

(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
15. August 2013 (15.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/117192 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/89 (2006.01) *B01J 23/652* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 23/656* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01) *B01J 35/08* (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01) *H01M 4/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2013/100046

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Februar 2013 (08.02.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
EP12154508 8. Februar 2012 (08.02.2012) EP
10 2012 102 120.1
13. März 2012 (13.03.2012) DE

(71) Anmelder: **STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE). **MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG GMBH** [DE/DE]; Max-Planck-Strasse 1, 40237 Düsseldorf (DE). **ZENTRUM FÜR BRENNSTOFFZELLENTÉCHNIK GMBH** [DE/DE]; Carl-Benz-Straße 201, 47057 Duisburg (DE).

(72) Erfinder: **SCHÜTH, Ferdi**; Bunsenstraße 12, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE). **GALEANO NUNEZ, Diana, Carolina**; Friedrich-Ebert-Str.3, 45468 Mülheim an der Ruhr (DE). **PEINECKE, Volker**; Beckstadtstrasse 25, 45472 Mülheim an der Ruhr (DE). **MAYRHOFER, Karl,**

J., J; Rethelstr. 20, 40237 Düsseldorf (DE). **MEIER, Josef**; Bruchstr. 101, 40235 Düsseldorf (DE).

(74) **Anwalt: NOBBE, Matthias**; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, Studiengesellschaft Kohle MbH, 45470 Mülheim an der Ruhr (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** USE OF MESOPOROUS GRAPHITE PARTICLES FOR ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS

(54) **Bezeichnung :** VERWENDUNG VON MESOPORÖSEN GRAPHITISCHEN TEILCHEN FÜR ELEKTROCHEMISCHE ANWENDUNGEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to the use of mesoporous graphite particles loaded with sinter-stable metal nanoparticles for fuel cells and other electrochemical applications, such as for use as a component of layers for electrodes of fuel cells and batteries.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mesoporenen graphitischen Teilchen mit einer Beladung von sinterstabilen Metall-Nanoteilchen für Brennstoffzellen und weitere elektrochemische Anwendungen, beispielsweise als Bestandteil von Schichten bei Elektroden von Brennstoffzellen und Batterien.



WO 2013/117192 A1

Verwendung von mesoporösen graphitischen Teilchen für elektrochemische Anwendungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mesoporösen graphitischen
5 Teilchen, die eine Beladung von sinterstabilen Metall-Nanoteilchen aufweisen, für
Brennstoffzellen und weitere elektrochemische Anwendungen, beispielsweise als
Bestandteil von elektrochemisch aktiven und passiven Schichten bei Elektroden
von Batterien, PEM-Brennstoffzellen oder von elektrochemischen Elementen und
elektrochemischen Energiewandlern.

10

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebenen mesoporösen
graphitischen Teilchen und deren Herstellung sind in der europäischen
Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 2012/154508 vom 8. Februar 2012
beschrieben, deren Zeitrang hier in Anspruch genommen wird.

15

Wie dort beschrieben, sind die mesoporösen graphitischen Teilchen mit einer
Beladung aus sinterstabilen Metall-Nanoteilchen über ein Verfahren erhältlich, bei
dem

- Teilchen mit einem mesoporösen Grundgerüst mit einer
20 graphitisierbaren/karbonisierbaren organischen Verbindung, vorzugsweise in
Lösung, imprägniert werden,
- die so erhaltenen Teilchen einem Hochtemperaturgraphitisierungsschritt
unterworfen werden, um ein graphitisches Gerüst in dem porösen Grundgerüst
auszubilden,
- 25 - die so erhaltenen graphitisierten Teilchen einem Verfahren unterworfen werden,
um das Grundgerüst zu entfernen und dabei ein mesoporöses graphitisches
Gerüst zu erhalten, die sogenannten n-HGS-(Hollow-Graphitic-Spheres)-Teilchen,
- die so erhaltenen mesoporösen graphitischen Teilchen (n-HGS Teilchen) mit
einer Lösung eines katalytisch aktiven Metallsalzes wie Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,
30 Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt, Ru, Pd, W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Au, Ag, Sc, Y,
und Mischungen davon imprägniert werden,

- die so erhaltenen graphitischen mesoporösen Teilchen einem Hydrierungsschritt unterzogen werden, um die katalytisch aktiven Metallteilchen auf und oder in den Poren der mesoporösen Teilchen zu erhalten.

