

(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  
25. September 2003 (25.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/078056 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 23/42, 23/46, 23/62, 35/00, H01M 4/92

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01826

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Februar 2003 (25.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 11 701.2 16. März 2002 (16.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim/Ruhr (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REETZ, Manfred Theodor** [DE/DE]; Lembkestrasse 14, 45470 Mülheim/Ruhr (DE). **LOPEZ, Marco** [DE/DE]; Lupinenweg 18, 60433 Frankfurt/Main (DE).

(74) Anwalt: **Von KREISLER, Alek**; Patentanwälte von Kreisler Selting Werner, Deichmannhaus am Dom, Bahnhofsvorplatz 1, 50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MD, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR IN SITU IMMOBILIZATION OF WATER-SOLUBLE NANODISPERSED METAL OXIDE COLLOIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR IN SITU IMMOBILISIERUNG VON WASSERLÖSLICHEN NANODISPERGIERTEN METALLOXID-KOLLOIDEN

(57) Abstract: The invention relates to heterogeneous catalysts which are particularly easy to produce. Said heterogeneous catalysts are generated by immobilizing preformed monometallic or multimetallic metal oxide particles in situ on an oxidic or non-oxidic carrier, wherefore metal oxide colloids which are stabilized by hydroxide ions and immobilized on carriers contained in the suspension are generated from conventional, water-soluble metal salts by means of hydrolysis and condensation. The inventive method makes it possible to produce fuel cell catalysts, for example.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft besonders einfach herzustellende heterogene Katalysatoren, die durch in situ Immobilisierung von präformierten mono- oder multimetallischen Metalloxid-Partikeln auf einem oxidischen oder nichtoxidischen Träger erzeugt werden. Hierzu werden aus gängigen, wasserlöslichen Metallsalzen durch Hydrolyse und Kondensation Hydroxidionen-stabilisierte Metalloxid-Kolloide erzeugt, die auf in der Suspension vorhandenen Trägern immobilisiert werden. Mit diesem Verfahren lassen sich u.a. Brennstoffzellenkatalysatoren herstellen.



WO 03/078056 A1

## Verfahren zur *in situ* Immobilisierung von wasserlöslichen nanodispersierten Metalloxid-Kolloiden

Die vorliegende Erfindung betrifft besonders einfach herzustellende heterogene Katalysatoren, die durch *in situ* Immobilisierung von präformierten mono- oder multimetallischen Metalloxid-Partikeln auf einem oxidischen oder nichtoxidischen Träger erzeugt werden.

Nanoskalige Übergangsmetall-Kolloide sind in der Katalyse von großem Interesse. Anwendungen finden sich beispielsweise in der organischen Synthese und als Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen. Des Weiteren dienen sie als Bausteine in der Materialwissenschaft [G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994]. Zur Darstellung von Metall-Kolloiden stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Neben den physikalischen Methoden, wie der Metallverdampfung oder der photochemischen bzw. radiolytischen Reduktion geeigneter Metallvorläufer, werden Metallkolloide hauptsächlich durch Reduktion gängiger in Wasser oder organischen Lösungsmitteln gelöster Metallsalze, wie  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{AuCl}_3$ , mit einer breiten Palette chemischer Reduktionsmittel wie komplexe Hydride oder niedere Alkohole erhalten. Neben monometallischen Metallkolloiden sind mit Hilfe von reduktiven Methoden auch bimetallische Kolloide zugänglich, allerdings müssen die verwendeten Metalle ein ähnliches Redoxpotential aufweisen, weil andernfalls keine bimetallischen Kolloide gebildet werden. Durch die Entwicklung elektrochemischer Verfahren zur Darstellung von Metall und Bimetall-Kolloiden kann auf die Verwendung von chemischen Reduktionsmitteln verzichtet werden. Mittels der Variation der Elektrolyseparameter ist es möglich, die Größe der Metall-Kolloide gezielt zu beeinflussen [M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2956; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2728]. Das von Reetz *et al.* entwickelte Metalloxid-Konzept erlaubt es schließlich, mittels einfacher basischer Hydrolyse wasserlöslicher Metallsalze Tensid- und Polymerstabilisierte Metalloxid-Kolloide herzustellen [M. T. Reetz, M. G. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 7933; DE 198525478 A]. Unter dem Aspekt der industriellen Relevanz wurde damit eine Methode entwickelt, die die gezielte Darstellung von nanoskaligen Metallpartikeln in Wasser als Lösungsmittel und ohne kostenintensive Reduktionsmittel ermöglicht. Ein weiterer Vorteil des

Metalloxid-Konzepts liegt in der großen Zahl an zugänglichen Mischmetall-Systemen, die mit reduktiven Methoden nicht hergestellt werden können.

Im Vergleich zu den metallischen Kolloiden ist aus der Literatur über die Darstellung und Eigenschaften nanoskaliger Metalloxide vergleichsweise wenig bekannt. Neben dem oben bereits angeführten wasserlöslichen Metalloxid-Kolloiden [M. T. Reetz, M. G. Koch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7933; DE 198525478 A] ist die Darstellung von  $\text{MnO}_2$  durch Radiolyse von  $\text{KMnO}_4$  [C. Lume-Pereira, et al., *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5772] beschrieben. Des Weiteren sind Polymer-stabilisierte  $\text{RuO}_2$ -Kolloide hergestellt aus  $\text{RuO}_4$  bzw.  $\text{KRuO}_4$  bekannt [K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 759; P. A. Christensen, et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1984**, *80*, 1451]. Über Hydrolyse von  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  in Gegenwart eines stabilisierenden Polymers werden  $\text{IrO}_2$ -Kolloide hergestellt [A. Harriman, et al., *New J. Chem.* **1987**, *11*, 757; M. Hara, C. C. Waraksa, J. T. Lean, B. A. Lewis, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5275; M. Hara, T. E. Mallouk, *Chem. Comm.* **2000**, 1903].

