

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
03. Oktober 2024 (03.10.2024)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2024/200433 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 9/23 (2021.01) C25B 1/04 (2021.01)
C25B 13/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2024/058102

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2024 (26.03.2024)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2023 107 643.4
27. März 2023 (27.03.2023) DE

(71) Anmelder: GREENERITY GMBH [DE/DE]; Industrie-
gebiet Süd E11, 63755 Alzenau (DE).

(72) Erfinder: GÖHL, Daniel; Gartenstraße 6, 63110 Rod-
gau (DE). BYRKNES, Jan; Franz-Lehar-Weg 46, 61118
Bad Vilbel (DE). SUCHSLAND, Jens-Peter; Rillweg 10a,
63755 Alzenau (DE). EICKES, Christian; Raimundstraße
111, 60320 Frankfurt am Main (DE). GHIELMI, Alessan-
dro; Pirmasenser Straße 7, 60529 Frankfurt am Main (DE).
NOLLMANN, Bernd; Platanenstraße 2, 63505 Langensel-
bold (DE).

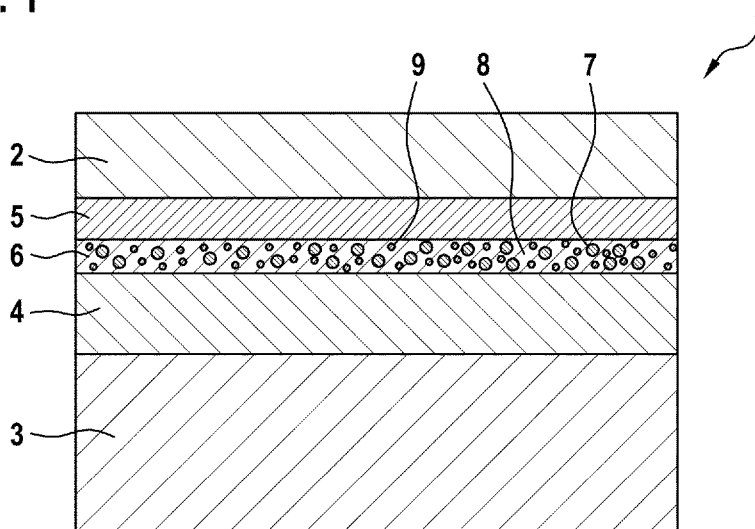
(74) Anwalt: HOEFER & PARTNER PATENTANWÄLTE
MBB; Pilgersheimer Str. 20, 81543 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO,

(54) Title: MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY AND WATER ELECTROLYSIS CELL

(54) Bezeichnung: MEMBRANELEKTRODENANORDNUNG UND WASSERELEKTROLYSEZELLE

Fig. 1



(57) Abstract: The invention relates to a membrane electrode assembly (1) for a water electrolysis cell, comprising an anode (2), a cathode (3) and a hydrocarbon membrane (4) located between the anode (2) and the cathode (3), further comprising a first gas recombination layer (5), which is arranged between the anode (2) and the hydrocarbon membrane (4), wherein at least one adhesion layer (6) is arranged between the gas recombination layer (5) and the hydrocarbon membrane (4), wherein the adhesion layer (6) comprises at least one ceramic material (7) and a proton-conductive polymer (8).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Membranelektrodenanordnung (1) für eine Wasserelektrolysezelle, umfassend eine Anode (2), eine Kathode (3) und eine zwischen der Anode (2) und der Kathode (3) liegende Kohlenwasserstoffmembran (4), ferner umfassend eine erste Gasrekombinationsschicht (5), die zwischen der Anode (2) und der Kohlenwasserstoffmembran (4) angeordnet ist,



WO 2024/200433 A1



JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

wobei zwischen der Gasrekombinationsschicht (5) und der Kohlenwasserstoffmembran (4) mindestens eine Adhäsionsschicht (6) angeordnet ist, wobei die Adhäsionsschicht (6) mindestens ein keramisches Material (7) und ein protonenleitfähiges Polymer (8) umfasst.

Anmelder:
Greenerity GmbH
Industriegebiet Süd E11
63755 Alzenau

Membranelektrodenanordnung und Wasserelektrolysezelle

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Membranelektrodenanordnung mit hoher Leistungsdichte bei
5 geringer Membranschichtdicke und eine Wasserelektrolysezelle, die diese Membranelektrodenanordnung umfasst.

Membranelektrodenanordnungen und hierunter katalysatorbeschichtete Membranen mit einer Protonenaustauschmembran, die auf einer Seite mit einer Anode und auf der gegenüberliegenden Seite mit einer Kathode beschichtet sind, sind aus dem Stand der Technik
10 unter dem Begriff CCM (engl.: catalyst coated membrane) bekannt. Im Falle der Verwendung der CCM in der Wasserelektrolyse ist der Begriff PEM-WE (engl.: proton-exchange membrane water electrolysis) gebräuchlich.

Protonenaustauschmembranen zur Anwendung in PEM-WE sind üblicherweise extrudierte Perfluorsulfonsäure-basierte (PFSA; engl.: perfluoro sulfonic acid) Polymermembranen. Die
15 etabliertesten Beispiele für PEM-WE sind Nafion® N115 und Nafion® N117 der Firma Chemours. In der aktuellen Literatur werden weiterhin dünnere, gegossene, d.h. mittels eines Lösungsmittels gedruckte Membranen, wie Nafion® NR212 verwendet.

In der Anodenelektrodenschicht (kurz: Anode) wird ein Katalysator zur Oxidation von Wasser (Wasserspaltung) verwendet. Dieser Katalysator wird oft als OER-Katalysator (engl.: oxygen
20 evolution reaction) bezeichnet. OER-Katalysatoren sind für gewöhnlich auf Basis von Edelmetallen gebildet und umfassen Edelmetalloxide die eine hohe katalytische Aktivität für die Wasserspaltung aufweisen. Weiterhin wird in der Anode für gewöhnlich ein protonenleitfähiges Polymer, ein sogenanntes Ionomer vom PFSA-Typ als Bindemittel eingesetzt, das mit dem OER-Katalysator durchmischt vorliegt.

25 In der Kathodenelektrodenschicht (kurz: Kathode) wird ein Katalysator zur Reduktion von Protonen zu Wasserstoff eingesetzt. (engl.: hydrogen evolution reaction = HER-Katalysator) Diese Katalysatoren basieren üblicherweise auf Platin und/oder Palladium, wobei Platin und/oder Palladium bevorzugt fein dispergiert auf Kohlenstoffpulvern vorliegen. Weiterhin umfasst die Kathode ebenfalls üblicherweise ein PFSA-basiertes Ionomer als Bindemittel.

Weiterhin kann eine Membranelektrodenanordnung für Wasserelektrolysezellen mindestens eine Gasrekombinationsschicht umfassen, die üblicherweise einen Rekombinationskatalysator, wie z.B. Platinpartikel, umfasst. Die Platinpartikel liegen vorzugsweise fein dispergiert innerhalb einer Ionomermatrix vor, die zwischen der Anode und der Membran angeordnet ist. Die Gasrekombinationsschicht kann als Teil der Membran betrachtet werden. Der Rekombinationskatalysator katalysiert die Reaktion von Wasserstoff, der von der Kathode auf die Anode übertritt, mit Sauerstoff von der Anodenseite, um so die Bildung explosionsfähiger Gemische auf der Anodenseite einer Zelle zu unterbinden. Das Ionomer der Gasrekombinationsschicht ist aufgrund der Oxidationsstabilität zumeist ausgewählt aus der Gruppe von perfluorierten Polymeren, insbesondere perfluorierten Sulfonsäurepolymeren.

EP 3 559 314 A1 lehrt eine Membran mit einer Laminatstruktur, wobei eine Zwischenschicht einen Rekombinationskatalysator umfasst, der Platin oder Palladium getragen auf hochoberflächigen Trägern wie z.B. Kohlenstoff, Silica, Titanoxid, oder Zirkonoxid umfasst. Hauptsächlich werden herkömmliche PFSA-Membranen beschrieben.

Kohlenwasserstoffmembranen finden zumeist Anwendung in Brennstoffzellenanwendungen, so wie es beispielsweise EP 1 133 806 A1 lehrt.

Im Vergleich zu Perfluorsulfonsäuremembranen (PFSA-Membranen) weisen Kohlenwasserstoffmembranen mehrere Vorteile auf. Beispielsweise weisen sie eine geringere Gasdurchlässigkeit durch die Membran auf, wodurch höhere Zellstromausbeuten erreicht werden können, selbst wenn sehr dünne Membranen verwendet werden, die einen sehr geringen Ionenwiderstand (und damit eine sehr gute Leistung) ergeben. Außerdem können sie längere Zeit bei hohen Temperaturen $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit begrenztem Abbau betrieben werden, was durch die geringe Gasdurchlässigkeit (auch bei hoher Temperatur) und durch die für kohlenwasserstoffbasierte Polymere typische hohe Glasübergangstemperatur gegeben ist. Ein Betrieb bei höherer Temperatur ergibt mehrere Systemvorteile: reduzierte Größe der Kühlung, geringere Empfindlichkeit gegenüber Gasverunreinigungen und höherer Zellwirkungsgrad. Kohlenwasserstoffmembranen emittieren auch geringere Mengen aggressiver Abbauprodukte, z.B. HF und supersaure Sulfonsäuremoleküle, die von PFSA freigesetzt werden, was zu einer geringeren Schädigung der metallischen Bipolarplatten im Stapel während des Betriebs führt, was wiederum eine längere Lebensdauer und/oder die Verwendung günstigerer Materialien ermöglicht. Schließlich haben Kohlenwasserstoffmembranen ein verbessertes Umweltprofil gegenüber perfluorierten Ionomeren, da sie keine Perfluoralkylverbindungen enthalten und bei ihrer Herstellung keine Perfluoralkyl-Chemie benötigt wird.

Nachteilig an Kohlenwasserstoffmembranen ist jedoch, dass sie eine äußerst geringe Haftung und damit Adhäsion zu herkömmlichen Gasrekombinationsschichten und Anoden, die häufig PFSA Ionomere als Bindemittel umfassen, aufweisen, insbesondere unter den feuchten Bedingungen wie in der Wasserelektrolyse. Dies kann zum Ablösen der Gasrekombinationsschicht und der Katalysatorschichten (Anode und Kathode) führen, was wiederum eine geringere Zelleistung ergibt, und sogar Zellausfälle bedingen kann.