- 5 Dabei werden die Metallsalze zu den Metallen reduziert, was entweder chemisch in Gegenwart von Wasserstoff oder auch thermisch bei erhöhter Temperatur erfolgen kann

Dem schließt sich bei dem Herstellungsverfahren ein weiterer Schritt an, bei dem
10 die so erhaltenen graphitischen mesoporösen Teilchen mit der Metallbeladung in einem Temperaturbereich vorzugsweise von 600 °C bis 1000 °C kalziniert werden, um insbesondere die Teilchen und die katalytisch aktiven Metalle zu stabilisieren.

Wenn keine Beladung der Teilchen mit Metallen durchgeführt wird, sind die so in
15 der Zwischenstufe erhaltenen n-HGS-Teilchen als hohle graphitische Kugeln ebenso für elektrochemische Anwendungen geeignet, bei denen die Porosität, die mechanische sowie die elektrochemische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit der Kugelhüllen ausgenutzt werden können.

20 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Teilchen mit einem porösen Grundgerüst können einen festen Kern und eine poröse Hülle oder eine poröse Struktur im ganzen Teilchen besitzen, so dass nach Entfernen des Grundgerüsts und nach Graphitisieren der organischen Verbindung Teilchen mit einem hohlen Kern und einer porösen Hülle oder ein Teilchen mit einer porösen
25 Struktur insgesamt gebildet werden.

Die dabei eingesetzten Teilchen haben in der Regel Mesoporen mit einer Größe von 2 bis 50 nm, in denen im Graphitisierungsschritt das graphitische Netzwerk ausgebildet wird. Es ist dabei möglich, dass Kern und poröse Hülle der
30 eingesetzten Teilchen aus unterschiedlichen Materialien zusammen gesetzt sein können. Z. B. kann der Kern ein polymeres organisches oder anorganisches Material sein, der von einer porösen Schicht eines anorganischen Materials wie Silika, Zirkoniumdioxid, Titania oder hydratisierten Vorläufern umgeben ist.

Die einsetzbare graphitisierbare/karbonisierbare organische Verbindung ist nicht besonders auf bestimmte Stoffgruppen eingeschränkt, solange der Graphitisierungsprozess, der üblicherweise bei erhöhten Temperaturen von mehr als 600 °C in einer sauerstofffreien Atmosphäre ausgeführt wird, zu einer graphitischen Netzwerkstruktur innerhalb des porösen Grundgerüsts des Teilchens führt, und kann ein polymerisierbares Kohlenwasserstoffmonomer wie die Vinylverbindung wie z.B. Vinylbenzol oder eine Kombination von wenigstens zwei organischen, harzbildenden Verbindungen wie Resorcin/Formaldehyd, Mesophase – Pitch oder anderen Monomeren von Polymeren sein, die eine hohe Kohlenstoffausbeute beim Karbonisierungsprozess ergeben.

Die erfindungsgemäß besonders vorteilhaften hohlen graphitischen Kugeln (hollow graphitic spheres – HGS) können vorteilhaft durch „Nanocasting“ von Silikateilchen mit einem festen Kern und einer mesoporösen Hülle hergestellt werden. Diese Silikateilchen können dadurch hergestellt werden, dass man wenigstens eine hydrolysierbare Siliziumverbindung in Gegenwart wenigstens eines porenbildenden Mittels wie einer Kohlenwasserstoff-Silizium-Verbindung umsetzt, um Teilchen mit einem SiO₂-Vorläufer-Gerüst zu bilden, die so erhaltenen Teilchen trocknet und kalziniert, um die gewünschten Silikateilchen mit einer mesoporösen Hülle zu erhalten. Dabei ist die hydrolysierbare Siliziumverbindung vorzugsweise eine Siloxanverbindung wie Tetraalkoxysilan, die zu einem SiO₂-Vorläufer-Gerüst hydrolysiert werden kann, wobei dieses Gerüst ggf. Hydroxylgruppen aufweist, die während der Kalzinierung in Si-O-Si-Bindungen umgewandelt werden können.

