

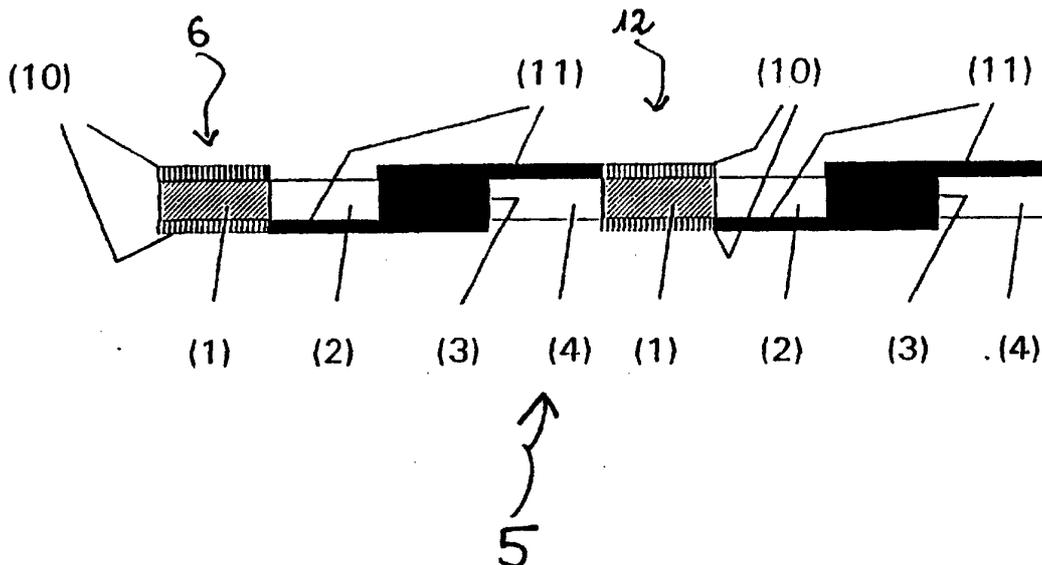


**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |  |  |
|--|--|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :<br/><b>H01M 8/24, 6/40, 10/04</b></p>   | <p><b>A1</b></p>   | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/04382</b><br/>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Februar 1995 (09.02.95)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE94/00888</b><br/>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juli 1994 (27.07.94)<br/>(30) Prioritätsdaten:<br/>P 43 25 353.9 28. Juli 1993 (28.07.93) DE<br/>P 43 29 819.2 3. September 1993 (03.09.93) DE<br/>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):<br/><b>FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE];</b><br/>Leonrodstrasse 34, D-80636 München (DE).<br/>(72) Erfinder; und<br/>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>LEDJEFF, Konstantin [DE/DE]; Kleinbühlweg 6, D-79189 Bad Krozingen (DE). NOLTE, Roland [DE/DE]; Schwabenstrasse 28, D-79211 Denzlingen (DE).</b><br/>(74) Anwalt: <b>PFENNING, MEINIG, BUTENSCHÖN, BERGMANN, NÖTH, REITZLE, KRAUS; Mozartstrasse 17, D-80336 München (DE).</b></p> | <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br/><br/><b>Veröffentlicht</b><br/><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> |  |

(54) Title: BATTERY SHAPED AS A MEMBRANE STRIP CONTAINING SEVERAL CELLS

(54) Bezeichnung: MEHRERE ZELLEN ENTHALTENDE BATTERIE IN FORM EINER STREIFENMEMBRAM



(57) Abstract

An electrochemical cell has at least one membrane strip (5) that forms a central area and at least two, maximum 10.000 flat individual cells. The individual cells consist each of an electrode layer (10) applied on both sides of a membrane made of a polymer solid electrolyte (1) and of a corresponding number of flat electronically conductive areas (3). The individual cells are connected in series and the central area is provided with an appropriate periphery in the cell.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle mit mindestens einer einen Kernbereich bildenden Streifenmembran (5), die aus mindestens zwei, höchstens 10000-flächigen Einzelzellen, jeweils aus einem beidseitig auf einer Membran aus einem polymeren Festelektrolyten (1) aufgebrachte Elektrodenschicht (10) und aus einer entsprechenden Anzahl flächiger elektronisch leitender Bezirke (3) besteht, wobei die Einzelzellen in Reihe geschaltet sind und daß der Kernbereich mit einer geeigneten Peripherie in der Zelle angeordnet ist.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich                     | GA | Gabon                             | MR | Mauretanien                    |
| AU | Australien                     | GB | Vereinigtes Königreich            | MW | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| BE | Belgien                        | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BF | Burkina Faso                   | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BG | Bulgarien                      | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BJ | Benin                          | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BR | Brasilien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BY | Belarus                        | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| CA | Kanada                         | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CG | Kongo                          | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CH | Schweiz                        | KR | Republik Korea                    | SI | Slowenien                      |
| CI | Côte d'Ivoire                  | KZ | Kasachstan                        | SK | Slowakei                       |
| CM | Kamerun                        | LI | Liechtenstein                     | SN | Senegal                        |
| CN | China                          | LK | Sri Lanka                         | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| ES | Spanien                        | MG | Madagaskar                        | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | ML | Mali                              | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MN | Mongolei                          | VN | Vietnam                        |

