



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 10 371 T2 2007.10.31**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 472 755 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 10 371.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA03/00216**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 706 147.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/069705**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.02.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **21.08.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.11.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **13.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.10.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01M 8/24 (2006.01)**  
**B01D 63/02 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**78548 14.02.2002 US**

(73) Patentinhaber:

**Alberta Research Council, Inc., Edmonton,  
Alberta, CA**

(74) Vertreter:

**Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**SARKAR, Partho, Edmonton, Alberta T6W 1C3,  
CA; RHO, Hongsang, Edmonton, Alberta T6J 6M8,  
CA**

(54) Bezeichnung: **GEBÜNDELTE ROHRFÖRMIGE FESTOXID-BRENNSTOFFZELLEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

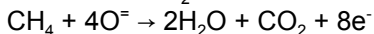
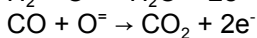
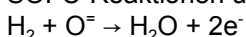
**Beschreibung**

## Bereich der Erfindung

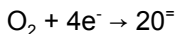
**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft im Allgemeinen Bündel von Fluidabtrennern, Bündel von Membranreaktoren und Bündel von röhrenförmigen Festoxid-Brennstoffzellen.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Im Allgemeinen weisen Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) ein durch einen keramischen Festphasenelektrolyten getrenntes Paar von Elektroden (Anode und Kathode) auf. Um eine angemessene ionische Leitfähigkeit in solchen keramischen Elektrolyten zu erreichen, wird die SOFC bei einer erhöhten Temperatur betrieben, typischerweise in der Größenordnung von 1000°C. Das Material in typischen SOFC Elektrolyten ist ein völlig dichtes (d.h. nicht poröses) yttriumoxidstabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ), welches ein exzellenter Leiter für negativ geladene Sauerstoffionen (Oxidionen) bei hohen Temperaturen darstellt. Typische SOFC-Anoden sind aus porösem Nickel/Zirkoniumdioxid-Cermet gemacht, während typische Kathoden aus magnesiumdotiertem Lanthanmanganat (LaMnO<sub>3</sub>) oder einem strontiumdotierten Lanthanmanganat (auch bekannt als Lanthanstrontiummanganat (LSM)) gemacht sind. Während des Betriebs reagiert Wasserstoff oder Kohlenmonoxid (CO) in einem über die Anode fließenden Brennstofffluss mit durch den Elektrolyten geleiteten Oxidionen, um Wasser und/oder CO<sub>2</sub> und Elektronen zu erzeugen. Die Elektronen fließen von der Anode zum Äußeren der Brennstoffzelle über einen äußeren Stromkreis durch einen Verbraucher in dem Stromkreis und zurück zur Kathode, wo Sauerstoff aus einem Luftstrom die Elektronen aufnimmt und in Oxidionen umgewandelt wird, welche in den Elektrolyten eingespeist werden. Die auftretenden SOFC-Reaktionen umfassen: Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



**[0003]** Bekannte SOFC-Ausgestaltungen umfassen planare und röhrenförmige Brennstoffzellen. Die PCT-Anmeldung Nr. PCT/CA01/00634 der Anmelderin offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer röhrenförmigen Brennstoffzelle durch elektrophoretische Abscheidung (EPD). Die Brennstoffzelle weist mehrere konzentrische Schichten auf, und zwar eine innere Elektrodenschicht, eine mittlere Elektrolytschicht und eine äußere Elektrodenschicht. Die inneren und äußeren Elektroden können in geeigneter Weise die Anode bzw. Kathode darstellen, und in diesem Fall kann Brennstoff durch Fließen durch ein

Rohr der Anode zugeführt werden und Luft kann der Kathode durch Fließen über eine äußere Oberfläche des Rohres zugeführt werden.

**[0004]** Ebenso ist es bekannt, eine Mehrzahl von röhrenförmigen Brennstoffzellen in einem Satz oder einem "Bündel" anzuordnen, um die elektrische Ausgangsleistung zu erhöhen. Ausgestaltungen für das Zusammenbündeln von dickwandigen, röhrenförmigen Brennstoffzellen mit einem relativ großen Durchmesser ( $\geq 5$  mm) sind vorgeschlagen worden, welche im Wesentlichen selbsttragend sind; z.B. ist es bekannt, röhrenförmige Brennstoffzellen mit einem großen Durchmesser in einer rasterartigen Schablone anzuordnen und die Brennstoffzellen mit Nickelfilzabstandshaltern untereinander zu verbinden. Diese und andere bekannte Ausgestaltungen für röhrenförmige, selbsttragende Brennstoffzellen mit großen Durchmessern sind insbesondere nicht gut geeignet für Brennstoffzellen mit kleinem Durchmesser ( $\leq 5$  mm), besonders dann, wenn solche Brennstoffzellen mit kleinem Durchmesser in einem dicht gepackten Satz angeordnet sind. Daher ist es wünschenswert, eine verbesserte Bündelausgestaltung zur Verfügung zu stellen, die eine dichte Packung einer Mehrzahl von röhrenförmigen Brennstoffzellen und insbesondere von Brennstoffzellen mit kleinem Durchmesser ermöglicht.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0005]** Gemäß einem Aspekt der Erfindung, werden gebündelte Brennstoffzellen zur Verfügung gestellt, wobei eine Mehrzahl von röhrenförmigen Brennstoffzellen in einer durchgängigen, festphasigen, porösen Matrix eingebettet ist. Die Matrix kann ein elektronischer oder ein gemischter (elektronischer und ionischer) Leiter sein. Jede Brennstoffzelle weist eine innere Elektrodenschicht, eine äußere Elektrodenschicht und eine Elektrolytschicht, die zwischen die innere und äußere Elektrodenschicht geschichtet ist, auf. Ein erster Reaktant kann durch die Matrix und zu der äußeren Elektrodenschicht wenigstens einer der Brennstoffzellen hin fließen, und ein zweiter Reaktant kann durch das Innere wenigstens einer der Brennstoffzellen und zu der inneren Elektrode derselben hin fließen. Die Matrix kann ein poröser Festkörper-schaum sein und eine Porosität zwischen 25% und 95% aufweisen. Alternativ kann die Matrix aus Metall-draht oder einer Metall-, Keramik- oder Cermetwolle gefertigt sein.

**[0006]** Die Brennstoffzellen können vom Typ eines Festoxids sein, und in diesem Fall kann die Zusammensetzung der Matrix ein elektronisch oder gemischt leitendes Material umfassen. Insbesondere kann das Matrixmaterial aus einer Gruppe ausgewählt werden bestehend aus: Lanthanstrontiummanganat, dotiertem LaCrO<sub>3</sub> (z. B. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>, LaCr(Mg)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,

LaCa<sub>1-x</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>3</sub>), rostfreiem Stahl 316 und 316L, Ni-yttriumoxidstabilisiertem Zirkoniumdioxid, Ni- und dotiertem Zirkoniumdioxid-Cermet, Ni-dotiertem CeO<sub>2</sub>-Cermet, Cu-dotiertem Ceriumoxid-Cermet, Silber-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silber-(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet Silberlegierung-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet; Silberlegierung-(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet; Silber und dessen Legierungen, Inconel-Stahl und jeder Superlegierung, ferritischem Stahl, SiC, und MoSi<sub>2</sub>. Der Durchmesser von wenigstens einer der Brennstoffzellen kann im Bereich von etwa 10 µm bis 5000 µm liegen. Die innere Elektrodenschicht kann eine Anode sein und die äußere Elektrodenschicht eine Kathode, und in diesem Fall ist der erste Reaktant Oxidationsmittel und der zweite Reaktant Brennstoff. Die innere Elektrodenschicht wenigstens einer der Brennstoffzellen kann durch elektrophoretische Abscheidung, elektrolytische Metallabscheidung oder elektrolytische Kompositabscheidung erzeugt sein.

**[0007]** Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Herstellungsverfahren für gebündelte Brennstoffzellen bereitgestellt mit.

- (a) Herstellen einer Mehrzahl von röhrenförmigen Brennstoffzellen, wobei jede Brennstoffzelle eine innere Elektrodenschicht, eine äußere Elektrodenschicht und eine zwischen den inneren und äußeren Elektrodenschichten angeordnete Elektrolytschicht aufweist;
- (b) Beschichten der Brennstoffzellen mit einem Schlamm mit einer Zusammensetzung, die ein Matrixmaterial umfasst, das bei Sinterung zu einer durchgängigen, festphasigen, porösen Matrix wird;
- (c) Bündeln der Brennstoffzellen derart, dass die Schlammbeschichtung jeder der Brennstoffzellen Kontakt zur Schlammbeschichtung der benachbarten Brennstoffzellen hat; und
- (d) Sintern der beschichteten und gebündelten Brennstoffzellen zur Verfestigung der Matrix und Einbettung der Brennstoffzellen darin, wodurch ein Bündel erzeugt wird, wobei ein erster Reaktant durch die Matrix und zu der äußeren Elektrodenschicht wenigstens einer der Brennstoffzellen hin fließen kann und ein zweiter Reaktant durch das Innere wenigstens einer der Brennstoffzellen und zur inneren Elektrode derselben hin fließen kann.

**[0008]** Der Herstellungsschritt der Brennstoffzelle kann zuerst ein Ausbilden einer inneren Elektrodenschicht auf einer brennbaren Ablagerungskathode durch einen Prozess aufweisen, der ausgewählt wird aus einer Gruppe bestehend aus: elektrophoretischer Ablagerung, elektrolytischer Metallablagerung oder elektrolytischer Kompositablagerung, dann ein Ausbilden einer Elektrolytschicht auf der inneren Elektrodenschicht durch elektrophoretische Ablagerung, dann ein Ausbilden einer äußeren Elektroden-

schicht auf die Elektrolytschicht, und danach ein Durchführen eines Sinterungsschrittes, welcher die Ablagerungskathode verbrennt und dabei eine hohle, röhrenförmige Brennstoffzelle hinterlässt.

**[0009]** Das Matrixmaterial in dem Schlamm kann aus der Gruppe ausgewählt werden bestehend aus: Lanthanstrontiummanganat, dotiertem LaCrO<sub>3</sub> (z.B. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>, LaCr(Mg)O<sub>3</sub>, LaCa<sub>1-x</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>3</sub> und LaCr(Mg)O<sub>3</sub>), rostfreiem Stahl 316 und 316L, Ni-yttriumoxidstabilisiertem Zirkoniumdioxid, Ni- und dotiertem Zirkoniumdioxid-Cermet, Ni-dotiertem CeO<sub>2</sub>-Cermet, Cu-dotiertem Ceriumoxid-Cermet, Silber-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silber-(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silberlegierung-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silberlegierung-(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet; Silber und dessen Legierungen, Inconel-Stahl und jeder Superlegierung, ferritischem Stahl, SiC und MoSi<sub>2</sub>. Beispiele von (Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet umfassen Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> und Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>. Im Falle von Y-Ba-Cu-O ist das gebräuchlichste Gemisch YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>, wobei Y durch ein anderes Seltene Erde-Element ersetzt werden kann. Der Schlamm kann des Weiteren einen Schaumbildner umfassen, so dass nach einer gewählten Hitzebehandlung eine poröse Festkörperschaummatrix gebildet wird. Der Schlamm kann auch, oder stattdessen, brennbare Partikel umfassen, die bei einer gewählten Hitzebehandlung verbrennen, um Poren in der Matrix zu bilden.

**[0010]** Die Schritte des Beschichtens der Brennstoffzellen mit Schlamm und des Bündelns der Brennstoffzellen können ein Bündeln der Brennstoffzellen in einem Behältnis und dann das Hinzugeben des Schlamms in das Behältnis derart aufweisen, dass die Brennstoffzellen im Behältnis in den Schlamm eingetaucht werden. Alternativ können die Brennstoffzellen beschichtet werden und dann brennbare Abstandshalter vor der Bündelung zwischen die Brennstoffzellen angeordnet werden. Noch eine weitere, alternative Vorgehensweise weist ein Beschichten der Brennstoffzellen, dann ein Anordnen der beschichteten Brennstoffzellen auf einem flexiblen Folie und dann ein Bearbeiten der Folie derart, dass die Brennstoffzellen in eine gewünschte Bündelkonfiguration gelangen.

**[0011]** Gemäß noch einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen gebündelter Brennstoffzellen bereitgestellt mit:

- (a) Herstellen einer Mehrzahl von röhrenförmigen Brennstoffzellen, wobei jede Brennstoffzelle eine innere Elektrodenschicht, eine äußere Elektrodenschicht und eine zwischen den inneren und äußeren Elektrodenschichten angeordnete Elektrolytschicht aufweist;
- (b) Anordnen einer Mehrzahl von brennbaren Tei-

len in einer Bündelkonfiguration, dann Eintauchen der brennbaren Teile in einen Schlamm mit einer Zusammensetzung, die ein Matrixmaterial umfasst, das bei Sinterung zu einer festen, elektronisch oder gemischt (ionisch und elektronisch) leitenden, porösen Matrix wird;

(c) Sintern des Schlammes und der brennbaren Teile derart, dass die Matrix gebildet wird und die brennbaren Teile verbrennen, wodurch eine Mehrzahl von Kanälen in der Matrix erzeugt wird; und,

(d) Einsetzen wenigstens einer Brennstoffzelle in wenigstens einen Kanal;

wodurch ein Bündel erzeugt wird, wobei ein erster Reaktant durch die Matrix und zu der äußeren Elektrodenschicht wenigstens einer der Brennstoffzellen hin fließen kann und ein zweiter Reaktant durch das Innere wenigstens einer der Brennstoffzellen und zur inneren Elektrode derselben hin fließen kann. Dieses Verfahren kann den weiteren Schritt (e) umfassen mit einem Hinzugeben eines Bindemittels in den Kanal zwischen der Brennstoffzelle und der Matrix und dann einem Sintern des Schlammes derart, dass die Brennstoffzelle sicher in die Matrix eingebettet ist.

**[0012]** Gemäß noch einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen gebündelter Brennstoffzellen bereitgestellt mit:

(a) Herstellen einer Mehrzahl von röhrenförmigen Brennstoffzellen, wobei jede Brennstoffzelle eine innere Elektrodenschicht, eine äußere Elektrodenschicht und eine zwischen den inneren und äußeren Elektrodenschichten angeordnete Elektrolytschicht aufweist;

(b) Einbetten der Brennstoffzellen in ein brennbares Schablonenmaterial;

(c) Imprägnieren des Schablonenmaterials mit einem Schlamm mit einer Zusammensetzung, die ein Matrixmaterial umfasst, das bei Sinterung zu einer durchgängigen, festphasigen, porösen Matrix wird; und

(d) Sintern des imprägnierten Schablonenmaterials derart, dass das brennbare Schablonenmaterial verbrennt und die Matrix gebildet wird, wodurch ein Bündel erzeugt wird, wobei ein erster Reaktant durch die Matrix und zu der äußeren Elektrodenschicht wenigstens einer der Brennstoffzellen hin fließen kann und ein zweiter Reaktant durch das Innere wenigstens einer der Brennstoffzellen und zu der inneren Elektrode derselben hin fließen kann. Das Schablonenmaterial kann ausgewählt werden aus einer Gruppe bestehend aus: einem Schwamm, Kohlefilz oder Grafitfilz. Die poröse Matrix kann ein elektronischer oder gemischter (elektronischer und ionischer) Leiter sein. Die Brennstoffzelle kann vor dem Sintern in das Schablonenmaterial eingebettet werden. Alternativ kann die Brennstoffzelle und ein Bindemittel nach dem Sintern in die Matrix eingebettet und dann das Bindemittel einer Hitzebe-

handlung ausgesetzt werden, die ausreicht, die Brennstoffzelle mit der Matrix zu verbinden. In diesem alternativen Ansatz können Kanäle in der Matrix gebildet werden, um die Brennstoffzellen aufzunehmen.