Eine Übertragung von Konstruktionsmerkmalen einer Brennstoffzelle sind dabei nicht generell auf Wasserelektrolysezellen anwendbar.

Es ist damit eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Membranelektrodenanordnung für eine Wasserelektrolysezelle bereitzustellen, die eine Kohlenwasserstoffmembran umfasst und sich durch sehr gute Adhäsionseigenschaften zur Gasrekombinationsschicht auszeichnet, wodurch sich eine dauerhaft hohe Leistungsdichte (niedrige Zellspannung auch bei hohen Stromdichten) ergibt. Darüber hinaus ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Wasserelektrolysezelle anzugeben, die sich aufgrund der Verwendung der Membranelektrodenanordnung ebenfalls durch eine dauerhaft hohe Leistungsdichte auszeichnet.

Die Lösung dieser Aufgaben erfolgt durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche. Die abhängigen Ansprüche haben vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen der Erfindung zum Inhalt.

Demnach wird die Aufgabe gelöst durch eine Membranelektrodenanordnung (MEA), die eine Anode, eine Kathode und eine zwischen der Anode und der Kathode liegende Kohlenwasserstoffmembran sowie eine zwischen der Anode und der Kohlenwasserstoffmembran vorliegende Gasrekombinationsschicht umfasst. Um die Haftung zwischen der Kohlenwasserstoffmembran und der Gasrekombinationsschicht zu verbessern, ist erfindungsgemäß zwischen der Gasrekombinationsschicht und der Kohlenwasserstoffmembran mindestens eine Adhäsionsschicht vorhanden.

Die Membranelektrodenanordnung kann als Laminat von Schichten mit der Schichtabfolge: Anode/erste

Gasrekombinationsschicht/Adhäsionsschicht(en)/Kohlenwasserstoffmembran/Kathode

vorliegen. Weitere Schichten können vorgesehen sein, solange die mindestens eine Adhäsionsschicht zwischen der Gasrekombinationsschicht und der Kohlenwasserstoffmembran angeordnet ist. Die Schichten können miteinander laminiert sein. Alternativ dazu kann die Membranelektrodenanordnung (MEA) als CCM (catalyst coated membrane) vorliegen, wobei die Schichten jeweils direkt auf die Kohlenwasserstoffmembran aufgebracht sind.

Die Kohlenwasserstoffmembran umfasst mindestens ein Ionomer, das nicht fluoriert ist, bzw. dessen Gehalt an Fluor maximal 5 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse des Ionomers, beträgt. Somit umfasst die Kohlenwasserstoffmembran mindestens ein kohlenwasserstoffbasiertes Ionomer, wobei auch zwei oder mehrere
5 kohlenwasserstoffbasierte Ionomere in Kombination vorliegen können. Vorzugsweise ist die Kohlenwasserstoffmembran frei von fluorhaltigen Substanzen.

Weiterhin können entsprechend der vorliegenden Erfindung eine oder mehrere Verstärkungsstrukturen in die Kohlenwasserstoffmembran eingebracht sein, sodass die Verstärkungsstruktur(en) die Ausdehnung der Kohlenwasserstoffmembran begrenzt bzw.
10 begrenzen. Eine Verstärkungsstruktur kann beispielhaft während des Herstellungsprozesses der Kohlenwasserstoffmembran aus einer Ionomerdispersion oder Ionomerlösung eingeführt werden. In diesem Fall wird eine zuvor ausgebildete Verstärkungsstruktur, wie keramische Materialien oder polymere Materialien, wie bspw. (bi-)axial gerecktes PTFE (ePTFE, engl.: expanded PTFE), oder gewebte Strukturen, wie
15 bspw. Gewebe aus Polyketon-(PK)-Fasern, Polyetherketon-(PEK)-Fasern, Polyetheretherketon-(PEEK)-Fasern, Perfluoralkoxyalkan-(PFA)-Fasern oder Polyphenylensulfid-(PPS)-Fasern, mit einer entsprechenden Ionomerdispersion imprägniert und anschließend getrocknet, so dass die Poren der Verstärkungsstruktur mit Ionomer gefüllt sind. Anschließend kann die Kohlenwasserstoffmembran in einem Hochtemperaturschritt, z.B.
20 bei etwa 150 °C bis 200 °C, getempert werden, um so die Stabilität der Kohlenwasserstoffmembran zu verbessern. Der zuvor genannte Gehalt an Fluor von maximal 5 Masse% bezieht sich explizit auf das Ionomer und nicht auf die Verstärkungsstrukturen. Auch eine Membran, die eine fluorhaltige Verstärkungsstruktur, bspw. aus PTFE, und ein Kohlenwasserstoffionomer umfasst, fällt unter die Definition einer Kohlenwasserstoffmembran
25 im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Vorteilhaft weist die Kohlenwasserstoffmembran eine Schichtdicke von 5 bis 120 µm, insbesondere von 15 bis 90 µm und insbesondere von 35 bis 75 µm auf. Dadurch wird eine optimale Balance zwischen Wirkungsgrad, Gasdichtigkeit und Dimensionsstabilität erreicht.

Weiterhin können auch Kohlenwasserstoffmembranen mit einer größeren Schichtdicke von
30 z.B. bis zu 200 µm, eingesetzt werden, wodurch jedoch aufgrund des hohen Membranprotonenwiderstands vor allem bei hohen Stromdichten eine signifikante Reduzierung des Wirkungsgrads auftreten kann.

Die Anode und die Kathode sind, sofern nachstehend nichts Anderes offenbart ist, wie im Stand der Technik für Wasserelektrolysezellen ausgebildet und umfassen mindestens ein Bindemittel
35 und mindestens einen die jeweilige Elektrolysereaktion katalysierenden Katalysator.

Auch die Gasrekombinationsschicht, die als Einzelschicht oder in Form eines Laminats von zwei oder mehreren Schichten vorliegen kann, ist im Einzelnen nicht beschränkt und kann wie im Stand der Technik ausgebildet sein und mindestens ein protonenleitfähiges Polymer und einen Rekombinationskatalysator umfassen. Der Rekombinationskatalysator katalysiert, wie
5 vorstehend bereits ausgeführt, die Reaktion von Wasserstoff, der von der Kathode auf die Anode übertritt, mit Sauerstoff von der Anodenseite, um so die Bildung explosionsfähiger Gemische auf der Anodenseite einer Zelle zu unterbinden und umfasst insbesondere Platinpartikel. Das Ionomer der Gasrekombinationsschicht ist aufgrund der Oxidationsstabilität zumeist ausgewählt aus der Gruppe von perfluorierten Polymeren und insbesondere
10 perfluorierten Sulfonsäurepolymeren (PFSA-Polymeren).

Die Adhäsionsschicht kann als einzelne Schicht oder als Schichtabfolge mit zwei oder mehreren Adhäsionsschichten vorliegen. Die Adhäsionsschichten können dabei gleich oder unterschiedlich aufgebaut sein. Sofern im Folgenden auf eine Adhäsionsschicht referenziert wird, handelt es sich um eine Adhäsionsschicht, die in direktem Kontakt mit der
15 Kohlenwasserstoffmembran steht. Weitere Adhäsionsschichten können zwischen dieser Adhäsionsschicht und der Gasrekombinationsschicht angeordnet sein. Sofern zudem nichts Anderes angegeben ist, gelten die nachfolgenden Ausführungen zu der Zusammensetzung und der Ausgestaltung der Adhäsionsschicht für alle erfindungsgemäß verwendeten Adhäsionsschichten.

Die Adhäsionsschicht in direktem Kontakt mit der Kohlenwasserstoffmembran, die auch als erste Adhäsionsschicht bezeichnet werden kann, umfasst mindestens ein keramisches Material und mindestens ein protonenleitfähiges Polymer.

Hierbei versteht es sich von selbst, dass die Adhäsionsschicht auch zwei oder mehrere keramische Materialien und/oder zwei oder mehrere protonenleitfähige Polymere umfassen
25 kann.

Weder das protonenleitfähige Polymer noch das keramische Material sind im Einzelnen beschränkt.

Das keramische Material ist im Einzelnen nicht beschränkt und liegt in dem oder in den protonenleitfähigen Polymeren dispergiert, also verteilt vor. Dies kann z.B. dadurch erzielt
30 werden, dass in der Herstellung der Adhäsionsschicht eine Adhäsionsschichtdispersion vorbereitet wird, in der das keramische Material und das protonenleitfähige Polymer ausreichend vermischt werden bevor die Weiterverarbeitung zur Adhäsionsschicht erfolgt.

Aufgrund der erfindungsgemäßen (ersten) Adhäsionsschicht wird zwischen der Kohlenwasserstoffmembran und der Gasrekombinationsschicht eine hohe Adhäsion erzielt,

sodass selbst unter den feuchten Bedingungen der Wasserelektrolyse kein Ablösen zwischen der Gasrekombinationsschicht und der Kohlenwasserstoffmembran auftritt. Dies führt zu einer besonders hohen Leistungsdichte der erfindungsgemäßen MEA.

Die Kohlenwasserstoffmembran ist im Einzelnen nicht beschränkt. Besonders stabile Kohlenstoffmembranen sind ausgewählt aus sulfonierten Polyarylethern (SPAЕ), sulfonierten Polyaryletherethernitrilen (SPAЕEN), sulfonierten Polyaryletherketonen (SPAЕК), sulfonierten Polyarylethernitrilen (SPAEN), sulfonierten Polyarylethersulfonen (SPAES), sulfonierten Polyarylethersulfonketonen (SPAESK), sulfonierten Polyetheretherketonen (SPEEK), sulfonierten Polyetherketonen (SPEK), sulfonierten Polyethersulfonen (SPES), sulfonierten Polyimiden, sulfonierten Polyketonketonen (SPKK), sulfonierten Polyphosphazenen (SPPh), sulfonierten Polyphenylensulfonen (SPPSf), sulfonierten Polypherylensulfidsulfonen (SPPSSf), sulfonierten Polyphenylensulfidsulfonenitrilen (SPPSSfN), sulfonierten Polystyrolen (SPS), sulfonierten Polysulfonen (SPSf), sulfonierten Polyphenylenen (sPP), sulfonierten phenylierten Polyphenylene (sPPP) und Mischungen daraus und sind insbesondere ausgewählt aus sulfonierten Polyetherketonen, sulfonierten Polyetheretherketonen, sulfonierten Polyketonketonen, sulfonierten Polyphenylenen, sulfonierte phenylierte Polyphenylene und Mischungen daraus.

