(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
12. Mai 2016 (12.05.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/070862 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 8/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2015/000466

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. September 2015 (17.09.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 016 186.2
3. November 2014 (03.11.2014) DE

(71) Anmelder: **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH** [DE/DE]; 52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder: **WEIßBECKER, Vitali**; Ottostr. 87, 52070 Aachen (DE). **LEHNERT, Werner**; Luxemburger Str. 17, 52351 Düren (DE). **REIMER, Uwe**; Berliner Str. 19, 52428 Jülich (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, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

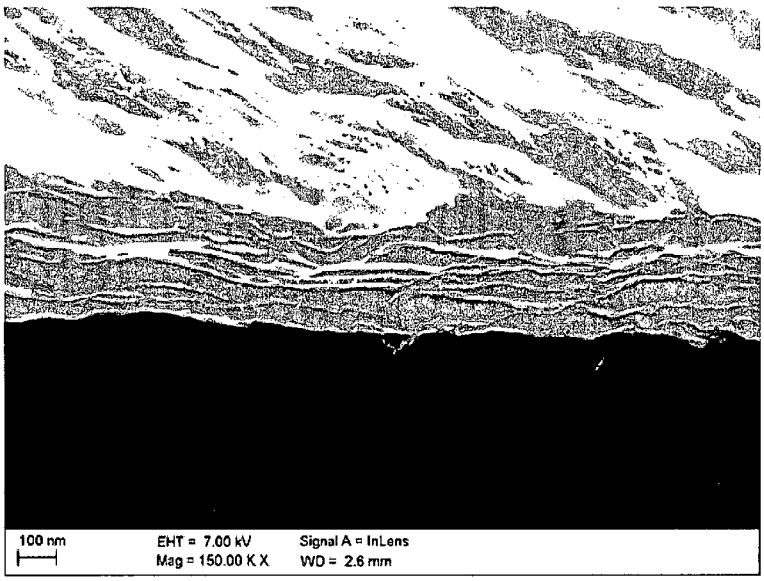
— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: BIPOLAR PLATE FOR ELECTROCHEMICAL CELLS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : BIPOLARPLATTE FÜR ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN



Figur 3

(57) Abstract: The invention relates to a metallic bipolar plate for use in an electrochemical cell, wherein the bipolar plate comprises an electrically conductive graphene-like coating. The graphene-like coating has a layer thickness of between 10 nm and 1 µm. To produce the graphene-like coating according to the invention comprising one or more at least partially reduced graphene oxide layers, firstly a chemical synthesis is carried out. Firstly, proceeding from graphite powder, a graphite oxide powder is produced, this then being transferred into a stable graphene oxide (GO) suspension via ultrasonic dispersion. By virtue of the deposition of this suspension on a metallic carrier substrate (bipolar plate), thin graphene oxide layers can then be applied and subsequently reduced to give at least partially reduced graphene oxide (rGO), which are referred to as graphene-like. This coating advantageously has a sufficient stability and the required electrical conductivity for use in an electrochemical cell.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/070862 A1

Die Erfindung betrifft eine metallische Bipolarplatte für den Einsatz in einer elektrochemischen Zelle, wobei die Bipolarplatte eine elektrisch leitfähige graphen-ähnliche Beschichtung umfasst. Die graphen-ähnliche Beschichtung weist dabei eine Schichtdicke zwischen 10 nm und 1 µm auf. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen graphen-ähnlichen Beschichtung umfassend eine oder mehrere zumindest teilweise reduzierte Graphenoxid-Schichten wird zunächst eine chemische Synthese durchgeführt. Ausgehend von Graphit-Pulver wird zunächst ein Graphitoxid-Pulver hergestellt, welches anschließend über eine Ultraschalldispergierung in eine stabile Graphenoxid (GO)-Suspension überführt wird. Durch eine Abscheidung dieser Suspension auf einem metallischen Trägersubstrat (Bipolarplatte) können dann dünne Graphenoxid-Schichten aufgetragen und anschließend zu zumindest teilweise reduziertem Graphenoxid (rGO) reduziert werden, welche als graphen-ähnlich bezeichnet werden. Diese Beschichtung weist vorteilhaft eine ausreichende Stabilität und die notwendige elektrische Leitfähigkeit für den Einsatz in einer elektrochemischen Zelle auf.

Beschreibung

Bipolarplatte für elektrochemische Zellen sowie Verfahren zur Herstellung derselben

Die Erfindung betrifft eine beschichtete Bipolarplatte für elektrochemische Energiewandler, wie sie üblicherweise bei Brennstoff- und/oder Elektrolysezellen Verwendung findet. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Bipolarplatte.

Stand der Technik

Ein elektrochemischer Energiewandler (z.B. Brennstoffzelle oder Elektrolysezelle) umfasst zwei Elektroden (Anode und Kathode), die durch eine feste semipermeable Elektrolytmembran oder einen flüssigen Elektrolyten in einer inerten Faserstruktur elektrisch isolierend und mechanisch voneinander getrennt angeordnet sind und die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit (engl. membrane electrode assembly = MEA) bilden. Dabei findet bei Brennstoffzellen an der Anode die Oxidationsreaktion und an der Kathode die Reduktionsreaktion statt, bei Elektrolyseuren umgekehrt. Als Elektrolyte können je nach Zellentyp ionenleitfähige Polymermembranen, gelöste Laugen oder Säuren, Alkalikarbonatschmelzen oder Keramiken dienen. Von beiden Seiten grenzt jeweils an die Elektrode eine poröse elektrisch leitfähige Gasdiffusionsschicht aus Kohlenstoffvlies/ -gewebe oder Metallschaum. Daran anschließend besitzt ein elektrochemischer Energiewandler beidseitig eine Bipolarplatte (auch Strömungsverteiler oder Stromabnehmerplatten, engl. current collector, genannt), die meist aus elektrisch leitfähigen Kohlenstoffkompositmaterialien oder Metallen sind.

Der Fokus liegt dabei auf Brennstoffzellen bzw. Elektrolyseuren, die mit einer festen Polymerelektrolytmembran betrieben werden. Dabei unterscheidet man zwischen Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen/Elektrolysezellen, die bei etwa 85 °C betrieben werden, und Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen/Elektrolysezellen, die im Temperaturbereich zwischen 120 und 180 °C arbeiten. Bei beiden Varianten fungiert als Elektrolyt eine Protonen- oder Hydroxidionenleitende Ionomermembran. Sie ist gasdicht und nicht elektronenleitend. Daran schließt sich an beiden Seiten jeweils eine Katalysatorschicht (Elektrode), eine poröse Gasdiffusionsschicht und eine Bipolarplatte an. Auf der Elektrodenoberfläche befinden sich stets drei Phasen (Katalysator als Elektronenleiter, Ionomer als Protonenleiter und Reaktant) im Kontakt. Die Reaktanten (bei Brennstoffzelle Wasserstoff und Sauerstoff und bei Elektrolysezellen Wasser) werden über die Kanalstruktur der Bipolarplatten zugeführt und mit Hilfe der porösen Gasdiffusionsschicht homogen über der Kataly-

satoroberfläche verteilt. Die Bipolarplatte hat die Aufgabe die elektrochemische Zelle mechanisch zu stabilisieren, die Reaktanten beidseitig zu- und abzuführen und den generierten elektrischen Strom abzuführen.