**[0013]** Gemäß noch einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden bereitgestellt mit einer Mehrzahl von röhrenförmigen Fluidtrennmembran-Anordnungen und einer durchgängigen, festphasigen, porösen Matrix, in der die Anordnungen eingebettet sind. Jede Anordnung weist eine poröse Trennschicht und eine poröse Trägerschicht in benachbartem Kontakt mit der Trennschicht auf. Die Porosität der Trennschicht wird in Abhängigkeit der abzutrennenden Fluide ausgewählt. Ein unabgetrenntes Fluid kann durch eine von entweder der Matrix oder dem Inneren wenigstens einer der Anordnungen fließen, und ein abgetrenntes, von dem unabgetrennten Fluid durch die Trennschicht abgetrenntes Fluid kann durch das Andere, entweder das Innere wenigstens einer der Anordnungen oder die Matrix, fließen.

**[0014]** Die Trennschicht kann eine Dicke von ungefähr 0,5 bis 100 µm, eine durchschnittliche Porengröße zwischen 0,5 und 10 µm und eine Zusammensetzung, die eins oder mehr aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zirkoniumdioxid,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Ton, Mullit,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zirkoniumdioxid-Gemische oder  $\text{TiO}_2$  umfasst, aufweisen. Die durchschnittliche Porengröße der Trägerschicht kann größer oder gleich der durchschnittlichen Porengröße der Trennschicht sein und kann eine Zusammensetzung haben, die eins oder mehr aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zirkoniumdioxid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zirkoniumdioxid-Gemische,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Ton, Mullit oder  $\text{TiO}_2$  umfasst.

**[0015]** Die Matrix kann ein poröser Festkörper-schaum sein und eine Zusammensetzung haben, die eines oder mehrere aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zirkoniumdioxid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zirkoniumdioxid-Gemischen,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Ton, Mullit oder Stahl umfasst. Die Matrix kann auch mit  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysator beschichtet werden.

**[0016]** Die Vorrichtung kann als Membranreaktor dienen. Die Trennschicht kann als Membranreaktor-Trennmembran dienen und daher eine Zusammensetzung haben, die Material umfasst, das die Konversion oder Selektivität einer oder mehrerer chemischer Reaktionen der Fluide beeinflusst, die durch die Vorrichtung fließen können. Andere Vorrichtungsteile, wie die poröse Matrix, im Inneren der Röhre oder der hohlen Membran können eine Katalysatorbeschichtung aufweisen, um den Prozess zu fördern. Insbesondere kann die Membranreaktorschicht eine Zusammensetzung haben, die Pd oder Pd-Legierung (zur Wasserstoffabtrennung) mit einer Dicke zwischen etwa 0,5 und 10 µm oder Sr-Fe-Co-O (für Sauerstoffparathion, Herstellung von SYNGAS mittels teilweiser Oxidation) mit einer Dicke zwischen

etwa 0,5 und 50 µm umfasst.

#### Detaillierte Beschreibung der Zeichnungen

[0017] [Fig. 1](#) ist eine schematische Seitenteilansicht von gebündelten Brennstoffzellen, welche in einer porösen Festschaummatrix eingebettet sind.

[0018] [Fig. 2](#) ist eine schematische Hinteransicht einer röhrenförmigen Brennstoffzelle, die in die Matrix eingebettet ist.

[0019] [Fig. 3](#) ist eine schematische Seitenteilansicht einer Brennstoffzelle und der Matrix aus [Fig. 2](#).

[0020] [Fig. 4](#) ist eine optische Mikroskopaufnahme der Matrix.

[0021] [Fig. 5\(a\)](#) und [Fig. 5\(b\)](#) sind schematische Hinteransichten von gebündelten Brennstoffzellen mit einer Mehrzahl von röhrenförmigen Brennstoffzellen, die in die Matrix ([Fig. 5\(a\)](#)) eingebettet sind, und einer Mehrzahl von Brennstoffzellen und Unterbündeln von Brennstoffzellen, die in die Matrix eingebettet sind ([Fig. 5\(b\)](#)).

[0022] [Fig. 6\(a\)](#) und [Fig. 6\(b\)](#) sind Ablaufdiagramme für die Schritte zum Herstellen einer inneren Elektrode einer röhrenförmigen SOFC; insbesondere [Fig. 6\(a\)](#) stellt die Herstellung einer zweilagigen Elektrodenstruktur dar, und [Fig. 6\(b\)](#) stellt die Produktion einer einlagigen Elektrodenstruktur dar.

[0023] [Fig. 7](#) ist eine schematische Darstellung des Verfahrens zum Herstellen einer einlagig geformten Elektrode, wie sie in dem Ablaufdiagramm von [Fig. 6\(b\)](#) gezeigt ist.

[0024] [Fig. 8](#) ist eine schematische Darstellung des Verfahrens zum Herstellen einer zweilagig geformten Elektrode, wie sie in dem Ablaufdiagramm von [Fig. 6\(a\)](#) gezeigt ist.

[0025] [Fig. 9\(a\)](#) und [Fig. 9\(b\)](#) sind schematische Darstellungen des Ausbildens von Öffnungen in eine Brennstoffzellenelektrode durch Anwendung von Abdeckstreifen über einem leitenden Kern.

[0026] [Fig. 10](#) ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur elektrophoretischen Ablagerung (EPD), die dazu benutzt wird, eine Elektrolytschicht auf die Elektrode von [Fig. 7](#) oder [Fig. 8](#) aufzubringen.

[0027] [Fig. 11](#) ist eine schematische Schnittansicht einer Vorrichtung zum Einbetten der Brennstoffzellen in die Matrix.

[0028] [Fig. 12](#) ist eine schematische Hinteransicht einer Vorrichtung zum Einbetten der Brennstoffzellen

in die Matrix, wie sie in [Fig. 11](#) gezeigt ist.

#### Detaillierte Beschreibung

##### Definitionen

[0029] Beim Beschreiben der vorliegenden Erfindung haben, wenn nicht anders angegeben, die folgenden Bezeichnungen die folgenden Bedeutungen. Alle Bezeichnungen, die hierin nicht definiert sind, haben ihre gebräuchlich fachbekannten Bedeutungen.

[0030] Die Bezeichnungen "Faser" oder "Faden" beziehen sich auf eine Einzelsträhne eines faserigen Materials; "Fasertau" oder "Faserbündel" sollen sich auf ein Multifadengarn oder einen Satz von Fasern beziehen; und "Faserkern" soll sich auf eine Faser, einen Faden, ein Fasertau oder ein Faserbündel beziehen. In allen Fällen ist der Faserkern elektrisch leitend oder behandelt, um elektrisch leitend zu sein, um dessen Benutzung als Elektrode zu ermöglichen.

[0031] Die Bezeichnung "Keramik" bezieht sich auf anorganische, nicht-metallische, feste Materialien mit einer vorwiegend kovalenten oder ionischen Bindung, die ohne Einschränkung metallische Oxide umfassen (wie Oxide von Aluminium, Silizium, Magnesium, Zirkonium, Titan, Chrom, Lanthan, Hafnium, Yttrium und Mischungen derselben) und nicht-oxidische Gemische umfassen, die ohne Einschränkung Karbide (wie denen von Titan, Wolfram, Bor, Silizium), Silizide (wie Molybdändisilizid), Nitride (wie denen von Bor, Aluminium, Titan, Silizium) und Boride (wie denen von Wolfram, Titan, Uran) und Mischungen derselben umfassen; Spinelle, Titanate (wie Bariumtitanat, Bleititanat, Bleizirkoniumtitanate, Strontiumtitanat, Eisentitanat), keramische Supraleiter, Zeolithe, und keramische, feste, ionische Leiter (wie yttriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumdioxid, Beta-Aluminiumoxid und Ceraten) umfassen.

[0032] Die Bezeichnung "Cermet" bezieht sich auf ein zusammengesetztes Material mit einer Keramik in Kombination mit einem Metall, typischerweise, aber nicht notwendigerweise, einem gesinterten Metall, und welches typischerweise eine hohe Beständigkeit gegen Temperatur, Korrosion und Abrieb aufweist.

[0033] Die Bezeichnung "hohle, anorganische Membran (HIM)" bezieht sich auf einen röhrenförmigen Körper mit einem anorganischen Material. Die Querschnittsgeometrie kann von beliebiger Form sein wie z.B. rund, quadratisch, rechteckig, dreieckig und polygonisch. Die Längsgeometrie des röhrenförmigen Körpers kann von jeder Form sein wie z.B. länglich, schlangenförmig und aufgewickelt. Die Membran kann porös oder nicht porös sein. Das anorganische Material umfasst Metall, Cermetgemisch

sche, Keramik und Keramik-Keramik-Gemische.

**[0034]** Die Bezeichnung "porös" im Kontext von hohlen Keramik-, Metall-, Cermetmembranen und -matrizen bedeutet, dass das keramische Material Poren (Lücken) umfasst. Daher ist die Dichte des porösen Membranmaterials kleiner als die theoretische Dichte des Materials. Die Lücken in den porösen Membranen und Matrizen können verbunden sein (d.h. vom Typ eines Kanals) oder unverbunden sein (d.h. isoliert). In einer porösen, hohlen Membran oder einer Matrix ist die Mehrzahl der Poren verbunden. Um als porös im hier benutzten Sinne in Bezug auf Membranen bezeichnet zu werden, sollte eine Membran eine Dichte haben, die maximal etwa 95% der theoretischen Dichte des Materials beträgt. Die Größe der Porosität kann durch Messen der Raumdichte des porösen Körpers und aus der theoretischen Dichte der Materialien in dem porösen Körper bestimmt werden. Die Porengröße und deren Verteilung in einem porösen Körper können mit Quecksilber oder Nicht-Quecksilberporosimetern, BET oder Mikrostrukturbildanalyse gemessen werden, wie es dem Fachgebiet wohlbekannt ist.

**[0035]** Die Bezeichnung "Unterbündel von Brennstoffzellen" bezieht sich auf eine Gruppe von zwei oder mehr Brennstoffzellen für die Benutzung in einem Brennstoffzellenbündel, wobei die Brennstoffzellen in dem Unterbündel parallel verbunden sind, so dass der Strom, der durch den Unterbündel produziert wird, der aufsummierte Strom jeder Brennstoffzelle in dem Unterbündel ist.

**[0036]** Die Bezeichnung "Brennstoffzellenbündel" bezieht sich auf eine Gruppe von ein oder mehr Brennstoffzellen und/oder Unterbündeln von Brennstoffzellen für die Benutzung in einem Brennstoffzellensystem.

#### Struktur

**[0037]** Bezüglich [Fig. 1](#) und gemäß einer Ausführungsform der Erfindung umfasst ein Brennstoffzellenbündel **10** eine Mehrzahl von röhrenförmigen festen Oxidbrennstoffzellen **12**, wobei jede Röhre in Längsrichtung parallel zueinander angeordnet ist. In Bezug auf [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) weist jede Brennstoffzelle **12** drei konzentrische, hohle, anorganische Membranen (HIM) auf, die in ständigem Kontakt miteinander eine Multimembranstruktur bilden. Die inneren und äußeren Membranen **14**, **16** dienen als Elektroden und die mittlere Membran **18** dient als Elektrolyt.

**[0038]** Um als Elektroden zu dienen, sind die inneren und äußeren Membranen **14**, **16** aus einem Material hergestellt, das porös, katalytisch und elektrisch leitend ist. Die elektrische Leitung kann nur über Elektronentransport ("elektronisch leitend") oder nur über Ionentransport ("ionisch leitend") oder über

eine Mischung aus Elektronen- und Ionentransport ("gemischt leitend") stattfinden. Das ermöglicht den Elektroden, Strom einzusammeln, einem Reaktant den Fluss durch das Elektrolyt zu erlauben, chemische Reaktionen anzuregen und Ionen zu befördern, die durch den Elektrolyten **18** dringen. In dieser Ausführungsform ist die innere Elektrode **14** aus einem Nickel- und Zirkoniumdioxid-Cermet gemacht und dient als Anode in der Brennstoffzelle **12**. Die Anode **14** kann optional eine dünne Nickelschicht auf der inneren Oberfläche der Cermetschicht aufweisen, so dass eine zweilagige Anodenstruktur bereitgestellt wird. Die äußere Elektrode **16** ist aus LSM oder einer Mischung aus, Elektrolyt und LSM gemacht und dient als Kathode in der Brennstoffzelle. Der Elektrolyt **18** ist aus einem Zirkoniumdioxid-Keramik-Material gemacht. Die Anode **14** hat vorzugsweise eine Dicke zwischen 1 µm und 800 µm. Die Kathode **16** hat vorzugsweise eine Dicke zwischen 1 µm und 200 µm. Der Elektrolyt **18** hat vorzugsweise eine Dicke zwischen 0,5 µm und 25 µm.

**[0039]** Optional kann jede Elektrodenschicht, d.h. Anode oder Kathode, aus mehrfachen Unterschichten bestehen. Zum Beispiel kann die Kathode **16** Unterschichten (nicht gezeigt) umfassen, wie z.B. eine Kathodenfunktionsunterschicht, eine Kathodenunterschicht und eine Kathodenstromkollektorunterschicht. In ähnlicher Weise kann die Anode **14** eine Funktionsunterschicht, eine Anodenunterschicht und eine Anodenstromkollektorunterschicht aufweisen. Die primäre Funktion der Kathodenfunktionsschicht ist es, die elektrochemische Reaktion zu fördern, und ihre zweite Funktion ist es, den Strom zu sammeln. Diese Schicht besteht aus elektrolytischem Material und LSM, um mehr aktive Stellen für die elektrochemische Reaktion bereitzustellen. Die Hauptfunktion der Kathodenunterschicht ist es, den Strom zu sammeln und Stellen für die elektrochemische Reaktion bereitzustellen. In einer Anoden-gestützten Brennstoffzelle dient die Anodenunterschicht vorrangig als Trägerschicht, aber dient auch zum Sammeln des Stromes und Fördern der elektrochemischen Reaktion.

**[0040]** In bestimmten kommerziellen Anwendungen ist es wünschenswert, ein Brennstoffzellensystem bereitzustellen, das eine relativ hohe Leistungsdichte hat, d.h. ein Brennstoffzellensystem, das ein hohes Leistungs-Volumen-Verhältnis bereitstellt. Solch hohe Leistungsdichten können durch Bündeln der Brennstoffzellen **12** in dichter Nähe zueinander erreicht werden, um das Brennstoffzellenbündel **10** herzustellen. Außerdem können hohe Leistungsdichten durch Erhöhen der aktiven Oberfläche pro Volumeneinheit des Systems erreicht werden; z.B. kann die aktive Oberfläche pro Volumeneinheit durch Senkung des Durchmessers jeder röhrenförmigen Brennstoffzelle **12** erreicht werden, wodurch die Anzahl der Brennstoffzellen **12** erhöht wird, die in ein ge-



gebenes Volumen gepackt werden können. Dadurch ist es vorteilhaft, röhrenförmige Brennstoffzellen **12** mit kleinem Durchmesser von 10 µm bis 5000 µm in dieser Ausführungsform einzusetzen. Diese Brennstoffzellen **12** mit kleinem Durchmesser, insbesondere, wenn diese aus Keramik oder einigen derer Zusammensetzungen hergestellt sind, neigen dazu, ein wenig zerbrechlich zu sein und sind relativ anfällig für Schäden während des Einsetzens in eine dicht gepackte Anordnung; d.h., dass brüchige, keramische Strukturen dazu neigen, katastrophal auszufallen. Dünnwandige, längliche, keramische Strukturen neigen dazu, besonders zerbrechlich zu sein und können ausfallen, wenn sie Biegekräften oder Vibrationen ausgesetzt sind, die die Bruchbelastung der Keramik übersteigen. Daher sind die Brennstoffzellen **12** in einer durchgängigen, festphasigen, porösen Schaummatrix **20** eingebettet.

