



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.03.2023 Patentblatt 2023/09

(21) Anmeldenummer: **21192595.3**

(22) Anmeldetag: **23.08.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25B 1/04 (2006.01) **C25B 9/60** (2021.01)
C25B 9/75 (2021.01) **C25B 9/77** (2021.01)
C25B 11/032 (2021.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25B 1/04; C25B 9/60; C25B 9/75; C25B 9/77;
C25B 11/032

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Siemens Energy Global GmbH & Co. KG**
81739 München (DE)

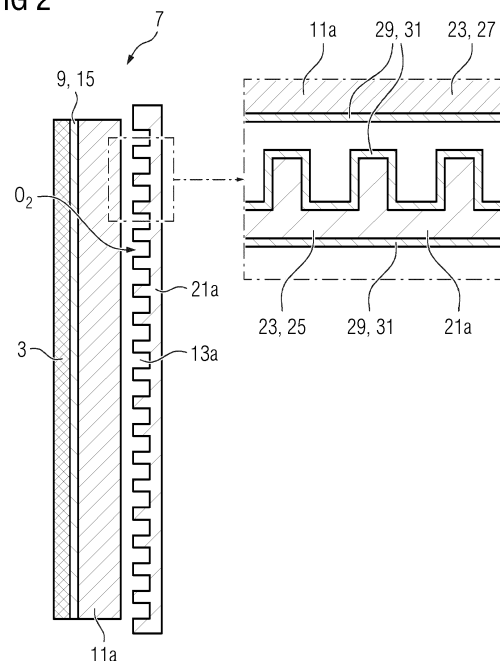
(72) Erfinder:
• **Klinger, Andre**
90429 Nürnberg (DE)
• **Musayev, Yashar**
90425 Nürnberg (DE)

(54) **ELEKTROLYSEZELLE ZUR POLYMERELEKTROLYTMEMBRAN-ELEKTROLYSE UND KORROSIONSFESTE BESCHICHTUNG**

(57) Es wird eine Elektrolysezelle (1) zur Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse mit einer kathodischen Halbzelle (5) und einer anodischen Halbzelle (7) vorgeschlagen. Die kathodische Halbzelle (5) und die anodische Halbzelle (7) sind mittels einer Polymerelektrolytmembran (4) voneinander getrennt. Die anodische Halbzelle (7) weist eine Kanalstruktur (13a), umfassend einen Grundkörper (23) aus einem metallischen Grundmaterial (25, 27) auf, wobei auf den Grundkörper (23) eine korrosionsfeste Beschichtung (29) aufgebracht ist.

Weiterhin wird eine korrosionsfeste Beschichtung (29) zum Aufbringen als Schutzschicht auf ein metallisches Bauteil einer Elektrolysezelle (1) angegeben. Diese weist die Bestandteile Titan-Niob (TiNb) und Titan-Niob-Nitrid (TiNbN) sowie Iridiumcarbid (IrC) und/oder (Ir) auf.

FIG 2

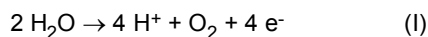


Beschreibung

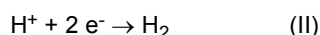
[0001] Die Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle zur Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse, eine korrosionsfeste Beschichtung sowie deren Verwendung.

[0002] Wasserstoff kann mittels Elektrolyse aus deionisiertem Wasser gewonnen werden. Dabei laufen die elektrochemischen Zellreaktionen der Wasserstoffbildungsreaktion (HER) und Sauerstoffbildungsreaktion (OER) ab. Im Fall der sauren Elektrolyse können die genannten Reaktionen an Anode und Kathode wie folgt definiert werden:

Anode



Kathode



[0003] Bei der sogenannten Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse) werden die zwei Teilreaktionen gemäß den Gleichungen (I) und (II) räumlich getrennt voneinander in einer jeweiligen Halbzelle für OER und HER durchgeführt. Die Trennung der Reaktionsräume erfolgt mittels einer protonenleitfähigen Membran, der Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM), auch unter dem Begriff Protonenaustauschmembran bekannt. Die PEM sorgt für eine weitgehende Trennung der Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff, die elektrische Isolierung der Elektroden sowie die Leitung der Wasserstoffionen als positiv geladene Teilchen. Eine PEM-Elektrolyseanlage umfassend typischerweise eine Mehrzahl von PEM-Elektrolysezellen, wie etwa in der EP 3 489 394 A1 beschrieben.

[0004] Eine PEM-Elektrolysezelle ist beispielsweise in der EP 2 957 659 A1 beschrieben. Die dort gezeigte PEM-Elektrolysezelle umfasst einen Elektrolyten aus einer protonenleitenden Membran (Proton-Exchange-Membrane, PEM), auf welcher sich beidseitig die Elektroden, eine Kathode und eine Anode, befinden.

[0005] Die Einheit aus Membran und Elektroden wird als Membran-Elektroden-Einheit (MEA) bezeichnet. An den Elektroden liegt jeweils eine Gasdiffusionsschicht an. Die Gasdiffusionsschichten werden von sogenannten Bipolarplatten kontaktiert. Eine jeweilige Bipolarplatte bildet eine Kanalstruktur, die für den Medientransport der beteiligten Edukt- und Produktströme ausgestaltet ist. Zugleich trennen die Bipolarplatten die einzelnen Elektrolysezellen voneinander, die zu einem Elektrolyse-Stack mit einer Vielzahl von Elektrolysezellen gestapelt sind. Die PEM-Elektrolysezelle wird mit Wasser als Edukt gespeist, welches an der Anode elektrochemisch in Sauerstoff-Produktgas und Protonen H^+ zerlegt wird. Die Protonen H^+ wandern durch die Elektrolytmembran in Richtung der Kathode. Auf der Kathodenseite rekombinieren sie zu Wasserstoff-Produktgas H_2 .

[0006] Die genannten Zellreaktionen gemäß den Gleichungen (I) und (II) befinden sich unter Berücksichtigung des Entropiezuwachses bei Wechsel des flüssigen Wassers zum gasförmigen Wasserstoff bzw. Sauerstoff bei einer Zellspannung von 1,48 V mit ihren Rückreaktionen im Gleichgewicht. Um entsprechend hohe Produktströme in angemessener Zeit (Produktionsleistung) und damit einen Stromfluss zu erreichen, ist eine höhere Spannung, die Überspannung, notwendig. Die PEM-Elektrolyse wird deshalb bei einer Zellspannung von ca. 1,8 - 2,1 V durchgeführt.

[0007] Eine PEM-Elektrolysezelle ist auch beschrieben in Kumar, S, et al., Hydrogen production by PEM water electrolysis - A review, Materials Science for Energy Technologies, 2 (3) 2019, 442-454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>. Die PEM-Elektrolysezelle besteht von außen nach innen betrachtet, aus zwei Bipolarplatten, Gasdiffusionsschichten, Katalysatorschichten und der protonenleitfähigen Membran.

[0008] An der Anode ergeben sich auf Grund der Bildungsreaktion des Sauerstoffs hohe oxidative Potentiale, weshalb an der Anode im allgemeinen hochwertige Werkstoffe mit einer schnellen Passivierungskinetik, z. B. Titan, insbesondere für die Gasdiffusionsschicht eingesetzt werden. Hohe Anforderungen gelten aber auch für die Materialwahl des anodenseitigen Katalysatormaterials sowie für die Bipolarplatte, die an der Gasdiffusionsschicht anliegt und diese elektrisch kontaktiert. Hierdurch ist eine jeweilige Kanalstruktur gebildet für den Medientransport der Beteiligten Edukt- und Produktströme. Allerdings lassen sich aufgrund des hohen Sauerstoffanteils an der Anode selbst dadurch an der Anode die Degradationseffekte und Korrosion nicht gänzlich vermeiden, sondern allenfalls hinauszögern.

[0009] Kathodisch ist das Potential hingegen weniger oxidativ, so dass dort beispielsweise die Gasdiffusionsschichten aus Edelstahl gefertigt werden können. Allerdings korrodieren diese unter anderem durch das saure Milieu der PEM-Elektrolyse. Dieser Korrosionsprozess wird als Säurekorrosion bezeichnet. Hierbei ist ein Vorliegen von elementarem Sauerstoff nicht notwendig, da dieser allein schon durch die Dissoziation des umliegenden Wassers bereitgestellt wird. Die Metallionen an der Grenzfläche der Metalloberfläche werden durch das Hydroxidion zum jeweiligen Hydroxidsalz oxidiert. Dies führt zu einer Degradation der Zelle, welche sich durch einen erhöhten Innenwiderstand und durch Fremdeintrag von Ionen in die PEM äußert.

[0010] Im Stand der Technik sind verschiedene Ansätze beschrieben, um den vorstehend erläuterten Degradationseffekten an der Anode und an der Kathode zu begegnen. So wurde beispielsweise für den anodenseitigen Katalysator vorgeschlagen, in der Katalysatorschicht eine größere Menge an katalytisch aktiver Spezies in die anodische Katalysatorschicht einzubringen, d.h. eine höhere Konzentration an katalytisch aktiver Spezies vorzuhalten. Hierdurch lassen sich insbesondere Degradationseffekte der Anode hinsichtlich der katalytischen Aktivität zumindest temporär ausgleichen. Um anodenseitig Degradationseffekte durch lokale elektrische Kontaktwiderstände und eine damit einhergehende inhomogene Stromverteilung in dem Verbundsystem Gasdiffusionsschicht und Katalysatorschicht zu vermindern, wurde unter anderem die Optimierung des Anpressdrucks der Gasdiffusionsschicht an die Katalysatorschicht vorgeschlagen. Dies birgt jedoch stets die Gefahr einer Perforation der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) durch einen übermäßig hohen Anpressdruck beim Zusammenfügen und der axialen Stapelung der Elektrolysezellen zu einem Elektrolyse-Stack und dessen mechanischer Verspannung mit einer hohen Axialkraft. Dies führt zu Kurzschlüssen, wodurch die Elektrolysezelle unbrauchbar und der Betrieb des Elektrolyseurs erheblich gefährdet oder sogar ausgeschlossen ist.

[0011] Im Zusammenhang beispielsweise mit der Kanalstruktur, die eine Elektrolysezelle räumlich begrenzt und zugleich für die Kontaktierung und den Stofftransport sorgt, sind bislang kaum Maßnahmen im Hinblick auf eine Verbesserung des Korrosionsschutzes vorgeschlagen. Auch für die weiteren metallischen Komponenten der Elektrolysezelle, beispielsweise die Gasdiffusionsschicht, besteht hier ein erheblicher Verbesserungsbedarf für einen Korrosionsschutz, vor allem auf der Anodenseite.