Diese Hydrolyse kann vor der Zugabe der Kohlenwasserstoff-Silizium-Verbindung gestartet werden, um ein SiO₂-Vorläufer-Grundgerüst zu erhalten, das dann in Gegenwart der Kohlenwasserstoff-Silizium-Verbindung umgesetzt werden kann, um das SiO₂-Vorläufer-Grundgerüst zu erhalten. Diese Kohlenwasserstoff-Silizium-Verbindung wird zum Zwecke eingesetzt, um Nanoporen während des nachfolgenden Kalzinierungsschrittes zu erzeugen, und ist im Allgemeinen eine Siliziumverbindung mit wenigstens einer langkettigen C₁₀-C₃₀-Alkylgruppe, die an

Silizium gebunden ist. Solche Teilchen mit einem festen SiO₂-Kern und einer mesoporösen Hülle darum haben im Allgemeinen einen Durchmesser von 100 nm bis 600 nm, wobei die Hülle 20 nm bis 80 nm dick ist. Entsprechend kann der feste SiO₂-Kern einen Durchmesser im Bereich von 60 nm bis 450 nm besitzen.

5 Vorzugsweise ist der Durchmesser des festen Kerns im Bereich von 200 nm bis 400 nm und die Dicke der Hülle um den Kern beträgt 20 nm bis 50 nm.

Die so erhaltenen mesoporösen Siliziumdioxidteilchen werden mit einer Lösung eines Metallsalzes als Graphitisierungskatalysator behandelt, wobei vorzugsweise

10 das gesamte Porenvolumen der mesoporösen Hülle der Teilchen mit einem Metallsalz als Graphitisierungskatalysator imprägniert wird, wobei das Metallsalz im Allgemeinen auf das Monomer abgestimmt wird, das zum Füllen der Mesoporen im nächsten Schritt verwendet wird. Für einige Anwendungen ist es erforderlich, dass das Metallsalz, insbesondere bei Fe-Salzen als

15 "Degradationskatalysator" bzgl. des Polymerabbaus bei der späteren Verwendung in der elektrochemischen Anwendung, komplett inertisiert oder anschliessend vollständig ausgewaschen wird.

Die nach dem Verfahren erhältlichen hohlen graphitisierten Kugeln mit einem

20 hohlen Kern und einer mesoporösen Hülle haben in der Regel einen Durchmesser im Bereich von 60 nm bis 440, oder bis zu 560 nm, und die Schichtdicke der Hülle beträgt in der Regel 20 nm bis 50 nm. Die HGS-Teilchen haben im Allgemeinen eine bimodale Porengrößenverteilung bestimmt mit der BJH Methode mit der Hauptverteilung zwischen 2 und 6 nm, vorzugsweise zwischen 3 und 4 nm, und

25 der zweiten Porengrößenverteilung zwischen 6 und 20 nm, besonders zwischen 8 und 12 nm.

Die so erhaltenen HGS-Teilchen zeigen die Eigenschaften einer erhöhten Temperaturstabilität von 600 °C bis 700 °C, wobei 40 % der graphitischen

30 Domänen sogar bis zu 800 °C temperaturstabil sind. Die BET-Oberfläche beträgt mehr als 1000 m² pro Gramm, insbesondere mehr als 1400 m² pro Gramm und der Restgehalt an Metall beträgt weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt ist der Restgehalt so weit (entweder ppm-Bereich oder durch "vollständige

Einkapselung") herabgesetzt, dass keine katalytischen Effekte mehr von diesem Metall oder dessen Salz ausgehen können.

Diese n-HGS-Teilchen können dann mit einer Lösung eines Metallsalzes eines
5 katalytisch aktiven Metalls wie Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt,
Ru, Pd, Au, Ag, W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Y, Sc, Au, Ag, Sc, Y sowie
Mischungen oder Kombinationen davon wie oben beschrieben, vorzugsweise
mittels eines Imprägnierungsschrittes behandelt werden, wobei, wie oben erwähnt,
das Volumen der vorzugsweise alkoholischen Lösung des Metallsalzes vollständig
10 in den Poren der HGS-Teilchen absorbiert wird, um die Vorläufer-M-HGS-Teilchen
zu bilden. Im nächsten Schritt werden nach Trocknung bzw. nach Verdunstung
des Lösemittels die so erhaltenen Vorläufer-M-HGS-Teilchen einem
Hydrierungsschritt mit Wasserstoff bei einer erhöhten Temperatur zwischen 200°C
und 400°C über einen Zeitraum von bis zu 10 Stunden unterworfen, um die Metall-
15 HGS-Teilchen (M-HGS-Teilchen) zu erhalten und flüchtige Reaktionsprodukte der
Metallsalze wie Halogenwasserstoff zu entfernen.

