

(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
16. Juni 2011 (16.06.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/069593 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/86 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01) B22F 9/24 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/006946

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. November 2010 (15.11.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 057 797.1
10. Dezember 2009 (10.12.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): Volkswagen Aktiengesellschaft [DE/DE];
38436 Wolfsburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HERRMANN, Mirko
[DE/DE]; Zum Wohlt 9, 38446 Wolfsburg (DE).
SCHEFFLER, Rouven [DE/DE]; Fritz-Beindorff-Allee

3, 30177 Hannover (DE). MÄHR, Ulrich [DE/DE];
Reichsstraße 92, 14052 Berlin (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: Volkswagen Aktiengesell-
schaft; Brieffach 1770, 38436 Wolfsburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A CATALYTIC MATERIAL FOR ELECTRODES OF A FUEL CELL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KATALYTISCHEN MATERIALS FÜR ELEKTRODEN EINER BRENNSTOFFZELLE

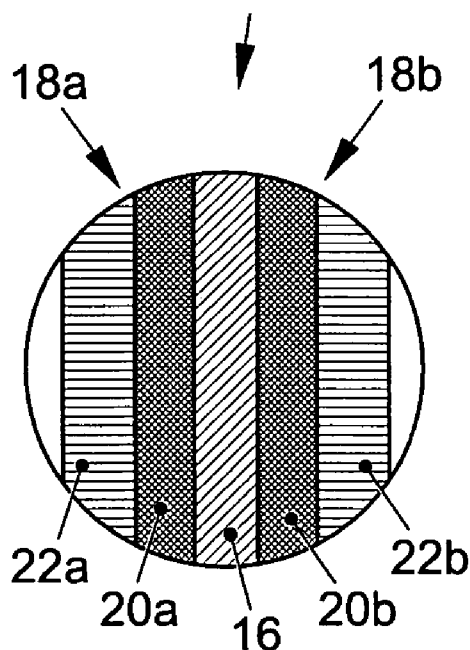


FIG. 1B

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a catalytic material for electrodes of a fuel cell, wherein a noble metal alloy containing at least one metal of the platinum and/or gold group and at least one further transition metal and adhering to an electrically conductive substrate material containing carbon is brought in contact with a solution of a salt or an acid of a noble metal, which in the present solution has a higher positive electrochemical potential than the at least one further transition metal of the noble metal alloy, so that at least part of the at least one transition metal is electrochemically exchanged for atoms of the noble metal on a surface of the noble metal alloy. The invention further relates to a catalytic material for electrodes of a fuel cell and to a fuel cell that comprises electrodes having such a material.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Materials für Elektroden einer Brennstoffzelle, wobei eine auf einem elektrisch leitfähigen, kohlenstoffhaltigen Trägermaterial haftende Edelmetalllegierung, die zumindest ein Metall der Platin- und/oder Goldgruppe und zumindest ein weiteres Übergangsmetall umfasst, mit einer Lösung eines Salzes oder einer Säure eines Edelmetalls, welches in der vorliegenden Lösung ein höheres positives elektrochemisches Potential aufweist als das zumindest eine weitere Übergangsmetall der Edelmetalllegierung, in Kontakt gebracht wird, so dass

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, **Veröffentlicht:**

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

auf einer Oberfläche der Edelmetalllegierung zumindest ein Teil des zumindest einen Übergangsmetalls elektrochemisch gegen Atome des Edelmetalls ausgetauscht wird. Ein katalytisches Material für Elektroden einer Brennstoffzelle sowie eine Brennstoffzelle, die Elektroden mit einem solchen Material umfasst.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Materials für Elektroden einer Brennstoffzelle

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Materials für Elektroden einer Brennstoffzelle, ein nach dem Verfahren herstellbares katalytisches Material sowie eine Brennstoffzelle mit einem solchen katalytischen Material.

Brennstoffzellen nutzen die chemische Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, um elektrische Energie zu erzeugen. Hierfür enthalten Brennstoffzellen als Kernkomponente die so genannte Membran-Elektroden-Einheit (MEA für membrane electrode assembly), die ein Verbund aus einer protonenleitenden Membran und jeweils einer beidseitig an der Membran angeordneten Gasdiffusionselektrode (Anode und Kathode) ist. In der Regel wird die Brennstoffzelle durch eine Vielzahl, im Stapel (stack) angeordneter MEA gebildet, deren elektrische Leistungen sich addieren. Im Betrieb der Brennstoffzelle wird ein Brennstoff, insbesondere Wasserstoff H_2 oder ein wasserstoffhaltiges Gasgemisch, der Anode zugeführt, wo eine elektrochemische Oxidation von H_2 zu H^+ unter Abgabe von Elektronen stattfindet. Über die Membran, welche die Reaktionsräume gasdicht voneinander trennt und elektrisch isoliert, erfolgt ein (wassergebundener oder wasserfreier) Transport der Protonen H^+ aus dem Anodenraum in den Kathodenraum. Die an der Anode bereitgestellten Elektronen werden über eine elektrische Leitung der Kathode zugeleitet. Der Kathode wird Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch zugeführt, so dass eine Reduktion von O_2 zu O^{2-} unter Aufnahme der Elektronen stattfindet. Gleichzeitig regieren im Kathodenraum diese Sauerstoffanionen mit den über die Membran transportierten Protonen unter Bildung von Wasser. Durch die direkte Umsetzung von chemischer in elektrische Energie erzielen Brennstoffzellen gegenüber anderen Elektrizitätsgeneratoren aufgrund der Umgehung des Carnot-Faktors einen verbesserten Wirkungsgrad.