- 1 -

5

Mehrere Zellen enthaltende Batterie in Form einer Streifenmembran.

10 Die Erfindung betrifft den Aufbau einer Elektrochemischen Zelle mit einem Kernbereich, bestehend aus mehreren Einzelzellen, die in Form einer Streifenmembran ausgebildet sind.

15 Elektrochemische Zellen z. B. mit polymeren Festelektrolyten, bestehen vereinfachend aus zwei Elektroden, an denen die elektrochemischen Reaktionen ablaufen, sowie einem dazwischenliegenden Elektrolyten, der die Aufgabe des Ionentransports zwischen den Elektroden  
20 erfüllt und der aus einem ionenleitenden Polymer besteht.

Laufen an beiden Elektroden freiwillig elektrochemische Reaktionen ab (Oxidation an der Anode, Reduktion  
25 an der Kathode), so liefert die elektrochemische Zelle eine Spannung. Eine einzelne Zelle liefert nur eine relativ kleine Spannung im Bereich einiger Millivolt bis hin zu einigen Volt. Für viele praktische Anwendungen, wie beispielsweise für die Anwendung von  
30 Batterie-Brennstoffzellen im Traktionsbereich werden allerdings wesentlich höhere Spannungen benötigt.

Bisher werden deshalb eine Vielzahl solcher Zellen separat aufgebaut, hintereinander angeordnet und  
35 elektrisch in Reihe verschaltet, so daß sich die

- 2 -

Spannungen der Einzelzellen addieren. Diese Art der Reihenschaltung ermöglicht zwar die Realisierung höherer Spannungen, ist jedoch mit erheblichen Nachteilen verbunden. So ist der konstruktionstechnische Aufwand einer derartigen Reihenschaltung sehr hoch. Man benötigt so z.B. für eine Wasserstoff-/Sauerstoff-Brennstoffzellenstack im allgemeinen für jede Einzelzelle eine bipolare Platte, einen Wasserstoff-Gasverteilererring, eine mit Katalysator beschichtete Ionenaustauschermembran, einen Sauerstoff-Gasverteilererring, Dichtungsringe zum Abdichten dieser Komponenten sowie die Stromverteilerstrukturen. Dies sind insgesamt 10 Komponenten je Einzelzelle. Soll nun beispielsweise eine Stackausgangsspannung von 70 V realisiert werden, so sind bei einer Einzelzellenspannung von 0,7 V immerhin 100 Einzelzellen nötig, d.h. 1000 Komponenten müssen zusammengefügt werden, wobei 400 Dichtungsringe fixiert werden müssen.

Weiter nachteilig ist aufgrund der Reihenschaltung, daß bei Ausfall einer einzigen Zelle im Brennstoffzellenstack der gesamte Stack zusammenbricht. Eine redundante Bauweise für obiges Beispiel, d.h. die Parallelschaltung mehrerer 70 V Stacks würde jedoch den Konstruktionsaufwand in nicht mehr tragbare Bereiche treiben.

Ausgehend hiervon ist es daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine elektrochemische Zelle vorzuschlagen, die gegenüber dem Stand der Technik einen einfacheren und kostengünstigeren Aufbau besitzt und eine sichere Betriebsweise erlaubt.

- 3 -

Die Aufgabe wird durch die in Patentanspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Die Unteransprüche geben vorteilhafte Weiterbildungen an.

5 Die Erfindung schlägt nun erstmals vor, daß der Kernbereich einer elektrochemischen Zelle durch sog. Streifenmembrane gebildet wird.