Überraschend wurde gefunden, dass wenn das keramische Material aus mindestens einem aus Oxiden, Nitriden, Carbiden, Siliciden, Boriden, Fluoriden und Mischungen daraus ausgewählt ist, eine besonders hohe Adhäsion zwischen der Kohlenwasserstoffmembran und der Gasrekombinationsschicht erhalten wird. Mit anderen Worten wird damit die Adhäsionskraft der Adhäsionsschicht verbessert. Dies gilt umso mehr für Oxide, Nitride, Carbide, Silicide, Boride, Fluoride und Mischungen daraus von mindestens einem, ausgewählt aus Chrom, Molybdän, Silizium, Tantal, Niob, Zinn, Titan, Zirkon, Cer, Wolfram, Antimon, Aluminium und Mischungen davon. Die Metalle können dabei insbesondere in solchen Mengen enthalten sein, die üblicherweise zum Dotieren verwendet werden. Dies gilt auch für den Fluorgehalt im keramischen Material. Aufgrund der sehr guten Reduktionsstabilität ist das keramische Material insbesondere ausgewählt aus Siliziumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Wolframoxid (WO_3) und Zirkonoxid (ZrO_2), und ist insbesondere ausgewählt aus Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , SiO_2 und Mischungen daraus.

Weiter vorteilhaft beträgt eine spezifische Oberfläche des keramischen Materials, gemessen nach BET, mehr als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ und weniger als $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere mehr als $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und weniger als $800 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere mehr als $100 \text{ m}^2/\text{g}$ und weniger als $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Das BET-Verfahren wird gemäß DIN ISO 9277:2003-05 „Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren“ durchgeführt. Durch eine spezifische Oberfläche im benannten Bereich und insbesondere im bevorzugten Bereich von

mehr als 100 m²/g und weniger als 400 m²/g, zeichnet sich das keramische Material durch sehr gute Adhäsion vermittelnde Eigenschaften aus.

Aufgrund der sehr guten Protonenleitfähigkeit ist das protonenleitfähige Polymer der Adhäsionsschicht vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von fluorierten Ionomeren, perfluorierten Ionomeren, kohlenwasserstoffbasierten Ionomeren und Kombinationen davon, und ist insbesondere ein perfluoriertes protonenleitfähiges Polymer.

Weiter vorteilhaft im Lichte eines minimalen zusätzlichen Protonenwiderstands durch die MEA kann das Äquivalentgewicht des protonenleitfähigen Polymers der Adhäsionsschicht weniger als 1050 g/mol, bevorzugt weniger als 950 g/mol und weiter bevorzugt weniger als 850 g/mol betragen. Das Äquivalentgewicht gibt dabei das Gewicht des Ionomers pro Mol an funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, an.

Zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften und damit einer Verringerung der Delamination oder Ablösung von Einzelschichten oder Teilen von Schichten der Membranelektrodenanordnung, ist es vorteilhaft, wenn ein Volumenanteil an protonenleitfähigem Polymer in der Adhäsionsschicht, bezogen auf das Gesamtvolumen der Adhäsionsschicht von 24 bis 84 Volumen%, beträgt. Das Gesamtvolumen der Adhäsionsschicht ist dabei als die Summe der Volumina der Einzelkomponenten definiert. Bei höheren Ionomergehalten kommt es zur Ablösung zwischen Gasrekombinationsschicht und Kohlenwasserstoffmembran, da die Adhäsionsschicht keine ausreichende Haftung zur Kohlenwasserstoffmembran herstellen kann. Bei geringerem Ionomergehalt (unter 24 Volumen%) ist dagegen die Protonenleitfähigkeit zu stark reduziert, was zu hohen Widerständen und damit zu einer geringen Leistung und schlechten Filmbildung und damit z.B. einem Abbröseln führen kann.

Im Lichte der vorstehenden Vorteile, beträgt ein Volumenanteil an protonenleitfähigem Polymer in der Adhäsionsschicht, bezogen auf das Gesamtvolumen der Adhäsionsschicht vorzugsweise von 35 bis 75 Volumen% und weiter bevorzugt von 46 bis 65 Volumen%.

Zur Verbesserung der Wasserelektrolyseeffizienz umfasst die Gasrekombinationsschicht mindestens ein protonenleitfähiges Polymer, wobei das protonenleitfähige Polymer insbesondere ein fluoriertes Ionomer, ein perfluoriertes Ionomer oder ein kohlenwasserstoffbasiertes Ionomer und insbesondere ein perfluoriertes Ionomer ist.

Zur weiteren Verbesserung der Adhäsion zwischen der Kohlenwasserstoffmembran und der Gasrekombinationsschicht, umfasst die MEA vorteilhafterweise eine zweite Adhäsionsschicht, die zwischen der Gasrekombinationsschicht und der ersten Adhäsionsschicht angeordnet ist. Um die Adhäsionseigenschaften besonders zu erhöhen, weist dabei die zur

Kohlenwasserstoffmembran ausgerichtete erste Adhäsionsschicht einen niedrigeren Volumenanteil an protonenleitfähigem Polymer als die zur Gasrekombinationsschicht ausgerichtete zweite Adhäsionsschicht auf.

Des Weiteren vorteilhaft kann in der MEA eine zweite Adhäsionsschicht vorgesehen sein, die zwischen der Gasrekombinationsschicht und der Kohlenwasserstoffmembran angeordnet ist. Im Lichte der Verbesserung des Protonentransports durch die Gasrekombinationsschicht sowie eines guten Zellverbunds, beträgt hierbei vorteilhaft ein Volumenanteil an protonenleitfähigem Polymer in der zur Kohlenwasserstoffmembran ausgerichteten ersten Adhäsionsschicht von 24 bis 56 Volumen%. Des Weiteren beträgt hierbei vorteilhaft ein Volumenanteil an protonenleitfähigem Polymer in der zur Gasrekombinationsschicht ausgerichteten zweiten Adhäsionsschicht von 56 bis 100 Volumen%, jeweils bezogen auf das jeweilige Gesamtvolumen der entsprechenden ersten oder zweiten Adhäsionsschicht.

Um zusätzlich zur Adhäsion auch die katalytischen Eigenschaften auf der Anodenseite der MEA zu verbessern, insbesondere um die Wasserstoff-Sauerstoff-Rekombination zu erhöhen, umfasst die Adhäsionsschicht insbesondere mindestens ein Edelmetall und das Edelmetall ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Rhenium, Gold sowie Mischungen und Legierungen daraus, und ist insbesondere Platin und/oder Palladium.

Sofern das Edelmetall in Form einer Legierung vorliegt, ist es des Weiteren bevorzugt, wenn das Edelmetall als Legierung mit Kupfer, Cobalt, Nickel, Eisen, Yttrium und/oder Zinn vorliegt und insbesondere als Legierung mit Cobalt und/oder Nickel vorliegt. Die Legierungen können dabei binär oder auch ternär oder quaternär sein. Besonders vorteilhafte Legierungen sind PtCo, PtCoNi und PtPdCo.

Um die Adhäsionseigenschaften der Adhäsionsschicht zu maximieren, sollte der Gehalt an Edelmetall nicht zu hoch sein. Vorteilhaft beträgt ein Flächengewicht des Edelmetalls in der Adhäsionsschicht 0,01 bis 0,1 mg/cm² und insbesondere 0,01 bis 0,05 mg/cm².

Insbesondere bei der Verwendung von PFSA Ionomeren in der Adhäsionsschicht ist es vorteilhaft, wenn ein Masseanteil des Edelmetalls bezogen auf die Summe der Masse des Edelmetalls und des keramischen Materials in der Adhäsionsschicht 0,1 Masse% bis 80 Masse%, insbesondere 0,5 Masse% bis 30 Masse%, insbesondere 1 Masse% bis 10 Masse% beträgt. Insbesondere durch die bevorzugten Bereiche wird ersichtlich, dass der Anteil an keramischem Material an der Verbesserung der Adhäsion zwischen der Gasrekombinationsschicht und der Kohlenwasserstoffmembran besonders wichtig ist.

Zur Verbesserung der katalytisch unterstützenden Aktivität der Adhäsionsschicht, liegt das Edelmetall auf dem keramischen Material vorteilhafterweise geträgert vor.

Um die Homogenität der Adhäsionsschicht und damit auch die Adhäsionskraft derselben weiter zu verbessern, liegt das Edelmetall als Partikel auf dem keramischen Material abgeschieden vor und die Partikelgröße des mit Edelmetallpartikeln versehenen keramischen Materials beträgt 1 bis 30 nm und insbesondere 2 bis 6 nm. Die Partikelgröße wird dabei mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt, wobei 500 Partikel analysiert werden, um einen Mittelwert zu bilden.

Die Partikelgrößenverteilung kann dabei monomodal, bimodal oder multimodal sein. Ein Schwerpunkt kann dabei insbesondere bei 1,5 nm liegen und ein weiterer bei 5 nm.

Um die Balance zwischen erhöhter Adhäsion und möglichst geringer Schichtdicke zur Reduzierung des Eigengewichts der MEA zu verbessern, liegt eine Schichtdicke der Adhäsionsschicht vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 20 μm , insbesondere von 0,2 bis 10 μm und insbesondere von 0,5 bis 2 μm . Die Schichtdicken werden mittels Rasterelektronenmikroskopie gemessen.

Als weiterer erfindungsgemäßer Aspekt wird eine Wasserelektrolysezelle beschrieben, die die erfindungsgemäße, wie vorstehend beschriebene Membranelektrodenanordnung umfasst. Aufgrund der Verwendung der erfindungsgemäßen Membranelektrodenanordnung zeichnet sich auch die erfindungsgemäße Wasserelektrolysezelle durch sehr gute adhäsive Eigenschaften zwischen den einzelnen Schichten und insbesondere zwischen der Gasrekombinationsschicht und der Kohlenwasserstoffmembran aus, so dass auch in der Wasserelektrolysezelle dauerhaft eine hohe Effizienz erreicht wird.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Es zeigt:

Fig. 1 eine MEA gemäß einer ersten Ausführungsform im Schnitt,

Fig. 2 eine Messanordnung zur Bestimmung der Adhäsion zwischen den Schichten der MEA,

Fig. 3 ein Diagramm, erhalten bei Durchführung des Adhäsionstests mit der Messanordnung nach Fig. 2 und

Fig. 4 ein Diagramm, veranschaulichend die Versuchsergebnisse zum Adhäsionstest der hergestellten Beispiele.