Katalysator-Systeme bestehend aus mehr als einer Aktivkomponente sind den entsprechenden monometallischen Systemen hinsichtlich ihrer Leistung vielfach überlegen. Einer gezielten Darstellung von bi- und multimetallischen Systemen wird daher auch in der Kolloidchemie immer mehr Aufmerksamkeit geschenkt. Zum Beispiel zeigten durch Reduktion mit Glycol hergestellte Palladium-Nickel-Mischkolloide bei einem molaren Verhältnis von  $\text{Pd/Ni} = 4/1$  die höchste Aktivität in der Reduktion von verschiedenen Nitroaromaten [P. Lu; N. Toshima *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73*, 751-758]. Der gleiche Effekt wird im Fall von Platin-Rhodium Mischkolloiden beobachtet [K. Siepen, H. Bönemann, W. Brijoux, J. Rothe, J. Hormes, *J. Appl. Organom. Chem.*, **2000**, *14*, 549-556]. In der Reduktion von Butyronitril wiesen auch in diesem Fall die Mischkolloide ( $\text{Pt/Rh} = 1/9$ ) die höchste Aktivität auf.

Der positive Einfluss einer Immobilisierung der Metallkolloide wird zum Beispiel an auf Ruß oder  $\text{SiO}_2$  fixierten Metallkolloiden deutlich. In der Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien, Butyronitril, Cyclohexen und Crotonsäure zeigen die heterogenisierten Kolloid-Katalysatoren eine höhere Aktivität als entsprechende kommerzielle heterogene Katalysatoren [a) H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux,

R. Brinkmann, A. Schulze-Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 143-162; b) H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Joußen, R. Köppler, B. Korall, P. Neiteler, J. Richter, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 129-177].

Tensidstabilisierte Platin-Ruthenium-Kolloide wurden auch für die Anwendung als Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-BZ) Katalysatoren hergestellt [U. A. Paulus, U. Endruschat, G. J. Feldmeyer, T. J. Schmidt, H. Bönnemann, R. J. Behm, *J. of Catalysis*, **2000**, *195*, 383]. Dazu wurden Platin- und Rutheniumacetylacetonat unter Argon in trockenem Toluol mit Trimethylaluminium reduziert. Durch die Zugabe von nichtionischen Polyoxyethylenalkyl-Tensiden werden die Kolloide wasserlöslich gemacht und in einem dritten Arbeitsschritt auf Vulcan XC72 immobilisiert. Allerdings ist die Erfordernis von Inertgas-Arbeitstechniken sowie die vielen notwendigen Arbeitsschritte bei diesem Prozess von Nachteil. Außerdem ist davon auszugehen, dass in dem Katalysatormaterial weiterhin Aluminium enthalten ist, das sich unter Umständen störend auf die eigentliche Katalyse auswirkt.

In den beschriebenen Fällen stellt der Stabilisator nur ein notwendiges Hilfsreagenz dar. Unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten wäre es bei der Präparation von aus präformierten Metallkolloiden hergestellten heterogenen Katalysatoren daher wünschenswert, auf den Stabilisator ganz verzichten zu können.

Den alternativen Ansatz zur Herstellung von heterogenen Katalysatoren stellen die bekannten vor allen in den technischen Bereichen verwendeten Methoden wie Absorption, Fällung und Ionentausch von Metallionen auf Trägermaterialien dar. Dabei wird die Aktivkomponente erst nach dem Aufbringen der jeweiligen Metallionen auf dem Träger in mehreren Stufen durch Reduktion, Pyrolyse, Kalzination etc. generiert [a) A. B. Stiles, T. A. Koch, *Catalyst Manufacture*, Marcel Dekker, New York, **1995**; b) M. Che, O. Clause, C. Marcilly in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Bd. 1 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, **1997**].

Für die Herstellung der kommerziellen Platin-Ruthenium/Vulcan XC72-Katalysatoren für Niedertemperatur-Brennstoffzellen wird hauptsächlich ein von *Watanabe* entwickeltes Verfahren angewendet. Dabei werden Platinsulfit-Komplexe oxidativ zersetzt und gleichzeitig ein Rutheniumsalz absorbiert. Nachteilig ist, dass bei der Synthese streng auf die Einhaltung bestimmter pH-Werte geachtet werden muss. Erst in der letzten Stufe werden die 3 - 4 nm großen Platin-Ruthenium-Partikel durch Reduktion mit Wasserstoff generiert [M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 229, 395].

Ein weiteres Beispiel stellen Brennstoffzellen-Katalysatoren bestehend aus bis zu vier Metallen der Gruppe Pt, Rh, Ru, Pd, Ir dar. Die multimetallischen Katalysatoren werden allerdings auch über einen aufwendigen zweistufigen Absorptions- und Reduktions-Prozess hergestellt [S. Hitomi JP 2001118582 A2, sowie DE 10047935 A1].

Auch die Verwendung von Platin-Kolloiden als Vorläufer für die Aktivkomponente eines Brennstoffzellen-Katalysators ist beschrieben [*Petrow et al.* FR 2309045 A2, sowie US 4044193 A]. Dabei wird als Quelle für Platin-Kolloide  $H_6Pt(SO_3)_4$  eingesetzt, ein Platinsalz, das zuvor aus  $H_2PtCl_6$  durch Ligandentausch und anschließende Behandlung mit einem Ionentauscher als weißer Feststoff erhalten wird. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die Verwendung des zunächst aufwendig herzustellenden  $H_6Pt(SO_3)_4$ -Salzes, die zu erwartenden hohen Kosten durch die Verwendung zahlreicher Chemikalien [Ionentauscherharz, Natriumcarbonat, Natriumsulfit) sowie der mehrstufige Prozess, der schließlich zu einem fertigen Katalysator führt. Darüber hinaus ist mittels dieses Verfahrens auch nur ein Katalysator bestehend aus Platin als Aktivkomponente zugänglich.

Auch die Verwendung von Citrat als Reduktionsmittel zur Herstellung von Platin-Kolloiden als Vorläufer für einen Brennstoffzellen-Katalysator ist beschrieben [Y. Suguru, S. Terazono, E. Yanagsawa, JP 2001093531 A2]. Die nach der Reduktion durch Dodecylbenzylsulfonat stabilisierten Platin-Kolloide werden auf zuvor durch die Behandlung mit 60 %iger Salpetersäure aktivierten Vulcan XC72R Leitruß abgeschieden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Notwendigkeit der Verwendung eines Stabilisators sowie eines Reduktionsmittels.

Außerdem wird erst in einem zweiten Schritt die Aktivkomponente auf den noch zu aktivierenden Träger abgeschieden.