Die Metall-Nanoteilchen sind in hoher Konzentration homogen über die Oberfläche
innerhalb des Porensystems der M-HGS-Teilchen verteilt, und die definierte
20 Mesoporosität mit Poren von 2 bis 6 nm und die große Oberfläche der
graphitischen Hüllen erlauben nicht nur die Ausbildung der metallischen
Nanoteilchen im Porensystem, sondern führen ebenso zu einer hohen Beladung
der Metallnanoteilchen mit einheitlichen Größenverteilungen und einer hohen
Stabilität gegen Koaleszenz. Die Metallbeladung liegt vorzugsweise in einem
25 Bereich von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bisweilen auch von 5 Gew.-% bis hinauf
zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an HGS-Teilchen.

Vorteilhaft schließt sich eine Behandlung an, bei dem die Metall-HGS-Teilchen
über einen Zeitraum bis zu mehreren Stunden im Temperaturbereich von 600° bis
30 1000°C calciniert werden, um die Stabilität der Metall-Nanopartikel zu erhöhen.

Die letztendlich so erhaltenen mesoporösen graphitischen Teilchen mit einer
Beladung von Metallnanopartikeln, im Folgenden auch M-HGS-Teilchen genannt, ,

haben insbesondere in den Poren der mesoporösen Hüllstruktur eine große aktive Oberfläche, ein niedriges Anfangspotential ("oxygen reduction onset potential") für die Sauerstoffreduktion und eine Grenzstromdichte vergleichbar den aus dem Stand der Technik bekannten Metall-beladenen Vulkan-Teilchen (kommerzielle
5 Elektrokatalysatoren).

Diese Eigenschaften machen das so gemäß der o.a. EP 12154508 herstellbare Material besonders geeignet für die Verwendung in elektrochemischen Anwendungen. Insbesondere bei Brennstoffzellen machen sowohl die Oxidation
10 von Wasserstoff und von kleinen organischen Brennstoffmolekülen, wie ggf. auch von NH_3 , N_2H_4 , an der Anode als auch die Reduktion von Sauerstoff an der Kathode eine effektive Elektrokatalyse erforderlich, um Stromdichten und Spannungen zu erhalten, die für praktische Anwendungen erforderlich sind. Für diese Anwendung in Brennstoffzellen sind insbesondere die folgenden
15 Eigenschaften der M-HGS-Materialien von Vorteil:

- Die große spezifische Oberfläche führt zu einer erhöhten Kapazität für die Aufnahme von Reaktanden sowie zu vielen Ankerplätzen für die abzuscheidenden Katalysatorpartikel...).
- Die kleinen Poren innerhalb der Hüllschicht erhöhen die Stabilität der
20 Katalysatorpartikel durch "Einfangen/Festhalten" derselben.
- Die Materialien weisen eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine gute thermische Leitfähigkeit zum Abtransport von Abwärme und hervorragende Korrosionsbeständigkeit auf.
- Aufgrund der Porosität ist ein effizienter Wasser- und Sauerstofftransport und
25 weiterer fluider Stoffe wie Wasser, Wasserdampf, Ammoniak, Methanol sowie von Protonen (H^+) und - für andere Anwendungen - auch Hydroxid-Ionen (OH^-) in und durch die Teilchen möglich.
- Die Oberflächenstruktur erlaubt eine gute Benetzbarkeit der Partikeloberflächen mit dem Elektrolyten innerhalb der Katalysatorschicht einer
30 Elektrode, was wiederum eine gute Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Spots innerhalb der Partikelhüllschicht ermöglicht.