Die derzeit am weitesten entwickelte Brennstoffzellentechnologie basiert auf Polymerelektrolytmembranen (PEM), bei denen die Membran selbst aus einem Polymerelektrolyt besteht. Hierbei werden oft säuremodifizierte Polymere, insbesondere perfluorierte Polymere eingesetzt. Der verbreitetste Vertreter dieser Klasse von

Polymerelektrolyten ist eine Membran aus einem sulfonierten Polytetrafluorethylen-Copolymer (Handelsname: Nafion; Copolymer aus Tetra-fluorethylen und einem Sulfonylsäurefluorid-Derivat eines Perfluoralkylvinylethers). Die elektrolytische Leitung findet dabei über hydratisierte Protonen statt, weshalb für die Protonenleitfähigkeit das Vorhandensein von flüssigem Wasser Bedingung ist. Hieraus ergibt sich eine Reihe von Nachteilen. So ist im Betrieb der PEM-Brennstoffzelle ein Anfeuchten der Betriebsgase erforderlich, was einen hohen Systemaufwand bedeutet. Kommt es zu einem Ausfall des Befeuchtungssystems, sind Leistungsverluste und irreversible Schädigungen der Membran-Elektroden-Einheit die Folge. Ferner ist die maximale Betriebstemperatur dieser Brennstoffzellen – auch aufgrund der mangelnden thermischen Dauerstabilität der Membranen – bei Normdruck auf unter 100 °C beschränkt. Für den mobilen wie auch den stationären Einsatz sind jedoch Betriebstemperaturen oberhalb von 100 °C aus vielen Gründen erstrebenswert. So erhöht sich der Wärmeübergang mit steigender Differenz zur Umgebungstemperatur und ermöglicht eine bessere Kühlung des Brennstoffzellenstapels. Ferner nehmen die katalytische Aktivität der Elektroden sowie die Toleranz gegenüber Verunreinigungen der Brenngase mit steigender Temperatur zu. Gleichzeitig sinkt die Viskosität der elektrolytischen Substanzen mit zunehmender Temperatur und verbessert den Stofftransport zu den reaktiven Zentren der Elektroden. Schließlich fällt bei Temperaturen oberhalb von 100 °C das entstehende Produktwasser gasförmig an und kann besser aus der Reaktionszone abgeführt werden, so dass in der Gasdiffusionsschicht vorhandene Gastransportpfade (Poren und Maschen) freigehalten werden und auch ein Auswaschen der Elektrolyte und Elektrolytzusätze verhindert wird.

Zur Überwindung dieser Probleme sind Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (HT-PEM-Brennstoffzellen) entwickelt worden, die bei Betriebstemperaturen von 120 bis 180 °C arbeiten und die keine oder nur geringe Befeuchtung erfordern. Die elektrolytische Leitfähigkeit der hier eingesetzten Membranen basiert auf flüssigen, durch elektrostatische Komplexbindung an das Polymergerüst gebundenen Elektrolyten, insbesondere Säuren oder Basen, die auch bei vollständiger Trockenheit der Membran oberhalb des Siedepunktes von Wasser die Protonenleitfähigkeit gewährleisten. Der vielversprechendste Ansatz verfolgt den Einsatz von säuredotierten basischen N-heterocyclischen Polymeren, insbesondere Polyazolen, wobei die Protonenleitung auf einer Säure beruht, die als Komplex im Polymer gebunden vorliegt. Beispielsweise sind Hochtemperaturmembranen aus Polybenzimidazol (PBI), die mit Säuren, wie etwa Phosphorsäure, Schwefelsäure oder anderen komplexiert sind, in US 5,525,436, US 5,716,727, US 5,599,639, WO 01/18894 A, WO 99/04445 A, EP 0 983 134 B und EP 0 954 544 B beschrieben.

Die Elektroden, insbesondere von HT-PEM-Brennstoffzellen, weisen üblicherweise jeweils eine, der Membran zugewandte Katalysatorschicht auf, die auf einem gasdurchlässigen Substrat, der so genannten Gasdiffusionsschicht (GDL für gas diffusion layer), zur homogenen Zufuhr der Reaktionsgase aufgebracht ist. Die Katalysatorschicht enthält ein elektrisch leitendes poröses Trägermaterial, beispielsweise Kohlenstoffpartikel, auf welchem die katalytisch wirksame Komponente geträgert vorliegt. Viele Edelmetallkatalysatoren wurden auf ihre Eignung in HT-PEM-Brennstoffzellen auf Basis von PBI/Phosphorsäure untersucht. Aufgrund der hohen Stabilität hat sich kommerziell praktisch ausschließlich Platin durchgesetzt. Daneben kann die Katalysatorschicht weitere Additive, beispielsweise polymere Bindemittel und/oder Komponenten zur Hydrophobisierung enthalten.

Der in der Brennstoffzellenreaktion stattfindende langsamste Schritt ist die kathodische Sauerstoffreduzierung (ORR für Oxygen Reduction Reaction), und innerhalb dieses Prozesses insbesondere die Adsorption der Sauerstoffanionen O^{2-} auf der Oberfläche der katalytischen Komponente. Ein vielversprechender Ansatz zur Steigerung der Adsorptionsgeschwindigkeit ist der Einsatz von Legierungskatalysatoren aus Platin und zumindest einem weiteren Übergangsmetall. Insbesondere kommen binäre Legierungen PtM (mit $M = Co, Cu, Fe, Cr, Ru, Ir$ oder Au) oder ternäre Systeme PtXY (z.B. mit $X = Co$ und $Y = Ni$, $X = Cr$ und $Y = Co$ oder $X = Ru$ und $Y = Ir$) zum Einsatz. Die Einflüsse von Übergangsmetallen auf die Reaktionskinetik wurden beispielsweise von Zhang et al. („Mixed-Metal Pt Monolayer Electrocatalysis for Enhanced Oxygen Reduction Kinetics“, JACS 127 (2005), 12480-12481) untersucht. Zudem wirken sich die Übergangsmetalle auf die Stabilität, Aktivität und auf die Toleranz gegenüber Verunreinigungen aus. Stabilitätsuntersuchungen wurden etwa für Gold beschrieben (Zhang et al.: „Stabilization of Platinum Oxygen-Reduction Electrocatalysts Using Gold Clusters“, Science 315 (2007), 220-222).