**[0041]** Die Matrix **20** ist aus Keramik oder einem anderen Material hergestellt, das typischen SOFC-Betriebstemperaturen standhält, z.B. Stahl oder einer Superlegierung. Vorzugsweise ist die Matrix **20** aus LSM hergestellt, um einen Betrieb bei etwa 1000 °C zu ermöglichen. Dieses Material ermöglicht es der Matrix **20**, auch als Kathode zu dienen, d.h. um Strom einzusammeln, um Sauerstoff in Oxidationen zu ionisieren und diese Ionen zum Elektrolyten zu leiten. Die Matrix **20** füllt die Räume zwischen den Brennstoffzellen und berührt die äußere Oberfläche von jeder Brennstoffzelle **12**, d.h. die Kathodenschicht **16** jeder Brennstoffzelle **12**. Die Matrix **20** kann aus dem gleichen Material wie die Kathodenschicht **16** sein, wodurch sie dazu dient, die effektive Oberfläche der Kathode und die Fläche zum Einsammeln von Elektronen und ionisierendem Sauerstoff (siehe [Fig. 3](#) und [Fig. 2](#)) zu erhöhen.

**[0042]** Wenn auch die Matrix in dieser Ausführungsform aus LSM hergestellt ist, kann die Matrix **20** alternativ aus jedem geeigneten, elektronisch oder gemischt (elektronisch und ionisch) leitenden, porösen Festkörpermateriale hergestellt sein. Als ein elektronischer Leiter kann die Matrix **20** Elektrizität durch Elektronentransport tragen, z.B. Metalle. Als ein gemischter Leiter kann die Matrix **20** Elektrizität durch Elektronen- und Ionentransport tragen, z.B. LSM oder Metall/Keramikgemische. Als ein ionischer Leiter kann die Matrix **20** Elektrizität durch Ionentransport tragen, z.B. yttriumoxiddotiertes Zirkoniumdioxid. Geeignete alternative Materialien für die Matrix umfassen: dotiertes  $\text{LaCrO}_3$  (z.B.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$ ,  $\text{LaCa}_{1-x}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ), rostfreien Stahl (z.B. 316, 316L), Cermeten wie: Ni-yttriumoxidstabilisiertes Zirkoniumdioxid, Ni- und dotiertes Zirkoniumdioxid-Cermet, Ni-dotiertes  $\text{CeO}_2$ -Cermet, Cu-dotiertes Ceriumoxid-Cermet, Silber-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silber-(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet; Silberlegierung-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet; Silberlegie-

rung-(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet; Silber und dessen Legierungen, Inconel-Stahl oder jede Superlegierung, ferritischen Stahl, SiC, und  $\text{MoSi}_2$ .

**[0043]** Die Matrix **20** ist porös (mit verbundenen Poren vom Kanaltyp), um einen Durchfluss von Oxidationsmittel durch das Bündel **10** und zur Kathodenschicht **16** jeder Brennstoffzelle **12** zu ermöglichen. Die Porosität der Matrix **20** ist derart gewählt, dass eine ausreichende Oxidationsmitteldurchflussrate und eine ausreichende mechanische Stärke bereitgestellt wird, um als Trägerstruktur für das Brennstoffzellenbündel **10** zu dienen. In dieser Verbindung hat die Matrix **20** eine Porosität zwischen 25% und 95%, vorzugsweise zwischen 40% und 95% und noch mehr bevorzugt von etwa 60%. In Bezug auf [Fig. 4](#) und wie unter "Herstellung" beschrieben, ist die Matrix in dieser Ausführungsform ein fester Schaum, der durch Sinterung eines Schaumschlammes hergestellt wird. Allerdings kann die Matrix aus anderen Materialien hergestellt sein, wie Metalldraht oder Metall-, Keramik- oder Cermetwolle.

**[0044]** Durch Anordnen einer Mehrzahl von Brennstoffzellen **12** zum Bündel **10** können kommerziell nutzbare elektrische Leistungsniveaus erreicht werden. Da die Matrix **20** elektrisch leitend ist, sind alle Brennstoffzellen **12**, die die Matrix **20** berühren, elektrisch parallel zueinander geschaltet, so dass die effektive Spannung eines Unterbündels gleich der Spannung einer einzelnen Zelle **12** mit der höchsten Spannung ist und der effektive Strom des Unterbündels **20** die Summe der Ströme ist, die von jeder Brennstoffzelle **12** produziert werden.

**[0045]** In Bezug auf [Fig. 5\(a\)](#) kann das Brennstoffzellenbündel **10** derart ausgebildet sein, dass eine Vielzahl von Brennstoffzellen **12** in der Matrix **20** eingebettet sind. Alle Brennstoffzellen **12** in diesem Bündel sind parallel geschaltet. Das Bündel ist in einem Behälter **22** eingefasst, der thermisch und elektrisch isoliert ist. Ein geeignetes Material für das Behältnis ist eine Keramik, wie z.B. Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid, Aluminium-Zirkoniumdioxid-Gemisch, Spinell, Quarz, keramisches Aerogel oder poröse Keramiken. Das Behältnis kann zwei Schichten haben, wobei die innere Schicht aus einem Stahl oder einer Superlegierung und die äußere Schicht aus Keramik hergestellt ist.

**[0046]** In Bezug auf [Fig. 5\(b\)](#) kann das Brennstoffzellenbündel **10** so ausgestaltet sein, dass eine Mischung aus einer Mehrzahl von individuellen Brennstoffzellen **12** und Brennstoffzellenunterbündeln **30** in die Matrix **20** eingebettet ist. Ein Brennstoffzellenunterbündel **30** stellt eine oder mehrere Brennstoffzellen **20** dar, welche in die Matrix **20** in der Weise eingebettet und elektrisch isoliert von anderen Brennstoffzellen **12** in dem Bündel **10** sind, dass das Unterbündel **30** elektrisch in Reihe mit anderen Unterbün-

deln **30** oder Brennstoffzellen **12** im Bündel **10** geschaltet werden kann. Jedes Unterbündel **30** ist von einem elektrischen oder einem thermischen und elektrischen Isolator **24** umgeben. Der Isolator **24** verhindert, dass die Matrix **20** im Unterbündel **30** in elektrischen Kontakt mit der Matrix außerhalb des Unterbündels **30** gerät, wobei verhindert wird, dass die Brennstoffzellen **12** im Unterbündel **30** mit anderen Brennstoffzellen **12** oder Unterbündeln **30** im Bündel **10** kurzgeschlossen werden.

**[0047]** Der Isolator **24** ist ein flexibles Blatt, das um das Unterbündel **30** gewickelt wird; das Blatt erstreckt sich über die Länge der Brennstoffzellen **12** und kann aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (dicht oder porös), keramischem Filz oder einem zusammengesetzten Material aus einer äußeren Metallschale mit einer inneren, isolierenden Keramikauskleidung hergestellt sein. Alternativ kann der Isolator eine feste zweilagige Schale sein, die eine äußere Keramikschicht und eine innere leitende Metallauskleidung aufweist.

**[0048]** Das Bündel **10**, wie in einer der [Fig. 5\(a\)](#) oder [Fig. 5\(b\)](#) dargestellt, ist in einem Behältnis **22** eingeschlossen und kann kombiniert mit anderen Brennstoffzellenteilen (nicht gezeigt) ein Brennstoffzellensystem bilden, z.B. mit einem Brennstoff- und Oxidationsmittelsaugrohr, welches an das Zulaufende des Bündels **30** aufgesetzt werden kann, einem Brennstoff- und Oxidationsmittelauslassrohr, das am Auslassende des Bündels **30** aufgesetzt werden kann, usw. Nach dem Montieren arbeitet das Brennstoffzellensystem derart, dass Brennstoff von einer Brennstoffquelle (nicht gezeigt) durch das Ansaugrohr und durch das Innere jeder einzelnen Brennstoffzelle **12** geleitet wird, so dass der Brennstoff die Anodenoberfläche **14** jeder Brennstoffzelle **12** erreicht, und dadurch, dass Oxidationsmittel von einer Oxidationsmittelquelle (nicht gezeigt) durch die poröse Matrix **20** geleitet wird, in der die Brennstoffzellen **12** eingebettet sind, so dass Oxidationsmittel die Kathodenoberfläche **16** jeder Brennstoffzelle **12** erreicht. Unbenutzter Brennstoff und verbrauchtes Oxidationsmittel werden dann aus dem Block **30** über das Auslassrohr abgesaugt. Ein elektrischer Strom, der durch die elektrochemische Reaktion in jeder Brennstoffzelle erzeugt wird, wird durch die Anode **14** eingesammelt und zu den Enden jeder Brennstoffzelle **12** und zu einem äußeren Stromkreis, zu einem mit dem Stromkreis verbundenen Verbraucher und dann zurück zur Kathode **16** jeder Brennstoffzelle **12** geleitet.

#### Herstellung

**[0049]** Ein Verfahren zum Herstellen der röhrenförmigen Brennstoffzellen **12** und zur Einbettung dieser Brennstoffzellen **12** in die poröse Matrix **20** ist in den folgenden Absätzen beschrieben.

#### A. Ausbilden einer röhrenförmigen Brennstoffzelle

**[0050]** In Bezug auf die [Fig. 6-Fig. 11](#) kann die innere Elektrodenschicht **14** jeder Brennstoffzelle **12** durch Ablagern von Cermetmaterial auf einem brennbaren, elektrisch leitenden Kern **32** (und gewöhnlich bezeichnet als "Ablagerungselektrode") mittels elektrophoretischer Abscheidung (EPD) oder mittels elektrolytischer Kompositabscheidung (CED) gebildet werden. Die Elektrolytschicht **18** kann durch Ablagern von YSZ-Material auf der inneren Elektrodenschicht **14** mittels EPD gebildet werden. Die äußere Elektrodenschicht **16** kann dadurch gebildet werden, dass zunächst eine LSM-Schicht durch Tauchbeschichtung, Anstrich oder EPD auf den Elektrolyt **18** aufgetragen wird.

**[0051]** Der Herstellungsprozess einer inneren Elektrode und eines Elektrolyten durch EPD ist in der PCT-Anmeldung Nr. PCT/CA01/00634 [(WO-A-01/86030)] beschrieben. CED ist ein Prozess zur Ablagerung eines zusammengesetzten Materials (z.B. Cermet) auf einem leitenden Kern mittels Elektrolyse und ist gezeigt in den [Fig. 6\(b\)](#) und [Fig. 7](#). Der CED-Prozess benötigt zwei Ablagerungselektroden (Anode und Kathode), ein Elektrolytbad (z.B. Lösungsgemisch) und eine Elektronenquelle (wie gezeigt in Schritt 25(b) der [Fig. 6\(b\)](#)). Die Metallsalzlösung kann in geeigneter Weise die Krohn-Bright-Nickel-Elektrolytlösung von Krohn Technical Products, Carlstadt N.J. 07072 sein, der keramische Partikel zugesetzt sind. Die Elektronen "e" können durch eine äußere Gleichstromquelle zugeführt werden, welche über einen äußeren Stromkreis mit der Ablagerungsanode und -kathode verbunden ist. Sobald die gemischte CED-Lösung einem Strom ausgesetzt wird, wandern Metallionen  $\text{M}^{n+}$  und keramische Partikel durch das Bad von der Ablagerungsanode und lagern sich auf der Ablagerungskathode ab, wobei Elektronen über den Stromkreis von der Ablagerungsanode zur Ablagerungskathode wandern. Der Strom findet solange Anwendung bis sich eine Membranschicht einer gewünschten Dicke auf der Ablagerungselektrode (Schritt 27(a) bzw. (b) der [Fig. 6\(a\)](#) bzw. (b)) abgelagert hat.

**[0052]** Optional kann zunächst eine elektrisch leitende Metallschicht **34**, z.B. Nickel, auf der Ablagerungselektrode **32** abgelagert werden, bevor die Cermettschicht abgelagert wird (siehe [Fig. 6\(a\)](#) und [Fig. 8](#)). Die Nickelschicht kann durch elektrolytische Metallabscheidung (MED) abgelagert werden, welche ähnlich ist zur CED, außer dass das Elektrolytbad eine Metallsalzlösung ist (Schritt 25(a) in [Fig. 6\(a\)](#)) und dass nach der Elektrolyse eine Metallschicht auf die Ablagerungselektrode aufgetragen ist (Schritt 26(a) in [Fig. 6\(a\)](#)). Andere geeignete Metalle umfassen Kupfer, Palladium, Chrom, Platin, Gold, Silber und/oder dessen Legierungen. Wenn die innere Elektrode **14** als Kathode dient, weist die innere



Elektrode **14** vorzugsweise entweder Platin, Gold, Silber und/oder dessen Legierungen auf. Die Metallsalzlösung kann passenderweise Krohn-Bright-Nickel-Elektrolytlösung sein. Nickel ist eine außerordentlich geeignete Wahl für den Gebrauch in der Anode, da es relativ günstig ist, effektiv als Elektronenleiter und als Katalysator für die Anode fungiert und dabei hilft, natürliches Brennstoffgas in Wasserstoffatome und Kohlenmonoxide aufzuspalten.

**[0053]** Die innere Elektrode als Anode **14** kann durch Hinzufügen von brennbaren Zusätzen, wie Kohle, Ruß, Grafitpulver, Maisstärke und Reisstärke, zum Elektrolytbad porös gemacht werden. Wie unten detaillierter beschrieben, wird ein Sinterprozess auf die Elektrode **14** angewendet, welche bewirkt, dass die brennbaren Materialien verbrennen und Poren in der Elektrode **14** hinterlassen.

**[0054]** Vorzugsweise ist die Anode **14** porös und um die Ablagerungselektrode **32** angelagert, so dass sie die Ablagerungselektrode **32** gänzlich umgibt. Allerdings kann entsprechend einer alternativen Ausführungsform der Erfindung vor der MED nichtleitendes Schablonenmaterial ([Fig. 9\(a\)](#)) und [Fig. 9\(b\)](#)) auf die Ablagerungselektrode **32** angeordnet werden, so dass bei der Ablagerung des Anodenmaterials dieses nur auf denjenigen Bereichen der Ablagerungselektrode abgelagert wird, welche nicht durch das Schablonenmaterial abgedeckt sind. Nachdem das Schablonenmaterial entfernt wird, bildet sich eine Anode **14** aus, die Öffnungen aufweist (wo das Schablonenmaterial vorher war), welche den Zugang von Reaktanten zum Elektrolyten **18** ermöglichen. Das Schablonenmaterial kann in Form von parallel verteilten Streifen **36** oder einem Spiralstreifen (nicht gezeigt) ausgestaltet sein. Oder das Schablonenmaterial kann die Form von rechteckigen Maschen **38** annehmen; nachdem die Maschen entfernt worden sind, ist eine Anode **14** mit einem Muster von Rechtecken entsprechend der Öffnungen der Maschen **38** ausgebildet. Es ist offenkundig, dass das Maskenmaterial in einer Mehrzahl von Formen angeordnet werden kann. Zum Beispiel können die Streifen eine Vielzahl von Quadraten aufweisen, so dass, nachdem die Streifen entfernt werden, eine Anode mit einem maschenähnlichen Muster ausgebildet ist.

**[0055]** Die Elektrode **14** kann aus einer Mehrzahl von verschiedenen brennbaren, elektrisch leitenden Kernen bestehen, einschließlich einer Kohlenstofffaser, einem Kohlenstofftau oder einer Kohlenstoffstange. Die Kohlenstofffaser kann einen Durchmesser von ungefähr 5 µm oder weniger haben und kann geeignet sein, um sehr feine HIMs zu erzeugen. Am anderen Ende der Skala können Fasertäue mit einem Durchmesser von ungefähr 5 oder 6 mm benutzt werden, um größere HIMs zu erzeugen. Am oberen Ende der Skala können Stangen mit einem gewünschten Durchmesser anstelle von Fasertäuen

benutzt werden. Außerdem können die Stangen jede geeignete Querschnittskonfiguration haben.