Bipolarplatten müssen demnach mechanisch stabil sein, da sie als mechanisch tragendes Element innerhalb von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren thermischer Ausdehnung, hohen Anpressdrücken und in der mobilen Anwendung Vibrationen und Erschütterungen standhalten müssen. Bipolarplatten müssen auch eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit besitzen, um effizient den generierten elektrischen Strom abzuführen und thermische Energie an das Kühlmedium abzugeben. Dazu müssen sie eine dichte Oberflächenbeschaffenheit aufweisen, um weder Reaktanten noch Elektrolyt aufzunehmen und um diese räumlich vom Kühlmedium zu trennen. Zudem wird über sie der Wasserhaushalt (Wasserzufuhr bei Elektrolyseuren und Wasseraustrag bei Brennstoffzellen) geregelt. Außerdem wird eine hohe Stabilität gegenüber elektrochemischer Korrosion bei hoher Temperatur und äußerem Potential benötigt. Dabei müssen Bipolarplatten u. a. konzentrierter Phosphorsäure bei Temperaturen bis zu 180 °C und elektrochemischen Potentialen bis ca. 2,2 V (vs. reversible Wasserstoffelektrode) standhalten. Die elektrochemische Korrosion an der Phasengrenze Bipolarplatte/Elektrolyt stellt dabei das entscheidende Kriterium bei der Materialauswahl von Bipolarplatten dar.

Stand der Technik ist aktuell sowohl für die Niedertemperatur- als auch für die Hochtemperatur-Anwendung die Verwendung von Graphit-Polymer-Kompositwerkstoffen. Dabei handelt es sich um organische Polymere wie beispielsweise Polypropylen, Polyphenylensulfid, phenolische und Vinylester-Harze mit Ruß oder Graphit-Partikeln, die eine deutliche Verbesserung der Robustheit sowie der Serienherstellung mittels Spritzgussverfahren oder Heißpressen gegenüber reinen graphitischen Materialien aufweisen.

Die Polymermatrix solcher Graphit-Polymer-Kompositwerkstoffe verbessert zwar durch elastische Eigenschaften die mechanische Stabilität, jedoch auf Kosten der elektronischen und thermischen Leitfähigkeit, da die Polymeranteile isolierend wirken. Zudem haben graphitbasierte Bipolarplatten eine relativ hohe Materialstärke (> 2 mm).

Hier liegen die enormen Vorzüge von metallischen Bipolarplatten. Diese können in der Regel durch einfache und preiswerte Herstellverfahren, wie beispielsweise Stanzen oder Hochdruckumformung, erzeugt werden. Ferner weisen sie eine gute Duktilität sowie eine deutlich höhere mechanische Stabilität gegen Stöße und Vibrationen auf, die nachteilig häufig zu Rissen und in Folge davon zu Verlust von Gasen führen können. Zudem besitzen sie für Ihre

Anwendung in einer Brennstoffzelle oder in einem Elektrolyseur eine ausreichend hohe elektronische und thermische Leitfähigkeit.

Eine bedeutende Herausforderung von metallischen Bipolarplatten, denen bislang eine breite Einführung in die Brennstoffzellentechnologie verwehrt war, ist die Anfälligkeit der metallischen Materialien als Bipolarplatten gegen Korrosion in saurem/alkalischem und feuchtem Milieu.

Während bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen/Elektrolyseuren mäßige Korrosionsbedingungen (Elektrolytkonzentration < 0,5 M H_2SO_4 bei ~ 85 °C) vorliegen, herrschen bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen/Elektrolyseuren drastischere Bedingungen aufgrund der eingesetzten konzentrierten Phosphorsäure (bis 16 M) und der hohen Temperatur von bis zu 180 °C vor. Dies führt zum einen dazu, dass metallische Bipolarplatten im Kontakt mit dem Elektrolyt korrodieren und die freiwerdenden Metallionen nachteilig den Katalysator und die Polymerelektrolytmembran (Nafion®- bzw. Polybenzimidazol-Membran) vergiften können. Bei der Niedertemperaturanwendung mit Nafion®-Membranen ist die Abnahme der Protonenleitfähigkeit durch Einlagerung von Metallionen bereits untersucht worden. Eine weitere Korrosionserscheinung ist die Ausbildung von nicht bzw. unzureichend leitfähigen Passivierungsschichten (Metalloxide, -hydroxide, -phosphate) auf der Metalloberfläche einer Bipolarplatte, die mit einem Anstieg des elektrischen Kontaktwiderstands einhergehen. Auch dies ist für schwefelsaure Bedingungen (Nafion®-Membran) bereits eingehend untersucht worden. Neben der hohen Betriebstemperatur ist auch das elektrochemische Potential ein entscheidender Einflussfaktor für Korrosion. Bei Brennstoffzellen können Potentiale von etwa 1 V auftreten, bei Elektrolyseuren sogar bis zu 2,2 V (vs. reversible Wasserstoffelektrode).

Die vorgenannten Nachteile der Korrosion können reduziert werden, indem beständige und elektronisch leitfähige Beschichtungen auf die metallische Bipolarplatte aufgetragen werden. Bekannt sind bislang Beschichtungen wie beispielsweise keramische Nitride und Carbide basierend auf Titan, Chrom, Aluminium, Silizium oder Zirkonium, graphitische oder goldbasierte Beschichtungen, hergestellt mittels physikalischer oder chemischer Gasphasenabscheidung (engl. physical/chemical vapor deposition, PVD/CVD). Literaturbekannt sind auch elektrochemische Abscheidungsprozesse von Metallboriden (z. B. NiCoB, Ni_2B oder Ni_3B), Gold oder leitfähigen organischen Polymeren, wie Polyanilin oder Polypyrrol. Bei allen Beschichtungsoptionen besteht die Schwierigkeit immer darin, defektfreie Schichten herzustellen, die eine hohe Langzeitstabilität mit sich bringen. Sogar kleinste Defekte wie Risse oder Löcher (engl. pinholes) führen dazu, dass sich der Elektrolyt unter der Beschichtung ausbreitet und zu Korrosionsschäden führt.

Eine weitere Möglichkeit ist das Plattieren von Edelstahl als Bipolarplattenwerkstoff mit einer dünnen Niobschicht, die stabile und elektronisch-leitende Oxidschichten ausbildet und das Metall dadurch passiviert.

Grundsätzlich muss bei der Auswahl von Beschichtungen neben der chemischen und elektrochemischen Stabilität auch die elektrische Leitfähigkeit sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen dem metallischen Bipolarplattenwerkstoff und dem aufgebrachten Beschichtungsmaterial berücksichtig werden, um Oberflächenrisse zu vermeiden.

Bipolarplatten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen unterliegen elektrochemischer Korrosion aufgrund der sauren Umgebung sowie dem Einfluss von Temperatur und elektrochemischem Potential. Für so drastische Bedingungen lassen sich nur Edelmetalle wie Gold oder sehr seltene und teure Metalle wie Tantal, das bei den o. g. Bedingungen stabile und leitfähige Oxidschicht ausbildet, verwenden. Preiswerte Edelstähle und Nickel-Basis-Legierungen weisen hingegen zu hohe Korrosionsraten und/oder eine Ausbildung von nicht-leitfähigen Passivschichten auf. Dies führt zu einer relativ schnellen Leistungsabnahme und nachteilig zur Alterung der Brennstoffzelle.