Nachteilig an diesem Ansatz ist, dass die katalytische Oberfläche des Platins teilweise durch Atome des Übergangsmetalls belegt wird und somit für die Reduzierung der Sauerstoffanionen nicht zur Verfügung steht, wodurch ein gewisser Leistungsverlust entsteht. Um diesem Problem zu begegnen, ist bekannt, die Platinlegierung einer Säure- oder Laugenwäsche zu unterziehen. Dabei wird das entsprechende Übergangsmetall aus der Oberfläche der Metalllegierung teilweise herausgelöst, während es im Inneren der Legierungspartikel vorhanden bleibt, um dort die Adsorption der O^{2-} -Spezies zu beschleunigen. Dieser Vorgang führt jedoch auch dazu, dass es zu einer nachteiligen Zerstörung der Oberflächenstruktur der Platinpartikel und damit zu einer Leistungsverringerung der Brennstoffzelle und einem Stabilitätsverlust kommt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Katalysator für Brennstoffzellen mit einer verbesserten Leistungsdichte zur Verfügung zu stellen sowie ein Verfahren für seine Herstellung.

Diese Aufgaben werden durch ein Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Materials für Elektroden einer Brennstoffzelle, ein nach dem Verfahren herstellbares katalytisches Material sowie eine Brennstoffzelle mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindungen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine auf einem elektrisch leitfähigen, kohlenstoffhaltigen Trägermaterial haftende Edelmetalllegierung, die zumindest ein Metall der Platin- und/oder Goldgruppe und zumindest ein weiteres Übergangsmaterial umfasst, mit einer Lösung eines Salzes oder einer Säure eines Edelmetalls in Kontakt gebracht. Dabei weist das gelöste Edelmetall in der vorliegenden Lösung ein höheres positives elektrochemisches Potenzial auf, als das zumindest eine weitere Übergangsmetall der Edelmetalllegierung, ist also „edler“ als das Übergangsmetall der Edelmetalllegierung. Infolgedessen kommt es auf einer Oberfläche der Edelmetalllegierung zu einem elektrochemischen Austausch zumindest eines Teils des zumindest einen Übergangsmetalls gegen Atome des Edelmetalls. Aufgrund des höheren elektrochemischen Potentials fungiert somit das Edelmetallanion der Lösung als Oxidationsmittel für das unedlere metallisch vorliegende Übergangsmetall (Oxidationsstufe 0) der Edelmetalllegierung, wobei das Übergangsmetall Elektronen an das Edelmetall abgibt und in Lösung geht, während das Edelmetall reduziert wird und sich in metallischer Form (Oxidationsstufe 0) auf der Oberfläche der Edelmetalllegierung abscheidet.

Das Resultat des oben beschriebenen erfindungsgemäßen Vorgangs ist eine kohlenstoffgeträgerte Edelmetalllegierung, bei der die Konzentration des zumindest einen Metalls der Platin- und/oder Goldgruppe auf ihrer Oberfläche höher ist als in ihrem Inneren. Dieses katalytische Material, das einen weiteren Aspekt der Erfindung darstellt, zeichnet sich durch eine unzerstörte Oberfläche der Legierung aus und besitzt aufgrund der hohen Oberflächenkonzentration des Platin- oder Goldgruppenmetalls eine hohe katalytische Leistungsfähigkeit. Dennoch ist aufgrund des vorwiegend im Inneren der Edelmetalllegierungspartikel vorhandenen Übergangsmetalls eine beschleunigte Adsorption der Sauerstoffionen O^{2-} während des Brennstoffzellenprozesses zu beobachten.

In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens ist das zumindest eine Metall der Platin- und/oder Goldgruppe der Edelmetalllegierung ein Element der Gruppe Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au und/oder Ag. Insbesondere ist es gewählt aus der Gruppe Pt, Pd, Au, Ag, Ir und Ru, wobei besonders bevorzugt Platin Pt eingesetzt wird, da dieses die höchste Stabilität und katalytische Aktivität der Brennstoffzellenreaktion aufweist.

Das zumindest eine Übergangsmetallelement der Edelmetalllegierung ist in vorteilhafter Ausführung der Erfindung ein Element der ersten, fünften, sechsten, siebten oder achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (PSE). Mit Vorzug ist es gewählt aus der Gruppe Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Ir und Ru. Diese Übergangsmetalle führen zu einer besonders schnellen Adsorption von Sauerstoffanionen an den Katalysator.

Bevorzugte Edelmetalllegierungen stellen beispielsweise binäre Legierungen der Zusammensetzung PtM dar, wobei M ein Element der Gruppe Co, Cu, Fe, Cr, Ir oder Ru sein kann. Alternativ kann die Edelmetalllegierung eine ternäre Legierung der Zusammensetzung PtXY sein, wobei X und Y ungleich gewählt sind und jeweils ein Element der Gruppe Co, Ni, Cu, Fe, Cr, Ir und Ru sind.

Das Edelmetall, das in Form eines Salzes oder einer Säure in der Lösung eingesetzt wird, kann aus den gleichen Elementen wie das Metall der Platin- oder Goldgruppe der Edelmetalllegierung gewählt werden. Dabei kann es mit diesem identisch sein oder unterschiedlich zu diesem gewählt werden.

Als kohlenstoffhaltiges Trägermaterial wird vorzugsweise Graphit oder eine Modifikation von diesem eingesetzt. Beispielsweise kann ein unter dem geschützten Handelsnamen Vulcan XC-72 bekanntes Produkt als kohlenstoffhaltiges Trägermaterial Einsatz finden. Strukturell liegt der Kohlenstoffträger vorzugsweise in Form von Partikeln mit Partikeldurchmessern im Bereich von 20 bis 500 nm vor.

Nach der erfindungsgemäßen Wäsche des katalytischen Materials mit dem Edelmetallsalz beziehungsweise der Edelmetallsäure wird das so behandelte Material mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel gewaschen, um die Salz- beziehungsweise Säurereste sowie das herausgelöste Übergangsmetall zu entfernen. Anschließend wird das Material getrocknet.