**[0056]** Das Fasertau kann mit einem polymerischen Bindemittel oder unbehandelt benutzt werden. Ein behandelter Faserkern wird eine keramische Röhre mit im Wesentlichen einem einzigen Loch erzeugen. Ein Faserkern, der aus einem unbehandelten Fasertau gemacht ist, kann zu einer Röhre mit einer Mehrzahl von Löchern in einem porösen Kern führen. Das Fasertau kann durch kurzes Eintauchen des Taus in eine Lösung von organischem oder polymerischem Bindemittel behandelt werden. In einem Beispiel ist eine Lösung von Nitrozellulose in Aceton geeignet. Die Nitrozellulose bildet eine sehr dünne Beschichtung auf dem Tau und versiegelt die Fadenzwischenräume. Das Bindemittel sollte vorzugsweise im EPD-Medium löslich sein. Nitrozellulose ist ein bevorzugtes Bindemittel, weil es löslich in Ethanol ist, welches ein bevorzugtes EPD-Medium ist.

**[0057]** Wenn die Fadenzwischenräume nicht versiegelt sind, wie bei einem unbehandelten Fasertau, können die abgelagerten Partikel während des Ablagerungsprozesses in das Tau eindringen, was zu einem wie oben erwähnten porösen Kern führt. Der poröse Kern kann in einigen Anwendungen bevorzugt sein, bei denen eine große innere Oberfläche vorteilhaft ist. Beispiele solcher Anwendungen umfassen Katalysatorunterstützungen mit großer Oberfläche oder Membranreaktoren.

**[0058]** Wieder in Bezug auf die [Fig. 6-Fig. 8](#) wird die Elektrode **14** nach der Ablagerung von Elektrodenmaterial vom externen Stromkreis der Galvanisiervorrichtung abgekoppelt und aus dem Elektrolytbad entfernt. Danach, wenn gewünscht, wird sie in eine geeignete Form gebracht (Schritte 28(a) und (b) in [Fig. 6\(a\)](#) und [Fig. 6\(b\)](#), und Schritt C in [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#)). Sowohl Nickel- als auch Cermetschichten sind biegsam (vorausgesetzt, das Cermet wurde mittels CED abgelagert und nicht mittels EPD) und erlauben, dass die Elektrode **14** in eine Mehrzahl von komplexen Formen ohne Bruch gebracht werden kann. Ebenso sind Kohlefaser und unbehandeltes Fasertau elastisch und können in unterschiedliche Formen ohne Bruch gebracht werden. Wenn das Fasertau mit einem organischen Bindemittel behandelt ist, sollte die Verformung durchgeführt werden, bevor das Bindemittel trocknet, da nach dem Trocknen das Bindemittel aushärtet und unelastisch wird. Wenn das Bindemittel vor dem Verformen trocknet, kann ein Lösungsmittel verwendet werden, um das Bindemittel aufzuweichen. Wenn ein Polymerbindemittel benutzt wird, das eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) unterhalb der Raumtemperatur hat, kann die Verformung sogar nach dem Trocknen durchgeführt werden, da das Polymerbindemittel nicht zum Aushärten nach dem Trocknen neigt. Alternativ kann ein thermoplastisches Bindemittel benutzt werden, welches

nach dem Trocknen aushärtet, aber durch Hitzeanwendung elastisch gemacht werden kann. Wenn das Polymerbindemittel eine  $T_g$  größer als Raumtemperatur hat, dann kann das Bindemittel über  $T_g$  erhitzt werden, um es weich genug für die Verformung zu machen.

**[0059]** Die Elektrode **14** kann in Formen gebracht werden, welche außerordentlich geeignet für ihre beabsichtigten Anwendungen sind. Zum Beispiel ist es in SOFC-Anwendungen wünschenswert, die aktive Oberfläche der Brennstoffzelle in einem/einer Volumen/Länge zu maximieren. Formen, welche eine große Oberfläche pro Volumen/Länge aufweisen, umfassen Spiralen- oder Schlangenformen (siehe [Fig. 10](#)). Außerdem kann eine Brennstoffzelle mit einem Ein- und Auslass für ihre Reaktionsmittel am gleichen Ende vorteilhaft sein: weil ein SOFC-System bei sehr hohen Temperaturen arbeitet, müssen Brennstoffzellen effektiv thermisch isoliert von anderen Komponenten in dem System sein, und müssen daher in einer thermisch isolierten Einfassung untergebracht sein. Es kann wünschenswert sein, die Anzahl der Öffnungen in der thermisch isolierten Einfassung zu reduzieren, um die Komplexität der Systemausgestaltung zu verringern, und in dieser Verbindung können die Brennstoffzellen derart ausgebildet sein, dass die Einlässe und Auslässe der Brennstoffzelle durch die gleiche Öffnung in der thermisch isolierten Einfassung passen. In dieser Verbindung kann die Elektrode zu einer "U"-Form gebogen sein, so dass eine U-förmige Brennstoffzelle erzeugt werden kann. Darüber hinaus können spiralenförmige oder schlangenförmige Brennstoffzellen auch derart ausgestaltet sein, dass die Einlässe und Auslässe für das Reaktionsmittel am gleichen Ende liegen.

**[0060]** Nun in Bezug auf [Fig. 10](#), nachdem die Elektrode **14** in eine gewünschte Form (wenn gewünscht) gebracht wurde, wird die Elektrode **14** mit Wasser abgewaschen, um sämtliche Elektrolytbadlösung abzuspolen, und entweder mit Umgebungstemperatur oder erhöhter Temperatur getrocknet (Schritt 29(a) und (b) von [Fig. 6\(a\)](#) und [Fig. 6\(b\)](#)). Eine zweite Schicht für die Elektrode **14** kann wahlweise auf die erste Schicht durch EPD aufgebracht werden; das Material dieser zweiten Elektrodenschicht kann eine Kombination aus NiO und YSZ sein. Daraufhin wird eine keramische Elektrolytschicht **18** durch EPD auf die äußere Oberfläche der Elektrode **14** aufgebracht gemäß den folgenden Schritten:

(a) Vorbereiten einer EPD-Suspension mit einem ausgewählten Verhältnis von keramischem Pulver wie YSZ, Lösungsmittel und Schleifmedium durch Vermahlen und Vermischen dieser Materialien bis die durchschnittliche Partikelgröße eine angemessene Größenordnung erreicht hat. In einer Ausführungsform kann die Partikelgröße im Bereich von 150 nm bis etwa 10 000 nm liegen. Die Partikel sollten vorzugsweise nicht größer als 15

000 nm sein. Noch mehr bevorzugt sollte die Partikelgröße im Bereich zwischen 200 nm und 1000 nm liegen. Wie für einen Fachmann verständlich, können größere Partikelgrößen bei der Keramikmembran zu höherer Porosität führen als bei einer Keramikmembran mit kleinerer Partikelgröße unter identischen Sinterbedingungen (z.B. Temperatur, Zeit, Atmosphäre);

(b) Hinzufügen von zusätzlichem Lösungsmittel, um die gewünschte Konzentration zu erhalten, wobei das Lösungsmittel eine nicht-wässrige, organische Flüssigkeit sein kann, wie Ethanol, Isopropanol, Butanol, Butylamin, Acetylaceton, Methylethylketon, Aceton, Methanol, reiner Alkohol oder Mischungen dessen; geeignete Konzentrationen umfassen 0,25 Vol.% bis 50 Vol.% Partikel in der Suspension;

(c) Hinzufügen von Zusätzen, um die Suspension zu stabilisieren, z.B. Essigsäure, Phosphatester, Zitronensäure, Dolapix (Zschimmer & Schwarz, Deutschland) und Polyethylenimin;

(d) Übertragung der Suspension in eine EPD-Zelle, wie in [Fig. 11](#) gezeigt; die EPD-Zelle enthält ein Behältnis **42**, eine Ablagerungsanode **44**, eine Ablagerungskathode **46** und eine äußere Gleichstromquelle **48**;

(e) Einsetzen der Elektrode **14** in die Suspension und elektrisches Verbinden dieser mit der Ablagerungsanode **44**; ist die Elektrode **14** derart verbunden, dient sie als Ablagerungskathode im EPD-Prozess;

(f) Einschalten der Gleichstromquelle **48**, um den EPD-Prozess zu aktivieren; Fortfahren bis die Elektrode **14** mit keramischem Material einer gewünschten Dicke zwischen 1  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$  bedeckt ist;

(g) Abtrennen und Entfernen des Elektrolyts/Elektrodenaufbaus 50 vom Stromkreis und Entfernen dessen aus der EPD-Zelle; und,

(h) Trocknen des Elektrolyts/Elektrodenaufbaus in Vorbereitung auf das Sintern; das Trocknen kann bei Raumtemperatur oder einer leicht erhöhten Temperatur stattfinden.

**[0061]** Nachdem der Elektrolyt/Elektrodenaufbau getrocknet ist, wird dieser bei einer Temperatur gesintert, welche ausreicht, um den brennbaren, leitenden Kern **32** sowie alle brennbaren Zusätze in den Membranen zu verbrennen. Das Sintern ermöglicht dem Elektrolyt **18**, volle Dichte zu erreichen und dabei die Porosität der inneren Elektrode **14** beizubehalten. Der Sinterzyklus für eine Zirkoniumdioxid-Ablagerung, bei der die Sinteratmosphäre Luft ist, kann dadurch beginnen, dass die Temperatur von ungefähr 500°C auf etwa 900°C mit einer Heizrate von 20°C/h bis 300°C/h und vorzugsweise über eine Dauer von etwa 6 Stunden bis etwa 9 Stunden angehoben und bei dieser Temperatur für etwa 3 Stunden gehalten wird. Die Temperatur kann dann mit einer Rate von etwa 100°C bis etwa 300°C/h auf die Sinter-

temperatur von etwa 1300°C bis etwa 1500°C erhöht und dort für etwa 1 bis 5 Stunden gehalten werden. Die Temperatur kann dann mit einer Rate von ungefähr 100°C bis 300°C/h auf Raumtemperatur gesenkt werden.

**[0062]** Nachdem die Elektrolytschicht **18** auf die innere Elektrode **14** aufgetragen wurde, wird eine äußere Elektrodenschicht **16** durch geeignete Mittel gebildet, welche, ohne Einschränkung, ein Auftragen von Elektrodenmaterial mittels EPD auf den Elektrolyt **18** oder Tauchbeschichten, Bestreichen, Besprühen oder Sol-Gel-Beschichtung des Elektrolyts **18** in einem Elektrodenschlamm (nicht gezeigt) umfassen. Wenn die äußere Elektrode **18** als Kathode dienen soll, kann der Schlamm geeigneterweise aus LSM (oder einem Mg-dotierten Lanthanmanganat), Bindemittel, Lösungsmittel und brennbaren Partikeln zusammengesetzt sein. Die Zusammensetzung der äußeren Elektrode kann geeigneterweise LSM oder eine LSM/Zirkoniumdioxid-Mischung oder ein anderes elektrisch und ionisch leitendes, keramisches Material sein.

**[0063]** Die äußere Elektrode **16** wird dann einem Trocknungsstadium unterworfen, wobei die Elektrode **16** einer Hitze mit steigenden Temperaturen von 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C und 140°C ausgesetzt wird. Die äußere Elektrode **16** kann bei jeder Temperatur für eine Dauer zwischen 10 Minuten und 5 Stunden erhitzt werden.

**[0064]** Dann wird ein letztes Sinterstadium angewendet, um die äußere Elektrode **16** teilweise zu verdichten, die äußere Elektrode **16** mit dem Elektrolyt **18** zu verbinden und alle brennbaren Partikel im Material der äußeren Elektrode zu verbrennen. Der Sinterzyklus, wobei die Sinteratmosphäre Luft ist, kann dadurch beginnen, dass die Temperatur von Raumtemperatur auf eine erste Temperatur von ungefähr 200 bis 250°C und dann auf eine zweite Temperatur zwischen ungefähr 400 bis 600°C und dann auf eine dritte Temperatur zwischen etwa 800 und 900°C und schließlich auf eine Temperatur von 1100 bis 1350°C erhöht wird. Die Heizrate für jede dieser Sinterschritte liegt zwischen 20 und 200°C/h. Die Elektrode wird bei jeder dieser Temperaturen für ungefähr 5 Minuten bis 5 Stunden gehalten. Die Temperatur kann dann mit einer Rate von ungefähr 60 bis 300°C/h auf Raumtemperatur gesenkt werden.

**[0065]** Verschiedene Eigenschaften der inneren Elektrode und des Elektrolyts können gesteuert werden. Zum Beispiel kann der Durchmesser der inneren Elektrode dadurch gewählt werden, dass ein bestimmter Durchmesser des Kerns ausgewählt wird. Die Biegsamkeit der inneren Elektrode **14** kann dadurch gesteuert werden, dass die Menge von Zusätzen gesteuert wird (im Allgemeinen gilt: je größer die Menge von Zusätzen in der zweiten Phase, um so

weniger biegsam ist die Elektrode).

**[0066]** Die Porosität der Elektroden **14** und **16** kann dadurch gesteuert werden, dass die Anzahl und die Art der brennbaren Partikel gesteuert wird, die der keramischen Partikelsuspension zugesetzt sind. Zum Beispiel können brennbare Partikel Ruß, Kohle, Graphit, verschiedene Polymerpulver und zellulose-basierte Pulver umfassen. Als Ergebnis des Zusatzes werden die brennbaren Partikel mit auf dem leitenden Kern während der MED oder CED abgelagert. Wenn die Elektroden **14** und **16** während des Sinterns erhitzt werden, werden die brennbaren Partikel verbrannt (zusammen mit dem Kern), wobei eine durchlässige, hohle Struktur zurückbleibt.

**[0067]** Die Porosität kann auch dadurch gesteuert werden, dass die Temperatur und die Zeit des Sinterprozesses gesteuert werden. Lange Sinterzeiten oder Sintern bei höheren Temperaturen oder eine Kombination aus beidem können die Porosität reduzieren. Die Porosität kann auch dadurch kontrolliert werden, dass die keramische Partikelgröße, deren Verteilung und deren Oberfläche gesteuert wird. Feinere Keramikpartikel und solche mit großer Oberfläche werden normalerweise eine niedrigere Porosität aufweisen als grobes Pulver und solche mit kleiner Oberfläche, wenn beide unter identischen Bedingungen gesintert werden. Porosität kann auch dadurch gesteuert werden, dass Zusätze gesintert werden, welche dem Fach wohl bekannt sind, wie Glas- oder Sol-Gel-Phasen oder jede andere Phasen bildende Flüssigkeit. Die Zeit- und Temperaturparameter in einem typischen Sinterzyklus können durch den Fachmann verändert werden, um ein bestimmtes gewünschtes Ergebnis zu erreichen.

