

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
05. März 2020 (05.03.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/043373 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/068325

(22) Internationales Anmeldedatum:
09. Juli 2019 (09.07.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 214 403.6
27. August 2018 (27.08.2018) DE

(71) Anmelder: AUDI AG [DE/DE]; 85045 Ingolstadt (DE).
VOLKSWAGEN AG [DE/DE]; Berliner Ring 2, 38440
Wolfsburg (DE).

(72) Erfinder: HÜBNER, Gerold; Ziegelkamp 33, 38104
Braunschweig (DE). SCHMIDT, Lasse; Behringstr. 15,
38440 Wolfsburg (DE). VOLLBRECHT, Alexander;
Steinsetzerweg 10, 38126 Braunschweig (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A PRECIOUS-METAL-FREE CATALYST, PRECIOUS-METAL-FREE CATALYST,
FUEL CELL AND MOTOR VEHICLE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES EDELMETALL-FREIEN KATALYSATORS, EDELMETALL-
FREIER KATALYSATOR, BRENNSTOFFZELLE SOWIE KRAFTFAHRZEUG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a precious-metal-free catalyst, comprising the steps of: providing a catalyst carrier having organic heterocycles as a catalyst; and applying an oxidation-inhibiting protective layer. The invention also relates to a precious-metal-free catalyst, a fuel cell and a motor vehicle.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines edel-
metall-freien Katalysators, umfassend die Schritte - Bereitstellen eines organische Hete-
rozyklen als Katalysator aufweisenden Katalysatorträgers - Aufbringen einer oxidations-
hemmenden Schutzschicht. Die Erfindung betrifft weiterhin einen edelmetall-freien Ka-
talsator, eine Brennstoffzelle sowie ein Kraftfahrzeug.

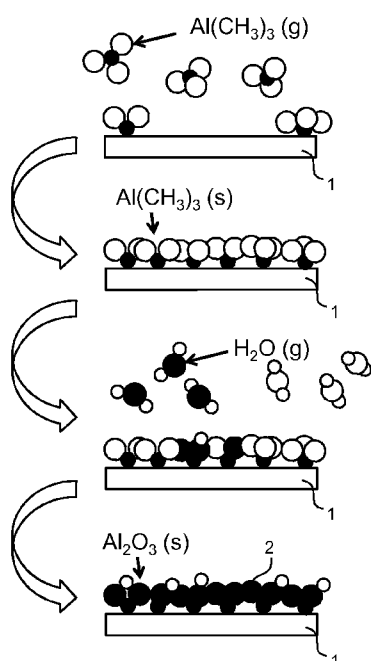


Fig. 1

WO 2020/043373 A1

-
- 5 Verfahren zur Herstellung eines edelmetall-freien Katalysators, edelmetall-freier Katalysator, Brennstoffzelle sowie Kraftfahrzeug
-

BESCHREIBUNG:

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines edelmetall-freien Katalysators, einen edelmetall-freien Katalysator, eine Brennstoffzelle sowie ein Kraftfahrzeug mit einer Brennstoffzelle.

- 15 Brennstoffzellen finden immer weitere Verbreitung und werden insbesondere auch hinsichtlich ihrer Eignung zur Verwendung in Kraftfahrzeugen optimiert. Brennstoffzellen dienen dazu, im Wege einer elektrochemischen Reaktion elektrische Energie bereitzustellen, mit der ein Elektromotor betrieben werden kann. Für diese elektrochemische Reaktion zwischen einem Brennstoff,
- 20 in der Regel Wasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Gas, in der Regel Luft, wird ein Katalysator benötigt, der in der Regel durch Edelmetalle wie Platin oder Palladium gebildet ist. Allerdings werden bei der Mehrzahl zu einem Brennstoffzellenstapel zusammengefassten Brennstoffzellen für die Belange des Einsatzes in einem Kraftfahrzeug Edelmetalle im Wert von mehreren
- 25 1.000 € benötigt. Um die Kosten für eine Brennstoffzelle zu senken, bestehen daher die Bemühungen, edelmetall-freie Katalysatoren bereitzustellen, also Katalysatoren, die ohne den Einsatz von Platin, Palladium, Ruthenium, Iridium, Osmium, Rhenium, Rhodium, Gold oder deren Legierungen gebildet werden. Bei edelmetall-freien Katalysatoren auf Basis von Metall-
- 30 Komplexen, zum Beispiel Eisenporphyrinen zeigt sich allerdings, dass diese eine geringe Lebensdauer haben und teilweise bis zu 50 Prozent ihrer Leistung verlieren innerhalb weniger Betriebsstunden.

