

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

208 998

Int.Cl.³

3(51) C 25 B 11/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 25 B/ 2388 277
(31) 8111255

(22) 07.04.82
(32) 09.04.81

(44) 18.04.84
(33) GB

(71) siehe (73)
(72) HINDEN, JEAN;CH;KATZ, MICHAEL;DE;GAUGER, JURGEN;DE;
(73) DIAMOND SHAMROCK CORP.;DALLAS, US
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60674/11/37 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) KATALYTISCHE PARTIKEL AUS EINEM KATALYSATOR UND EINEM TRAEGERMATERIAL

(57) Katalytische Partikel bestehen aus einem inerten korrosionsbeständigen Trägermaterial und einem Katalysator, der in einer Matrix aus unlöslichem, elektrisch leitendem Polymer verteilt ist, wobei dieses in situ auf jedem Partikel aus inertem Trägermaterial gebildet wird. Die inerten Trägerpartikel werden katalytisch aktiviert, indem: (a) diese Partikel mit einer Lösung benetzt werden, die einerseits einen organischen Polymerpräkursor und andererseits einen anorganischen Katalysator-Präkursor enthält, (b) die Partikel getrocknet werden und (c) die Präkursoren auf thermischem Wege zu der Polymermatrix mit dem darin verteilten Katalysator umgesetzt werden. Eine Elektrode, z. B. eine Anode zur Sauerstoffentwicklung wird erzeugt, entweder durch Befestigung der katalytischen Partikel auf einer Elektrodenbasis, z. B. aus Blei, oder durch Verarbeitung dieser Partikel zu einem konsolidierten, porösen Elektrodenkörper.

238827 7 -1-

Berlin, den 11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Katalytische Partikel aus einem Katalysator und einem Trägermaterial

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft katalytische Stoffe in Form von Partikeln, insbesondere elektrokatalytische Partikel für die Fertigung von Elektroden, sowie die Herstellung dieser Partikel.

Die Erfindung kann angewandt werden in der Elektrokatalyse. Hier können katalytische Elektroden aus den katalytischen Partikeln entweder durch Fixierung auf einem geeigneten Elektrodenkern oder durch Konsolidierung der Teilchen unter Erhalt eines porösen Elektrodenkörpers hergestellt werden.

Die Partikel können weiterhin als diskrete elektrokatalytische Partikel (assoziiert mit einem Stromkollektor) entweder als eine Festbettelektrode oder in dispergierter Form, z. B. als Fließbettelektrode verwendet werden.

Die Erfindung kann ebenfalls angewandt werden in der chemischen Katalyse. Dabei können die katalytischen Partikel zur Durchführung verschiedener katalytischer Prozesse, und zwar im allgemeinen in der gleichen Weise wie bekannte Teilchenförmige Trägerkatalysatoren verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Elektrochemische Ventilmetalle wie Titan, Zirkonium, Tantal

13 AUG 1982 * 028955

238827 7

-2-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

und Niob haben filmbildende Eigenschaften, die bei Anoden für elektrolytische Verfahren eine hohe Korrosionsbeständigkeit ergeben.

Maßbeständige Anoden mit einer Titanbasis und einer elektrokatalytischen Beschichtung, die einen Katalysator der Platin-Gruppe enthält, werden weltweit für die Sole-Elektrolyse verwendet. Derartige Anoden unterliegen allerdings in Gegenwart von anodisch erzeugtem Sauerstoff einer mehr oder weniger schnellen Passivierung, wodurch ihr Nutzen für anodische Reaktionen, bei denen Sauerstoff freigesetzt wird, bzw. ihre Eignung als Anode für elektrolytische Verfahren zur Metallgewinnung, eingeschränkt wird.

Die Kosten für Titan-Gitter oder -Bleche, die als Elektroden-träger geeignet sind, schränken deren generelle Verwendung für den Betrieb bei verhältnismäßig geringen anodischen Stromdichten, z. B. bei der Metallgewinnung auf elektrolytischem Wege, ebenfalls ein.

Ventilmetall-Pulver und insbesondere Titanschwamm sind erheblich preiswerter als Bleche oder Gitter und somit als verhältnismäßig billige und beständige Elektrodenwerkstoffe, bzw. als Trägermaterialien für Katalysatoren im allgemeinen von Interesse.

