

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1003238

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1003238

51 Int.Cl.⁶
H01M4/86

22 Ingediend: 30.05.96

41 Ingeschreven:
03.12.97

47 Dagtekening:
03.12.97

45 Uitgegeven:
02.02.98 I.E. 98/02

73 Octrooihouder(s):
Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland
te Petten.

72 Uitvinder(s):
Robert de Rooij te Egmond aan Zee
Pieter Nammensma te Heerhugowaard

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Werkwijze voor het vervaardigen van plaatvormige componenten danwel combinaties van componenten.

57 Werkwijze voor het vervaardigen van een plaatvormige component. Daarbij wordt een eerste suspensie bereid bestaande uit een alcohol als dispersiemiddel en een basismateriaal voor de plaat. De tweede suspensie wordt bereid omvattende bindmiddel, water als geleermiddel en een alcohol als dispersiemiddel, mogelijk-kerwijs onder toevoeging van Li/K of Li/Na carbonaat. Deze twee suspensies worden met elkaar gemengd, mogelijkkerwijs onder toevoeging van vezels. Na het mengen wordt met behulp van de "tape cast"-techniek een plaatvormige component vervaardigd.

NL C 1003238

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Werkwijze voor het vervaardigen van plaatvormige componenten
danwel combinaties van componenten.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor
5 het vervaardigen van een plaatvormige component, zoals een elektrode
of matrixplaat van een bij hoge temperatuur toegepaste brandstofcel,
omvattende het bereiden van een suspensie omvattende het basismateri-
aal voor de platen, vezels, geleerbindmiddel en een alcohol, welke
suspensie met de "tape cast"-techniek uitgegoten wordt, waarna de
10 alcohol uit de suspensie verwijderd wordt, waarbij een suspensie be-
reid wordt, omvattende een alcohol als dispersiemiddel, het basisma-
teriaal en het bindmiddel.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit de PCT-aanvraag
WO 96/08050.

15 Voor het vervaardigen van bijvoorbeeld een matrixplaat in een
brandstofcel zijn in de stand der techniek verschillende voorstellen
gedaan.

Het oudste voorstel omvat de zgn. warmperstechniek. Deze techniek
geeft op verhoudingsgewijs gecompliceerde wijze, verhoudingsgewijs
20 dikke platen. Daardoor nemen enerzijds de productiekosten toe en an-
derzijds de opbrengst van de cel af.

Een alternatief voor het vervaardigen van matrixplaten is een
werkwijze die lijkt op de werkwijze voor het vervaardigen van papier.
Daarbij worden pulp bestaande uit een bindmiddel, water en de dragende
25 materialen van de matrix gemengd. Het matrixmateriaal hecht vervolgens
aan de pulp waarbij vlokken ontstaan. Door het filteren worden de
vlokken van het watermateriaal gescheiden en door vervolgens uitstoken
wordt het bindmiddel verwijderd. Dit proces is aantrekkelijk omdat als
suspensiemiddel goedkoop en milieuvriendelijk water toegepast wordt.
30 Een nadeel is de beheersbaarheid daarvan en met name de poriegrootte
alsmede de poriegrootteverdeling. Het is niet mogelijk gebleken op
commercieel aanvaardbare schaal matrixplaten op deze wijze reprodu-
ceerbaar te vervaardigen.

De derde meest algemeen toegepaste techniek is het zgn. "tape
35 casten".

Daarbij wordt een suspensie waarin een bindmiddel, vezels en het
materiaal van de matrix voorkomen, uitgegoten op een vlakke tafel en
het daarin aanwezige suspensiemiddel verdampt. Daarna ontstaat een
groene matrixplaat die hetzij gesinterd kan worden alvorens geplaatst

te worden in een brandstofcel waarna het elektrolyt kan worden ingebracht hetzij direct in de brandstofcel geplaatst wordt. In het laatste geval wordt op enigerlei andere wijze het elektrolyt ingebracht.

Bij de suspensiebereiding was het niet ongebruikelijk onder vacuümomstandigheden te werken om op deze wijze de viscositeit van het fluïdum in te stellen.