Üblicherweise wird das katalytische Material auf eine Gasdiffusionsschicht aufgebracht, die der gleichmäßigen Verteilung der Reaktionsgase dient und üblicherweise aus einem

kohlenstoffbasierten Gewebe besteht. Ein solches Gefüge aus Gasdiffusionsschicht (GDL) und einer aufgetragenen Schicht des katalytischen Materials wird auch als Gasdiffusionselektrode bezeichnet.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle mit zumindest einer Membran-Elektroden-Einheit aufweisenden Einzelzelle, die eine zwischen zwei Elektroden sandwichartig angeordnete Polymerelektrolytmembran enthält, wobei die Elektroden ein katalytisches Material gemäß der vorliegenden Erfindung aufweisen. Vorzugsweise handelt es sich bei der Brennstoffzelle um eine Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle, deren Protonenleitung über einen an der Polymerelektrolytmembran komplexiert vorliegenden Elektrolyten realisiert ist. Insbesondere kann hier eine mit Phosphorsäure H_3PO_4 behandelte Membran aus Polybenzimidazol PBI eingesetzt werden.

Durch die erfindungsgemäße „Edelmetallwäsche“ werden auf der Oberfläche der Edelmetalllegierung gezielt Metalle, nämlich die des zumindest einen weiteren Übergangsmetalls, ausgetauscht, um die Reaktionskinetik für die ORR zu beeinflussen. Es werden unedle Metalle (die Übergangsmetalle) auf der Oberfläche der Legierungspartikel durch edlere Übergangsmetalle ersetzt und im Gegensatz zum Stand der Technik nicht nur herausgelöst. Somit bleibt die sensible Oberflächenstruktur für die Reaktion erhalten und wird nicht durch Fehlstellen von den herausgelösten Übergangsmetallen zerstört.

Die Erfindung wird nachfolgend in Ausführungsbeispielen anhand der dazugehörigen Abbildungen näher erläutert. Es zeigen:

- Figur 1A eine stark schematisierte Brennstoffzelle;
- Figur 1B einen Ausschnitt aus Figur 1A mit einer Membran-Elektroden-Einheit;
- Figur 1C eine detailliertere Darstellung einer Membran-Elektroden-Einheit gemäß der vorliegenden Erfindung; und
- Figur 2 den Leistungsverlauf einer Membran-Elektroden-Einheit mit Gasdiffusionselektroden, die ein erfindungsgemäßes katalytisches Material (PtNiCo-Pt) enthalten.

Figur 1A zeigt in einer stark schematisierten Darstellung eine Brennstoffzelle 10 mit einem Brennstoffzellenstapel, der aus einer Vielzahl von Einzelzellen 12 besteht, von denen jede eine Membran-Elektroden-Einheiten 14 (MEA) aufweist. Eine solche ist in Figur 1B in einer vergrößerten Schnittansicht gezeigt. Eine etwas detailliertere Darstellung eines Ausschnitts der Membran-Elektroden-Einheit 14 zeigt Figur 1C ebenfalls in Schnittansicht.

Wie aus den Figuren 1B und 1C ersichtlich ist, umfasst die MEA 14 eine protonenleitende (im Wesentlichen wasserfreie) Polymerelektrolytmembran 16, die aus einem geeigneten Polymermaterial 24 gebildet und mit zumindest einem Elektrolyten 26 imprägniert ist. Beispielsweise kann das Polymermaterial ein Polymer aus der Gruppe der Polyazole und Polyphosphazeine sein. Insbesondere sind hier Polybenzimidazole, Polypyridine, Polypyrimidine, Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polychinoxaline, Polythiadiazole, Poly(tetrazapyrene), Polyvinylpyridine, Polyvinylimidazole zu nennen.

Die wasserfreie Protonenleitung der Polymermembran 16 beziehungsweise des Polymermaterials 24 basiert auf dem Elektrolyten 26, der insbesondere eine Lösung eines hochsiedenden temperaturbeständigen Elektrolyten ist. Vorzugsweise handelt es sich um eine Säure, wie Phosphorsäure, Phosphinsäure, Phosphonsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäure, eine insbesondere (per)halogenierte Alkyl- oder Arylsulfonsäure oder (per)halogenierte Alkyl- oder Arylphosphonsäure, insbesondere Methansulfonsäure oder Phenylsulfonsäure. Ebenso kommen Phosphorsäurealkyl- oder -arylester, Heteropolysäuren, wie Hexafluorglutarsäure (HFGA) oder Squarsäure (SA), in Frage. Alternativ kann der Elektrolyt 26 eine Base sein, insbesondere ein Alkali- oder Erdalkalihydroxid, wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder Lithiumhydroxid. Auch Polysiloxane oder stickstoffhaltige Heterocyclen können als Elektrolyt 26 oder Elektrolytzusatz eingesetzt werden, beispielsweise Imide, Imidazole, Triazole und Derivate von diesen, insbesondere Perfluorsulfonimide. Ebenfalls kommen ionische Flüssigkeiten, wie 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtrifluormethansulfonit, als Elektrolyt in Frage. Alle vorgenannten Elektrolyte können auch als Derivat oder Salze eingesetzt werden. Auch ist denkbar, eine Mischung verschiedener der vorgenannten Elektrolyte zur Imprägnierung des Polymermaterials 24 einzusetzen.

Bevorzugt werden Protonenaustauschermembranen eingesetzt, die durch Imprägnierung eines temperaturbeständigen basischen Polymers mit einer Säure gebildet werden. Im vorliegenden

Beispiel wird eine Membran aus Polybenzimidazol (PBI) als wasserfreies Polymermaterial 24 verwendet, an der Phosphorsäure als Elektrolyt 26 gebunden vorliegt.

