

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT SCHRIFT 151 411

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	151 411	(44)	21.10.81	Int. Cl. ³ 3 (51) B 01 D 13/00 C 01 B 1/27
(21)	AP B 01 D / 221 646	(22)	15.05.79	
(31)	906502	(32)	16.05.78	(33) US

-
- 71) siehe (73)
72) Dobo, Emerick J.; Graham, Tommy E., US
73) Monsanto Company, St. Louis, US
74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286
-

54) Wasserstoffdiffusionszelle

57) Die Erfindung betrifft eine Wasserstoffdiffusionszelle mit einer nichtporösen Sperrschicht, durch die Wasserstoff diffundieren kann. Diese Zelle läßt sich ausbilden, daß sich eine besonders vorteilhafte Brennstoffzelle ergibt. Erfindungsgemäß weist die nichtporöse Sperrschicht, durch die Wasserstoff diffundieren kann, monolithische Metallhohlfasern auf, durch die Wasserstoff diffundieren kann und die eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen und eine im wesentlichen nichtporöse, kompakte Schicht aufweisen. Bei Ausbildung als Brennstoffzelle (Fig.2) hat die dann erforderliche Brennstoffelektrode eine nichtporöse Grenzschicht aus monolithischen Hohlfasern der obengenannten Art. - Fig.2 -

12 891 55

22 1646-1-

Wasserstoffdiffusionszelle

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft eine Wasserstoffdiffusionszelle, die auch als Brennstoffzelle ausgebildet werden kann. Ein wesentliches Element dieser Zelle ist eine neuartige anorganische monolithische Hohlfaser, die in der prioritätsgleichen Patent 444 005 beschrieben ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Das Trennen von Fluida aus Fluidgemischen ist ein besonders wichtiges Verfahren in der chemischen Verarbeitungsindustrie. Um ein gefordertes Fluid mit Hilfe von Trennmembranen, kommerziell zu trennen, müssen die Membranen den Bedingungen widerstehen, welchen sie während des Trennvorgangs ausgesetzt werden können, und müssen eine entsprechend selektive Trennung des Fluids zusammen mit einer ausreichend hohen Flußgeschwindigkeit, d.h. einer

Durchdringungs- oder Diffusionsgeschwindigkeit pro Flächeneinheit schaffen, so daß der Trennvorgang auf einer wirtschaftlich interessanten Basis angewendet werden kann. Folglich können Trennmembrane, die eine entsprechend hohe selektive Trennung, aber unerwünscht niedrige Fließgeschwindigkeiten aufweisen, derart große Trennmembranoberflächen erfordern, daß eine kommerzielle Verwendung dieser Membran in großem Stil wirtschaftlich nicht durchführbar ist.

Es ist bekannt, daß Wasserstoff aus einem Gasgemisch, das Wasserstoff und andere Gase enthält, getrennt und gereinigt werden kann, indem der Wasserstoff selektiv bei höheren Temperaturen dünne, nichtporöse Edelmetallschranken oder-sperrschichten durchdringen kann. Bei diesem Verfahren wird Wasserstoff unter Druck mit einer Seite derartiger nichtporöser Schranken oder Sperrschichten in Kontakt gebracht. Die andere Seite der Sperrschicht wird auf einem niedrigeren Wasserstoff-Partialdruck gehalten. Der Wasserstoff diffundiert durch die Sperrschicht und wird in gereinigter Form wiedergewonnen.

Die Faktoren, von welchen die Diffusion von Wasserstoff pro Flächeneinheit durch derartige Sperrschichten abhängt, sind die Dicke der Sperrschicht, der Partialdruckunterschied zwischen den Seiten der Sperrschicht mit hohem und niedrigem Druck, die Temperatur der Sperrschicht und das Material, aus welchem die Sperrschicht hergestellt ist. Obwohl die Diffusität einer Sperrschicht, d.h. die Fähigkeit des Sperrschichtmaterials ein bestimmtes Gas hindurchdiffundieren zu lassen, nicht von der Dicke der Sperrschicht abhängt, ist die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zu dieser Dicke. Da hohe Diffusionsgeschwindigkeiten für die kommerzielle Ausführbarkeit derartiger Sperrschichten wesentlich sind, muß die Sperr-

schicht in Einklang mit ihrer strukturellen Festigkeit unter kommerziellen Betriebsbedingungen so dünn wie möglich sein und muß ausreichend große Oberfläche für eine Diffusion schaffen. Lange Zeit sind beträchtliche Anstrengungen für Versuche aufgewendet worden, derart dünne Schranken oder Sperrschichten mit großen Oberflächen zu schaffen, welche derart hohe Diffusionsgeschwindigkeiten aufrecht erhalten und gleichzeitig die Betriebsbedingungen aushalten. Diese Anstrengungen haben sich zumindest über ein halbes Jahrhundert erstreckt. Beispielsweise ist in der US-PS 1 174 631 ein Verfahren beschrieben, bei welchem eine Metallschicht, beispielsweise eine Palladium- oder Platinschicht, verwendet wird, die auf einer höheren Temperatur gehalten und von einer Unterlage aus porösem Steingut oder Alundum getragen ist. In dieser Druckschrift ist auch eine derartige dünne Schicht beschrieben, die auf einem porösen zylindrischen Rohr aufgebracht ist.

Andere haben dünne Metallsperrschichten verwendet, die auf Unterlagen, wie beispielsweise einem porösen Metall, Keramik, Gaze oder anderem Material, aufgebracht sind, um ein Verformen oder ein Zusammenbrechen der dünnen Metallsperrschicht zu verhindern. Schwierigkeiten haben sich bei derartigen dünnen Sperrschichten bei der Wasserdiffusion ergeben. Beispielsweise sind Versuche gemacht worden, um großflächige Sperrschichten mit einer Dicke von etwa 25 μ m durch Walzen, Bedampfen oder Galvanisieren herzustellen. Diese Sperrschichten oder Schranken haben sich jedoch als lästig bzw. störungsanfällig, wenn nicht als unzulänglich erwiesen. Derartige Sperrschichten sind durch Walzen, ohne daß sie kleine Löcher aufweisen, schwierig herzustellen, so daß sie als Trennschicht unzulänglich sind. Andere Verfahren, beispielsweise das Bedampfen und Galvanisieren, sind sehr langsam und unpraktisch.

Es sind daher große Anstrengungen bei Versuchen gemacht worden, um getragene ebene Metallsperrschichten zu schaffen, mit welchen kommerziell durchführbare Wasserstoffdiffusionseinrichtungen geschaffen werden können (siehe beispielsweise die US-PS'en 2 958 391; 3 208 198; 3 238 700; 3 344 582; 3 344 586; 3 350 846; 3 413 777 und 3 499 265). Diese Anstrengungen scheinen jedoch nicht zu kommerziell vorteilhaft verwertbaren Wasserstoffdiffusionseinrichtungen geführt zu haben.

Auch ist vorgeschlagen worden, langgestreckte Rohre (welche gewickelt sein können) zu verwenden, welche keinen gesonderten Träger erfordern. Diese Rohre können entweder einzeln oder in Mehrfachbündeln vorgesehen werden, um für eine Diffusion die Oberfläche zu vergrößern. Derartige Rohrbündel sind beispielsweise in der US-PS 2 961 062 dargestellt und beschrieben, wobei Palladium enthaltende Kapillarröhrchen verwendet sind, welche, wie ausgeführt ist, mit Wanddicken von etwa 25 μ m bis 126 μ m bei einem Innendurchmesser von 794 μ m bis 3 175 μ m gezogen sind. Diese Röhrchen scheinen "dichte" oder "feste", "kompakte" Wände zu haben, d.h. eine isotrope Wandstruktur. Obwohl mit diesen Kapillarröhrchen technisch ausführbare Wasserstoffdiffusionszellen geschaffen sind, führen die praktischen Beschränkungen beim Ziehen von Röhrchen mit derartigen Durchmessern und Wandstärken zu Einrichtungen, die in der Herstellung sehr teuer sind. Dies ist sowohl auf die hohen Kosten des Palladiums als auch auf die Rohrziehverfahren zurückzuführen. Wegen dieser Kosten ist es äußerst wichtig, daß mit den Ziehverfahren Röhrchen hergestellt werden, welche im wesentlichen bei einem begrenzten Randfehler, der auf Materialverluste zurückzuführen ist, in der Anwendung zufriedenstellend sind. Das heißt, die verwendeten Wandstärken müssen zufriedenstellend sein sowohl für einen strukturellen Träger bzw. eines

selbsttragenden Elements als auch um Fehler oder Risse zu vermeiden, so daß dann außer Wasserstoff Gase durch die Sperrschicht hindurchgehen können. Obwohl bekanntlich bei kleineren Rohren dünnere Wände verwendet werden können, (da sich aufgrund der Geometrie von kleineren Rohren die gleiche Festigkeit bei dünneren Wänden ergibt) ist es schwierig gewesen, derartige kleinere Rohre herzustellen, deren Wandstärken mit den geforderten Betriebsbedingungen übereinstimmen. Dies ist den praktischen Beschränkungen bei der Herstellung von kleinen Rohren mittels Rohrziehverfahren und den beinahe unerschwinglich hohen Kosten zuzuschreiben. Andererseits ist versucht worden, kleine Rohre mit Abmessungen herzustellen, die denen in der US-PS 2 961 062 entsprechen. (Siehe beispielsweise die US-PS'en 2 911 057; 3 238 700; 3 172 742; 3 198 604; 3 208 198; 3 226 915; 3 278 268; 3 392 510; 3 368 329; 3 522 019; 3 665 680 und die GB-PS 1 039 381). Alle die in den beschriebenen Einrichtungen verwendeten Rohre scheinen isotrope Wandstrukturen (Verschlußfehler (barring flaws) zu haben. Es ist jedoch nicht vorgeschlagen worden, kleinere Rohre oder Röhrchen mit Wandungen zu verwenden, die nicht isotrop sind. Bis heute sind Metallrohre, die ein starkes wirtschaftliches Potential darstellen, schwer erfaßbar gewesen.