In Fig. 1 sind nur die wesentlichen Komponenten der MEA dargestellt. Alle übrigen Komponenten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Im Detail zeigt Fig. 1 eine MEA 1, die für eine Wasserelektrolysezelle Anwendung finden kann.

Die MEA 1 ist im Schnitt dargestellt und umfasst eine Anode 2, eine Kathode 3 und eine
5 zwischen der Anode 2 und der Kathode 3 liegende Kohlenwasserstoffmembran 4. Zwischen der Kohlenwasserstoffmembran 4 und der Anode 2 ist eine Gasrekombinationsschicht 5 vorhanden. Des Weiteren ist zwischen der Kohlenwasserstoffmembran 4 und der Gasrekombinationsschicht 5 eine Adhäsionsschicht 6 zur Verbesserung der Haftung zwischen der Kohlenwasserstoffmembran 4 und der Gasrekombinationsschicht 5 vorhanden.

10 Die Gasrekombinationsschicht 5 dient der Verbesserung der Gasreinheit, d.h. es gelangt nur ein geringer Anteil an Wasserstoff zu Sauerstoff auf der Anodenseite, bzw. ein geringer Anteil an Sauerstoff zu Wasserstoff auf der Kathodenseite. Die Gasrekombinationsschicht umfasst mindestens einen Rekombinationskatalysator, der insbesondere Platinpartikel umfasst. Zudem umfasst die Gasrekombinationsschicht 5 mindestens ein perfluoriertes Ionomer, insbesondere
15 ein PFSA Ionomer.

Die Anode 2 dient der Oxidation von Wasser und umfasst hierzu einen OER-Katalysator (engl.: oxygen evolution reaction), der aus Edelmetallen gebildet ist und Edelmetalloxide umfassen kann, die eine hohe katalytische Aktivität für die Wasserspaltung aufweisen. Aufgrund der sehr guten katalytischen Aktivität und der Stabilität gegenüber Auflösen während des Betriebs sind
20 Iridium- und Ruthenium haltige OER-Katalysatoren wie beispielsweise Iridiumoxid, Rutheniumoxid oder ein Iridium-Ruthenium-Mischoxid bevorzugt. Weiterhin umfasst die Anode 2 mindestens ein protonenleitfähiges Polymer, ein sogenanntes Ionomer vom PFSA-Typ, das als Bindemittel eingesetzt wird und mit dem OER-Katalysator durchmischt vorliegt.

Die Kathode 3 wird zur Reduktion von Protonen zu Wasserstoff eingesetzt und umfasst hierzu
25 einen HER-Katalysator (engl.: hydrogen evolution reaction = HER-Katalysator). Dieser HER-Katalysator basieren auf Platin und/oder Palladium, wobei Platin und/oder Palladium bevorzugt fein dispergiert auf Kohlenstoffpulvern vorliegen. Weiterhin umfasst die Kathode 3 ebenfalls ein PFSA-basiertes Ionomer als Bindemittel.

In dieser Ausführungsform ist die Adhäsionsschicht 6 zwischen der
30 Kohlenwasserstoffmembran 4 und der Gasrekombinationsschicht 5 angeordnet und hat insbesondere eine Schichtdicke von 0,1 bis 20 µm. Die Adhäsionsschicht 6 umfasst mindestens ein keramisches Material 7 und mindestens ein protonenleitfähiges Polymer 8 und optional ein Edelmetall 9. Hierbei können auch zwei oder mehrere Edelmetalle 9 und/oder zwei oder mehrere keramische Materialien 7 und/oder zwei oder mehrere protonenleitfähige

Polymere 8, die insbesondere fluorierte Ionomere und insbesondere perfluorierte Ionomere sind, in der Adhäsionsschicht 6 enthalten sein.

Das Edelmetall 9 ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Rhenium, Gold sowie Mischungen und Legierungen
5 daraus, und ist insbesondere Platin und/oder Palladium. Sofern das Edelmetall 9 als Legierung vorliegt, handelt es sich insbesondere um eine Legierung mit Kupfer, Cobalt, Nickel, Eisen, Yttrium und/oder Zinn. Ein Flächengewicht des Edelmetalls 9 in der ersten Gasrekombinationsschicht 5 beträgt insbesondere 0,01 bis 0,05 mg/cm², kann aber auch 0 mg/cm² betragen. Sofern zwei oder mehrere Edelmetalle 9 eingesetzt werden, bezieht sich das
10 Flächengewicht auf das Flächengewicht der Summe aller Edelmetalle 6.

Das keramische Material 7 ist insbesondere ausgewählt aus mindestens einem aus Oxiden, Nitriden, Carbiden, Siliciden, Boriden, Fluoriden und Mischungen daraus, von mindestens einem, ausgewählt aus Chrom, Molybdän, Silizium, Tantal, Niob, Zinn, Titan, Zirkon, Cer, Wolfram, Antimon, Aluminium und Mischungen davon Mischungen. Besonders geeignet sind
15 Siliziumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Wolframoxid (WO₃) und Zirkonoxid (ZrO₂).

Vorzugsweise hat das keramische Material 7 eine spezifische Oberfläche, gemessen nach BET, von mehr als 1 m²/g und weniger als 1200 m²/g.

Vorzugsweise beträgt ein Masseanteil des Edelmetalls 9, bezogen auf die Summe der Masse des Edelmetalls 9 und des keramischen Materials 7 in der Adhäsionsschicht 6 0,1 Masse% bis
20 80 Masse%, insbesondere 0,5 Masse% bis 30 Masse% und insbesondere 1 Masse% bis 10 Masse%.

Vorteilhafterweise liegt das Edelmetall 9 auf dem keramischen Material 7 geträgert vor. Insbesondere ist das Edelmetall 9 als Partikel auf dem keramischen Material 7 abgeschieden und die Partikelgröße des mit Edelmetallpartikeln versehenen keramischen Materials 7 beträgt
25 1 bis 30 nm und insbesondere 2 bis 6 nm.

Wie bereits ausgeführt, ist die Membran eine Kohlenwasserstoffmembran 4. Sie ist also hauptsächlich aus einem oder mehreren kohlenwasserstoffbasierten Ionomeren, wie z.B. sulfonierte Polyarylether (SPAE), sulfonierte Polyaryletherethernitrile (SPAEEN), sulfonierte Polyaryletherketone (SPA EK), sulfonierte Polyarylethernitrile (SPA EN), sulfonierte
30 Polyarylethersulfone (SPA ES), sulfonierte Polyarylethersulfonketone (SPA ES K), sulfonierte Polyetheretherketone (SPEEK), sulfonierte Polyetherketone (SPEK), sulfonierte Polyethersulfone (SPES), sulfonierte Polyimide, sulfonierte Polyketonketone (SPKK), sulfonierte Polyphosphazene (SPPh), sulfonierte Polyphenylensulfone (SPPSf), sulfonierte Polypherylensulfidsulfone (SPPSSf), sulfonierte Polyphenylensulfidsulfonenitrile (SPPSSfN),

sulfonierte Polystyrole (SPS), sulfonierte Polysulfone (SPSf), sulfonierte Polyphenylene (sPP), sulfonierte phenylierte Polyphenylene (sPPP) und Mischungen daraus gebildet und der Anteil an Fluor liegt, bezogen auf die Gesamtmasse des Ionomers der Kohlenwasserstoffmembran 4, bei maximal 5 Masse%.

- 5 Kohlenwasserstoffionomere können lineare Polymere, vernetzte Polymere, verzweigte Polymere, gepfropfte Polymere und/oder Blockpolymere sein. Sie können gegebenenfalls auch Heteroatome wie F, N, S und P enthalten. Blockcopolymere, die sulfonsäurereiche Blöcke abwechselnd mit sulfonsäurearmen oder nicht-sulfonierten Blöcken enthalten, sind besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Kombination aus hoher Protonenleitfähigkeit, guten
10 mechanischen Eigenschaften und hoher Dimensionsstabilität.

Gemäß der vorliegenden Ausführungsform verbessert die Adhäsionsschicht 6 die Adhäsion zwischen der Kohlenwasserstoffmembran 4 und der Gasrekombinationsschicht 5 bedeutend, wodurch ein sehr guter Schichtverbund erhalten wird. Die sehr gute Adhäsion wird dadurch erzielt, dass die Adhäsionsschicht mindestens ein keramisches Material verteilt in mindestens
15 einem protonenleitfähigen Polymer umfasst. Hierdurch wirkt die Adhäsionsschicht 6 vermittelnd zwischen der Kohlenwasserstoffmembran und der PFSA Ionomer enthaltenden Gasrekombinationsschicht, so dass keine Delamination oder Fehlstellen auftreten, selbst unter den feuchten Bedingungen, wie sie in der Wasserelektrolyse vorherrschen.

Das Äquivalentgewicht des protonenleitfähigen Polymers (8) der Adhäsionsschicht beträgt
20 dabei weniger als 1050 g/mol und insbesondere weniger als 950 g/mol und insbesondere weniger als 850 g/mol, so dass auch bei einer begrenzten Menge an Ionomer eine ausreichende Anzahl an protonenleitfähigen Sulfonsäuregruppe vorhanden ist und damit die Schutzschicht insgesamt eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweist.

Im Lichte einer Verbesserung der Adhäsion beträgt der Volumenanteil an protonenleitfähigem
25 Polymer in der Adhäsionsschicht 6 insbesondere von 24 bis 84 Volumen% und insbesondere von 35 bis 75 Volumen%.

Die erfindungsgemäße Membranelektrodenanordnung kann wie folgt hergestellt werden.

Zur Herstellung einer Adhäsionsschichtdispersion werden ein keramisches Material und ein fluorhaltiges Ionomer miteinander in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln) gemahlen.
30 Die Mahlzeit beträgt z.B. 120 Minuten und richtet sich nach der Dispergierfähigkeit des keramischen Materials. Somit kann die Mahlzeit generell entsprechend angepasst werden.

Alternativ oder additiv kann auch die Verwendung von Ultraschall oder verschiedenen Mahlkörpermühlen zur Dispersionsherstellung zur Anwendung kommen. Unter

Mahlkörpermühlen fallen z.B. Kugelmühlen, Rühr-Perlmühlen, Rührwerksmühlen, Attritoren und spezifische Walzwerke.