Um die entscheidenden Vorteile von metallischen Bipolarplatten jedoch nutzen zu können, bedarf es einer kostengünstigen korrosionsbeständigen und elektronisch-leitfähigen Beschichtung sowie eines massentauglichen Beschichtungsverfahrens.

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine weitere metallische Bipolarplatte für Nieder- oder Hochtemperatur Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen/Elektrolyseure bereit zu stellen, die aufgrund einer geeigneten Beschichtung preiswert in der Herstellung, ausreichend stabil und korrosionsbeständig ist und zudem die notwendigen elektronischen und thermischen Leitfähigkeiten für die Anwendung in einem elektrochemischen Energiewandler aufweist.
Es ist ferner die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten metallischen Bipolarplatte für den Einsatz in einer Nieder- oder Hochtemperatur Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen/Elektrolyseure bereit zu stellen.

Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst durch eine Bipolarplatte gemäß Hauptanspruch, sowie durch ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Bipolarplatte oder des Herstellungsverfahrens finden sich in den darauf rückbezogenen Unteransprüchen.

Gegenstand der Erfindung

Die Kernidee der Erfindung ist es, eine metallische Bipolarplatte mit einer Beschichtung, umfassend zumindest teilweise reduzierte Graphenoxid-Schichten (GO), zu versehen, welche einen wirksamen Korrosionsschutz von metallischen Werkstoffen darstellt und darüber hinaus ein einfaches und günstiges Beschichtungsverfahren ermöglicht.

Als geeignete Materialien für eine solche Bipolarplatte kommen alle bislang für Bipolarplatten üblichen metallischen Werkstoffe umfassend eisenbasierte Stähle, austenitische Edelstähle sowie Legierungen mit einem hohen Chrom-, Nickel- und/oder Molybdänanteilen und Zugaben von Niob, Titan und/oder Kupfer, Mangan, Wolfram, Tantal und Vanadium, Kupferlegierungen sowie Edelmetalle, wie Gold und Platin in Betracht.

Es hat sich herausgestellt, dass eine Beschichtung mit einem graphen-ähnlichen Material, welches aus einer oder mehreren zumindest teilweise reduzierten Graphenoxid-Schichten besteht, eine vielversprechende Option zur Korrosionsminderung von metallischen Werkstoffen ist. Eine solche Beschichtung weist vorteilhaft eine ausreichende Stabilität und die notwendige elektrische Leitfähigkeit für den Einsatz in einer elektrochemischen Zelle auf.

Unter Graphen wird in der Regel eine Monolage aus Kohlenstoff verstanden, die in einer Ebene 2-dimensional und hexagonal vernetzt vorliegt. Im Unterschied dazu liegt Graphit in einer 3-dimensionalen Struktur aus parallel verlaufenden, ebenen Schichten aus Graphen vor. Sowohl Graphen als auch Graphit sind elektrisch leitfähig.

Graphitoxid ist eine nicht stöchiometrische Verbindung aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Wird Graphitoxid in einem polaren Lösungsmittel gelöst und durch Ultraschall behandelt, entsteht eine homogene kolloidale Suspension aus Flocken aus nicht leitfähigen monomolekularen Schichten (Graphenoxid).

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung umfassend eine oder mehrere zumindest teilweise reduzierte Graphenoxid-Schichten wird eine chemische Synthese durchgeführt. Ausgehend von Graphit-Pulver wird zunächst ein Graphitoxid-Pulver hergestellt, welches anschließend über eine Ultraschalldispergierung in eine stabile Graphenoxid (GO)-Suspension überführt wird. Als stabil wird eine solche Suspension dann bezeichnet, wenn sie auch nach über 30 Tagen noch keine Sedimentation aufweist.

Durch eine Abscheidung dieser Suspension auf einem metallischen Trägersubstrat können dann einzelne dünne Graphenoxid-Schichten aufgetragen und anschließend zu zumindest teilweise reduziertem Graphenoxid (rGO) reduziert werden, welches im Folgenden als graphen-ähnliches Material bezeichnet werden.

Der Sauerstoffanteil in Graphenoxid liegt in der Größenordnung von 20 – 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 25 Gew.-% und 50 Gew.-% (Rest Kohlenstoff) und kann je nach Reduktionsbedingungen nach der Reduktion in dem graphen-ähnlichen Material deutlich reduziert werden. Vorteilhaft ist eine Reduktion um mehr als 50 %, insbesondere um ca. 75 %. Die zumindest teilweise Reduktion des Graphenoxids zu Graphen in der Beschichtung wird im Rahmen dieser Erfindung als zumindest teilweise reduziertes Graphenoxid (rGO) und das Material der Beschichtung insofern als graphen-ähnlich bezeichnet. Die Reduktion des Sauerstoffanteils kann leicht über eine XPS-Messung überprüft werden, wobei die Abnahme der Intensität der C-OH und C=O Peaks als Maß für die Reduktion des Graphenoxid zu Graphen angesehen werden kann.

Die Schichtdicken der einzelnen abgeschiedenen Graphenoxid-Schichten variieren dabei je nach Anwendung, Abscheidungsverfahren und Konzentration der GO-Suspension und liegen in der Regel zwischen jeweils 10 nm und 1 µm. Für die Abscheidung sind insbesondere das Spray, - Dip- oder Spin-Coating-Verfahren geeignet.

Vorteilhaft erfolgen Beschichtungs- und Reduktionsschritt alternierend in mehreren aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten solange, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht wird.
Würden zunächst nur die Beschichtungsschritte bis zur gewünschten Schichtdicke erfolgen, müsste die sich anschließende Reduktion bis in größere Schichttiefen erfolgen, was regelmäßig schwerer zu realisieren ist. Je nach gewünschter Schichtdicke beträgt die GO-Konzentration beim Sprühverfahren typischerweise 0,5 - 5 mg/ml und beim Dip- und Spin-Coating etwa 5 – 10 mg/ml. Je nach Rahmenbedingungen für den Einsatz in Niedertemperatur- bzw. Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennsstoffzellen/Elektrolyseuren können die benötigten Schichtdicke variieren.

Für die zumindest teilweise Reduktion des aufgebrachten Graphenoxids kommen alle bislang bekannten Reduktionsmethoden (thermisch, chemisch, elektrochemisch und Laser-induziert) in Frage. Thermisch reduziertes Graphenoxid wird im Folgenden auch mit trGO abgekürzt. Durch die zumindest teilweise Reduktion werden die Graphenoxid-Schichten vorteilhaft für den Einsatz einer Bipolarplatte ausreichend elektrisch leitfähig. Als ausrei-

chend leitfähig wird eine elektrische Leitfähigkeit von wenigstens 50 S/cm, vorzugsweise von mehr als 100 S/cm verstanden.
Bei Brennstoffzellen/Elektrolyseuren ist der Kontaktwiderstand zwischen Bipolarplatte und der anliegenden Gasdiffusionsschicht von entscheidender Bedeutung. Metallische Oberflächen neigen dazu an Luftsauerstoff und in Kontakt mit wässrigen sowie sauerstoffhaltigen Lösungen Passivschichten aufzubauen, die die elektronische Leitfähigkeit stark herabsetzen. Dieser Passivierungseffekt führt bei Brennstoffzellen und Elektrolyseuren bei der Verwendung von unbeschichteten metallischen Werkstoffen zu einer starken Leistungsabnahme.