Einen vergleichsweise schnellen Zugang zu einer fertigen Katalysatorschicht für eine Polymer-Membran-Elektrolyt Brennstoffzelle (PEM-BZ) bietet ein alternatives Verfahren [Hitomi, JP 200111858 A]. Dabei wird zunächst aus Vulcan XC72 und dem Nafion-Polymer eine ausstreichbare Paste hergestellt. Damit wird ein 13 µm starken Film präpariert, in den innerhalb von 24 Stunden über Adsorption  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  eingebracht wird. Schließlich wird dieses Komposit bei 180 °C mit Wasserstoff behandelt um das Platin zu reduzieren und die aktiven Partikel auf dem Träger zu generieren. Dieser Prozess wird zweimal durchgeführt und überschüssiges  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  mit 1 M Salzsäure aus dem Film ausgewaschen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist auch in diesem Fall der notwendiger Weise mehrstufige Prozess mit zwischengelagerten Trocknungsschritten und dem bei 180 °C ablaufenden Reduktionsprozess.

Die aufgeführten Beispiele zur Präparation heterogener Katalysatoren zeigen die derzeit nicht gelösten generellen Nachteile:

- 1) Im Fall der Verwendung von Kolloiden als präformierte Aktivkomponenten müssen intermediär Stabilisatoren verwendet werden, um die unerwünschte Agglomeration zu verhindern. Die nachträgliche Entfernung des Stabilisators ist aufwendig und nicht immer quantitativ. Außerdem sind die erzielbaren Substanzmengen noch zu gering für technische Anwendungen.
- 2) Die auf klassische Weise hergestellten Katalysatoren erfordern häufig eine große Zahl an aufwendigen Arbeitsschritten. Des Weiteren wird die Aktivkomponente in ihrer endgültigen Form erst nach dem letzten Arbeitsschritt erhalten.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, diese Nachteile zu vermeiden.

Eine unerwartete einfache Möglichkeit, diese Nachteile zu vermeiden, stellt die erfindungsgemäße *in situ* Immobilisierung von durch basische Hydrolyse gebildeten Metalloxid-Kolloiden auf einem oxidischen oder nichtoxidischen Träger dar. Dabei wird im Unterschied zu den bekannten Darstellungsmethoden für Metall- oder Metalloxid-Kolloide auf die Verwendung eines Stabilisators verzichtet. Auf diese Weise wird in einem einzigen Arbeitsschritt nach

entsprechender Aufreinigung und Trocknung ein heterogener Katalysator erhalten, der als Aktivkomponente Metalloxid-Partikel enthält, die aus einem, zwei oder mehr verschiedenen, homogen gemischten Metalloxiden bestehen. Die Partikel weisen einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,5 - 5 nm überwiegend von 1 - 3 nm, auf und sind gleichförmig über den Träger verteilt. Diese Beobachtung ist umso überraschender, als dass nicht davon auszugehen war, dass es möglich sein sollte, durch negativ geladene Hydroxid-Ionen stabilisierte Kolloide in einer basischen Lösung auf einem Träger zu fixieren.

Mit diesem Verfahren werden u. a. auch geträgerte Multimetalloxid-Katalysatoren zugänglich, die Oxide von mindestens drei unterschiedlichen Metallen enthalten, worunter auch ein Hauptgruppenmetall, insbesondere Sn, sein kann, sowie solche, die Oxide von zwei Metallen enthalten, wobei ein Metall Pt und das zweite Sn oder Ir, Ru, Fe oder W oder ein anderes Nebengruppenmetall sein kann, oder wobei ein Metall Ir und das zweite Metall ein anderes Nebengruppenmetall ist. Unter die mit dem erfinderischen Verfahren zugänglichen Katalysatoren fallen auch die für Brennstoffzellenanwendungen interessanten Kombinationen mit mindestens drei Nebengruppenmetallen, in denen jeweils die Oxide von Pt und Ir vorhanden sind, und die beliebige Kombinationen von mindestens drei Oxiden von Metallen ausgewählt aus der Gruppe Pt, Ir, Ru, Os, W, Mo, Pd und Sn, so z. B. die Kombinationen Pt/Ru/Mo, Pt/Ru/Os, Pt/Ru/Sn, Pt/Ru/Os/Ir.

Als Nebengruppenmetalle eignen sich die Metalle der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE.

Eine Überführung der Metalloxide in die entsprechende reduzierte Form der Metalle auf dem Träger kann entweder während des späteren Katalyseprozesses oder zuvor durch Behandlung mit z. B. Wasserstoff, Hypophosphit, Formiat oder Alkoholen (z. B. Methanol, Ethanol, etc.) erfolgen, ohne dass dabei ein nennenswertes Partikelwachstum oder eine Veränderung der Stöchiometrie zu beobachten ist. Bei der Verwendung von elektrisch leitenden Rußen als Trägern ist außerdem eine Reduktion der Metalloxid-Partikel auf elektrochemische Weise möglich. Ein weiterer Vorteil der Methode ist im Fall der Verwendung von Kohlenstoff als Träger die Unempfindlichkeit des Katalysators gegenüber Luftsauerstoff. Im Gegensatz von zum Beispiel Platin (0) auf Vulcan XC72 wird

hier keine Selbstentzündung des Trägers beobachtet, denn das Metall liegt immobilisiert als Metalloxid vor.

Dass es sich bei dem Verfahren tatsächlich um eine der Synthese der Metalloxid-Kolloide nachgeschaltete *in situ* Immobilisierung handelt, ist dadurch belegt, dass in Abwesenheit von einem geeigneten Träger nach einer entsprechenden kurzen Reaktionszeit eine klare Lösung ohne Niederschlag erhalten wurde und eine TEM-Aufnahme der Lösung Metalloxid-Partikel von einer Größe von 1 - 2 nm zeigt. Dies entspricht der Größe wie sie als Aktivkomponente auf dem Trägermaterial in einer TEM-Aufnahme gefunden wird. Bei zu langer Reaktionszeit wird in Abwesenheit eines Trägermaterials unerwünschte Agglomeration und Niederschlag des Metalloxids beobachtet.

Damit unterscheidet sich dieses neue Verfahren (von uns auch „Instant-Verfahren“ genannt) von bekannten Verfahren, bei denen zunächst über Tränkung, Fällung oder Ionentausch gelöste Metallsalze auf einem Träger aufgebracht werden und in einem oder mehreren anschließenden Schritten die Aktivkomponente erst auf dem Träger in ihrer endgültigen Form und Größe generiert wird. Das neue Verfahren zeichnet sich also durch besondere Einfachheit aus.