In einem weiteren Verfahrensschritt wird die Adhäsionsschichtdispersion auf eine Anode (inkl. Gasrekombinationsschicht) oder eine Kohlenwasserstoffmembran aufgebracht. Das Applikationsverfahren ist generell nicht beschränkt. Als Applikationsverfahren kommen insbesondere gängige Technologien wie bspw. Schlitzdüsen, Rakel, Spiralapplikatoren, Siebdruck oder auch Sprüheinrichtungen zur Anwendung.

Anschließend wurde die Adhäsionsschichtdispersion unter Erhalt einer Adhäsionsschicht auf der Anode (inkl. der Gasrekombinationsschicht) oder der Kohlenwasserstoffmembran getrocknet.

Sofern die Adhäsionsschichtdispersion auf die Anode aufgebracht wurde, kann in einem weiteren Verfahrensschritt ein Laminieren der mit der Adhäsionsschicht versehenen Anode und der Kohlenwasserstoffmembran erfolgen. Die Laminationstemperatur kann dabei insbesondere 150 bis 190 °C, und ein Druck kann von 1 bis 3 MPa betragen. Die Laminationsdauer kann etwa eine Minute betragen.

Die vorstehende Verfahrensweise findet auch Anwendung, sofern die Adhäsionsschichtdispersion auf die Kohlenwasserstoffmembran aufgebracht wurde. Es erfolgt sodann ein Laminieren mit der Anode inkl. Gasrekombinationsschicht.

Dieses erste erfindungsgemäße Verfahren ist einfach unter Verwendung von herkömmlichen Technologien umsetzbar und ermöglicht die Herstellung einer MEA mit hoher Adhäsion und Gasreinheit.

Gemäß einem zweiten erfindungsgemäßen Verfahren umfasst die Herstellung der erfindungsgemäßen MEA zunächst erneut das Herstellen einer Adhäsionsschichtdispersion, das wie für das erste Verfahren dargelegt, ausgeführt werden kann. Die Adhäsionsschichtdispersion umfasst wiederum mindestens ein keramisches Material und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer.

Im Anschluss daran wird die Adhäsionsschichtdispersion auf ein Substrat aufgebracht. Das Substrat ist gegenüber der Adhäsionsschichtdispersion inert, weist also keine chemische oder physikalische Reaktivität in Verbindung mit der Adhäsionsschichtdispersion auf.

In einem weiteren Verfahrensschritt wird die Adhäsionsschichtdispersion unter Herstellung der Adhäsionsschicht getrocknet und somit ein sogenanntes Decal erhalten.

Die Adhäsionsschicht wird sodann auf die Anode inkl. Gasrekombinationsschicht oder auf die Kohlenwasserstoffmembran übertragen und anschließend das Substrat entfernt.

Je nachdem, ob die Adhäsionsschicht auf die Anode inkl. Gasrekombinationsschicht oder auf die Kohlenwasserstoffmembran durch das Decalverfahren übertragen wurde, kann des Weiteren ein Laminieren mit entweder einer Kohlenwasserstoffmembran oder einer Anode inkl. Gasrekombinationsschicht ausgeführt werden, wie für das erste erfindungsgemäße Verfahren vorstehend dargelegt.

Auch dieses zweite erfindungsgemäße Verfahren ist einfach unter Verwendung von herkömmlichen Technologien umsetzbar und ermöglicht die Herstellung einer MEA mit hoher Adhäsion und Gasreinheit.

Gemäß einem dritten erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst wiederum, wie bereits vorstehend dargelegt, eine Adhäsionsschichtdispersion hergestellt, die mindestens ein keramisches Material und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer umfasst.

Des Weiteren werden eine Anodendispersion und eine Gasrekombinationsschichtdispersion hergestellt. Die Anodendispersion und die Gasrekombinationsschichtdispersion umfassen jeweils insbesondere mindestens eine katalytisch aktive Substanz, wie für die erfindungsgemäße MEA dargelegt.

Sodann wird ein weiteres Decalverfahren ausgeführt, indem zunächst die Anodendispersion, dann die Gasrekombinationsschichtdispersion und dann die Adhäsionsschichtdispersion auf die auf das Substrat bzw. die zuvor aufgebrachte Dispersion aufgebracht wird. Es entsteht also eine Schichtanordnung: Substrat/Anodendispersion/Gasrekombinationsschichtdispersion/Adhäsionsschichtdispersion.

Die Dispersionen werden getrocknet. Dabei ist keine besondere Reihenfolge einzuhalten. Z.B. kann zunächst die Anodendispersion getrocknet werden bevor die Gasrekombinationsschichtdispersion und die Adhäsionsschichtdispersion aufgebracht werden oder es werden die Gasrekombinationsschichtdispersion und die Adhäsionsschichtdispersion auf die noch nicht getrocknete Anodendispersion aufgebracht und alle drei Dispersionen werden gleichzeitig unter Herstellung der Anodenschicht, der Gasrekombinationsschichtdispersion und der Adhäsionsschicht auf dem Substrat getrocknet.

Sodann wird das Decal, also die getrocknete Anodenschicht-Gasrekombinationsschichtdispersion-Adhäsionsschicht-Anordnung auf die Kohlenwasserstoffmembran übertragen, so dass die Adhäsionsschicht zwischen Kohlenwasserstoffmembran und Gasrekombinationsschicht angeordnet wird.

Durch das dritte erfindungsgemäße Verfahren ist die Herstellung einer MEA mit hoher Adhäsion und Gasreinheit einfach unter Verwendung von herkömmlichen Technologien möglich.

- 5 An die vorstehenden Verfahrensschritte des dritten erfindungsgemäßen Verfahrens kann sich ein Schritt des Laminierens der Anodenschicht-Gasrekombinationsschichtdispersion-Adhäsionsschicht-Anordnung und der Kohlenwasserstoffmembran anschließen, wie für das erste und zweite erfindungsgemäße Verfahren bereits dargelegt.

- 10 Gemäß einem vierten erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst wiederum, wie bereits vorstehend dargelegt, eine Adhäsionsschichtdispersion hergestellt, die mindestens ein keramisches Material und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer umfasst.

Des Weiteren wird eine Anodendispersion und eine Gasrekombinationsschichtdispersion hergestellt. Die Anodendispersion und die Gasrekombinationsschichtdispersion umfassen jeweils insbesondere mindestens eine katalytisch aktive Substanz, wie für die erfindungsgemäße MEA dargelegt.

- 15 Sodann wird die Adhäsionsschichtdispersion auf die Kohlenwasserstoffmembran aufgebracht und anschließend zuerst die Gasrekombinationsschichtdispersion und dann die Anodendispersion auf die Adhäsionsschichtdispersion aufgebracht.

- 20 Es erfolgt des Weiteren ein Trocknen der Dispersionen unter Herstellung der Anodenschicht, der Gasrekombinationsschicht und der Adhäsionsschicht, wobei die Dispersionen nacheinander oder gemeinsam getrocknet werden können.

An alle vorstehend offenbarten Verfahren kann sich ein weiterer Verfahrensschritt des Temperns in einem Temperaturbereich von 150 bis 200 °C anschließen, um die mechanischen Eigenschaften der Adhäsionsschicht zu festigen. Dieser Schritt kann eventuell mit einem der Decalverfahren zusammenfallen.

- 25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen MEA gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren ist einfach und mit hohen Produktionsraten mit Techniken und Ausrüstungen nach dem Stand der Technik, die bereits bei der Produktion von Wasserelektrolysezellenmembranelektrodenanordnungen verwendet werden, realisierbar.

Beispiele

- 30 Es wurde eine Anodenkatalysatortinte hergestellt durch Mischen eines Iridiumoxid Katalysators in Wasser, Lösungsmittel und einer D79-25BS PFSA Ionomerdispersion von Solvay Specialty Polymers. Das Katalysator-Ionomer-Verhältnis betrug 9,7:1. Die Anodenkatalysatortinte wurde

für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Eine Anodenkatalysatorschicht wurde durch Aufbringen und Trocknen der Katalysatorfarbe auf ein Substrat (Decalverfahren) hergestellt.

Zur Herstellung der Gasrekombinationsdispersion wurden 0,25 g eines Platin-Mohr, 21,67 g D2020 (The Chemours Company, PFSA Ionomerdispersion, 20,9 Masse%), 3,54 g Wasser und 44,54 g organische Lösungsmittel gemischt und für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Dies entsprach einem Masseanteil des Ionomers von 95 Masse% und entsprechend einem Volumenanteil des Ionomers von 99,5 Volumen%. Die Umrechnung erfolgt über die Dichte des Platin von 21,45 g/cm³ und die Dichte des Ionomers von 2,1 g/cm³. Anschließend wurde der Rand der Anode umlaufend mit einem Rahmen aus einer 50 µm dicken PET-Folie abgedeckt und mit Hilfe eines Spiralarakels (30 µm Drahtdurchmesser) mit der Gasrekombinationsdispersion überschichtet und für 5 Minuten bei 120 °C in einem Ofen getrocknet. Das resultierende Platinflächengewicht betrug 0,17 mg/cm². Die Dicke der Gasrekombinationsschicht betrug etwa 3 µm

Eine Kathodenkatalysatorfarbe wurde hergestellt durch Mischen eines Pt/C (60 Masse% Pt auf Kohlenstoff) Katalysators, Wasser, Lösungsmittel und einer D2020 PFSA Ionomerdispersion von The Chemours Company. Das Ionomer-Kohlenstoff-Verhältnis betrug 0,8:1. Die Kathodenkatalysatorfarbe wurde für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Eine Kathodenkatalysatorschicht wurde durch Aufbringen und Trocknen der Katalysatorfarbe auf ein Substrat (Decalverfahren) hergestellt.

Es wurden katalysatorbeschichtete Membranen (CCM) hergestellt aus Anodenkatalysatorschichten, die einen ungeträgerten Iridiumoxiddkatalysator mit einer Iridiumbelastung von 2,25 mg_{Ir}/cm² enthielten und optional mit einer Gasrekombinationsschicht überschichtet wurden. Kathodenkatalysatorschichten enthielten einen Katalysator mit 60 Masse% Pt auf Kohlenstoff mit einer Platinbelastung von 0,80 mg Pt/cm². Katalysatorbeschichtete Membranen (CCMs) wurden sodann hergestellt durch Anwendung eines Decal-Verfahrens (Standard-Decal-Übertragverfahren), wobei eine Ionomermembran zwischen einer Anodenschicht-Gasrekombinationsschicht-Anordnung und auf der anderen Seite der Membran gegenüberliegenden Kathodenschicht angeordnet wurde. Die Lamination erfolgte bei einer Temperatur von 160 °C und einem Druck von 3 MPa für 1 Minute und anschließend wurden die Substrate (Decal) entfernt. Die aktive Fläche beider Katalysatorschichten betrug 50 mm x 50 mm und die Membrangröße betrug 80 mm x 80 mm.