Een dergelijke werkwijze wordt bijvoorbeeld beschreven in het artikel "Review of Carbonate Fuel Cell Matrix And Electrolyte" van H.C. Maru c.s. in Proceedings of 2nd Symposium on MCFC Technology, Vol. 90-16, blz 121-136. Het daarin beschreven bindmiddel is opgelost in een mengsel van xylenen en ethanol. Bij het verwarmen van de suspensie vormt met name het verwijderen van xyleen een probleem. Het is niet meer toelaatbaar een oplosmiddel als xyleen in het milieu af te voeren en terugvoeren leidt tot aanzienlijke kostenverhoging.

Een zelfde overweging geldt bij toepassing van acrylaat als bindmiddel dat opgelost is in een mengsel van aceton, dichloormethaan en petroleum nafta.

Bij de werkwijze beschreven in de bovengenoemde PCT-aanvraag 96/08050 is gebleken dat bij het vormen van die suspensie vaste stofdeeltjes agglomereren waardoor de sterkte van de tape afneemt. Dit wordt veroorzaakt door ongelijkmatige verdeling van de toevoegingen en een niet goed gedefinieerde poriestructuur. Bovendien is gebleken dat het bijzonder moeilijk is toevoegingen aan te brengen, zoals vezelversterkers, oplosremmers en carbonaat. Bij het inbrengen van dergelijke stoffen is eveneens agglomeratie waargenomen, hetgeen enerzijds de sterkte en anderzijds de verspreiding van deze stoffen tegengaat.

Bovendien is gebleken dat bij deze productie uitval en afval ontstaat die geen verder nuttig gebruik heeft.

Het doel van de onderhavige aanvraag is deze nadelen te vermijden.

Dit doel wordt verwezenlijkt doordat het bereiden van die suspensie omvat het bereiden van een eerste suspensie omvattende een alcohol of dispersiemiddel en het basismateriaal; het bereiden van een tweede suspensie omvattende het bindmiddel en een water/alcohol als geleer/dispersiemiddel, en het mengen van die eerste en tweede suspensie.

Door het bereiden van twee nevensuspensies en deze vervolgens te mengen is verrassenderwijs gebleken, dat geen agglomeratie van vaste

stof optreedt. Bovendien kunnen de hierboven beschreven toevoegingen zonder bezwaar aan de desbetreffende suspensie toegevoegd worden zonder gevaar van agglomeratie c.q. inhomogeniteiten.

Mocht een van de twee suspensies niet aan de gestelde eisen voldoen dan is het zonder meer mogelijk deze terug te voeren.

Met de hierboven beschreven werkwijze wordt minder nabewerking (zoals walsen) gevraagd en wordt de mogelijkheid geopend om productieuitval of afval rechtstreeks als uitgangsmateriaal te gebruiken. Daarbij kan productie-afval na "tape casten" opnieuw worden gebruikt door toevoeging van water/alcohol-mengsel; de aanwezige gegeleerde binder is in water oplosbaar. Bij andere bindersystemen zoals acrylaten is dit niet mogelijk. Daarbij moet gewaarborgd zijn dat de eigenschappen van de verkregen plaatvormige component uniform zijn en op eenvoudige wijze instelbaar zijn afhankelijk van de daaraan gestelde eisen, zoals poriëngrootte en dikte.

Dit doel wordt bij een hierboven beschreven werkwijze verwezenlijkt doordat een eerste suspensie bereid wordt, omvattende een alcohol als dispersiemiddel en het basismateriaal, doordat een tweede suspensie bereid wordt, omvattende het bindmiddel en een alcohol als dispersiemiddel en water als geleermiddel, en dat deze twee afzonderlijk bereide suspensies met elkaar gemengd worden voor het uitgieten.

Door het gebruik van een ander dispergeergeleerbindmiddelsysteem waarbij de bindmiddelsuspensie en de suspensie die het materiaal van de component omvat worden vervaardigd, is het mogelijk gebleken om af te zien van organische oplosmiddelen anders dan alcoholen.

In tegenstelling tot de in de stand der techniek bestaande mening (zie bijvoorbeeld het artikel "Physical Property Optimization of Lithium Aluminates for Fabrication of Molten Carbonate Fuel Cell Matrices" van Patrick M. Brown in Fuel Cell Seminar 1990, blz. 289-293) hoeft toevoeging van water geen negatief effect te hebben op de resultaten verkregen met een op deze wijze bereide suspensie die vervolgens uitgegoten wordt.

