

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 107 261 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

13.06.2001 Patentblatt 2001/24

(51) Int Cl.7: **H01B 1/02**

(21) Anmeldenummer: **99124407.0**

(22) Anmeldetag: **07.12.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Schmid, Walter, Dr.**

88416 Erlenmoos (DE)

(72) Erfinder: **Schmid, Walter, Dr.**

88416 Erlenmoos (DE)

(74) Vertreter: **Köster, Hajo et al**

Jaeger und Köster

Pippinplatz 4a

82131 Gauting (DE)

(54) **Elektrisch leitendes anorganisches Polymerisat**

(57) Bereitgestellt wird ein elektrisch leitendes anorganisches Polymerisat, das mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetall und mindestens eines der Metalle der 4. bis 8. Nebengruppe und der 3. bis 5. Hauptgruppe ab der Atomzahl 31 enthält. Dieses Polymerisat ist dadurch erhältlich, daß in einer 1. Stufe mindestens ein Alkali- oder Erdalkalicarbonat mit mindestens einem Metalloxid auf Basis der Metalle aus der 4. bis 8. Nebengruppe und der 3. bis 5. Hauptgruppe ab der Atomzahl 31 unter Erhitzen verschmolzen wird und die erhaltene Schmelze abkühlen gelassen wird,

in einer 2. Stufe das in der 1. Stufe erhaltene Material mit einem weiteren Metalloxid auf Basis der

Metalle aus der 4. bis 8. Nebengruppe und der 3. bis 5. Hauptgruppe ab der Atomzahl 31 unter Erhitzen verschmolzen wird und

das in der 2. Stufe erhaltene Polymerisat-Zwischenprodukt in einer 3. Stufe reduziert wird. Das erfindungsgemäße Polymerisat verfügt nicht nur über eine hohe elektrische Leitfähigkeit, sondern besitzt auch gute mechanische Eigenschaften und kann leicht weiterverarbeitet werden, beispielsweise in Form eines galvanischen Überzuges auf einem Substrat.

EP 1 107 261 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein elektrisch leitendes anorganisches Polymerisat, das mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetall und mindestens eines der Metalle aus der 4. bis 8. Nebengruppe und der 3. bis 5. Hauptgruppe ab der Atomzahl 31 enthält, ein Polymerisat-Zwischenprodukt und ein Verfahren zur Herstellung des anorganischen Polymerisats.

[0002] Es sind schon die verschiedensten Metall-Legierungen und auch intermetallische Verbindungen bekannt. Diese lassen sich jedoch häufig nur schwer weiterverarbeiten oder herstellen.

[0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein elektrisch leitendes anorganisches Polymerisat bereitzustellen, das nicht nur über eine hohe elektrische Leitfähigkeit verfügt, sondern auch gute mechanische Eigenschaften besitzt und leicht weiter verarbeitet werden kann.

[0004] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein elektrisch leitendes anorganisches Polymerisat gemäß der Lehre der Ansprüche.

[0005] Das erfindungsgemäße elektrisch leitende anorganische Polymerisat wird nachstehend nur noch Polymerisat genannt und ist in einem Dreistufenverfahren erhältlich. In der ersten Stufe wird mindestens ein Alkalicarbonat oder Erdalkalicarbonat mit mindestens einem Metalloxid verschmolzen. Als Metall dieses Metalloxides dient ein Metall aus der 4. bis 8. Nebengruppe und der 3. bis 5. Hauptgruppe ab der Atomzahl 31.

[0006] Erfindungsgemäß können dabei nicht nur ein Alkali- oder Erdalkalicarbonat mit einem Metalloxid aus nur einem Metall, sondern auch eins, zwei, drei und mehrere Alkali- und Erdalkalicarbonate mit einem Oxid aus einem, zwei, drei und mehreren Metallen der genannten Art verschmolzen werden. Das Gewichtsverhältnis von Carbonat zu Oxid beträgt in der 1. Stufe dabei vorzugsweise 24:75 bis 60:40.

[0007] Die in der ersten Stufe erhaltene Schmelze wird zweckmäßigerweise langsam abgekühlt und dann ggf. gemahlen.

[0008] In einer 2. Stufe wird das in der 1. Stufe erhaltene Material mit einem weiteren Oxid mit einem, zwei, drei oder mehreren der Metalle aus der 4. bis 8. Nebengruppe und der 3. bis 5. Hauptgruppe ab der Atomzahl 31 unter Erhitzen verschmolzen. Das Gewichtsverhältnis von den in der 1. Stufe erhaltenen Material zu dem Oxid beträgt in der 2. Stufe vorzugsweise 60:40 bis 70:30.