Die neue Methode der *in situ* Immobilisierung von kolloiden Metalloxiden besitzt unter anderem folgende Vorteile:

- 1) Die Verwendung von Wasser als kostengünstiges und umweltfreundliches Lösungsmittel.
- 2) Ein nahezu vollständiger Umsatz des Metallprecursors zu löslichen Metall- oder Multimetalloxiden (kein Metallverlust).
- 3) In nur einem Reaktionsschritt wird bis zu 20 Gew.-% Metall auf dem Träger immobilisiert.
- 4) Darstellung von nahezu monodispersen, gelösten oder geträgerten Nanopartikeln im Größenbereich von 0,5 – 5 nm, d. h. hohe Dispersion der Metalle.
- 5) Die durch Hydrolyse und Kondensation erhaltenen Metall- oder Multimetalloxid-Partikel weisen eine hohe strukturelle Stabilität bei hohen

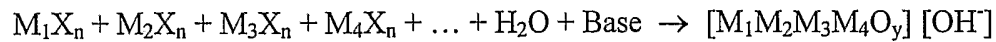


Temperaturen auf. Beispielsweise wurde für durchschnittlich 2 nm große Platin-Ruthenium-Osmium-Iridium-Oxid-Partikel nach einer Behandlung bei 500°C im XRD/DFA Experiment kein nennenswertes Partikelwachstum beobachtet.

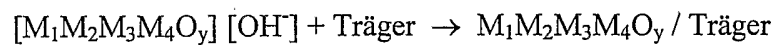
- 6) Eine räumliche Konzentrierung der Partikel auf der Trägeroberfläche wird nicht beobachtet, stattdessen findet man eine gleichförmige Verteilung der Aktivkomponente auf dem Träger.
- 7) Durch mehrfache Behandlung des bereits mit Metall beladenen Trägers mit neuer Metallsalzlösung sind unter Erhalt der durchschnittlichen Partikelgröße und -verteilung auf dem Träger noch höhere Beladungen möglich.
- 8) Einfache Aufreinigung und Isolierung des Katalysatorpulvers durch Dialyse, Lyophilisation oder Zentrifugieren.
- 9) Einfache Reduktion der geträgerten Metall- bzw. Multimetalloxide mittels Hypophosphit, Formiat, Wasserstoff oder Alkoholen (z. B. Methanol, Ethanol, etc.) ohne nennenswerte Veränderung der Stöchiometrie und der Größenverteilung. Im Fall von auf elektrisch leitfähigen Rußen geträgerten Partikeln kann der Katalysator auch auf elektrochemische Weise reduziert werden.
- 10) Problemlose Handhabung der geträgerten Metalloxid- bzw. Multimetall-oxid-Katalysatoren an Luft, im Gegensatz zu den entsprechenden geträgerten Metall-Katalysatoren, die an Luft einer Oberflächenoxidation ausgesetzt sind und unter Umständen zu Selbstentzündung neigen.
- 11) Trägerfixierung der Aktivkomponente in nur einer Reaktionsstufe, ohne weitere Aufarbeitungs bzw. Aktivierungsschritte.
- 12) Steuerung der Stöchiometrie der Bimetalle über einen weiten Bereich.

Erfindungsgemäß wird die wässrige Lösung oder ggf. Suspension eines Übergangsmetallsalzes, oder einer Mischung aus zwei oder mehreren Metallsalzen  $M_mX_n$ , zu der wässrigen Lösung einer Base und eines geeigneten Trägers gegeben. Die basische Suspension der Metallsalze und des Trägers wird bei erhöhter Temperatur bis zur vollständigen Immobilisierung der Metalloxid-Kolloide innig gerührt. Dies führt zunächst zur Hydrolyse der Metallsalze und zur Kondensation bzw. Co-Kondensation unter Bildung von kolloiden

Monometalloxiden bzw. kolloiden Mischmetalloxiden, welche durch vorhandene Hydroxid-Ionen kurzzeitig elektrostatisch stabilisiert werden.



Die kolloiden Partikel werden aus der Lösung während der Reaktion sukzessive auf dem Träger immobilisiert, ohne dass eine unerwünschte Agglomeration oder ein Größenwachstum der Partikel auftritt.



Für die Herstellung von Mono- und Multimetalloxiden kommen als Precursor gängige Salze der Metalle der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib und IIb des Periodensystems in Frage; gleiches ist möglich unter Verwendung eines oder mehrerer dieser Salze in Kombination mit dem Salz eines Metalls aus den Hauptgruppen des Periodensystems, wobei insbesondere Salze des Zinns in Frage kommen.

Als Basen dienen Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydroxide, Phosphate oder Hydrogenphosphate der Alkali- und Erdalkalimetalle wie LiOH, NaOH, KOH, LiHCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, CsHCO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Bevorzugt werden Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsCO<sub>3</sub> oder MgCO<sub>3</sub> eingesetzt.

Die zur Umsetzung verwendete Reaktionstemperatur liegt zwischen 20 bis 100 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 90 °C.

Die Teilchengröße der nanostrukturierten Metalloxid-Kolloide liegt zwischen 0,5 nm und 5 nm, vorzugsweise zwischen 1 und 3 nm. Die stöchiometrische Zusammensetzung der gewünschten Bimetalloxid- und Multimetalloxid-Kolloide lässt sich einfach über die entsprechend vorgegebene Menge der eingesetzten Metallsalze steuern.

Die erhaltenen kolloiden Metalloxide sowie die entsprechenden Katalysatoren lassen sich mit Hilfe zahlreicher physikalischer Methoden charakterisieren,

darunter u. a. TEM, HRTEM/EDX, SEM/EDX, XRD/DFA, XPS, UV-Spektroskopie sowie Cyclovoltammetrie im Fall von auf elektrisch leitenden Rußen immobilisierten Partikeln.

Als Träger der wasserlöslichen Metalloxid-Kolloide können zur Herstellung von heterogenen Katalysatoren zahlreiche oxidische und nichtoxidische Feststoffe verwendet werden, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Ruß oder Aktivkohle.

Die hier beschriebenen Metall-, Bimetall- oder Multimetalloxid-Kolloide finden Anwendung als Katalysatoren oder Precursor von Katalysatoren für organisch-chemische Umsetzungen wie Hydrierungen, Oxidationen oder C-C- und anderen Verknüpfungsreaktionen. Die Anwendung als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen bietet sich ebenfalls an und ist angesichts der geringen Herstellungskosten von besonderer Bedeutung.