- Die mechanische Stabilität der Materialien erlaubt eine gute Verarbeitbarkeit, unter anderem beim Verpressen der Membranelektrodeneinheit aus Anode, Membran und Kathode.
- 5 Aufgrund der engen Partikelgrößenverteilung sind homogenere Schichtstrukturen als mit Standardmaterialien wie auf dem im Handel erhältlichen Vulcan XC72 basierenden Elektrokatalysatoren erzielbar, wobei die HGS-Schichtstrukturen regelmäßig sind und eine bessere Definition der Schichtstrukturen ermöglichen. Dies führt zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit infolge schnellerer Herstellung
- 10 homogener Schichten zu kostengünstigeren Bedingungen. Aufgrund der porösen Hüllstruktur ist eine bessere Zugänglichkeit der katalytisch-aktiven Spots in den Poren gegeben, was bspw. kathodenseitig zu einer verbesserten Versorgung der Katalysatorpartikel mit Protonen (H^+) und Sauerstoff (O_2) bzw. zu besserer Katalysatorausnutzung führt, so dass bei verringerter Menge an aktiven Metall bei
- 15 gleicher Leistungsfähigkeit auch dünnere Schichten möglich sind. Dies ermöglicht eine Kosteneinsparung durch geringeren Edelmetallverbrauch.

Aufgrund der Struktur der Teilchen mit hohlem Kern und poröser Hülle ist zudem eine Verbesserung des Stofftransports in der Katalysatorschicht, die als 3 Phasen

20 üblicherweise neben dem Leervolumen (P1: Gas- und Wassertransport) HGS-basierte Katalysatorpartikel (P2: Strom- und Wärmetransport sowie katalytische Aktivität) und Membranpolymer (P3: Protonentransport) enthält, möglich. Gas und Flüssigkeit können neben den "Kugelzwischenräumen" zusätzlich durch das Innere der Kugeln und damit insgesamt besser diffundieren und zu/von den

25 Reaktionszentren zu- bzw. abtransportiert werden.

Über die Kugelhülle kann der Elektronentransport von Kugel zu Kugel erfüllen, während der Gastransport innen durch die porösen Hüllen und die Hohlräume von Kugel zur benachbarten Kugel erfolgen kann. Der Ionen- bzw. Ladungstransport

30 kann dabei im die Kugeln umgebenden Polymernetzwerk erfolgen, und so kann bei dichter „Kugelpackung“, anders als bei "massiven" Standardmaterialien möglich, ggf. eine vollständige Flutung bzw. Füllung der Zwischenräume zwischen den Kugeln mit Polymer-Netzwerk erfolgen, was zu einer Erhöhung der ionischen

Leitfähigkeit und der mechanischen Stabilität der Katalysatorschicht führt. Letztendlich resultiert daraus eine verbesserte ionische Versorgung der Katalysatorpartikel (resultierend in einer besseren Katalysatorausnutzung) und dadurch eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Katalysatorschicht.

5

Gleichzeitig wird bei Verwendung von nicht mit Katalysatormetall beschichteten HGS-Teilchen (n-HGS) eine Verbesserung der Gasdiffusion in bzw. durch die üblicherweise vorhandene, katalytisch nicht aktive Zwischenschicht der Gasdiffusionselektrode (GDE) einer Brennstoffzelle, auch Microporous Layer (MPL) genannt, erleichtert, wobei hier Standard-MPL-Strukturen mit PTFE als Binder eingesetzt werden können. Die Porosität bzw. Durchgängigkeit der Hülle von n-HGS-Partikeln ermöglicht zudem, dass der Kugelhohlraum innen mit einem „flüssigen Teflon“ (THV oder ähnliche, lösliche PTFE-nahe Polymere) beschichtet werden kann, was zu einer Verbesserung des Wassertransports durch die Partikel führt. Bei geeigneter Auswahl einer Beschichtung bzw. eines Binders mit hydrophoben Eigenschaften ist in den MPL-Schichten daher die Verwendung nur eines Additivs möglich, das innen in den Kugeln als auch außen herum als Mittel zur Hydrophobierung der Oberfläche dienen kann.

20 Seitens der Erfinder wurde herausgefunden, dass die erfindungsgemäße Verwendung der M-HGS-Teilchen zu einer hohen Leistung auch dickerer Katalysatorschichten ($d_{KS} > 50 \mu\text{m}$) führt, was mit dem im Stand der Technik bekannten Material nicht möglich ist. Entsprechend ist die Reduzierung der Dicke der Katalysatorschicht und folglich der Menge des Katalysators bei im Vergleich zum Stand der Technik gleichbleibender Leistung möglich.

