



(10) **DE 10 2021 119 178 B4** 2023.09.21

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2021 119 178.5**
(22) Anmeldetag: **23.07.2021**
(43) Offenlegungstag: **26.01.2023**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **21.09.2023**

(51) Int Cl.: **C01G 55/00 (2006.01)**
C25B 13/04 (2021.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Carl von Ossietzky Universität Oldenburg,
Körperschaft des öffentlichen Rechts, 26129
Oldenburg, DE; Deutsches Zentrum für Luft- und
Raumfahrt e.V., 53227 Bonn, DE**

(72) Erfinder:
**Schwan Hosseiny, Seyed, Dr., 49696 Molbergen,
DE; Wark, Michael, Prof. Dr., 26129 Oldenburg, DE;
Nardo, Timo Di, 26129 Oldenburg, DE; Komsiyyska,
Lidiya, Dr., 85049 Ingolstadt, DE**

(74) Vertreter:
**LBP Lemcke, Brommer & Partner Patentanwälte
mbB, 76135 Karlsruhe, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
WO 2018/ 234 194 A1

(54) Bezeichnung: **Durch ein elektrisches Feld induzierte, grö ßenselektive Synthese von Metalloxid-Nanopartikeln**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Metalloxid-haltigen Nanopartikeln mit einer vorbestimmten mittleren Partikelgröße, umfassend folgende Schritte:

i) Bereitstellen einer Zelle mit einem leitfähigen Separator, der ein erstes Kompartiment von einem zweiten Kompartiment in der Zelle trennt;

ii) Bereitstellen einer ersten Lösung in dem ersten Kompartiment der Zelle, wobei die erste Lösung mindestens eine Metall-haltige Verbindung V1 in gelöster und/oder in kolloidal gelöster Form enthält, wobei die Metall-haltige Verbindung V1 eine elektrische oder ionische Ladung aufweist;

iii) Bereitstellen einer zweiten Lösung in dem zweiten Kompartiment der Zelle;

iv) Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen dem ersten und dem zweiten Kompartiment, wodurch eine elektro-phoretisch getriebene Bewegung mindestens der eine elektrische oder ionische Ladung aufweisenden Metall-haltigen Verbindung V1 im elektrischen Feld bewirkt wird; dadurch gekennzeichnet, dass

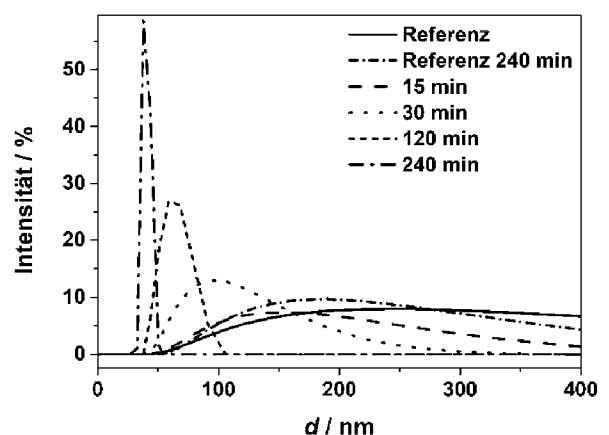
iv.a) die vorbestimmte mittlere Partikelgröße auswählbar ist im Bereich von 10 nm bis 200 nm, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung, indem das elektrische Feld im Schritt iv) für eine vorbestimmte Dauer im Bereich von 30 min bis 24 h angelegt wird; und

iv.b) im Schritt iv) eine Aufkonzentration der Metall-haltigen Verbindung V1 in der ersten Lösung, insbesondere im Bereich der stärksten Feldlinien, sowie mindestens teilweise eine Kondensation und/oder eine Aggregation der Metall-haltigen Verbindung V1 in der ersten Lösung in dem ersten Kompartiment bewirkt wird; und

v) nach Ablauf der vorbestimmten Dauer im Schritt iv) die erste Lösung teilweise oder vollständig aus dem ersten

Kompartiment entnommen wird, wobei eine Lösung oder kolloidale Lösung der Metalloxid-haltigen Nanopartikel mit der vorbestimmten mittleren Partikelgröße erhalten wird, und wobei die Metalloxid-haltigen Nanopartikel eine im Wesentlichen monomodale Größenverteilung mit einem Polydispersitätsindex von maximal 1,2 aufweisen; und

vi) Trocknen der im Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel mit der vorbestimmten mittleren Partikelgröße.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metalloxid-haltigen Nanopartikeln mit einer vorbestimmten mittleren Partikelgröße und einer engen Größenverteilung durch Anwendung eines elektrischen Feldes auf eine Metall-haltige Lösung oder kolloidale Lösung, mit diesem Verfahren hergestellte Metalloxid-haltige Nanopartikel sowie die Verwendung solcher Metalloxid-haltigen Nanopartikel als Materialien für Katalysatoren.

[0002] Nanopartikel, die Metalloxid-Komponenten enthalten bzw. im Wesentlichen aus diesen aufgebaut sind, sind als Materialien für Katalysatoren sowie zur Herstellung anderer chemischer Erzeugnisse aus verschiedenen Gründen hochinteressant. Zum einen können sie für vielfältige industrielle Anwendungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel bei der Herstellung von Feinchemikalien, pharmazeutischen Produkten oder Zwischenstufen davon, Lacken und Farben sowie als Materialien für Katalysatoren. Zum anderen sind sie aufgrund ihres vorteilhaften Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen besonders effizient und zielgerichtet einsetzbar, insbesondere als hochaktive Katalysatormaterialien, zum Beispiel im Bereich der Wasserelektrolyse zur Energieerzeugung oder im Bereich der Abgasreinigung, speziell in Katalysatoren für Automobile.

[0003] Als Metall-Komponente in derartigen Metalloxid-haltigen Nanopartikeln können eine Reihe von Metallen und Edelmetallen zum Einsatz kommen, insbesondere solche der Kupfergruppe und der Platingruppe, zum Beispiel Iridium, Rhodium, Platin, oder auch Titan, Aluminium, Kupfer und Zirkonium, um nur einige zu nennen. Beispielhaft sei hier auf einige Arbeiten aus der Literatur zur Herstellung von Iridiumoxid-haltigen Nanopartikeln verwiesen: (1) Thomas E. Mallouk et al.: „A High Yield Synthesis of Ligand-Free Iridium Oxide Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity“, J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 402-406; (2) Peng Diao et al.: „Iridium Oxide Nanoparticles and Iridium/Iridium Oxide Nanocomposites: Photochemical Fabrication and Application in Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol“, Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 16738-16749; (3) Y. Nagao et al.: „Electrocatalytic activity of iridium oxide nanoparticles coated on carbon for oxygen reduction as cathode catalyst in polymer electrolyte fuel cell“, J. Power Sources 195 (2010) 5938-5941; (4) Ning Liu et al.: „Electrodeposition of Iridium Oxide Nanoparticles for pH Sensing Electrodes“, J. Electrochem. Soc. 2016, 163, B845. Den hier angeführten Methoden zur Herstellung von Metalloxid-haltigen Nanopartikeln ist gemeinsam, dass sie alle aufwändige Verfahrensschritte, wie zum Beispiel Ansäuern unter strikter Temperaturkontrolle oder Einsatz von UV-Licht, erfordern, und des Weiteren, dass sie zu Nanopartikeln mit einer Partikelgröße im Bereich von etwa 1 bis 4 nm führen, zum Beispiel 1 bis 2 nm, etwa 2 nm, oder 2 bis 3 nm.

[0004] Die Anwendung eines elektrischen Feldes auf eine Metall-haltige Lösung oder Suspension wird in der wissenschaftlichen Literatur zum Beispiel im Zusammenhang mit einer elektrophoretischen Abscheidung von Katalysatoren diskutiert, dies jedoch mit sehr engem Fokus auf die Beschichtung von Membranen mit Pt und Pt-Ionomeren, wie zum Beispiel in H. Munakata et al., „Preparation of Nano-Structured Catalyst Layers on nafion® Membrane by Electrophoretic Deposition“, ECS Transactions, 3 (1), pp. 329-335 (2006) beschrieben.

[0005] Eigene Arbeiten der Anmelderin haben darüber hinaus in der deutschen Patentanmeldung Nr. DE 10 2017 114 030 A1 (= WO 2018 / 234 194 A1) eine elektrophoretische selektive Membranmodifizierung mit Iridiumoxid als Katalysator beschrieben. Die WO 2018 / 234 194 A1 betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Separatoren mittels Elektrophorese, bei dem eine erste Lösung mit einer Verbindung V1 in einem ersten Kompartiment und eine zweite Lösung in einem zweiten Kompartiment einer Zelle bereitgestellt wird; ein elektrisches Feld zwischen dem ersten und dem zweiten Kompartiment angelegt wird, wodurch eine elektrophoretisch getriebene Bewegung der geladenen Verbindung V1 in Richtung auf einen zwischen den Kompartimenten angeordneten Separator hin und ein Abscheiden der Verbindung V1 sowie eine Präzipitationsreaktion an der Oberfläche OF AN des Separators, durch welche die Verbindung V1 in eine Verbindung V1 PRÄZ überführt wird, bewirkt wird; wobei der mit der Verbindung V1 PRÄZ beschichtete Separator erhalten wird; und wobei die Verbindung V1 in gelöster und/oder in kolloidal gelöster Form in der ersten Lösung vorliegt und mindestens Iridium enthält.