[0012] Die vorstehend genannten Ansätze lösen somit nicht die eigentlichen Probleme der korrosionsbedingten Degradation, insbesondere an der Anode, hinreichend dauerhaft und zuverlässig für dem Betrieb der Elektrolysezelle. Sie stellen allenfalls temporär wirkende Maßnahmen dar, um korrosionsbedingte Degradationseffekte teilweise zu verringern und zeitlich für einen längeren Betrieb zu strecken, setzen aber nicht an der Ursache an.

[0013] Vor diesem Hintergrund ist es Aufgabe der Erfindung, eine Elektrolysezelle zur Verfügung zu stellen, mit der die vorstehend genannten Korrosionsprobleme verringert oder möglichst gänzlich vermieden werden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine korrosionsfeste Beschichtung anzugeben, die diesen besonderen Anforderungen im Betrieb einer Elektrolysezelle genügt.

[0014] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Gegenstände der unabhängigen Ansprüche. Die abhängigen Ansprüche betreffen bevorzugte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Lösungen.

[0015] Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle zur Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse mit einer kathodischen Halbzelle und mit einer anodischen Halbzelle, wobei die kathodische Halbzelle und die anodische Halbzelle mittels einer Polymer-Elektrolyt-Membran voneinander getrennt sind. Die anodische Halbzelle weist eine Kanalstruktur umfassend einen Grundkörper aus einem metallischen Grundmaterial auf, wobei auf den Grundkörper eine korrosionsfeste Beschichtung aufgebracht ist.

[0016] Zu den Begriffen Elektrolyse und Polymer-Elektrolyt-Membran sowie den ablaufenden Reaktionen und (Korrosions)prozessen wird auf die einleitenden Erläuterungen verwiesen. Die Polymer-Elektrolyt-Membran kann beispielsweise aus einem tetrafluorethylen-basierten Polymer mit sulfonierten Seitengruppen gebildet sein. Die kathodische Halbzelle bildet den Reaktionsraum, in dem die Kathodenreaktion(en), z. B. gemäß Gleichung (II) ablaufen. Die anodische Halbzelle bildet den Reaktionsraum, in dem die Anodenreaktion(en), z. B. gemäß Gleichung (I) ablaufen.

[0017] Die Erfindung geht hierbei bereits von der Erkenntnis aus, dass bei einer Elektrolysezelle insbesondere auf der Seite der anodischen Halbzelle zur Vermeidung oder Verminderung von technischen Problemen und Einschränkungen aufgrund von korrosionsbedingten Degradationseffekten bisher nur unzureichende Lösungsansätze vorgeschlagen wurden, die nicht an der Ursache selbst ansetzen. So sind beispielsweise bei der Wasserelektrolyse bei einer Elektrolysezelle insbesondere metallische Komponenten und Bauteile der Anode, d.h. Komponenten und Bauteile auf der Sauerstoffseite, in hohem Maße oxidativen Angriffen ausgesetzt, was einen dauerhaft zuverlässigen und effizienten Betrieb gefährdet. Zwar kommen aufgrund des hohen Sauerstoffanteils im Anodenraum der Elektrolysezelle hochwertige metallische Werkstoffe wie beispielsweise Titan und Edelstähle der Kategorie 1.4404 oder 1.4571, zum Einsatz, doch bilden auch diese Werkstoffe durch die massive Exposition mit Sauerstoff Oxide. Korrosionsstabilität ist nicht hinreichend gegeben.

[0018] Diese oxidativen Verschleiß- bzw. Degradationserscheinungen führen zu Materialabtrag und überdies zu einer nachteiligen Erhöhung der Kontakt- und Übergangswiderstände in der Elektrolysezelle. Hiervon sind anodenseitig in besonderem Maße die Gasdiffusionsschicht sowie die Bipolarplatte betroffen, letztere bildet neben der elektrischen Kontaktierung zugleich eine Kanalstruktur für den Medientransport von Eduktstrom und Produktstrom. Hierdurch verschlechtert sich einerseits die Zellspannung; andererseits besteht das Problem durch die begrenzte Korrosionsstabilität des verwendeten Edelstahls, dass ein Eintrag von Metallkationen, etwa Fe^{3+} - oder Fe^{2+} Kationen, in die Polymer-Elektrolyt-Membran erfolgt sowie nachfolgende schädigende Reaktionen. Dies führt ebenfalls zu einer Zellspannungsverschlechterung durch eine erniedrigte ionische Leitfähigkeit der Membran.

[0019] Die Erhöhung des lokalen elektrischen Kontaktwiderstandes zu beobachten hat eine wesentliche Ursache in einer sich rasch zeigenden Oxidation (Passivierung) des Materials im Betrieb der Gasdiffusionsschicht. Die Oxidation ist vorwiegend an der Oberfläche der Gasdiffusionsschicht und angrenzenden stromführenden elektrischen Kontaktflä-

chen zu verzeichnen. Diese dann aufgrund der Oxidation elektrisch schlecht leitenden lokalen Kontaktflächen führen zu hohen ohmschen Verlusten in der Elektrolysezelle und zu einer notwendigen Erhöhung der Zellspannung bei konstanter Stromdichte. Effizienzeinbußen und Degradation der Anode sind hier die Folge von inhomogener Stromverteilung mit nachteiligen lokalen Stromspitzen.

[0020] Diese nachteiligen Effekte werden mit der Erfindung weitgehend vermieden oder sogar überwunden.

[0021] Die Erfindung begegnet den geschilderten Problemen in vorteilhafter Weise dadurch, dass die Kanalstruktur der anodischen Halbzelle eine korrosionsfeste Beschichtung aufweist. Die korrosionsfeste Beschichtung der Kanalstruktur ist hierbei auf dem metallischen Grundmaterial als Schutzschicht aufgebracht. Die Kanalstruktur weist einen Grundkörper geeigneter Geometrie aus einem metallischen Grundwerkstoff auf, beispielsweise Titan oder Edelstahl, auf den die korrosionsfeste Beschichtung aufgebracht ist. Die korrosionsfeste Beschichtung selbst ist elektrisch leitfähig ausgeführt, so dass eine elektrische Kontaktierung der bei gleichzeitigem Stofftransport für Edukte und Produkte in der anodischen Halbzelle weiterhin gewährleistet ist.

[0022] Durch diese durch die Erfindung vorgesehene Konfiguration kann erstmals den verschiedenen Korrosionsercheinungen in der Kanalstruktur ursächlich entgegengewirkt werden, so dass die anodische Halbzelle bei der Wasserelektrolyse der oxidativen Umgebung länger standhält. In dem Beschichtungskonzept ist die korrosionsfeste Beschichtung bevorzugt auf der Kanalstruktur aufgebracht, entweder als vollflächige geschlossene und korrosionsstabile Schutzschicht oder angepasst an die lokale Umgebung mit zumindest einer bereichsweisen Beschichtung der Oberfläche des metallischen Grundkörpers an den besonders oxidationsgefährdeten Stellen.

[0023] Funktional kann die Kanalstruktur je nach Ausgestaltung der anodischen Halbzelle auch die angrenzende Gasdiffusionsschicht oder Funktionsteile der Gasdiffusionsschicht umfassen, die jedenfalls auch den Medientransport in der Halbzelle ermöglichen und die Kanalwand der Kanalstruktur hierfür begrenzen. Somit kann die korrosionsfeste Beschichtung bedarfsweise und flexibel auf die Oberfläche mehrerer funktional zusammenwirkender Komponenten aufgebracht sein, die die Kanalstruktur in der anodischen Halbzelle bilden. Somit können neben der Bipolarplatte selbst auch weitere Komponenten, für die eine funktionsfähige Ausbildung einer Kanalstruktur der anodischen Halbzelle aus einem metallischem Grundmaterial bedeutsam sind, wie beispielsweise Vliese, Streckgitter und Gasdiffusionslagen, die korrosionsfeste Beschichtung aufweisen. Der Begriff Kanalstruktur ist für die Erfindung daher umfassend und funktional aufzufassen. Insbesondere umfasst die Kanalstruktur mithin nicht nur die Ausgestaltung bzw. Realisierung in Form einer Bipolarplatte aus einem metallischen Grundkörper, sondern je nach Aufbau der Elektrolysezelle auch weitere Komponenten mit einem Grundkörper aus einem metallischen Grundmaterial, die die Kanalstruktur bilden. Die Kanalstruktur kann daher im Allgemeinen durch das Zusammenwirken mehrerer Komponenten ausgebildet sein, beispielsweise durch ein Zusammenwirken der Bipolarplatte und einer unmittelbar benachbart angeordneten Gasdiffusionsschicht, so dass ein Fluidkanal gebildet ist für den Transport der Edukt- und Produktströme.

[0024] In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung weist die korrosionsfeste Beschichtung ein Beschichtungsmaterial mit einem hohen Oxidationspotenzial auf.

[0025] Ein hohes Oxidationspotenzial weisen allgemein Edelmetalle oder Edelmetalllegierungen auf, die gegenüber Sauerstoffkorrosion weitgehend resistent sind. In der Umgebung der hohen Sauerstoffkonzentration in der Kanalstruktur der anodischen Halbzelle können diese Beschichtungsmaterialien bestehen und bieten sich für die korrosionsfeste Schutzschicht prinzipiell an. Hierbei ist eine geschlossene korrosionsfeste Schicht auf dem metallischen Grundkörper zu bevorzugen, um die anodische Sauerstoffkonzentration und entsprechende oxidative Angriffe auf das metallische Grundmaterial abzuschirmen.

[0026] Für eine erste Auswahl von Beschichtungsmaterial für die korrosionsfeste Beschichtung der Kanalstruktur kann das Redoxpotential als Maß für die Bereitschaft der Ionen dienen, die Elektronen aufzunehmen. Die Ionen der Edelmetalle nehmen bereitwilliger Elektronen auf als die Ionen unedler Metalle, weshalb unter Standardbedingungen das Redoxpotential des Cu/Cu^{2+} -Paares mit +0,35 V deutlich positiver ist als das des Zn/Zn^{2+} -Paares mit -0,76 V. Und das heißt wiederum, dass Zn zu den unedleren Metallen gehört und ein stärkeres Reduktionsmittel ist, also seinen Reaktionsteilnehmer reduziert und selbst oxidiert wird und Elektronen abgibt. Unter Kosten-Nutzenerwägungen, Prozessführung für die Beschichtungsprozess und erzielbarer Qualität der korrosionsfesten Beschichtung ist dies anpassbar.