Aufgrund der Größe der M-HGS-Teilchen bzw. der Leistungsfähigkeit auch dickerer Katalysatorschichten ist es bei geeigneter Wahl des Polymernetzwerkes möglich, die MPL-Schicht auf der Gasdiffusionsschicht (GDL) wegzulassen und die Katalysatorschicht in dem Polymernetzwerk direkt auf die GDL-Schicht aufzubringen, um eine GDE zu erzeugen, die nur aus zwei statt der üblicherweise verwendeten drei Teilschichten besteht. Dabei können die der Katalysatorschicht zugewandten, oberflächennahen Poren der GDL-Schicht durch die

Katalysatorschicht selbst teilweise aufgefüllt werden, und so kann eine feste Haftung der Katalysatorschicht auf der GDL-Schicht erzielt werden.

Neben der erfindungsgemäßen Verwendung der HGS-Partikel in
5 Niedertemperatur- oder Mitteltemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-
Brennstoffzellen (NT- und MT-PEMFC) und solchen als Hochtemperaturvarianten
mit Phosphorsäure (HT-PEMFC) ist die Verwendung der HGS-Partikel ebenso in
Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) als Anode bzw. als Kathode möglich,
10 was im Verhältnis zu dem im Stand der Technik bekannten Material zu einem
verbesserten Transport von Sauerstoff, Wasser als auch von Methanol und
Kohlendioxid (anodenseitiges Produkt) führt und gleichzeitig eine bessere
Korrosionsbeständigkeit mit sich bringt.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Materialien bei der Elektrolyse für die
15 Kathode (H_2 -Seite) oder bei einem elektrochemischen Methanolreformer für die
Kathode (H_2 -Seite) bzw. für Anode (Methanol-Seite) und Kathode (H_2 -Seite)
verwendet werden.

Grundsätzlich eignen sich die erfindungsgemäßen n-HGS-Teilchen auch als
20 Bestandteile bei Lithium-Ionen- und Lithium-Schwefel-Batterien, insbesondere der
Elektroden. Der geringere Partikeldurchmesser und die hohe elektrische
Leitfähigkeit ermöglichen zum Einen den Einsatz als Leitfähigkeitsadditiv, darüber
hinaus können die Teilchen als Bestandteile der Beschichtung auf Anode bzw. der
Kathode verwendet werden. Insbesondere bei Lithium-Ionen-Batterien sind im
25 Forschungsstadium siliziumbasierte Anoden im Einsatz, die aufgrund der hohen
theoretischen Kapazität des Siliziums von 4000 mAh/g Gegenstand intensiver
Forschung sind. Allerdings entstehen aufgrund der Volumenausdehnung des
Siliziums bei der Einlagerung der Lithium-Atome im Kristallgitter mechanische
Spannungen, die die Si-Kristallite zerstören. Bei Verwendung von M-HGS-
30 Teilchen bzw. Si-HGS-Teilchen sind mit im hohlen Kern eingebundenen
Siliziumkristalliten Lithiumbatterie-Anoden möglich, die gegenüber den im Stand
der Technik bekannten Si-Kompositen in Anoden eine erhöhte Zyklenstabilität
aufweisen.

Ferner ist die Verwendung sowohl der n-HGS- als auch der M-HGS-Teilchen für Metall-Luft-Batterien bzw. Metall-Luft-Brennstoffzellen sowohl bei primären Zellen als auch sekundären Zellen erfindungsgemäß gegeben. Dabei können die HGS-
5 Teilchen zur Steigerung der katalytischen Aktivität bzw. des Stofftransports in der Lufterlektrode eingesetzt werden.

Aus alledem wird ersichtlich, dass die HGS-Teilchen erfindungsgemäß für eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich der Elektrochemie bzw. der
10 elektrochemischen Energiewandler verwendet werden können. Diese Verwendbarkeit wird insbesondere durch die Eigenschaften der HGS-Materialien in Bezug auf die hohe spezifische Oberfläche, Hohlheit bzw. Porosität (Kugelinnes, Kugelschale), gute elektrische Leitfähigkeit, gute thermische Leitfähigkeit, hervorragende Korrosionsbeständigkeit und gute Benetzbarkeit
15 ermöglicht, Weiterhin ist die Quasi-Monodispersität bei einstellbarem mittleren Kugeldurchmesser und enger Partikelgrößenverteilung ein Vorteil. Darüber hinaus ergibt sich auch aufgrund der Gestalt der Teilchen als Hohlkugeln eine erhöhte mechanische Festigkeit, die insbesondere bei Aufbringen von Schichten und Pressvorgängen von Vorteil ist, da die Partikel unter der mechanischen
20 Belastung nicht zerbrechen.