[0006] Die Anwendung eines elektrischen Feldes auf eine Metall-haltige Lösung, kolloidale Lösung oder Suspension zur Herstellung Metalloxid-haltiger Nanopartikel mit einer mittleren Partikelgröße, die über einen relativ weiten Größenbereich einstellbar ist, wobei die Nanopartikel zudem eine enge Größenverteilung aufweisen, wurde bisher nicht beschrieben.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein einfach durchzuführendes, effizientes und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung Metalloxid-haltiger Nanopartikel mit einer mittleren Partikelgröße, die über einen relativ weiten Größenbereich einstellbar ist, insbesondere zwischen zum Beispiel 10 nm und 200

nm, bereitzustellen. Zudem ist es für den späteren Einsatz der Nanopartikel in industriellen Anwendungen, insbesondere als Katalysatormaterialien, wünschenswert, dass die Nanopartikel eine möglichst enge Größenverteilung aufweisen. Des Weiteren soll das Herstellungsverfahren vorzugsweise ohne erhöhte Temperaturen, die sich nachteilig auf die (Katalysator-)Eigenschaften auswirken können, durchführbar sein.

[0008] Dementsprechend wird ein Verfahren zur Herstellung von Metalloxid-haltigen Nanopartikeln mit einer vorbestimmten mittleren Partikelgröße vorgeschlagen, umfassend folgende Schritte:

- i) Bereitstellen einer Zelle mit einem leitfähigen Separator, der ein erstes Kompartiment von einem zweiten Kompartiment in der Zelle trennt;
- ii) Bereitstellen einer ersten Lösung in dem ersten Kompartiment der Zelle, wobei die erste Lösung mindestens eine Metall-haltige Verbindung V1 in gelöster und/oder in kolloidal gelöster Form enthält, wobei die Metall-haltige Verbindung V1 eine elektrische oder ionische Ladung aufweist;
- iii) Bereitstellen einer zweiten Lösung in dem zweiten Kompartiment der Zelle;
- iv) Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen dem ersten und dem zweiten Kompartiment, wodurch eine elektrophoretisch getriebene Bewegung mindestens der eine elektrische oder ionische Ladung aufweisenden Metall-haltigen Verbindung V1 im elektrischen Feld bewirkt wird;

dadurch gekennzeichnet, dass

- iv.a) die vorbestimmte mittlere Partikelgröße auswählbar ist im Bereich von 10 nm bis 200 nm, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung, indem das elektrische Feld im Schritt iv) für eine vorbestimmte Dauer im Bereich von 30 min bis 24 h angelegt wird; und
- iv.b) im Schritt iv) eine Aufkonzentration der Metall-haltigen Verbindung V1 in der ersten Lösung, insbesondere im Bereich der stärksten Feldlinien, sowie mindestens teilweise eine Kondensation und/oder eine Aggregation der Metall-haltigen Verbindung V1 in der ersten Lösung in dem ersten Kompartiment bewirkt wird; und
- v) nach Ablauf der vorbestimmten Dauer im Schritt iv) die erste Lösung teilweise oder vollständig aus dem ersten Kompartiment entnommen wird, wobei eine Lösung oder kolloidale Lösung der Metalloxid-haltigen Nanopartikel mit der vorbestimmten mittleren Partikelgröße erhalten wird, und wobei die Metalloxid-haltigen Nanopartikel eine im Wesentlichen monomodale Größenverteilung mit einem Polydispersitätsindex von maximal 1,2 aufweisen; und
- vi) Trocknen der im Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel mit der vorbestimmten mittleren Partikelgröße.

[0009] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Metalloxid-haltige Nanopartikel, sowie deren Verwendung als Katalysatoren.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es leicht und mit überschaubarem Aufwand an Material und Zeit durchzuführen ist. Es ermöglicht in effizienter Weise eine größenselektive Herstellung von Metalloxid-haltigen Nanopartikeln mit einer vorbestimmten mittleren Partikelgröße im Bereich von 10 nm bis 200 nm, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung. Das vorgeschlagene Herstellungsverfahren erlaubt es zudem, die Metalloxid-haltigen Nanopartikel mit einer engen, im Wesentlichen monomodalen Größenverteilung zu erhalten. Des Weiteren kommt das Herstellungsverfahren ohne erhöhte Temperaturen aus, die sich nachteilig auf die Katalysator-Eigenschaften auswirken können. Die mittels des Verfahrens hergestellten Metalloxid-haltigen Nanopartikel sind aufgrund ihres günstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen insbesondere für einen effektiven Einsatz als stabile Katalysatormaterialien geeignet.

[0011] Es wird ausdrücklich festgestellt, dass die hierin beschriebenen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere die Schritte i) bis iv), nicht notwendigerweise alle zeitlich nacheinander stattfinden müssen; es ist unter anderem möglich, dass einige Schritte vollständig oder teilweise gleichzeitig stattfinden, oder dass einzelne Schritte vollständig oder teilweise in abweichender zeitlicher Reihenfolge durchgeführt werden können, ohne den Erfolg des Verfahrens zu beeinträchtigen.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise so ausgeführt, dass die Verbindung V1 (und, sofern vorhanden, die Verbindung V2) aufgrund ihrer elektrischen oder ionischen Ladung und/oder einer minimalen mittleren Partikelgröße von 2 nm, ggf. in aggregierter Form, speziell in Form von Nanopartikeln, den Separator im Wesentlichen nicht durchdringen kann. Auf diese Weise wird ein Verbleiben der Verbindung

V1 bzw. V2 in dem ersten Kompartiment der Zelle effektiv unterstützt. Vorteilhaft wird somit ein leitfähiger Separator eingesetzt, der ein Durchdringen des Separators für die Verbindung V1 bzw. V2 aufgrund einer elektrischen Ladung des Separators und/oder aufgrund einer maximalen Porengröße des Separators im Wesentlichen verhindert. Beispielsweise kann ein ionenselektiver Separator eingesetzt werden, der selektiv im Wesentlichen nur für Kationen und insbesondere im Wesentlichen nur für Protonen durchlässig ist. Möglich ist zum Beispiel die Verwendung einer Keramik oder einer Protonenaustauschmembran, wie etwa eines sulfonierten Tetrafluorethylen-basierten Fluorpolymer-Copolymers (zum Beispiel eine Nafion®-Membran), insbesondere in protonierter Form.

[0013] Als Lösemittel für die erste bzw. zweite Lösung kommen verschiedene mögliche Lösemittel in Betracht. So können die erste und/oder zweite Lösung, vorzugsweise die erste und zweite Lösung, jeweils mindestens ein polares und/oder ein nicht polares Lösemittel enthalten. Polare Lösemittel sind stark bevorzugt, da sie in der Regel eine bessere Löslichkeit für die Verbindung V1, die eine elektrische oder ionische Ladung trägt, aufweisen. Alternativ oder zusätzlich können die erste und/oder zweite Lösung, vorzugsweise die erste und zweite Lösung, jeweils mindestens ein protisches und/oder ein aprotisches Lösemittel enthalten. Als polare, protische Lösemittel geeignet sind zum Beispiel Wasser; verzweigte oder unverzweigte Alkohole, insbesondere Alkanole mit 1 oder mehr C-Atomen, zum Beispiel mit 1 bis 12 C-Atomen, speziell Methanol, Ethanol, usw.; Carbonsäuren mit 1 oder mehr C-Atomen, zum Beispiel mit 1 bis 8 C-Atomen, zum Beispiel Ameisensäure, Essigsäure, usw.; Mineralsäuren, ggf. in verdünnter Form, zum Beispiel Schwefelsäure, Salzsäure, usw.; auch primäre und sekundäre Amine und Amide. Als polare, aprotische Lösemittel geeignet sind zum Beispiel Ketone wie Aceton; Lactone wie γ -Butyrolacton; Lactame wie N-Methyl-2-pyrrolidon; Nitrile wie Acetonitril; tertiäre Carbonsäureamide wie Dimethylformamid; Harnstoffderivate wie Tetramethylharnstoff oder Dimethylpropylenharnstoff; Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid; Sulfone; Ester wie Methylacetat, Dimethylcarbonat, Propylencarbonat oder Ethylencarbonat. Die erste und/oder zweite Lösung, vorzugsweise die erste und zweite Lösung, enthalten insbesondere jeweils mindestens ein polares, protisches Lösemittel, speziell Wasser und/oder Alkohol, und ganz speziell Wasser.