An den beiden äußeren Membranflächen schließt jeweils eine Gasdiffusionselektrode 18a und 18b an, nämlich eine als Kathode geschaltete Elektrode 18a auf Kathodenseite der Membran 16 und eine als Anode geschaltete Elektrode 18b auf Anodenseite. Die Gasdiffusionselektroden 18a und 18b umfassen jeweils eine mikroporöse Katalysatorschicht 20a und 20b, welche die Polymerelektrolytmembran 16 beidseitig kontaktieren. Die Katalysatorschichten 20a, 20b enthalten als eigentlich reaktive Zentren der Elektroden ein katalytisches Material gemäß vorliegender Erfindung, bei dem es sich um eine binäre, ternäre oder höhere Edelmetalllegierung als katalytisch wirksame Substanz handelt. Diese umfasst zumindest ein Element der Platin- und/oder Goldgruppe, insbesondere wie Platin, Iridium oder Ruthenium, Palladium, Gold und/oder Silber, und zumindest ein weiteres Übergangsmetall, wie Chrom, Cobalt, Nickel, Eisen, Kupfer, Iridium und/oder Ruthenium. Bevorzugt liegt die katalytische Substanz auf einem porösen, elektrisch leitenden Trägermaterial fixiert vor. Für das Trägermaterial kommen gasdurchlässige elektrisch leitfähige Kohlenstoffmaterialien, wie etwa gasdurchlässige Partikel, Gewebe und Filze auf Kohlenstoffbasis in Frage. Über das Trägermaterial der Katalysatorschichten 20a und 20b ist eine elektrisch leitfähige Anbindung der Reaktionszentren der Elektroden mit einem äußeren Stromkreis (nicht dargestellt) realisiert.

Die Gasdiffusionselektroden 18a und 18b umfassen zudem jeweils eine Gasdiffusionsschicht (GDL für gas diffusion layer) 22a und 22b, die an den jeweils äußeren, von der Polymerelektrolytmembran 16 abgewandten Flächen der Katalysatorschicht 20a beziehungsweise 20b anschließen. Funktion der GDL 22a, 22b ist es, eine gleichmäßige Anströmung der Katalysatorschichten 20a, 20b mit den Reaktionsgasen Sauerstoff beziehungsweise Luft auf der Kathodenseite und Wasserstoff auf der Anodenseite zu gewährleisten. Ferner kann die GDL 18a, 18b angrenzend an die Katalysatorschicht 20a, 20b noch eine dünne mikroporöse Schicht aufweisen, beispielsweise auf Kohlenstoffbasis (nicht dargestellt). Nicht dargestellt in den Figuren 1B und 1C sind zudem so genannte Bipolarplatten (BP), die beidseitig an den MEA-Verbund anschließen und für die Zuleitung der Prozessgase sowie die Ableitung des Produktwassers sorgen und zudem die einzelnen MEA 14 im Brennstoffzellenstapel 12 gasdicht voneinander trennen.

Die Herstellung des katalytischen Materials für die Katalysatorschichten 20A und 20B erfolgt erfindungsgemäß dadurch, dass die kohlenstoffgeträgerte Edelmetalllegierung einer Wäsche mit einer Lösung eines Edelmetallsalzes oder Edelmetallsäure unterzogen wird. Wichtig bei der

Auswahl des Edelmetalls der Waschlösung ist dabei, dass dieses ein höheres positives elektrochemisches Potential aufweist, als das aus der Oberfläche der Edelmetalllegierung zu entfernenden Übergangsmetalls. Dabei kann das Edelmetall der Waschlösung grundsätzlich aus dem gleichen Metall der Platin- oder Goldgruppe der katalytischen Edelmetalllegierung gewählt werden, beispielsweise Platin. Ausführungsbeispiele für die Herstellung des erfindungsgemäßen katalytischen Materials werden nachfolgend beschrieben.

Dabei wird grundsätzlich das entsprechende Edelmetallsalz oder die Edelmetallsäure in einem geeigneten Gefäß in destilliertem Wasser gelöst. Beispielsweise wird hierbei ein Edelmetallgehalt von 1 bis 10 mmol, insbesondere von 2 bis 3 mmol in 100 ml H₂O eingestellt. Zu dieser Lösung werden beispielsweise 4 g der kohlenstoffgeträgerten Edelmetalllegierung zugegeben und für 90 Minuten gerührt. Anschließend wird die Lösung mit weiteren 100 ml H₂O verdünnt und für weitere 12 bis 20 Stunden gerührt. Das so behandelte Produkt wird mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen, filtriert und beispielsweise über Silika-Trockenperlen getrocknet.

Der fertige Katalysator kann dann mit einem Porenbildner in einer organischen Flüssigkeit, beispielsweise N,N-Dimethylacetamid zu einer Paste verarbeitet werden und mit einem Zieh rakel auf eine Gasdiffusionsschicht aufgetragen werden. Die beschichtete GDL wird in einem Vakuumofen bei 150 °C und einem Druck von 300 mbar 16 Stunden lang getrocknet. Nach der Trocknung ist die beschichtete GDL eine einsatzbereite Elektrode für die HT-Brennstoffzelle.

Besonders bevorzugte Edelmetalllegierungen sowie ihre molaren beziehungsweise atomaren Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Legierungskatalysatoren	
Pt-Ni-Co	3 : 0,5 : 0,5
	3 : 3 : 1
	3 : 6 : 3
	2 : 1 : 1
Pt-Ir	3 : 1
	2 : 1
Pt-Ru	3 : 1

	2 : 1
Pt-Ru-Ir	3 : 0,5 : 0,5
Pt-Co	3 : 1
	1 : 1

Bevorzugte Salz- oder Säureverbindungen von Edelmetallen, die für die Lösung der Edelmetallwäsche eingesetzt werden können, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

Salze/Säuren	Formel
Iridiumchlorid-hydrat	$\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Rutheniumchlorid	RuCl_3
Palladiumnitrat	PdNO_3
Hexachloropalladiumsäure	$\text{H}_2\text{PdCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Platinnitrat	PtNO_3
Tetrachloroplatinsäure	$\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Hexachloroplatinsäure	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Goldchlorid	AuCl_3
Hexachlorogoldsäure	$\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Silbernitrat	AgNO_3

Beispiele für die Herstellung des erfindungsgemäßen katalytischen Materials für die Gasdiffusionselektroden 18a und 18b werden nachfolgend beschrieben.