Ventilmetalle in Teilchenform wie Titanpulver oder -schwamm weisen zudem eine große Oberfläche für katalytische Reaktionen auf, besitzen jedoch an sich keine geeigneten katalytischen Eigenschaften und sollten daher mit Katalysatoren kombiniert werden, die geeignet sind, die gewünschten Reaktionen unter

238827 7

-3-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

industriell annehmbaren Bedingungen zu bewirken.

Katalysatoren der Platin-Gruppe ergeben bei verschiedenen Verfahren ausgezeichnete katalytische Eigenschaften, wobei die hohen Kosten jedoch nur dann gerechtfertigt sind, wenn derartige Katalysatoren auf effiziente Weise in möglichst geringen Mengen angewendet werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von preiswertem katalytischen Material in Form von Partikeln jeder gewünschten Form und Größe, die sich für verschiedene Anwendungen, besonders für katalytische Elektroden eignen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Katalysatoren auf der Basis von Metallen der Platin-Gruppe für die Aktivierung von Titanpulver oder -schwamm oder anderer Ventilmetalle in Form von Partikeln in wirtschaftlicher Weise zu verwenden, um damit beständige, verhältnismäßig preiswerte katalytische Werkstoffe herzustellen, die sich für verschiedene Anwendungen und besonders für katalytische Elektroden eignen sowie weiterhin ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Herstellung eines derartigen katalytischen Materials auf reproduzierbare Weise ermöglicht.

Erfindungsgemäß ist der Katalysator in einer Matrix aus einem unlöslichen, elektrisch leitenden Polymer verteilt, das in situ auf jedem Partikel aus dem Trägermaterial gebildet wird.

238827 7

-4-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Erfindungsgemäß werden feste, inerte Trägerpartikel mit Hilfe von beliebigen Katalysatoren, die gleichmäßig so auf den Partikel verteilt sind, daß sich eine möglichst große katalytische aktive Fläche ergibt, katalytisch aktiviert.

Insbesondere wird erfindungsgemäß ein partikelförmiges Ventilmetalld zur Verfügung gestellt, das auf diese Weise mit einer kleinen Menge eines Katalysators der Platin-Gruppe aktiviert wurde.

Der Ausdruck "Ventilmetalld", wie er hier verwendet wird, betrifft Titan, Zirkonium, Tantal, Niob, Legierungen dieser Metalle oder alle anderen geeigneten Metalle oder Legierungen mit filmbildenden Eigenschaften, die sie gegen Korrosion im Gebrauch schützen.

Die Ausdrücke "partikelförmig" und "Partikel" werden hier im weitesten Sinne gebraucht, um jede Art von fragmentiertem Material zu bezeichnen, das in einer größeren Zahl von mehr oder weniger kleinen Fragmenten bzw. Partikeln (im Gegensatz zu einem einzelnen Körper) vorliegt, die ihrerseits jede beliebige Form und Größe aufweisen und z. B. in Form von Pulver, Körnern oder Fasern vorliegen können.

Der Ausdruck "Metall der Platin-Gruppe" betrifft die sechs Metalle der Platin-Gruppe (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) im Periodischen System der chemischen Elemente, Katalysatoren der Platin-Gruppe, auf die hier Bezug genommen wird, umfassen jedes Metall der Platin-Gruppe - entweder in der metallischen Form oder in Oxydform oder in jeder anderen geeigneten, beständigen katalytischen Form.

238827 7 -5-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Der Ausdruck "inert", wie er hier im Zusammenhang mit dem Trägermaterial für die katalytischen Partikel verwendet wird, soll bedeuten, daß dieses Trägermaterial unter den für die Herstellung und Anwendung der katalytischen Partikel vorgesehenen Bedingungen im wesentlichen widerstandsfähig, korrosionsbeständig und als solches katalytisch inaktiv ist. Das Trägermaterial ist daher im physikalischen Sinne stabil, unter den besagten Bedingungen chemisch bzw. elektrochemisch inert, während die geforderten katalytischen Eigenschaften im wesentlichen durch den Katalysator sichergestellt werden, der erfindungsgemäß in die Partikel integriert wird.

Die Erfindung betrifft ein katalytisches Material in Form von Partikeln, ein Verfahren für dessen Herstellung und eine Elektrode, wie dies in den Ansprüchen dargelegt wird.

Partikel aus jedem geeigneten festen, inerten Trägermaterial können somit erfindungsgemäß mit geringfügigen Mengen eines Katalysators, der mit Hilfe des unlöslichen, in situ auf den Partikeln gebildeten Polymers in die Träger-Partikel integriert wurde, katalytisch aktiviert werden.