[0014] In einer Ausführungsform wird das Verfahren durchgeführt, indem die erste und zweite Lösung jeweils Wasser als Lösemittel enthalten und einen pH-Wert pH_{WL1} bzw. pH_{WL2} aufweisen. Hierbei liegen die pH-Werte pH_{WL1} und/oder pH_{WL2} , insbesondere pH_{WL1} und pH_{WL2} , im sauren, neutralen und/oder basischen Bereich, speziell im neutralen und/oder basischen Bereich von $pH \geq 7$, spezieller im basischen Bereich von $pH > 7$, noch spezieller von $pH \geq 8$, und ganz speziell von $pH \geq 9$. Es ist auch möglich, durch ein nachfolgendes Ansäuern der wie hier beschrieben alkalisch eingestellten Lösung einen Kondensationsprozess von in der alkalischen Lösung enthaltenen Ionen, insbesondere von Anionen, speziell von Metall-haltigen Anionen, und ganz speziell von Ir-haltigen Anionen, zu initiieren. Mittels eines solchen Kondensationsprozesses können beispielsweise geladene Kolloide bzw. Nanopartikel erzeugt werden, die ebenfalls als Verbindung V1 im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

[0015] Das Metall in der Metall-haltigen Verbindung V1 umfasst insbesondere mindestens ein Metall aus der Gruppe ausgewählt aus Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Platin, Gold, Silber, Vanadium, Titan, Silizium, Aluminium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zirkonium, Zinn, Zink, Cer, Niob und Tantal.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Metall in der Metall-haltigen Verbindung V1 Iridium, und besonders bevorzugt ist das Metall in der Metall-haltigen Verbindung V1 Iridium. Hierbei kann die erste Lösung optional mindestens eine weitere Metall-haltige Verbindung V2 in gelöster und/oder in kolloidal gelöster Form enthalten, wobei die Metall-haltige Verbindung V2 eine elektrische oder ionische Ladung aufweist. Das Metall in der Metall-haltigen Verbindung V2 ist insbesondere ausgewählt unter Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Platin, Gold, Silber, Vanadium, Titan, Silizium, Aluminium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zirkonium, Zinn, Zink, Cer, Niob und Tantal.

[0017] Üblicherweise weist die erste Lösung im Schritt ii) einen Gehalt an Metall, insbesondere an Iridium, im Bereich von 0,000001 mol/l bis 10 mol/l, insbesondere von 0,001 mmol/l bis 50 mmol/l auf. Gegebenenfalls weist die erste Lösung zusätzlich zu Iridium einen Gehalt an Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Platin, Gold, Silber, Vanadium, Titan, Silizium, Aluminium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zirkonium, Zinn, Zink, Cer, Niob und/oder Tantal, insbesondere an Ruthenium, Titan, Platin, Rhodium, Tantal, Niob, Kupfer, Nickel, Kobalt, Silber und/oder Gold, auf. Wenn die erste Lösung zusätzlich einen Gehalt an einem oder mehreren der vorgenannten zusätzlichen Metalle aufweist, so liegt der Gehalt eines betreffenden Metalls üblicherweise jeweils im Bereich von 0,000001 mol/l bis 10 mol/l, insbesondere von 0,001 mmol/l bis 50 mmol/l.

[0018] In einer Ausführungsform umfasst die Verbindung V1 mindestens eine kationische Spezies KS und/oder eine anionische Spezies AS, insbesondere eine kationische Spezies KS und eine anionische Spezies AS. Sofern hierbei in der ersten Lösung eine oder mehrere weitere Metall-haltige Verbindungen V2 enthalten sind, so umfassen diese ebenfalls mindestens eine kationische Spezies KS und/oder eine anionische Spezies AS, insbesondere eine kationische Spezies KS und eine anionische Spezies AS. Die kationische Spezies KS ist im Allgemeinen ein Alkalimetall-Kation, ein Erdalkalimetall-Kation, H^+ und/oder $(NH_4)^+$, insbesondere $(NH_4)^+$, H^+ und/oder ein Alkalimetall-Kation, speziell $(NH_4)^+$, H^+ , Li^+ , K^+ oder Na^+ , und ganz speziell $(NH_4)^+$ oder Na^+ . Die anionische Spezies AS enthält in dieser Ausführungsform mindestens ein Metallatom, insbesondere mindestens ein Iridiumatom. Speziell ist die anionische Spezies AS ausgewählt aus der Gruppe umfassend $[Ir(OH)_6]^{2-}$, $[Ir(OH)_6]^{3-}$, $[IrCl_6]^{2-}$, $[IrBr_6]^{2-}$, $[IrCl_6]^{3-}$, $[IrCl_5(H_2O)]^-$, $[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$, $[IrCl_4(H_2O)_2]^-$, $[Ir_3N(SO_4)_3(H_2O)_3]^{4-}$, IrF_6^- , IrF_6^{2-} , und negativ geladene, Iridium-haltige Nanopartikel, die insbesondere mindestens eines der vorgenannten Iridium-haltigen Ionen enthalten. Bevorzugt ist die kationische Spezies KS $(NH_4)^+$, H^+ oder ein Alkalimetall-Kation, besonders bevorzugt $(NH_4)^+$, Li^+ , K^+ oder Na^+ , und ganz besonders bevorzugt $(NH_4)^+$. Die anionische Spezies AS enthält bevorzugt mindestens ein Iridiumatom und ist besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend $[Ir(OH)_6]^{2-}$, $[Ir(OH)_6]^{3-}$, $[IrCl_6]^{2-}$, $[IrBr_6]^{2-}$, $[IrCl_6]^{3-}$, $[IrCl_5(H_2O)]^-$, $[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$, $[IrCl_4(H_2O)_2]^-$, und bevorzugter umfassend $[Ir(OH)_6]^{2-}$ und $[Ir(OH)_6]^{3-}$, und ganz besonders bevorzugt ist die anionische Spezies AS $[Ir(OH)_6]^{2-}$. Beispielsweise eignet sich also die Verbindung $[(NH_4)^+]_2[Ir(OH)_6]^{2-}$ zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0019] In einer Ausführungsform ist die Verbindung V1 und, sofern in der ersten Lösung enthalten, auch die weiteren Metall-haltigen Verbindungen V2 frei von einem Trägermaterial, insbesondere frei von einem organischen Trägermaterial, und speziell frei von einem Kohlenstoff-haltigen Trägermaterial.

[0020] In einer Ausführungsform ist die erste Lösung frei von Membran-bildenden, polymerisierbaren Monomeren, insbesondere frei von organischen Membran-bildenden, polymerisierbaren Monomeren.

[0021] In einer Ausführungsform erfolgt das Bereitstellen der ersten Lösung gemäß Schritt ii) vorteilhaft derart, dass die Verbindung V1 mindestens teilweise in Form von Nanopartikeln kolloidal gelöst in der ersten Lösung vorliegt. Alternativ oder zusätzlich kann das Bereitstellen der ersten Lösung gemäß Schritt ii) derart erfolgen, dass die Verbindung V1 Metall-haltige Ionen, insbesondere Iridium-haltige Ionen, vorzugsweise Anionen, umfasst.

[0022] In der ersten Lösung, die gemäß Schritt ii) bereitgestellt wird, liegt die Verbindung V1 (und gegebenenfalls eine oder mehrere der Verbindungen V2) üblicherweise gelöst in ionischer Form und/oder kolloidal gelöst als (gegebenenfalls aggregierte) Nanopartikel vor. Wenn bereits Nanopartikel der Verbindung V1 (bzw. gegebenenfalls V2) vorliegen, so weisen diese eine initiale mittlere Partikelgröße auf, die in wässriger Lösung abhängig vom pH-Wert variieren kann. Beispielsweise können diese Nanopartikel eine initiale mittlere Partikelgröße im Bereich von 50 nm bis 500 nm aufweisen, etwa im Bereich von 50 nm bis 400 nm oder von 50 nm bis 300 nm, insbesondere im Bereich von 50 nm bis 200 nm. Weiterhin können diese Nanopartikel eine initiale mittlere Partikelgröße im Bereich von mehr als 200 nm, oder im Bereich von mehr als 150 nm, oder im Bereich von mehr als 100 nm, aufweisen, wobei die mittlere Partikelgröße üblicherweise nicht mehr als 500 nm, insbesondere nicht mehr als 300 nm, speziell nicht mehr als 250 nm, beträgt. Insbesondere können die Nanopartikel eine initiale mittlere Partikelgröße im Bereich von mehr als 50 nm, speziell von mehr als 30 nm, aufweisen, wobei die mittlere Partikelgröße üblicherweise nicht mehr als 500 nm, insbesondere nicht mehr als 300 nm, oder nicht mehr als 250 nm, speziell nicht mehr als 200 nm beträgt. In wässriger Lösung wurde beobachtet, dass die initiale mittlere Partikelgröße bei höheren pH-Werten (insbesondere bei $pH \gg 9$, zum Beispiel $pH = 13$) durch einen erhöhten Anteil kleinerer Nanopartikel (zum Beispiel < 100 nm) reduziert sein kann. Beispielsweise kann der Anteil an Nanopartikeln mit einer Partikelgröße von < 75 nm in einer gemäß Schritt ii) bereitgestellten wässrigen Lösung bzw. wässrigen kolloidalen Lösung bei $pH = 13$ gegenüber dem Anteil solcher Nanopartikel bei $pH = 9$ zum Teil deutlich erhöht sein: Während in einer wässrigen Lösung bzw. wässrigen kolloidalen Lösung bei $pH = 13$ ein kleiner, aber signifikanter Anteil an Nanopartikeln mit einer Partikelgröße von < 75 nm detektiert werden kann, sind Nanopartikel mit einer solchen Partikelgröße in einer wässrigen (kolloidalen) Lösung bei $pH = 9$ nur wenig erkennbar. Zudem scheinen höhere pH-Werte (zum Beispiel $pH = 13$) das Vorliegen von multimodalen (insbesondere bimodalen) Größenverteilungen, die bei niedrigeren pH-Werten (zum Beispiel $pH = 9$) nicht in dem gleichen Maß ausgeprägt vorliegen, zu begünstigen. Alle Angaben hierin zu mittleren Partikelgrößen beziehen sich jeweils auf Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die initial vorliegende mittlere Partikelgröße der Nanopartikel, und/oder die Breite der Größenverteilung der Nanopartikel, der Verbindung V1 (bzw. gegebenenfalls V2) reduziert werden, sodass nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfah-

rens im Ergebnis die gemäß Schritt iv.a) auswählbare mittlere Partikelgröße bzw. die im Wesentlichen monomodale Größenverteilung gemäß Schritt v) erhalten werden kann.