[0027] In besonders bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung weist die korrosionsfeste Beschichtung Iridium und/oder Iridiumcarbid als Bestandteil auf. Dabei können in dem Beschichtungsmaterial wahlweise Iridium oder Iridiumcarbid oder alternativ sowohl Iridium als auch Iridiumcarbid gemeinsam als Bestandteile in dem Beschichtungsmaterial vorhanden sein. Es hat sich gezeigt, dass besonders Iridium oder Iridiumcarbid sich als Korrosionsschutz in einer Elektrolysezelle besonders eignen. Hierbei sind weitere Bestandteile in dem Beschichtungsmaterial nicht ausgeschlossen, so dass der Materialbedarf an teurem Iridium auf eine funktional für eine zu erzielende Korrosionsschutzwirkung geringe benötigte Menge in der korrosionsfesten Beschichtung beschränkt werden kann. Der für die Wirkung erforderliche Anteil kann je nach Anforderung entsprechend eingestellt werden. Es ist also im Allgemeinen vorgesehen, dass neben Iridium und/oder Iridiumcarbid weitere Bestandteile in der korrosionsfesten Beschichtung vorhanden sind.

[0028] Bevorzugt weist die korrosionsfeste Beschichtung als Bestandteil eine binäre und/oder ternäre Verbindung enthaltend Titan auf. Hierbei kann flexibel auch ein Gemisch aus binärer und ternärer Titanverbindung zur Anwendung

kommen. Somit ist es bevorzugt vorgesehen, dass die korrosionsfeste Beschichtung ein Gemisch aus binärer und ternärer Titanverbindung enthält sowie Anteile von Iridium und/oder Iridiumcarbid. Das Beschichtungssystem kann dann beispielsweise in einer Mischphase oder als Mischkristall vorliegen mit der entsprechenden Anzahl von Bestandteilen. Unter einer Mischphase versteht man in der Thermodynamik eine homogene Phase, welche aus zwei oder mehr Stoffen besteht. Feste Mischphasen bezeichnet man auch als feste Lösungen oder Mischkristalle. Die Anteile der einzelnen Komponenten einer Mischphase können mit Hilfe des Stoffmengenanteils x als partielle Größen angegeben werden. Der Stoffmengenanteil ist dabei über die Dicke der korrosionsfesten Beschichtung vorteilhaft einstellbar, um die Korrosionsschutzwirkung anzupassen und den Materialeinsatz zu optimieren.

[0029] Vorzugsweise weist die binäre Verbindung Titan-Niob (TiNb) und die ternäre Verbindung Titan-Niob-Nitrid (TiNbN) auf. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass diese Titan-Niob basierte Materialklasse sich unter den gegebenen Anforderungen für die Beschichtung der Kanalstruktur besonders wirksam für den Korrosionsschutz in Verbindung mit dem Iridium bzw. Iridiumcarbid erweist. Somit ist vorteilhafterweise zum Korrosionsschutz ein Beschichtungssystem geschaffen, dass verschiedene Anpassungen zulässt und hinsichtlich Stoffmengenanteilen und Anzahl der Schichten verschiedene Ausgestaltungen zulässt und Anwendungen bei der Beschichtung von Komponenten und oxidativ besonders gefährdeten Oberflächenbereichen der Elektrolysezelle, wie etwa bei der Bipolarplatte, der Gasdiffusionsschicht, bei Vliesen und bei Gasdiffusionslagen und allgemein der für den Stofftransport und die elektrische Kontaktierung ausgebildeten Kanalstruktur.

[0030] In besonders bevorzugter Ausgestaltung weist die korrosionsfeste Beschichtung eine Schichtdicke von etwa 0,02 bis 0,5 Mikrometer, insbesondere von etwa 0,08 bis 0,3 Mikrometer, auf. Abhängig von der zu beschichtenden Komponente für einen Korrosionsschutz ist die Schichtdicke und Schichtzusammensetzung wählbar und anpassbar. Somit können in der Elektrolysezelle die korrosionsgefährdeten Komponenten und Bereiche mit metallischem Grundmaterial mit der Beschichtung versehen sein. Dabei können mehrere Komponenten die korrosionsfeste Beschichtung aufweisen mit einer jeweiligen Schichtdicke, insbesondere die die Kanalstruktur der anodischen Halbzelle bildenden Komponenten wie Bipolarplatten, Gasdiffusionslagen, Vliese und Streckgitter. Der Schichtdickenbereich liegt abhängig von der Komponente bevorzugt bei 0,02 - 0,5 Mikrometer und ist durch den gewählten Beschichtungsprozess jeweils einstellbar.

[0031] In weiterhin bevorzugter Ausgestaltung ist die korrosionsfeste Beschichtung einlagig, mehrlagig oder in gradierten Schichten ausgeführt.

[0032] Die korrosionsfeste Beschichtung kann mithin im einfachsten Fall als homogene Einlagenschicht auf dem Substrat, also etwa dem metallischen Grundmaterial der Kanalstruktur, aufgebracht sein. Hierbei liegen beispielsweise die gewählten Schichtbestandteile in dem System Titan-Niob, Titan-Niob-Nitrid mit dem Iridium und eventuellen weiteren Zusatzstoffen in einer homogenen Mischphase vor. Es ist auch möglich, dass die korrosionsfeste Beschichtung als gradierte Mehrlagenschicht, als gradierte Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Schichtzusammensetzung oder als gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Schichtzusammensetzung ausgeführt ist. Auch ist die Ausgestaltung als nanostrukturiertes Schichtsystem für die korrosionsfeste Beschichtung denkbar.

[0033] Bevorzugt kommen für das Aufbringen der korrosionsfesten Beschichtung auf dem metallischen Grundmaterial der Komponente Beschichtungsprozesse zum Einsatz wie Physical-Vapor-Deposition (PVD) oder Plasma-Assisted-Chemical-Vapor-Deposition (PACVD) oder allgemein Beschichtungsverfahren der physikalische Dünnschichttechnologie.

[0034] Beim PVD (Physical-Vapor-Deposition)-Verfahren wird ein ionisierter Metaldampf erzeugt, der mit verschiedenen Gasen im Plasma reagiert und auf Werkstückoberflächen eine Dünnschicht abscheidet. Die heutzutage am weitesten verbreiteten PVD-Methoden sind Arc-Deposition und Sputtering. Beide Methoden werden unter Hochvakuumbedingungen in einer Beschichtungskammer durchgeführt.

[0035] Anders als bei Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung wird mithilfe physikalischer Verfahren das Ausgangsmaterial in die Gasphase überführt. Das gasförmige Material wird anschließend zum zu beschichtenden Substrat geführt, wo es kondensiert und die Zielschicht bildet.

[0036] Die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung PECVD (plasma-enhanced chemical vapour deposition) oder auch PACVD genannt (plasma-assisted chemical vapour deposition) ist eine Sonderform der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), bei der die chemische Abscheidung durch ein Plasma unterstützt wird. Das Plasma kann direkt beim zu beschichtenden Substrat (Direktplasma-Methode) oder in einer getrennten Kammer (Remote-Plasma-Methode) brennen.

[0037] Durch die Anwendung dieser Verfahren sind komplexe Beschichtungen unterschiedlicher Zusammensetzung und mit hoher Qualität aufbringbar. Beispielsweise werden zum Aufbringen einer TiNbN-Beschichtung mittels Plasmatechnologie durch den Energieeintrag eines Lichtbogens in das Target Titan- bzw. Niobatome herausgelöst, diese ionisiert und durch die angelegte Spannung in Richtung des Substrats, d.h. des Grundkörpers, aus dem metallischen Grundmaterial, beschleunigt. Anschließend verbinden sich die Titan- bzw. Niobatome mit den eingeleiteten Stickstoffatomen zur gewünschten TiNbN-Schicht. Der Eintrag weiterer Bestandteile in die Beschichtung oder Schicht erfolgt

entsprechend.

[0038] In bevorzugter Ausgestaltung ist das Grundmaterial Edelstahl oder Titan. Dies ist eine besonders vorteilhafte Materialwahl bei Gasdiffusionsschichten, Vliesen, Bipolarplatten und weiteren Komponenten der Elektrolysezelle, insbesondere bei der anodischen Halbzelle. Beispielsweise kann für die Gasdiffusionsschicht Titan gewählt werden und für die Bipolarplatte Edelstahl. Somit ist die auf der anodischen Halbzelle gebildete Kanalstruktur einerseits elektrisch leitfähig und andererseits für den Stofftransport bei der Elektrolyse mit einem wirksamen Korrosionsschutz ausgestattet. Durch die Materialwahl von Substrat und Beschichtungsmaterial ist eine zudem gute Prozessführung im jeweils gewählten Beschichtungsprozess und auch eine gute Schichthaftung der korrosionsfesten Beschichtung und damit Schichtqualität erzielbar, was aufgrund der hohen Haftfestigkeit der titanbasierten Beschichtung die Standzeit erhöht.

[0039] Insbesondere ist eine gewünschte Schichtoberfläche mit geringer Oberflächenrauheit von beispielsweise einem arithmetischen Mittenrauhwert von $R_a < 0,05$ Mikrometer erzielbar, was für eine gute und vor allem in der Fläche gleichmäßige elektrische Kontaktierung in einer Elektrolysezelle von großem Vorteil ist. Weiterhin ist eine hohe Haftfestigkeit der korrosionsfesten Beschichtung sowie mechanische Verschleißfestigkeit erzielbar.

[0040] Unter einer Schicht oder Beschichtung kann im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ein flächiges Gebilde verstanden werden, dessen Abmessungen in der Schichtebene, Länge und Breite, deutlich größer sind als die Abmessung in der dritten Dimension, die die Schichtdicke kennzeichnet.

[0041] Das Einbringen von Material in Schichten, beispielsweise ein korrosionsfestes Beschichtungsmaterial oder andere Materialien, ermöglicht auf besonders einfache Art und Weise die Realisierung einer vorgebbaren Verteilung der Materialien in der anodischen Halbzelle. Zudem kann die Handhabung der Materialien erleichtert sein.