Beispiel 1

In einem Becherglas wird 1,158 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ in 100 ml H_2O aufgelöst. Zu der Lösung wird 4 g Legierungskatalysator zugegeben und 90 gerührt. Anschließend wird die Lösung mit zusätzlichen 100 ml verdünnt und 12 bis 20 stunden lang gerührt. Das Produkt wird mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen, filtriert, getrocknet und anschließend zu Elektroden weiterverarbeitet.

Beispiel 2

In einem Becherglas wird 1,03 g $\text{HAuCl}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ in 100 ml H_2O aufgelöst. Zu der Lösung wird 4 g Legierungskatalysator zugegeben und 90 min gerührt. Anschließend wird die Lösung mit zusätzlichen 100 ml verdünnt und 12 bis 20 Stunden lang gerührt. Das Produkt wird mit

destilliertem Wasser mehrfach gewaschen, filtriert, getrocknet und anschließend zu Elektroden weiterverarbeitet.

Beispiel 3

In einem Becherglas wird 0,58 g RuCl_3 in 100 ml H_2O aufgelöst. Zu der Lösung wird 4 g Legierungskatalysator zugegeben und 90 min lang gerührt. Anschließend wird die Lösung mit zusätzlichen 100 ml verdünnt und 12 bis 20 Stunden lang gerührt. Das Produkt wird mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen, filtriert, getrocknet und anschließend zu Elektroden weiterverarbeitet.

Figur 2 zeigt die Leistungscharakteristik des nach Beispiel 1 hergestellten Katalysators PtNiCo (3 : 0,5 : 0,5), der mit Hexachloroplatinsäure H_2PtCl_6 behandelt wurde. Eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß Figur 1, die diesen Katalysator enthielt, zeigte bei 0,6 V eine Leistungsdichte von bis zu $0,87 \text{ W/cm}^2$.

Bezugszeichenliste

10	Brennstoffzelle
12	Einzelzelle
14	Membran-Elektroden-Einheit (MEA)
16	Polymerelektrolytmembran
18a	erste Gasdiffusionselektrode (Kathode)
18b	zweite Gasdiffusionselektrode (Anode)
20a	kathodenseitige Katalysatorschicht
20b	anodenseitige Katalysatorschicht
22a	kathodenseitige Gasdiffusionsschicht (GDL)
22b	anodenseitige Gasdiffusionsschicht (GDL)
24	Polymermaterial
26	Elektrolyt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines katalytischen Materials für Elektroden einer Brennstoffzelle, wobei eine auf einem elektrisch leitfähigen, kohlenstoffhaltigen Trägermaterial haftende Edelmetalllegierung, die zumindest ein Metall der Platin- und/oder Goldgruppe und zumindest ein weiteres Übergangsmetall umfasst, mit einer Lösung eines Salzes oder einer Säure eines Edelmetalls, welches in der vorliegenden Lösung ein höheres positives elektrochemisches Potential aufweist als das zumindest eine weitere Übergangsmetall der Edelmetalllegierung, in Kontakt gebracht wird, so dass auf einer Oberfläche der Edelmetalllegierung zumindest ein Teil des zumindest einen Übergangsmetalls elektrochemisch gegen Atome des Edelmetalls ausgetauscht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das zumindest eine Metall der Platin- oder Goldgruppe und/oder das Edelmetall unabhängig voneinander ein Element ist der Gruppe Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Ag, insbesondere der Gruppe Pt, Pd, Au, Ag, Ir, Ru, vorzugsweise Pt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das zumindest eine weitere Übergangsmetall ein Element ist der I., V., VI. VII. und/oder VIII. Nebengruppe des PSE, insbesondere ein Element der Gruppe Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Ir, Ru.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Edelmetalllegierung eine binäre Legierung der Zusammensetzung PtM ist, mit $M = \text{Co, Cu, Fe, Cr, Ir oder Ru}$.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Edelmetalllegierung eine ternäre Legierung der Zusammensetzung PtXY ist, mit $X \neq Y = \text{Co, Ni, Cu, Fe, Cr, Ir oder Ru}$.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das kohlenstoffhaltige Trägermaterial Graphit oder eine Modifikation von Graphit ist.
7. Katalytisches Material für Elektroden einer Brennstoffzelle, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 6, umfassend ein elektrisch leitfähiges, kohlenstoffhaltiges Trägermaterial sowie eine auf dem Trägermaterial haftende Edelmetalllegierung, die zumindest ein Metall

der Platin- und/oder Goldgruppe und zumindest ein weiteres Übergangsmetall umfasst, wobei eine Konzentration des zumindest einen Metalls der Platin- und/oder Goldgruppe auf einer Oberfläche der Edelmetalllegierung höher ist als in einem Inneren derselben.

8. Brennstoffzelle (10) mit zumindest einer, eine Membran-Elektroden-Einheit (14) aufweisenden Einzelzelle (12), die eine zwischen zwei Elektroden (18a, 18b) sandwichartig angeordnete Polymerelektrolytmembran (16) enthält, wobei die Elektroden (18a, 18b) ein katalytisches Material nach Anspruch 7 aufweisen.

1/2

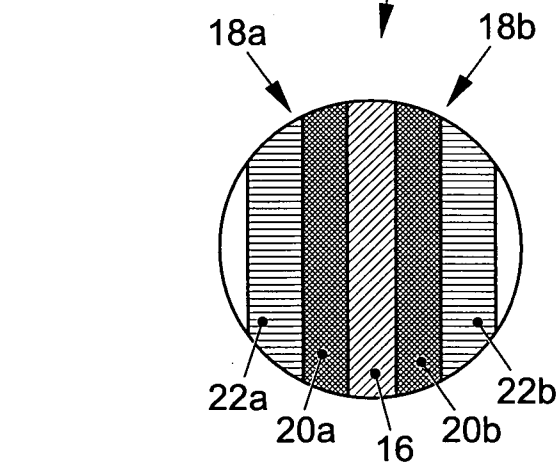
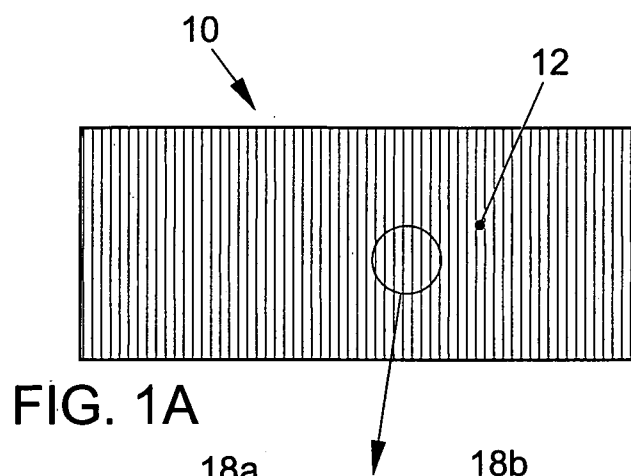