**Beispiel 1:** Immobilisierung präformierter Hydroxid-stabilsierter Platindioxid-Kolloide

In ein 20-ml-GC-Gefäß wurde 2 ml einer gesättigten Lithiumcarbonatlösung und 6 ml UHQ Wasser gegeben. Unter Rühren wurde 1 ml einer 0,1 M Hexachlorplatinsäure-Stammlösung zugegeben. Zum Schluss wurde mit 2 ml UHQ-Wasser auf 10 ml aufgefüllt und das Gefäß verschlossen. Die Lösung wurde für 10 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt bis das UV-Spektrum keine Veränderung in der Plasmonbande zeigt. Sobald keine Veränderung mehr im Spektrum auftritt wurde eine Probe für die TEM entnommen. Anschließend wurden 78 mg Vulcan XC72 Ruß zugesetzt, um die entstandenen Hydroxid-Ionen stabilisierten Platindioxid-Kolloide zu immobilisieren. Nach 20 Stunden war die Trägerung abgeschlossen. Zur Aufarbeitung wurde die Suspension in der Zentrifuge für 10 Minuten bei 5000 U/min sedimentiert. Der Feststoff wurde dreimal mit Aceton/Wasser (1/1) gewaschen und zentrifugiert.

Ausbeute:	85,5 mg
SEM/EDX:	8,27 Gew-% Pt
TEM (Kolloid):	2,0 ± 0,5 nm
TEM (Katalysator):	1 – 2 nm

### Beispiel 2: Immobilisierung präformierter Hydroxid-stabilsierter Platin-Ruthenium-Oxid-Kolloide

In ein 20 ml GC-Gefäß wurde 4 ml einer gesättigten Lithiumcarbonat-Lösung und 4 ml UHQ-Wasser gegeben. Dazu wurde zuerst 0,05 mmol Hexachlorplatinsäure gelöst in 1ml UHQ-Wasser und anschließend 0.05 mmol Rutheniumtrichlorid gelöst im 1ml Wasser gegeben. Die Lösung hatte nun einen pH-Wert von ca. 9-10. Das GC-Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und die Metallsalzlösung für 10 Stunden bei 60 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mit UV-Spektroskopie anhand der Abnahme der  $H_2PtCl_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt bis das UV-Spektrum keine Veränderung in der Plasmonbande zeigte. Sobald keine Veränderung mehr im Spektrum auftrat wurde eine Probe für die TEM entnommen (Figur 1: TEM links). Anschließend wurde 78 mg des Vulcan XC72 Leitrußes zugesetzt und für weitere 12 Stunden bei 60 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Suspension in der Zentrifuge für 10 Minuten bei 5000 U/min sedimentiert. Der Feststoff (Figur 1: TEM rechts) wurde dreimal mit Aceton/Wasser = 1/1 gewaschen und zentrifugiert.

Ausbeute:	38,1 mg
SEM/EDX:	2,58 Gew-% Pt; 1,97 Gew-% Ru
TEM (PtRuO <sub>x</sub> -Kolloid):	1,4 ± 0,3 nm
TEM (PtRuO <sub>x</sub> -Katalysator):	1,8 ± 0,4 nm

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der geträgerten Katalysatoren

#### AAV1 Reinigung der verwendeten Glasgeräte

Die verwendeten Glaskolben wurden vor der Verwendung mit Königswasser von eventuellen Metallspuren befreit. Zur Entfernung eventuell vorhandener

Schliffrestreste wurden die Kolben anschließend unter heißem Wasser mit einem Scheuermittel und zum selben Zweck mit Methyl-*tert.*-butylether ausgespült.

#### AAV2 Instant-Verfahren

In einem nach AAV1 gereinigten Zweihalskolben bzw. einem 20-ml-GC-Gefäß wurden 3 Äquivalente Lithiumcarbonat in  $\frac{3}{5}$  des für einen 10 mM Ansatz notwendigen Volumens an UHQ-Wasser gelöst. Zu der Lösung wurde die für eine 20 Gew.-%ige Beladung nötige Menge Ruß gegeben. In diese Suspension wurde, gelöst in  $\frac{1}{5}$  des Volumens des UHQ-Wassers, die gewünschte Menge Edelmetallsalz zugetropft. Mit der verbliebenen Menge wurde der Rest des Metallsalzes in das Reaktionsgefäß überführt, so daß eine 10 mM Lösung bezüglich des Edelmetallgesamtgehalts erhalten wurde. Der pH-Wert der Suspension sollte zwischen 9 und 10 gelegen haben. Die Suspension wurde bei 60 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mit Hilfe der UV-Spektroskopie beobachtet. Die Proben wurden zunächst bei 14000 U/min zentrifugiert. Zu Anfang wurde der Überstand  $\frac{1}{100}$  verdünnt und die 0,1 mM Lösung vermessen. Sobald keine oder eine unveränderliche Absorption im UV-Spektrum beobachtet wurde war die Reaktion beendet. Die Suspension wurde zentrifugiert und der Feststoff dreimal mit Wasser/Methanol (1/1) gewaschen und wieder zentrifugiert. Zum Schluß wurde der beladene Ruß mittels Gefriertrocknung getrocknet.

**Beispiel 3:** *in-situ* Immobilisierung von Hydroxid-stabilisierte Metalloxid-Kolloide

Durchführung: Nach AAV2

Tabelle 1: Hergestellte Platindioxid/Vulcan-Katalysatoren

Kat.	V [ml]	Platin [mmol]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [mmol]	Ruß [mg]	t [h]	Ausbeute [mg]	w <sub>Metall</sub> [Gew.-%]	d <sub>TEM</sub> [nm]
<b>BK13</b>	50	0,5	1,5	400	6	387,0	13,17	1,2 ± 0,3
<b>BK14</b>	100	0,9	3,0	800	10	945,0	15,12	1,6 ± 0,4
<b>BK15</b>	100	1,1	3,0	800	22	1035,0	17,57	1,3 ± 0,3

**Beispiel 4:** Doppelte direkte Trägerung von Platin auf Vulcan XC72 Ruß BK23

In einem nach AAV1 gereinigten 50-ml-zweihalskolben wurden 20 mg des Katalysators **BK15** (17,57 Gew.-% Platin, 3,6 mg Pt) in 18 ml UHQ-Wasser suspendiert. Dazu wurde 1 ml einer gesättigten Lithiumcarbonat-Lösung gegeben. Zuletzt wurden 4,0 mg Platin als Hexachlorplatinsäure (9,3 mg 43 Gew.-% Pt in H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> nach EA) gelöst in 1ml UHQ-Wasser zugegeben. Die Suspension hatte dannach einen pH-Wert von 10,3. Nun wurde die Suspension für 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mittels zweier Dialysen gegen 200 ml Wasser gereinigt und abschließend gefriergetrocknet.