Diese Partikel können somit vorteilhafterweise geringfügige Mengen eines Katalysators aus der Platin-Gruppe auf einem Ventilmetall enthalten, das seinerseits den Großteil, vorzugsweise mehr als 90 Gewichtsprozent, jedes Partikels ausmacht.

Ventilmetalle wie Titan lassen sich erfindungsgemäß vorteilhafterweise für die Schaffung eines korrosionsbeständigen, leitenden und inerten Trägers für die katalytisch aktivierten Partikel verwenden.

238827 7

-6-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Titanpulver kann ein geeignetes inertes Trägermaterial darstellen, während Titanschwamm angesichts der geringen Kosten und auch wegen der größeren Porosität von besonderem Interesse sein kann. Es hat sich herausgestellt, daß die erfindungsgemäß verwendete Aktivierungslösung eine gesteuerte Aktivierung von Titanschwamm mit Katalysatoren der Platin-Gruppe ermöglicht, obwohl Titanschwamm infolge der großen Porenoberfläche in Luft stark reaktiv ist.

Die inertten Trägerpartikel, die erfindungsgemäß aktiviert werden, sollen vorzugsweise mehr oder weniger porös sein, so daß zumindest ihr äußerer Teil mit der Aktivierungslösung imprägniert werden kann und das feste, unlösliche Polymer, das anschließend in situ gebildet wird, auf diese Weise fest in der porösen Oberfläche der Partikel verankert und auf diese Weise auch der Katalysator im besagten Polymer in feiner Verteilung fixiert wird.

Andere Ventilmetalle als Titan oder korrosionsbeständige Nicht-Ventilmetalle wie z. B. Zr, Ta, Nb, Mo, W, Ni, Cr, Co, Mn und rostfreier Stahl kommen als inertes Trägermaterial ebenfalls in Frage.

Als geeignete Trägermaterialien kommen auch korrosionsbeständige Oxyde in Frage, z. B. TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO_2 , PbO_2 , ebenso Karbide, Nitride, Boride oder Silikate von Metallen wie Ti, Zr, Ta, Nb, Mo, W, Cr und Al. Auch Trägerpartikel, die Graphit oder polymere Stoffe enthalten, können für diese Erfindung geeignet sein.

Falls die Trägerpartikel nichtleitend sind, kann das erfindungsgemäß während der Aktivierung hierauf gebildete

238827 7

-7-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Polymer selbst in der Lage sein, den aktivierten Partikeln erforderlichenfalls eine adäquate Leitfähigkeit zu vermitteln.

Geeignete inerte Trägerpartikel können unter Verwendung minimaler Katalysatormengen aktiviert werden, die innerhalb der Polymermatrix eine äußerst feine Dispersion bilden und auf diese Weise eine maximale Anzahl von katalytischen Stellen ergeben. Die Katalysatoren der Platin-Gruppe lassen sich so auf äußerst wirtschaftliche Weise dazu verwenden, inerte Trägerpartikel erfindungsgemäß zu aktivieren.

Andere Katalysatoren, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind Co, Ni, Mo, Oxyde oder Sulfide von Mn, Ni, Co, Molybdate, Wolframate, Wolframkarbid und Thiospinelle.

Der erfindungsgemäß verwendete organische Präkursor kann vorteilhafterweise auch aus jedem geeigneten löslichen Polymer bestehen, das sich auf thermische Weise so aktivieren läßt, daß es infolge von starker Vernetzung und Zyklisierung strukturellen Änderungen unterliegt und hierbei aromatische oder hetero-aromatische Ringe bildet, so daß eine im wesentlichen kontinuierliche, planare, halbleitende Polymerstruktur entsteht.

Polyacrylnitril (PAN) ist - wie weiter unten beschrieben wird - der Erfindung entsprechend mit Erfolg angewendet worden.

Andere möglicherweise geeignete Polymere sind Poly-p-phenylen, Polyacrylamid oder andere Polyacrylsäurederivate.

238827 7

-8-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Lösliche aromatische Polymere lassen sich erfindungsgemäß ebenfalls verwenden, z. B. aromatische Polyamide, aromatische Polyester, Polysulfone, aromatische Polysulfide, Epoxid-, Phenoxid- oder Alkydharze, die aromatische Bausteine enthalten, Polyphenylene oder Polyphenylenoxide und Polyacenaphthylen.