[0042] Somit ist es vorzugsweise möglich, dass die Gasdiffusionsschicht, die aus einem Grundkörper aus einem Grundmaterial ausgebildet ist, auf den eine korrosionsfeste Beschichtung flächig aufgebracht ist. Somit bildet in diesem Sinne bei der Gasdiffusionsschicht der Grundkörper mit dem Grundmaterial eine erste Schicht und die korrosionsfeste Beschichtung eine zweite Schicht der Gasdiffusionsschicht. Hierbei kann die zweite Schicht wiederum ein Schichtsystem sein mit mehreren Lagen. Entsprechendes gilt für die anderen Komponenten der Elektrolysezelle, wie etwa die Bipolarplatte oder alle weiteren eine Kanalstruktur ausbildenden Komponenten, auf die eine korrosionsfeste Beschichtung aufgebracht ist.

[0043] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung einer Elektrolysezelle zur elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff.

[0044] Somit können vorteilhafterweise in der kathodischen bzw. anodischen Halbzelle die Reaktionen gemäß den Gleichungen (I) und (II) ausgeführt werden, wenn die Elektrolysezelle von elektrischem Strom durchflossen wird.

[0045] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine korrosionsfeste Beschichtung zum Aufbringen als Schutzschicht auf einer metallischen Komponente einer Elektrolysezelle, aufweisend die Bestandteile Titan-Niob und Titan-Niob-Nitrid (TiNbN) sowie Iridiumcarbid und/oder Iridium.

[0046] Mittels der korrosionsfesten Beschichtung gemäß der Erfindung kann eine der vorstehend beschriebenen Elektrolysezellen zur Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse beschichtet werden bzw. die korrosionsfeste Beschichtung wird auf besonders korrosionsgefährdete Komponenten einer Elektrolysezelle auf deren Grundkörper aus einem metallischen Grundmaterial aufgebracht. Die korrosionsfeste Beschichtung kommt daher bevorzugt bei der anodischen Halbzelle zur Anwendung, um der dort überwiegenden sauerstoffinduzierten Korrosion entgegenzuwirken. Entsprechend wird bei der korrosionsfesten Beschichtung auf die vorstehenden Erläuterungen und die Vorteile dieser Elektrolysezellen verwiesen.

[0047] Hierbei ist es bevorzugt, dass die korrosionsfeste Beschichtung als Grundbestandteile Titan-Niob und Titan-Niob-Nitrid und eine Beimischung von Iridium und/oder Iridiumcarbid aufweist. Durch die Beimischung wird der Materialeinsatz von teurem Iridium begrenzt bzw. gegenüber einer Monolage einer aus Iridium basierten Schutzschicht deutlich verringert, ohne den Korrosionsschutz zu beeinträchtigen.

[0048] In besonders bevorzugter Ausgestaltung ist die korrosionsfeste Beschichtung dabei als homogene Einlagenschicht, gradierte Einlagenschicht oder gradierte Mehrlagenschicht ausgeführt.

[0049] Die korrosionsfeste Beschichtung kann mithin im einfachsten Fall als homogene Einlagenschicht ausgestaltet sein. Hierbei liegen etwa die gewählten Schichtbestandteile in dem System Titan-Niob, Titan-Niob-Nitrid mit dem Iridium und eventuellen weiteren Zusatzstoffen in einer homogenen Mischphase vor, die bevorzugt eine geschlossene korrosionsstabile Schutzschicht oder einen Überzug auf dem Grundkörper bildet. Dies ist eine besonders kosteneffiziente Ausgestaltung des Korrosionsschutzes in der oxidativen Einsatzumgebung.

[0050] Es ist aber auch möglich, dass die korrosionsfeste Beschichtung als gradierte Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Schichtzusammensetzung oder als gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Schichtzusammensetzung ausgeführt ist. Auch ist die Ausgestaltung als nanostrukturiertes Schichtsystem für die korrosionsfeste Beschichtung denkbar.

[0051] Bevorzugt ist die korrosionsfeste Beschichtung ausgeführt als Mehrlagenschicht mit Iridiumcarbid und/oder Iridium als Schichtbestandteil in der Deckschicht.

[0052] Hierdurch ist vorteilhafterweise eine Materialersparnis für den Einsatz von teurem Iridium und Iridiumcarbid

erzielbar. Es genügt im Wesentlichen in der dem oxidativen Milieu unmittelbar exponierten Deckschicht einer Mehrlagenschicht Iridium und/oder Iridiumoxid als Bestandteile in ausreichender Konzentration vorzusehen. Vorzugsweise sind dies die wesentlichen Bestandteile der Deckschicht, oder es ist möglich, dass die Deckschicht wahlweise im wesentlichen Iridium oder Iridiumoxid als Hauptbestandteil aufweist. In einer Mehrlagenschicht sind dann weitere Lagen unterhalb der Deckschicht vorgesehen, die weitere Materialien wie Titan-Niob und Titan-Niob-Nitrid aufweisen, wahlweise mit Anteilen von Iridium und/oder Iridiumoxid als Beimischung oder in einem entsprechend eingestellten vorzugsweise in Richtung des Substrats bzw. Grundkörpers abnehmenden Konzentrationsgradienten. Hierdurch sind wahlweise entsprechende gradierte mehrlagige Mischphasen in der korrosionsfesten Beschichtung gebildet.

[0053] Bevorzugt wird Iridium und/oder Iridiumcarbid als Bestandteil einer korrosionsfesten Beschichtung einer metallischen Komponente einer Elektrolysezelle verwendet.

[0054] Weiter bevorzugt wird als weiterer Bestandteil der korrosionsfesten Beschichtung Titan-Niob und/oder Titan-Niob-Nitrid verwendet.

[0055] Eine besonders bevorzugte Verwendung der korrosionsfesten Beschichtung ist bei einer Kanalstruktur gegeben oder bei einer Gasdiffusionsschicht, die als metallische Komponenten einer Elektrolysezelle, insbesondere bei einer anodischen Halbzelle eingesetzt sind. Dabei ist bevorzugt die Kanalstruktur durch die unmittelbar benachbarte Anordnung einer Bipolarplatte mit der fluiddurchlässigen Gasdiffusionsschicht gebildet. Sowohl die Bipolarplatte als auch die Gasdiffusionsschicht bilden aufgrund der erforderlichen elektrischen Leitfähigkeit metallische Komponenten oder Bauteile der Elektrolysezelle und bilden zugleich den Strömungskanal für den Transport der Fluide aus, d.h. Eduktstrom und Produktstrom sind durch die Kanalstruktur geführt. Vorteilhafterweise sind daher die die Kanalstruktur begrenzenden Oberflächen der Kanalstruktur, die im Betrieb mit dem Sauerstoff beaufschlagt und Korrosionsangriffen ausgesetzt sind, mit der korrosionsfesten Beschichtung versehen.

[0056] Die Gasdiffusionsschicht der anodischen Halbzelle weist zur Gewährleistung einer hinreichenden Gasdurchlässigkeit ein poröses Material auf. Die Gasdiffusionsschicht kann beispielsweise aus Titan als Grundwerkstoff mit einem porös ausgestalteten Grundkörper, etwa einem titanbasierten Streckmetall oder Drahtgeflecht, gefertigt und mit der korrosionsfesten Beschichtung versehen sein. Hierdurch kann die Nutzungsdauer bzw. Lebensdauer der Gasdiffusionsschicht erhöht werden, die beschriebenen nachteiligen, oxidativ bedingten Degradationseffekte sind reduziert. Von Vorteil ist es daher, die korrosionsfeste Beschichtung gemäß der Erfindung als Schutzschicht auf dem metallischen Grundkörper der Gasdiffusionsschicht aufzubringen. Die korrosionsfeste Beschichtung kann auf weiteren Komponenten der anodischen Halbzelle mit einem metallischen Grundkörper, insbesondere Titan oder Edelstahl, als Korrosionsschutz angewendet werden.

[0057] Das Beschichtungskonzept der Erfindung führt überdies dazu, dass die lokalen elektrischen Kontakte erheblich verbessert werden und damit die Stromdichte über die Zellfläche homogener wird.

[0058] Weiterhin bevorzugt weist die anodische Halbzelle eine aus Titan als Grundmaterial gebildete Gasdiffusionsschicht auf. Man verwendet hier bevorzugt eine Ausgestaltung als feinmaschiges Titanmaterial als Grundmaterial für die Gasdiffusionsschicht, beispielsweise Titanvliese, Titanschäume, Titangewebe, titanbasierte Streckgitter oder Kombinationen daraus. Hierdurch werden auch die lokalen Kontaktpunkte zur Elektrode erhöht und der elektrische Widerstand in der Kontaktfläche besonders gleichmäßig. Der Begriff "Gitter" bezeichnet im vorliegenden Zusammenhang ein feinmaschiges Netz. Die genannten Trägermaterialien zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Die Begriffe "Gitter" und "Gewebe" beschreiben eine gerichtete Struktur, der Begriff "Vlies" eine ungerichtete Struktur.

[0059] Bevorzugt kann benachbart, insbesondere direkt benachbart, zur Gasdiffusionsschicht eine Kanalstruktur angeordnet sein oder eine Kanalstruktur ist funktional durch die benachbarte Anordnung von Gasdiffusionsschicht und einer Komponente, insbesondere einer Bipolarplatte, gebildet. Die Kanalstruktur dient dem Sammeln und Austragen des gasförmigen Reaktionsprodukts der Elektrolyse in der anodischen Halbzelle, also z. B. Sauerstoff gemäß Gleichung (I). Die Kanalstruktur kann beispielsweise eine Bipolarplatte umfassen oder als diese ausgebildet sein. Bipolarplatten ermöglichen das Stapeln mehrerer Elektrolysezellen zu einem Elektrolysezellenmodul, indem sie die Anode einer Elektrolysezelle mit der Kathode einer benachbarten Elektrolysezelle elektrisch leitend verbindet. Zudem ermöglicht die Bipolarplatte eine Gastrennung zwischen aneinander angrenzenden Elektrolysezellen.