Ausbeute: 20,3 mg  
SEM/EDX: 32,4 Gew.-% Platin  
TEM (**BK23**): 1,4 ± 0,3 nm

**Beispiel 5:** Trägerung der Platindioxid-Kolloide auf verschiedenen Rußen

Darstellung nach AAV2

Tabelle 2:  
Immobilisierung von Platindioxid-Kolloiden auf verschiedenen Leitrußen

Kat.	Träger	Ziel- Beladung	Ruß-Einwaage [mg]	$w_{Pt}$ [Gew.-%]	$d_{TEM}$ [nm]
BK24	EB111-Ruß	20 Gew.-%	78,0	14,09	1,4 ± 0,3
BK25	EB111-Ruß	30 Gew.-%	45,5	15,06	1,6 ± 0,4
BK26	N220-Ruß	20 Gew.-%	78,0	17,59	1,8 ± 0,4
BK27	EB171-Ruß	20 Gew.-%	78,0	18,69	1,6 ± 0,4
BK28	N234-Ruß	20 Gew.-%	78,0	18,98	1,6 ± 0,3
BK29	N234 $graph$ -Ruß	20 Gew.-%	78,0	21,71	1,7 ± 0,3
BK30	Printex XE2-Ruß	20 Gew.-%	78,0	17,78	1,3 ± 0,3

**Beispiel 6:** Bi-, tri-, und tetrametallische Systeme nach der Instant-Methode

Durchführung: Nach AAV11

Tabelle 3:

Hergestellte bi-, tri-, und tetrametallischen Metalloxid/Vulcan-Katalysatoren

Kat.	V [ml]	Metall [mmol]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [mmol]	Vulcan-Ruß [mg]	Ausbeute [mg]	w <sub>Metall</sub> [Gew.-%]	d <sub>TEM</sub> [nm]
<b>BK31</b>	20	0,10 Pt 0,10 Ru	0,6	119	81,0	8,15 Pt 5,08 Ru	1,3 ± 0,3
<b>BK32</b>	50	0,25 Pt 0,15 Ir	1,5	296	358,0	11,29 Pt 6,56 Ir	1,6 ± 0,4
<b>BK33</b>	20	0,10 Pt 0,10 Os	0,6	15	118,0	6,19 Pt, 6,89 Os	1,2 ± 0,3
<b>BK34</b>	100	0,68 Pt 0,34 Ru 0,34 Mo	1,5	800	824,0	13,22 Pt 3,84 Ru 1,92 Mo	1,6 ± 0,5
<b>BK35</b>	30	0,07 Pt 0,07 Ru 0,07 Os	0,6	130	138,0	4,07 Pt 1,91 Ru 0,33 Os	1,3 ± 0,3
<b>BK42</b>	60	0,15 Pt 0,06 Ru 0,02 Os	0,7	160	229,0	18,90 Pt 5,57 Ru 1,62 Os	1 - 2
<b>BK41</b>	60	0,11 Pt 0,10 Ru 0,03 Os 0,01 Ir	0,8	160	213,0	13,38 Pt 9,14 Ru 1,45 Os 1,02 Ir	1 - 2
<b>BK43</b>	30	0,06 Pt 0,06 Sn	0,2	80	57,0	6,29 Pt 2,02 Sn	1 - 2



**Beispiel 7:** Reduktion der direkt geträgerten Platindioxid-Kolloide*Als Suspension*

In einem 100-ml-stickstoffkolben wurden 50 mg des Katalysators **BK14** in 20 ml UHQ-Wasser suspendiert. Der Kolben wurde dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Anschließend noch dreimal evakuiert und mit Wasserstoff belüftet. Dann wurde die Suspension für 24 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reduktion wurde das Wasser mittels Gefriertrocknung entfernt.

TEM (**BK14red**):  $2,3 \pm 0,6$  nm

*Trockene Reduktion*

50 mg des Katalysators **BK15** wurden in einen argonisierten, ausgeheizten Schlenkkolben gegeben. Das Gefäß wurde verschlossen und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurde wieder dreimal evakuiert und mit Wasserstoff belüftet. Der Katalysator wurde für 24 Stunden in der Wasserstoffatmosphäre belassen. Danach wurde wieder mit Argon gespült und der Katalysator mittels TEM analysiert.