10 Unter dem Kernbereich der elektrochemischen Zelle wird die Einheit verstanden, an der die elektrochemischen Reaktionen ablaufen. Erfindungsgemäß besteht dabei der Kernbereich aus mindestens einer flächigen Streifenmembran, die mindestens 2, höchstens 10 000 in Reihe verschaltete Einzelzellen aufweist.

15 Die Verschaltung der Einzelzellen kann dabei entweder über elektronisch leitfähige Bezirke (Anspruch 2) oder durch eine treppenförmige Anordnung (Anspruch 3) der Einzelzellen erfolgen.

20 Die bevorzugte Ausführungsform nach Anspruch 2 schlägt vor, die Verschaltung über flächige elektronisch leitfähige Bezirke vorzunehmen.

25 Die Streifenmembran selbst besteht in diesem Fall aus flächig nebeneinander angeordneten Bezirken, die unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen.

30 Ein Bezirk wird dabei durch die Einzelzelle selbst gebildet. Die Einzelzelle besteht dabei, um die Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten, aus einem ionenleitfähigen Material. Dazu werden polymere Festelektrolyten in Form von Membranen eingesetzt. Da entweder Kationen oder Anionen transportiert werden müssen,  
35 muß die Membrane entweder für Kationen oder für

- 4 -

Anionen permeabel sein. Die Ionenleitfähigkeit ist dabei in wässriger Umgebung für kationenleitende Polymere im allgemeinen dann gegeben, wenn im Polymer fest verankerte, d.h. im allgemeinen durch chemische Bindung verankerte Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen und/oder Phosphonsäuregruppen vorhanden sind. Für anionenleitende Polymer ist die Ionenleitfähigkeit insbesondere dann gegeben, wenn das Polymer Aminogruppen, quartäre Ammoniumgruppen oder Pyridiniumgruppen enthält. Die Fähigkeit der Ionenleitfähigkeit wird bei den bisher beschriebenen Möglichkeiten dadurch erzeugt, daß in der Membran fest verankerte Ionen existieren oder bei Quellung in Wasser erzeugt werden.

15

Beispiele für kationenleitende Polymere dieses Typs sind sulfonierte Polysulfone, Polyethersulfone oder auch Polyetherketone.

20

Auch in nicht-wässriger Umgebung können Polymere eine Ionenleitfähigkeit aufweisen. Hierzu müssen die Polymere Gruppen enthalten, die anorganische Salze lösen können. Diese Fähigkeit weisen beispielsweise Polymere wie Poly(ethylenoxid) auf, die aufgrund des Vorhandenseins von solvatisierenden Ethylenoxideinheiten anorganische Salze, wie z.B. Lithiumperchlorat lösen können und dementsprechend eine Leitfähigkeit für Lithiumionen aufweisen.

25

30

Die Dicke der Membran kann dabei im Bereich zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 1 mm, bevorzugt im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  bis 200  $\mu\text{m}$  liegen. Die Flächen der Membran für die Einzelzelle richten sich dabei nach der geforderten Leistung des Stacks. Die Flächen können im Bereich von

- 5 -

1mm<sup>2</sup> bis 1 000 000 mm<sup>2</sup> liegen, bevorzugt im Bereich von 100 bis 10 000 mm<sup>2</sup>.

5 Um die Funktion als Einzelzelle zu ermöglichen, sind nun die vorstehend beschriebenen Membranen beidseitig mit Elektrodenmaterial beschichtet. Da an den Elektroden die elektrochemischen Umsetzungen der Zelle erfolgen, können die Elektroden entweder selbst aus dem Material bestehen, das elektrochemisch umgesetzt  
10 wird, oder aus Material, welches die elektrochemische Umsetzung katalysiert. Das Material muß elektronisch leitfähig sein und besteht insbesondere aus Metallen, Metalloxiden, Mischoxiden, Legierungen, Kohlenstoff, elektronisch leitfähigen Polymeren oder Mischungen  
15 hieraus.

Die Materialien können Zusatzstoffe enthalten, die der Einstellung von Hydrophilie, Hydrophobie dienen. Damit können die Elektrodenschichten beispielsweise  
20 mit wasserabweisenden Eigenschaften ausgestattet werden. Weiter sind Zusatzstoffe möglich, die die Einstellung einer gewissen Porosität erlauben. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn gasförmige Stoffe katalytisch an den Elektroden umgesetzt werden, wobei ein Dreiphasenkontakt zwischen Gas, Katalysator und ionenleitfähigem Bezirk erforderlich ist.  
25 Weiter können sog. Binder zugemischt werden, die die stabile und funktionsfähige Anbindung der Elektrode an den ionenleitenden Bezirk erleichtert.