In jüngster Zeit sind polymere Hohlfasern für Fluidtrennungen geschaffen worden, welche eine sogenannte "Loeb-type"-Wandstruktur bzw. einen entsprechenden Wandaufbau haben. Diese Bezeichnung ist zurückzuführen auf eine Arbeit von Loeb und Mitarbeiter, welche herausgefunden haben, daß sie mit ebenen Membranen bei Anwendung bestimmter Vorbereitungsverfahren die Wasserdurchlässigkeit durch Zelluloseazetat-Membranen stark erhöhen konnten.

In den US-PS'en 3 133 132, 3 133 137 und 3 170 867 ist dieses Verfahren beschrieben, aufgrund dessen später von

einer "modifizierten oder geänderten" Membranstruktur gesprochen worden ist. Diese polymere Struktur ist mit Hilfe unterschiedlicher Färbverfahren sowie mit Hilfe der Elektronenmikroskopie ausführlich untersucht worden. Im Unterschied zu den vorher verwendeten Zelluloseazetat-Membranen, welche völlig dicht und ohne Hohlraumstruktur zu sein schienen, hat die nach dem Gießverfahren von Loeb hergestellte Membran einen einen Hohlraum enthaltenden Bereich und einen besonderen dichten Bereich. Der poröse Bereich erstreckt sich gewöhnlich von der Oberfläche, welche der Gießfläche während der Herstellung benachbart war, durch annähernd 90 bis 99 % der gesamten Membrandicke. Der verbleibende "dichte" Bereich erstreckte sich zu der gegenüberliegenden Fläche. Mit anderen Worten, da die Membranen im wesentlichen nicht dieselbe Dichte über ihre Dicke haben, werden sie für "anisotrop" gehalten, d.h. sie haben deutliche Unterschiede in dem Hohlraumvolumen in verschiedenen Bereichen der Membrandicke. Diese anisotrope Struktur wurde auf polymere Hohlfasern ausgedehnt (siehe beispielsweise US-PS'en 3 674 628; 3 724 672; 3 884 754 und 4 055 696).

Diese anisotropen, polymeren Hohlfasern sind als Träger für Trennmembranen oder als die Trennmembran selbst verwendet worden. Obwohl diese polymeren Hohlfasern bei Entsalzungsverfahren verwendet worden sind und ausgezeichnete Trenneigenschaften schaffen können, haben sie oft eine begrenzte Brauchbarkeit und/oder ihre Eigenschaften verschlechtern sich infolge ihrer Betriebsumgebung. Beispielsweise können zahlreiche Chemikalien sowie unerwünschte chemikalische Schmutzstoffe in Flüssigkeits- und Gasströmen unerwünschte Reaktionen mit den polymeren Materialien zur Folge haben. Ebenso sind oft höhere Temperaturen und Drucke unverträglich, um die geforderten Eigenschaften derartiger polymerer Fasern aufrechtzuerhalten. Ferner haben diese polymeren Hohlfasern nicht annähernd die Selektivität der

Edelmetall-Sperrschichten.

Poröse Glashohlfasern sind als Träger für durchlässige Membranen sowie für die Trennmembran selbst vorgeschlagen worden. (Siehe beispielsweise US-PS'en 3 246 764 und 3 498 909). Derartige Glashohlfasern scheinen eine isotrope Wandstruktur des inneren Hohlvolumens zu haben.

Obwohl zahlreiche Verfahren zum Herstellen anorganischer Fasern vorgeschlagen worden sind (siehe beispielsweise US-PS'en 3 321 285; 3 311 689; 3 385 915; 3 529 044; 3 565 749; 3 652 749; 3 671 228; 3 709 706; 3 795 524; 3 846 527; 3 953 561; 4 023 989; 4 060 355 und 4 066 45 0) sind bisher keine anorganischen, anisotropen Hohlfasern gemäß der Erfindung vorgeschlagen worden.

In der nachfolgenden Beschreibung der Erfindung werden folgende Definitionen verwendet.

Unter dem Begriff "Hohlfaser", wie er in der vorliegenden Anmeldung verwendet ist, wird eine Faser (oder eine Einzel-faser bzw. ein Monofilament) verstanden, deren Länge im Vergleich zu ihrem Durchmesser sehr groß ist und die einen axial angeordneten fortlaufenden "Kanal" hat, welcher frei von dem Material ist, das die Faser bildet (und nachstehend oft als "Bohrung" bezeichnet wird). Derartige Fasern können praktisch in jeder für die beabsichtigte Verwendung erforderlichen Länge vorgesehen werden.

Der Begriff "inneres Hohlraumvolumen" wird verwendet, um einen Raum zu bezeichnen, der innerhalb der Faserwand eingeschlossen ist und frei von dem Material ist, das die Faser bildet.

Ein Bereich in der Faserwand wird als eine "kompakte, feste

Schicht" bezeichnet, wenn sie verhältnismäßig dicht ist (und im wesentlichen weniger oder oft praktisch kein inneres Hohlraumvolumen hat) und ist in einer sperrschichtähnlichen Beziehung zu einer Fluidströmung durch die Wand festgelegt. Sie kann entweder porös oder im wesentlichen nichtporös sein. Der Ausdruck "porös" bezieht sich auf die Eigenschaft einer kompakten, festen Schicht, welche, obwohl sie sonst ständig verhältnismäßig dicht ist, sehr enge, oft gewundene Durchgänge hat, die den Durchgang von Fluid durch die kompakte Schicht anders als bei einer Diffusion gestatten.

Der Begriff "Haut" wird verwendet, um eine kompakte, feste Schicht zu bezeichnen, die sich an der inneren und/oder äußeren Oberfläche der Faser befindet.

Der Begriff "äußere Umfangszone" wird verwendet, um den äußeren Bereich der Faserwand zu bezeichnen, deren Stärke ein Viertel oder eine Hälfte des Abstandes ist, der die äußere Fläche der Faser von der inneren Fläche trennt, wobei selbstverständlich dieser äußere Bereich der Faser wahlweise von einer Haut bedeckt sein kann.

Der Begriff "innere Umfangszone" wird verwendet, um den inneren Bereich der Faserwand zu bezeichnen, welcher die Bohrung umgibt, und deren Dicke ein Viertel bis eine Hälfte des Abstandes, der die innere Fläche der Faser von der äußeren Fläche trennt, wobei dieser die Bohrung umgebende Bereich von der Bohrung durch eine Haut getrennt sein kann.

Der Begriff "im wesentlichen anorganischen Materialien" bezeichnet ein sinterbares, anorganisches Material, das im wesentlichen frei von organischen polymerem Material ist.

Der Begriff "monolithisch" bedeutet, daß das Material der Faser dieselbe Zusammensetzung in seiner ganzen Struktur hat, wobei die Faser ihre physikalische Struktur infolge der Bindung zwischen den gesinterten Partikeln aufrechterhält.

Der Ausdruck "radial anisotropes inneres Hohlraumvolumen" bedeutet, daß das Hohlraumvolumen in der Faserwand sich in einer Richtung senkrecht zur Achse der Faser ändert.

Ziel der Erfindung:

Mit der Erfindung soll eine verbesserte Wasserstoffdiffusionszelle zur Verfügung gestellt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Ausgehend von einer Wasserstoffdiffusionszelle mit einer nichtporösen Sperrschicht, durch die Wasserstoff diffundieren kann, ist hierbei die Anordnung so getroffen, daß die nichtporöse Sperrschicht, durch die Wasserstoff diffundieren kann, monolithische Metallhohlfasern aufweist, durch die Wasserstoff diffundieren kann und die eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen und eine im wesentlichen nichtporöse, kompakte Schicht aufweisen.

Zweckmäßig weist die nichtporöse Sperrschicht, durch die Wasserstoff diffundieren kann, ein Bündel von Metallfasern auf, die eine Vielzahl von Schnüren mit einer Anzahl von solchen miteinander verzwirnten Hohlraum aufweist. Zwecks Ausbildung der Wasserstoffdiffusionszelle als Brennstoffzelle, enthält die Brennstoffelektrode der Zelle eine nichtporöse Grenzsicht, durch die Wasserstoff diffundieren kann, die monolithische Metallhohlfasern aufweist, durch

die Wasserstoff diffundieren kann und welche eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen Hohlraumvolumen und eine im wesentlichen poröse kompakte Schicht aufweisen.