Ein entscheidender Parameter für die erfindungsgemäße Beschichtung einer Bipolarplatte mit einem graphen-ähnlichen Material ist somit der Kontaktwiderstand an der Grenzfläche Bipolarplatte und Gasdiffusionsschicht. Edelmetalle wie Gold oder Platin zeigen sehr geringe Kontaktwiderstände, da sie keiner Oberflächenpassivierung unterliegen. Jedoch kommen Edelmetalle aus Kostengründen in der Regel nicht als Bipolarplattenmaterial in Frage. Bei kostengünstigen Edelstählen und nickel- und chrombasierten Legierung hat der Kontaktwiderstand einen enormen Einfluss auf die Leistung von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren.

Des Weiteren wird die metallische Bipolarplatte durch die zumindest teilweise reduzierte Graphenoxid-Beschichtung räumlich vom chemischen Elektrolytangriff abgeschirmt. Dies setzt voraus, dass die reduzierte Graphenoxid-Beschichtung frei von Defekten, wie z. B. Rissen oder pinholes, ist. In Niedertemperatur-Brennstoffzellen und Elektrolyseuren herrschen typischerweise Betriebstemperaturen von 80 - 90 °C und es liegt eine schwefelsaure wässrige Umgebung (i. d. R. < 0,5 M H_2SO_4) vor. Bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen und Elektrolyseuren liegen höhere Betriebstemperaturen von 120 - 180 °C und Aziditäten von ~16 M H_3PO_4 vor. Es hat sich herausgestellt, dass die erfindungsgemäße "graphen-ähnliche" Beschichtung der Bipolarplatte gegenüber den vorgenannten Temperaturen und den sauren Umgebungsbedingungen stabil ist.

Neben der chemischen Korrosionsstabilität gegenüber dem korrosiven Elektrolyt, zeigt die zumindest teilweise reduzierte Graphenoxid-Beschichtung auch eine hohe elektrochemische Stabilität bei äußeren Potentialen bis 1 V bei Brennstoffzellen und 2,2 V bei Elektrolyseuren. Angegebene Potentialwerte werden gegen die reversible Wasserstoffelektrode als Referenzstandard gemessen. Die Verminderung der anodischen Korrosionsstromdichten beim äußeren Potential durch die erfindungsgemäß reduzierte Graphenoxid-Beschichtung ist eine entscheidende Verbesserung gegenüber bislang üblichen graphitischen Kompositmaterialien, unbeschichteten metallischen Werkstoffen sowie literaturbekannten Beschichtungskonzepten.

Zudem weist die erfindungsgemäß zumindest teilweise reduzierte Graphenoxid-Beschichtung höhere Ausdehnungskoeffizienten als literaturbekannte graphitische und keramische Beschichtungskonzepte auf. Bei den oben genannten Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren erfährt die metallische Bipolarplatte eine messbare Materialausdehnung, die bei starren und unelastischen Beschichtungen nachteilig zu Rissen und Abplatzungen führen kann. Dies führt zwangsläufig zu Korrosionserscheinungen, einem Anstieg des Kontaktwiderstands und folglich zur Abnahme der Zellleistung. Der hohe Elastizitätsmodul der erfindungsgemäß zumindest teilweise reduzierten Graphenoxid-Schichten verhindert regelmäßig die temperaturabhängige Degradation der Beschichtung. Biegeversuche von beschichteten metallischen Substraten haben zudem gezeigt, dass selbst bei einer Biegung von bis zu 45° keine Defekte (Risse und Abplatzungen) der zumindest teilweisen reduzierten Graphenoxid-Beschichtung zu beobachten sind.

Als Material für eine geeignete metallische Bipolarplatte kommen alle bislang üblichen metallischen Werkstoffe umfassend eisenbasierte Stähle, austenitische Edelstähle sowie Legierungen mit einem hohen Chrom-, Nickel- und/oder Molybdänanteilen und Zugaben von Niob, Titan und/oder Kupfer, Mangan, Wolfram, Tantal und Vanadium, Kupferlegierungen sowie Edelmetalle, wie Gold und Platin in Betracht.

Die auf der metallischen Bipolarplatte hergestellte erfindungsgemäße graphen-ähnliche Beschichtung weist vorteilhaft eine sehr gute Haftung auf dem metallischen Werkstoff der Bipolarplatte auf. Ferner hat sich herausgestellt, dass diese Beschichtung vorteilhaft flexibel ist. Zudem kann die Korrosionsbeständigkeit in sauren oder basischen Medien, bei hohen Temperaturen und elektrischen/elektrochemischen Potentialen im Vergleich zu einer unbeschichteten metallischen Bipolarplatte deutlich gesteigert werden.

Da die erfindungsgemäße graphen-ähnliche Beschichtung auch eine ausreichend gute elektrische Leitfähigkeit aufweist, kann sie vorteilhaft als aussichtsreiche Beschichtung für metallische Bipolarplatten für den Einsatz in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren, d. h. allgemein in elektrochemischen Zellen, verwendet werden. Dadurch eröffnen sich komplett neue Designmöglichkeiten, die nicht auf graphitische Materialien übertragbar sind. Da metallische Bipolarplatten in der Regel eine Materialstärke von ~ 100 µm betragen (vgl. graphitische Kompositmaterialien > 2 mm), können mit der erfindungsgemäßen graphen-ähnlichen Beschichtung deutlich höhere gravimetrische und volumetrische Leistungsdichten eines Brennstoffzellen-/Elektrolysestacks erzielt werden.

Außerdem ist die erfindungsgemäße graphen-ähnliche Beschichtung über das vorgenannte Beschichtungsverfahren zu erzeugen, welches im Vergleich zu bekannten alternativen Beschichtungstechnologien, z. B. der aufwändigen physikalischen bzw. chemischen Gasphasenabscheidung, deutlich einfacher und kostengünstiger ausfällt.

Vorteilhaft ist die erfindungsgemäße graphen-ähnliche Beschichtung nicht nur auf den Einsatz in elektrochemischen Zellen beschränkt. Weitere Anwendungen der erfindungsgemäßen graphen-ähnlichen Beschichtung sind allgemein die Beschichtung von korrosionsgefährdeten metallischen Bauteilen, wie Pipelines, Schiffsrümpfe Fahrzeugkarosserien, metallische elektrochemische und chemische Reaktoren, etc. oder auch von Stahlbauteilen an Gebäuden, insbesondere an Brücken und ähnlichen Bauten.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung beispielhaft anhand von einigen Figuren zu Bipolarplatten näher erläutert, ohne ihn dadurch einzuschränken.

Die Anforderungen, die an eine Bipolarplatte für den Einsatz in einer elektrochemischen Zelle gestellt werden, sind einerseits eine hohe chemische und elektrochemische Stabilität im Umfeld der Zelle, eine ausreichende elektronische und thermische Leitfähigkeit, eine hohe Duktilität sowie die Möglichkeit einer Serienfertigung.