[0023] Durch das Anlegen des elektrischen Feldes zwischen dem ersten und dem zweiten Kompartiment gemäß Schritt iv) wird eine elektrophoretisch getriebene Bewegung mindestens der eine elektrische oder ionische Ladung aufweisenden Metall-haltigen Verbindung V1 im elektrischen Feld bewirkt. Dies gilt sowohl für Nanopartikel der Verbindung V1 (und, falls vorhanden, auch für Nanopartikel der Verbindung V2), die eine elektrische oder ionische Ladung aufweisen, als auch für Metall-Ionen, insbesondere Metall-Anionen, vorzugsweise Iridium-haltige Ionen und/oder Anionen. Erfindungsgemäß wird im Schritt iv) bzw. iv.b) hierbei eine Aufkonzentration der Metall-haltigen Verbindung V1 in der ersten Lösung, insbesondere im Bereich der stärksten Feldlinien, bewirkt. Außerdem wird im Schritt iv) bzw. iv.b) hierbei mindestens teilweise eine Kondensation und/oder eine Aggregation der Metall-haltigen Verbindung V1 in der ersten Lösung in dem ersten Kompartiment bewirkt. Dadurch wachsen zum einen Metalloxid-haltige Nanopartikel, die bereits in der Lösung bzw. in der kolloidalen Lösung vorliegen; zum anderen werden aus Molekülen oder Ionen der Metall-haltigen Verbindung V1 (und, sofern vorhanden, der Verbindung V2) neue Metalloxid-haltige Nanopartikel gebildet. Das Potenzial zwischen den Elektroden wird üblicherweise so eingestellt, dass eine elektrische Feldstärke im Schritt iv) bzw. iv.b) insbesondere im Bereich von 0,001 V/cm bis 500 V/cm, speziell von 0,05 V/cm bis 300 V/cm, spezieller von 0,1 V/cm bis 200 V/cm, und ganz speziell von 0,25 V/cm bis 100 V/cm resultiert. Hierfür kann das Potenzial zwischen den Elektroden beispielsweise im Bereich von 1 V bis 500 V, insbesondere von 5 V bis 300 V und speziell von 10 V bis 200 V eingestellt werden.

[0024] Mittels der Dauer, für die das elektrische Feld im Schritt iv) bzw. iv.a) angelegt wird, kann das Wachstum der Metalloxid-haltigen Nanopartikel kontrolliert bzw. gesteuert werden. Üblicherweise wird das elektrische Feld im Schritt iv) bzw. iv.a) für eine vorbestimmte Dauer im Bereich von 30 min bis 24 h angelegt, zum Beispiel im Bereich von 30 min, 45 min oder 60 min bis 20 h, 15 h, 10 h, 8 h oder 5 h. Insbesondere kann das elektrische Feld im Schritt iv) bzw. iv.a) vorteilhaft für eine vorbestimmte Dauer im Bereich von 30 min bis 12 h oder im Bereich von 45 min bis 10 h, speziell im Bereich von 30 min bis 10 h, spezieller im Bereich von 45 min bis 10 h, angelegt werden. Hierbei kann im Schritt iv.a) die vorbestimmte mittlere Partikelgröße der herzustellenden Metalloxid-haltigen Nanopartikel im Bereich von 10 nm bis 200 nm, insbesondere im Bereich von 15 nm bis 180 nm, speziell im Bereich von 20 nm bis 180 nm, und ganz speziell im Bereich von 25 nm bis 150 nm, jeweils gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung, ausgewählt werden.

[0025] Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Verbindung V1 bzw. V2 im Schritt iv.b) mittels einer Kondensationsreaktion zu einer Metalloxid-Verbindung reagieren. Dabei werden üblicherweise Metalloxid-haltige Nanopartikel ausgebildet. Bereits in der ersten Lösung vorliegende Nanopartikel, insbesondere Metalloxid-haltige Nanopartikel, wachsen durch diesen Vorgang weiter. Sowohl in der ersten Lösung initial vorliegende Nanopartikel als auch bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens entstehende Nanopartikel, insbesondere Metalloxid-haltige Nanopartikel, können auch aggregieren und wachsen durch diesen Vorgang ebenfalls. Die Metalloxid-haltigen Nanopartikel enthalten üblicherweise mindestens eine Metalloxid-Komponente, insbesondere eine Iridiumoxid-Komponente, speziell mindestens Ir(III)-oxid und/oder Ir(IV)-oxid, einschließlich Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon. Bei der vorgenannten Kondensationsreaktion werden insbesondere Metalloxid-Strukturen und/oder Metallhydroxid-Strukturen, speziell M-O-M-Strukturen bzw. M-O-M-Bindungen (M = Metall, O = Sauerstoff), spezieller Iridiumoxid-Strukturen und/oder Iridiumhydroxid-Strukturen, und ganz speziell Ir-O-Ir-Strukturen bzw. Ir-O-Ir-Bindungen ausgebildet. Die Metalloxid-haltigen Nanopartikel können alternativ, also anstatt Iridiumoxid bzw. Iridiumhydroxid, oder zusätzlich zu Iridiumoxid und Iridiumhydroxid, weitere Metall-Komponenten enthalten, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Platin-, Gold-, Silber-, Vanadium-, Titan-, Silizium-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zirkonium-, Zinn-, Zink-, Cer-, Niob- und Tantaloxid sowie Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon. Es ist wird vorliegend angenommen, dass die Ausbildung der Metalloxid-haltigen Nanopartikel gemäß Schritt iv.b) üblicherweise nicht durch eine Redoxreaktion erfolgt, wohingegen typischerweise eine Kondensationsreaktion, insbesondere unter Abspaltung von Wasser, vorteilhaft für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens genutzt werden kann.

[0026] Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als praktikabel erwiesen, dass die erste und die zweite wässrige Lösung vor Durchführung des Schritts iv) auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Insbesondere wird der Schritt iv), optional auch der Schritt vi), vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt.

[0027] Das Trocknen gemäß Schritt vi) erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur von $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und vorzugsweise $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es ist auch möglich, das Trocknen bei Temperaturen von $< 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. bei Raumtemperatur durchzuführen. Gegebenenfalls kann das Trocknen unter Vakuum erfolgen.

[0028] Die in Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel weisen üblicherweise eine im Wesentlichen monomodale Größenverteilung auf. Des Weiteren weisen die in Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel üblicherweise einen Polydispersitätsindex von maximal 1,2; bevorzugt maximal 1,15; besonders bevorzugt maximal 1,1; und ganz besonders bevorzugt von maximal 1,05 auf.

[0029] Der Polydispersitätsindex (PDI) wird auch als Polydispersität oder einfach Dispersität bezeichnet und mit dem Formelzeichen D angegeben. Die Polydispersität ist in Naturwissenschaft und Technik insbesondere zur Beschreibung von Molekulargewichtsverteilungen gebräuchlich, zum Beispiel bei Kunststoffen. Dabei beschreibt die Molekulargewichtsverteilung (auch als Molmassenverteilung, engl.: molecular weight distribution / MWD, bezeichnet) die Häufigkeitsverteilung einzelner Molekülmassen in Proben polymerer Stoffe. Die Breite dieser Verteilung wird durch die Polydispersität (bzw. den Polymolekularitätsindex) beschrieben. Die Polydispersität D ist ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung, sie berechnet sich aus dem Verhältnis von Gewichtsmittel zu Zahlenmittel. Je größer D , desto breiter ist die Molmassenverteilung. Mittels analoger Anwendung dieser Berechnungsgrundlagen lassen sich Polydispersitätsindizes für die erfindungsgemäß hergestellten bzw. herstellbaren Nanopartikel ermitteln.

[0030] Ferner zeichnen sich die in Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel üblicherweise dadurch aus, dass die im Wesentlichen monomodale Größenverteilung eng ist. Dadurch weist ein Großteil der erfindungsgemäß erhaltenen Nanopartikel eine Partikelgröße auf, die im Wesentlichen nur wenig von der mittleren Partikelgröße aller erfindungsgemäß erhaltenen Nanopartikel abweicht und/oder die sich im Wesentlichen nur wenig von der mittleren Partikelgröße aller erfindungsgemäß erhaltenen Nanopartikel unterscheidet.