Gebleken is dat een component die op de bovenstaande wijze uit suspensies op water/alcohol-basis met behulp van de "tape-cast"-techniek vervaardigd is, aanzienlijk langer in tussenopslag kan blijven, goedkoper geproduceerd kan worden en een verminderde milieubelasting geeft dan een plaat die met behulp van een acrylaat bindersysteem vervaardigd is.

Bovendien is gebleken dat bij gebruik van dit dispergeergeleerbindmiddel, productie-uitval rechtstreeks als uitgangsmateriaal te gebruiken is.

Door gebruik van een dispergeergeleerbindmiddelsysteem op basis
5 van water-alcohol mengsels is het mogelijk suspensies binnen een breed viscositeitsbereik van 500-3500 cPs bij voorkeur 1000-2000 cPs van de verschillende suspensies toe te passen. Daardoor is het niet langer noodzakelijk vacuüm toe te passen voor het nauwkeurig instellen van de viscositeit van de suspensies.

10 De hoeveelheid water toegevoegd aan de geleerbindmiddelsuspensie is bij voorkeur tenminste 10-25 maal het gewicht van het bindmiddel.

Indien een oppervlakte-actief middel om coagulatie te verhinderen, wordt toegevoegd, wordt dit bij voorkeur ingebracht in de eerste hierboven beschreven suspensie.

15 De eerste suspensie kan alle in de stand der techniek bekende korrelvormige materialen omvatten. Als voorbeeld worden genoemd: nikkel, nikkeloxyde, nikkelaluminium, zowel gelegeerd als intermetallisch, lithiumcobaltaat, chroom, lithiumaluminaat en aluminiumoxyde alsmede andere metalen/of metaaloxiden in de vorm van poeders of vezels.
20 zels. De vaste stof kan ook bestaan uit mengsels van bovengenoemde stoffen.

Voor toepassing in een MCFC cel en meer in het bijzonder als matrixplaat wordt, zoals in de stand der techniek algemeen bekend (γ)lithiumaluminaat gebruikt. Door gebruik van de "tape-cast"-techniek
25 kunnen op goedkope wijze verhoudingsgewijs dunne plaatvormige componenten vervaardigd worden, die na droging direct in de cel kunnen worden toegepast. Door de geringe dikte kan het vermogen van bijvoorbeeld een brandstofcel optimaal zijn.

Het is ook mogelijk om de met de "tape-cast"-techniek vervaardigde plaatvormige component vervolgens uit te stoken of te sinteren
30 en daarna op enige in de stand der techniek bekende wijze daaraan een elektrolyt toe te voegen indien de plaatvormige component als elektrode of matrix in een elektrochemische cel wordt toegepast.

Een dergelijke toevoeging kan impregneren omvatten met bijvoorbeeld een elektrolytmateriaal. Ook is het mogelijk in een brandstofcel
35 tussen bijvoorbeeld twee platen een laag vast carbonaat aan te brengen en de brandstofcel vervolgens te verwarmen waardoor het dan smeltende carbonaatmateriaal in de platen door capillaire werking opgenomen

wordt.

Deze laatste methode stuit echter op bezwaren indien een verhoudingsgewijs hoge brandstofcelstapel, d.w.z. een elektrochemische stapeling bestaande uit een groot aantal cellen, vervaardigd moet worden.

- 5 De kans op scheefstand bij het smelten van carbonaat en mogelijkserwijs onjuiste montage wordt door de toename van het aantal componenten vergroot.

- De eerste beschreven methode waarbij na het uitstoken of sinteren van de component, een suspensie van het elektrolyt toegevoegd wordt, heeft als nadeel dat vervolgens opnieuw verwarmen noodzakelijk is. Een dergelijke werkwijze is verhoudingsgewijs gecompliceerd en kosten verhogend.

- Het is echter met de hierboven beschreven werkwijze volgens de uitvinding mogelijk gebleken een elektrolytsuspensie aan de bindmiddelsuspensie toe te voegen. In geval van toepassing van het carbonaatmateriaal is het ook hierbij niet noodzakelijk organische oplosmiddelen anders dan alcoholen te gebruiken.