[0060] Im Folgenden wird die Erfindung beispielhaft unter Bezugnahme auf die anliegenden Figuren anhand bevorzugter Ausführungsformen erläutert, wobei die nachfolgend dargestellten Merkmale sowohl jeweils für sich genommen als auch in verschiedenen Kombinationen miteinander einen Aspekt der Erfindung darstellen können. Es zeigen:

FIG 1 eine schematische Darstellung einer Elektrolysezelle zur Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse gemäß dem Stand der Technik;

FIG 2 eine beispielhafte anodische Halbzelle mit Kanalstruktur und korrosionsfester Beschichtung gemäß der Erfindung;

FIG 3 eine korrosionsfeste Beschichtung in einer Ausgestaltung als homogene Einlagenschicht;

FIG 4 eine korrosionsfeste Beschichtung in einer Ausgestaltung als gradierte Einlagenschicht;

FIG 5 eine korrosionsfeste Beschichtung in einer Ausgestaltung als Mehrlagenschicht;

5 FIG 6 eine korrosionsfeste Beschichtung in einer Ausgestaltung als gradierte Mehrlagenschicht.

[0061] FIG 1 zeigt eine Elektrolysezelle 1 zur Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse gemäß dem Stand der Technik in einer schematischen Darstellung. Die Elektrolysezelle 1 dient der elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff.

10 **[0062]** Die Elektrolysezelle 1 weist eine Polymer-Elektrolyt-Membran 3 auf. Auf der einen Seite der Polymer-Elektrolyt-Membran 3, in der Darstellung gemäß Figur 1, links, ist die kathodische Halbzelle 5 der Elektrolysezelle 1 angeordnet, auf der anderen Seite der Polymerelektrolytmembran 3, in der Darstellung gemäß Figur 1, rechts, ist die anodische Halbzelle 7 der Elektrolysezelle 1 angeordnet.

15 **[0063]** Die anodische Halbzelle 7 umfasst eine direkt benachbart zur Polymer-Elektrolyt-Membran 3 angeordnete anodische Katalysatorschicht 9, eine direkt benachbart zur anodischen Katalysatorschicht 9 angeordnete Gasdiffusionsschicht 11a und eine direkt benachbart zur Gasdiffusionsschicht 11a angeordnete Bipolarplatte 21a, so dass eine Kanalstruktur 13a für einen Fluidtransport ausgebildet ist. Die anodische Katalysatorschicht 9 weist ein anodisches Katalysatormaterial 15 auf und katalysiert die Anodenreaktion gemäß Gleichung (I). Als anodisches Katalysatormaterial 15 ist Iridium bzw. Iridiumoxid als katalytisch aktive Spezies gewählt, welche in die anodische Katalysatorschicht 9 eingebracht ist. Iridium bzw. Iridiumoxid weisen eine hohe Oxidations- und Lösungsstabilität auf und sind daher gut
20 geeignet als anodisches Katalysatormaterial 9 verwendet zu werden. Zur Verringerung der Korrosion ist die Gasdiffusionsschicht 11a aus einem Material hergestellt, auf dessen Oberfläche sich schnell eine Passivierungsschicht ausbildet, z. B. aus Titan. Durch die Passivierung des Titans ist Titandioxid gebildet, das allerdings eine geringere elektrische Leitfähigkeit aufweist als das Titan. Die Kanalstruktur 13a ist von der Bipolarplatte 21a ausgebildet, so dass eine Stapelung mehrerer Elektrolysezellen 1 ermöglicht wird.

25 **[0064]** Die kathodische Halbzelle 5 umfasst eine kathodische Katalysatorschicht 17 mit einem kathodischen Katalysatormaterial 19, die direkt benachbart zur Polymer-Elektrolyt-Membran 3 angeordnet ist. Das kathodische Katalysatormaterial 19 ist zur Katalyse einer Reduktion von Wasserstoffionen (Protonen), insbesondere gemäß Gleichung (II) zu molekularem Wasserstoff, ausgebildet. Auf der kathodischen Katalysatorschicht 19 ist ebenfalls eine Gasdiffusionsschicht 11b angeordnet. Im Unterschied zur Gasdiffusionsschicht 11a der anodischen Halbzelle 7 ist die Gasdiffusionsschicht 11b der kathodischen Halbzelle 5 aus Edelstahl gefertigt. Diese ist aufgrund des niedrigeren Oxidationspotentials in der kathodischen Halbzelle 5 im Vergleich zur anodischen Halbzelle 7 möglich und verringert die Kosten der Elektrolysezelle 1. Unmittelbar benachbart zur Gasdiffusionsschicht 11b ist ebenfalls eine Kanalstruktur 13b angeordnet, die, analog zur anodischen Halbzelle 7, als Bipolarplatte 21b ausgebildet ist. Die Gasdiffusionsschichten 11a, 11b bilden im
30 Zusammenwirken mit der unmittelbar benachbart angeordneten jeweiligen Bipolarplatte 21a, 21b funktional eine jeweilige Kanalstruktur 13a, 13b, also einen fluiddichten Strömungskanal für den Stofftransport der Edukte und der Produkte bei der Elektrolyse.

[0065] Nachteilig an dieser aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolysezelle 1 ist wie eingangs erläutert, generell die Korrosionsanfälligkeit der Materialien. Vor allem in der anodischen Halbzelle 7 sind erhebliche Degradationseffekte zu verzeichnen, die die Standzeit der Elektrolysezelle 1 sehr nachteilig beeinträchtigen.

40 **[0066]** Hier ist einerseits aufgrund der hohen Sauerstoffkonzentration in der anodenseitigen Halbzelle 7 und des hohen oxidativen Potentials während des Betriebs eine schädigende Korrosion der verwendeten Materialien zu verzeichnen. Dies trifft beispielsweise in besonderem Maße für die Edelstähle der Materialnummer 1.4404 oder 1.4571 zu, die als Werkstoff für die Bipolarplatte Verwendung finden, die die Kanalstruktur 13a bilden. Aber auch das resistenter Titan ist oxidativen Angriffen unterworfen. Dadurch ist im Betrieb eine Erhöhung des lokalen elektrischen Kontaktwiderstandes zu beobachten. Dieser hat eine wesentliche Ursache in einer sich rasch zeigenden Oxidation (Passivierung) des Titans im Betrieb der Gasdiffusionsschicht 11a. Die Oxidation ist vorwiegend an der Oberfläche der Gasdiffusionsschicht 11a und angrenzenden stromführenden elektrischen Kontaktflächen zu verzeichnen. Diese dann aufgrund der Oxidation elektrisch schlecht leitenden lokalen Kontaktflächen führen zu hohen ohmschen Verlusten in der Elektrolysezelle 1 und zu einer dann erforderlichen Erhöhung der Zellspannung bei konstanter Stromdichte. Effizienzeinbußen und Degradation
45 der anodischen Halbzelle 7 sind hier die Folge von inhomogener Stromverteilung mit nachteiligen lokalen Stromspitzen.

[0067] Auch auf Seiten der kathodischen Halbzelle 5 sind vor allem im Hinblick auf die durch elementaren Sauerstoff begünstigte Säurekorrosion auch gewisse nachteilige Effekte zu beobachten, auf die hier aber vorliegend nicht näher eingegangen wird.

50 **[0068]** Zur Behebung der Nachteile an der anodischen Halbzelle 7 wird vorgeschlagen, in der anodischen Halbzelle 7 die Kanalstruktur 13a mit einer korrosionsfesten Beschichtung 29 zu versehen, so dass der nachteilige und im Betrieb fortlaufende oxidative Angriff gehemmt ist oder bestenfalls sogar weitestgehend unterbunden. Eine solche auf vorteilhafte Weise modifizierte und weiterentwickelte Elektrolysezelle 1 ist beispielhaft in FIG 2 schematisch dargestellt, allerdings in einer gegenüber FIG 1 größeren Detaillierung der wesentlichen Komponenten. Die anodische Halbzelle 7 des in FIG

2 gezeigten Ausführungsbeispiels einer Elektrolysezelle 1 ist vom Grundaufbau her analog zur Elektrolysezelle 1 gemäß FIG 1 zusammengesetzt, so dass auf die diesbezüglichen Ausführungen verwiesen werden kann.

[0069] Die anodische Halbzelle 7 weist, ebenfalls in Analogie zur Elektrolysezelle gemäß FIG 1, eine Gasdiffusionsschicht 11a sowie eine Bipolarplatte 21a auf. Die Gasdiffusionsschicht 11a weist einen Grundkörper 23 aus einem metallischen Grundmaterial 27 auf, das vorliegend Titan ist. Die Gasdiffusionsschicht 11a ist hierbei als titanbasiertes Streckgitter ausgeführt, so dass ein Fluidtransport ermöglicht ist. Analog weist die Bipolarplatte 21a einen Grundkörper 23 aus einem metallischen Grundmaterial 25 auf, das vorliegend Edelstahl ist. In den Grundkörper 23 der Bipolarplatte 21a ist eine Vielzahl von Nuten bzw. Kanäle eingefräst, um einen Fluidtransport zu begünstigen und zugleich eine gleichmäßige elektrische Kontaktierung und Spannungsversorgung der anodischen Halbzelle 7.

[0070] Hierbei sind die Gasdiffusionsschicht 11a und die Bipolarplatte 21a derart ausgestaltet und benachbart zueinander angeordnet, dass eine Kanalstruktur 13a ausgebildet ist, die den metallischen Grundkörper 23 aus dem metallischen Grundmaterial 25, 27 umfasst. Im Unterschied zur Elektrolysezelle 1 gemäß FIG 1 ist die Kanalstruktur 13a der anodischen Halbzelle 7 für einen wirksamen Korrosionsschutz ausgestaltet. Hierzu weist die Kanalstruktur 13a eine korrosionsfeste Beschichtung 29 aus einem Beschichtungsmaterial 31 auf. Das Beschichtungsmaterial 31 ist derart gewählt, dass dieses ein hohes Oxidationspotenzial aufweist und zugleich elektrisch leitfähig ist. Das Beschichtungsmaterial 31 weist hierzu eine binäre sowie eine ternäre Titanverbindung auf, vorliegend Titan-Niob (TiNb) und Titan-Niob-Nitrid in einer Mischphase, wobei der Mischphase Iridium und/oder Iridiumcarbid als weitere Bestandteile in einer flexibel einstellbaren Menge beigemischt ist.