[0031] So kann die erhaltene enge, im Wesentlichen monomodale Größenverteilung dadurch gekennzeichnet sein, dass der Anteil an Nanopartikeln, deren Partikelgröße um mindestens 50%, insbesondere mindestens 40% und speziell mindestens 25%, von der mittleren Partikelgröße abweicht, nicht mehr als 50 Vol.-%, insbesondere nicht mehr als 40 Vol.-% und speziell nicht mehr als 25 Vol.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen aller erhaltenen Nanopartikel, beträgt. Beispielsweise kann die Größenverteilung dadurch gekennzeichnet sein, dass der Anteil an Nanopartikeln, deren Partikelgröße um mindestens 50% von der mittleren Partikelgröße abweicht, nicht mehr als 50 Vol.-%, insbesondere nicht mehr als 40 Vol.-% und speziell nicht mehr als 25 Vol.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen aller erhaltenen Nanopartikel, beträgt; oder insbesondere dadurch, dass der Anteil an Nanopartikeln, deren Partikelgröße um mindestens 40% von der mittleren Partikelgröße abweicht, nicht mehr als 50 Vol.-%, insbesondere nicht mehr als 40 Vol.-% und speziell nicht mehr als 25 Vol.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen aller erhaltenen Nanopartikel, beträgt; oder speziell dadurch, dass der Anteil an Nanopartikeln, deren Partikelgröße um mindestens 25% von der mittleren Partikelgröße abweicht, nicht mehr als 50 Vol.-%, insbesondere nicht mehr als 40 Vol.-% und speziell nicht mehr als 25 Vol.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen aller erhaltenen Nanopartikel, beträgt.

[0032] Alternativ oder zusätzlich kann die erhaltene enge, im Wesentlichen monomodale Größenverteilung dadurch gekennzeichnet sein, dass die Halbwertsbreite (Full width at half maximum = FWHM) der Größenverteilung maximal 75%, insbesondere maximal 60% und speziell maximal 50%, der mittleren Partikelgröße der Nanopartikel, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung, entspricht. Lediglich zur Erläuterung sei dies an folgendem Beispiel veranschaulicht: Wenn die Größenverteilung zum Beispiel eine mittlere Partikelgröße von etwa 40 nm aufweist, so sollte in diesem Fall die Halbwertsbreite einen Maximalwert von 75% von den 40 nm, also 30 nm, nicht überschreiten; insbesondere sollte hier die FWHM einen Maximalwert von 60% von den 40 nm, also 24 nm, nicht überschreiten; und speziell sollte hier die Halbwertsbreite einen Maximalwert von 50% von den 40 nm, also 20 nm, nicht überschreiten.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Größenverteilung dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Nanopartikeln, deren Partikelgröße um mindestens 50% von der mittleren Partikelgröße abweicht, nicht mehr als 50 Vol.-%, insbesondere nicht mehr als 40 Vol.-% und speziell nicht mehr als 25 Vol.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen aller erhaltenen Nanopartikel, beträgt; und dass die Halbwertsbreite der Größenverteilung maximal 75%, insbesondere maximal 60% und speziell maximal 50%, der mittleren Partikelgröße der Nanopartikel entspricht.

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Größenverteilung dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Nanopartikeln, deren Partikelgröße um mindestens 40% und insbesondere mindestens 25%, von der mittleren Partikelgröße abweicht, nicht mehr als 40 Vol.-% und insbesondere nicht mehr als 25 Vol.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen aller erhaltenen Nanopartikel, beträgt; und dass die Halbwertsbreite der Größenverteilung maximal 60%, insbesondere maximal 50%, der mittleren Partikelgröße der Nanopartikel entspricht.

[0035] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in Schritt v) Metalloxid-haltige Nanopartikel erhalten, die mindestens eine Metalloxid-Komponente enthalten, einschließlich Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon. Die mindestens eine Metalloxid-Komponente ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Iridium-, Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Platin-, Gold-, Silber-, Vanadium-, Titan-, Silizium-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zirkonium-, Zinn-, Zink-, Cer-, Niob- und Tantaloxid sowie Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon. Insbesondere umfasst die mindestens eine Metalloxid-Komponente mindestens eine Iridiumoxid-Komponente und speziell mindestens Ir(III)-oxid und/oder Ir(IV)-oxid, einschließlich Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon. Die in Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel können optional weitere Metalloxid-Komponenten enthalten, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Platin-, Gold-, Silber-, Vanadium-, Titan-, Silizium-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zirkonium-, Zinn-, Zink-, Cer-, Niob- und Tantaloxid sowie Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon.

[0036] Die Metalloxid-haltigen Nanopartikel werden in Schritt v) in Lösung oder kolloidal gelöst erhalten. Solche Lösungen bzw. kolloidalen Lösungen weisen im Wesentlichen eine Stabilität im Bereich von einigen Tagen oder Wochen auf, insbesondere von mindestens 1, 2, 3, 4, 5 oder 10 Tagen, speziell von mindestens 2 oder mindestens 3 Tagen, zum Beispiel im Bereich von 1 bis 30 Tagen, von 1 bis 15 Tagen oder von 2 bis 10 Tagen, insbesondere von 2 bis 5 Tagen, ohne dass sich die mittlere Partikelgröße und/oder der Polydispersitätsindex erheblich ändert. Hierbei kann beispielsweise als Stabilitätskriterium angesehen werden, dass sich die mittlere Partikelgröße um nicht mehr als 25%, insbesondere nicht mehr als 15% und speziell nicht mehr als 10% ändert, und/oder dass sich der Polydispersitätsindex um nicht mehr als 0,1; insbesondere nicht mehr als 0,05 und speziell nicht mehr als 0,02 ändert. Eine Verbesserung der Stabilität bzw. eine Verlängerung der Lagerungsdauer, insbesondere hinsichtlich der vorgenannten Stabilitätskriterien, kann ggf. durch Lagerung bei niedrigen Temperaturen erreicht werden, zum Beispiel durch Kühlung auf unter 10 °C oder auf ≤ 5 °C.

[0037] Nach Durchführung des Schritts vi) werden die Metalloxid-haltigen Nanopartikel als Feststoff, zum Beispiel als Pulver, erhalten. Derartige getrocknete Metalloxid-haltige Nanopartikel, zum Beispiel in Pulverform, sind üblicherweise in einem geeigneten Lösungsmittel redispersierbar. In diesem Zusammenhang sind insbesondere diejenigen Lösungsmittel geeignet, die zuvor als zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbar beschrieben wurden. Geeignet ist somit insbesondere ein polares, protisches Lösemittel, speziell Wasser und/oder Alkohol, und ganz speziell Wasser.

[0038] Die Metalloxid-haltigen Nanopartikel können als katalytisch aktives Material wirken. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Metalloxid-haltige Nanopartikel, die eine vorbestimmte mittlere Partikelgröße im Bereich von 10 nm bis 200 nm, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung, aufweisen und die eine im Wesentlichen monomodale Größenverteilung mit einem Polydispersitätsindex von maximal 1,2 aufweisen, herstellbar mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens. Insbesondere ist das Metalloxid ausgewählt aus der Gruppe umfassend Iridium-, Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Platin-, Gold-, Silber-, Vanadium-, Titan-, Silizium-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zirkonium-, Zinn-, Zink-, Cer-, Niob- und Tantaloxid sowie Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon. Bevorzugt umfasst das Metalloxid mindestens Iridiumoxid, sowie gegebenenfalls Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon, wobei die Metalloxid-haltigen Nanopartikel optional weitere Metalloxide umfassen, insbesondere weitere Edelmetalloxide, wobei die weiteren Metalloxide speziell ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Platin-, Gold-, Silber-, Vanadium-, Titan-, Silizium-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zirkonium-, Zinn-, Zink-, Cer-, Niob- und Tantaloxid sowie Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon.

[0039] Die erfindungsgemäßen Metalloxid-haltigen Nanopartikel weisen im Allgemeinen einen vergleichsweise hohen Gehalt an Metallhydroxid, insbesondere Iridiumhydroxid und ggf. an weiteren Metallhydroxiden, insbesondere weiteren Edelmetallhydroxiden, auf. Anhaltspunkte für die Zusammensetzung liefern Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) an Partikeln, die dem elektrischen Feld bei 8

V für 4 h ausgesetzt waren; für diese wurde eine Zusammensetzung in Atom-% wie folgt gefunden: Ir (4 f7/2) = 13,86 %, Ir (4 f5/2) = 11,69 % und O (1s (O-H)) = 74,45 %. (Bindungsenergien: Ir (4 f7/2) = 62,7 eV, Ir (4 f5/2) = 65,7 eV und O (1s (O-H)) = 531,9 eV)

[0040] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Metalloxid-haltigen Nanopartikel als Katalysatoren, insbesondere bei der Wasserelektrolyse in einem elektrochemischen Membran-Reaktor oder bei der Abgasreinigung in Automobilen, und/oder zur Beschichtung von Katalysatorträgermaterialien, und speziell zur Beschichtung von Membranen zum Einsatz in der Wasserelektrolyse. In letzterem Fall wird insbesondere eine mit dem Katalysatormaterial (d.h. mit den Metalloxid-haltigen Nanopartikeln) beschichtete Ionenaustauschmembran in einem Elektrochemischen Membran-Reaktor eingesetzt, zum Beispiel in einem üblicherweise mehrschichtig aufgebauten Membran-Elektroden-Assembly (MEA) für Polymer-Elektrolyt-Membran(PEM)-Elektrolyseure. Hierbei ist eine katalytisch aktive Schicht auf einem Träger bzw. auf einer Membranoberfläche angeordnet. Zur Herstellung solcher MEAs sind im Stand der Technik verschiedene Verfahren bekannt. Ein Überblick findet sich zum Beispiel in: „Overview of Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer“, B. Bladergroen, H. Su, S. Pasupathi und V. Linkov, INTECH Open Access book publisher, <http://dx.doi.org/10.5772/52947>. Beispielsweise seien hier angeführt die Dry Spraying Methode, bei der ein Katalysatormaterial zusammen mit Füllmaterialien gemischt und anschließend mittels eines Sprayverfahrens auf die Membran aufgespritzt wird; andere Methoden wie die Decal-Methode, Spreading of paste, Painting of ink und Screen printing, bei denen Katalysatoren eingesetzt werden, die mit Ionomeren gemischt werden, um eine Emulsion oder eine Catalyst Ink zu liefern. Auch durch Elektroden assistierte bzw. elektrochemisch assistierte Verfahren, wie etwa Electrodeposition oder mittels Elektrophorese, können zum Aufbringen der Metalloxid-haltigen Nanopartikel genutzt werden.