[0009] Zweckmäßigerweise erhitzt man in der 1. Stufe auf eine Temperatur, die niedriger liegt als die Temperatur in der 2. Stufe. Vorzugsweise beträgt die Temperatur in der 1. Stufe 300 bis 500 °C und in der 2. Stufe 700 bis 1200 °C.

[0010] Das nach der 2. Stufe erhaltene Produkt wird im Rahmen der vorliegenden Unterlagen als Polymerisat-Zwischenprodukt bezeichnet, das zu wertvollen Endprodukten weiterverarbeitet werden kann, worauf nachstehend eingegangen wird.

[0011] Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden in der 1. und der 2. Stufe dasselbe Metalloxid bzw. dieselben Metalloxide eingesetzt.

[0012] Als Metall für das Metalloxid dienen vorzugsweise Titan, Vanadium, Nickel, Gallium, Germanium, Molybdän, Rhodium, Indium, Antimon, Tellur, Wolfram, Rhenium, Iridium, Thallium und Wismut.

[0013] Die in der 2. Stufe erhaltene Schmelze kann man abkühlen lassen, zweckmäßigerweise langsam. Das dabei erhaltene Polymerisat-Zwischenprodukt kann dann pulverisiert, beispielsweise gemahlen, werden und besitzt bereits eine elektrische Leitfähigkeit.

[0014] Dieses Polymerisat-Zwischenprodukt kann dann weiterverarbeitet werden. Dazu wird es vorzugsweise in einer 3. Stufe in einem wässrigen Lösungsmittel gelöst, beispielsweise mit Hilfe von Säuren oder Laugen, und dann galvanisch, unter Reduktion in einer elektrolytischen Zelle auf einem insbesondere leitenden Substrat abgeschieden, das als Kathode gepolt ist.

[0015] Als Stromquelle für den Betrieb dieser elektrolytischen Zelle kann eine Gleichstromquelle, wie eine Batterie, oder ein geregeltes Netzteil dienen. Zweckmäßigerweise liegt die Spannung dabei im Bereich von etwa 1 bis 25 V. Als besonders zweckmäßig hat sich eine Spannung im Bereich von 2 bis 12 V erwiesen. Die Stromdichte liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 100 mA/cm², weiterhin bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 35 mA/cm².

[0016] Die Elektrolytlösung sollte die Temperatur von +80 °C nicht überschreiten. Im allgemeinen hat sich eine Reaktionstemperatur im Bereich von +40 °C bis +70 °C als sehr vorteilhaft erwiesen.

[0017] Bei dem auf diese Weise auf eine Substrat abgeschiedenen Überzug handelt es sich um das endgültige elektrisch leitende anorganische Polymerisat.

[0018] Das wie oben beschriebene, pulverisierte Polymerisat-Zwischenprodukt kann nach einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform in der 3. Stufe erneut aufgeschmolzen und dann reduziert werden. Sowohl für dieses Aufschmelzen als auch für die Schmelzvorgänge in der 1. und 2. Stufe bedient man sich zweckmäßigerweise eines geeigneten Schmelztiegels, in den die zu schmelzenden Substanzen und Materialien eingegeben werden.

[0019] Die Schmelze aus dem Polymerisat-Zwischenprodukt kann man im übrigen nicht nur dadurch erhalten, daß man - wie oben beschrieben - das nach der 2. Stufe erhaltene Polymerisat-Zwischenprodukt erneut aufschmilzt. Man kann auch die in der 2. Stufe erhaltene Schmelze direkt verwenden, ohne diese Schmelze vorher abzukühlen.

[0020] Die Schmelze aus dem Polymerisat-Zwischenprodukt wird dann vorzugsweise elektrolytisch, mittels eines realen Gases oder mittels eines Reduktionsmittels mit einem Reduktionspotential von -0,100 bis -0,900 E° in V reduziert. Bei dieser Reduktion scheiden sich Polymerisat-Kristalle aus der Schmelze ab.

[0021] Zur Durchführung der Elektrolyse der Schmelze aus dem Polymerisat-Zwischenprodukt wird dieses in einem Tiegel bei 650 bis 900 °C aufgeschmolzen. Die Elektrolyse wird mit Gleichstrom durchgeführt, wobei eine Stromdichte von 10 bis 35 mA/cm² bevorzugt ist. Die Spannung ist abhängig von der Schmelzzusammensetzung und sollte 0,8 bis 3,5 V betragen. Als Elektroden haben sich solche aus Graphit oder Edelmetall bewährt. An diesen Elektroden, genauer der Kathode, scheidet sich das erfindungsgemäße Polymerisat in Form von Kristallen ab. Diese werden dann entnommen und zweckmäßigerweise gewaschen und getrocknet.

