käyttö on tehokkainta, kun pinta-ala on mahdollisimman suuri. Katalyytin sijoittumista ja määrää voidaan hallita hyvin tarkoin lopullisten prosessivaatimusten mukaan, esimerkkeinä elektrodit kaasuilmaisimia varten, kromatografinen erotus käsiteltyjen hiukkasten avulla tai tasoerotukset kalvojen tai putkien avulla.

Keksintöä kuvataan seuraavassa esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Faradayn häkkiin suljettu sylinterimäinen lasinen hohtopurkausreaktori, halkaisija 4,5 cm ja tilavuus 0,5 litraa, varustetaan kaasun sisäänmenolla, Pirani-painemittarilla ja nestemäisestä tyypestä muodostettuun kylmäloukkuun sijoitetulla kiertopumpulla. Reaktori puhdistetaan pesuaineella, se huuhdotaan isopropyylialkoholilla ja kuivataan uunissa, mitä seuraa 30-40 minuutin pituinen käsittely suuritehoisella (50 W) ilmaplasamalla. Tämän plasman tuottamiseksi reaktorin ulkopuolelle, sen ympärille kierretty kuparikäämi (halkaisija 4 mm, 9 kierrosta, jotka sijaitsevat 8-15 cm:n kohdalla kaasun sisäänmenosta mitaten) kytkettiin induktiivisesti sopivan verkon avulla 13,56 MHz radiotaajuuslähteeseen. Reaktoriin, käämin sisällä olevaan alueeseen, laitetaan huokoinen PTFE-näyte. Tämä näyte on arkki, jonka koko on 100 mm x 150 mm, ja joka on pinnoitettu 1 mikronin paksuiseksi kerrokseksi ruiskutetulla erittäin puhtaalla platinalla. Reaktoriin muodostetaan pienipaineinen

tyhjä, tyypillisesti 0,7 Pa (5×10^{-3} Torr:in) tyhjä, ja reaktoriin johdetaan happea, jonka puhtaus on 99,9 %, ja jonka paine on 6,7 tai 13,3 - 133,3 Pa (0,05 tai 0,1 - 1 Torr), tyypillisesti 13,3, 26,7 tai 66,7 Pa (0,1, 0,2 tai 0,5 Torr), ja tämän happihuuhtelun kestäessä noin 5 minuuttia. Sitten plasma herätetään 30 watt:in teholla tyypillisesti 10 minuutiksi. Tämän jälkeen radiotaajuus kytketään pois päältä, kaasun sisäänmeno suljetaan ja reaktoriin palautetaan peruspaine ainakin 5 minuutiksi. Tällä tavalla platinaan saadaan happiatomeja.

Toinen vaihe eli pelkistysvaihe toteutetaan samankaltaisella tavalla johtamalla reaktoriin hyvin puhdasta (99,9 %) vetyä, jonka paine on noin 6,7 tai 13,3 - 133,3 Pa (0,05 tai 0,1 - 1 Torr), esimerkiksi 13,3, 26,7 tai 66,7 Pa (0,1, 0,2 tai 0,5 Torr), kaasuhuuhtelua jatketaan muutama minuutti ja plasma herätetään 30 watt:in teholla tyypillisesti 10 minuutiksi. Tällöin vety reagoi happiatomien kanssa. Sitten radiotaajuus kytketään pois päältä, kaasun sisäänmeno suljetaan ja reaktoriin muodostetaan tyhjä 5 minuutiksi. Tällöin reagoinut happi haihtuu vesihöyryinä, jolloin jäljelle jää platinapinta, joka on muuttunut "karheammaksi" sen seurauksena, että happea on poistunut kohdista, joissa se oli reagoinut ja syrjäyttänyt platina-atomeja, tällä tavalla pinta-alaa suurentaen. Tämän jälkeen järjestelmä palautetaan ilmakehän paineeseen ja näyte poistetaan siitä käyttöä varten.

Keksinnön muita esimerkkejä toteutettiin käyttämällä edellä kuvattua laitteistoa, mutta muuttamalla olosuhteita seuraavasti:

Esimerkki 2

Platinaa kerrostettiin kerroksiksi, joiden paksuus vaihteli arvojen 5 μm , 1 μm ja 0,1 μm välillä, tai joiden paksuus oli tätäkin pienempi, jonka paksuuden tarkka kuvaus on merkitykseltöntä, mutta jonka paksuuden voidaan esittää olevan alueella 0,05 - 0,1 μm . Kaikissa tapauksissa saatiin käyttökelpoinen katalyytti hapetuksen ja pelkistyksen jälkeen.