**[0068]** Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird eine röhrenförmige SOFC **12** entsprechend den Schritten im Verfahren oben zusammen mit einem zusätzlichen Sinterschritt erzeugt, welcher auftritt, nachdem die innere Elektrode **14** auf den leitenden Kern aufgetragen wurde, aber bevor der Elektrolyt **18** auf die innere Elektrode **14** aufgetragen wird. Mit anderen Worten, es wird ein Herstellungsprozess einer röhrenförmigen SOFC **12** mit drei Sinterzyklen bereitgestellt. Im ersten Zyklus und nachdem die innere Elektrode **14** gebildet wird, wird der Kern, der die innere Elektrode **14** trägt, einem ersten Sinterzyklus ausgesetzt, wobei die Temperatur von Raumtemperatur auf ungefähr 500°C mit einer Heizrate von ungefähr 30 bis 100°C/h angehoben und bei dieser Temperatur für etwa 10 Minuten bis 3 Stunden gehalten wird. Die Temperatur wird dann mit einer Rate von ungefähr 60 bis 200°C/h auf 900°C erhöht und dann bei dieser Temperatur für ungefähr 15 Minuten bis 3 Stunden gehalten. Schließlich wird die Temperatur mit einer Rate von ungefähr 100 bis 300°C/h auf 1100 bis 1350°C erhöht und hier für ungefähr 1 bis 5 Stunden gehalten. Während dieses

Sinterstadiums verbrennen der brennbare Kern und brennbare Partikel (wenn vorhanden) und hinterlassen eine hohle (und poröse, wenn brennbare Partikel im Elektrodenmaterial vorhanden sind) Elektrodenstruktur. Dann wird die Elektrode mit einer Rate von 100 bis 300°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wird der Zirkoniumdioxid-Elektrolyt durch EPD oder Vakuumgießen auf die Elektrode aufgetragen, und die Elektrode/Elektrolytstruktur wird einem zweiten Sinterzyklus ausgesetzt. In diesem Zyklus wird die Struktur von Raumtemperatur mit einer Rate zwischen ungefähr 60 bis 200°C/h auf 900°C aufgeheizt, und dann, ohne sie bei dieser Temperatur zu halten, mit einer Rate zwischen 200 und 300°C/h auf 1200 bis 1500°C (vorzugsweise auf 1400°C) aufgeheizt und bei dieser Temperatur für ungefähr 1 bis 5 Stunden gehalten. Dann wird die Struktur mit 300°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wird keramisches Material auf den Elektrolyt **18** aufgebracht, um durch Streichen, Tauchbeschichtung usw. die äußere Elektrode **16** zu bilden, und die Brennstoffzellenstruktur wird einem dritten Sinterzyklus ausgesetzt. In diesem Zyklus wird die Struktur von Raumtemperatur auf eine erste Temperatur von ungefähr 200 bis 250°C, dann auf eine zweite Temperatur zwischen ungefähr 400 und 600°C und dann auf eine dritte Temperatur zwischen ungefähr 800 bis 900°C und schließlich auf eine Temperatur zwischen 1200 und 1350°C aufgeheizt. Die Heizrate bei jedem dieser Sinterschritte liegt zwischen ungefähr 20 bis 300°C/h. Die Elektrode wird bei jeder dieser Temperaturen für ungefähr 5 Minuten bis 5 Stunden gesintert. Die Temperatur kann dann mit einer Rate von ungefähr 60 bis 300°C/h auf Raumtemperatur abgesenkt werden.

#### B. Erzeugung eines Bündels oder Unterbündels von Brennstoffzellen

**[0069]** Eine Mehrzahl von Brennstoffzellen **12** kann in einem Bündel **10** oder Unterbündel **30** zur Benutzung in einem Brennstoffzellensystem angeordnet werden. Um die Brennstoffzellen **12** festzuhalten, werden die Brennstoffzellen **12** in einer festen, porösen Schaummatrix **20** eingebettet, die als Trägerstruktur dient. Wenn die Matrix **20** aus bestimmten Materialien hergestellt ist, kann es auch als Teil der Kathode **16** dienen, indem sie Strom sammelt und Sauerstoffionen (Oxidionen) zum Elektrolyt **18** leitet.

**[0070]** Es gibt verschiedene Prozesse, um die Brennstoffzellen in die poröse Matrix einzubetten. Gemäß einem Prozess und in Bezug auf [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) wird eine Vorrichtung **52** bereitgestellt, um eine Mehrzahl von Brennstoffzellen **12** in einen Schlamm von Matrixmaterial einzutauchen. Die Vorrichtung **52** weist ein Paar von Endplatten **54** auf, die aus einer Keramik, einer Superlegierung oder einem anderen Material, das in der Lage ist, dem Sintern Stand zu halten, einem brennbaren, flexiblen Blatt **56** und Mitteln bestehen, um den Schlamm in das Be-

hältnis zu geben (nicht gezeigt). Die Endplatten **54** haben jede eine Vielzahl von Vertiefungen **58** in einer ihrer Hauptflächen; die Vertiefungen **58** sind in Form und Größe geformt, um die Enden der Brennstoffzellen **12** aufzunehmen. Das flexible Blatt **56** kann aus Karton oder einem geeigneten Kunststoffmaterial hergestellt sein. Mit dem Sintern (unten beschrieben) verbrennt das flexible Blatt **56**. Alternativ kann das flexible Blatt **56** durch eine nicht-brennbare Behälterwand (nicht gezeigt) aus Keramik, wie Aluminiumoxid oder Zirkoniumdioxid oder Metall ersetzt werden. Derartige Behälternisse dienen dazu, den Schlamm während der/dem Hitzebehandlung/Sintern zu enthalten, können aber auch als fest eingebaute Komponente des Brennstoffzellenbündels **10** dienen.

**[0071]** Jedes Ende der Brennstoffzelle **12** wird mit einem Schutzmaskenband (nicht gezeigt) oder einer geeigneten, brennbaren Beschichtung eingewickelt, um die Enden frei von Schlamm zu halten. Dann wird jede Endplatte **54** auf alle Enden jeder Brennstoffzelle **12** gespannt, so dass jede Brennstoffzelle **12** festgehalten wird. Dann wird das flexible Sheet **56** um die Brennstoffzellen **12** gewickelt; das Sheet **56** ist groß genug, um sich ganz um die Brennstoffzellen **12** zu wickeln und an jeder Endplatte **54** befestigt zu werden. Nach dem Einwickeln bilden das Sheet **56** und die Endplatten **54** ein zylindrisches Behältnis, das die Brennstoffzellen **12** enthält. Ein Einspritzeingang **60** für den Schlamm wird in einer der Endplatten **54** bereitgestellt.

**[0072]** Der Schlamm ist eine Suspension aus Matrixmaterial, Wasser oder organischem Lösungsmittel, einem Dispergiermittel, einem Schaumbildner, organischen Monomeren und einem Initiator. Das Matrixmaterial ist in diesem Fall LSM (Lanthanstrontiummanganat), aber kann jede Keramik und/oder jedes Metallpulver mit geeigneten Eigenschaften sein, wie dotiertes  $\text{LaCrO}_3$  (z.B.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$ ,  $\text{LaCa}_{1-x}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ), rostfreier Stahl (z.B. 316, 316L), Cermete wie: Niytriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumdioxid, Ni- und dotiertes Zirkoniumdioxid-Cermet, Ni-dotiertes  $\text{CeO}_2$ -Cermet, Cu-dotiertes Ceriumoxid-Cermet, Silber-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silber-(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet; Silberlegierung-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet; Silberlegierung-(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet; Silber und dessen Legierungen, Inconel-Stahl oder jede Superlegierung, ferritischer Stahl, SiC, und  $\text{MoSi}_2$ . Die organischen Monomere können Methacrylsäuremethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylamid oder andere Acrylate sein. Das Dispergiermittel kann Polyacrylsäure sein. Die Schaumbildner können Tergiton TMN10 oder Triton X114 sein. Der Initiator kann Ammoniumpersulfat (APS) sein. Der Schlamm wird mit der Hitzebehandlung einen Schaum bilden, der eine poröse Struktur hat, wobei die Mehrzahl der Poren untereinander verbunden sind, um durchgängige

Wege für die Fluide bereitzustellen. Mit dem Sintern wird dieser Schaum die feste, poröse Schaummatrix **20**.

**[0073]** Stattdessen oder zusätzlich zum Schaumbildner können brennbare Zusätze zum Schlamm zugegeben werden, wie Polymerpulver, organisches Pulver, Sägemehl und Fasern. Bei dem Sintern bei einer ausreichend heißen Temperatur, um die brennbaren Zusätze zu verbrennen, verbrennen die Zusätze, und hinterlassen die Festkörperschaummatrix **20**.

**[0074]** Der Schlamm wird durch den Schlammeingang **60** eingespritzt oder geschüttet bis die Brennstoffzellen **12** im Schlamm eingetaucht sind. Der Schlamm wird zum vollständigen Trocknen bei Umgebungstemperatur (oder bei einer erhöhten Temperatur von ungefähr 120°C) belassen.

**[0075]** Nachdem der Schlamm getrocknet ist, wird das Behältnis und dessen Inhalt gesintert. Der Sinterzyklus umfasst zunächst ein Erhöhen der Temperatur von Umgebungstemperatur auf 200°C und ein Halten bei dieser Temperatur von 1 bis 10 Stunden, dann ein Erhöhen der Temperatur auf 500°C und ein Halten bei dieser Temperatur für 1 bis 10 Stunden, dann ein Erhöhen der Temperatur auf 650°C und ein Halten bei dieser Temperatur für 1 bis 10 Stunden und dann ein Erhöhen der Temperatur auf 900°C und ein Halten bei dieser Temperatur für 1 bis 10 Stunden und schließlich ein Erhöhen der Temperatur auf 1000 bis 1400°C und ein Halten bei dieser Temperatur für 5 Stunden. Die Rate der Temperaturerhöhung in jedem Schritt liegt zwischen 20 und 300°C/h. Die Temperatur darf dann auf Umgebungstemperatur mit einer Rate zwischen 60 und 300°C abfallen.

**[0076]** Während des Sinterns wird das brennbare, flexible Blatt **56** verbrannt und ein Brennstoffzellenbündel **10** oder -unterbündel **30** mit Brennstoffzellen **12** hinterlassen, die in die verfestigte, poröse Matrix **20** eingebettet sind, so dass die Matrix die Länge jeder eingebetteten Brennstoffzelle umgibt (weil die Enden der Brennstoffzelle vor dem Beschichten mit Schlamm maskiert wurden, sind diese frei von der Matrix). Die Endplatten **54** werden dann entfernt und der Block **10** ist bereit für die Kombination mit anderen Komponenten, um ein Brennstoffzellensystem zu bilden, oder das Unterbündel **30** ist bereit für die Kombination mit anderen Unterbündeln, um das Bündel **10** zu bilden.

**[0077]** Gemäß einer ersten alternativen Ausführungsform der Erfindung (nicht gezeigt) kann das Bündel oder Unterbündel dadurch gebildet werden, dass jede Brennstoffzelle erst mit Schlamm beschichtet wird und dann die schlammbeschichteten Brennstoffzellen auf die Platte gesteckt werden, so dass die Schlammschicht auf jeder Brennstoffzelle die Schlammschicht benachbarter Brennstoffzellen

berührt. Die Beschichtung kann durch Tauchbeschichten oder Besprühen oder andere geeignete Mittel aufgetragen werden. Brennbare Abstandshalter können während des Bündelns zwischen die Brennstoffzellen angeordnet werden, um einen gewünschten Abstand zwischen den Brennstoffzellen im Bündel zu bewahren. Die Abstandshalter können verschiedene Geometrien aufweisen, abhängig von der gewünschten geometrischen Konfiguration im Bündel, z.B. werden hexagonale Einsätze ein Bündel von Brennstoffzellen in einer honigwabenähnlichen Konfiguration bilden. Dann können die gebündelten Zellen trocknen und werden gemäß den oben beschriebenen Sinterschritten gesintert, so dass ein Unterbündel mit Brennstoffzellen gebildet wird, die in die poröse Matrix eingebettet werden. Beim Sintern verbrennen die brennbaren Abstandshalter, wenn vorhanden. Alternativ können die Abstandshalter aus einem nicht-brennbaren Material hergestellt sein, wie Metall; solche Abstandshalter verbleiben mit den Brennstoffzellen nach dem Sintern und dienen als Stromsammel und mechanische Unterstützung im Bündel.

**[0078]** Gemäß einer zweiten alternativen Ausführungsform der Erfindung (nicht gezeigt) kann das Bündel oder Unterbündel dadurch gebildet werden, dass zunächst jede Brennstoffzelle mit Schlamm beschichtet wird und dann die schlammbeschichteten Brennstoffzellen auf ein flexibles Blatt aus Papier, einer Kunststoffolie oder einem anderen geeigneten elastischen Material aufgesetzt werden, so dass die Schlammbeschichtung auf jeder Brennstoffzelle die Schlammbeschichtung von angrenzenden Brennstoffzellen berührt. Wieder können brennbare Abstandshalter zwischen die Brennstoffzellen eingesetzt werden. Das flexible Blatt kann dann gefaltet, gebogen oder anders zu einer gewünschten Form des Unterbündels verformt werden, z.B. kann die Folie zu einer zylindrischen oder einer anderen gewünschten Form gebogen werden, um ein Bündel oder Unterbündel zu bilden. Die Brennstoffzellen, der Schlamm und die Folie werden dann getrocknet und gemäß den oben beschriebenen Schritten gesintert. Die Folie kann aus brennbarem Material hergestellt sein, das beim Sintern verbrennt.

**[0079]** Gemäß einer dritten alternativen Ausführungsform der Erfindung (nicht gezeigt) kann das Bündel oder Unterbündel derart gebildet werden, dass zunächst Schlamm in das Behältnis geschüttet wird und dann ein oder mehr brennbare Stäbe oder andere geeignete längliche Elemente in den Schlamm gesteckt werden. Der Schlamm und die Stäbe werden dann getrocknet und gemäß den oben beschriebenen Schritten gesintert, und die Stäbe verbrennen und hinterlassen eine poröse Matrix mit Kanälen entsprechend der verbrannten Stäbe. Dann wird in jeden Kanal eine Brennstoffzelle eingesetzt, die in Form und Größe dem Kanal entspricht. Wenn



die Brennstoffzelle nicht sicher in dem Kanal eingebettet ist, kann ein Bindemittel, wie z.B. zusätzlicher Schlamm, zwischen die Brennstoffzelle und dem Kanal eingefüllt werden, und ein zusätzlicher Trocknungs- und Sinterschritt kann durchgeführt werden, um den Schlamm zu verfestigen und die Brennstoffzelle zu befestigen.

**[0080]** Jedes der oberen Herstellungsverfahren des Unterbündels kann optional einen weiteren Schritt beinhalten, bei dem brennbare Stäbe, Fäden, Fasern, Tauere oder andere geeignete längliche Elemente in den Schlamm eingesetzt werden, bevor dieser trocknet, so dass Kanäle in der Matrix gebildet werden, wenn der Schlamm getrocknet und bei einer Temperatur gesintert wird, die ausreicht, um den Schlamm zur Matrix zu verfestigen und die brennbaren Einsätze zu verbrennen. Diese Kanäle können parallel, senkrecht oder in jeder anderen Richtung bezüglich der Brennstoffzellen liegen.

**[0081]** Gemäß einer vierten alternativen Ausführungsform der Erfindung (nicht gezeigt) kann das Bündel oder Unterbündel derart gebildet werden, dass eine Schablonentechnik verwendet wird. Diese Technik umfasst zunächst das Einsetzen von Brennstoffzellen in ein geeignetes Schablonenmaterial, wie einen Schwamm, Kohlefilz oder Grafitfilz, so dass die Brennstoffzellen sicher gehalten werden. Dann wird das Schablonenmaterial mit dem Schlamm getränkt. Dann werden der Schlamm und die Brennstoffzelle, die die Schablone enthalten, getrocknet und gesintert. Während des Sinterns wird das Schablonenmaterial verbrennen und eine schaumähnliche, poröse Matrix hinterlassen.

**[0082]** Wenn die Brennstoffzellen zu zerbrechlich sind, um ein direktes Einsetzen in das Schablonenmaterial zu überstehen, werden zunächst Metall- oder Kunststoffröhren (mit einem Innendurchmesser mindestens so groß wie der Außendurchmesser einer Brennstoffzelle) in das Schablonenmaterial und dann die Brennstoffzellen in die Röhren eingesetzt. Die Röhren werden dann aus dem Schablonenmaterial herausgezogen, wobei die eingebetteten Brennstoffzellen zurückbleiben. Alternativ können brennbare Röhren oder Stangen in das Schablonenmaterial eingesetzt werden. Die Schablone wird dann mit Schlamm getränkt und getrocknet und gesintert. Mit dem Sintern verbrennen die brennbaren Röhren/Stangen und hinterlassen Kanäle, welche das Einsetzen der Brennstoffzellen in das Schablonenmaterial ermöglicht. Wenn die Brennstoffzellen nicht sicher in diesen Kanälen gehalten werden, kann zusätzlich Schlamm oder ein Bindemittel hinzugegeben werden, welches nach dem Trocknen und Sintern die Brennstoffzellen sicher festhält.