Tabelle 1 fasst die CCM Zusammensetzungen zusammen.

Herstellung der Adhäsionsschichten

Beispiel 1

Zur Herstellung der Adhäsionsschicht wurden 0,38 g Siliziumdioxid, 7,18 g D2020 (The Chemours Componay, PFSA Ionomerdispersion, 20,9 Masse%), 4,97 g Wasser und 39,65 g organische Lösungsmittel gemischt und für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Das Masseverhältnis des keramischen Materials zu Ionomer betrug 2:8. Dies entsprach einem Volumenanteil des Ionomers von 83,5 Volumen%. Die Umrechnung erfolgt über die Dichte des Siliziumdioxids von 2,65 g/cm³ und die Dichte des Ionomers von 2,1 g/cm³. Anschließend wurde der Rand der Anode umlaufend mit einem Rahmen aus einer 50 µm dicken PET-Folie abgedeckt und mit Hilfe eines Spiralrakels (30 µm Drahtdurchmesser) mit der Adhäsionsschichtdispersion überschichtet und für 5 Minuten bei 120 °C in einem Ofen getrocknet.

Beispiel 2

Zur Herstellung der Adhäsionsschicht wurden 0,64 g Siliziumdioxid, 7,18 g D2020 (The Chemours Componay, PFSA Ionomerdispersion, 20,9 Masse%), 4,97 g Wasser und 39,65 g organische Lösungsmittel gemischt und für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Das Masseverhältnis des keramischen Materials zu Ionomer betrug 3:7. Dies entsprach einem Volumenanteil des Ionomers von 74,6 Volumen%. Die Umrechnung erfolgt über die Dichte des Siliziumdioxids von 2,65 g/cm³ und die Dichte des Ionomers von 2,1 g/cm³. Anschließend wurde der Rand der Anode umlaufend mit einem Rahmen aus einer 50 µm dicken PET-Folie abgedeckt und mit Hilfe eines Spiralrakels (30 µm Drahtdurchmesser) mit der Adhäsionsschichtdispersion überschichtet und für 5 Minuten bei 120 °C in einem Ofen getrocknet. Die Dicke der Gasrekombinationsschicht betrug etwa 3 µm.

Beispiel 3

Zur Herstellung der Adhäsionsschicht wurden 1,00 g Siliziumdioxid, 7,18 g D2020 (The Chemours Componay, PFSA Ionomerdispersion, 20,9 Masse%), 4,97 g Wasser und 39,65 g organische Lösungsmittel gemischt und für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Das Masseverhältnis des keramischen Materials zu Ionomer betrug 4:6. Dies entsprach einem Volumenanteil des Ionomers von 65,4 Volumen%. Die Umrechnung erfolgt über die Dichte des Siliziumdioxids von 2,65 g/cm³ und die Dichte des Ionomers von 2,1 g/cm³. Anschließend wurde der Rand der Anode umlaufend mit einem Rahmen aus einer 50 µm dicken PET-Folie abgedeckt und mit Hilfe eines Spiralrakels (30 µm Drahtdurchmesser) mit der Adhäsionsschichtdispersion

überschichtet und für 5 Minuten bei 120 °C in einem Ofen getrocknet. Die Dicke der Gasrekombinationsschicht betrug etwa 3 µm.

Beispiel 4

Zur Herstellung der Adhäsionsschicht wurden 1,50 g Siliziumdioxid, 7,18 g D2020 (The Chemours Componay, PFSA Ionomerdispersion, 20,9 Masse%), 4,97 g Wasser und 39,65 g organische Lösungsmittel gemischt und für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO₂-Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Das Masseverhältnis des keramischen Materials zu Ionomer betrug 5:5. Dies entsprach einem Volumenanteil des Ionomers von 55,8 Volumen%. Die Umrechnung erfolgt über die Dichte des Siliziumdioxids von 2,65 g/cm³ und die Dichte des Ionomers von 2,1 g/cm³. Anschließend wurde der Rand der Anode umlaufend mit einem Rahmen aus einer 50 µm dicken PET-Folie abgedeckt und mit Hilfe eines Spiralrakels (30 µm Drahtdurchmesser) mit der Adhäsionsschichtdispersion überschichtet und für 5 Minuten bei 120 °C in einem Ofen getrocknet. Die Dicke der Gasrekombinationsschicht betrug etwa 3 µm.

Beispiel 5

Zur Herstellung der Adhäsionsschicht wurden 2,25 g Siliziumdioxid, 7,18 g D2020 (The Chemours Componay, PFSA Ionomerdispersion, 20,9 Masse%), 4,97 g Wasser und 39,65 g organische Lösungsmittel gemischt und für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO₂-Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Das Masseverhältnis des keramischen Materials zu Ionomer betrug 6:4. Dies entsprach einem Volumenanteil des Ionomers von 45,7 Volumen%. Die Umrechnung erfolgt über die Dichte des Siliziumdioxids von 2,65 g/cm³ und die Dichte des Ionomers von 2,1 g/cm³. Anschließend wurde der Rand der Anode umlaufend mit einem Rahmen aus einer 50 µm dicken PET-Folie abgedeckt und mit Hilfe eines Spiralrakels (30 µm Drahtdurchmesser) mit der Adhäsionsschichtdispersion überschichtet und für 5 Minuten bei 120 °C in einem Ofen getrocknet. Die Dicke der Gasrekombinationsschicht betrug etwa 3 µm.

Vergleichsbeispiel 1 und Vergleichsbeispiel 2

Die katalysatorbeschichtete Membran des Vergleichsbeispiel 1 und Vergleichsbeispiel 2 umfasst keine Gasrekombinationsschicht und keine Adhäsionsschicht.

Vergleichsbeispiel 3 und Vergleichsbeispiel 4

Die katalysatorbeschichtete Membran des Vergleichsbeispiel 3 und Vergleichsbeispiel 4 umfasst eine Gasrekombinationsschicht entsprechend der oben genannten Zusammensetzung und keine Adhäsionsschicht.

Vergleichsbeispiel 5

Zur Herstellung der Adhäsionsschicht wurden 0,17 g Siliziumdioxid, 7,18 g D2020 (The Chemours Componay, PFSA Ionomerdispersion, 20,9 Masse%), 4,97 g Wasser und 39,65 g organische Lösungsmittel gemischt und für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: 5 ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Das Masseverhältnis des keramischen Materials zu Ionomer betrug 1:9. Dies entsprach einem Volumenanteil des Ionomers von 91,9 Volumen%. Die Umrechnung erfolgt über die Dichte des Siliziumdioxids von 2,65 g/cm^3 und die Dichte des Ionomers von 2,1 g/cm^3 . Anschließend wurde der Rand der Anode umlaufend mit einem Rahmen aus einer 50 μm dicken PET-Folie abgedeckt und mit 10 Hilfe eines Spiralrakels (30 μm Drahtdurchmesser) mit der Adhäsionsschichtdispersion überschichtet und für 5 Minuten bei 120 °C in einem Ofen getrocknet. Die Dicke der Gasrekombinationsschicht betrug etwa 3 μm .

CCM-Herstellung (Membranelektrodenanordnungen im Sinne der vorliegenden Erfindung)

Anoden- und Adhäsionsschichten wurden entsprechend der vorherigen Beschreibung 15 hergestellt. Zur Herstellung der CCM wurde eine PFSA-Membran Nafion N115 (The Chemours Company, United States) oder eine Kohlenwasserstoffmembran Fumasep FKE-50 (Fumatech GmbH, Deutschland) mit einer Dicke von 50 μm entsprechend der Tabelle verwendet.

Beispiel	Ionomer Gehalt	Gasrekombinations-schicht	Membran	Adhäsion
Beispiel 1	83,5 Volumen%	Ja	Kohlenwasserstoff FKE-50	Mittel
Beispiel 2	74,6 Volumen%	Ja	Kohlenwasserstoff FKE-50	Gut
Beispiel 3	65,4 Volumen%	Ja	Kohlenwasserstoff FKE-50	Gut
Beispiel 4	55,8 Volumen%	Ja	Kohlenwasserstoff FKE-50	Gut
Beispiel 5	45,7 Volumen%	Ja	Kohlenwasserstoff FKE-50	Gut
Vergleichsbeispiel 1	Nicht vorhanden	Nicht vorhanden	PFSA Nafion N115	Gut
Vergleichsbeispiel 2	Nicht vorhanden	Nicht vorhanden	Kohlenwasserstoff FKE-50	Gut (da keine GRC)
Vergleichsbeispiel 3	Nicht vorhanden	Ja	Nafion N115PFSA	Gut
Vergleichsbeispiel 4	Nicht vorhanden	Ja	Kohlenwasserstoff FKE-50	Schlecht
Vergleichsbeispiel 5	91,9 Volumen%	Ja	Kohlenwasserstoff FKE-50	Schlecht (zu viel Ionomer)

Die Adhäsionskraft wurde dabei durch eine Messanordnung 1 wie in Fig. 2 dargestellt ermittelt. Hierbei wurde jede Halb-MEA (MEA ohne Kathode) mit der Membranseite 4 mit einem Klebeband 11 auf einem Glassubstrat 12 angeordnet. Zudem wurde ein Papier 13 (Druckerpapier, 80 g/m²) mittels eines Klebebands 11 an der Anode 2 befestigt. Das Papier 13 war länger als die Halb-MEA und wurde so in das Messinstrument eingespannt, dass es als Zuglasche diente. Sodann wurde in Pfeilrichtung ein Zug aufgebracht. Erreicht die Zugkraft die Adhäsions- oder Kohäsionskraft einer der in der Halb-MEA verwendeten Schichten, wird ein Plateau erreicht und die Schicht wird mit konstanter Kraft delaminiert. Die Adhäsionskraft ergibt sich als Mittelwert über die Länge des Plateaus geteilt durch die Probenbreite. Die Probenbreite betrug 2 cm.