Esimerkki 2a

Esimerkki 2 toistettiin, mutta näytteitä ei sijoitettu käämin sisäpuolella olevaan alueeseen, vaan aivan sen ulkopuolella olevaan "jälkihohto"alueeseen. Tällöin näytteet eivät olleet suurimman energiavarauksen käsittävien hiukkasten vaikutuspiirissä, jolloin näiden hiukkasten ylienergisestä iskeytymisestä johtuva kerrostuneen metallin häviäminen heikkeni. Todettiin, että jäljellä olleiden varautuneiden hiukkasten energiajakauma soveltui erittäin hyvin hapetukseen ja pelkistykseen. Näytteistä saatiin hyviä katalyytteja.

Esimerkki 3

Pelkän platinan sijasta ruiskupinnoituksessa käytettiin tavanomaista 60:40 kulta/platina-seosta. Sitä kerrostettiin PTFE:n pinnalle 1 μm :n paksuiseksi kerrokseksi, sen koostumuksen pysyessä laajasti ottaen muuttumattomana. Edellä kuvatulla tavalla toteutetun hapetuksen ja pelkistyksen jälkeen kaikista näytteistä saatiin hyviä katalyyttejä. Oletetaan, että näissä olosuhteissa palladiumin pinta-ala tässä kerrostetussa seoksessa oli suurentunut, kullan pysyessä muuttumattomana, jolloin kuitenkin saatiin hyvä sähkönjohdin.

Esimerkki 4

Esimerkin 3 mukainen ruiskupinnoitettu substraatti hapetettiin 26,7 Pa (0,2 Torr:in) happipaineessa ja se pelkistettiin 13,3 Pa (0,1 Torr:in) vetypaineessa. Tämä oli erityisen menestyksellinen käsittely.

Esimerkki 5

Esimerkit 3 ja 4 toistettiin onnistuneesti käyttäen kulta-palladiumseosta ja käyttäen (erikseen) kuparia.

Esimerkki 6

Esimerkit 3 ja 4 toistettiin onnistuneesti käyttäen hopeaa. Hapetus onnistui 26,7 Pa (0,2 Torr:in) happipaineessa ja käyttäen vain 3 Watt:in plasmaa (3 minuuttia).

Esimerkki 7

Esimerkki 2 toistettiin toteuttaen hapetus ja pelkistys olosuhteissa, joissa vastaavan kaasun paine oli 13,3 Pa (0,1 Torr), ja joissa käytettiin heikkoa plasmaa (5 Watt) 5 minuutin ajan. Tämä hellävarainen käsittely tuotti äärimmäisen tehokasta sähkökemiallista materiaalia, jota voidaan käyttää esimerkiksi amperometrisessä ilmaisimessa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä huokoisen, ryhmään VIII kuuluvaa metallia käsit-
tävän komposiittikappaleen valmistamiseksi, jossa menetelmässä
huokoinen substraatti metalloidaan, tämä metallointi hapete-
taan ja tämä metallointi pelkistetään, t u n n e t t u siitä,
että hapetus toteutetaan kaasufaasissa hapettavalla plasmalla
ja pelkistys toteutetaan kaasufaasissa pelkistävällä plasmal-
la.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että substraatti on keraamia tai polymeeria.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että substraatti on fluoripolymeeria.
4. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetel-
mä, t u n n e t t u siitä, että kappale metalloidaan kaasu-
faasissa.
5. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetel-
mä, t u n n e t t u siitä, että ryhmään VIII kuuluva metalli
on platina, palladium tai nikkeli.
6. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetel-
mä, t u n n e t t u siitä, että metalli:substraatti-suhde on
pienempi kuin 1:1.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että metalli:substraatti-suhde on pienempi kuin 1:100.
8. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetel-
mä, t u n n e t t u siitä, että metallointi hapetetaan happi-
plasmalla.
9. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetel-
mä, t u n n e t t u siitä, että pelkistys toteutetaan vety-
plasmalla.

10. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että substraatin lämpötila ei ylitä arvoa 325 K plasmakäsittelyjen aikana.

11. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukaisella menetelmällä valmistettu huokoinen metallikomposiittikappale.

12. Katalyytti, joka käsittää patenttivaatimuksen 11 mukaisen kappaleen.

Patentkrav

1. Förfarande för tillverkning av ett poröst grupp VIII metallkompositstycke vilket förfarande omfattar metallisering av ett poröst substrat, oxidation av metalliseringen och reduktion av metalliseringen, k ä n n e t e c k n a t av att oxidationen utförs i gasfas med oxidativ plasma och reduktionen utförs i gasfas med reducerande plasma.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att substratet är keramiskt eller polymert.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att substratet är en fluorpolymer.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att stycket metalliseras i gasfas.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att Grupp VIII metallen är platina, palladium eller nickel.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att förhållandet metall:substrat är mindre än 1:1.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att förhållandet metall:substrat är mindre än 1:100.

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att metalliseringen oxideras med syreplasma.

9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att reduktionen utförs med väteplasma.

10. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att substratet inte överstiger 325K under plasmabehandlingarna.

11. Ett poröst metallkompositstycke tillverkat medelst ett förfarande enligt något av de föregående patentkraven.

12. En katalysator som omfattar ett stycke enligt patentkravet 11.