Hetero-aromatische Polymere können erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sein: etwa Polyvinylpyridin, Polyvinylpyrrolidon oder Polytetrahydrofuran.

Lösliche Präpolymere, die sich in hetero-aromatische Polymere umwandeln lassen, etwa Polybenzoxazole oder Polybenzimidazopyrrolone, können erfindungsgemäß ebenfalls verwendet werden. Adamantan-haltige Polymere können ebenfalls geeignet sein (besonders die oben angeführten Präpolymere, die Adamantan-Gruppen enthalten).

Erfindungsgemäß werden die katalytischen Partikel folgendermaßen hergestellt:

- (a) daß die Partikel aus dem inerten Trägermaterial mit einer Aktivierungslösung benetzt werden, die ein organisches Lösungsmittel, einen organischen, auf thermischem Wege in ein unlösliches, elektrisch leitendes Polymer umsetzbaren Präkursor und einen anorganischen Präkursor enthält, der in einen bestimmten Katalysator umsetzbar ist;
- (b) daß die Partikel, um das Lösungsmittel auszutreiben, getrocknet und einer Wärmebehandlung derart unterzogen werden, daß der Katalysator in fein verteilter Form

238827 7

-9-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

entsteht und gleichmäßig in einer Matrix aus einem unlöslichen, elektrisch leitendem Polymer verteilt ist, das in situ durch die thermische Umwandlung des organischen Präkursors auf jedem einzelnen Partikel gebildet wird und mit diesem fest verbunden ist.

Die Wärmebehandlung im erfindungsgemäßen Verfahren kann generell bei Temperaturen im Bereich zwischen 300 und etwa 400 °C durchgeführt werden. Diese Wärmebehandlung läßt sich vorteilhaft in Luft, bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C durchführen, wobei die Behandlungsdauer zwischen 5 und 120 Minuten liegen kann.

Diese Wärmebehandlung kann zudem in mindestens zwei Schritten bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgen, wobei ein erster Schritt in Luft und im unteren Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C und zumindest ein weiterer Schritt entweder in Luft, bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C oder in einer nicht-oxydierenden bzw. inerten Schutzgasatmosphäre wie Argon oder Stickstoff bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 900 °C mit einer Dauer zwischen 15 Minuten und 20 Stunden erfolgt.

Die katalytisch aktivierten Partikel, die erfindungsgemäß erzielt werden, können auf vielerlei Art als Elektrokatalysator oder als chemischer Katalysator von Nutzen sein.

So können die aktivierten Partikel auf jede geeignete Weise, z. B. mit Hilfe von organischen oder anorganischen Bindemitteln, auf der Oberfläche einer Elektrodenbasis befestigt werden.

Diese Partikel können auch, z. B. durch die Anwendung eines

238827 7 -10-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Bindemittels, unter Druck und/oder Hitzeeinwirkung zu einem verfestigten porösen Elektrodenkörpers verarbeitet werden.

Die aktivierten Partikel können auch in loser Form verwendet werden, entweder als Festbett oder in einem Medium verteilt, z. B. als Fließbett.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Die nachfolgenden Beispiele betreffen die Herstellung und Verwendung von erfindungsgemäß katalytisch aktivierten Partikeln.

Beispiel 1

Eine Aktivierungslösung wurde durch Mischen von 6 ml einer Lösung (I-A) aus 13,3 g Polyacrylnitril (PAN) je Liter Dimethylformamid (DMF) mit 3 ml einer Lösung (I-B) angesetzt, die ihrerseits 15,6 g $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 31 g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 12,5 ml HCl je Liter Isopropylalkohol (IPA) enthielt.

Anschließend wurde eine Mischung aus Titanschwamm-Partikeln (5 g mit einer Korngröße zwischen 400 und 613 Mikron und 3 g mit einer Korngröße zwischen 140 und 160 Mikron) vorbereitet, mit Hilfe von Trichloräthylen entfettet und getrocknet.

Die Titanschwamm-Mischung wurde anschließend mit der Aktivierungslösung imprägniert, im Ofen bei 120 °C zwei

238827 7 -11-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Stunden lang getrocknet und durch progressives Anheben der Ofentemperatur auf 250 °C und 10 Minuten Einhalten dieser Temperatur in Luft wärmebehandelt. Die beschriebenen Imprägnierungs-, Trocken- und Wärmebehandlungsschritte wurden noch zweimal wiederholt. Anschließend wurde die Titanschwamm-Mischung durch Anheben der Ofentemperatur von 250 auf 420 °C und 10 Minuten Einhalten dieser Temperatur einer abschließenden Wärmebehandlung unterzogen.