Patentansprüche

1. Verwendung von mesoporösen graphitischen Teilchen mit einer Beladung von
sinterstabilen Metall-Nanoteilchen (M-HGS) in der interkonnektierten 3D
5 Porenstruktur als Katalysator in elektrochemischen Anwendungen, wobei die
Teilchen eine Hohlkugelstruktur mit einer mesoporösen graphitischen Hülle mit
einer Schichtdicke von 20 nm bis 50 nm und einen hohlen Kern mit einem
Durchmesser von 60 nm bis 440 nm, besonders bis zu 560 nm, haben, und die
Beladung der mesoporösen graphitischen Hülle mit katalytisch aktivem Metall,
10 ausgewählt aus Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt, Ru, Pd,
W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Au, Ag, Sc, Y, Kombinationen davon und
insbesondere edelmetallbasierten Legierungen davon, 5 - 50 Gew.-%,
insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
metallbeladenen Teilchen beträgt.
15
2. Verwendung von mesoporösen graphitischen Teilchen nach Anspruch 1, wobei
die Teilchen eine Beladung der mesoporösen graphitischen Hülle mit
katalytisch aktivem Metall, ausgewählt aus Pt mit mindestens einem von Fe,
Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Au, Ag, Sn, Mo, Mn, Y, Sc aufweist.
20
3. Verwendung der mesoporösen graphitischen Teilchen mit einer Beladung von
sinterstabilen Metall-Nanoteilchen nach Anspruch 1 oder 2 als Bestandteil von
Elektroden in elektrochemischen Zellen.
- 25 4. Verwendung der mesoporösen graphitischen Teilchen mit einer Beladung von
sinterstabilen Metall-Nanoteilchen nach Anspruch 1 oder 2 als
Oxidationskatalysator (Anode) in elektrochemischen Zellen, insbesondere
Brennstoffzellen.
- 30 5. Verwendung der mesoporösen graphitischen Teilchen mit einer Beladung von
sinterstabilen Metall-Nanoteilchen nach Anspruch 1 oder 2 als
Reduktionskatalysator (Kathode) elektrochemischer Zellen (Kathode),
insbesondere in Brennstoffzellen.

6. Verwendung von mesoporösen graphitischen Teilchen ohne Beladung von sinterstabilen Metall-Nanoteilchen (n-HGS) in elektrochemischen Anwendungen, wobei die Teilchen eine Hohlkugelstruktur mit einer mesoporösen graphitischen Hülle mit einer Schichtdicke von 20 nm bis 50 nm und einen hohlen Kern mit einem Durchmesser von 60 nm bis 440 nm, besonders bis zu 560 nm, haben, gegebenenfalls in Kombination mit mesoporösen graphitischen Teilchen nach einem der Ansprüche 1 oder 2.
- 5
- 10 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 6, wobei die elektrochemische Anwendung die Verwendung als Schichtbestandteil im Schichtaufbau einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) einer Brennstoffzelle, elektrochemischen Zellen wie Elektrolysezellen, elektrochemischen Reformern und als Bestandteil von Elektrodenschichten von Batterien umfasst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2013/100046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	B01J23/89	B01J23/42	B01J23/44	B01J23/52	B01J23/50
	B01J23/62	B01J23/652	B01J23/656	B01J21/18	B01J35/08
	B01J37/08	H01M4/00			

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 B01J C01B

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.
X	<p>GUANG-HUI WANG ET AL: "Weak Acid-Base Interaction Induced Assembly for the Synthesis of Diverse Hollow Nanospheres", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 23, no. 20, 25 October 2011 (2011-10-25), pages 4537-4542, XP055058692, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm2018168 abstract page 4538, left-hand column, line 10 - page 4539, left-hand column, line 19 page 4542, left-hand column, lines 9-18 figures 1,2</p> <p align="center">----- -/--</p>	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 9 April 2013	Date of mailing of the international search report 29/04/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fischbach, Malaika