[0071] Hierdurch kann der Bedarf an benötigtem Iridium auf ein Minimum begrenzt bzw. gegenüber einer Iridiumschicht bzw. Iridiumcarbidsschicht deutlich verringert werden. Zugleich ist durch das Zusammenwirken der binären und ternären Titanbestandteile in dem Beschichtungsmaterial 31 ein effektiver und langzeitstabiler Korrosionsschutz erzielt und eine gute Schichthaftung auf dem metallischen Grundmaterial 25, 27 begünstigt. Die korrosionsfeste Beschichtung 29 ist im Ausführungsbeispiel vollflächig auf die Bipolarplatte 21a in Form einer geschlossenen Schutzschicht auf den Grundkörper 23 aufgetragen. Die Beschichtungsmaßnahme kann aber alternativ auch auf die besonders kritischen Oberflächenbereiche der Bipolarplatte 21a hinsichtlich Oxidation lokal beschränkt werden. Die Gasdiffusionsschicht 11a ist zumindest mit ihrer der Bipolarplatte 21a zugewandten Seite ebenfalls mit der korrosionsfesten Beschichtung 31 vollflächig versehen, so dass dadurch auf die Kanalstruktur 13a insgesamt ein geschlossener und wirksamer Korrosionsschutz aufgebracht ist. Von großem Vorteil ist, dass für die korrosionsfeste Beschichtung 31 für die Gasdiffusionsschicht 11a wie auch für die Bipolarplatte 21a im Wesentlichen dasselbe Beschichtungsmaterial 31 hinsichtlich der Bestandteile verwendbar ist. Möglich und sinnvoll sind allerdings Anpassungen hinsichtlich der spezifischen Zusammensetzung, etwa Konzentration des jeweiligen Bestandteils des Beschichtungsmaterials 31 in der Mischphase. Weiterhin können Adaptionen mit Blick auf den spezifischen Schichtaufbau der korrosionsfesten Beschichtung 29 unter Berücksichtigung der jeweiligen Komponente, deren Geometrie sowie die oxidative Umgebung vorgenommen werden, insbesondere etwa hinsichtlich der Wahl der zu beschichtenden Oberflächenbereiche des metallischen Grundkörpers 23 der Komponente.

[0072] So ist etwa die Gasdiffusionsschicht 11a für eine funktionsfähige Ausbildung einer Kanalstruktur 13a der anodischen Halbzelle aus einem Titan Grundmaterial typischerweise aus einer porösen Struktur mit relativ großer Oberfläche gebildet, etwa aus einem Vlies, einem Streckgitter und/oder aus mehreren Gasdiffusionslagen geschichtet oder auch Kombinationen davon. Für einen wirksamen Korrosionsschutz ist eine derartige poröse Struktur mit großer Oberfläche der Gasdiffusionsschicht 11a dann auf der Oberfläche bevorzugt vollflächig mit einer geschlossenen Schutzschicht aus Beschichtungsmaterial 31, enthaltend Iridium und/oder Iridiumcarbid, versehen. Mithin ist die korrosionsfeste Beschichtung 29 auch auf Komponenten bzw. Bauteilen mit sehr komplexen Oberflächenstrukturen 29 aufgebracht, um einen möglichst vollständigen Korrosionsschutz zu erreichen. Dies beeinflusst dann auch den Einsatz des Beschichtungsverfahrens. Die korrosionsfeste Beschichtung 31 ist dabei wahlweise mittels Verfahren der physikalischen Dünnschichttechnologie, bevorzugt Beschichtungsverfahren wie Physical-Vapor-Deposition (PVD) oder Plasma-Assisted-Chemical-Vapor-Deposition aufgebracht. Die korrosionsfeste Beschichtung 29 ist flexibel für unterschiedliche Komponenten einer Elektrolysezelle 1 anwendbar, typischerweise Vliese, Bipolarplatten oder Gasdiffusionslagen. Der Schichtdickenbereich beträgt abhängig von der jeweiligen Komponente bei 0,02 - 0,5 Mikrometer eingestellt, beispielsweise auch zwischen 0,08 bis 0,3 Mikrometer.

[0073] Im Rahmen der Erfindung sind somit verschiedenen Möglichkeiten für die jeweilige spezifische Ausgestaltung der korrosionsfesten Beschichtung 29 gegeben, so dass eine Vielzahl von Beschichtungssystemen im Rahmen des Korrosionsschutzkonzepts realisierbar ist.

[0074] Dies wird nachfolgend anhand der in den FIG 3 bis FIG 5 gezeigten Ausführungsbeispiele näher erläutert. Diesen Ausführungsbeispielen ist gemeinsam, dass als metallisches Grundmaterial 25, 27 Titan bzw. Edelstahl zur Anwendung kommen, wie dies typischerweise für eine anodische Halbzelle 7 vorgesehen ist. Dabei ist das metallische Grundmaterial 25 der Bipolarplatte 21a ein Edelstahl, z.B. der Werkstoffnummer 1.4404 oder 1.4571, und das metallische Grundmaterial 27 der Gasdiffusionsschicht 11b ist Titan.

[0075] In FIG 3 ist in schematischer Darstellung eine korrosionsfeste Beschichtung 29 in einer Ausgestaltung als homogene Einlagenschicht gezeigt. Der Grundkörper 23 bildet das Substrat aus einem metallischen Grundmaterial 25,

hier ein Edelstahl. Auf den Grundkörper 23 ist eine korrosionsfeste Beschichtung 29 in einer einzigen Lage 37a - als eine so genannte Monolage - mit einer Schichtdicke D aufgebracht. Das Beschichtungsmaterial 31 liegt hierbei in einer homogenen Mischphase vor und weist als Schichtbestandteile Iridium in einem Gemisch mit weiteren Bestandteilen umfassend Titan-Niob und Titan-Niob-Nitrid auf. Die Konzentrationen der Bestandteile in der homogenen Einlagenschicht sind über die Schichtdicke D näherungsweise konstant.

[0076] Demgegenüber zeigt FIG 4 eine alternative Ausgestaltung der korrosionsfesten Beschichtung 29 als gradierte Einlagenschicht. Die gradierte Einlagenschicht ist als Monolage in einer einzigen Lage 37a auf den metallischen Grundkörper 23 aus Titan 27 als Substrat aufgebracht. Durch die Gradierung verändert sich die Konzentration der Bestandteile des Schichtmaterials gezielt über die Schichtdicke D, so dass ein Konzentrationsgradient gebildet ist. Vorliegend nimmt die Konzentration von Iridium bzw. wahlweise auch Iridiumcarbid in der Lage 37a zu der Oberfläche hin zu. An der Oberfläche der korrosionsfesten Beschichtung 29 kann die Konzentration von Iridium bzw. Iridiumcarbid bis zu 100% betragen, so dass an der Oberfläche eine geschlossene Schutzschicht aus Iridium bzw. Iridiumcarbid gebildet ist. Die Konzentration von Titan-Niob und Titan-Niob-Nitrid nimmt entsprechend zur Oberfläche hin ab. Die Konzentration von Iridium bzw. Iridiumcarbid an der Grenzfläche der Monolage 37a zum Substrat ist verschwindend gering oder gleich Null.

[0077] In der FIG 5 ist eine korrosionsfeste Beschichtung 29 gezeigt, die als Mehrlagenschicht umfassend zwei geschichtete Monolagen 37a, 37b ausgeführt ist. Sie weist eine erste Lage 37a auf, die auf dem Substrat aufgebracht ist sowie eine zweite Lage 37b, wobei die zweite Lage auf der ersten Lage aufgebracht ist. Das Substrat ist aus einem metallischen Grundkörper 23 mit einem metallischen Grundmaterial 27 gebildet, vorliegend Titan. Die zweite Lage 37b bildet die Deckschicht 33 und damit die Oberfläche der korrosionsfesten Beschichtung 29. Die erste Lage ist als dünne homogene Monolage mit Iridium bzw. Iridiumcarbid als wesentliches Beschichtungsmaterial 31 ausgeführt. Beimischungen von Titan-Niob und/oder Titan-Niob-Nitrid sind möglich. Die erste Lage 37a bildet eine Zwischenschicht 35 zwischen dem Grundkörper 23 aus Titan und der Deckschicht 33. Die Zwischenschicht 35 ist haftvermittelnd und sorgt für eine gute Haftung und dauerhafte Anbindung der korrosionsfesten Beschichtung 29 auf dem Grundkörper 23, die durch das binäre und/oder ternäre titanbasierte Schichtmaterial 31 in der Zwischenschicht begünstigt wird. Es ist auch möglich, dass entsprechend dem Ausführungsbeispiel in FIG 4 beide Lagen 37a, 37b oder eine der Lagen 37a, 37b jeweils als gradierte Monolage ausgeführt ist.

[0078] In FIG 6 ist eine korrosionsfeste Beschichtung 29 als komplexes mehrlagiges Schichtsystem ausgeführt. Dieses Schichtsystem ist auf dem Grundkörper 23 aus einem metallischen Grundmaterial 35 aufgebracht, vorliegend ein Edelstahl als Substrat. Die drei aufgeschichteten Lagen 37a, 37b, 37c bilden eine Zwischenschicht 35 auf die die Lage 37d als Deckschicht 33 aufgebracht ist. Es handelt sich bei der Beschichtung um eine gradierte Mehrlagenschicht der Schichtdicke D, so dass zumindest innerhalb der die Zwischenschicht 35 bildenden Lagen 27a, 37b, 37c die Konzentration der Bestandteile Titan-Niob, Titan-Niob-Nitrid und Iridium und/oder Iridiumcarbid in der Auswachsrichtung der Lagen 37a bis 37d variiert und hinsichtlich der Anforderungen an den Korrosionsschutz gezielt eingestellt ist. Die Deckschicht 33 ist als homogene Einlagenschicht in der Lage 37d ausgeführt mit einem hohen Anteil an Iridium und/oder Iridiumcarbid von bis zu 100%. Es ist aber auch möglich, dass die Deckschicht 33 als gradierte Einlagenschicht ausgeführt ist, oder dass einzelne der Lagen 37a, 37b, 37c der Zwischenschicht 35 als homogene Einlagenschicht ausgeführt sind. Die Deckschicht 33 ist im Betrieb in einer Elektrolysezelle 1 mit ihrer Oberfläche unmittelbar dem korrosiven Angriff durch die hohe Sauerstoffkonzentration in einer anodischen Halbzelle 7 ausgesetzt.

[0079] Die korrosionsfeste Beschichtung 29 findet besonders vorteilhaft Verwendung zur Beschichtung metallischer Komponenten oder Funktionsteile einer Elektrolysezelle 1, bevorzugt in der anodischen Halbzelle 7. In besonderer Weise ist bei einer anodischen Halbzelle 7 eine Verwendung der korrosionsfesten Beschichtung 29 bei einer Bipolarplatte 13a oder einer Gasdiffusionsschicht 11a vorgesehen. Im Allgemeinen kommen alle Komponenten, Bauteile oder Funktionsteile, die eine Kanalstruktur 13a in der anodischen Halbzelle 7 bilden und deren Oberflächen im Betrieb einer schädigenden korrosiven Beaufschlagung mit Sauerstoff ausgesetzt sind, für eine Anwendung der korrosionsfesten Beschichtung 29 in Betracht.