In der JP 2010067509 A wird zur Verbesserung der Stabilität eines leitenden Trägers für den edelmetall-freien Metalloxid-Katalysator wie Al_2O_3 die Aufbringung einer Schutzschicht vorgeschlagen. In der US 2017/0098829 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines edelmetall-freien Katalysators vorgeschlagen, bei der der Katalysatorträger eine Schutzschicht aus TiO_2 , Al_2O_3 aufweist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines edelmetall-freien Katalysators anzugeben, dessen Lebensdauer bei gleichbleibender Leistung verlängert ist. Aufgabe ist es weiterhin, einen verbesserten edelmetall-freien Katalysator, eine verbesserte Brennstoffzelle sowie ein verbessertes Kraftfahrzeug bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1, durch einen edelmetall-freien Katalysator mit den Merkmalen des Anspruchs 8, durch eine Brennstoffzelle mit den Merkmalen des Anspruchs 9 sowie durch ein Kraftfahrzeug mit den Merkmalen des Anspruchs 10 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen mit zweckmäßigen Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

20

Bei der Suche nach Alternativen zu edelmetall-freien Katalysatoren, insbesondere Anodenkatalysatoren, auf Basis von Metall-Komplexen wurden auch organische Heterozyklen untersucht, die durch Pyrolyse von Porphyrinen-Komplexverbindungen, insbesondere Metallkomplexen von Fe, Co, Mn mit Polypyrrolen oder Polyanilinen entstehen, wie in US 2016240860A beschrieben. Bei denen zeigte sich allerdings eine hohe Degradation, so dass innerhalb von 40 Betriebsstunden Leistungseinbrüche von bis zu 50 % beobachtet worden sind. Problematisch dabei zeigte sich ein oxidativer Abbau der organischen Heterozyklen sowie der Katalysatorträger bei derartigen aus dem Stand der Technik bekannten edelmetall-freien Katalysatoren. Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, eine oxidationshemmende Schutzschicht auf den Kohlenstoff bzw. organischen Trägeraufzubringen. Dabei ist zu beachten, dass die Pyrolyse die Schutzschicht nicht beeinträchtigt, wobei dies insbesondere gewährleistet ist, wenn die Schutzschicht erst nach der Pyrolyse

aufgebracht wird. Diese Schutzschicht wird dabei gebildet durch ein Material, das ausgewählt ist aus einer Gruppe, die Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 umfasst, wobei die Schutzschicht mit einer Schichtdicke aufgetragen wird, die zwischen 1 nm und 50 nm liegt. Es zeigt sich dabei, dass die Aktivität des Katalysator-

5 komplexes auch bei den konkret vorliegenden Katalysatoren nicht beeinflusst wird, und zwar bei konstanten potentiostatischem Betrieb als auch bei ungünstigen Betriebsparametern z.B. bei Start-Stop-Bedingungen. Dabei besteht die Möglichkeit, dass die Schutzschicht mit einer Atomlagenabscheidung (für englisch „atomic layer deposition“) aufgetragen wird. Alternativ be-

10 steht auch die Möglichkeit, ein physikalisches Abscheideverfahren zur Auftragung der Schutzschicht zu verwenden, z. B. ein Plasma-Verfahren. Prinzipiell kann die Aufbringung dieser Schicht auf die Katalysatorpartikel vor deren Verarbeitung zu einer CCM (Catalyst coated membrane) oder an einer CCM nach Aufbringung der Katalysatorpaste auf eine Membran bzw. einen

15 Katalysatorträger oder eine GDL (Gas Diffusions Layer) erfolgen.

Ergänzend besteht auch die Möglichkeit, dass der Katalysatorträger durch einen Kohlenstoffträger gebildet ist, der bereits vor dem Aufbringen des edelmetall-freien Katalysators stabilisiert wird, sodass eine Beschichtung des

20 Kohlenstoffträgers vor Aufbringung des Katalysators erfolgen kann und auch eine nachträgliche Beschichtung des Kohlenstoffträgers nach Aufbringung des Katalysators möglich ist. Die Stabilisierung des Kohlenstoffträgers kann durch (Teil-)Grafitisierung und/oder durch Beschichtung mittels Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 erfolgen.

25

Ein nach diesen vorstehend genannten Verfahrensschritten gebildeter edelmetallfreier-Katalysator zeichnet durch deutlich reduzierte Kosten bei der Fertigung einer Brennstoffzelle aus, sowie durch eine verlängerte Lebensdauer, die den edelmetall-freien Katalysator mit Metallheterozyklen deutlich

30 überlegen ist. Dieser edelmetall-freier Katalysator kann insbesondere in einer Brennstoffzelle genutzt werden, und zwar in einer Zuordnung unmittelbar der Membran in einer Membranelektrodenanordnung oder als Bestandteil einer Gasdiffusionselektrode. Die Kostenvorteile bei der Fertigung einer derartigen Brennstoffzelle schlagen sich besonders deutlich nieder, wenn mehrere