Die Figur 1 a zeigt eine metallische Bipolarplatte (Werkstoff 1.4404) mit geprägter Kanalstruktur (engl. flow field) ohne erfindungsgemäße reduzierte Graphenoxid-Beschichtung.

Die Figur 1 b zeigt demgegenüber eine metallische Bipolarplatte (Werkstoff 1.4404) mit geprägter Kanalstruktur (engl. flow field) mit einer erfindungsgemäßen zumindest teilweise reduzierten Graphenoxid-Beschichtung. Die Aufbringung erfolgte mittels Sprühverfahren unter Verwendung einer wässrigen Graphenoxid-Suspension mit einer Konzentration von 2 mg/ml. Die Reduktion zu den reduzierten Graphenoxid-Schichten wurde thermisch auf einer Heizplatte bei Temperaturen bis zu 500 °C durchgeführt. Nach jedem Sprühvorgang wurde dabei die aktuell aufgebrachte Schicht thermisch reduziert, bevor der nächste Beschichtungsvorhang folgte. Die Gesamtschichtdicke beträgt bei dieser Bipolarplatte 250 nm.

Die Figur 2 zeigt einen Querschnitt der metallischen Bipolarplatte (Werkstoff 1.4404) mit der erfindungsgemäßen graphen-ähnlichen Beschichtung. Aufbringungs- und Reduktionsmetho-

de (thermisch-reduziert) analog zu Figur 1. Die Gesamtschichtdicke beträgt auch hier ca. 250 nm. Querschnitte wurde mittels Ionenpoliertechnik präpariert.

Die Figur 3 zeigt einen Querschnitt der metallischen Bipolarplatte (Werkstoff 1.4404) mit einer erfindungsgemäßen thermisch-reduzierten Graphenoxid-Beschichtung. Aufbringungs- und Reduktionsmethode vergleichbar wie bei der Figur 1. Die Schichtdicke beträgt hier ca. 250 nm. Der Querschnitt wurde mittels Skalpellschnitt präpariert. Es ist deutlich der Schichtaufbau von einzelnen reduzierten Graphenoxidlagen zu erkennen.

Die Figur 4 zeigt den Kontaktwiderstand zwischen unbeschichteten und beschichteten Bipolarplatte und anliegender Gasdiffusionsschicht (Kohlenstoffvlies) in Abhängigkeit vom Anpressdruck. Die erfindungsgemäße thermisch-reduzierte Graphenoxid-Beschichtung auf Werkstoff 1.4404 (trGO/1.4404) mit einer Schichtdicke von 200 nm zeigt vorteilhaft eine Reduktion des Kontaktwiderstands um mehr als eine Größenordnung verglichen mit einer nicht reduzierten Graphenoxid-Beschichtung auf 1.4404 (GO/1.4404). Zum Vergleich ist der Kontaktwiderstand einer unbeschichteten Bipolarplatte aus Werkstoff 1.4404 mit einer natürlich an Luftsauerstoff gebildeten Oberflächenpassivierungsschicht und mit einer mechanisch abgetragenen (polierten) Oberfläche dargestellt. Das Materialmuster 1.4404 wurde direkt nach der mechanischen Politur gemessen. Da die Oberflächenpassivierung jedoch innerhalb von wenigen Stunden an Luftsauerstoff bzw. in wässrigen sowie sauerstoffhaltigen Lösungen stattfindet, zeigt das Materialmuster 1.4404 mit Passivschicht die im Betriebsfall zu erwarteten Kontaktwiderstände in Brennstoffzellen bzw. Elektrolyseuren.

Der Kontaktwiderstand von thermisch-reduzierten Graphenoxid-Schichten auf dem Werkstoff 1.4404 (trGO/1.4404) mit einer Schichtdicke von ~100 nm nimmt nach der thermischen Reduktion von 1700 $m\Omega\ cm^2$ auf 120 $m\Omega\ cm^2$ bei einem Anpressdruck von 140 N cm^{-2} und von 775 $m\Omega\ cm^2$ auf 62 $m\Omega\ cm^2$ bei einem Anpressdruck von 300 N cm^{-2} um mehr als eine Größenordnung ab im Vergleich zu nicht reduzierten Graphenoxid-Schichten (GO/1.4404). Dabei ist der Kontaktwiderstand von trGO/1.4404 sogar geringer als vom unbeschichteten Werkstoff 1.4404, der an Luftsauerstoff passiviert ist. Es hat sich gezeigt, dass im Brennstoffzellenbetrieb Kontaktwiderstände < 100 $m\Omega\ cm^2$ notwendig sind. Diese Vorgabe kann für die erfindungsgemäß erzeugten thermisch-reduzierten Graphenoxid-Schichten auf einer Bipolarplatte erreicht werden.

Die Figur 5 zeigt im Langzeitversuch von 30 Tagen den Verlauf des freien Korrosionspotentials bei einem Temperaturanstieg auf 130 °C. Der Versuch wurde in einer Drei-Elektroden-Messzelle in 175 ml 85 Gew.-%-iger H_3PO_4 durchgeführt. Beim unbeschichteten Werkstoff

1.4404 ist eine schnelle Degradation der Passivschicht zu erkennen, die mit dem Abfall des freien Korrosionspotentials mit steigender Temperatur einhergeht. Der Temperaturanstieg ist im Diagramm durch Rauten mit einer Temperaturschwankung von 5 °C dargestellt. Die thermisch zumindest teilweise reduzierten Graphenoxid Beschichtungen auf Werkstoff 1.4404 mit einer Dicke von 10 nm und 100 nm zeigen bei diesen drastischen Bedingungen eine nur geringfügige Verbesserung. Thermisch-reduzierte Graphenoxid-Schichten mit einer Dicke von ca. 250 nm weisen hingegen selbst nach 30 Tagen ein Korrosionspotential von 435 mV (vs. reversible Wasserstoffelektrode) auf. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die Metalloberfläche der Bipolarplatte unter der Beschichtung effektiv vor einem Säureangriff geschützt wird. Unter realen Brennstoffzellen-/Elektrolysebedingungen befinden sich in der Regel deutlich geringere Elektrolytmengen (~ 1 mg/cm^2) in Kontakt mit der Bipolarplatte, so dass in diesen Fällen auch geringere Schichtdicken ausreichend sind, um das Metallsubstrat vor Korrosion zu schützen.

Als ein weiterer Versuch wurde ein potentiodynamischer Korrosionstest in 175 ml 1 M H_3PO_4 bei Raumtemperatur in einer elektrochemischen Drei-Elektroden-Messzelle durchgeführt. Nach 100 Zyklen im Potentialbereich 0 – 1,3 V (vs. reversible Wasserstoffelektrode) mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s hatte sich eine unbeschichtete Kupferprobe mit einer Dicke von 100 µm (als mögliches Bipolarplattenmaterial) vollständig aufgelöst, während eine mit thermisch zumindest teilweise reduziertem Graphenoxid (trGO) beschichtete Kupferprobe (als Ausgestaltung einer erfindungsgemäßen Bipolarplatte) nur an den Randbereichen leichte Defekte zeigte. Dies kann unter anderem dadurch erklärt werden, dass der Dichtungsring beim Deassemblieren der Messzelle die thermisch-reduzierte Graphenoxid-Beschichtung beschädigt hatte.