**[0083]** Die Schablone kann ein nicht-brennbares Material, wie ein elektrisch leitender Metallfilz sein.

Der Metallfilz kann mit Schlamm getränkt sein, der ionisch leitend und/oder katalytisch ist, um die Leistung im Bündel zu erhöhen. In diesem Fall kann ein Binde-schlamm zwischen dem Filz und die Brennstoffzellen, die in dem Filz eingebettet sind, hinzugegeben werden. Nach der Hitzebehandlung wird der Binde-schlamm die Brennstoffzellen sicher in dem Metallfilz halten und die elektrische Leitfähigkeit zwischen dem Filz und der Brennstoffzelle verbessern. Der Binde-schlamm kann aus Kathodenmaterial oder dem gleichen Metall wie der Filz zusammengesetzt sein. Alternativ oder zusätzlich zum Hinzugeben von Binde-schlamm kann der Filz mit den eingebetteten Brennstoffzellen in ein thermisch und elektrisch isolierenden Behälter gesetzt werden und durch das Behälter verdichtet werden bis ein geeigneter Kontakt zwischen dem Filz und der Brennstoffzelle hergestellt ist.

**[0084]** Alternativ kann die Matrix aus überlappenden Metallfäden ähnlich einem Haushalts-Schrauberkissen gebildet werden. Das Metall kann Inconel oder anderes Metall sein, das für den Gebrauch unter den hohen Temperaturen des SOFC-Betriebs geeignet ist. Die Metallfadenmatrix hat eine Porosität zwischen den Fäden, welche hoch genug ist, um das Einbetten der röhrenförmigen Brennstoffzelle in die Matrix zu ermöglichen. Wenn die Brennstoffzellen nicht sicher in die Matrix eingebettet sind, kann ein geeignetes Bindemittel benutzt werden.

#### Anwendungen außerhalb von Brennstoffzellen

**[0085]** Es versteht sich, dass sich die Erfindung nicht auf gebündelte Brennstoffzellen beschränkt, sondern auf Anwendungen außerhalb von Brennstoffzellen anwendbar ist. Insbesondere ist die Erfindung nützlich bei der Abtrennung von Fluiden und/oder Membranreaktoranwendungen.

#### Abtrennung von Fluiden

**[0086]** Röhrenförmige HIMs können dazu benutzt werden, um wahlweise Inhalte aus einem Fluidstrom abzutrennen. Solche Anwendungen umfassen Frischwasseraufbereitung, Brauchwasseraufbereitung, Altölbehandlung, Gasabtrennung und biotechnologische/pharmazeutisch-bezogene Reinigungs- und Konzentrationsanwendungen.

**[0087]** In Anwendungen zum Abtrennen von Fluiden gibt es keine chemischen Reaktionen, und es wird daher auch kein Katalysatormaterial benötigt. Eine HIM für diese Anwendung bezieht sich hier auf eine "röhrenförmige Fluidtrennmembran" (nicht gezeigt). Eine Gruppe von Fluidtrennmembranen kann zusammengebündelt werden, um ein Fluidtrennmembranmodul zu bilden (nicht gezeigt). In einem Modul hat jede röhrenförmige Membran eine Trägerschicht und eine Trennschicht. Das Modul kann für Wasseraufbereitungsanwendungen geeignet sein. In



diesem Fall ist die Trennschicht relativ dünn mit einer Wanddicke im Bereich von etwa 0,5 µm bis 100 µm. Die durchschnittliche Porengröße in der Trennschicht liegt zwischen 0,05 und 10 µm. Die durchschnittliche Porengröße der Trägerschicht ist mindestens so groß wie die durchschnittliche Porengröße der Trennschicht. Die Trägerschicht jeder Röhre kann durch EPD wie oben beschrieben erzeugt werden. Die Trennschicht kann durch im Fach bekannte Sol-Gel-Techniken erzeugt werden. Die Trägerschicht- und die Trennschichtzusammensetzungen können z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zirkoniumdioxid, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zirkoniumdioxid-Gemische, Ton, SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Mullit oder TiO<sub>2</sub> aufweisen.

**[0088]** Diese Röhren sind in einer durchgängigen, festphasigen, porösen Matrix eingebettet, wie z.B. einem Festkörperschaum. Die poröse Matrix kann gemäß der oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Zusammensetzung der Matrix kann z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zirkoniumdioxid, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zirkoniumdioxid-Gemische, Stahl, SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Mullit oder TiO<sub>2</sub> aufweisen. Die Matrix stellt eine Trägerstruktur für die röhrenförmigen Membranen in dem Modul bereit und ist porös genug, um einen Durchfluss von Fluid zu erlauben. Die Matrix kann mit Chemikalien beschichtet werden, die für die gewünschte Abtrennung geeignet sind. Zum Beispiel kann die Matrix mit TiO<sub>2</sub>-Photokatalysator beschichtet sein, um Kohlenwasserstoffe und Mikroorganismen zu zersetzen und im Wasser entstandene Bakterien unter dem Einfluss von UV-Licht abzutöten.

**[0089]** Während des Betriebes wird ungereinigtes Wasser durch das Modul dadurch aufbereitet, dass es durch das Innere jeder röhrenförmigen Membran fließt. Wenn die Trennschicht außerhalb von der Trägerschicht liegt, dient die Trägerschicht dazu, alle Partikel, die größer sind als die Porengröße der Trägerschicht auszufiltern, und die Trennschicht dient dazu, alle Partikel auszufiltern, die größer sind als ihre eigene Porengröße. Das gereinigte Wasser läuft durch die röhrenförmigen Membranen und in die Matrix, wobei es aus dem Modul zum Sammeln ausfließt. Alternativ kann das ungereinigte Wasser durch die Matrix und zu jeder röhrenförmigen Membran fließen, aus welchem das gereinigte Wasser über das Innere jeder röhrenförmigen Membran aus dem Modul ausfließt.

#### Membranreaktoren

**[0090]** Die Verbindung von Abtrennung und Reaktion an einer anorganischen und bei den Temperaturen von katalytischen Prozessen stabilen Membran könnte im Prinzip höhere Vorlaufumwandlungen bei gleichgewichtsbegrenzten Reaktionen, z.B. Dehydrierung, höhere Selektivität bei Zwischenprodukten von aufeinander abfolgenden Reaktionsketten (z.B. teilweiser Oxidationen) und verschiedenen anderen

Anwendungen bereitstellen. Ein Membranreaktor ist eine multifunktionale Vorrichtung, bei der die Membran dazu benutzt wird, um auf die Konversion oder die Selektivität einer oder mehrerer chemischer Reaktionen, im Allgemeinen katalytisch geförderter Reaktionen, einzuwirken und einige Komponenten einer Mischung durch selektive Permeation abtrennen zu können.

**[0091]** Röhrenförmige HIMs (nicht gezeigt) können als Membranreaktoren (und daher hier bezeichnet als "röhrenförmige Membranreaktoren") bereitgestellt werden und können in solchen Anwendungen, wie z.B. Gasabtrennung, benutzt werden. In dieser Anwendung können die röhrenförmigen Membranreaktoren zu einem Membranreaktormodul (nicht gezeigt) zusammengesetzt werden. Jeder röhrenförmige Membranreaktor hat zwei Schichten, nämlich eine Trägerschicht hergestellt aus Keramiken, z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zirkoniumdioxid, Ton, und eine Funktionsschicht hergestellt aus Pd oder Pd-Legierung (z.B. Pd-Ag) oder Sr-Fe-Co-O. Die Trägerschicht kann durch das EPD-Verfahren wie oben beschrieben gebildet werden.

**[0092]** Jeder röhrenförmige Membranreaktor ist in einer durchgängigen, festphasigen, porösen Matrix eingebettet, wie z.B. einem Festkörperschaum. Das Einbetten und Bilden der Matrix kann gemäß den oben beschriebenen Verfahren stattfinden. Die Zusammensetzung der Matrix kann z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zirkoniumdioxid, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zirkoniumdioxid-Gemische oder Stahl aufweisen. Die Matrix stellt eine Trägerstruktur für die röhrenförmigen Membranen in dem Modul bereit und ist porös genug, um einen Durchfluss von Fluiden zu erlauben.

**[0093]** Vorzugsweise liegt die Funktionsschicht innerhalb der Trägerschicht, um jegliche Reaktion zwischen den Materialien der Reaktionsschicht und den Materialien der Matrix zu verhindern; allerdings kann die Funktionsschicht außerhalb der Trägerschicht liegen, wenn geeignete Materialien ausgewählt werden. Außerdem wird die Funktionsschicht vorzugsweise innerhalb der Trägerschicht gebildet, nachdem die Trägerschicht in die Matrix eingebettet und gesintert wurde, um jegliche Hochtemperaturbehandlung, die die Pd-Beschichtung beschädigen könnte, zu verhindern. Die Funktionsschicht dann durch stromlose Galvanisierungsverfahren wie oben beschrieben innerhalb der Trägerschicht aufgebracht werden.

**[0094]** Das vollständige Membranreaktormodul kann für Wasserstoffgasabtrennungsanwendungen verwendet werden, da Wasserstoffgas durch Pd oder Pd-Legierungen diffusionsfähig ist. Die Membranfunktionsschicht aus Pd oder Pd-Legierung wird dünn gehalten (0,5 µm bis 10 µm), um Kosten zu minimieren und die Diffusionszeit für den Wasserstoff zu reduzieren; die Trägerschicht fungiert als unter-

stützendes Trägermaterial für die Funktionsmembran. Im Betrieb wird das Wasserstoffgas von dem Ursprungsfluid abgetrennt, das durch das Innere jedes einzelnen röhrenförmigen Membranreaktors geführt wird, und es dringt durch jeden Reaktor und in die Matrix. Die Porosität der Matrix ist derart gewählt, dass es dem Wasserstoffgas möglich ist, durch die Matrix und aus dem Modul zur Sammlung weitergeleitet zu werden.

**[0095]** Alternativ können die Membranreaktoren mit einem porösen Pd oder Pd-Legierungsmetall (oder Cermet), Pt oder Pt-Legierungsmetall für die innere Membran und einer dichten Keramik für die äußere Elektrolytmembran, welche ein nicht-poröser ionischer oder gemischter Leiter ist, und einer äußeren Membranschicht ausgestattet werden. In dieser Ausführungsform dient die innere Metallmembran als Elektrode und Katalysator. Die äußere Schicht dient auch als Elektrode. Die Eigenschaften des Elektrolyts werden so ausgewählt, dass der Elektrolyt undurchdringlich für bestimmte Gase ist, aber bestimmten Ionen einen Durchlass erlaubt. Zum Beispiel, wenn die Keramik aus stabilisiertem Zirkoniumdioxid hergestellt ist, kann der Membranreaktor Sauerstoff dadurch aus der Luft abtrennen, dass dieser Sauerstoffmoleküle an der inneren Membran unter Anwendung von elektrischem Strom einer äußeren Gleichstromquelle in Elektronen und Sauerstoffionen aufspaltet und dann die Sauerstoffionen durch den Elektrolyt geleitet werden, um diese mit den Elektronen wieder zu vereinen, die von der inneren Membran über einen äußeren Stromkreis zur äußeren Oberfläche des Elektrolyts gewandert sind.

**[0096]** Wenngleich die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dargestellt und beschrieben wurde, versteht es sich, dass verschiedene Änderungen darin vorgenommen werden können, ohne den Gültigkeitsbereich der Erfindung zu verlassen.

### Patentansprüche

1. Gebündelte Brennstoffzellen, enthaltend:

(a) eine Mehrzahl röhrenförmiger Brennstoffzellen, wobei jede Brennstoffzelle eine innere Elektrodenschicht, eine äußere Elektrodenschicht und eine zwischen den inneren und äußeren Elektrodenschichten angeordnete Elektrolytschicht aufweist; sowie  
(b) eine durchgängige, festphasige, poröse Matrix, in welche die Brennstoffzellen eingebettet sind, wobei ein erster Reaktant durch die Matrix und zu der äußeren Elektrodenschicht wenigstens einer der Brennstoffzellen hin fließen kann und ein zweiter Reaktant durch das Innere wenigstens einer der Brennstoffzellen und zu der inneren Elektrode derselben hin fließen kann.

2. Gebündelte Brennstoffzellen nach Anspruch 1, wobei die Matrix ein festphasiger, poröser Schaum

ist.

3. Gebündelte Brennstoffzellen nach Anspruch 2, wobei die Matrix eine Porosität von  
(i) zwischen 25% und 95%; oder  
(ii) zwischen 40% und 95%; oder  
(iii) ungefähr 60% aufweist.

4. Gebündelte Brennstoffzellen nach Anspruch 1, wobei die innere Elektrodenschicht eine Anode und die äußere Elektrodenschicht eine Kathode ist und der erste Reaktant ein Oxidationsmittel und der zweite Reaktant Brennstoff ist; oder  
wobei die innere Elektrodenschicht eine Kathode und die äußere Elektrodenschicht eine Anode ist und der erste Reaktant Brennstoff und der zweite Reaktant ein Oxidationsmittel ist.

5. Gebündelte Brennstoffzellen nach Anspruch 1, wobei die Brennstoffzellen Festoxid-Brennstoffzellen sind und die Zusammensetzung der Matrix ein elektronisch oder gemischt (ionisch und elektronisch) leitendes keramisches, metallisches oder Cermet-Material umfasst.

6. Gebündelte Brennstoffzellen nach Anspruch 5, wobei das Material der Matrix ausgewählt wird aus einer Gruppe bestehend aus:  
Lanthanstrontiummanganat,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ,  
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$ ,  
 $\text{LaCa}_{1-x}\text{Cr}_y\text{O}_3$ , rostfreiem Stahl 316 und 316L, Ni-yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid, Ni- und dotiertem Zirkoniumdioxid-Cermet, Ni-dotiertes  $\text{CeO}_2$ -Cermet, Cu-dotiertem Ceria-Cermet, Silber, Silber(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silberlegierungen(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silberlegierungen(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silberlegierungen(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silber und dessen Legierungen, Inconel-Stahl und sämtlichen Superlegierungen, ferritischem Stahl, SiC und  $\text{MoSi}_2$ .

7. Gebündelte Brennstoffzellen nach Anspruch 1, wobei der Durchmesser wenigstens einer der Brennstoffzellen im Bereich von etwa 10  $\mu\text{m}$  bis 5000  $\mu\text{m}$  liegt.

8. Gebündelte Brennstoffzellen nach Anspruch 7, wobei die innere Elektrodenschicht wenigstens einer der Brennstoffzellen durch einen Prozess erzeugt wird, der ausgewählt wird aus einer Gruppe bestehend aus elektrophoretische Abscheidung, elektrolytische Metallabscheidung und elektrolytische Kompositabscheidung.