Brennstoffzellen einen Brennstoffzellenstapel zusammengefasst sind. Kostenvorteile ergeben sich dabei auch bei dem Einsatz in Kraftfahrzeugen.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus
5 den Ansprüchen, der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen sowie anhand der Zeichnungen. Dabei zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung der Aufbringung einer oxidationshemmenden Schutzschicht aus Al_2O_3 auf einen organischen Heterozyklen als Katalysator aufweisenden Katalysatorträger.
10

In Figur 1 ist schematisch ein durch einen Kohlenstoffträger gebildeter Katalysatorträger 1 dargestellt, der als edelmetall-freier Katalysator organische Heterozyklen trägt. Bei diesem wird mit einer Atomlagenabscheidung eine oxidationshemmende Schutzschicht 2 aufgetragen, die in dem gezeigten Ausführungsbeispiel durch Al_2O_3 gebildet ist, alternativ sind aber auch andere oxidationshemmende Schutzschichten 2 möglich wie z.B.: TiO_2 , SnO_2 . Die Schutzschicht 2 wird mit einer Schichtdicke aufgetragen, die zwischen 1 nm und 50 nm liegt, so dass sich durch diese oxidationshemmende Schutzschicht 2 ein Schutz vor einem oxidativen Angriff sowohl gegenüber den organischen Heterozyklen als auch dem Katalysatorträger 1 ergibt.
15
20

Alternativ besteht auch die Möglichkeit, dass ein physikalisches Abscheidungsverfahren wie ein Plasma-Verfahren zur Auftragung der Schutzschicht 2 verwendet wird.
25

Als Alternative besteht weiterhin die Möglichkeit, den durch einen Kohlenstoffträger gebildeten Katalysatorträger 1 vor dem Aufbringen des edelmetall-freien Katalysators zu stabilisieren, indem nämlich eine Graphitisierung erfolgt oder eine Beschichtung durch Al_2O_3 und/oder TiO_2 und/oder SnO_2 .
30

Mit diesem Verfahren wird ein edelmetall-freier Katalysator bereitgestellt, der gegenüber edelmetallhaltigen Katalysatoren einen deutlichen Kostenvorteil

und gegenüber anderen edelmetall-freien Katalysatoren eine deutlich verlängerte Lebensdauer besitzt, so dass sich dessen Einsatz insbesondere in Brennstoffzellen und diese wiederum in Kraftfahrzeugen anbietet.

BEZUGSZEICHENLISTE:

- | | | |
|---|---|-------------------|
| 5 | 1 | Katalysatorträger |
| | 2 | Schutzschicht |

ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung eines edelmetall-freien Katalysators, umfassend die Schritte
 - 5 - Bereitstellen eines organische Heterozyklen als Katalysator aufweisenden Katalysatorträgers (1)
 - Aufbringen einer oxidationshemmenden Schutzschicht (2).
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht (2) gebildet wird durch ein Material, das ausgewählt ist aus einer Gruppe, die Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 umfasst.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht (2) mit einer Schichtdicke aufgetragen wird, die zwischen 1 nm und 50 nm liegt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht (2) mit einer Atomlagenabscheidung aufgetragen wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein physikalisches Abscheideverfahren zur Auftragung der Schutzschicht (2) verwendet wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger (1) durch einen Kohlenstoffträger gebildet ist, der vor dem Aufbringen des edelmetall-freien Katalysators stabilisiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt der Stabilisierung durch Grafitisierung und/oder durch Beschichtung mittels Al_2O_3 , TiO_2 oder SnO_2 erfolgt.

8. Edelmetall-freier Katalysator, gebildet durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Brennstoffzelle mit einem der Membran zugeordneten edelmetall-freien Katalysator nach Anspruch 8.
10. Kraftfahrzeug mit einer Brennstoffzelle nach Anspruch 9.