Zur Herstellung der Graphenoxid (GO)-Suspension wurde die nachfolgend beschriebene chemische Synthese durchgeführt. Die Funktionalisierung von Graphit mit hydrophilen Gruppen (u.a. Epoxy, Hydroxy- und Carboxygruppen) mit anschließender Ultraschalldispergierung sorgt für eine stabile Graphenoxid (GO)-Suspension, die nach dem Beschichtungsvorgang, wie oben bereits beschrieben wurde, reduziert wird. Durch den Austrag der hydrophilen Gruppen wird das aromatische System zurückgebildet.

Beispielhafte Synthese (modifizierte Synthese nach Hummer):
Graphit in Rundkolben vorlegen, mit 400 ml H_2SO_4/H_3PO_4 (360/40 ml) versetzen und rühren. Danach langsam portionsweise $KMnO_4$ zugeben, so dass die Temperatur relativ konstant bleibt. Im Eisbad kühlen, da die Reaktion stark exotherm ist. Im Anschluss auf 50 °C temperieren und 18 h rühren. Dann auf Raumtemperatur abkühlen lassen und auf 500 ml Eis ge-

ben. Anschließend 7 ml 27 %-ige H_2O_2 zugeben. Daraufhin das so erhaltene Graphitoxidpulver zentrifugieren, mehrmals mit Ethanol und Wasser waschen und trocknen. Es folgt die direkte Ultraschalldispergierung des Graphitoxidpulvers mittels Sonotrode in einem protischen polaren Lösemittel (60 min pro 100 ml Suspension bei 1 mg/ml Konzentration mit Intensität von ca. 100 W/cm^2 Sonotrodenfläche). Zum Schluss erneut Zentrifugieren und Trocknen (Produkt Graphenoxid-Partikel). In Form einer Suspension direktes Beschichten des Substrats möglich.

Die zumindest teilweise Reduktion des Graphenoxids zu Graphen erfolgt in einer einfachen Ausgestaltung des Verfahrens in einem Ofen oder auf einer Heizplatte vorzugsweise in Schutzgasatmosphäre (Stickstoff, Argon) oder an Luftsauerstoff im Temperaturbereich von 200 - 500 °C. Durch die thermische Energiezufuhr werden funktionelle Gruppen reduziert (Entweichen von CO/CO_2) und Rückbildung des aromatisches Systems. Dies konnte durch thermogravimetrische Analysen (TGA) bestätigt werden. Durch eine Überprüfung mittlels XPS-Spektroskopie kann zudem eindeutig unterschieden werden, ob die auf einer Bipolarplatte aufgebrachte Beschichtung Graphen, Graphitoxid oder die erfindungsgemäße graphen-ähnliche Beschaffenheit aufweist.

Auch andere Methoden zur Herstellung der Graphenoxid (GO)-Suspension wurden getestet. Die Chemische Synthese erfolgt mit einem starken Reduktionsmittel wie z. B. Hydrazin in Lösung oder in der Gasphase. Graphenoxidschichten werden mittels Hydrazin zu chemisch-reduzierten Graphenoxidschichten (crGO) reduziert. Die elektrochemische Reduktion von Graphenoxid-Schichten zu elektrochemisch-reduzierten Graphenoxidschichten (erGO) erfolgte in einem Elektrolyten (z. B. Kaliumdihydrogenphosphat) im kathodischen Polarisationsbereicht (bis -1 V vs. reversible Wasserstoffelektrode). Als nachteilig bei der chemischen und elektrochemischen Reduktion sind zu nennen, dass Verunreinigung der Beschichtung mit Fremdionen des Reduktionsmittels auftreten. In Brennstoffzellen/Elektrolyseuren kann dies zu Verunreinigung der Polymerelektrolytmembran oder des Katalysators führen. Die laserinduzierte Reduktion erfolgt durch die direkte Bestrahlung der Graphenoxid-Beschichtung mittels eines Laserstrahls. Dazu sind Anpassungen von Intensität, Energie, Pulsdauer, etc. notwendig, um einerseits eine effektive Reduktion zu laserreduzierter Graphenoxid-Beschichtung (LrGO) zu erzielen und andererseits eine Beschädigung der Beschichtung zu vermeiden.

Die chemische und elektrochemische Reduktion bringen somit nachteilig Verunreinigungen in die Beschichtung und bei der Laserreduktion wurden häufig partielle Defekte hervorgeru-

fen. Im Rahmen dieser Erfindung wird daher insbesondere die thermische Reduktion als besonders einfach und effektiv und insofern als besonders vorteilhaft betrachtet.

Patentansprüche

1. Metallische Bipolarplatte für den Einsatz in einer elektrochemischen Zelle, dadurch gekennzeichnet, dass die Bipolarplatte eine elektrisch leitfähige graphen-ähnliche Beschichtung aufweist.

2. Metallische Bipolarplatte nach Anspruch 1, bei der die graphen-ähnliche Beschichtung eine oder mehrere Graphenoxid-Schichten umfasst, die zumindest teilweise reduziert vorliegen.

3. Metallische Bipolarplatte nach Anspruch 1 bis 2, bei der die graphen-ähnliche Beschichtung eine Schichtdicke zwischen 10 nm und 1 µm aufweist.

4. Metallische Bipolarplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die graphen-ähnliche Beschichtung eine elektrische Leitfähigkeit von wenigstens 50 S/cm aufweist.

5. Metallische Bipolarplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend eisenbasierte Stähle, austenitische Edelstähle sowie Legierungen mit einem hohen Chrom-, Nickel- und/oder Molybdänanteilen und Zugaben von Niob, Titan und/oder Kupfer, Mangan, Wolfram, Tantal und Vanadium, Kupferlegierungen sowie Edelmetalle, wie Gold und Platin.

6. Verfahren zur Herstellung einer Bipolarplatten nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
   - dass auf die metallische Bipolarplatte eine stabile Suspension umfassend Graphenoxid aufgebracht wird, so dass wenigstens eine Graphenoxid-Schicht erzeigt wird,
   - die aufgebrachte Graphenoxid-Schicht oder die aufgebrachten Graphenoxid-Schichten einem Reduktionsschritt unterworfen wird oder werden, so dass eine zumindest teilweise reduzierte, elektrisch leitfähige graphen-ähnliche Beschichtung erzeugt wird.