9. Verfahren zum Herstellen gebündelter Brennstoffzellen, umfassend:

(a) Herstellen einer Mehrzahl von röhrenförmigen Brennstoffzellen, wobei jede Brennstoffzelle eine innere Elektrodenschicht, eine äußere Elektrodenschicht und eine zwischen den inneren und äußeren

Elektrodenschichten angeordnete Elektrolytschicht aufweist;

- (b) Beschichten der Brennstoffzellen mit einem Schlamm mit einer Zusammensetzung, die ein Matrix-Material umfasst, das bei Sinterung zu einer durchgängigen, festphasigen, porösen Matrix wird;
- (c) Bündeln der Brennstoffzellen derart, dass die Schlammbeschichtung jeder der Brennstoffzellen Kontakt zur Schlammbeschichtung der benachbarten Brennstoffzellen hat; und
- (d) Sintern der beschichteten und gebündelten Brennstoffzellen zur Verfestigung der Matrix und Einbettung der Brennstoffzellen darin, wodurch ein Bündel erzeugt wird, wobei ein erster Reaktant durch die Matrix und zu der äußeren Elektrodenschicht wenigstens einer der Brennstoffzellen hin fließen kann und ein zweiter Reaktant durch das Innere wenigstens einer der Brennstoffzellen und zu der inneren Elektrode derselben hin fließen kann.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Schritt des Herstellens der Brennstoffzelle folgende Schritte umfasst:

zuerst Ausbilden einer inneren Elektrodenschicht auf einer brennbaren Ablagerungskathode durch ein Verfahren ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus elektrophoretischer Abscheidung, elektrolytischer Metallabscheidung und elektrolytischer Kompositabscheidung, dann Ausbilden einer Elektrolytschicht auf der inneren Elektrode durch elektrophoretische Abscheidung, dann Ausbilden einer äußeren Elektroden Schicht auf der Elektrolytschicht und danach Durchführen eines Sinterungsschrittes, welcher die Ablagerungskathode verbrennt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Matrix-Material im Schlamm ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus

Lanthanstrontiummanganat,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ,  
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ ,  $\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$ ,  
 $\text{LaCa}_{1-x}\text{Cr}_y\text{O}_3$ , rostfreiem Stahl 316 und 316L, Ni-yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid, Ni- und dotiertem Zirkoniumdioxid-Cermet, Ni-dotiertem  $\text{CeO}_2$ -Cermet, Cu-dotiertes Ceria-Cermet, Silber(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silber(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silberlegierungs(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silberlegierungs(Y-Ba-Cu-O)-Oxid-Cermet, Silber und dessen Legierungen, Inconel-Stahl und sämtlichen Superlegierungen, ferritischem Stahl, SiC und  $\text{MoSi}_2$ .

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der Schlamm weiterhin beinhaltet:

- (i) einen Schaumbildner, so dass nach einer gewählten Hitzebehandlung eine feste poröse Schaummatrix gebildet wird; und/oder
- (ii) brennbare Partikel, die bei einer gewählten Hitzebehandlung verbrennen, um Poren in der Matrix zu bilden.

13. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Schritte des Beschichtens der Brennstoffzelle mit Schlamm und des Bündelns der Brennstoffzellen umfassen:

- (i) Bündeln der Brennstoffzellen in einem Behältnis, dann Hinzugeben des Schlamms in das Behältnis, derart, dass die Brennstoffzellen in dem Behältnis in den Schlamm eingetaucht sind; oder
- (ii) Beschichten jeder der Brennstoffzellen, dann Anordnen von brennbaren Abstandshaltern zwischen den Brennstoffzellen vor der Bündelung; oder
- (iii) Beschichten jeder der Brennstoffzellen, dann Anordnen von metallischen Abstandshaltern zwischen den Brennstoffzellen vor der Bündelung, die nach dem Sintern verbleiben, um als Stromkollektoren und zur mechanischen Festigung im Bündel zu dienen; oder
- (iv) Beschichten jeder der Brennstoffzellen, dann Anordnen der beschichteten Brennstoffzellen auf einem flexiblen Sheet, derart, dass die Brennstoffzellen in eine gewünschte Bündel-Konfiguration gelangen.

14. Verfahren zum Herstellen gebündelter Brennstoffzellen, umfassend:

- (a) Herstellen einer Mehrzahl von röhrenförmigen Brennstoffzellen, wobei jede Brennstoffzelle eine innere Elektrodenschicht, eine äußere Elektrodenschicht und eine zwischen den inneren und äußeren Elektrodenschichten angeordnete Elektrolytschicht aufweist;
- (b) Anordnen einer Mehrzahl von brennbaren Teilen in einer Bündel-Konfiguration, dann Eintauchen der brennbaren Teile in einen Schlamm mit einer Zusammensetzung, die ein Matrix-Material umfasst, das bei Sinterung zu einer festen elektronisch oder gemischt (elektronisch und ionisch) leitenden porösen Matrix wird;
- (c) Sintern des Schlamms und der brennbaren Teile, derart, dass die Matrix gebildet wird und die brennbaren Teile verbrennen, wodurch eine Mehrzahl von Kanälen in der Matrix erzeugt wird; und
- (d) Einsetzen wenigstens einer Brennstoffzelle in wenigstens einen Kanal; wodurch ein Bündel erzeugt wird, wobei ein erster Reaktant durch die Matrix und zu der äußeren Elektrodenschicht wenigstens einer der Brennstoffzellen hin fließen kann und ein zweiter Reaktant durch das Innere wenigstens einer der Brennstoffzellen und zu der inneren Elektrode derselben hin fließen kann.

15. Verfahren nach Anspruch 14, weiterhin umfassend, bei wenigstens einer Brennstoffzelle,

- (e) Hinzufügen eines Bindemittels in den Kanal zwischen der Brennstoffzelle und der Matrix, dann Sintern des Schlamms, derart, dass die Brennstoffzelle sicher in die Matrix eingebettet ist.

16. Verfahren zum Herstellen gebündelter Brennstoffzellen, umfassend:

- (a) Herstellen einer Mehrzahl von röhrenförmigen Brennstoffzellen, wobei jede Brennstoffzelle eine in-

nerer Elektrodenschicht, eine äußere Elektrodenschicht und eine zwischen den inneren und äußeren Elektrodenschichten angeordnete Elektrolytschicht aufweist;

(b) Einbetten der Brennstoffzellen in ein brennbares Schablonenmaterial;

(c) Imprägnieren des Schablonenmaterials mit einem Schlamm mit einer Zusammensetzung, die ein Matrix-Material umfasst, das bei Sinterung zu einer durchgängigen, festphasigen, porösen Matrix wird; und

(d) Sintern des imprägnierten Schablonenmaterials, derart, dass das brennbare Schablonenmaterial verbrennt und die Matrix gebildet wird, wodurch ein Bündel erzeugt wird, wobei ein erster Reaktant durch die Matrix und zu der äußeren Elektrodenschicht wenigstens einer der Brennstoffzellen hin fließen kann und ein zweiter Reaktant durch das Innere wenigstens einer der Brennstoffzellen und zu der inneren Elektrode derselben hin fließen kann.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei

(i) die Brennstoffzelle vor dem Sintern in das Schablonenmaterial eingebettet wird; oder

(ii) die Brennstoffzelle und ein Bindemittel nach dem Sintern in die Matrix eingebettet werden, dann das Bindemittel einer Hitzebehandlung ausgesetzt wird, die ausreichend ist, die Brennstoffzelle mit der Matrix zu verbinden; oder

(iii) das Schablonenmaterial aus einer Gruppe ausgewählt wird bestehend aus einem Schwamm, Kohlefilz und Grafitfilz.

18. Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden, umfassend:

(a) eine Mehrzahl von röhrenförmigen Fluidtrennmembran-Anordnungen, wobei jede Anordnung eine poröse Trennschicht und eine in benachbartem Kontakt mit der Trennschicht stehende poröse Trägerschicht umfasst, wobei die Porosität der Trennschicht in Abhängigkeit von den abzutrennenden Fluiden ausgewählt wird; und

(b) eine durchgängige, festphasige, poröse Matrix, in welche die Anordnungen eingebettet sind, wobei ein unabgetrenntes Fluid durch das Eine, entweder die Matrix oder das Innere wenigstens einer der Anordnungen, und ein abgetrenntes, von dem unabgetrennten Fluid durch die Trennschicht abgetrenntes Fluid durch das Andere, entweder die Matrix oder das Innere wenigstens einer der Anordnungen, fließen kann.

19. Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden nach Anspruch 18, wobei die Trennschicht eine Dicke aufweist von:

(i) zwischen etwa 0,5 und 100  $\mu\text{m}$ ; oder

(ii) zwischen etwa 0,5 und 30  $\mu\text{m}$

20. Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden nach Anspruch 18,

wobei die durchschnittliche Porengröße der Trennschicht zwischen 0,05 und 10  $\mu\text{m}$  beträgt; wobei die durchschnittliche Porengröße der Trägerschicht vorzugsweise größer oder gleich der durchschnittlichen Porengröße der Trennschicht ist.

21. Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden nach Anspruch 18,

wobei die Zusammensetzung der Trägerschicht und der Trennschicht ein oder mehrere Materialien umfasst, die ausgewählt sind aus einer Gruppe bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zirkoniumdioxid,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Ton, Mullit,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zirkoniumdioxid-Gemischen und  $\text{TiO}_2$ .

22. Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden nach Anspruch 18,

wobei die Matrix ein fester, poröser Schaum ist.

23. Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden nach Anspruch 22,

wobei die Zusammensetzung der Matrix ein oder mehrere Materialien umfasst, die ausgewählt sind aus einer Gruppe bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zirkoniumdioxid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zirkoniumdioxid-Gemischen, Stahl,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Ton, Mullit, und  $\text{TiO}_2$ .

24. Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden nach Anspruch 23,

wobei die Matrix mit einem  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysator beschichtet ist.

25. Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden nach Anspruch 18,

wobei die Trennschicht eine Membranreaktor-Trennmembran ist und eine Zusammensetzung aufweist, die die Konversion oder Selektivität einer oder mehrerer chemischer Reaktionen der Fluide beeinflusst, die durch die Vorrichtung fließen können.

26. Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden nach Anspruch 25,

wobei die Membranreaktor-Trennmembran eine Zusammensetzung aufweist, die ein Material umfasst, das ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Pd und Sr-Fe-Co-O.

27. Vorrichtung zum Abtrennen von Fluiden nach Anspruch 26,

wobei die Membranreaktor-Trennmembran eine Zusammensetzung aufweist, die:

(i) Pd beinhaltet und eine Dicke von zwischen 0, 5 und 10  $\mu\text{m}$  aufweist; oder

(ii) Sr-Fe-Ca-O beinhaltet und eine Dicke von zwischen 0,5 und 50  $\mu\text{m}$  aufweist.

28. Gebündelte Brennstoffzellen nach Anspruch 1, wobei die Matrix umfasst:

(i) Metallfaden; oder

(ii) eine Metall-, Keramik- oder Cermetwolle.

Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

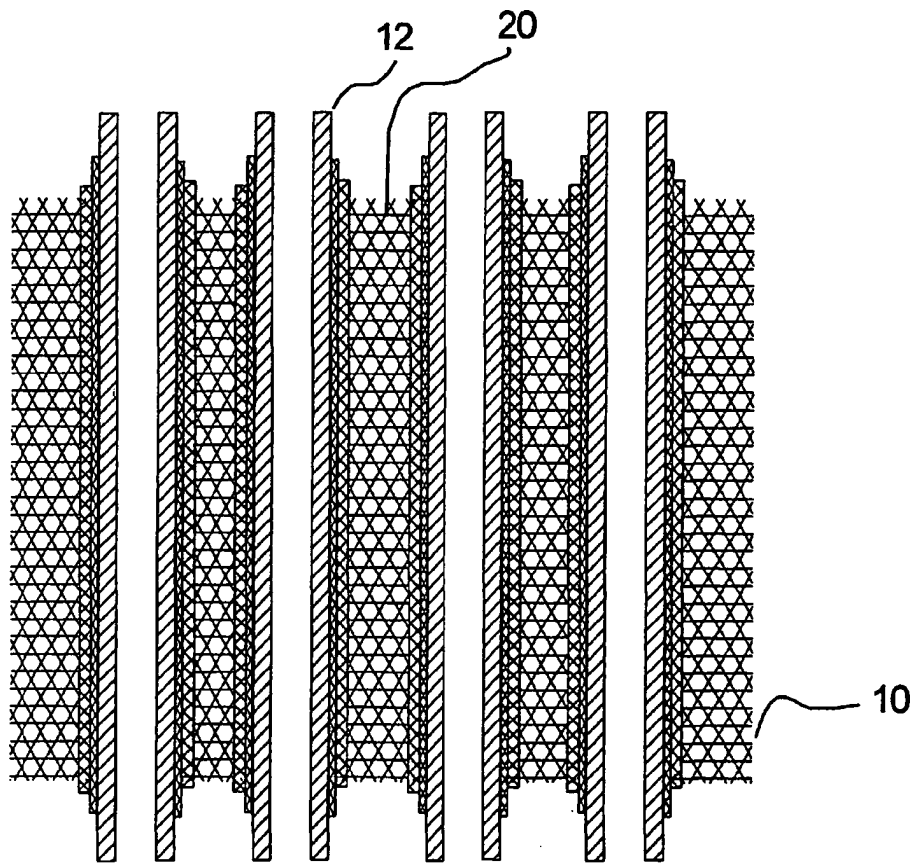


Fig.1



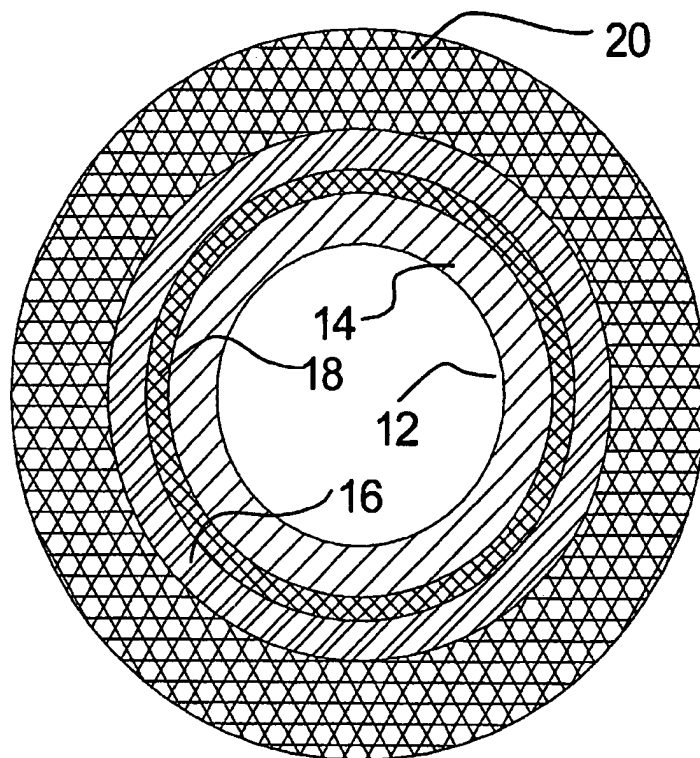


Fig.2

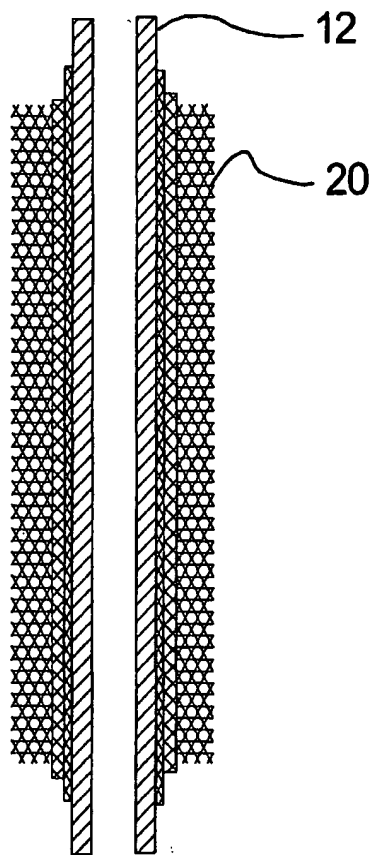
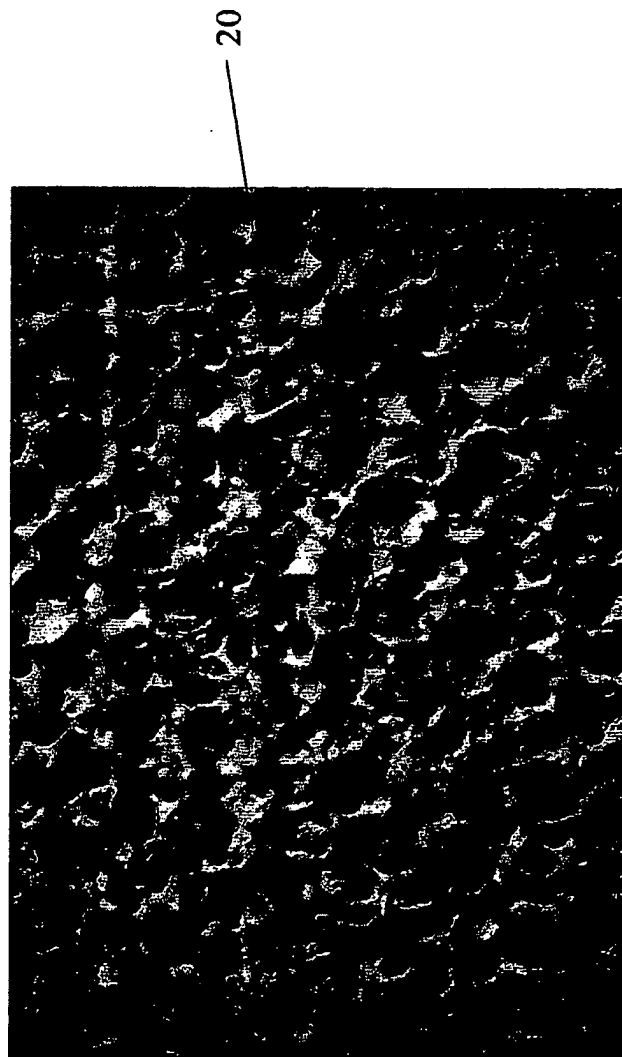
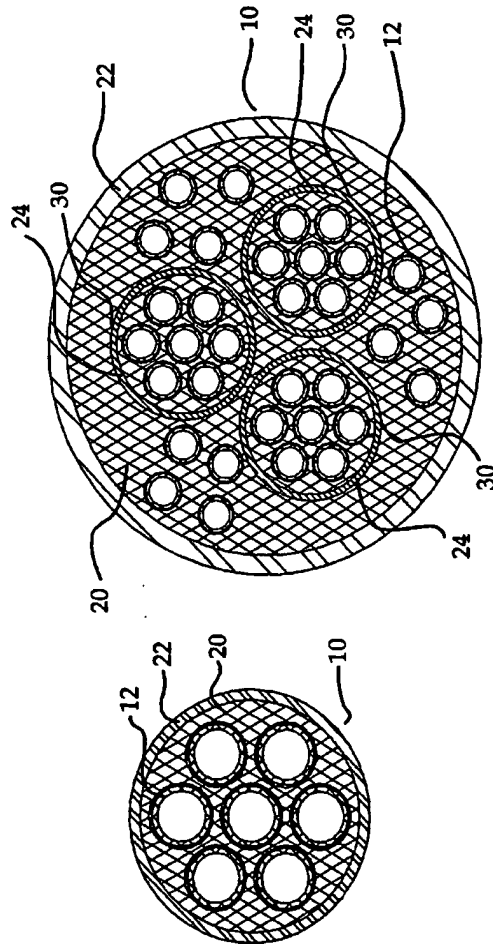


Fig.3



**Fig.4**



**Figur 5(a)** **Figur 5(b)**

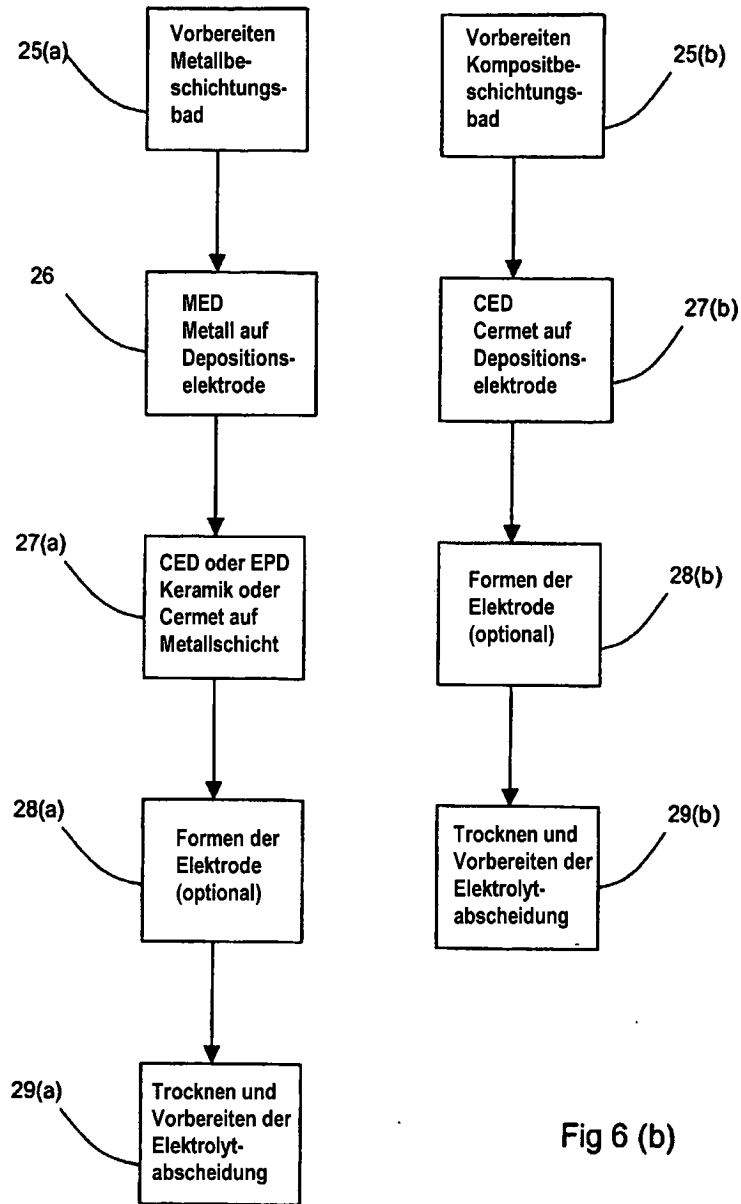


Fig 6 (a)

Fig 6 (b)

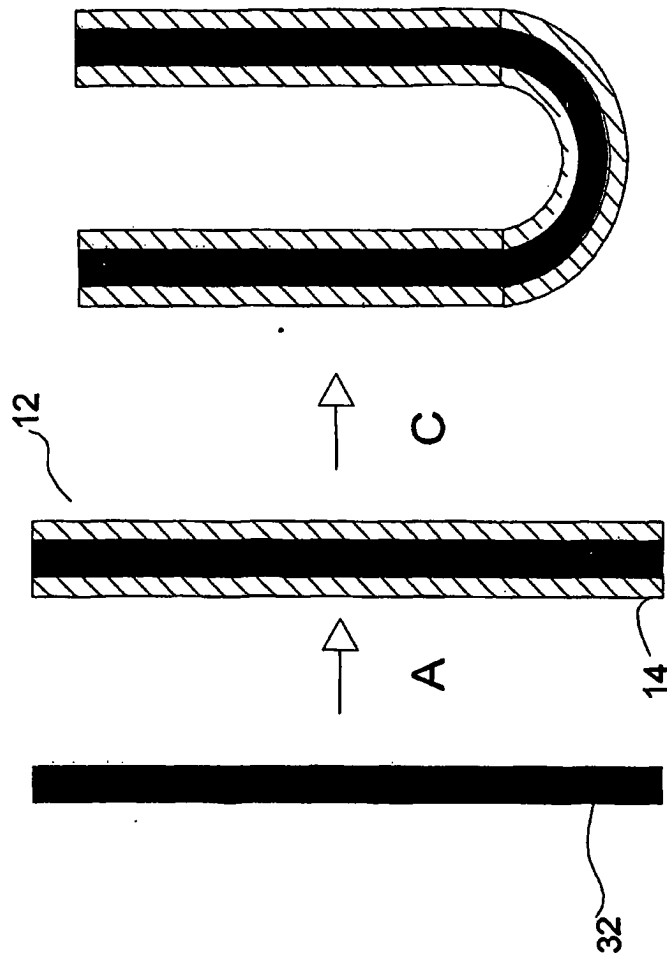


Fig.7



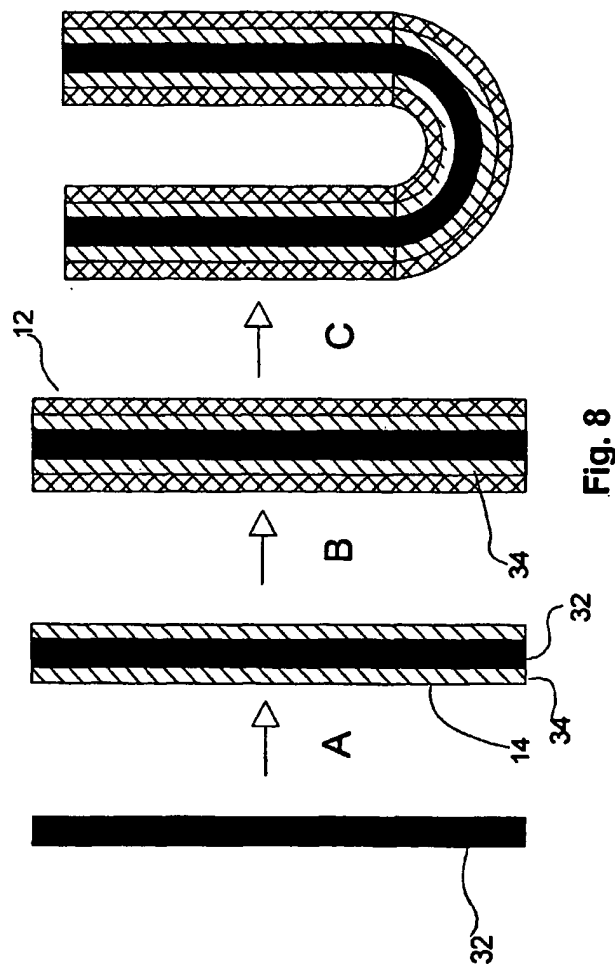


Fig. 8

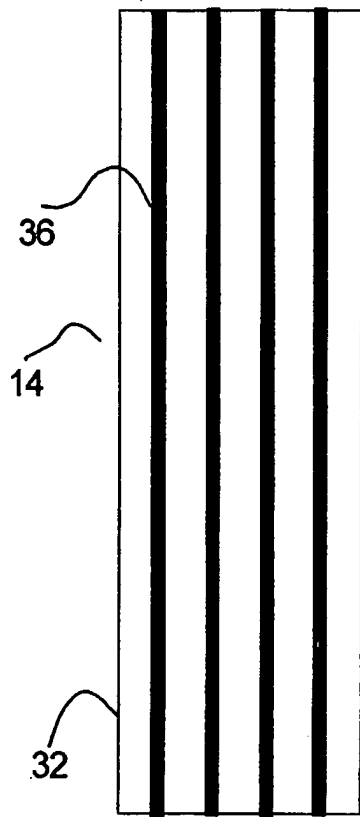


Fig.9(a)

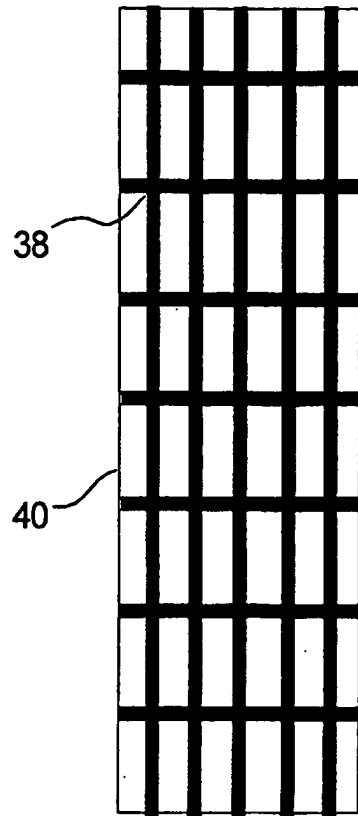
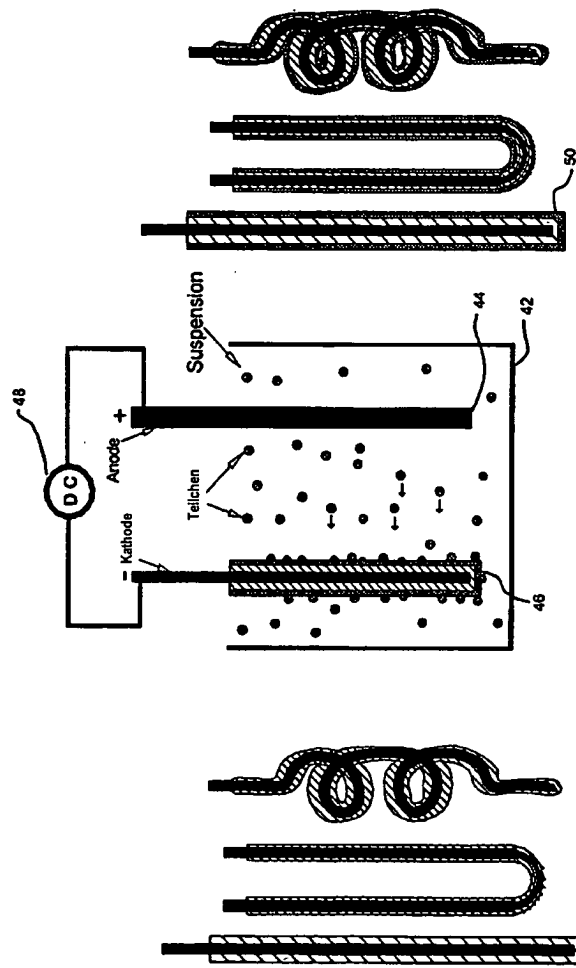


Fig.9(b)



Elektroden nach EPD

Fig. 10

Elektroden vor EPD

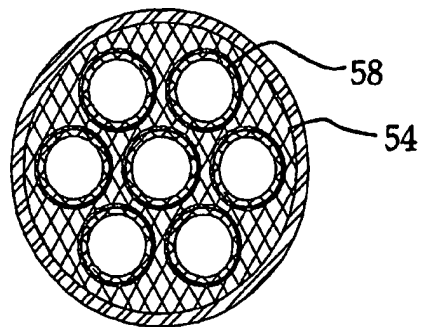


Fig.12

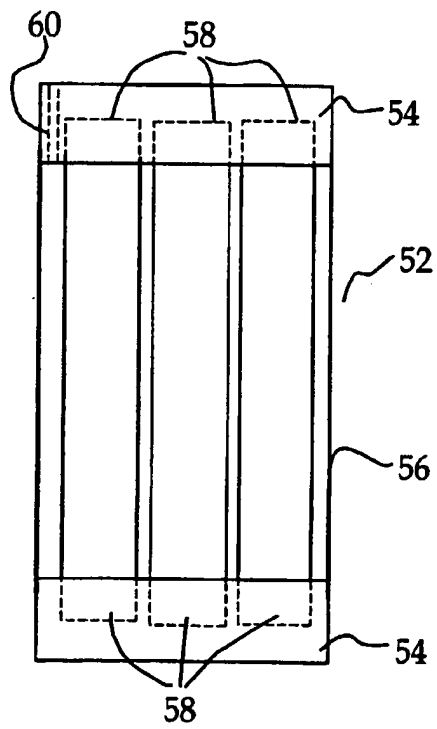


Fig.11