1/1

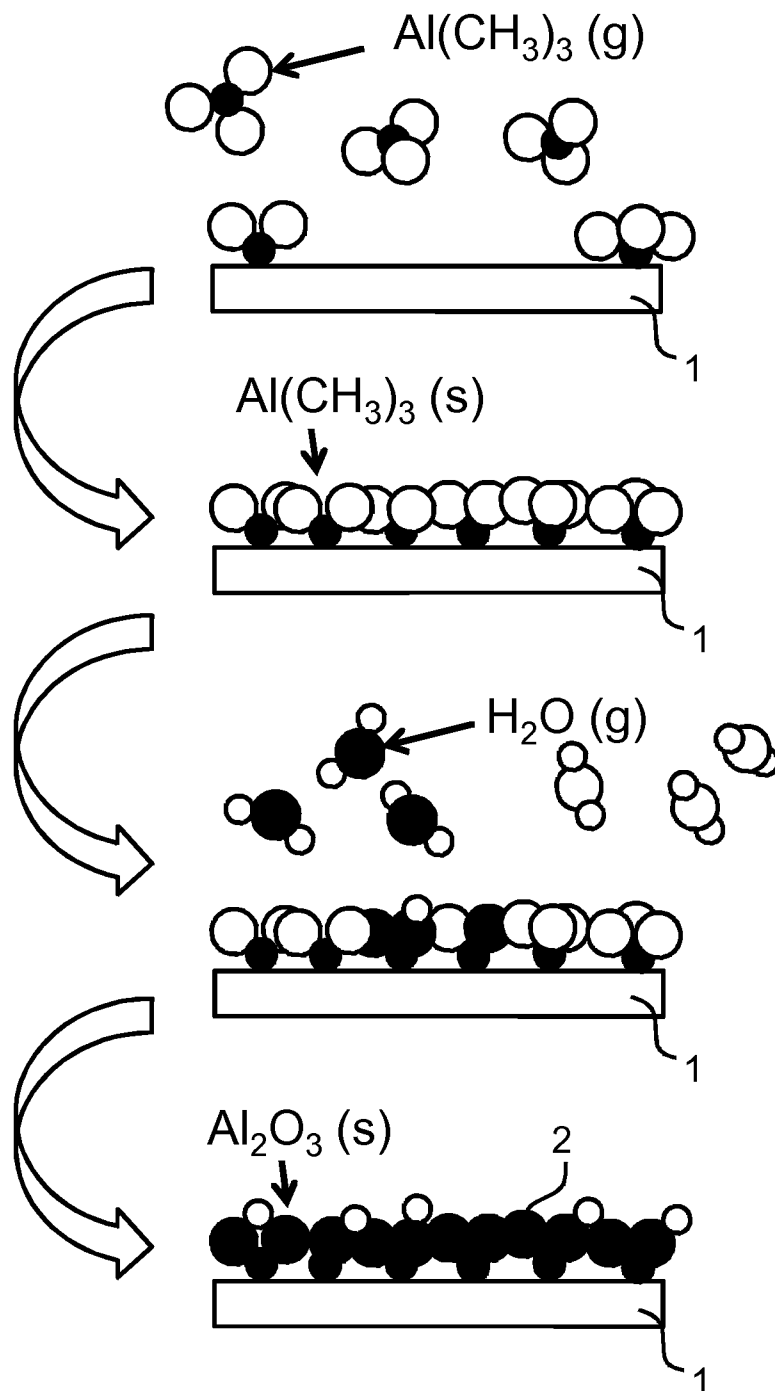


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/068325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/88**(2006.01)i; **H01M 4/90**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KEIICHI KANETO ET AL. "Characterization of Catalytic Conducting Polymer Electrodes in Biofuel Devices" <i>MRS ADVANCES</i> , Vol. 3, No. 22, 01 January 2018 (2018-01-01), pages 1235-1241 DOI: 10.1557/adv.2018.240 XP055634697 page 1237, first two paragraphs	1-3,5-10
Y	JP 2010067509 A (NISSAN MOTOR) 25 March 2010 (2010-03-25) cited in the application paragraphs 1, 9, 22, 50	1-3,5-10
A	YING WANG ET AL. "Ammonia Gas Sensor Using Polypyrrole-Coated TiO ₂ /ZnO Nanofibers" <i>ELECTROANALYSIS</i> , US, Vol. 21, No. 12, 01 June 2009 (2009-06-01), pages 1432-1438 DOI: 10.1002/elan.200904584 ISSN: 1040-0397, XP055634682 the whole document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2019

Date of mailing of the international search report

05 November 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Bettio, Andrea

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/068325

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010067509 A	25 March 2010	JP 5332429 B2	06 November 2013
		JP 2010067509 A	25 March 2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01M4/88 H01M4/90
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	KEIICHI KANETO ET AL: "Characterization of Catalytic Conducting Polymer Electrodes in Biofuel Devices", MRS ADVANCES, Bd. 3, Nr. 22, 1. Januar 2018 (2018-01-01) , Seiten 1235-1241, XP055634697, DOI: 10.1557/adv.2018.240 Seite 1237, erste zwei Absätze -----	1-3,5-10
Y	JP 2010 067509 A (NISSAN MOTOR) 25. März 2010 (2010-03-25) in der Anmeldung erwähnt Absätze 1, 9, 22, 50 ----- -/-	1-3,5-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Oktober 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bettio, Andrea

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	YING WANG ET AL: "Ammonia Gas Sensor Using Polypyrrole-Coated TiO₂/ZnO Nanofibers", ELECTROANALYSIS, Bd. 21, Nr. 12, 1. Juni 2009 (2009-06-01), Seiten 1432-1438, XP55634682, US ISSN: 1040-0397, DOI: 10.1002/elan.200904584 das ganze Dokument -----	1-10

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2019/068325

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)