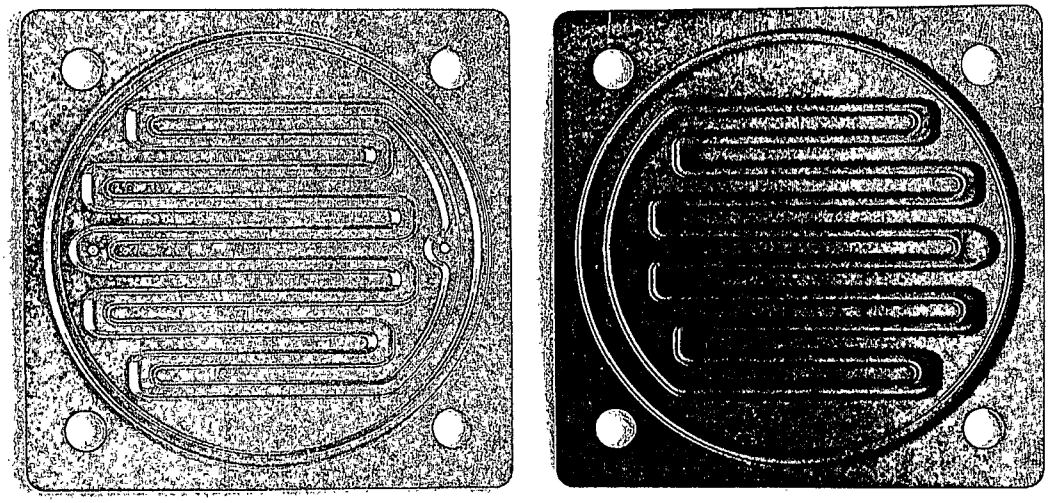
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem nach jeder aufgebrachten Graphenoxid-Schicht ein Reduktionsschritt erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, bei dem das Aufbringen der stabilen Suspension umfassend Graphenoxid über ein Spray, - Dip- oder Spin-Coating-Verfahren erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, bei dem die Reduktion der abgeschiedenen Graphenoxid umfassenden Beschichtung chemisch, elektrochemisch, durch Laser-induziert oder thermisch erfolgt.

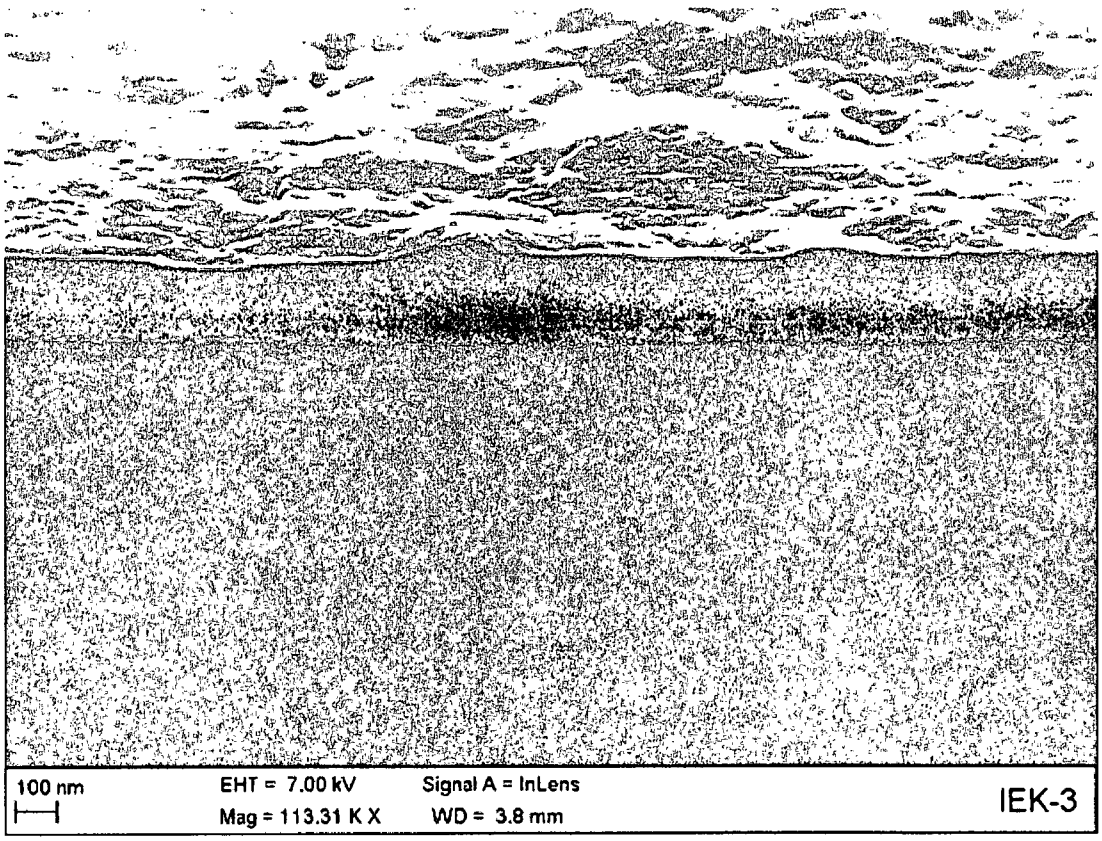
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, bei dem für die thermische Reduktion Temperaturen bis max. 500 °C eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, bei dem eine Bipolarplatte umfassend eine Legierung mit Chrom-, Nickel- und/oder Molybdänanteilen, eine Kupferlegierungen, ein Edelmetall, einen austenitischen Edelstahl mit Zugaben von Wolfram, Tantal und/oder Lanthan, oder einen ferritischen chromhaltigen Stahl mit geringen Anteilen an Hafnium, Wolfram, Tantal und/oder Vanadium als metallischen Werkstoff eingesetzt wird.

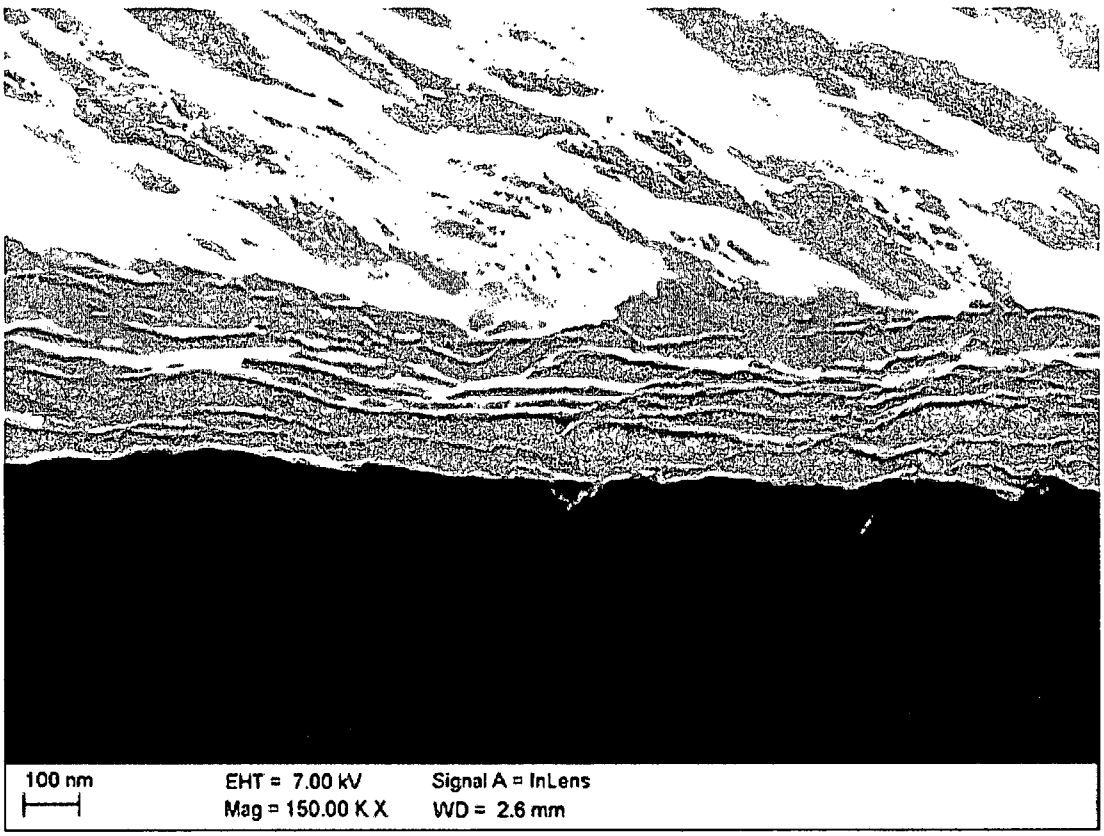


a) b)