Die Fasern weisen im wesentlichen anorganische Materialien auf, welche in Hohlfaserform mit der gewünschten Wandstruktur gesintert werden. Die sinterbaren anorganischen Materialien umfassen eine sehr große Gruppe von Materialien. Die bevorzugten sinterbaren anorganischen Materialien sind Metalle. Besonders bevorzugt werden die Metalle, durch die Wasserstoff diffundieren kann, wie die Edelmetalle, Nickel usw. und deren Legierungen. Eisen und seine Legierungen sind insbesondere verwendbar. Nickel und seine Legierungen, d.h. Eisen sind die am meisten bevorzugten Metalle. Die sinterbaren, anorganischen Materialien können Keramikmaterialien, wie Aluminiumoxid, β -Aluminiumoxid usw. sein. Die sinterbaren, anorganischen Materialien können auch Zermet oder Metcer, wie Eisenmetall-Aluminiumoxid, Nickelmetall/Tritankarbid, usw. sein.

Diese Fasern haben eine Wandstruktur eines radial anisotropen inneren Hohlraumvolumens. Mit anderen Worten, wo ein Bereich der Faserwand ein verhältnismäßig hohes Hohlraumvolumen haben kann, beispielsweise in der inneren Umfangszone, kann ein anderer Bereich der Faser ein wesentlich schwächeres Hohlraumvolumen haben, beispielsweise in der äußeren Umfangszone. Diese bilden einen Gegensatz zu vorher bekannten, offensichtlich isotrop porösen, anorganischen Hohlfasern (z.B. Glas), welche im wesentlichen dasselbe Hohlraumvolumen in allen Bereichen der Faserwand und der Edelmetallrohre haben, welche isotrop dichte oder kompakte Wandstrukturen aufweisen. Das einzigartige innere Hohlraumvolumen der Wandstruktur der erfindungsgemäßen Fasern besonderen Radien (auf senkrecht zu der Faserachse) von der Mitte der Hohlfaser aus kann im wesent-

lichen gliechbleibend sein. Mit anderen Worten, wenn derartige Fasern konzentrische Bohrungen haben, ist im allgemeinen das innere Hohlraumvolumen an allen Stellen in der Wand auf einem zylindrischen, konzentrisch um die Faserachse festgelegten Ring im wesentlichen dieselbe.

Es werden nun andere als kreisförmige Faserformen, beispielsweise solche mit einer quadratischen, hexagonalen, sternförmigen oder länglichen Form oder solche mit Graten oder Vorsprüngen, usw. betrachtet. Derartige Formen können durch die verwendete Spindüsenart sowie die Faserextrudier- und Formgebungsbedingungen beeinflußt werden.

Im allgemeinen kann das gesamte innere Hohlraumvolumen (wobei das Volumen gemeint ist, das von den nominellen Innen- und Außenflächen der Faser eingeschlossen wird) von etwa 15 bis etwa 95 % reichen. Ein bevorzugter Bereich der inneren Hohlraumvolumen geht von etwa 45 bis 90 %. Fasern mit einem inneren Hohlraumvolumen in der äußeren Umfangszone von etwa 10 bis etwa 35 % und mit einem inneren Hohlraumvolumen in der inneren Umfangszone von etwa 75 bis etwa 95 % sind besonders erwünscht. Diese Fasern haben, wie oben bereits ausgeführt, große Oberflächen. Beispielsweise ist infolge ihrer verhältnismäßig kleinen Außendurchmesser die Diffusionsoberfläche pro Volumeneinheit extrem groß. Diese Fasern haben auch besonders große und brauchbare Oberflächen in der Wandstruktur. Da es durchaus möglich ist, daß das anorganische Material in einer doppelten Eigenschaft sowohl als die tragende und/oder funktionelle Struktur der Faser als auch als katalytisches Material wirkt, das Reaktionen nahe bei den Faseroberflächen katalysiert, können diese verfügbaren Flächen in der Faserwand sehr wichtige Vorteile schaffen.

Diese Fasern haben im allgemeinen einen Außendurchmesser

von bis zu etwa 2000 μm . Jedoch sind auch Fasern mit größerem Außendurchmesser, beispielsweise von 3000 oder 4000 bis zu etwa 6000 μm festgestellt worden. Solche größeren Fasern können dickere Wände haben und würden auch eine weniger wirksame Diffusionsfläche pro Volumeneinheit schaffen oder können ein Zugeständnis bei den möglichen Betriebsbedingungen erfordern. Mehr bevorzugt werden Fasern mit einem Außendurchmesser von etwa 50 bis etwa 700, vorzugsweise von 100 bis 550 μm . Die Wandstärke hängt von der gewünschten Bohrungsgröße ab, um einen übermäßigen Druckabfall zu vermeiden. Die Fasern haben oft Wandstärken von etwa 20 bis etwa 300 μm . Besonders bevorzugt werden Fasern mit Wandstärken von etwa 50 bis etwa 200 μm . Die Fasern haben im allgemeinen ein Verhältnis Wandstärke zu Außendurchmesser von etwa 0,5 bis etwa 0,03, insbesondere von etwa 0,5 bis etwa 0,1.

Die Wandstrukturen der Fasern sind aufgrund der einzigartigen Hohlraumvolumen-Kennwerte nicht äquivalent mit den Wänden der Edelmetallrohre die in herkömmlichen Wasserstoffdiffusionsverfahren verwendet worden sind. Folglich sind direkte Vergleiche zwischen Wandstärken von derartigen Edelmetallrohren und der Hohlfasern gemäß der Erfindung nicht angebracht. Da die Wände derartiger Rohre mit im wesentlichen kleinen oder gar keinen inneren Hohlraumvolumen im wesentlichen dicht oder kompakt sind, könnten sie eher und richtiger mit der im wesentlichen nichtporösen kompakten Schicht der erfindungsgemäßen Fasern verglichen werden, welche tatsächlich den Teil der Wandstärke darstellt, der in Wirklichkeit an der Diffusion teilnimmt.

Die Fasern gemäß der Erfindung können eine kompakte Schicht haben, welche porös oder im wesentlichen nichtporös sein kann. Die Dicke der kompakten Schicht beträgt weniger als

50 %, vorzugsweise weniger als 30 % und insbesondere weniger als 15 % der Wandstärke. Wenn sie auf die im wesentlichen nichtporöse Kompaktschicht bezogen wird, wird die Dicke der kompakten Schicht vorteilhafterweise als die "effektive Dicke" bezeichnet. Diese Dicke ist dann die Dicke, die aus der tatsächlichen Menge von durch die im wesentlichen nichtporöse, kompakte Schicht und die Faserwand diffundierendem Gas und aus der eigentlichen Durchlässigkeit des Materials der Faser berechnet worden ist. Für diese Bestimmung könnte dann die Faser mit einem anderen Gas untersucht werden, um das Vorhandensein einer im wesentlichen nichtporösen kompakten Schicht sicherzustellen. Mit porösen, kompakten Schichten kann die Dicke beispielsweise mit Hilfe der Abtast-Elektronen-Mikroskopie berechnet werden. Im allgemeinen liegt bei Fasern mit Außendurchmessern von bis zu etwa 1000 μm die Dicke der kompakten Schicht in dem Bereich von etwa 2 bis etwa 80 μm , beispielsweise bei etwa 4 bis 16 und häufig bei 10 bis 50 μm .

Fasern mit kompakten Schichten werden im wesentlichen bei Gastrennungen verwendet, wo beispielsweise Verbindung mit bestimmten Metallen gewünscht wird, daß nur Wasserstoff durch die im wesentlichen nichtporöse kompakte Schicht diffundiert. Die kompakte Schicht kann eine Haut an den äußeren oder inneren Faserflächen oder innerhalb der Faserwand sein. Eine bevorzugte Ausführungsform ist eine Holzfaser mit einer Haut (wie sie hier festgelegt ist) auf einer äußeren oder auf einer inneren Umfangszone (wie sie ebenfalls hier festgelegt ist) oder sowohl auf der Zone oder auf Zonen, die ein Netzwerk von gegenseitig in Verbindung stehenden inneren Hohlräumen aufweisen, die in radialer Richtung allmählich größer oder kleiner werden, wenn sie von einer in diese andere Zone übergehen.

Besonders wichtige Fasern sind die mit verhältnismäßig dünnen kompakten Schichten in Form einer Haut an der äußeren Faseroberfläche. Derartige Fasern sind sehr brauchbar bei der Fluidtrennung mittels Membranen, beispielsweise bei Wasserstoff-Diffusionsverfahren. Diese Fasern können als Träger (wo die Haut porös ist) oder als die Membranen selbst wirken (wo die Haut im wesentlichen nicht porös ist). Sie können eine hinreichende Festigkeit bei hohen Temperaturen und/oder Druckwerten aufweisen. Beispiele von Fasern einer dünnen kompakten Schicht sind Metall-, beispielsweise Nickellegierungsfasern mit einer porösen oder im wesentlichen nichtporösen Haut an ihrer Außenfläche, welche etwa 2 bis 40, μm dick ist, eine Wandstärke von etwa 75 bis 125, μm und einen Außendurchmesser von etwa 250 bis etwa 700, μm hat.