- Aan de tweede suspensie kan behalve materiaal dat later het elektrolyt verschaft, bovendien een materiaal toegevoegd worden dat de zuurgraad van het elektrolyt wijzigt of instelt. Daardoor is het mogelijk de oplossnelheid van de kathode in het elektrolyt van bijvoorbeeld een MCFC-cel te beheersen. Voorbeelden van een dergelijk middel zijn lithiumferriet en zouten van aardalkalimetalen.

- Door het integreren van de opname van het elektrolyt in de productie van de plaatvormige component kan een aanzienlijke vereenvoudiging van de verschillende processtappen verkregen worden terwijl bovendien de nadelen voortspruitend uit het gebruik van het grote aantal componenten bij het in situ insmelten van carbonaat materiaal tijdens het opstarten van een brandstofcel vermeden worden.

- 30 De elektrolytsuspensie zal afhankelijk van het te verkrijgen elektrolyt gekozen worden. Indien het elektrolyt carbonaatmateriaal omvat, zoals in het geval van een MCFC-cel, wordt bij voorkeur een mengsel van Li_2CO_3 , Na_2CO_3 en K_2CO_3 in elke gewenste verhouding toegepast.

- 35 Aan de hierboven beschreven eerste en tweede suspensie kunnen verschillende in de stand der techniek in het algemeen toegepaste hulpmiddelen toegevoegd worden. Zo is het mogelijk een antischuimmiddel en/of lossingsmiddel en/of plasticiser toe te voegen.

De gebruikte alcoholen kunnen eveneens alle in de stand der techniek bekende alcoholen omvatten, maar gezien werkbaarheid en kostprijs wordt de voorkeur gegeven aan ethanol.

Het is mogelijk in de eerste suspensie vezels op te nemen bij het vervaardigen van de matrixplaten voor versterking van de component.

De gebruikte vezels kunnen, afgezien van het genoemde aluminiumoxide, alle in de stand der techniek bekende vezels omvatten. Deze kunnen al dan niet gemalen gebruikt worden.

Het is echter eveneens mogelijk een aparte derde suspensie te bereiden bestaande uit een dispersie van vezels en een alcohol. Voor de vezels kunnen bijvoorbeeld aluminiumoxidematerialen of lithiumaluminaatvezels toegepast worden en de alcohol kan, zoals hierboven aangegeven, ethanol omvatten.

Indien de hierboven beschreven werkwijze gebruikt wordt voor het vervaardigen van componenten van een MCFC-brandstofcel en meer in het bijzonder de kathode daarvan, is het zinvol om bij de bereiding middelen toe te voegen die oplossen van de kathode en meer in het bijzonder het daarin aanwezige NiO remmen. Bijvoorbeeld kan een aardalkalicarbonaat genoemd worden. Een voorbeeld is een mengsel bestaande uit ongeveer gelijke delen lithium en natriumcarbonaat waaraan kleine hoeveelheden calcium, strontium en/of bariumcarbonaat toegevoegd zijn.

De uitvinding zal hieronder aan de hand van het stroomdiagram volgens de enige figuur en uitvoeringsvoorbeelden nader verduidelijkt worden.

In deze figuur is in een stroomdiagram de hierboven beschreven werkwijze verduidelijkt.

Daaruit blijkt dat voor bijvoorbeeld de productie van de matrixplaat tijdens een eerste stap een mengsel bestaande uit ethanol, Dolasix (een anticoagulatiemiddel) en lithiumaluminaat gemalen en gehomogeniseerd wordt. De ethanol kan gedenatureerd zijn, d.w.z. ongeveer 4% methanol, omvatten.

Het malen kan ladingsgewijs of continu plaatsvinden. Bij ladingsgewijs malen wordt de voorkeur gegeven aan de toepassing van bijvoorbeeld een kogelmolen, bij continu bijvoorbeeld een attritor.

Begrepen zal worden dat in plaats van lithiumaluminaat andere materialen gebruikt kunnen worden die algemeen bekend zijn in de stand der techniek.