[0022] Diese Reduktion kann man jedoch auch dadurch durchführen, daß man lediglich ein Reduktionsmittel in die Schmelze eintaucht. Dazu kann man beispielsweise einen Eisenstab verwenden, an dem sich dann die Kristalle aus dem erfindungsgemäßen Polymerisat bilden.

[0023] Bei der geschilderten Reduktion werden Kristalle mit einer perowskiartigen Struktur und einer tetragonalen Symmetrie erhalten. Die Dichte der Kristalle beträgt insbesondere 4 bis 20 g/cm³.

[0024] Das erfindungsgemäße Polymerisat ist sehr gut leitfähig und verfügt über vorteilhafte mechanische Eigenschaften. Es kann als Leiter in der Elektroindustrie, Medizintechnik, Galvanotechnik und Autoindustrie eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Polymerisat läßt sich gut weiterverarbeiten und in Form eines Überzuges auf Substrate abscheiden. Es verfügt zudem über eine gute Säure- und Laugenbeständigkeit.

[0025] Es wird im übrigen angenommen, ohne an diese Erklärung gebunden zu sein, daß die Leitfähigkeit des erfindungsgemäßen Polymerisats auf einem Überschuß von Elektronen beruht und diese frei beweglich und über die Kristalle verteilt sind. Die Kristalle können als gedopte Metalloxide angesehen werden, wobei die Leitfähigkeit vom Gehalt an Alkalimetall und/oder Erdalkalimetall abhängt. Als Dopingmittel können somit Salze der Alkalimetalle und/oder Erdalkalimetalle angesehen werden. Die elektrische Leitfähigkeit scheint somit auf einem Mechanismus zu beruhen, der ein anderer ist als bei einer Legierung oder bei einer intermetallischen Verbindung.

[0026] Als Metalloxide in der 1. und 2. Stufe eines Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können im übrigen alle Oxide der eingesetzten Metalle verwendet werden.

[0027] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch-leitenden anorganischen Polymerisates oder Polymerisat-Zwischenproduktes und die Verwendung als Leiter in der Elektroindustrie, Medizintechnik, Galvanotechnik und Autoindustrie.

[0028] Die Erfindung wird im folgenden anhand der nachstehenden, bevorzugte Ausführungsformen beschreibenden Beispiele näher erläutert. Die Teileangaben beziehen sich dabei auf Gewichtsteile.

Beispiel 1:

[0029] Es wird eine Mischung aus 6 Teilen Natriumcarbonat (Na₂CO₃) und 4 Teilen Titaniumoxid (Ti₂O₃) hergestellt. Diese Mischung wird in einem Schmelztiegel unter Schmelzen auf eine Temperatur von 400 °C erhitzt.

[0030] Die so erhaltene Schmelze wird abgekühlt und zu einem Pulver vermahlen.

[0031] In einer 2. Stufe werden 2 Teile des in der 1. Stufe erhaltenen Materials mit 1 Teil Titaniumoxid (Ti₂O₃) vermischt. Diese Mischung wird in einem Schmelztiegel auf ca. 1000 °C erhitzt; die dabei erhaltene Schmelze wird ca. 4 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend bei Raumtemperatur abgekühlt. Das so erhaltene Polymerisat-Zwischenprodukt wird zu einem Pulver verarbeitet.

[0032] Dieses Polymerisat-Zwischenprodukt kann für die Galvanotechnik eingesetzt werden.

Beispiel 2:

[0033] Es wird wie im Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wird das Natriumcarbonat durch Kaliumcarbonat und das Titaniumoxid durch Vanadiumoxid (V₂O₅) ersetzt.

[0034] Zudem wird die Schmelze in der 2. Stufe nicht abgekühlt. Vielmehr wird unter Luftabschluß in die in der 2. Stufe erhaltene Schmelze ein Reduktionsmittel eingebracht, z.B. ein Eisenstab, um den sich dann Kristalle des Polymerisats bilden.

[0035] Die Schmelze wird 2 h im ruhigen Fluß gehalten, damit sich die Kristalle bilden und wachsen können; danach wird bei Raumtemperatur abkühlen gelassen.

[0036] Das kristallförmige Polymerisat wird anschließend gewaschen und getrocknet und steht zur Weiterverarbeitung bereit.

Beispiel 3:

[0037] Es wird wie im Beispiel 1 gearbeitet. Allerdings wird die in der 2. Stufe erhaltene Schmelze nicht abgekühlt.

Vielmehr werden Graphitelektroden eingebracht und eine Elektrolyse mit Hilfe einer Gleichspannungsquelle durchgeführt.