Es ist allgemein bekannt, daß, wenn der Außendurchmesser einer Rohrform abnimmt, die durch eine vorgegebene Wandstärke geschaffene Festigkeit zunimmt. Da die Fasern gemäß der Erfindung verhältnismäßig kleine Außendurchmesser aufweisen, ist die Wandstärke, die für eine entsprechende Festigkeit notwendig ist, geringer. Hierdurch ergeben sich wegen der viel höheren wirksamen Diffusions- oder Durchlässigkeitsfläche pro verfügbarer Volumeneinheit und der verbesserten Diffusionsgeschwindigkeiten mit Hilfe der dünnen Wände und der sehr dünnen Häute enorme Vorteile bei zahlreichen Anwendungen. Da ferner derartig dünne Wände und sehr dünne Häute nunmehr eine ausführbare Alternative und Möglichkeit sind, können anorganische Materialien, d.h. Nickel und dessen Legierungen verwendet werden, die vorher aufgrund ihrer niedrigeren Eigendurchlässigkeiten in der Praxis nicht in Betracht gezogen worden sind. Hierdurch ist eine Verbesserung in den Kosten, in der Festigkeit und ein Material geschaffen, das im allgemeinen Wasserstoff-Diffusionsbedingungen förderlicher

ist. Diese Vorteile sind mit einem kleinen oder keinem Opfer im Hinblick auf die Betriebstemperaturen und Druckwerte realisiert.

Äußerst wichtig ist die Möglichkeit, anorganische Hohlfasern mit unterschiedlichen Größen und Strukturen zu schaffen. Die Größe der Faser kann durch das einfache Mittel beeinflußt werden, die Spinndüsen zu ändern, was auf dem Gebiet der Kunstfaserherstellung bekannt ist. Durch Ändern der Extrudier- und Faserformungsbedingungen kann die Wandstruktur über große Bereiche geändert werden, um die gewünschte Wandstruktur und -stärke zu schaffen. Ferner kann die Stärke und die Stelle einer kompakten Schicht erforderlichenfalls durch nachstehend beschriebene Einrichtungen geschaffen werden. Diese Kennwerte werden von dem Fachmann in eindeutiger Weise geschaffen, um Fasern herzustellen, die auf den interessierenden Anwendungsfall zugeschnitten sind.

Ausführungsbeispiel:

An einem Beispiel soll die Erfindung nachfolgend unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung im einzelnen erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1: schematisch eine neuartige Hohlfaser und ein Silberrohr, die für eine Verwendung als Elektrodenelement in einer Brennstoffzelle angeordnet sind;

Fig. 2: schematisch in aufgeschnittener Form eine Brennstoffzelle, die die in Fig. 1 dargestellten Elektrodenelemente enthält.

Die Bezeichnung "Brennstoffzelle", wie sie nachfolgend verwendet wird, wird im allgemeinen für eine elektrochemische Zelle verwendet, in welcher elektrische Energie durch eine elektrochemische Verbrennung eines Brenngases mit einem sauerstoffenthaltenden Gas erzeugt wird. Derartige Zellen sind in der Literatur genau beschrieben. Ihr genauer Aufbau und Arbeitsweise ist nicht Teil der vorliegenden Erfindung. Eine kurze Beschreibung der Art und des Aufbaus einer einfachen Brennstoffzelle wird jedoch zum Verständnis der Funktion und der Bedeutung der mit der Erfindung geschaffenen Verbesserung für nützlich, wenn auch nicht für wesentlich, gehalten.

Die einfachste Brennstoffzelle weist ein Gehäuse, zwei Elektroden und einen Elektrolyten auf, welcher als ein wasserstoffübetragendes Medium wirkt. Ein Oxidationsgas, wie Luft, unter einem über dem atmosphärischen Druck liegenden Druck, wird auf einer Seite der Oxidationselektrode umgewälzt, während ein Brenngas, wie Wasserstoff unter einem über dem atmosphärischen Druck liegenden Druck, auf einer Seite der anderen Elektrode umgewälzt wird. An jeder Elektrode entsteht eine Drei-Phasen-Grenzfläche, nämlich zwischen dem Gas, dem Elektrolyt und dem Festkörper, wobei durch einen Adsorptions- und einen Desorptionsvorgang eine elektrochemische Kraft erzeugt wird. Wenn Strom von den zwei Elektroden abfließt, gibt es einen Elektronenstrom von der Brenngaselektrode über eine äußere elektrische Schaltung zu der Oxidationsgas-Elektrode. Entsprechend dem äußeren Elektronenfluß ist daher die Oxidationsgas-Elektrode die positive Elektrode und die Brenngas-Elektrode die negative Elektrode. Sauerstoff wird an der positiven Elektrodenoberfläche verbraucht, und das Brenngas wird in Form von elektrischer Energie in Verbrennungsprodukte oxidiert, während der Rest als Wärme freigegeben wird.

In Fig. 1 ist eine Brennstoffzelle dargestellt, in deren Gehäuse 15 sich ein Elektrolyt 16, beispielsweise ein Gemisch von Alkalikarbonaten befindet, in welchem ein zylindrisch ausgerichteter Tragaufbau 17 angeordnet ist, welcher ein Brennstoff- und Sauerstoff-Elektrodenelement trägt, das in Fig. 8 dargestellt ist. In Fig. 8 ist ein Brennstoff- und Sauerstoff-Elektrodenelement dargestellt, das eine Brennstoffelektrode 1, welche eine Hohl- faser gemäß der Erfindung, durch die Wasserstoff diffundieren kann, mit einer im wesentlichen nichtporösen Haut, beispielsweise einer Nickeleisenlegierung, sein kann, und eine Sauerstoffelektrode 2 enthält, welche beispielsweise ein Silberrohr mit einem Außendurchmesser von etwa $580\text{ }\mu\text{m}$ und einer Wandstärke von etwa $102\text{ }\mu\text{m}$ sein kann, wobei die Elektroden durch kleine Keramikbuchsen 3 in einem entsprechenden Abstand gehalten sind.

In Fig. 1 ist das Brennstoff- und Sauerstoff-Elektrodenelement schraubenförmig gewickelt und wird von dem Trag- aufbau 17 getragen, wobei der Brenngas-Elektrodeneinlaß 8 und der Sauerstoff-Elektrodeneinlaß 9 bezüglich des Elektrolyt versetzt sind und mit einer Wasserstoffquelle, beispielsweise mit Kohlenwasserstoff-Wasser und Methanol- Wasser, und einer Sauerstoffquelle, z.B. Luft verbunden sind. Die Austrittsseiten 10 und 11 sind bezüglich des Elektrolyt versetzt und mit Einrichtungen versehen, um nichtdiffundierte Gase aus der Zelle abzuleiten. Während des Betriebs wird bei höheren Temperaturen das Brenngas aus der Einlaßseite 8 der Hohl- faser zugeführt. Der Wasserstoff diffundiert durch die Faserwand und macht eine Anodenreaktion an der Oberflächenseite durch, die dem Elektrolyt 16 ausgesetzt ist. Bei wasserstoffbildenden Brenngasen wird wegen der Erschöpfung des Wasserstoffs mehr Wasserstoff aus dem Brenngas in der Bohrung der Faser erzeugt, wenn es durch die schraubenförmige Wick- lung strömt. Die Hohl- faser wirkt als die Anode, welche

elektrisch mit der negativen Leitung 5 verbunden ist. Der Wasserstoff dissoziiert, wenn er durch die Faserwand diffundiert. Sauerstofftragendes Gas wird der Einlaßseite 9 zugeführt und macht eine Reaktion an der Elektrolytoberfläche durch, wobei das Rohr als Kathode wirkt, welche elektrisch mit der positiven Leitung 6 verbunden ist. In dem Elektrolyt wandert das Proton und verbindet sich mit dem Hydroxylion, um Wasser zu bilden, welches infolge der erhöhten Betriebstemperatur, z.B. von 600°C ohne weiteres die Reaktionszone verläßt. Durch die Leitungen 5 und 6 fließt Strom, wenn die Zelle im Betrieb ist, und die Leitungen über eine Last 7 verbunden sind. Die Vorteile einer derartigen Zelle sind eine hohe Leistungs- und Energiedichte und der in aktivierter Form zur Verfügung stehende Wasserstoff. Die Hohlfaser wirkt wie das Silberrohr als ihr eigener Stromkollektor. Es gibt keine Porositätsschwierigkeiten, noch gibt es eine übermäßige Spannungskonzentrationsabnahme. Die Faser aus z.B. Nickel ist beständig gegenüber flüssigen Elektrolyten. Es gibt keine Carnot-Beschränkung bei der Energieumwandlung. Der Hauptbetriebsnachteil ist die Forderung, bei höheren Temperaturen arbeiten zu müssen.

Die neuen Hohlfasern, die Metalle aufweisen, durch die Wasserstoff diffundieren kann und die eine im wesentlichen nichtporöse, kompakte Schicht aufweisen, sind insbesondere in derartigen Brennstoffzellen brauchbar. Von auf dem Brennstoffzellen-Gebiet arbeitenden Fachleuten sind sowohl poröse als auch nichtporöse Wasserstoff-Diffusionsmembranen als die Wasserstoff- oder Brenngaselektrode verwendet worden. Beispielsweise ist in der US-PS 3 052 517 die Verwendung einer dünnen nichtporösen Palladium-Silber-Legierungsmembran als die Wasserstoff-Diffusionselektrode beschrieben. In ähnlicher Weise ist in der US-PS 3 332 806 die Verwendung von dün-

ner Palladium-Silber-Legierungsfolie beschrieben, die von einem Gold-Nickel-Traggitter getragen sind. In den US-PS'en 3 266 263 und 3 303 065 sind poröse Brennstoffzellen-Elektroden beschrieben, welche eine sich ändernde Porosität entlang der Elektrode haben; diese Elektroden sind eben ausgeführt. In der US-PS 3 981 749 ist eine ebene Gasdiffusions-Elektrode beschrieben, welche eine unterschiedliche Porosität entlang ihres Aufbaus hat, welcher aus einem Bindemittel gebildet ist, und eine Substanz, wie Graphit, Nickeloxid, Aluminiumoxid u.ä. ist auf der Elektrolytseite der Elektrode mit einer hohen Porosität vorgesehen. Die vorstehend beschriebenen Hohlfasern sind eine wesentliche Verbesserung gegenüber diesen Anstrengungen.