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2013/100046

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>AN-HUI LU ET AL: "Easy Synthesis of Hollow Polymer, Carbon, and Graphitized Microspheres", ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, vol. 49, no. 9, 22 February 2010 (2010-02-22), pages 1615-1618, XP009168564, ISSN: 1433-7851 [retrieved on 2010-01-29] abstract page 1615, left-hand column, line 1 - page 1617, right-hand column, line 14 figure 1</p>	1-7
X	<p>SHUAI WANG ET AL: "Temperature-Programmed Precise Control over the Sizes of Carbon Nanospheres Based on Benzoxazine Chemistry", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 133, no. 39, 5 October 2011 (2011-10-05), pages 15304-15307, XP055058693, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja206333w the whole document</p>	1-7
X	<p>US 2006/166811 A1 (HUANG CHUN-CHIEH [TW] ET AL) 27 July 2006 (2006-07-27) abstract paragraphs [0005] - [0010] example 1</p>	1-7
X,P	<p>CAROLINA GALEANO ET AL: "Toward Highly Stable Electrocatalysts via Nanoparticle Pore Confinement", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 134, no. 50, 19 December 2012 (2012-12-19), pages 20457-20465, XP055058691, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja308570c abstract page 20458, left-hand column, line 50 - page 20460, right-hand column, line 3</p>	1-7
X,P	<p>JIANMING ZHAO ET AL: "A Template-Free and Surfactant-Free Method for High-Yield Synthesis of Highly Monodisperse 3-Aminophenol-Formaldehyde Resin and Carbon Nano/Microspheres", MACROMOLECULES, vol. 46, no. 1, 8 January 2013 (2013-01-08), pages 140-145, XP055058695, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma302119t the whole document</p>	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2013/100046

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006166811 A1	27-07-2006	TW I243507 B US 2006166811 A1	11-11-2005 27-07-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2013/100046

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J23/89 B01J23/42 B01J23/44 B01J23/52 B01J23/50 B01J23/62 B01J23/652 B01J23/656 B01J21/18 B01J35/08 B01J37/08 H01M4/00					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M B01J C01B					
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.
X	GUANG-HUI WANG ET AL: "Weak Acid-Base Interaction Induced Assembly for the Synthesis of Diverse Hollow Nanospheres", CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 23, Nr. 20, 25. Oktober 2011 (2011-10-25), Seiten 4537-4542, XP055058692, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm2018168 Zusammenfassung Seite 4538, linke Spalte, Zeile 10 - Seite 4539, linke Spalte, Zeile 19 Seite 4542, linke Spalte, Zeilen 9-18 Abbildungen 1,2 ----- -/--				1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 9. April 2013			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 29/04/2013		
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 Fischbach, Malaika		

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>AN-HUI LU ET AL: "Easy Synthesis of Hollow Polymer, Carbon, and Graphitized Microspheres", ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, Bd. 49, Nr. 9, 22. Februar 2010 (2010-02-22), Seiten 1615-1618, XP009168564, ISSN: 1433-7851 [gefunden am 2010-01-29] Zusammenfassung Seite 1615, linke Spalte, Zeile 1 - Seite 1617, rechte Spalte, Zeile 14 Abbildung 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7
X	<p>SHUAI WANG ET AL: "Temperature-Programmed Precise Control over the Sizes of Carbon Nanospheres Based on Benzoxazine Chemistry", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 133, Nr. 39, 5. Oktober 2011 (2011-10-05), Seiten 15304-15307, XP055058693, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja206333w das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7
X	<p>US 2006/166811 A1 (HUANG CHUN-CHIEH [TW] ET AL) 27. Juli 2006 (2006-07-27) Zusammenfassung Absätze [0005] - [0010] Beispiel 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7
X,P	<p>CAROLINA GALEANO ET AL: "Toward Highly Stable Electrocatalysts via Nanoparticle Pore Confinement", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 134, Nr. 50, 19. Dezember 2012 (2012-12-19), Seiten 20457-20465, XP055058691, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja308570c Zusammenfassung Seite 20458, linke Spalte, Zeile 50 - Seite 20460, rechte Spalte, Zeile 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7
X,P	<p>JIANMING ZHAO ET AL: "A Template-Free and Surfactant-Free Method for High-Yield Synthesis of Highly Monodisperse 3-Aminophenol-Formaldehyde Resin and Carbon Nano/Microspheres", MACROMOLECULES, Bd. 46, Nr. 1, 8. Januar 2013 (2013-01-08) , Seiten 140-145, XP055058695, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma302119t das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2013/100046

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006166811 A1	27-07-2006	TW I243507 B US 2006166811 A1	11-11-2005 27-07-2006