[0038] An der Kathode bilden sich Kristalle aus dem Polymerisat; diese werden entnommen und anschließend gewaschen und getrocknet.

Beispiele 4 bis 6:

[0039] Es wird wie im Beispiel 1 verfahren. Dabei werden folgende Ausgangssubstanzen bei der angegebenen Schmelztemperatur verschmolzen:

Beispiel	Stufe	Teile	Teile	Schmelze °C
4	1	70 Ga ₂ O ₃	30Na ₂ CO ₃	420
	2	65,2 Material aus Stufe 1	34,8 Ga ₂ O ₃	850
5	1	50 Mo ₂ O ₃	50 Na ₂ CO ₃	470
	2	68 Material aus Stufe 1	32 Mo ₂ O ₃	780
6	1	50 WO ₃	25 Li ₂ CO ₃ 25 Na ₂ CO ₃	410
	2	64 Material aus Stufe 1	36 WO ₃	815

Patentansprüche

1. Elektrisch leitendes anorganisches Polymerisat enthaltend mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetall und mindestens eines der Metalle aus der 4. bis 8. Nebengruppe und der 3. bis 5. Hauptgruppe ab der Atomzahl 31, dadurch erhältlich, dass

in einer 1. Stufe mindestens ein Alkali- oder Erdalkalicarbonat mit mindestens einem Metalloxid auf Basis der Metalle aus der 4. bis 8. Nebengruppe und der 3. bis 5. Hauptgruppe ab der Atomzahl 31 unter Erhitzen verschmolzen wird und die erhaltene Schmelze abkühlen gelassen wird,
in einer 2. Stufe das in der 1. Stufe erhaltene Material mit einem weiteren Metalloxid auf Basis der Metalle aus der 4. bis 8. Nebengruppe und der 3. bis 5. Hauptgruppe ab der Atomzahl 31 unter Erhitzen verschmolzen wird und
das in der 2. Stufe erhaltene Polymerisat-Zwischenprodukt in einer 3. Stufe reduziert wird.

2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch erhältlich, dass in der 1. und 2. Stufe dasselbe Metalloxid eingesetzt wird.

3. Polymerisat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch erhältlich, dass das Metall ausgewählt ist unter Titan, Vanadium, Nickel, Gallium, Germanium, Molybdän, Rhodium, Indium, Antimon, Tellur, Wolfram, Rhenium, Iridium, Thallium und Wismut.

4. Polymerisat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch erhältlich, dass in der 1. Stufe auf eine Temperatur erhitzt wird, die niedriger ist als die Temperatur, auf die in der 2. Stufe erhitzt wird, wobei die Temperatur in der 1. Stufe insbesondere 300 bis 500 °C und die Temperatur in der 2. Stufe 700 bis 1200 °C beträgt.

5. Polymerisat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch erhältlich, dass die Schmelze der 2. Stufe abkühlen gelassen und gegebenenfalls pulverisiert wird.

6. Polymerisat nach Anspruch 5, dadurch erhältlich, dass

das Polymerisat-Zwischenprodukt in der 3. Stufe in einem wäßrigen Lösungsmittel gelöst und elektrolytisch bzw. galvanisch unter Reduktion auf einem Substrat abgeschieden wird.

7. Polymerisat nach Anspruch 5,

dadurch erhältlich, dass

das Polymerisat-Zwischenprodukt in der 3. Stufe erneut aufgeschmolzen wird und dann reduziert wird.

8. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 7,

dadurch erhältlich, dass

die Schmelze aus dem Polymerisat-Zwischenprodukt elektrolytisch, mittels eines realen Gases oder mittels eines Reduktionsmittels mit einem Reduktionspotential von - 0,100 bis - 0,900 E° in V, insbesondere durch einen Eisenstab und unter Luftausschluß, reduziert wird.

9. Polymerisat-Zwischenprodukt erhältlich nach den in vorhergehenden Ansprüchen für die 1. und 2. Stufe beschriebenen Verfahrensschritten.

10. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden anorganischen Polymerisats oder Polymerisat-Zwischenproduktes nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass die in den Ansprüchen 1 bis 8 beschriebenen Verfahrensschritte durchgeführt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 4407

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 290 (C-447), 18. September 1987 (1987-09-18) & JP 62 084091 A (IDEMITSU PETROCHEM CO LTD), 17. April 1987 (1987-04-17) * Zusammenfassung * -----	1	H01B1/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			H01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26. April 2000	Prüfer Drouot-Onillon, M-C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1508 09.82 (P04008)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 12 4407

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentschriften angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-04-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 62084091 A	17-04-1987	JP 1804454 C	26-11-1993
		JP 5011116 B	12-02-1993

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82