TEM (**BK15red**):  $2,4 \pm 0,7$  nm

## Patentansprüche

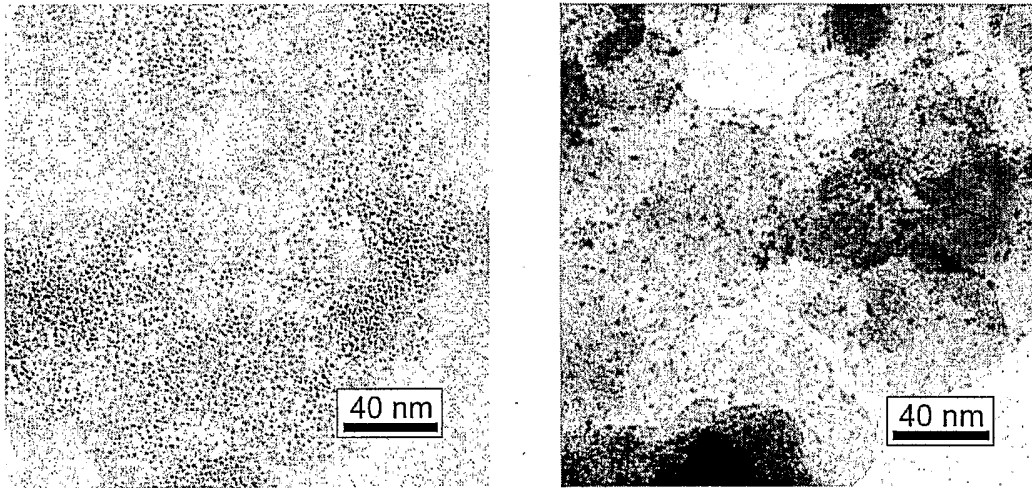
1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, die trägerfixierte Mono- oder Multimetalloxidpartikel mit Partikeldurchmessern zwischen 0,5 und 5 nm enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass
  - ein Metallsalz bzw. eine Mischung von mehreren Metallsalzen in einer basischen wässrigen Lösung hydrolysiert und kondensiert bzw. cokondensiert wird, wobei als Metalle solche der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder Iib des PSE eingesetzt werden, und
  - das so erhaltene Hydroxidionen-stabilisierte wasserlösliche Mono- oder Multimetalloxidkolloid auf dem in der Lösung zusätzlich als Suspension vorhandenen Träger in situ immobilisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Metallsalz zusätzlich das Salz eines Hauptgruppenmetalls eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Hauptgruppenmetall Zinn ist.
4. Verfahren nach Ansprüchen 2-3, wobei das Metallsalz  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{SnCl}_4$  ist.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1-4, wobei als Träger oxidische Träger verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei als oxidische Träger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  oder  $\text{La}_2\text{O}_3$  verwendet werden.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1-4, wobei als Träger nichtoxidische Träger in Form von Ruß oder Aktivkohle verwendet wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 – 7, wobei als Base ein Carbonat, Hydrogencarbonat, Hydroxid, Phosphat oder Hydrogenphosphat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei als Base  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{MgCO}_3$  verwendet wird.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 – 9, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 20 und 100 °C liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 50 und 90 °C liegt.
12. Verfahren nach Ansprüchen 1 – 11, wobei das Mengenverhältnis der Metalle in den multimetallischen Metalloxid-Partikeln durch das Mengenverhältnis der eingesetzten Metallsalze gesteuert wird.
13. Verfahren nach Ansprüchen 1 – 12, dadurch gekennzeichnet, dass die immobilisierten Metalloxid-Partikel anschließend reduziert werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei als Reduktionsmittel Wasserstoff, Hypophosphit, Formiat oder ein Alkohol verwendet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei als Alkohol Methanol oder Ethanol verwendet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 13, wobei als Träger elektrisch leitender Ruß verwendet wird und die Metalloxid-Partikel elektrochemisch reduziert werden.
17. Geträgerte Katalysatoren mit Metalloxidpartikeln, die gemäß einem Verfahren der Ansprüche 1 – 16 hergestellt sind.
18. Geträgerte Katalysatoren mit Metalloxidpartikeln, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxidpartikel mit Partikeldurchmessern zwischen 0,5 und 5 Nanometer auf Trägern fixiert sind, wobei die Partikel Oxide
  - von mindestens drei Metallen enthalten, wobei ein Metall ein Hauptgruppenmetall sein kann und die anderen Metalle solche der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE sind,
  - oder von zwei Metallen enthalten, wobei

- ein Metall Pt und das andere Metall Sn oder Ir, Ru, Fe oder W oder ein anderes Metall der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE ist.
  - oder ein Metall Ir und das andere Metall ein Metall der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE ist.
19. Geträgerte Katalysatoren nach Anspruch 18 mit Oxiden von mindestens drei Metallen, wobei in den Metalloxidpartikeln Oxide von Pt und Ir und von mindestens einem weiteren Metall der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE enthalten sind.
20. Geträgerte Katalysatoren nach Anspruch 18, wobei das Hauptgruppenmetall Zinn ist.
21. Geträgerte Katalysatoren nach Ansprüchen 18 – 20, die Oxide von mindestens drei Metallen, ausgewählt aus der Gruppe Pt, Ir, Ru, Os, W, Mo, Pd und Sn, enthalten.
22. Geträgerte Katalysatoren nach Ansprüchen 18 – 21, wobei die Träger nichtoxidische Träger in Form von Ruß oder Aktivkohle sind.
23. Geträgerte Katalysatoren nach Ansprüchen 17 – 22, wobei die Träger oxidische Träger sind.
24. Geträgerte Katalysatoren nach Anspruch 23, wobei die Träger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  oder  $\text{La}_2\text{O}_3$  sind.
25. Geträgerte Katalysatoren nach Ansprüchen 17 – 24 mit Partikeldurchmessern zwischen 1 und 3 nm.
26. Anwendung der Katalysatoren gemäß Ansprüchen 17 – 25 als Katalysatoren oder Precursor von Katalysatoren für Hydrierungen, Oxidationen oder Verknüpfungsreaktionen.

27. Anwendung der Katalysatoren gemäß Ansprüchen 17 – 25 als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen.
28. Anwendung der Katalysatoren gemäß Anspruch 27, wobei Pt/Ru/Mo-, Pt/Ru/Os-, Pt/Ru/Sn- oder Pt/Ru/Os/Ir-Multimetalloxide als Katalysatoren eingesetzt werden.

Figur 1



Figur 1: TEM-Aufnahme des Hydroxid-Ionen-stabilisierten PtRuOx-Kolloids (links) und des im Anschluss daraus erhaltenen geträgerten PtRuOx-Katalysators (rechts).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/01826

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01J23/42 B01J23/46 B01J23/62 B01J35/00 H01M4/92		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 079 452 A (DMC2 DEGUSSA METALS CATALYSTS) 28 February 2001 (2001-02-28) paragraphs [0001], [0004], [0013], [0031]; examples 1, VERGLEICH 1,2 ---	1-28
X	EP 1 036 784 A (DEGUSSA) 20 September 2000 (2000-09-20) examples ---	1-14, 17-26
X	EP 0 880 188 A (DEGUSSA) 25 November 1998 (1998-11-25) examples ---	1-17, 23-27
X	US 3 127 356 A (JEFFERSON MERRITT HAMILTON) 31 March 1964 (1964-03-31) examples 1,2 --- -/--	1,5-8, 10-14, 17-19, 22-26
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 27 May 2003		Date of mailing of the international search report 21.02.03
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Besselmann, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01826