Wenn ein spezielles Katalysatormaterial erforderlichenfalls auf die Innenfläche der Wandung der Hohlfaser aufgebracht wird, können kleinere Mengen von wertvollen Metallkatalysatoren verwendet werden. Die Metallhohlfaser könnte ferner aus Nickel oder Kobalt hergestellt werden, wobei die Oberflächen ohne weiteres für einen aktiven Katalysator chemisch abgewandelt werden könnten.

Die Verwendung von Luft, um Sauerstoff für die Brennstoffzelle zu erzeugen, ist eine weitere Anwendung der erfindungsgemäßen Hohlfasern. Derartige Sauerstoffelektroden sollten eine große Diffusionsfläche haben, um den Sauerstoff von dem Stickstoff und Kohlendioxid zu trennen (um das Abscheiden von Elektrolytkarbonaten zu verhindern), um eine elektrolytische Oberfläche für die Oxidation oder Reduktion des Sauerstoffs zu haben, um die Tauglichkeit des Trennsystems in dem für die Sauerstoffelektrode verwendeten Temperaturbereich zu erhöhen, und um eine Stromaufnahme für die Elektrode zu schaffen.

All dies kann mit den neuen Hohlfasern erreicht werden. Das katalytische Element könnte an der Oberfläche der Faser geliefert werden oder wenn es die Wirtschaftlichkeit zuläßt, könnte das katalytische Element in der Faser verwendet werden. Außerdem könnte eine Oberfläche vorgesehen sein, um den Sauerstoff-Trennvorgang zu steigern. Dies könnte dasselbe Material wie der Katalysator in der kompakten Schicht sein oder es könnte ein gesondertes Metall oder ein entsprechendes Polymermaterial sein, das nach der Bildung an der Faser angebracht wird.

Bei einer Betriebsart könnte Luft in der Bohrung der Faser umgewälzt werden. Eine gewisse Menge Sauerstoff diffundiert durch die im wesentlichen nichtporöse, kompakte Schicht zu der Außenseite der Faser und der restliche Stickstoff und das Kohlendioxid könnten aus der Faserbohrung abfließen. Hierbei kommt es zu einer leichten Erschöpfung des Sauerstoffs in dem durch die Hohlfaserbohrung fließenden Luftstrom. Das Metall, das die Sauerstoffelektroden-Hohlfaser aufweist, beispielsweise Silber, würde es zulassen, daß die Elektrode bei Temperaturen über den Bereich von polymeren Hohlfasern hinaus arbeitet. Als Katalysatoren könnten in dieser Elektrode Silber und Platin verwendet werden. Die beschriebene Sauerstoffelektrode könnte in einer Brennstoffzelle auch als eine Methanol-Sauerstoffzelle verwendet werden.

Eine ziemlich einmalige Anwendung der neuen Fasern mit einer im wesentlichen nichtporösen, kompakten Schicht ist die Natrium-Schwefel-Batterie. In dieser Batterie trennen dünnwandige feste Elektrolyte, wie beispielsweise β -Aluminiumoxid, das Natrium von dem Schwefel und es hat sich als technisch durchführbar herausgestellt, daß β -Aluminiumoxid als sinterbares anorganisches Material der erfindungsgemäßen Faser einen ausgezeichneten festen Elektrolaten für derartige Batterien liefert.

Die Herstellung der benötigten neuen Fasern wird anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

599 g Hämatit (Fe_2O_3), 500 g Magnetit (Fe_3O_4) und 212,1 g eines Acrylnitril-Copolymeren (etwa 94 % Acrylnitril und etwa 7 % Vinylacetat) wurden innig in einer Stabmühle 10 h lang gemischt. Das Hämatit und das Magnetit hatten eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa $1,0 \mu\text{m}$ bzw. $0,7 \mu\text{m}$. 850 cm^3 Dimethylacetamid und $0,5 \text{ cm}^3$ eines Benetzungsmittels, Sorbitan-Monopalmitat (Twee 20) wurden gemischt und auf $+10^\circ\text{C}$ abgekühlt und dann in einen großen Waring-Mischer (Modell Nr. 1112) eingebracht. Das Oxid- und Polymergemisch wurde in den Mischer eingebracht und von Hand umgerührt, um ein ziemlich gleichförmiges Gemisch zu schaffen. Das Gemisch wurde auf $+10^\circ\text{C}$ abgekühlt, um die Lösefähigkeit des Lösungsmittels zu verringern und damit das Polymer mechanisch dispergiert wird, damit nur wenig in Lösung geht. Der Mischer wurde mit hoher Drehzahl gedreht, um das Oxid weiter zu mischen und das Polymer vollständig aufzulösen. Der Mischer wurde abgeschaltet, wenn eine Temperatur von etwa $42,5^\circ\text{C}$ erreicht wurde, was durch ein Thermoelement in der Mischung festgestellt wurde. Die Wärme für den Temperaturanstieg wurde durch den Verlust an mechanischer Energie aufgebracht. Während der Mischdauer wurde ein Vakuum von etwa 56 cm Hg über dem Inhalt des Mixers aufrecht erhalten, um den Lusteinschluß in dem Gemisch zu verringern. Das resultierende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitrilkopolymers, das eine gleichförmige Dispersion von Hämatit- und Magnetit-Partikeln enthält.

Dieses Gemisch wurde an einen (Dotier-)Behälter einer Spinnzuleitung einer Spinn Düse, eingetaucht in ein Koagulierbad, übertragen. Das Gemisch wurde dann 0,5 h lang einem Vakuum

von etwa 56 cm Hg ausgesetzt und wurde dann 0,25 h unter einen Druck von $2,4 \text{ kg/cm}^2$ gesetzt. Eine Zahnrادpumpe (Zenith-Pumpe, Größe Nr. 1), die sich mit 8,0 U/min dreht, lieferte $4,6 \text{ cm}^3$ des Gemisches pro Minute. Die Mischung wurde durch einen Filterstapel mit einem rostfreien Endsieb mit einer Maschenweite von 0,125 (120 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde in eine Hohlfaser-Spinn Düse mit einem Außendurchmesser von etwa $599 \mu\text{m}$ eingebracht. Die Mittennadel mit einem Außendurchmesser von $240 \mu\text{m}$ und einem Innendurchmesser von $152 \mu\text{m}$ gab Wasser für eine innere Koagulation in einer Menge von $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ über die mittlere Kapillarnadel ab. Die extrudierte Faser wurde extern in einem auf 30°C gehaltenen Koagulierbad koaguliert. Die Temperatur des Gemisches in dem Behälter war höher als die Temperatur in dem Koagulierbad, welches 50 Volumenprozent Dimethylacetamid und Wasser enthielt.

Die Faser wurde dann mit 15 m/min auf eine erste Rolle aufgewickelt und wurde dann während des Verfahrens mit im wesentlichen der gleichen Geschwindigkeit fortgesetzt. Dann wurde die Vorläuferfaser mit Hilfe einer Leeson-Wickel-einrichtung auf eine Spule aufgewickelt. Die Spule wurde an der Eingangsseite eines Umwandlungssystems mit Ofen angeordnet. Ein Teil der Vorläuferfaser auf dieser Spule wurde in den Ofen eingebracht und bei 1100°C umgewandelt, wobei Reduktionsgase in die Ausgangsseite des Ofens in einer Menge von 15 l/min eingespeist wurden. Das Reduktionsgas enthielt etwa 88,2 % Wasserstoff, 6,2 % Methan und 5,1 % Kohlenmonoxid.

Die sich ergebende Eisenfaser hatte eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen mit einem Außendurchmesser von etwa $572 \mu\text{m}$ und einem Innendurchmesser von etwa $173 \mu\text{m}$. An der inneren Umfangszone ist die Faserwandstruktur stark zerklüftet.

Beispiel 2

1000 g schwarzen Nickeloxid (i.c.), ein Nickeloxid, das von der Fisher Scientific Co unter der Bezeichnung Fisher N-66 hergestellt wird, wurde mit 800 cm³ Dimethylacetamid und 1,2 cm³ eines Benetzungsmittels (Tween 40) gemischt. Das Gemisch wurde gründlich gemischt und Agglomerate des Oxids wurden in einem Waring-Mischer 0,5 h lang zerkleinert. Der Inhalt des Mixers wurde auf + 10°C abgekühlt. 205 g eines Acrylnitril-Kopolymers (etwa 93 % Acrylnitril und etwa 7 % Vinylacetat) wurden in dem Mischer zugefügt und vorher von Hand gemischt, um das Polymer gründlich zu benetzen und um ein ziemlich gleichförmiges Gemisch zu schaffen. Der Mischer wurde mit einer hohen Drehzahl gedreht, um dadurch das Oxid weiterzumischen und das Polymer vollständig aufzulösen. Der Mischer wurde abgeschaltet, wenn die Temperatur etwa 65°C erreichte, was durch ein Thermoelement in der Mischung festgestellt wurde. Die Wärme für den Temperaturanstieg wurde durch den Verlust an mechanischer Energie geliefert. Während der Mischdauer wurde ein Vakuum von etwa 56 cm Hg über dem Inhalt des Mixers aufrechterhalten, um einen Lufteinschluß in dem Gemisch zu verringern. Das resultierende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitril-Kopolymeren, das eine feine Dispersion von Nickeloxid-Partikeln enthält.