Die auf diese Weise entstandenen, katalytisch aktivierten Titanschwamm-Partikel wurden durch gleichförmiges Verteilen auf der Oberfläche eines Blechs aus einer Blei-Silber-Legierung (0,5 % Ag) unter Anwendung eines Drucks von 250 bar bei Zimmertemperatur in die Blechoberfläche teilweise eingebettet.

Auf diese Weise entstand ein Elektrodenmuster, dessen Basisblech aus der Blei-Silber-Legierung gleichmäßig mit katalytisch aktivierten und teilweise eingebetteten Titanschwamm-Partikeln in einer Menge bedeckt war, die 254 g aktivierter Partikel je m² Oberfläche des Elektrodenblechs entsprechen - die Edelmetallbeladung betrug 0,79 Ir/m² und 1,58 Ru/m².

Dieses Elektrodenmuster wurde als sauerstofferzeugende Anode in H₂SO₄ (150 g/l) bei einer Stromdichte von 500 A je m² Blech (projizierte Fläche) getestet und zeigte nach 600 Stunden im anodischen Betrieb bei 500 A/m² ein anodisches Potential von 1,7 V, bezogen auf eine Normalwasserstoffelektrode (NHE).

238827 7

-12-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Beispiel 2

Auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise wurden katalytisch aktivierte Partikel vorbereitet, für die in diesem Fall anstelle von Titanschwamm wie im Beispiel 1 nicht-poröse Titanpartikel als Ausgangsmaterial verwendet wurden.

Diese aktivierten Titanpartikel wurden anschließend auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise in die Oberfläche eines Bleiblechs teilweise eingebettet.

Auf diese Weise entstand eine Elektrode mit einer Bleiblechbasis, die gleichförmig mit 340 g aktivierter, teilweise eingebetteter Titanpartikeln je m^2 Elektrodenblechoberfläche bedeckt war und in diesem Fall eine Edelmetallbeladung von 1 g Ir/ m^2 und 2 g Ru/ m^2 aufwies.

Dieses Elektrodenmuster wurde auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise als sauerstofferzeugende Anode getestet und zeigte nach 1000 Stunden im anodischen Betrieb bei 500 A/ m^2 ein Potential von 1,82 V, bezogen auf NHE.

Beispiel 3

Eine Aktivierungslösung wurde angesetzt durch: Mischen einer Lösung (III-A) aus 1 g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 0,2 ml HCl in 3 ml Isoprophylalkohol (IPA) mit einer Lösung (III-B) aus 0,5 g $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 0,2 ml HCl in 3 ml IPA; anschließendes Lösen von 50 mg Polyacrylnitril in einer Lösung von 0,36 ml der so erhaltenen Mischung (III-A und III-B) in 4,57 g Dimethylformamid (DMF); schließliches Verdünnen der so entstandenen Lösung im dreifachen Volumen an DMF.

238827 7

-13-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

4 g Titanschwamm mit einer Partikelgröße zwischen 315 und 630 Mikron wurden mit Trichloräthylen entfettet und getrocknet.

Der Titanschwamm wurde anschließend mit der Aktivierungslösung imprägniert, in einem Ofen bei 100 °C etwa eine Stunde lang getrocknet, durch Anheben der Ofentemperatur auf 250 °C und Einhalten dieser Temperatur 15 Minuten lang wärmebehandelt. Die beschriebenen Imprägnisierungs-, Trocken- und Wärmebehandlungsschritte wurden drei weitere Male wiederholt. Eine zusätzliche, dreistufige Wärmebehandlung wurde anschließend bei höheren Temperaturen durchgeführt - mit einer ersten Stufe, bei der die Ofentemperatur auf 300 °C angehoben und 10 Minuten lang eingehalten wurde, einer zweiten Stufe, bei der die Temperatur auf 430 °C angehoben und 10 Minuten lang eingehalten wurde, und einer dritten Stufe, bei der die Temperatur auf 400 °C gesenkt und 10 Minuten lang auf diesem Wert gehalten wurde.

Die oben beschriebenen Behandlungszyklen mit vier Imprägnierungen, denen jeweils eine Wärmebehandlung bei 250 °C und eine zusätzliche dreistufige Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen folgte, wurde einmal wiederholt, d. h. insgesamt wurden zwei derartige Zyklen mit acht Imprägnierungsvorgängen ausgeführt.