Fig. 3 zeigt beispielhaft mittels der Messanordnung aus Fig. 2 erhaltene Messkurven für das Vergleichsbeispiel 1. Vermessen wurden unterschiedliche Proben des Vergleichsbeispiels 1 und willkürlich die Messkurven von Probe 2 und Probe 3 in Fig. 3 dargestellt. Bei etwa 17 bis 18 N ist das Plateau erreicht und damit eine Delamination. Bei einer Probenbreite von 2 cm werden also etwa 9 N/cm erreicht, wie in Fig. 4 für Vergleichsbeispiel 5 angegeben.

Aus der Dehnungskraft, die in Newton gemessen wurde, wurde die Adhäsionskraft in N/cm ermittelt. Eine Übersicht über die Adhäsionskräfte der vorstehenden Beispiele ist in Fig. 4 gezeigt. Es zeigte sich, dass MEA entsprechend der vorliegenden Erfindung über eine sehr gute Adhäsion zwischen Membran, Adhäsionsschicht und Gasrekombinationsschicht-Anoden-Anordnung verfügen.

Weiterhin zeigen die Beispiele, dass der Vorteil einer Adhäsionsschicht erst unter Einsatz einer Gasrekombinationsschicht erforderlich wird, da MEAs ohne eine Gasrekombinationsschicht (Vergleichsbeispiele 1 und 2) keine Adhäsionsprobleme aufweisen, jedoch auch keine verbesserte Gasreinheit aufweisen. MEAs mit einer Gasrekombinationsschicht mit einer Kohlenwasserstoffmembran aber ohne Adhäsionsschicht zeigen jedoch eine niedrige Adhäsion (Vergleichsbeispiel 4). Eine PFSA-Membran hingegen benötigt keine zusätzliche Adhäsionsschicht und zeigt bereits gute Adhäsion zu einer Gasrekombinationsschicht. (Vergleichsbeispiel 3).

Aus der Dehnungskraft, die in Newton gemessen wurde, wurde die Adhäsionskraft in N/cm ermittelt. Eine Übersicht über die Adhäsionskräfte der vorstehenden Beispiele ist in Fig. 4 gezeigt.

Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäße MEA 1 sehr gute Adhäsionskräfte aufgrund der verwendeten Adhäsionsschicht 6 aufweist.

Neben der vorstehenden schriftlichen Beschreibung der Erfindung wird zu deren ergänzender Offenbarung hiermit explizit auf die zeichnerische Darstellung der Erfindung in Figuren 1 bis 4 Bezug genommen.

Bezugszeichenliste

	1	MEA
	2	Anode
	3	Kathode
5	4	Kohlenwasserstoffmembran
	5	Gasrekombinationsschicht
	6	Adhäsionsschicht
	7	keramisches Material
	8	protonenleitfähiges Ionomer
10	9	Edelmetall
	10	Messanordnung
	11	Klebeband
	12	Glassubstrat
	13	Papier
15		

Ansprüche

1. Membranelektrodenanordnung (1) für eine Wasserelektrolysezelle, umfassend eine Anode (2), eine Kathode (3) und eine zwischen der Anode (2) und der Kathode (3) liegende Kohlenwasserstoffmembran (4), ferner umfassend eine
5 Gasrekombinationsschicht (5), die zwischen der Anode (2) und der Kohlenwasserstoffmembran (4) angeordnet ist, wobei zwischen der Gasrekombinationsschicht (5) und der Kohlenwasserstoffmembran (4) mindestens eine Adhäsionsschicht (6) angeordnet ist, wobei die Adhäsionsschicht (6) mindestens ein keramisches Material (7) und ein protonenleitfähiges Polymer (8) umfasst.
10
2. Membranelektrodenanordnung (1) nach Anspruch 1, wobei die Kohlenwasserstoffmembran (4) sulfonierte Polyetherketone, sulfonierte Polyetheretherketone, sulfonierte Polyketonketone, sulfonierte Polyphenylene, sulfonierte phenylierte Polyphenylene und Mischungen daraus umfasst.
15
3. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das keramische Material (7) ausgewählt ist aus mindestens einem aus Oxiden, Nitriden, Carbiden, Siliciden, Boriden, Fluoriden und Mischungen daraus, von mindestens einem, ausgewählt aus Silizium, Tantal, Niob, Zinn, Titan, Zirkon, Cer,
20 Wolfram, Antimon und Mischungen davon, wobei das keramische Material (7) insbesondere ausgewählt ist aus Siliziumoxid, Tantalexid, Nioboxid, Wolframoxid und Zirkonoxid und/oder
wobei eine spezifische Oberfläche des keramischen Materials (7), gemessen nach BET, mehr als 1 m²/g und weniger als 1200 m²/g, insbesondere mehr als 50 m²/g und
25 weniger als 800 m²/g und insbesondere mehr als 100 m²/g und weniger als 400 m²/g beträgt und/oder
wobei das protonenleitfähige Polymer (8) der Adhäsionsschicht ausgewählt ist aus der Gruppe von fluorierten Ionomeren, perfluorierten Ionomeren und
kohlenwasserstoffbasierten Ionomeren und Kombinationen davon, und insbesondere
30 ein perfluoriertes protonenleitfähiges Polymer ist und/oder
wobei das Äquivalentgewicht des protonenleitfähigen Polymers (8) der Adhäsionsschicht (6) weniger als 1050 g/mol und insbesondere weniger als 950 g/mol und insbesondere weniger als 850 g/mol beträgt.
4. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Volumenanteil an dem protonenleitfähigen Polymer in der Adhäsionsschicht (6), bezogen auf das Gesamtvolumen der Adhäsionsschicht (6) 24 bis 84 Volumen%, insbesondere 35 bis 75 Volumen% und insbesondere 46 bis 65 Volumen% beträgt.
35

5. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Gasrekombinationsschicht (5) mindestens ein protonenleitfähiges Polymer umfasst, wobei das protonenleitfähige Polymer insbesondere ein fluoriertes Ionomer, ein perfluoriertes Ionomer oder ein kohlenwasserstoffbasiertes Ionomer, insbesondere ein perfluoriertes Ionomer ist.
6. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend eine zweite Adhäsionsschicht, wobei eine zur Kohlenwasserstoffmembran (4) ausgerichtete Adhäsionsschicht (6) einen niedrigeren Masseanteil an protonenleitfähigem Polymer (8) als eine zur Gasrekombinationsschicht (5) ausgerichtete Adhäsionsschicht aufweist.
7. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend eine zweite Adhäsionsschicht, wobei in einer zur Kohlenwasserstoffmembran (4) ausgerichteten Adhäsionsschicht (6) ein Masseanteil an protonenleitfähigem Polymer (8) von 24 bis 56 Volumen% und in einer zur Gasrekombinationsschicht (5) ausgerichteten Adhäsionsschicht einen Masseanteil an protonenleitfähigem Polymer (8) von 56 bis 100 Volumen%, jeweils bezogen auf die jeweilige Gesamtmasse der entsprechenden Adhäsionsschicht aufweist.
8. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Adhäsionsschicht mindestens ein Edelmetall (9) umfasst und das Edelmetall insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Rhenium, Gold sowie Mischungen und Legierungen daraus, und insbesondere Platin und/oder Palladium ist, wobei insbesondere wobei das Edelmetall (9) als Legierung mit Kupfer, Cobalt, Nickel, Eisen, Yttrium und/oder Zinn vorliegt und insbesondere als Legierung mit Cobalt und/oder Nickel und insbesondere in Form von PtCo, PtCoNi oder PtPdCo vorliegt, wobei insbesondere, ein Flächengewicht des Edelmetalls (9) in der Adhäsionsschicht 0 bis 0,1 mg/cm² und insbesondere 0,01 bis 0,05 mg/cm² beträgt, wobei insbesondere ein Masseanteil des Edelmetalls (9), bezogen auf die Summe der Masse des Edelmetalls (9) und des keramischen Materials (7) in der Adhäsionsschicht (6) 0,1 Masse% bis 80 Masse%, insbesondere 0,5 Masse% bis 30 Masse%, insbesondere 1 Masse% bis 10 Masse% beträgt, wobei insbesondere das Edelmetall (9) auf dem keramischen Material (7) geträgert vorliegt, wobei insbesondere das Edelmetall (9) als Partikel auf dem keramischen Material (7)

abgeschieden vorliegt und die Partikelgröße des mit Edelmetallpartikeln versehenen keramischen Materials (7), gemessen mittels Transmissionselektronenmikroskopie, wobei 500 Partikel analysiert werden, 1 bis 30 nm und insbesondere 2 bis 6 nm beträgt.

5

9. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine Schichtdicke der Adhäsionsschicht (6) 0,1 bis 20 μm , insbesondere 0,2 bis 10 μm und insbesondere 0,5 bis 2 μm beträgt.