[0041] Ferner können die erfindungsgemäßen Nanopartikel, die Metalloxid-Komponenten enthalten bzw. im Wesentlichen aus diesen aufgebaut sind, als Materialien für Katalysatoren sowie zur Herstellung anderer chemischer Erzeugnisse in vielfältigen industriellen Anwendungen eingesetzt werden, zum Beispiel bei der Herstellung von Feinchemikalien, pharmazeutischen Produkten oder Zwischenstufen davon, Lacken und Farben sowie als Materialien für Katalysatoren in diesen Anwendungsbereichen.

Beispiel (Schritte i) bis v))

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren wurde in einer elektrochemischen H-Zelle durchgeführt, in der ein erstes und ein zweites Kompartiment durch eine protonierte ionenselektive Membran (Nation® 117, DuPont) mit einer aktiven Fläche von 5,4 cm² voneinander abgetrennt wurden. Beide Kompartimente sind mit zwei Graphitelektroden mit einer Elektrodenfläche von A = 12 cm² ausgestattet, die an zwei Polypropylen-Elektrodenhalterungen angebracht waren. Die Elektroden waren im Abstand von 14,5 cm zueinander angeordnet. Dabei war die negative Elektrode in dem ersten Kompartiment mit der Ir-haltigen Lösung angeordnet und die positive Elektrode in dem zweiten Kompartiment mit der NaOH-Lösung.

[0043] Eine basische, Ir-haltige Lösung, die [Ir(OH)₆]²⁻-Ionen enthält, wurde in herkömmlich bekannter Weise hergestellt. Dazu wurde eine Lösung von [(NH₄)₂][IrCl₆]²⁻ (Ammoniumhexachloroiridat(IV), Alfa Aesar Premonium 41% Ir, Alfa Aesar Thermo Fisher (Kandel) GmbH) eingesetzt. Hierbei wurden 1,0 mmol [(NH₄)⁺]₂[IrCl₆]²⁻ unter Rühren in 100 ml ultra-reinem Wasser (Simplicity UV, Merck Millipore GmbH, 18,2 MOhm cm) gelöst und die Lösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 70 °C erhitzt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von NaOH (VWR Chemikalien) auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und 5 min gerührt. Die so erhaltene Lösung wurde 10 min im Eisbad abgekühlt. Eine zweite wässrige NaOH-Lösung (VWR International GmbH) wurde auf pH = 9 eingestellt.

[0044] Eigene Untersuchungen der Anmelderin zeigen, dass in der so zubereiteten [Ir(OH)₆]²⁻-haltigen Lösung die [Ir(OH)₆]²⁻-Ionen negativ geladene Nanopartikel ausbilden. Deren Größe und Eigenschaften lassen sich durch die Lösungszusammensetzung und über den pH-Wert in gewissen Grenzen steuern. So weisen die Nanopartikel beispielsweise im stark basischen Bereich von etwa pH 13 im Durchschnitt kleinere Teilchendurchmesser auf. Angaben zu den in diesem Beispiel initial vorliegenden Größenverhältnissen sind in den Tabellen 1 und 2 jeweils in der Spalte „Ref. 0“ angeführt.

[0045] Das erste Kompartiment der elektrochemischen H-Zelle wurde mit der basischen, Ir-haltigen Lösung befüllt. Das zweite Kompartiment der Zelle wurde mit der auf pH = 9 eingestellten wässrigen NaOH-Lösung befüllt.

[0046] Dann wurde das Potenzial zwischen den Elektroden auf 8.0 V eingestellt, woraus ein elektrisches Feld mit einer elektrischen Feldstärke von 0,55 V/cm resultierte. Das elektrische Feld wurde für eine Gesamtdauer von 4 h angelegt.

[0047] Das Anlegen des elektrischen Feldes bewirkt eine elektrophoretische Bewegung der geladenen Anionen und der ggf. initial gebildeten Kolloide in dem ersten Kompartiment, die sich im Wesentlichen entlang der Feldlinien orientiert (in Richtung auf das zweite Kompartiment zu bzw. in Richtung des Separators). Dabei werden die Anionen und Nanopartikel aufkonzentriert und wachsen zumindest teilweise. Aufgrund der Größe der in der Lösung enthaltenen bzw. gebildeten Nanopartikel ($\gg 2$ nm) wurde der Separator von den Kolloidpartikeln praktisch nicht durchdrungen. Größere Nanopartikel ($\gg 200$ nm) fielen im Verlauf des elektrophoretischen Prozesses als Nebenprodukt aus der Lösung aus.

[0048] Nach jeweils 15, 60, 120 und 240 min wurde ein Teil der Lösung aus dem ersten Kompartiment der H-Zelle entnommen. Die Partikelgrößen der in den Lösungen enthaltenen, kolloidal gelösten Iridiumoxid-haltigen Nanopartikel wurden mittels dynamischer Lichtstreuung mit einem Malvern Instruments Zetasizer Nano Series Gerät bestimmt. Die dabei gefundenen Partikelgrößenverteilungen als Funktion der Zeit im elektrischen Feld, welche die zu Beginn vorliegenden bzw. jeweils entnommenen Lösungen aufwiesen, sind in **Abb. 1** dargestellt. Darin ist die relative Intensität gegen die gemessenen Partikelgrößen bzw. Partikeldurchmesser d aufgetragen. Für die in den Lösungen enthaltenen, kolloidal gelösten Iridiumoxid-haltigen Nanopartikel wurde aus den Messdaten zur dynamischen Lichtstreuung zudem die jeweilige mittlere Partikelgröße bestimmt. Die Ergebnisse dieser Größenmessungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 - Mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit des zeitlichen Einflusses des elektrischen Felds

Zeit (min)	Ref. 0	15	60	120	240	Ref. 240
Mittlere Partikelgrößen (nm)	288	264,5	121	63,4	40	234

[0049] In Übereinstimmung mit den in der **Abb. 1** erkennbaren Partikelgrößenverteilungen, deren Maxima sich mit fortschreitender Zeit zu kleineren Partikelgrößen verschiebt, ist aus der Tabelle 1 ersichtlich, dass die mittlere Partikelgröße mit zunehmender Verweildauer im elektrischen Feld deutlich abnimmt. Die Partikelgrößenverteilung einer Ausgangslösung, die über die Dauer von 240 min stehen gelassen wurde, ohne dem Einfluss eines elektrischen Felds ausgesetzt zu sein, veränderte sich hingegen nicht wesentlich, vgl. **Abb. 1**, „Referenz“ (= „Ref. 0“ in Tab. 1) gegenüber „Referenz 240 min“ (= „Ref. 240“ in Tab. 1).

[0050] Weiterhin wurden für die in der **Abb. 1** dargestellten Partikelgrößenverteilungen jeweils die Polydispersitätsindizes der Nanopartikel als Funktion der Zeit im elektrischen Feld berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 sowie in **Abb. 2** dargestellt.

Tabelle 2 - Polydispersitätsindizes der Nanopartikel als Funktion der Zeit im elektrischen Feld

Zeit (min)	Ref. 0	15	60	120	240	Ref. 240
Polydispersitätsindex P	1,19	1,21	1,17	1,04	1,00	1,19

[0051] Der zeitliche Verlauf der Werte des Polydispersitätsindex P zeigt eine zunehmend deutlichere Verringerung der Breite der Größenverteilung der Nanopartikel, die bereits nach 60 min erkennbar und nach 120 min und 240 min besonders stark ausgeprägt ist.

[0052] Diese Ergebnisse illustrieren, insbesondere unter Berücksichtigung einer Kombination der Werte für die mittleren Partikelgrößen und der Polydispersitätsindizes aus den Tabellen 1 und 2 sowie aus den **Abb. 1** und **Abb. 2**, dass Iridiumoxid-haltige Nanopartikel mit einer definierten Partikelgröße, insbesondere mit mittleren Partikelgrößen von (deutlich) unterhalb 200 nm sowie (deutlich) oberhalb 10 nm, bei gleichzeitig vorliegender monomodaler und enger Partikelgrößenverteilung, insbesondere mit einem Wert unterhalb von 1,2 für den Polydispersitätsindex, erhalten wurden.