FIG. 1B

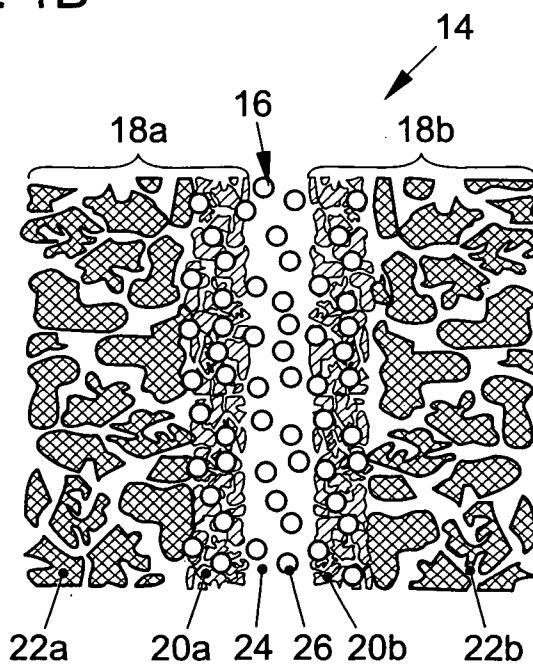


FIG. 1C

2/2

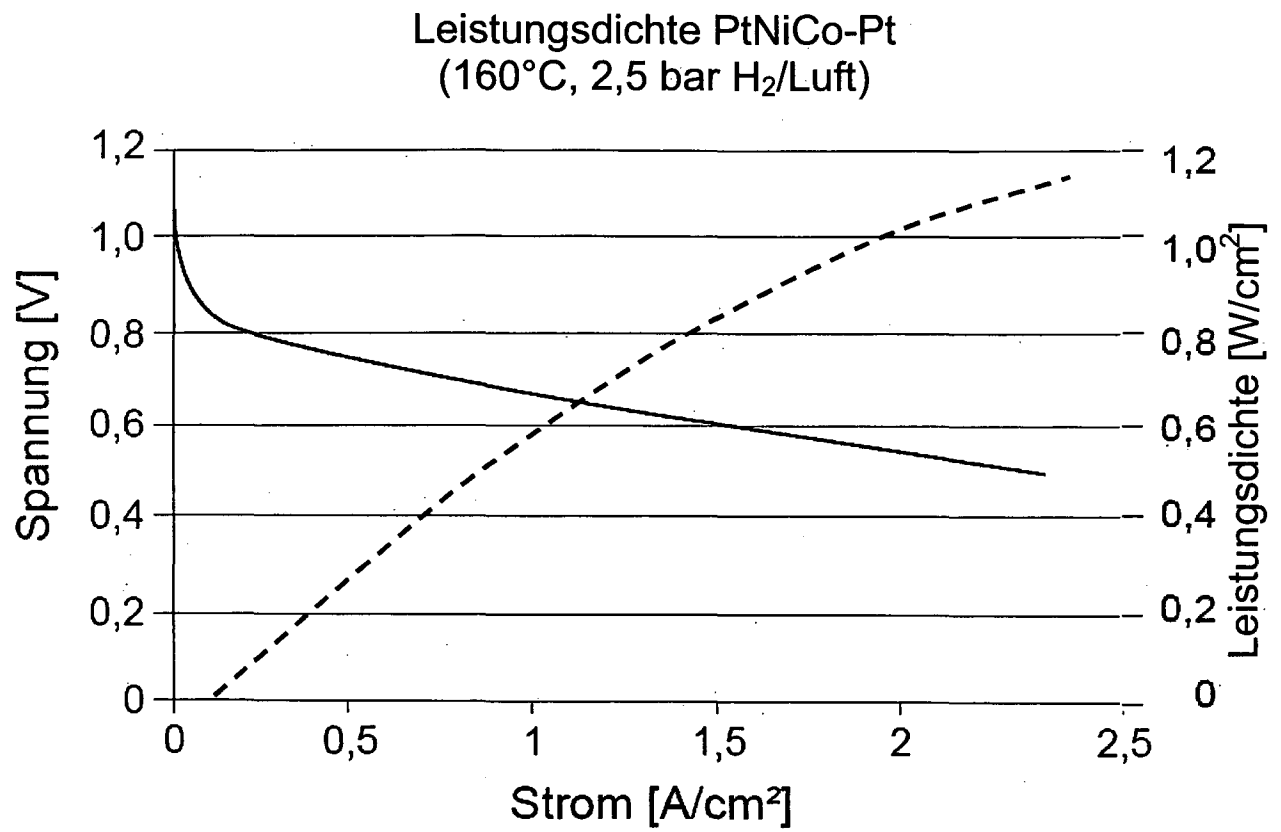


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/006946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/86 H01M4/92 H01M4/88 B22F1/02 B22F9/24 ADD.		
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 B22F		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZAHNG J ET AL: "Platinum Monolayer on Nonnoble Metal-Noble Metal Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysis for O ₂ Reduction", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B (ONLINE), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COLUMBUS, OH, US, vol. 109, 11 November 2005 (2005-11-11), pages 22701-22704, XP002461601, ISSN: 1520-5207, DOI: DOI:10.1021/JP055634C the whole document -/--	1-8
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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 23 February 2011		Date of mailing of the international search report 24/03/2011
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 Kuhn, Tanja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/006946