Die so entstandenen aktivierten Titanschwamm-Partikel wurden in die Oberfläche eines Blechs aus einer Blei-Kalzium-Legierung (0.06 % Kalzium) durch gleichförmiges Ausbreiten auf der Blechoberfläche unter Anwendung eines Drucks von 260 bar bei Zimmertemperatur teilweise eingebettet.

238827 7 -14-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Auf diese Weise entstand ein Elektrodenmuster mit einem Basis-Blech aus Blei-Kalzium, das gleichmäßig mit 824 g/m^2 katalytisch aktivierten und teilweise eingebetteten Titanschwamm-Partikeln bedeckt war - mit einer Edelmetallbeladung von $11,1 \text{ g Ru/m}^2$ und $3,7 \text{ g Ir/m}^2$.

Dieses Elektrodenmuster wurde anschließend wie in Beispiel 1 als sauerstofferzeugende Anode in H_2SO_4 (150 g/l) bei einer Stromdichte von 500 A/m^2 getestet und zeigte nach 2760 Stunden im anodischen Betrieb bei 500 A/m^2 , bei dem keine Korrosion des Bleis festzustellen war, ein Anodenpotential von 1,6 V, bezogen auf NHE.

Beispiel 4

Eine Aktivierungslösung wurde angesetzt durch: Mischen von 0,2 ml einer Lösung (IV-A) aus $16,7 \text{ g RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 67 ml HCl je Liter Isopropylalkohol (IPA) mit 1,9 g einer Lösung (IV-B) aus 200 g Polyacrylnitril je Liter Dimethylformamid (DMF) und anschließendes Verdünnen dieser Lösung im dreifachen Volumen an DMF.

4 g Titanschwamm-Partikel wurden vorbereitet und mit dieser Lösung - wie im Beispiel 3 beschrieben - aktiviert.

Die so erzielten aktivierten Titanschwamm-Partikel wurden anschließend - wie im Beispiel 3 beschrieben - unter einem Druck von 210 bar in die Oberfläche eines Blechs aus einer Blei-Kalzium-Legierung teilweise eingebettet.

Auf diese Weise wurde ein Elektrodenmuster mit einer Blei-Kalzium-Blech-Basis erzeugt, das gleichförmig mit 664 g/m^2

238827 7

-15-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

katalytisch aktivierter, teilweise eingebetteter Titanschwamm-Partikel bedeckt war und eine Edelmetallbeladung von $10,4 \text{ Ru/m}^2$ aufwies.

Dieses Elektrodenmuster wurde anschließend auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise als sauerstofferzeugende Anode getestet.

Es zeigte in 1300 Stunden anodischem Betrieb bei 500 A/m^2 , bei dem keine Korrosion des Bleis festzustellen war, ein niederes, stabiles Sauerstoffpotential von 1,68 V, bezogen auf NHE.

Beispiel 5

Auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise wurden katalytisch aktivierte Titanschwamm-Partikel vorbereitet und dann einem Druck von 370 bar ausgesetzt, so daß eine konsolidierte, poröse Elektrodenplatte mit einer Oberfläche von etwa 14 cm^2 auf jeder Seite und einer Dicke von 1 mm erzeugt wurde.

Dieses Elektrodenmuster wurde als sauerstofferzeugende Anode in H_2SO_4 (150 g/l) bei einer Stromdichte von 1000 A/m^2 getestet und zeigte bei 400 Stunden Betrieb mit 1000 A/m^2 ein beständiges Sauerstoffpotential von weniger als 2 V, bezogen auf NHE.

238827 7

-16-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Erfindungsanspruch

1. Katalytischer Stoff in Form von Partikeln aus einem Katalysator und einem inerten Trägermaterial, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator in einer Matrix aus einem unlöslichen, elektrisch leitenden Polymer verteilt ist, das in situ auf jedem Partikel aus dem Trägermaterial gebildet wird.
2. Katalytischer Stoff nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das inerte Trägermaterial im wesentlichen aus einem Ventilmetall besteht.
3. Katalytischer Stoff nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Ventilmetall um Titan handelt.
4. Katalytischer Stoff nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das inerte Trägermaterial im wesentlichen aus einem Ventilmetall-Oxyd besteht.
5. Katalytischer Stoff nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Partikel eine geringe Menge eines Katalysators aus der Platin-Gruppe auf einem Ventilmetall enthalten, das den Großteil, vorzugsweise mehr als 90 Gewichtsprozent, jedes Partikels ausmacht.
6. Verfahren zur Herstellung von katalytischen Partikeln aus einem Katalysator und einem inerten Trägermaterial, gekennzeichnet dadurch,
 - (a) daß die Partikel aus dem inerten Trägermaterial mit