[0053] Für die Messungen mittels Cyclovoltammetrie wurde eine 0,5 M Schwefelsäure-Lösung hergestellt, indem Schwefelsäure (97% analytical grade, VWR International GmbH) mit ultra-reinem Wasser (Simplicity UV, Merck Millipore) verdünnt wurde. **Abb. 3** zeigt den Verlauf der zeitlichen Änderung während der Cyclovoltammetrie-Messungen an erfindungsgemäß hergestellten Iridiumoxid-haltigen Nanopartikeln.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metalloxid-haltigen Nanopartikeln mit einer vorbestimmten mittleren Partikelgröße, umfassend folgende Schritte:

- i) Bereitstellen einer Zelle mit einem leitfähigen Separator, der ein erstes Kompartiment von einem zweiten Kompartiment in der Zelle trennt;
- ii) Bereitstellen einer ersten Lösung in dem ersten Kompartiment der Zelle, wobei die erste Lösung mindestens eine Metall-haltige Verbindung V1 in gelöster und/oder in kolloidal gelöster Form enthält, wobei die Metall-haltige Verbindung V1 eine elektrische oder ionische Ladung aufweist;
- iii) Bereitstellen einer zweiten Lösung in dem zweiten Kompartiment der Zelle;
- iv) Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen dem ersten und dem zweiten Kompartiment, wodurch eine elektrophoretisch getriebene Bewegung mindestens der eine elektrische oder ionische Ladung aufweisenden Metall-haltigen Verbindung V1 im elektrischen Feld bewirkt wird; **dadurch gekennzeichnet**, dass
 - iv.a) die vorbestimmte mittlere Partikelgröße auswählbar ist im Bereich von 10 nm bis 200 nm, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung, indem das elektrische Feld im Schritt iv) für eine vorbestimmte Dauer im Bereich von 30 min bis 24 h angelegt wird; und
 - iv.b) im Schritt iv) eine Aufkonzentration der Metall-haltigen Verbindung V1 in der ersten Lösung, insbesondere im Bereich der stärksten Feldlinien, sowie mindestens teilweise eine Kondensation und/oder eine Aggregation der Metall-haltigen Verbindung V1 in der ersten Lösung in dem ersten Kompartiment bewirkt wird; und
- v) nach Ablauf der vorbestimmten Dauer im Schritt iv) die erste Lösung teilweise oder vollständig aus dem ersten Kompartiment entnommen wird, wobei eine Lösung oder kolloidale Lösung der Metalloxid-haltigen Nanopartikel mit der vorbestimmten mittleren Partikelgröße erhalten wird, und wobei die Metalloxid-haltigen Nanopartikel eine im Wesentlichen monomodale Größenverteilung mit einem Polydispersitätsindex von maximal 1,2 aufweisen; und
- vi) Trocknen der im Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel mit der vorbestimmten mittleren Partikelgröße.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste und/oder zweite Lösung, vorzugsweise die erste und zweite Lösung, jeweils mindestens ein polares, protisches und/oder nicht protisches Lösemittel, insbesondere ein polares, protisches Lösemittel, speziell Wasser und/oder Alkohol, enthalten.

3. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metall in der Metall-haltigen Verbindung V1 ausgewählt ist unter Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Platin, Gold, Silber, Vanadium, Titan, Silizium, Aluminium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zirkonium, Zinn, Zink, Cer, Niob und/oder Tantal.

4. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metall in der Metall-haltigen Verbindung V1 Iridium umfasst oder Iridium ist, wobei die erste Lösung optional mindestens eine weitere Metall-haltige Verbindung V2 in gelöster und/oder in kolloidal gelöster Form enthält, wobei die Metall-haltige Verbindung V2 eine elektrische oder ionische Ladung aufweist, wobei das Metall in der Metall-haltigen Verbindung V2 insbesondere ausgewählt ist unter Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Platin, Gold, Silber, Vanadium, Titan, Silizium, Aluminium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zirkonium, Zinn, Zink, Cer, Niob und/oder Tantal.

5. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung V1 und, sofern in der ersten Lösung enthalten, auch die weiteren Metall-haltigen Verbindungen V2 mindestens eine kationische Spezies KS und eine anionische Spezies AS umfassen, wobei die kationische Spezies KS ein Alkalimetall-Kation, ein Erdalkalimetall-Kation, H^+ und/oder $(NH_4)^+$, insbesondere $(NH_4)^+$, H^+ , Li^+ , K^+ oder Na^+ , und speziell $(NH_4)^+$ oder Na^+ ist, und wobei die anionische Spezies AS mindestens ein Metallatom, insbesondere ein Iridiumatom, enthält und speziell ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend $[Ir(OH)_6]^{2-}$, $[Ir(OH)_6]^{3-}$, $[IrCl_6]^{2-}$, $[IrBr_6]^{2-}$, $[IrCl_6]^{3-}$, $[IrCl_5(H_2O)]^-$, $[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$, $[IrCl_4(H_2O)_2]^-$, $[Ir_3N(SO_4)_6 \cdot (H_2O)_3]^{4-}$, IrF_6^- , IrF_6^{2-} , und negativ geladene, Iridium-haltige Nanopartikel, die insbesondere mindestens eines der vorgenannten Iridium-haltigen Ionen enthalten.

6. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung V1 und, sofern in der ersten Lösung enthalten, auch die weiteren Metall-haltigen Verbindungen V2 frei von einem Trägermaterial sind; und/oder dass die erste Lösung frei von Membran-bildenden, polymerisierbaren Monomeren ist.

7. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bereitstellen der ersten Lösung gemäß Schritt ii) derart erfolgt, dass die Verbindung V1 mindestens teilweise in Form von Nanopartikeln kolloidal gelöst in der ersten Lösung vorliegt; und/oder dass das Bereitstellen der ersten Lösung gemäß Schritt ii) derart erfolgt, dass die Verbindung V1 Metall-haltige Ionen, vorzugsweise Anionen, umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das elektrische Feld im Schritt iv.a) für eine vorbestimmte Dauer im Bereich von 30 min bis 20 h angelegt wird; wobei im Schritt iv.a) die vorbestimmte mittlere Partikelgröße insbesondere im Bereich von 15 nm bis 180 nm, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung, ausgewählt werden kann; wobei die elektrische Feldstärke im Schritt iv) insbesondere im Bereich von 0,001 V/cm bis 500 V/cm liegt.

9. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste und die zweite wässrige Lösung vor Durchführung des Schritts iv) auf Raumtemperatur abgekühlt werden und/oder dass der Schritt iv) vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt wird und/oder dass das Trocknen im Schritt vi) bei einer Temperatur von < 200 °C und vorzugsweise < 100 °C erfolgt, optional unter Vakuum.

10. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel eine im Wesentlichen monomodale Größenverteilung mit einem Polydispersitätsindex von maximal 1,1 und bevorzugt von maximal 1,05 aufweisen.

11. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel eine enge, im Wesentlichen monomodale Größenverteilung aufweisen, wobei der Anteil an Nanopartikeln, deren Partikelgröße um mindestens 50% von der mittleren Partikelgröße abweicht, nicht mehr als 50 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen aller erhaltenen Nanopartikel, beträgt, und/oder wobei die Halbwertsbreite (FWHM) der Größenverteilung maximal 75% der mittleren Partikelgröße der Nanopartikel, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung, entspricht.

12. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel mindestens eine Metalloxid-Komponente enthalten, einschließlich Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon, wobei die mindestens eine Metalloxid-Komponente insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Iridium-, Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Platin-, Gold-, Silber-, Vanadium-, Titan-, Silizium-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zirkonium-, Zinn-, Zink-, Cer-, Niob- und Tantaloxid sowie Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon.

13. Verfahren nach dem vorausgehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Metalloxid-Komponente mindestens eine Iridiumoxid-Komponente und insbesondere mindestens Ir(III)-oxid und/oder Ir(IV)-oxid umfasst, einschließlich Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon, wobei die in Schritt v) erhaltenen Metalloxid-haltigen Nanopartikel optional weitere Metalloxid-Komponenten enthalten, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Platin-, Gold-, Silber-, Vanadium-, Titan-, Silizium-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zirkonium-, Zinn-, Zink-, Cer-, Niob- und Tantaloxid sowie Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon.

14. Metalloxid-haltige Nanopartikel, die eine vorbestimmte mittlere Partikelgröße im Bereich von 10 nm bis 200 nm, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung, aufweisen, und die eine im Wesentlichen monomodale Größenverteilung aufweisen (a) mit einem Polydispersitätsindex von maximal 1,2; und/oder (b) mit einem Anteil an Nanopartikeln, deren Partikelgröße um mindestens 50% von der mittleren Partikelgröße abweicht, von nicht mehr als 50 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen aller erhaltenen Nanopartikel; und/oder (c) mit einer Halbwertsbreite (FWHM) der Größenverteilung, die maximal 75% der mittleren Partikelgröße der Nanopartikel, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung, entspricht; jeweils herstellbar mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 -13.

15. Metalloxid-haltige Nanopartikel nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Iridium-, Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Platin-, Gold-, Silber-, Vanadium-, Titan-, Silizium-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zirkonium-, Zinn-, Zink-, Cer-, Niob- und Tantaloxid sowie Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon.