Naast het vervaardigen van de eerste suspensie worden ook een

tweede en derde suspensie bereid.

De tweede suspensie bestaat uit ethanol, een bindmiddel, en water. Dit bindmiddel wordt gedispergeerd en gegeleerd. Aan de tweede suspensie kan bovendien, zoals gestippeld aangegeven, lithium/kalium-
 5 of lithium/natriumcarbonaat of elk ander middel toegevoegd worden dat het elektrolyt verschaft. De derde suspensie omvat ethanol en vezels. Vervolgens worden de drie op deze wijze verkregen suspensies gemengd bij toevoeging van TBP (tributylfosfaat) of enig ander antischuimmiddel en losmiddel en PEG (polyethyleenglycol) of elke andere plasti-
 10 ciser.

Begrepen zal worden dat de verschillende maal- en homogeniseerstappen resp. geleerstappen, essentieel zijn en dat klont- of kluitvorming zoveel mogelijk buitengesloten moet worden.

Vervolgens wordt het verkregen mengsel nogmaals gemengd en ge-
 15 homogeniseerd, gezeefd, ontdaan van lucht en vervolgens met de "tape-cast"-techniek opgebracht waarna drogen plaatsvindt.

Het ontluichten is van belang omdat tijdens de verschillende bewerkingsstappen de mogelijkheid bestaat dat luchtbellens in de suspensie opgenomen worden. Indien geen andere stappen zouden worden genomen, bestaat het gevaar dat zgn. "pin holes" in de component ontstaan.
 20

Voorbeeld I:

Voor het bereiden van 12 liter gietsuspensie toe te passen bij de "tape cast"-techniek werden drie verschillende suspensies bereid.

De eerste suspensie bestond uit 3.000 gram ethanol, 70 gram Dolapix ET 85 en 2800 gram LiAlO_2 poeder. Dolapix wordt vervaardigd door de
 25 firma SERVA in Heidelberg, Duitsland. Ter bereiding van de eerste suspensie werden ethanol en Dolapix in een voorraadvat geschonken, vervolgens werd bij voortdurend mengen het lithiualuminaatpoeder toegevoegd, waarna de verkregen suspensie met behulp van een rondpompsysteem in een attritor werd gemalen. De tijd van het malen was ongeveer 4 uur waarna een gemiddelde gewenste deeltjesgrootte van 2 μm verkregen werd.
 30

Ter bereiding van de tweede suspensie werd 1500 gram ethanol afgewogen alsmede 140 g methylcellulose als bindmiddel. De methylcellulose werd gedurende 5-10 minuten in de ethanol gedispergeerd waarna
 35 1820 g demi-water toegevoegd werd en minimaal 60 minuten geroerd werd.

De derde suspensie werd bereid door het afwegen van 325 g Al_2O_3 vezels en 900 g ethanol met houtgeest.

De aluminiumoxidevezels werden al roerend aan de ethanol toegevoegd. De roertijd was 30 minuten.

Vervolgens werden deze drie suspensies al roerend met elkaar gemengd. De roertijd bedroeg 10 minuten en daarna werd 60 g TBP en 820 g PEG toegevoegd. TBP en PEG zijn verkrijgbaar bij Merck onder resp. bestelnummer 818604 en 817003-50003. De uiteindelijk verkregen suspensie werd gezeefd door een 500 μ m zeef en vervolgens ontlucht in een gesloten vat door de suspensie 60 minuten langzaam te rollen op een rollenbank. Vervolgens werd de suspensie met behulp van de "tape cast"-techniek uitgegoten. Op deze wijze ontstond een matrixplaat die niet voorzien was van elektrolyt.

Voorbeeld II

Voor het vervaardigen van een anode werden in een 6,5 liter vat onder constant roeren bij 320 o.p.m. achtereenvolgens toegevoegd: 2340 g ethanol (5% houtgeest) en 65 g methylcellulose. Na 1 minuut roeren werd 1287 g demi-water toegevoegd en na voortgezet roeren gedurende 10 minuten 39,0 g Tween 20 en 39,0 g TBP. TBP is te verkrijgen bij bovengenoemde firma Serva. Het gebruikte methylcellulose was van de kwaliteit "MC-A4C" verkrijgbaar bij Dow Chemical.