Dies Gemisch wurde an dem (Dotier-)Behälter einer Spinnzu-
leitung mit einer Spinndüse übertragen, die in ein Koagu-
lierbad eingetaucht worden ist. Das Gemisch wurde einem
Vakuum von etwa 56 cm Hg 0,5 h lang ausgesetzt. Es wurde
0,5 h lang einem Druck von 2,4 kg/cm² ausgesetzt. Eine
sich mit 12 U/min drehende Pumpe lieferte 7,0 cm³/min des
Gemisches. Das Gemisch wurde durch einen Filterstapel mit
einem rostfreien Endsieb mit einer Maschenweite von 0,093
mm (160 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde einer
Hohlfaser-Spinndüse mit einem Außendurchmesser von etwa

1067 μm und einer inneren Nadel mit einem Außendurchmesser von etwa 711 μm und einem Innendurchmesser von etwa 406 μm zugeführt. Wasser diente als das innere Koagulierungsmittel und strömte in einer Menge von 0,62 cm^3/min durch die mittlere Nadel. Die resultierende, extrudierte Faser wurde extern in einem auf 27°C gehaltenen Koagulierbad mit 45 Gew.% Dimethylacetamid und 55 Gew.-% Wasser koaguliert. Die Temperatur des Gemisches in dem Behälter war höher als die Temperatur in dem Koagulierbad. Die Faser wurde dann mit 6 m/min auf eine erste Rolle aufgewickelt und wurde dann auf einer zweiten Rolle mit Wasser gewaschen, worauf sie in kochendem Wasser zwischen der zweiten und einer dritten Rolle (auf das 2,5-fache) gedehnt wurde. Die Faser wurde dann in einem Verhältnis von 0,8 zwischen der dritten und einer vierten Rolle entspannt. Schließlich wurde die Rolle mit 12 m/min mit einer Leeson-Wickeleinrichtung auf eine Spule gewickelt.

Nach dem Trocknen der Vorläuferfaser auf der Spule wurde sie auf der Innenseite eines Umwandlungsofens angeordnet. Ein Teil der Vorläuferfaser auf der Spule wurde in den Ofen eingebracht und bei 1100°C umgewandelt, wobei Reduktionsgase in die Auslaßseite des Ofens in einer Menge von 141/min eingeleitet wurden. Das Reduktionsgas bestand aus 1,9 % VO und der Rest war Wasserstoff. Sowohl die Vorläuferfaser als auch die Nickelfaser wiesen eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen mit einer kompakten Schicht an der Faseraußenfläche auf. Die Faser hat einen Außendurchmesser von etwa 663 μm und einen Innendurchmesser von etwa 203 μm .

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 500 g Hämatit (Fe_2O_3), 500 g Nickeloxid (i.c.) und 250 g eines Acrylnitril-Kopolymeren (etwa 93 %

Acrylnitril und etwa 7 % Vinylacetat) wurde über Nacht in einer Stabmühle gemischt. Ein Gemisch von 800 cm³ Dimethylacetamid und 1,2 cm³ eines Benetzungsmittels (Tween 40) wurde in einem großen Waring-Mischer auf + 10°C abgekühlt. Das Gemisch von Oxiden und Polymer wurde in den Mischer eingebracht und von Hand umgerührt, um ein ziemlich gleichförmiges Gemisch zu erhalten. Der Mischer wurde dann mit hoher Drehzahl gedreht, um die Oxide weiterzumischen und das Polymer vollständig aufzulösen. Der Mischer wurde abgeschaltet, wenn die Temperatur der Mischung etwa 42,5°C erreichte. Während der Mischdauer wurde ein Vakuum von etwa 56 cm Hg über dem Inhalt des Mixers aufrechterhalten, um einen Lufteinschluß in dem Gemisch zu verringern. Das sich ergebende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitril-Kopolymeren, das eine feine Dispersion der Nickel- und Eisenoxid-Partikel enthält.

Das Gemisch wurde an den Behälter einer Spinnzuleitung mit einer Spinndüse übertragen, die in ein Koagulierbad eingetaucht war. Das Gemisch wurde dann einem Vakuum von etwa 56 cm Hg 0,5 h lang ausgesetzt und dann für 0,5 h unter einen Druck von 2,4 kg/cm² gesetzt. Eine sich mit 12,0 U/min drehende Pumpe lieferte 7,0 cm³ des Gemisches pro Minute. Das Gemisch wurde durch einen Filterstapel mit einem rostfreien Edelstahlsieb mit einer Maschenweite von 0,125 mm (120 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde als Hohlfaser durch eine Spinndüse mit einem Außendurchmesser von etwa 635 µm und mit einer mittig angeordneten Hohl-nadel mit einem Außendurchmesser von 254 µm und einem Innendurchmesser von 152 µm extrudiert. Wasser diente als das innere Koagulierungsmittel und strömte mit einer Geschwindigkeit von 5,0 cm³/min durch die Mittennadel. Die Faser wurde bei 27°C in einem Koagulierbad aus 50 % Dimethylacetamid und 50 % Wasser koaguliert. Die Temperatur des Gemisches in dem Behälter war höher als die Tem-

peratur in dem Koagulierbad. Die Faser wurde mit 6 m/min auf eine erste Rolle aufgewickelt und wurde mit dem Koagulierbad-Gemisch gewaschen. Die Faser wurde auch mit Wasser auf einer zweiten Rolle gewaschen, und danach in kochendem Wasser zwischen der zweiten und der dritten Rolle auf das 2,5-fache gedehnt. Die Faser wurde dann auf ein 0,8-Verhältnis zwischen der dritten und vierten Rolle entspannt und wurde dann mit einer Leesona-Wickeleinrichtung mit 12 m/min auf eine Spule aufgewickelt. Nach dem Trocknen der Vorläuferfaser auf der Spule wurde sie an der Eingangsseite eines Konvertierungssofens angeordnet. Ein Teil der Vorläuferfaser auf der Spule wurde in den Ofen eingebracht und bei 1100°C umgewandelt, wobei Reduktionsgase in die Ausgangsseite des Ofens in einer Menge von 14 l/min eingeleitet wurden. Das Reduktionsgas bestand aus 1,9 % CO und der Rest aus Wasserstoff. Sowohl die Vorläuferfaser als auch die Nickellegierung-Faser wies eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen mit einer kompakten Schicht an der Faseraußenfläche auf. Die Nickellegierungsfaser hat einen Außendurchmesser von etwa 559 µm und einen Innendurchmesser von etwa 173 µm.

Beispiel 4

128,8 g (wasserfreies) Natriumsilikat, 28,8 g Siliziumdioxid und 40,6 g Kalziumoxid wurde in 600 cm³ Dimethylacetamid gemischt. Die Mischung wurde sorgfältig gemischt und Agglomerate wurden 0,5 h lang in einem Waring-Mischer zerkleinert. Der Inhalt des Mixers wurde auf + 10°C abgekühlt. 135,9 g eines Acrylnitril-Kopolymeren (etwa 93 % Acrylnitril und etwa 7 % Vinylacetat) wurden dem Mischer zugefügt und von Hand gemischt, um ein ziemlich gleichförmiges Gemisch zu erhalten.

Der Mischer wurde mit hoher Drehzahl gedreht, um das Oxid zu mischen und das Polymer vollständig aufzulösen. Der Mischer wurde abgeschaltet, wenn die Temperatur des Gemisches 100°C erreichte. Während des Mischens wurde ein Vakuum von etwa 56 cm Hg über dem Inhalt des Mixers aufrechterhalten, um Lufteinschlüsse in dem Gemisch zu verringern.

Das sich ergebende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitril-Kopolymers, das eine feine Dispersion der Natriumsilikat-, Siliziumdioxid- und Kalziumoxid-Partikel enthält. Dieses Gemisch wurde in den (Dotier-)Behälter einer Spinnzuleitung eingebracht. Das Gemisch wurde dann einem Vakuum von etwa 56 cm Hg 0,5 h lang ausgesetzt, und wurde dann zum Spinnen mit einer in ein Koagulierbad eingetauchten Spinn Düse unter einen Druck von 2,4 kg/cm² gesetzt. Eine sich mit 25 U/min drehende Pumpe lieferte 14,6 cm³/min des Gemisches. Das Gemisch wurde durch ein grobes Sieb mit einer Maschenweite von 0,177 mm (80 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde einer Hohl faser-Spinn Düse mit einem Außendurchmesser von etwa 1321 µm und einer hohlen Mittennadel mit einem Außendurchmesser von 889 µm und einem Innendurchmesser von 584 µm zugeführt. Wasser diente als das innere Koagulierungsmittel und strömte mit 3,1 cm³/min durch die Mittennadel. Die Faser wurde bei 27°C in einem Koagulierbad mit 45 Volumenprozent Dimethylacetamid und 55 Volumenprozent Wasser koaguliert. Die Temperatur des Gemisches in dem Dotierbehälter war höher als die Temperatur in dem Koagulierbad. Das Spinnen wurde zweigeteilt unterbrochen, aber Proben der Vorläufer faser wurden erhalten, welche eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen hatten. Ein Teil der Vorläufer faser wurde bei 110°C 8 min. lang in einer Stickstoffatmosphäre durch einen Ofen geleitet. Der Teil der Hohl faser wurde schwarz, wahrscheinlich infolge des Vorhandenseins von Kohlenstoff-

partikeln. Diese Faserprobe wurde dann in einer Luftatmosphäre 1 h lang auf 1000°C erhitzt. Der sich ergebende Abschnitt einer Glas-Hohlfaser war hart und hatte fortlaufend eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen mit einer kompakten Schicht an der Faseraußenfläche. Die Faser hat einen Außendurchmesser von etwa 1311 µm und einen Innendurchmesser von etwa 1048 µm.