16. Metalloxid-haltige Nanopartikel nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metalloxid mindestens Iridiumoxid, sowie gegebenenfalls Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon, umfasst; wobei die Metalloxid-haltigen Nanopartikel optional weitere Metalloxide umfassen, insbesondere weitere Edelmetalloxide, wobei die weiteren Metalloxide speziell ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Ruthenium, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Platin-, Gold-, Silber-, Vanadium-, Titan-, Silizium-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zirkonium-, Zinn-, Zink-, Cer-, Niob- und Tantaloxid sowie Mischoxide, Hydroxide, Hydratkomplexe und Legierungen davon.

17. Verwendung von Metalloxid-haltigen Nanopartikeln gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16 als Katalysator-Materialien, insbesondere bei der Wasserelektrolyse in einem elektrochemischen Membran-Reaktor, bei der Abgasreinigung in Automobilen, und/oder zur Beschichtung von Katalysatorträgermaterialien, und/oder bei der Herstellung von Feinchemikalien, pharmazeutischen Produkten oder Zwischenstufen davon, Lacken und Farben sowie als Materialien für Katalysatoren in diesen Anwendungsbereichen, und speziell zur Beschichtung von Membranen zum Einsatz in der Wasserelektrolyse.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

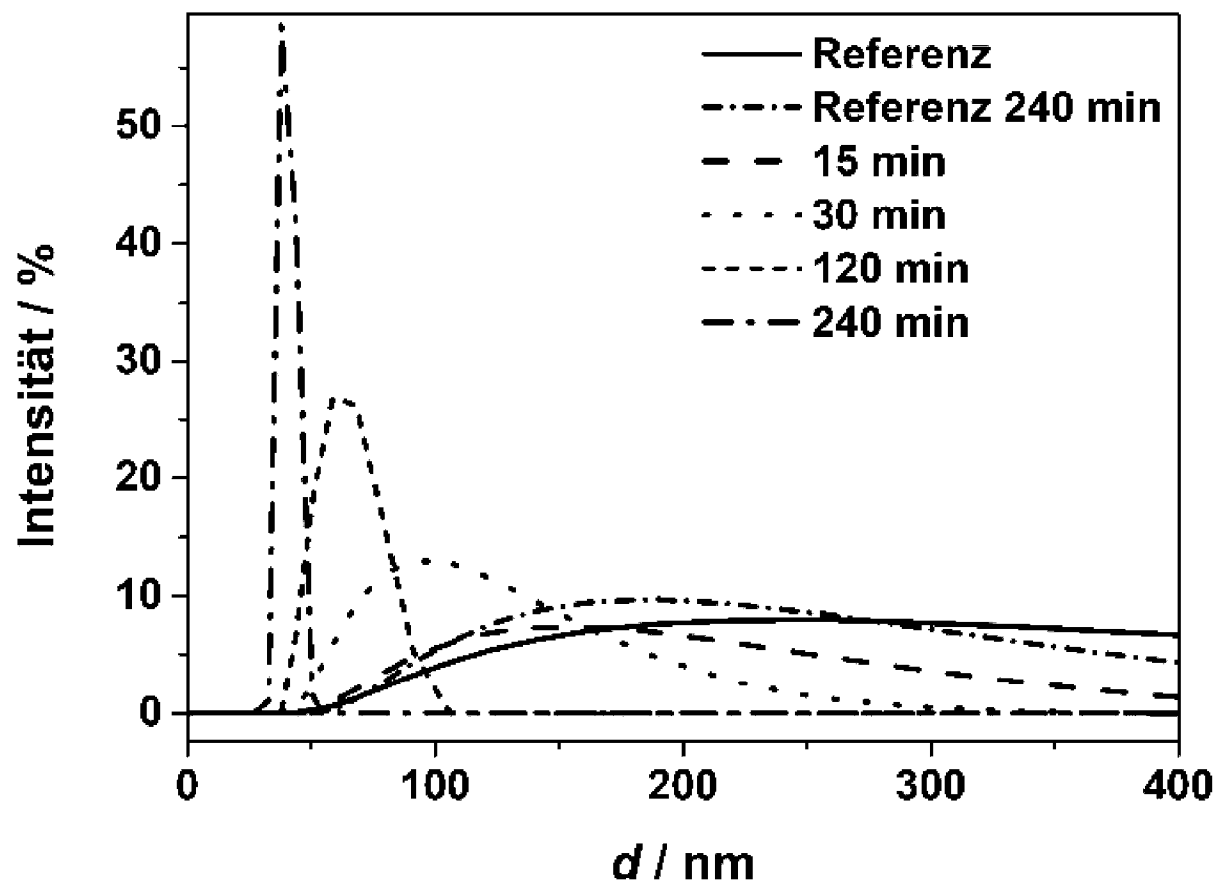


Abb. 1

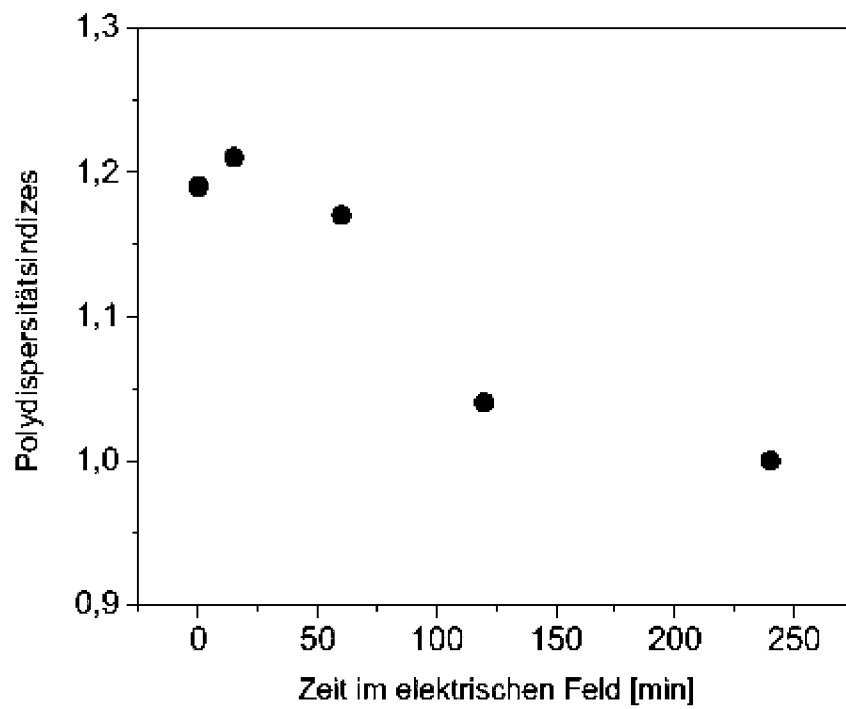


Abb. 2

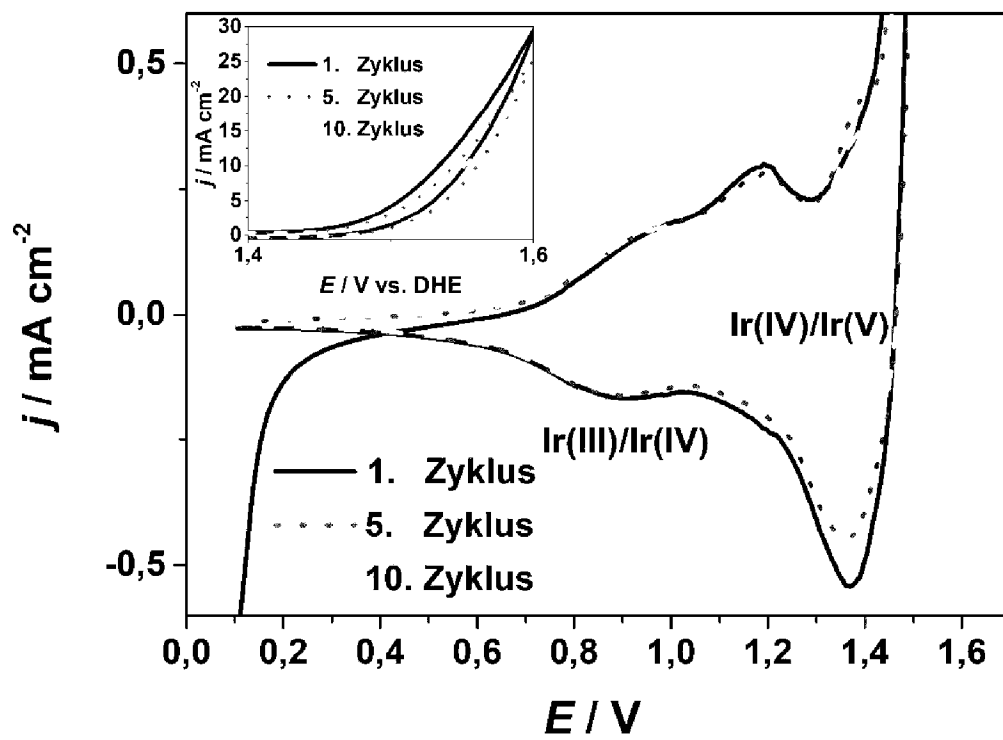


Abb. 3