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	-& ZHANG J ET AL: "Platinum Monolayer Electrocatalysts for O ₂ Reduction: Pt monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B (ONLINE), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 108, 22 June 2004 (2004-06-22), pages 10955-10964, XP002624462, -----	1-8
A	WO 2008/025750 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; LOPEZ MARCO [DE]; LENNARTZ MICHAEL [DE]; GOIA) 6 March 2008 (2008-03-06) page 1, line 5 - page 2, line 5 page 4, line 5 - line 17 page 6, line 1 - page 7, line 16 page 8, line 7 - line 8 page 9, line 14 - page 10, line 27 examples 1,2,4,5 claims 4,5,7-10,12,13 -----	1-8
A	WO 97/37396 A1 (UNIV CASE WESTERN RESERVE [US]) 9 October 1997 (1997-10-09) the whole document -----	1-8
A	EP 0 165 024 A2 (GINER INC [US]) 18 December 1985 (1985-12-18) page 1 - paragraph 1 example 1 -----	1,5
A	US 6 689 505 B1 (ALBERS PETER [DE] ET AL) 10 February 2004 (2004-02-10) page 4, line 5 - line 10 page 5, line 15 - line 25 page 6, line 1 - page 7, line 7 page 14, line 14 - page 15, line 29 page 14, line 13 - line 27; claims 4,5,7-10, 12,13 -----	1,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/006946

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008025750	A1	06-03-2008	CA 2661488 A1 06-03-2008
		CA 2661489 A1 06-03-2008	
		CN 101516550 A 26-08-2009	
		CN 101522345 A 02-09-2009	
		EP 2059360 A1 20-05-2009	
		EP 2059361 A1 20-05-2009	
		WO 2008025751 A1 06-03-2008	
		JP 2010501344 T 21-01-2010	
		JP 2010501345 T 21-01-2010	
		KR 20090049613 A 18-05-2009	
		KR 20090045412 A 07-05-2009	
		US 2010086832 A1 08-04-2010	
		US 2010092841 A1 15-04-2010	
WO 9737396	A1	09-10-1997	AU 2603997 A 22-10-1997
			EP 0907977 A1 14-04-1999
			US 6025085 A 15-02-2000
			US 5716727 A 10-02-1998
EP 0165024	A2	18-12-1985	JP 61008851 A 16-01-1986
US 6689505	B1	10-02-2004	AT 344539 T 15-11-2006
			BR 0004573 A 03-04-2001
			CA 2316715 A1 27-02-2001
			JP 2001085020 A 30-03-2001
			KR 20010067113 A 12-07-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/006946

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M4/86 H01M4/92 H01M4/88 B22F1/02 B22F9/24 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M B22F		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ZAHNG J ET AL: "Platinum Monolayer on Nonnoble Metal-Noble Metal Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysis for O ₂ Reduction", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B (ONLINE), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COLUMBUS, OH, US, Bd. 109, 11. November 2005 (2005-11-11), Seiten 22701-22704, XP002461601, ISSN: 1520-5207, DOI: DOI:10.1021/JP055634C das ganze Dokument -/--	1-8
☒ 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. Februar 2011		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 24/03/2011
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 Kuhn, Tanja

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	-& ZHANG J ET AL: "Platinum Monolayer Electrocatalysts for O ₂ Reduction: Pt monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B (ONLINE), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 108, 22. Juni 2004 (2004-06-22), Seiten 10955-10964, XP002624462, -----	1-8
A	WO 2008/025750 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; LOPEZ MARCO [DE]; LENNARTZ MICHAEL [DE]; GOIA) 6. März 2008 (2008-03-06) Seite 1, Zeile 5 - Seite 2, Zeile 5 Seite 4, Zeile 5 - Zeile 17 Seite 6, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 16 Seite 8, Zeile 7 - Zeile 8 Seite 9, Zeile 14 - Seite 10, Zeile 27 Beispiele 1,2,4,5 Ansprüche 4,5,7-10,12,13 -----	1-8
A	WO 97/37396 A1 (UNIV CASE WESTERN RESERVE [US]) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) das ganze Dokument -----	1-8
A	EP 0 165 024 A2 (GINER INC [US]) 18. Dezember 1985 (1985-12-18) Seite 1 - Absatz 1 Beispiel 1 -----	1,5
A	US 6 689 505 B1 (ALBERS PETER [DE] ET AL) 10. Februar 2004 (2004-02-10) Seite 4, Zeile 5 - Zeile 10 Seite 5, Zeile 15 - Zeile 25 Seite 6, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 7 Seite 14, Zeile 14 - Seite 15, Zeile 29 Seite 14, Zeile 13 - Zeile 27; Ansprüche 4,5,7-10, 12,13 -----	1,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/006946

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2008025750	A1	06-03-2008	CA	2661488 A1	06-03-2008
			CA	2661489 A1	06-03-2008
			CN	101516550 A	26-08-2009
			CN	101522345 A	02-09-2009
			EP	2059360 A1	20-05-2009
			EP	2059361 A1	20-05-2009
			WO	2008025751 A1	06-03-2008
			JP	2010501344 T	21-01-2010
			JP	2010501345 T	21-01-2010
			KR	20090049613 A	18-05-2009
			KR	20090045412 A	07-05-2009
			US	2010086832 A1	08-04-2010
			US	2010092841 A1	15-04-2010

WO 9737396	A1	09-10-1997	AU	2603997 A	22-10-1997
			EP	0907977 A1	14-04-1999
			US	6025085 A	15-02-2000
			US	5716727 A	10-02-1998

EP 0165024	A2	18-12-1985	JP	61008851 A	16-01-1986

US 6689505	B1	10-02-2004	AT	344539 T	15-11-2006
			BR	0004573 A	03-04-2001
			CA	2316715 A1	27-02-2001
			JP	2001085020 A	30-03-2001
			KR	20010067113 A	12-07-2001