Beispiel 5

Ein Gemisch von 920 g Nickeloxid (i.c.); (Fisher N-66), 80 g Magnetit (Fe_3O_4) (Fisher I-119) und 800 cm³ Dimethylacetamid wurde in eine Stahlkugeln enthaltende Kugelmühle eingebracht. Die Kugelmühle wurde gedreht, bis diese Materialien gründlich gemischt waren, und die Agglomerate und andere große Partikeln wurden im wesentlichen zerkleinert. Dieses Gemisch wurde auf etwa + 10°C abgekühlt und durch einen Buckner-Trichter gefiltert, bei welchem ein feines Filtermedium aus 100 % Hylonfiltergewebe verwendet wurde (Style No. W.N.H.Y 7MO-PD8 (Feon)). Die Stahlkugeln wurden durch ein großes über dem Buckner-Tunnel angeordnetes Sieb getrennt. Mit dem Filtergewebe wurden große Partikel oder Agglomerate entfernt, welche nicht während des Mahlens in der Kugelmühle zerkleinert worden waren.

Der Ausfluß aus dem Filter strömte unmittelbar von dem Trichter in einen großen Waring-Mischer. 204,8 g eines Acrylnitril-Kopolymeren (etwa 93 % Acrylnitril und 7 % Vinylacetat) wurden dem Mischer zugesetzt und vorgemischt, um ein ziemlich gleichförmiges Gemisch zu erhalten. (Das Lösungsmittel ist abgekühlt worden, um das Polymer ohne eine Auflösung oder Zersetzung vormischen zu können). Durch den Mischer wurden die Oxide gemischt und das Polymer aufgelöst. Das Mischen wurde beendet, wenn die Temperatur

75°C erreichte, was mittels eines in die Mischung eingetauchten Thermoelementes gefühlt wurde. Die Wärme für den Temperaturanstieg wurde durch den Abbau an mechanischer Energie während des Mischens zugeführt. In dieser Mischdauer wurde ein Vakuum von etwa 56 cm Hg über dem Inhalt des Mixers aufrechterhalten, um einen Gaseinschluß in dem Gemisch zu verringern. Das sich ergebende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitril-Kopolymeren, das eine gleichförmige Dispersion der Oxidpartikel enthielt.

Dieses Gemisch wurde unmittelbar an den Dotierbehälter einer Spinnleitung mit einer in ein Koagulierbad eingetauchten Spinndüse übertragen. Das Gemisch wurde einem Druck von 4,2 kg/cm² ausgesetzt und es wurde mit der Pumpen begonnen. Eine Pumpe wurde mit 6,0 U/min gedreht, und lieferte 3,5 cm³/min des Gemisches. Das Gemisch wurde durch ein Filterstapel mit einem Stahlfendfilter mit einer lichten Maschenweite von 0,037 mm (400 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde zur Bildung der Hohlfaser einer Spinndüse zugeführt. Die Spinndüse hatte einen Außendurchmesser von etwa 711 µm und eine Mittelnadel mit einem Außendurchmesser von etwa 457 µm und einem Innendurchmesser von 254 µm. Das innere Koagulierungsmittel, welches Wasser bei 22°C war, strömte mit einer Geschwindigkeit von 0,76 cm³/min durch die mittlere Nadel. Das Koagulierbad enthielt bei 18°C 65 % Dimethyl-acetamid und 35 % Wasser. Die Temperatur der Mischung in dem Dotierbehälter war höher als die Temperatur des Koagulierbades. Nach dem Durchlaufen der Faser durch das Koagulierbad wurde es mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min auf eine erste Rolle gewickelt. Es wurde auf dieser Rolle mit einer Lösung aus dem Koagulierbad gewaschen (um dadurch den Koagulierungsprozeß zu unterstützen). Die Faser wurde auf einer zweiten Rolle mit endionisiertem Wasser gewaschen. Die Faser wurde zwischen

der zweiten und dritten Rolle in einem kochenden Wasser enthaltenden Dehnungsbad (um das 2,5-fache) gedehnt. Nach dem Dehnen wurde die Faser bei einem 0,8 Verhältnis zwischen der dritten und vierten Rolle entspannt (getempert). Schließlich wurde Faser mit 12 m/min mit einer Leesona-Wickeleinrichtung auf eine Spule gewickelt. Die polymere Vorläufer Hohlfaser hatte einen Außendurchmesser von etwa 643 μ m und einen Innendurchmesser von etwa 0,5 dieses Wertes.

Die Spule mit der Vorläuferfaser wurde etwa 18 h in einem Behälter eingeweicht, durch den ständig frisches deionisiertes Wasser hindurchfloß. Nachdem die Spule 14 h lang an der Luft bei Raumtemperatur und -feuchtigkeit getrocknet wurde (etwa 25°C und 50 % relativer Feuchtigkeit), wurde die Spule auf der Innenseite eines Konvertierungsofens angeordnet. Die Faser wurde von der Spule vor dem Nassen und Dämpfen in einem Wasserbehälter abgewickelt. Die Faser wurde dann mittels eines Förderbandes durch eine kleine Zuführöffnung in den Ofen eingebracht. Die Ofentemperatur betrug 1080°C und mit einer Geschwindigkeit von 7,61/min wurde das Gas eingeleitet, das etwa 34,4 % Wasserstoff, 0,9 % Kohlenmonoxid und 64,7 % Stickstoff enthielt. Die Konvergierungszeit betrug bei der Betriebstemperatur 8 min.

Die resultierende Nickel-Eisen-Legierungs-Faser hatte wie Vorläuferfaser eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen und einer Haut an der Außenfläche. Die Faser war hart bzw. fest und dehnbar. Die Faser hatte einen Außendurchmesser von etwa 381 μ m und einen Innendurchmesser von etwa 203 μ m.

Während eines Versuchs mit einem Reformiergas, das etwa 37 % Wasserstoff und 51 % Wasserdampf enthielt, wobei die restlichen Teile aus kleinen Mengen Kohlenmonoxid, Kohlen-

dioxid und Methan bestanden, ist die Durchsatzgeschwindigkeit für Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle

Temperatur (°C)	Durchsatzgeschwindigkeit $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{-sec-(cmHg)}^{0,5}$
700	$1,2 \times 10^{-3}$
750	$1,7 \times 10^{-3}$
800	$2,2 \times 10^{-3}$
855	$3,0 \times 10^{-3}$

Beispiel 6

Ein Gemisch von 264 g β -Aluminiumoxid (gebranntes XB-2, Superground von der Alcoa Chemical Company) und 600 cm^3 Dimethylacetamid wurden in eine Keramikugeln enthaltende Kugelmühle eingebracht. Das Gemisch wurde etwa 100 h lang gemahlen, um die Bestandteile sorgfältig zu mischen und Agglomerate zu zerkleinern. Der Inhalt der Kugelmühle wurde dann in einen großen Waring-Mischer eingebracht, nachdem die Keramikugeln abgesondert wurden. Der Inhalt des Mixers wurde auf -10°C abgekühlt und ein Acrylnitril-Kopolymer (etwa 87 % Acrylnitril, etwa 7 % Vinylacetat und etwa 6 % Vinylbromid wurden zusammen mit $0,6 \text{ cm}^3$ eines Benetzungsmittel (Tween 40) zugesetzt. Der sich ergebende Schlamm wurde abgekühlt, um ein Vormischen des Kopolymeren ohne dessen Auflösung zu ermöglichen. Mit dem Mixer wurde dann das β -Aluminiumoxid gemischt und das Polymer aufgelöst. Das Mischen wurde beendet, wenn eine Temperatur von 65°C erreicht war. Die Wärme für den Temperaturanstieg wurde durch den Verlust an mechanischer Energie während des Mischens geliefert. Während des Mischens wurde ein Vakuum

über dem Inhalt des Mischers aufrechterhalten, um Gas-einschlüsse in dem Gemisch zu verringern. Das sich ergebende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitril-Kopolymeren, das eine gleichförmige Dispersion der β -Aluminiumoxid-Partikel enthielt.