## 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>WATANABE M ET AL: "PREPARATION OF HIGHLY DISPERSED PT+RU ALLOY CLUSTERS AND THE ACTIVITY FOR THE ELECTROOXIDATION OF METHANOL"            JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,            vol. 229, 1987, pages 395-406, XP001038606            ISSN: 0022-0728            cited in the application            abstract            page 396 -page 398</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,7-14, 17,18, 22,25,26
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN            vol. 013, no. 548 (E-856),            7 December 1989 (1989-12-07)            &amp; JP 01 227361 A (FUJI ELECTRIC CO LTD),            11 September 1989 (1989-09-11)            abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,7,8, 10-14, 17-19, 22,25-27
X	<p>REETZ M T ET AL: "Eine neue Strategie in der heterogenen Katalyse: das Design von Cortex Katalysatoren"            ANGEWANDTE CHEMIE, VCH            VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE,            vol. 107, no. 23/24, 1995, pages            2956-2958, XP009011259            ISSN: 0044-8249            the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	17,18, 20,23-26



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: **1, 17, 18, 26 (all in part)**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
**see additional sheet further information PCT/ISA/210**
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

EP03/01826

Continuation of I.2

Claims: 1, 17, 18, 26 (all in part)

The current Claims 1, 17, 18 and 26 relate to a disproportionately large number of possible products, methods or compounds, of which only a small portion are supported by the description (PCT Article 6) and/or can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5).

The examples described in the application relate exclusively to the preparation of catalysts that contain a metal of Group VIIIb, Pt, Ru, Os and Pd being the only metals specifically disclosed.

Furthermore, the application does not give a single example of use. The application is generally directed to catalysts to be used in fuel cells.

In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear to be supported and disclosed in the above sense, that is

re Claims 1, 17 and 18 to catalysts and methods as described in the claims, the metallic oxide particles containing at least one metal selected from Pt, Ru, Os and Pd;

re Claim 26 to the use of the catalyst in hydrogenation and oxidation.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01826

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1079452	A	28-02-2001	EP 1079452 A1	28-02-2001
			BR 0004573 A	03-04-2001
			CA 2316715 A1	27-02-2001
			JP 2001085020 A	30-03-2001
-----				
EP 1036784	A	20-09-2000	DE 19911865 A1	28-09-2000
			BR 0001335 A	25-03-2003
			EP 1036784 A1	20-09-2000
			JP 2000281631 A	10-10-2000
-----				
EP 0880188	A	25-11-1998	DE 19721437 A1	26-11-1998
			CA 2238123 A1	21-11-1998
			EP 0880188 A2	25-11-1998
			JP 10334925 A	18-12-1998
			US 6007934 A	28-12-1999
-----				
US 3127356	A	31-03-1964	NONE	
-----				
JP 01227361	A	11-09-1989	NONE	
-----				

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J23/42 B01J23/46 B01J23/62 B01J35/00 H01M4/92

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

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, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 079 452 A (DMC2 DEGUSSA METALS CATALYSTS) 28. Februar 2001 (2001-02-28) Absätze [0001], [0004], [0013], [0031]; Beispiele 1, VERGLEICH 1,2 ---	1-28
X	EP 1 036 784 A (DEGUSSA) 20. September 2000 (2000-09-20) Beispiele ---	1-14, 17-26
X	EP 0 880 188 A (DEGUSSA) 25. November 1998 (1998-11-25) Beispiele ---	1-17, 23-27
X	US 3 127 356 A (JEFFERSON MERRITT HAMILTON) 31. März 1964 (1964-03-31)  Beispiele 1,2 ---	1, 5-8, 10-14, 17-19, 22-26
	-/--	

 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" älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21.07.03

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Besselmann, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WATANABE M ET AL: "PREPARATION OF HIGHLY DISPERSED PT+RU ALLOY CLUSTERS AND THE ACTIVITY FOR THE ELECTROOXIDATION OF METHANOL"</p> <p>JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 229, 1987, Seiten 395-406, XP001038606 ISSN: 0022-0728 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 396 -Seite 398</p>	<p>1,7-14, 17,18, 22,25,26</p>
X	<p>--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 548 (E-856), 7. Dezember 1989 (1989-12-07) &amp; JP 01 227361 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 11. September 1989 (1989-09-11) Zusammenfassung</p>	<p>1,7,8, 10-14, 17-19, 22,25-27</p>
X	<p>--- REETZ M T ET AL: "Eine neue Strategie in der heterogenen Katalyse: das Design von Cortex Katalysatoren"</p> <p>ANGEWANDTE CHEMIE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 107, Nr. 23/24, 1995, Seiten 2956-2958, XP009011259 ISSN: 0044-8249 das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	<p>17,18, 20,23-26</p>

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr. **1, 17, 18, 26 (alle teilweise)**  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
**siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210**
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld 1.2

Ansprüche Nr.: 1, 17, 18, 26 (alle teilweise)

Die geltenden Patentansprüche 1, 17, 18 und 26 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Produkte/Verfahren/Verwendungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art. 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann.

Die in der Anmeldung beschriebenen Beispiele beziehen sich ausschließlich auf die Herstellung von Katalysatoren, die ein Metall der Gruppe VIIIb enthalten, wobei nur die Metalle Pt, Ru, Ir, Os und Pd konkret offenbart sind.

Ferner wird in der Anmeldung kein einziges Anwendungsbeispiel gegeben. Die Anmeldung ist insgesamt auf Katalysatoren für die Verwendung in Brennstoffzellen gerichtet.

Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich

bzgl. der Ansprüche 1, 17 und 18 auf Katalysatoren bzw. Verfahren wie in diesen Ansprüchen beschrieben, wobei die Metalloxidpartikel mindestens ein Metall ausgewählt aus Pt, Ru, Ir, Os und Pd enthalten.

bzgl. Anspruch 26 auf die Verwendung des Katalysators in Hydrierungen und Oxidationen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01826

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1079452	A	28-02-2001	EP 1079452 A1 28-02-2001
			BR 0004573 A 03-04-2001
			CA 2316715 A1 27-02-2001
			JP 2001085020 A 30-03-2001
-----			
EP 1036784	A	20-09-2000	DE 19911865 A1 28-09-2000
			BR 0001335 A 25-03-2003
			EP 1036784 A1 20-09-2000
			JP 2000281631 A 10-10-2000
-----			
EP 0880188	A	25-11-1998	DE 19721437 A1 26-11-1998
			CA 2238123 A1 21-11-1998
			EP 0880188 A2 25-11-1998
			JP 10334925 A 18-12-1998
			US 6007934 A 28-12-1999
-----			
US 3127356	A	31-03-1964	KEINE
-----			
JP 01227361	A	11-09-1989	KEINE
-----			