10

10. Wasserelektrolysezelle umfassend eine Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

Fig. 1

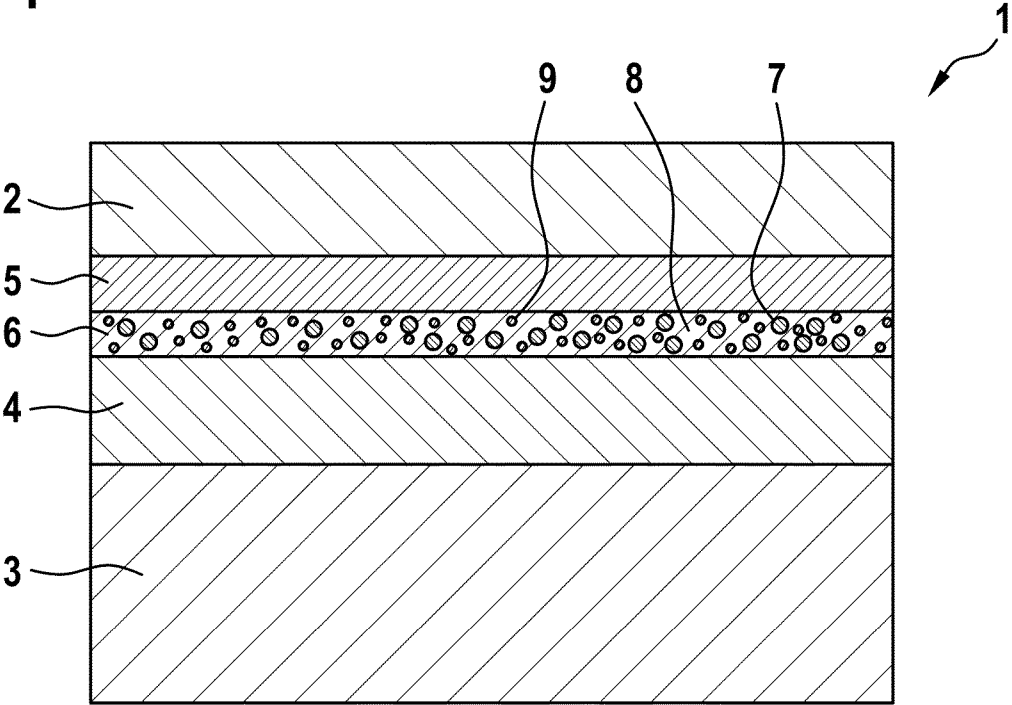


Fig. 2

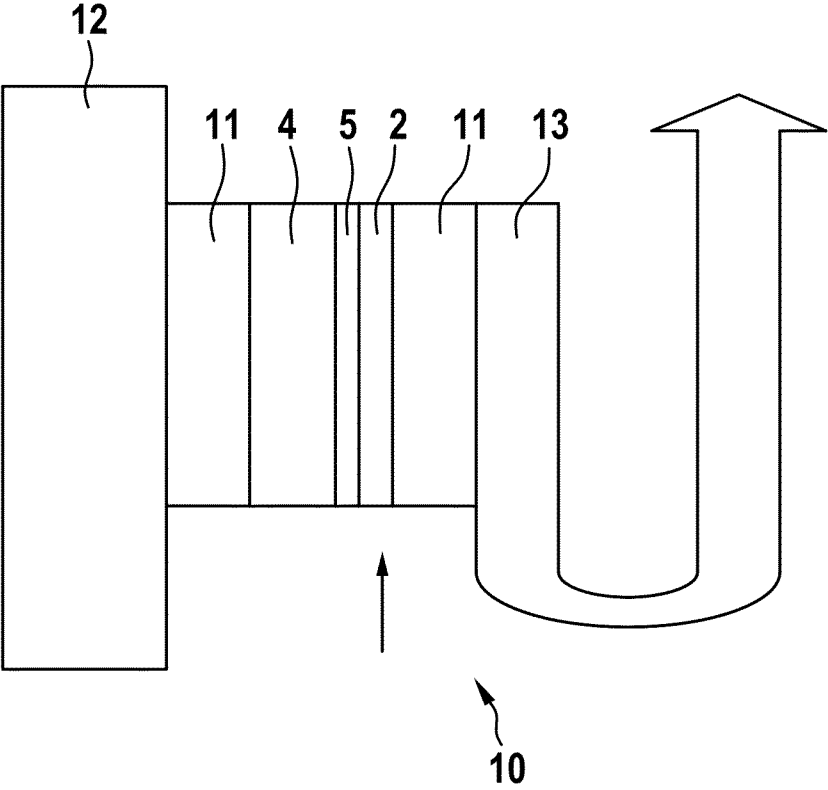


Fig. 3

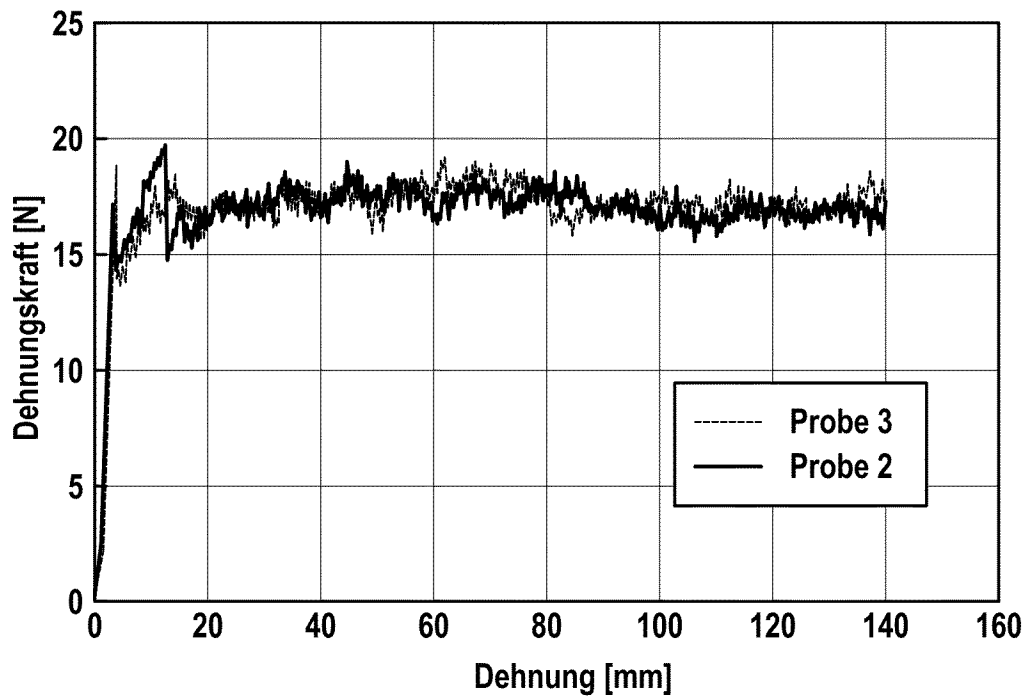
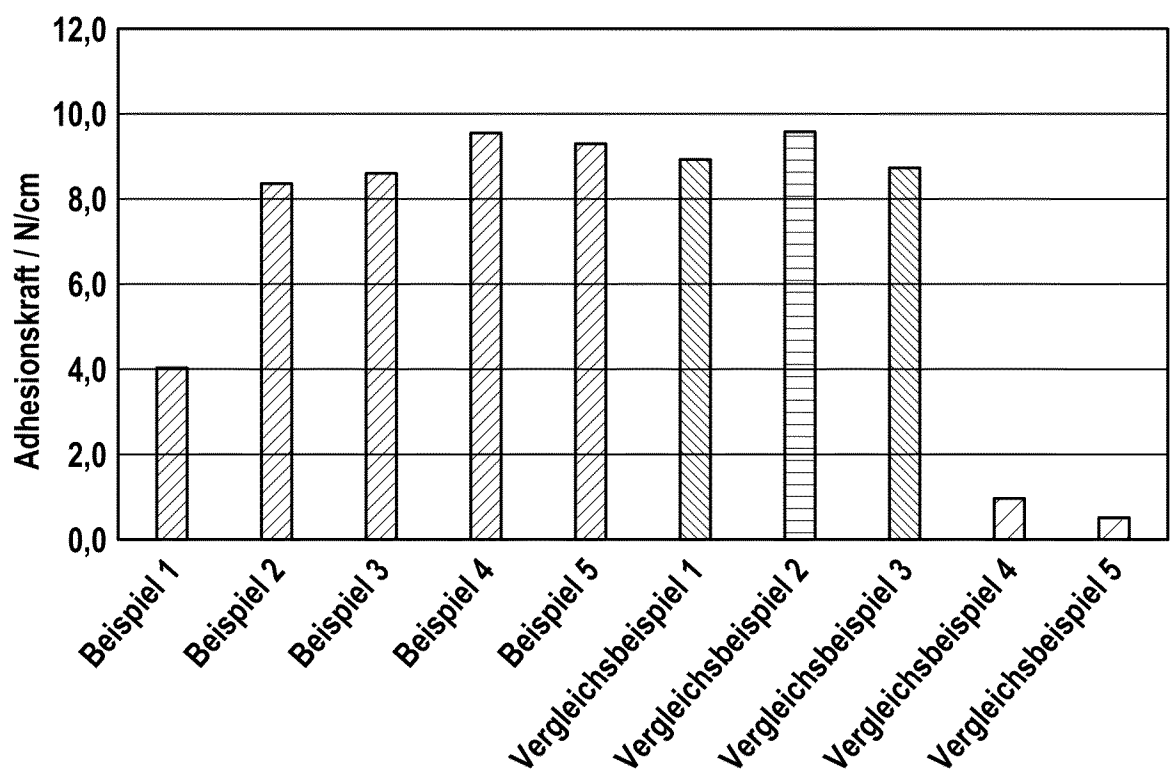


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/058102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C25B 9/23*(2021.01)i; *C25B 13/08*(2006.01)i; *C25B 1/04*(2021.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022157757 A1 (HYDROLITE LTD [IL]) 28 July 2022 (2022-07-28) the whole document	1-10
X	US 2021143461 A1 (KIM JUN-YOUNG [KR] ET AL) 13 May 2021 (2021-05-13) the whole document	1-10
X	CN 103882467 A (DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST) 25 June 2014 (2014-06-25) the whole document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 2024

Date of mailing of the international search report

25 June 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Juhart, Matjaz

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/058102

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022157757	A1	28 July 2022	EP	4281604	A1	29 November 2023
				US	2023369612	A1	16 November 2023
				WO	2022157757	A1	28 July 2022
US	2021143461	A1	13 May 2021	CN	110870118	A	06 March 2020
				EP	3648218	A1	06 May 2020
				JP	6929393	B2	01 September 2021
				JP	2020524379	A	13 August 2020
				KR	20190002353	A	08 January 2019
				US	2021143461	A1	13 May 2021
CN	103882467	A	25 June 2014	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C25B9/23 C25B13/08 C25B1/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C25B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2022/157757 A1 (HYDROLITE LTD [IL]) 28. Juli 2022 (2022-07-28) das ganze Dokument -----	1 - 10
X	US 2021/143461 A1 (KIM JUN-YOUNG [KR] ET AL) 13. Mai 2021 (2021-05-13) das ganze Dokument -----	1 - 10
X	CN 103 882 467 A (DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST) 25. Juni 2014 (2014-06-25) das ganze Dokument -----	1 - 10
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Juni 2024		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25/06/2024
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Juhart, Matjaz

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2024/058102

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2022157757	A1	28-07-2022	EP	4281604 A1	29-11-2023
			US	2023369612 A1	16-11-2023
			WO	2022157757 A1	28-07-2022

US 2021143461	A1	13-05-2021	CN	110870118 A	06-03-2020
			EP	3648218 A1	06-05-2020
			JP	6929393 B2	01-09-2021
			JP	2020524379 A	13-08-2020
			KR	20190002353 A	08-01-2019
			US	2021143461 A1	13-05-2021

CN 103882467	A	25-06-2014	KEINE		