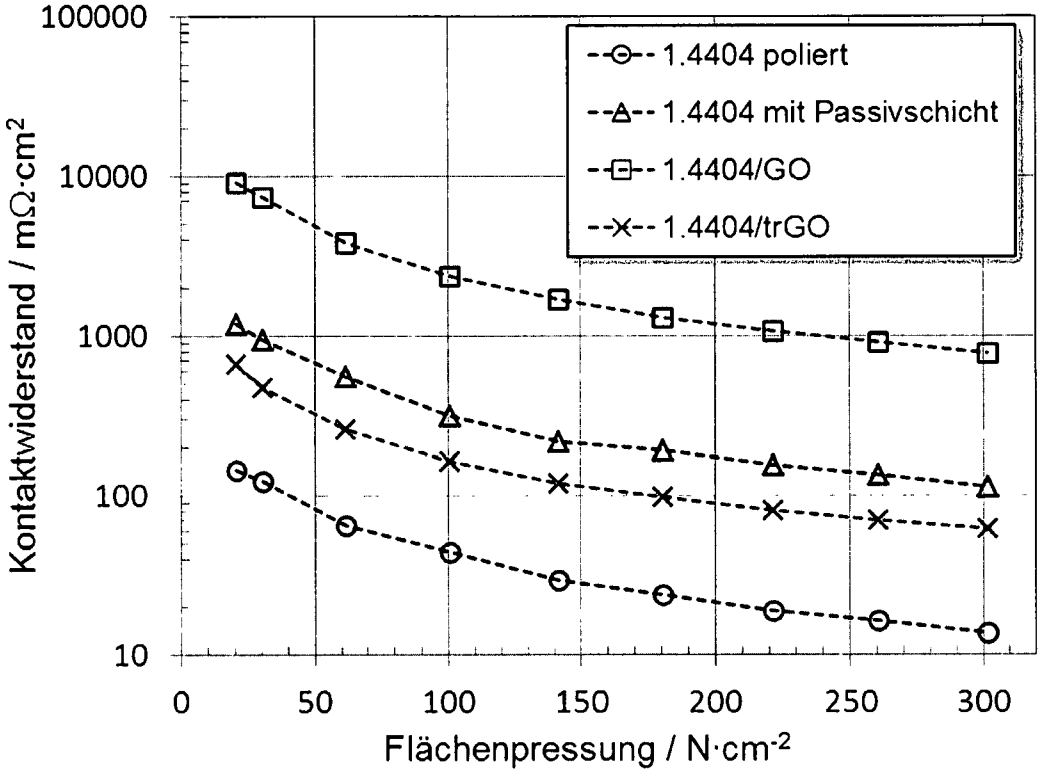
Figur 1



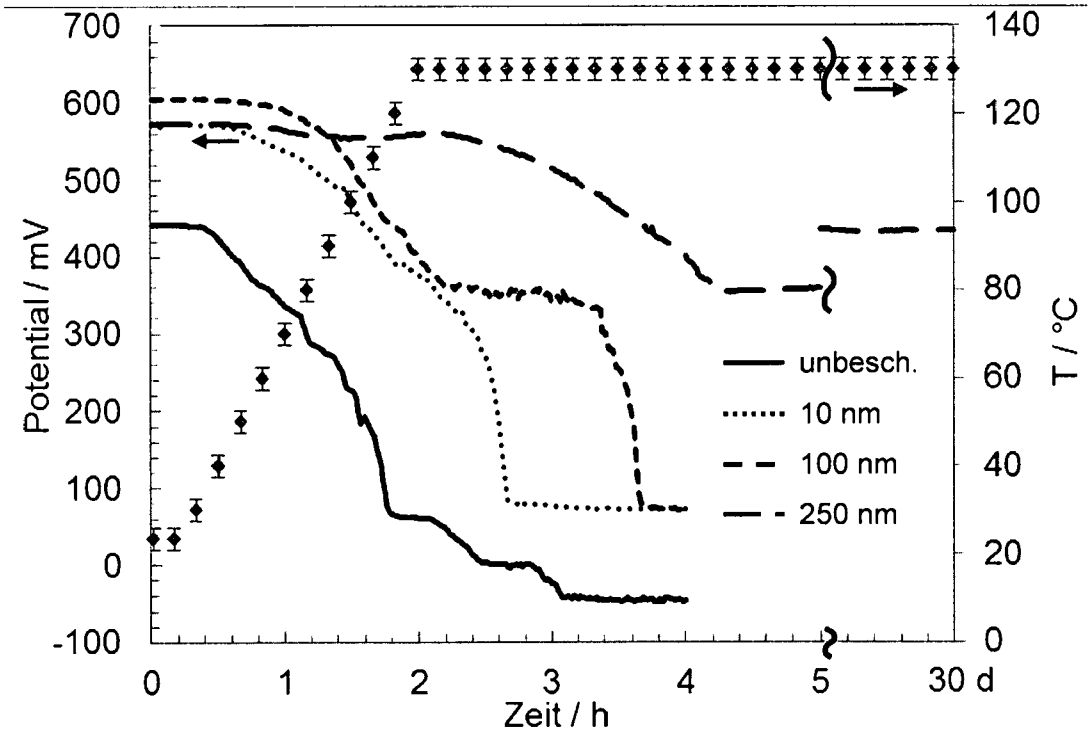
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2015/000466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M8/02
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

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, 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	KR 2013 0074342 A (KOREA IND TECH INST [KR]) 4 July 2013 (2013-07-04) paragraphs [0004], [0011], [0012], [0022], [0029] - [0034], [0040], [0045], [0047]	1-11
X,P	WO 2015/074752 A1 (TATA STEEL UK LTD [GB]) 28 May 2015 (2015-05-28) pages 1,2,8,9	1-11

☐ 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	Date of mailing of the international search report
9 December 2015	07/01/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Möller, Claudia

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2015/000466

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 20130074342 A	04-07-2013	NONE	
WO 2015074752 A1	28-05-2015	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2015/000466

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M8/02
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01M

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KR 2013 0074342 A (KOREA IND TECH INST [KR]) 4. Juli 2013 (2013-07-04) Absätze [0004], [0011], [0012], [0022], [0029] - [0034], [0040], [0045], [0047]	1-11
X,P	WO 2015/074752 A1 (TATA STEEL UK LTD [GB]) 28. Mai 2015 (2015-05-28) Seiten 1,2,8,9	1-11

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. Dezember 2015	07/01/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Möller, Claudia

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2015/000466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
KR 20130074342 A	04-07-2013	KEINE	
WO 2015074752 A1	28-05-2015	KEINE	