238827 7

-17-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

einer Aktivierungslösung benetzt werden, die ein organisches Lösungsmittel, einen organischen, auf thermischem Wege in ein unlösliches, elektrisch leitendes Polymer umsetzbaren Präkursor und einen anorganischen Präkursor enthält, der in einen bestimmten Katalysator umsetzbar ist;

- (b) daß die Partikel, um das Lösungsmittel auszutreiben, getrocknet und einer Wärmebehandlung derart unterzogen werden, daß der Katalysator in fein verteilter Form entsteht und gleichmäßig in einer Matrix aus einem unlöslichen, elektrisch leitendem Polymer verteilt ist, das in situ durch die thermische Umwandlung des organischen Präkursors auf jedem einzelnen Partikel gebildet wird und mit diesem fest verbunden ist.
7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß das inerte Trägermaterial im wesentlichen aus einem Ventilmaterial besteht.
 8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei diesem Ventilmaterial um Titan handelt.
 9. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem inerten Trägermaterial um ein Ventilmaterial-Oxyd handelt.
 10. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß der anorganische Katalysator-Präkursor aus einer geeigneten Verbindung eines Metalls der Platin-Gruppe besteht, die

238827 7

-18-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

während der Wärmebehandlung auf thermische Weise in einen Katalysator der Platin-Gruppe umsetzbar ist.

11. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator der Platin-Gruppe in Form eines Oxyds vorliegt.
12. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 11, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem organischen Präkursor um ein lösliches Polymer handelt, das im organischen Lösungsmittel gelöst ist.
13. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem organischen Präkursor um Polyacrylnitril handelt.
14. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß es sich beim organischen Präkursor um Poly-p-Phenylen handelt.
15. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen etwa 300 und 900 °C durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Punkt 15, gekennzeichnet dadurch, daß die Wärmebehandlung in Luft, bei einer Temperatur im Bereich zwischen 300 und etwa 600 °C erfolgt.
17. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß die Wärmebehandlung im angegebenen Temperaturbereich zwischen 5 und 120 Minuten dauert.
18. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die

238827 7

-19-

11.8.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

Partikel einem Trocken- und Erhitzungsprozeß unterzogen werden, um das Lösungsmittel vollständig auszutreiben.

19. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Wärmebehandlung in zwei aufeinanderfolgenden Stufen durchgeführt wird, wobei eine erste Stufe in Luft, bei einer Temperatur im Bereich zwischen 200 und 300 °C und eine zweite Stufe in Luft, bei einer Temperatur zwischen 300 und 600 °C oder in einer nicht-oxydierenden Atmosphäre bei einer Temperatur zwischen 400 und 900 °C durchgeführt wird.
20. Elektrode mit einem Katalysator auf einer elektrisch leitenden Basis, gekennzeichnet durch Partikel aus einem inerten Trägermaterial, die auf der Oberfläche der Basis befestigt sind und jeweils den Katalysator in fein verteilter Form in einer Matrix enthalten, die aus einem unlöslichen, elektrisch leitenden, in situ auf jedem Partikel gebildeten Polymer besteht.
21. Elektrode nach Punkt 20, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem inerten Trägermaterial der Partikel im wesentlichen um ein elektrochemisches Ventilmaterial handelt.
22. Elektrode nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Ventilmaterial um Titan handelt.
23. Elektrode nach Punkt 20, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem inerten Trägermaterial um ein Ventilmaterial-Oxyd handelt.

238827 7 -20-

11.3.1982

AP C 25 B/238 827/7

(60 674/11)

24. Elektrode nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß die Partikel aus einer geringen Menge eines Katalysators der Platin-Gruppe auf einem Ventilmetall bestehen, das seinerseits einen Großteil, vorzugsweise mehr als 90 Gewichtsprozent, jedes Partikels ausmacht.
25. Elektrode nach Punkt 20, gekennzeichnet dadurch, daß die Partikel in einer Blei-Basis teilweise eingebettet sind.