[0080] Es versteht sich, dass andere Ausführungsformen benutzt und strukturelle oder logische Änderungen vorgenommen werden können, ohne von dem Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung abzuweichen. So können Merkmale der hierin beschriebenen Ausführungsbeispiele miteinander kombiniert werden, sofern nicht spezifisch anders angegeben. Die Beschreibung der Ausführungsbeispiele ist deshalb nicht in einschränkendem Sinne aufzufassen, und der Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung wird durch die angefügten Ansprüche definiert.

[0081] Der hier verwendete Ausdruck "und/oder" bedeutet bei Benutzung in einer Reihe von zwei oder mehreren Elementen, dass jedes der aufgeführten Elemente allein verwendet werden kann, oder es kann jede Kombination von zwei oder mehr der aufgeführten Elemente verwendet werden.

Patentansprüche

1. Elektrolysezelle (1) zur Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse mit einer kathodischen Halbzelle (5) und einer ano-

dischen Halbzelle (7), wobei die kathodische Halbzelle (5) und die anodische Halbzelle (7) mittels einer Polymerelektrolytmembran (4) voneinander getrennt sind, die anodische Halbzelle (7) aufweisend:

- eine Kanalstruktur (13a) umfassend einen Grundkörper (23) aus einem metallischen Grundmaterial (25, 27), wobei auf den Grundkörper (23) eine korrosionsfeste Beschichtung (29) aufgebracht ist.

2. Elektrolysezelle (1) nach Anspruch 1, bei der die korrosionsfeste Beschichtung (29) ein Beschichtungsmaterial (31) mit einem hohen Oxidationspotenzial aufweist.
3. Elektrolysezelle (1) nach Anspruch 1 oder 2, bei der die korrosionsfeste Beschichtung (29) Iridium (Ir) und/oder Iridiumcarbid (IrC) als Bestandteil aufweist.
4. Elektrolysezelle (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die korrosionsfeste Beschichtung (29) als Bestandteil eine binäre und/oder ternäre Verbindung, enthaltend Titan, aufweist.
5. Elektrolysezelle (1) nach Anspruch 4, bei der die binäre Verbindung Titan-Niob (TiNb) und die ternäre Verbindung Titan-Niob-Nitrid (TiNbN) aufweist.
6. Elektrolysezelle (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die korrosionsfeste Beschichtung (29) eine Schichtdicke (D) von etwa 0,02 bis 0,5 Mikrometer, insbesondere von etwa 0,08 bis 0,3 Mikrometer, aufweist.
7. Elektrolysezelle (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die korrosionsfeste Beschichtung (29) einlagig, mehrlagig oder in gradierten Schichten ausgeführt ist.
8. Elektrolysezelle (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die korrosionsfeste Beschichtung (29) mittels Physical-Vapor-Deposition (PVD) oder Plasma-Assisted-Chemical-Vapor-Deposition (PACVD) aufgebracht ist.
9. Elektrolysezelle (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das metallische Grundmaterial (25, 27) Edelstahl oder Titan ist.
10. Verwendung einer Elektrolysezelle (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff.
11. Korrosionsfeste Beschichtung (29) zum Aufbringen als Schutzschicht auf eine metallische Komponente einer Elektrolysezelle (1), aufweisend die Bestandteile Titan-Niob (TiNb) und Titan-Niob-Nitrid (TiNbN) sowie Iridiumcarbid (IrC) und/oder Iridium (Ir).
12. Korrosionsfeste Beschichtung (29) nach Anspruch 11, ausgeführt als homogene Einlagenschicht, gradierte Einlagenschicht oder gradierte Mehrlagenschicht.
13. Korrosionsfeste Beschichtung (29) nach einem der Ansprüche 11 oder 12, ausgeführt als Mehrlagenschicht mit Iridiumcarbid (IrC) und/oder Iridium (Ir) als Deckschicht (33).
14. Verwendung von Iridium (Ir) und/oder Iridiumcarbid (IrC) als Bestandteil einer korrosionsfesten Beschichtung (29) einer metallischen Komponente einer Elektrolysezelle (1).
15. Verwendung nach Anspruch 14, umfassend Titan-Niob (TiNb) und/oder Titan-Niob-Nitrid (TiNbN) als weiteren Bestandteil der korrosionsfesten Beschichtung (29).
16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15 bei einer eine Kanalstruktur (13a, 13b) bildenden Bipolarplatte (21a, 21b) und/oder einer Gasdiffusionsschicht (11a, 11b) als metallische Komponente einer Elektrolysezelle (1), insbesondere bei einer anodischen Halbzelle (7).

FIG 1
(Stand der Technik)