Het hierboven beschreven mengsel werd goed gemengd en daaraan werd via een trilgoottrechter die bewoog met een frequentie van 6,5 Hz 520 g fijn Cr toegevoegd. Dit Cr-poeder is verkrijgbaar bij Johnson Matthey. Tijdens toevoegen werd geroerd met 340 o.p.m.. Vervolgens werd bij het toerental van 360 o.p.m. 4680 g Ni 287 van de firma Inco Europe Limited London, toegevoegd.

Daarna werd het roeren gedurende 55 minuten bij 380 o.p.m. voortgezet waarna 260 g ethanol (5% houtgeest) en 143 g demi water toegevoegd werden. Daarna werd het roeren 5 minuten voortgezet waarna de suspensie in een gesloten vat met 60 o.p.m. 60 minuten lang gerold werd. Het zo verkregen mengsel werd voor de "tape cast"-techniek gebruikt. Dit vanzelfsprekend na het meten van viscositeit en temperatuur. Daarna vond drogen plaats en werd de gedroogde tape op maat gesneden.

Voorbeeld III:

Eenzelfde werkwijze als in Voorbeeld II werd voor het vervaardigen van de kathode gevolgd. Daarbij werd echter 2800 g ethanol op 71 g methylcellulose toegevoegd. Na het gedurende 1 minuut roeren werd 1633 g demi water toegevoegd en na het roeren van het zo ontstane

mengsel werd 47,0 g Tween 20 en 47,0 g TBP toegevoegd.

De trilgoottrechter werd bij het opvoerend roeren gebruikt om 3500 g Ni 255 (verkrijgbaar bij Inco Europe Limited) toe te voegen. Na het gedurende 30 minuten bij 380 o.p.m. roeren werd de suspensie
5 overgegoten in een 6,5 l vat waarna met 60 o.p.m. 60 minuten lang gerold werd. Vervolgens werd met behulp van de "tape cast"-techniek de groene kathode bereid.

Hoewel de uitvinding hierboven aan de hand van een voorkeursuitvoering beschreven is, zal begrepen worden dat daaraan talrijke wijzi-
10 gingen aangebracht kunnen worden zonder buiten het bereik van de onderhavige uitvinding te geraken, zoals beschreven in de bijgevoegde conclusies.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een plaatvormige component, zoals een elektrode of matrixplaat van een bij hoge temperatuur
5 toegepaste brandstofcel, omvattende het bereiden van een suspensie omvattende het basismateriaal voor de platen, vezels, geleerbindmiddel en een alcohol, welke suspensie met de "tape cast"-techniek uitgegoten wordt, waarna de alcohol uit de suspensie verwijderd wordt, waarbij een suspensie bereid wordt, omvattende een alcohol als dispersiemid-
10 del, het basismateriaal en het bindmiddel, met het kenmerk, dat het bereiden van die suspensie omvat:

- het bereiden van een eerste suspensie omvattende een alcohol of dispersiemiddel en het basismateriaal;
- het bereiden van een tweede suspensie omvattende het bindmiddel
15 en een water/alcohol als geleer/dispersiemiddel, en
- het mengen van die eerste en tweede suspensie.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de tweede suspensie tenminste 10-25 maal het gewicht aan water bevat betrokken op het gewicht van het bindmiddel.

20 3. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij aan de eerste suspensie een anticoagulatiemiddel wordt toegevoegd.

4. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij aan het mengsel van de eerste en tweede suspensie een lossings- en/of antischuimmiddel wordt toegevoegd.

25 5. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij men in de eerste suspensie LiAlO_2 inbrengt en de plaatvormige component de matrixplaat in een MCFC-cel omvat.

6. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de plaatvormige component een elektrode in een MCFC-cel omvat.

30 7. Werkwijze volgens conclusie 6 omvattende de kathode van een MCFC-cel waaraan voor het kathodemateriaal oplosremmende middelen worden toegevoegd.

8. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de component toegepast wordt in een MCFC-cel en waarbij aan de tweede
35 suspensie carbonaatmateriaal in oplossing wordt toegevoegd.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij het carbonaatmateriaal carbonaatzouten van alkalimetalen in enige mengverhouding kan omvatten.

10. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij de tweede suspensie tenminste 10-25 maal het gewicht aan water bevat betrokken op het gewicht van het bindmiddel.

11. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij
5 aan het mengsel van de eerste en tweede suspensie een plasticiser wordt toegevoegd.

12. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de alcohol ethanol omvat.

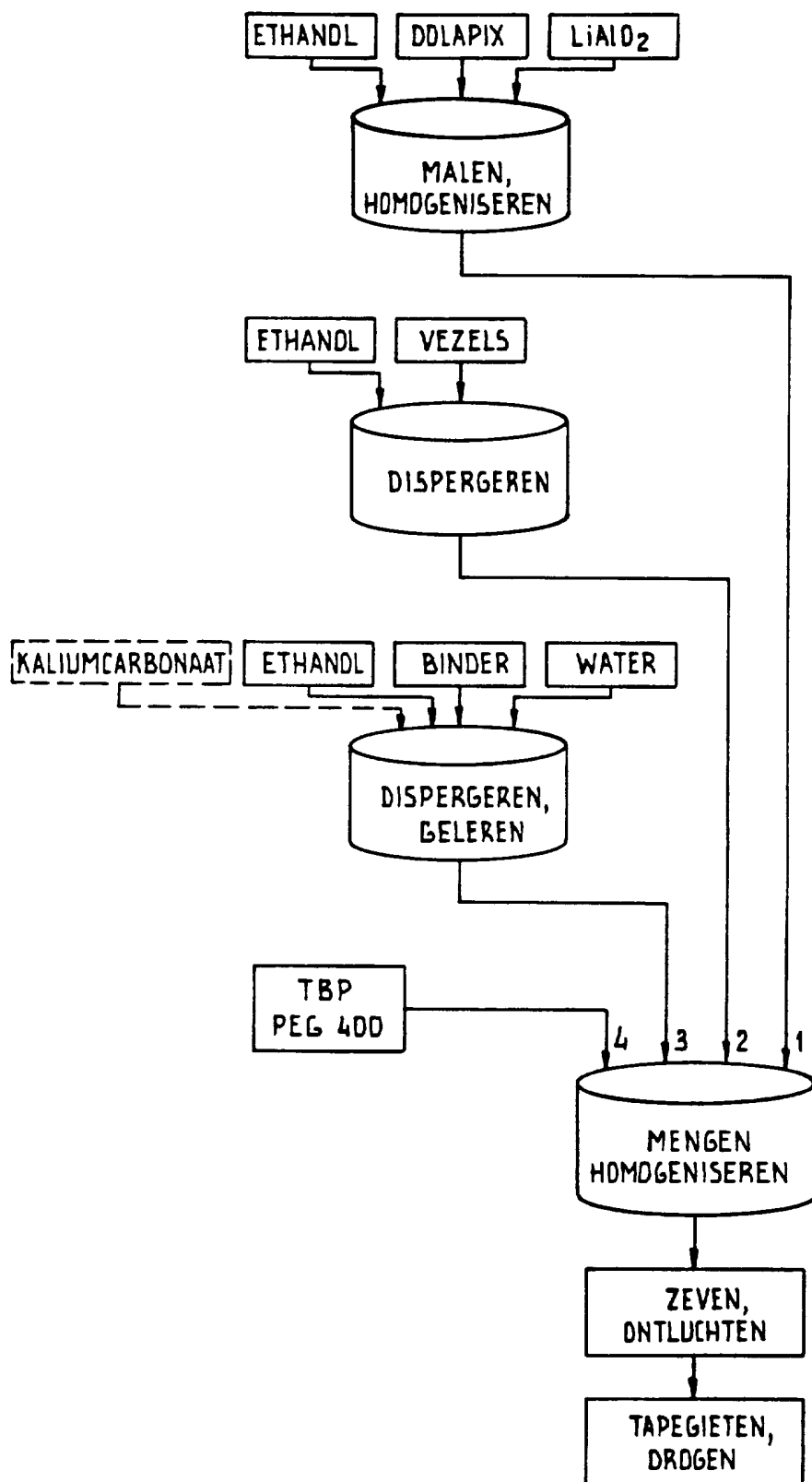
13. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij
10 de vezels toegevoegd worden als derde suspensie gedispergeerd in een alcohol, welke derde suspensie aan de eerste en tweede suspensie toegevoegd wordt.

14. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij men als vezelmateriaal Al_2O_3 of LiAlO_2 vezels toepast.

15 15. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij na het mengen van de suspensies en voor het "tape casten" het verkregen mengsel gezeefd en ontlucht wordt.

16. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij het basismateriaal voor de platen productie-uitval is.

20



1003210

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde	
		N.O. 40344 TM	
Nederlandse aanvraag nr.		Indieningsdatum	
1003238		30 mei 1996	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam)			
STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.	
--		SN 27748 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale classificatie (IPC)			
Int.Cl.6: H 01 M 8/02, H 01 M 4/88, C 04 B 35/624			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen		
Int.Cl.6:	H 01 M, C 04 B		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 H01M8/02 H01M4/88 C04B35/624		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 H01M C04B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 08050 A (STICHTING ENERGIE ;SITTERS ERIC FRANCISCUS (NL); HEUVELN FREDERIK) 14 Mars 1996 voir page 5, ligne 3 - ligne 21 ---	1,3,4,6, 12
A	EP 0 231 863 A (KEMPTEN ELEKTROSCHMELZ GMBH) 12 Août 1987 voir page 2, dernier alinéa - page 3, alinéa 3; revendication 1 voir page 4, alinéa 2 ---	1
A	DE 40 30 945 A (SIEMENS AG) 2 Avril 1992 voir colonne 5, ligne 27 - ligne 50; revendications 3,6,7 --- -/--	1
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée 5 Février 1997		Date d'expédition du rapport de recherche de type international
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé D'hondt, J

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 509 424 A (INST GAS TECHNOLOGY) 21 Octobre 1992 voir colonne 6, ligne 51 - ligne 57; revendication 37 ---	8,9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 26, 27 Juin 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 224300, KOSEKI ET AL: "Manufacture of electrolyte plates for molten-carbonate fuel cells" XP002024531 voir abrégé & JP 63 043 266 A (FUJI ELECTRIC CORPORATE RESEARCH AND DEVELOPMENT) 24 Février 1988 ---	1
A	DE 28 29 901 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 24 Janvier 1980 voir page 6, alinéa 2; revendication 1 ---	1
A	US 4 581 302 A (VINE RAYMOND W ET AL) 8 Avril 1986 ---	
A	INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, vol. 19, no. 4, 1 Avril 1994, pages 349-355, XP000434932 BOHME O ET AL: "DEVELOPMENT OF MATERIALS AND PRODUCTION TECHNOLOGIES FOR MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS" ---	
A	EP 0 661 767 A (FINMECCANICA SPA) 5 Juillet 1995 voir revendication 1 -----	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

NL 1003238

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9608050	14-03-96	AUCUN	
EP-A-0231863	12-08-87	DE-A- 3602420	30-07-87
		JP-B- 4004270	27-01-92
		JP-A- 62176630	03-08-87
		US-A- 4814302	21-03-89
DE-A-4030945	02-04-92	AUCUN	
EP-A-0509424	21-10-92	JP-A- 5198307	06-08-93
		US-A- 5453101	26-09-95
DE-A-2829901	24-01-80	AT-T- 360	15-11-81
		CA-A- 1137922	21-12-82
		EP-A- 0009830	16-04-80
		JP-B- 1034652	20-07-89
		JP-C- 1552430	23-03-90
		JP-A- 55013200	30-01-80
		US-A- 4278568	14-07-81
US-A-4581302	08-04-86	AU-B- 557964	15-01-87
		AU-A- 8876382	14-04-83
		CA-A- 1177882	13-11-84
		DE-A- 3235241	21-04-83
		FR-A- 2513819	01-04-83
		GB-A,B 2108099	11-05-83
		JP-C- 1694206	17-09-92
		JP-B- 3058151	04-09-91
		JP-A- 58117656	13-07-83
		US-A- 4538348	03-09-85
EP-A-0661767	05-07-95	JP-A- 7240206	12-09-95