Das Gemisch wurde an den Dotierbehälter einer Spinnleitung mit einer in ein Koaguliermittel eingetauchten Spinndüse übertragen. Das Gemisch wurde einem Druck von $4,5 \text{ kg/cm}^2$ ausgesetzt und es wurde mit dem Pumpen begonnen. Eine Pumpe lieferte das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von $7,0 \text{ cm}^3/\text{min}$. Das Gemisch wurde durch ein in der Leitung angeordnetes Filter mit einer Maschenweite von $0,25 \text{ mm}$ (60 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde zur Bildung einer Hohlfaser einer Spinndüse zugeführt. Diese Spinndüse hatte einen Außendurchmesser von etwa $1067 \mu\text{m}$ und eine mittlere Nadel mit einem Außendurchmesser von $711 \mu\text{m}$ und einem Innendurchmesser von etwa $406 \mu\text{m}$. Der innere Koagulierfluid, Wasser mit 22°C , strömte mit einer Geschwindigkeit von $3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$ durch die mittlere Nadel. Das Koagulierbad war ein Gemisch von jeweils Volumenprozent Methylacetamid und Wasser bei 21°C . Die Temperatur des Gemisches in dem Dotierbehälter war höher als die Temperatur in dem Koagulierbad. Die koagulierte Faser wurde auf eine erste Rolle mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min aufgewickelt und wurde mit der Koagulierbadlösung gewaschen, um die Koagulation weiter zu unterstützen. Die Faser wurde mit deionisiertem Wasser auf der zweiten Rolle gewaschen. Die Faser wurde zwischen der zweiten und dritten Rolle in kochendem Wasser (auf das 2,5-fache) gedehnt. Um die Zähigkeit bzw. Härte zu erhöhen, wurde die Faser zwischen der dritten und vierten Rolle in kochendem Wasser entspannt (Verhältnis 0,8). Schließlich wurde die Faser mit 12 m/min mit einer Leesona-Aufwickeleinrichtung auf eine Spule aufgewickelt. Ein Teil der sich ergebenden

Faser wurde über Nacht in einer 10 %igen Natriumkarbonat-Lösung eingeweicht und in einem Trockenofen bei etwa 65°C unter einem Vakuum von 56 cm Hg etwa 2 h lang getrocknet. Ein Teil dieser getrockneten Verläuferfaser wurde mit Aluminiumoxid-Pulver bedeckt und unter Stickstoff bei 1750°C erhitzt und 1 h lang auf dieser Temperatur gehalten. Die sich ergebende β -Aluminiumoxid aufweisende Hohlfaser und die Verläuferfaser wiesen eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen und mit einer kompakten Schicht an der Faseraußenfläche auf. Die Faser hatte einen Außendurchmesser von etwa $599\text{ }\mu\text{m}$ und einen Innendurchmesser von etwa $318\text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 7

292 g zerstäubtes Aluminiumpulver (von Reynolds Metals Co., Güte 1-131) und 204,8 g eines Acrylnitril-Kopolymeren (etwa 93 % Acrylnitril und etwa 7 % Vinylacetat) wurden von Hand in 800 cm^3 eines vorher auf 10°C abgekühlten Dimethylacetamid-Lösungsmittels dispergiert. Ein gründliches Mischen des Aluminiumpulvers und ein Auflösen des Kopolymeren wurde in einem Waring-Mischer durchgeführt, bis eine Endtemperatur von 70°C erreicht war. Die Wärme für den Temperaturanstieg wurde aus dem Abbau mechanischer Energie während des Mischens erhalten. Das sich ergebende Gemisch wurde von dem Mischer an den Dotierbehälter einer Spinnleitung übertragen, wobei eine Hohlfaser-Spinn-düse in ein Koagulierbad eingetaucht war. Eine Pumpe lieferte $7,0\text{ cm}^3/\text{min}$ des Gemisches an eine Spinn-düse. Die Spinn-düse hatte einen Außendurchmesser von etwa $1829\text{ }\mu\text{m}$ und eine mittlere Nadel mit einem Außendurchmesser von $1245\text{ }\mu\text{m}$ und einen Innendurchmesser von $883\text{ }\mu\text{m}$. Das innere Koagulierfluid, das der mittleren Nadel zugeführt wurde, war Wasser mit etwa 25°C . Das Koagulierbad war bei 18°C ein Gemisch von 65 Vol.% Dimethylacetamid mit Wasser. Die Tempe-

ratur des Gemisches in dem Dotierbehälter war höher als die Temperatur in dem Koagulierbad. Die koagulierte Faser wurde aus dem Koagulierbad heraus auf eine erste Rolle mit 6 inch/min aufgewickelt und wurde mit der Koagulierbad-Lösung gewaschen, um die Koagulation zu unterstützen. Die Faser wurde mit deionisiertem Wasser auf der zweiten Rolle gewaschen. Die Faser wurde dann zwischen der zweiten und dritten Rolle in kochendem Wasser (auf das 2,5-fache) gedehnt. Die Faser wurde dann zwischen der dritten und vierten Rolle in kochendem Wasser getempert (Verhältnis 0,8). Proben der sich ergebenden Vorläufer-Hohlfasern wurden von der vierten Rolle genommen. Diese wurden unter dem Mikroskop geprüft und es wurde eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen festgestellt.

Eine Probe der Vorläuferfaser wurde in einen Röhrenofen eingebracht und bei Anwesenheit von Luft auf bis zu 1000°C erhitzt. Die Probe wurde dann 2 h lang auf dieser Temperatur erhalten. Nach dem Abkühlen der Faser wurde die resultierende Aluminiumoxid-Hohlfaser geprüft und es wurde eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen festgestellt. Die Faser hatte einen Außendurchmesser von etwa $823\,\mu\text{m}$ und einen Innendurchmesser von $404\,\mu\text{m}$.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h :

1. Wasserstoffdiffusionszelle mit einer nichtporösen Sperrschicht, durch die Wasserstoff diffundieren kann, gekennzeichnet dadurch, daß die nichtporöse Sperrschicht, durch die Wasserstoff diffundieren kann, monolithische Metallhohlfasern aufweist, durch die Wasserstoff diffundieren kann und die eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen und eine im wesentlichen nichtporöse, kompakte Schicht aufweisen.
2. Wasserstoffdiffusionszelle nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die nichtporöse Sperrschicht, durch die Wasserstoff diffundieren kann, ein Bündel von Metallfasern aufweist, die eine Vielzahl von Schnüren mit einer Anzahl von solchen miteinander verzwirnten Hohlfasern aufweist.
3. Wasserstoffdiffusionszelle nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie zwecks Ausbildung als Brennstoffzelle eine Brennstoffelektrode enthält, die eine nichtporöse Grenzsicht aufweist, durch die Wasserstoff diffundieren kann und die monolithische Metallhohlfasern aufweist, durch die Wasserstoff diffundieren kann und welche eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen Hohlraumvolumen und eine im wesentlichen poröse kompakte Schicht aufweisen.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

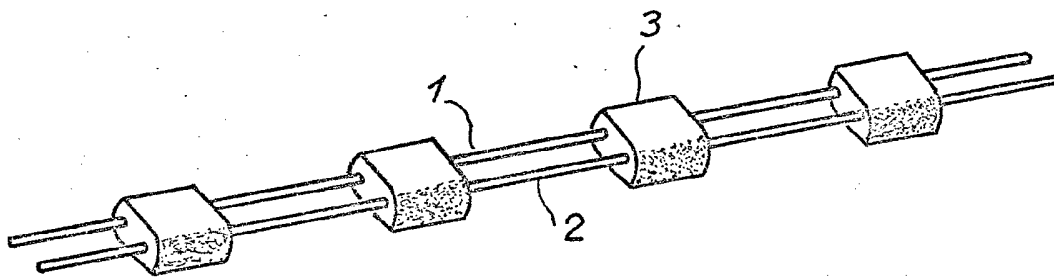


Fig. 1

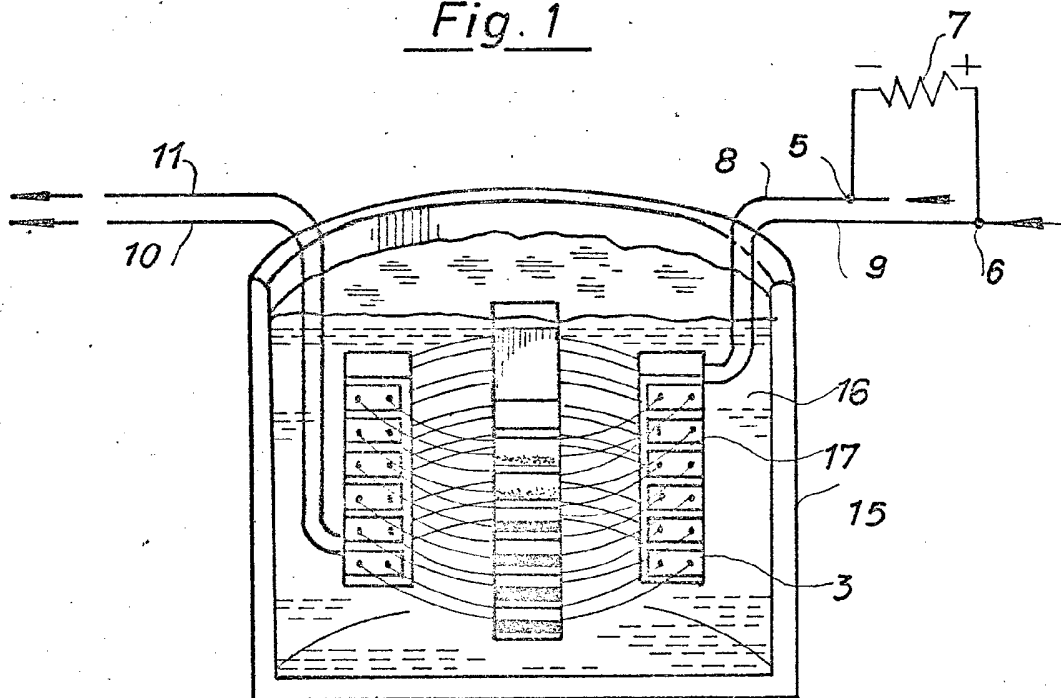


Fig. 2