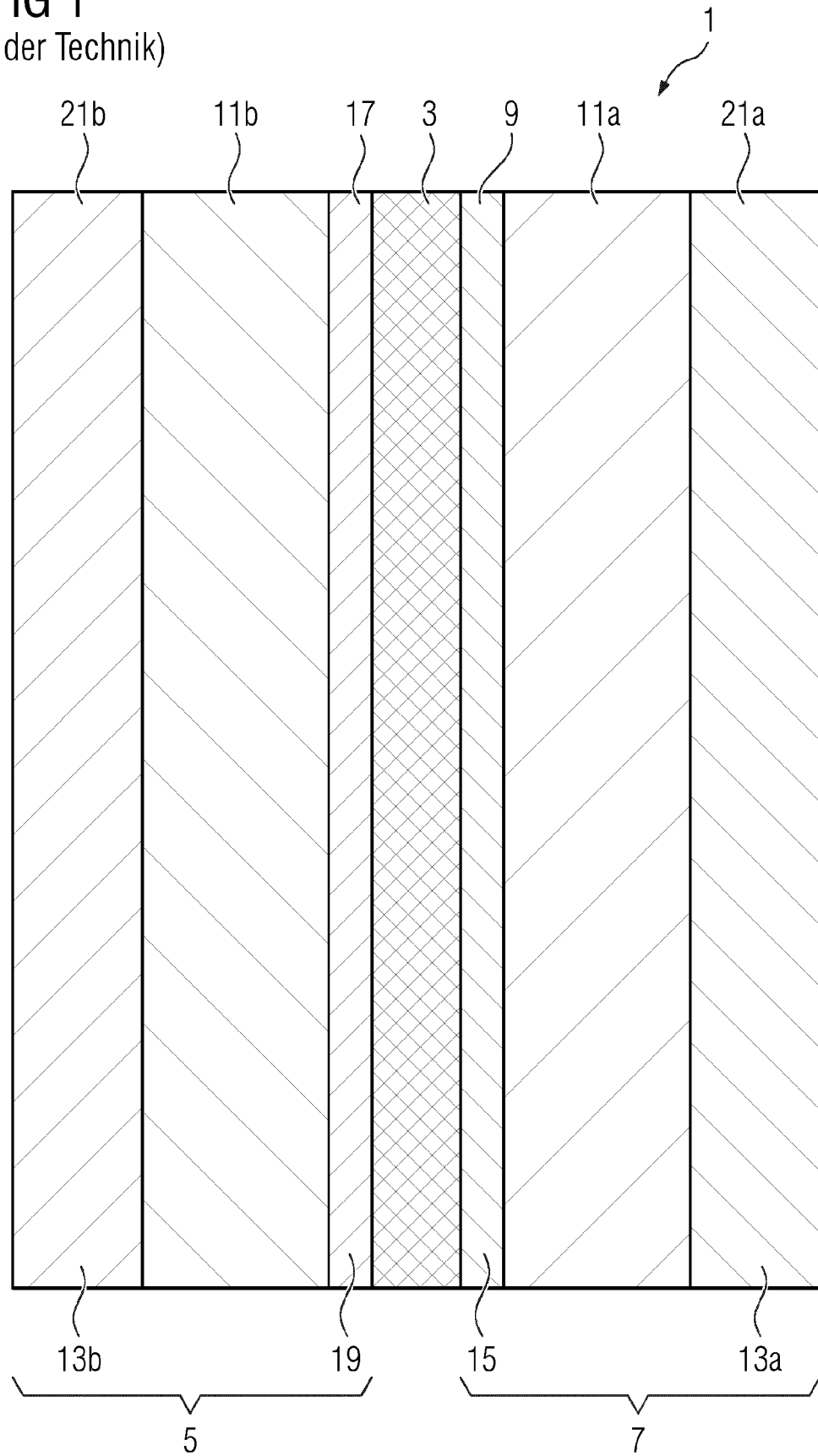


FIG 2

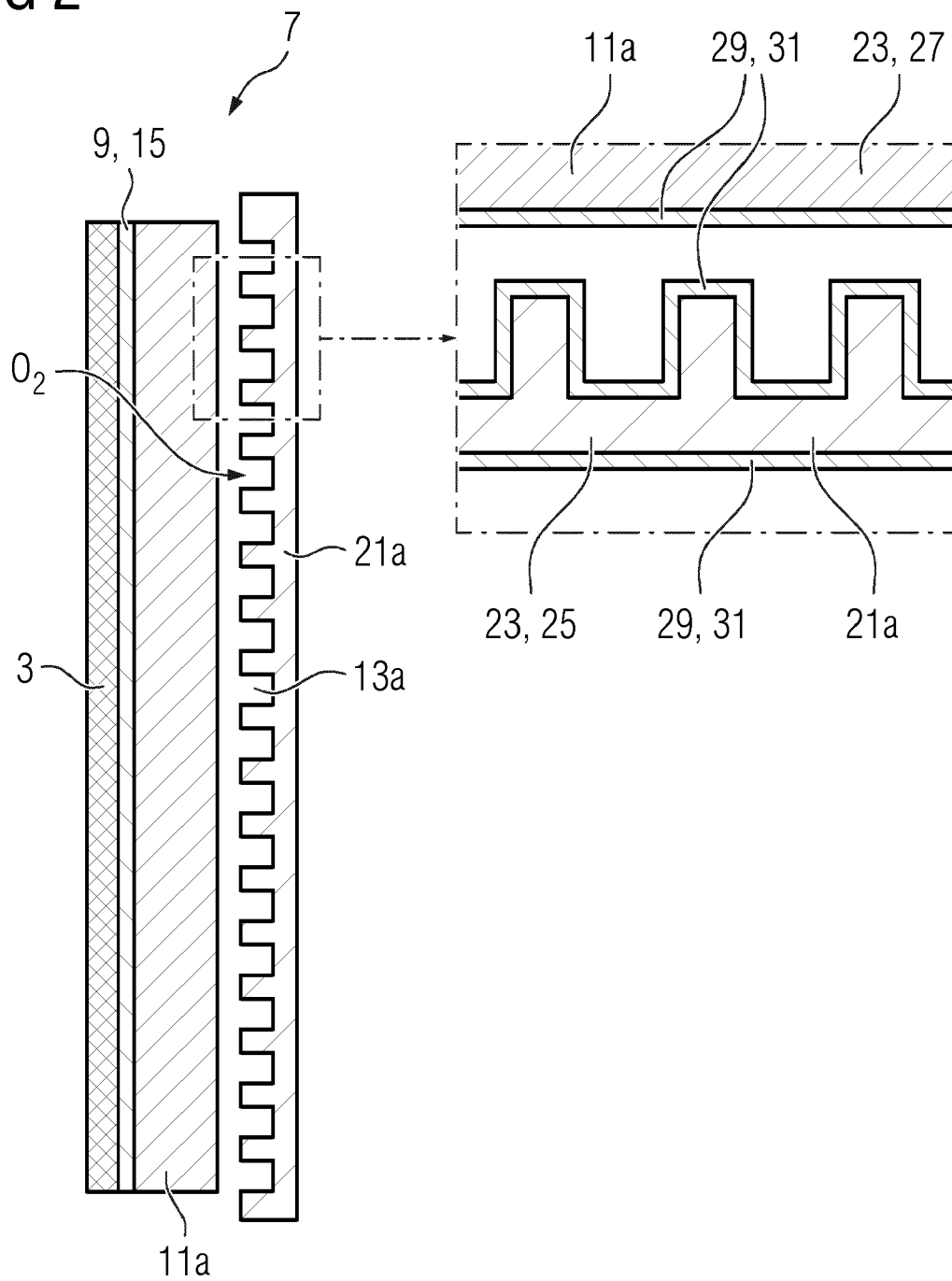


FIG 3

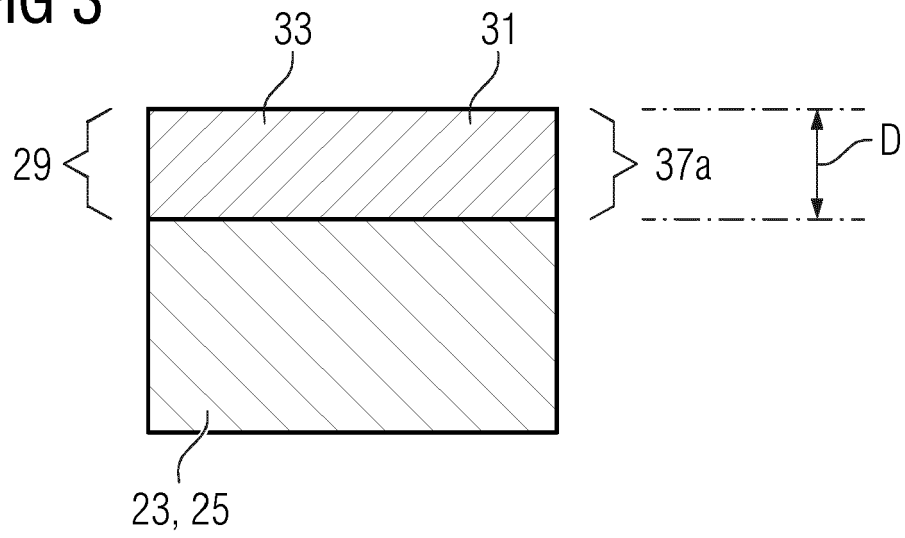


FIG 4

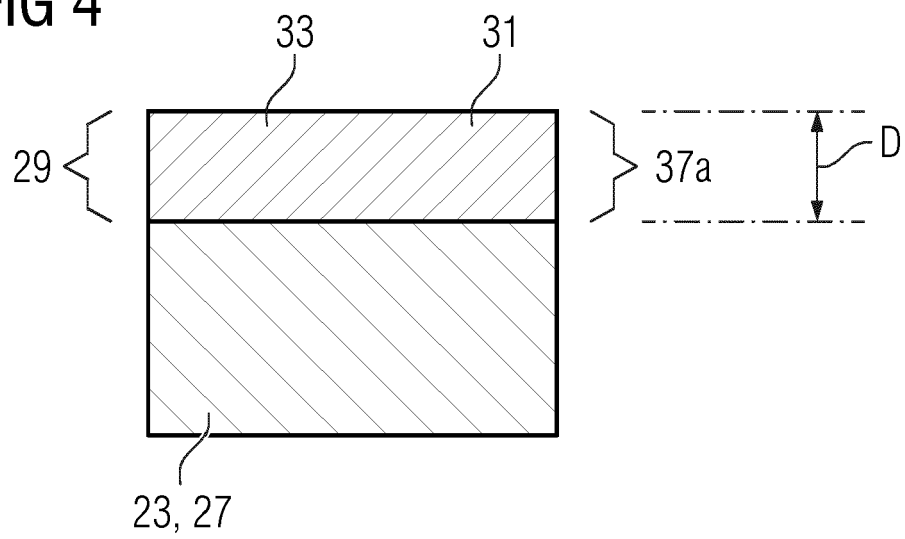


FIG 5

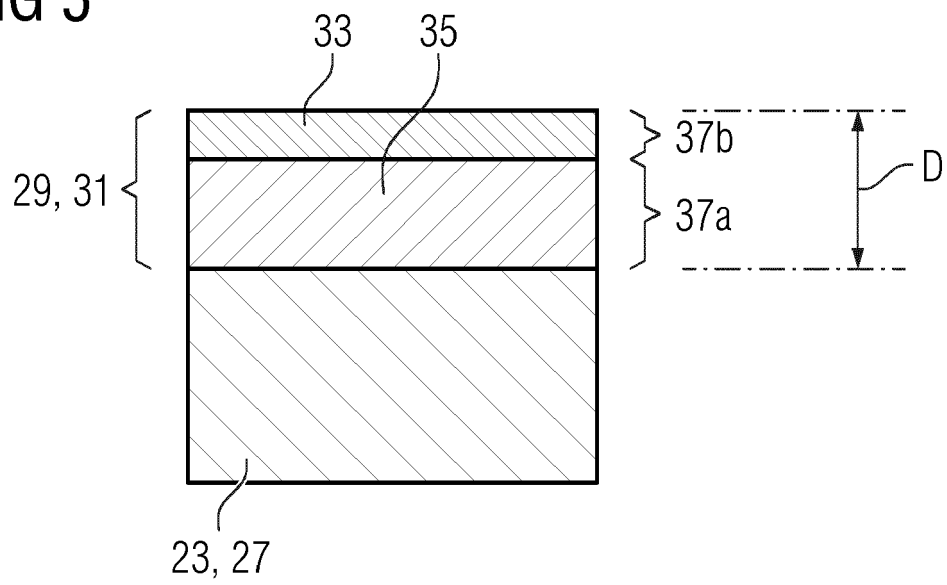
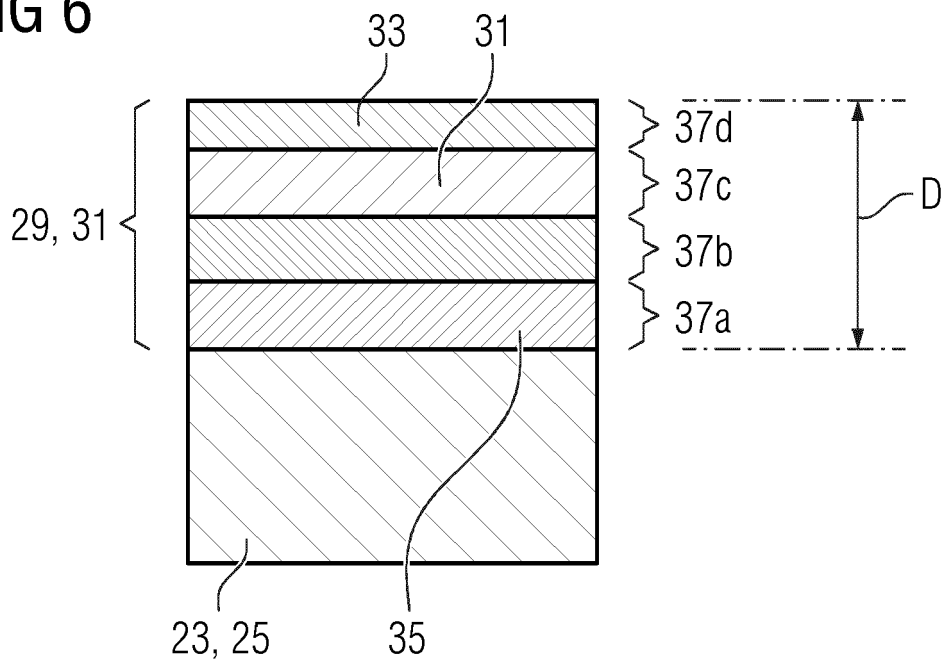


FIG 6





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 19 2595

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2020/216947 A1 (WEGENER MORITZ [DE] ET AL) 9. Juli 2020 (2020-07-09) * das ganze Dokument *	1-16	INV. C25B1/04 C25B9/60 C25B9/75
X	WO 2018/078157 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 3. Mai 2018 (2018-05-03) * das ganze Dokument *	1-7, 9-16	C25B9/77 C25B11/032
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25B
1 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 11. Februar 2022	Prüfer Ritter, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 19 2595

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-02-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	US 2020216947 A1	09-07-2020	CN 111033840 A DE 102017118320 A1 EP 3665734 A1 JP 2020524365 A KR 20200040755 A US 2020216947 A1 WO 2019029769 A1	17-04-2020 14-02-2019 17-06-2020 13-08-2020 20-04-2020 09-07-2020 14-02-2019
20	WO 2018078157 A1	03-05-2018	DE 102016221395 A1 EP 3532654 A1 WO 2018078157 A1	03-05-2018 04-09-2019 03-05-2018
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 3489394 A1 [0003]
- EP 2957659 A1 [0004]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **KUMAR, S et al.** Hydrogen production by PEM water electrolysis - A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, vol. 2 (3), 442-454, <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002> [0007]