30 Diese so aufgebaute Einzelzelle wird nun mit Hilfe von flächigen elektronisch leitfähigen Bezirken mit anderen Einzelzellen elektrisch in Reihe geschaltet.

- 6 -

Die elektronenleitenden Bezirke haben die Aufgabe, eine elektronische Leitfähigkeit zwischen jeweils einer Elektrodenfläche einer Einzelzelle und der auf der anderen Seite der Membran angeordneten Elektrodenfläche der nächsten Einzelzelle herzustellen.

Für die elektronisch leitfähigen Bezirke werden Materialien verwendet, die anstelle der Ionenleitfähigkeit der Einzelzelle nun eine Elektronenleitfähigkeit aufweisen. Die Funktion der Streifenmembran ist dabei unabhängig von bestimmten Polymermaterialien für die elektronenleitenden Bezirke, so lange die Fähigkeit der Materialien zur Elektronenleitfähigkeit gegeben ist. Die Elektronenleitfähigkeit bei polymeren Materialien kann erreicht werden, indem Polymere eingesetzt werden, die von ihrem molekularen Aufbau her befähigt sind, Elektronenleitfähigkeit zu erreichen, wie dies z.B. bei Polyacetylen oder Polythiophenen der Fall ist.

Die Elektronenleitfähigkeit kann auch erzeugt werden, indem ein gewisser Anteil leitfähiger Substanzen zu einem nichtleitenden Polymer zugemischt wird. Bei den leitfähigen Substanzen handelt es sich insbesondere um Leitfähigkeitsruß, Graphit, Kohlenstoff-Fasern, Partikel oder Fasern von elektronisch selbst leitfähigen Polymeren, Metallteilchen, -flocken oder -fasern oder metallisierte Trägermaterialien.

Die Polymere können Zusatzstoffe zur Veränderung des Quellverhaltens in Wasser enthalten. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn die Membran in wäßrige Umgebung eingesetzt wird. Hier quellen mit geladenen Gruppen versehene, ionisch leitfähige Bezirke der Membran, was sich in einer Änderung der geometri-

- 7 -

5 schen Maße bemerkbar macht. Andere Bezirke, die nicht mit geladenen chemischen Gruppen versehen sind, quellen dagegen kaum, so daß sich mechanische Spannungen an den Grenzflächen beider Schichten ergeben. Um dies zu vermeiden, kann den nicht mit geladenen Gruppen versehenen Bezirken ein Zusatzstoff beigemischt werden, der das Quellungsverhalten beider anpaßt.

10 Erfindungswesentlich ist nun, daß die vorstehend beschriebenen Einzelzellen über die elektronisch leitfähigen Bezirke in Reihe geschaltet werden. Dazu wird entweder die untere Elektrodenfläche einer Membran einer Einzelzelle über die elektronisch leitfähigen Bezirke mit der folgenden Einzelzelle, und zwar hier  
15 mit der oberen Elektrodenfläche verbunden. Umgekehrt ist es natürlich genauso möglich, daß die obere Elektrodenfläche einer ersten Einzelzelle über den elektronisch leitfähigen Bezirk mit der unteren Elektrodenfläche der nächsten Einzelzelle verbunden wird.

20 Bei einem derartigen Aufbau grenzen die elektrodenbeschichteten ionisch leitfähigen Bezirke (die einer Einzelzelle entsprechen) direkt an die elektronisch leitfähigen Bezirke. Um zu vermeiden, daß an dieser  
25 Grenze die beschichtete Ober- und Unterseite des ionisch leitfähigen Bezirks durch die elektronisch leitfähigen Bezirke kurzgeschlossen werden, was den Ausfall der Einzelzelle bedeutet, dürfen die Elektrodenbeschichtungen nicht bis an den Rand des ionisch leitfähigen Materials aufgebracht sein. Es darf je-  
30 weils nur die obere oder die untere Elektrodenbeschichtung einer Einzelzelle mit dem benachbarten elektrisch leitfähigen Bezirk elektrisch leitfähig verbunden sein. Dies wird erreicht, in dem auf der  
35 einen Seite des Ionenleitenden Bezirks der Bereich

- 8 -

zwischen Elektrodenbeschichtung und elektronisch leitfähigem Bezirk mit elektronisch leitfähigen Strukturen beschichtet wird, so daß eine wie oben beschrieben definierte elektrische Verschaltung der einzelnen Membranbezirke möglich wird. Das hierzu verwendete Material besteht entweder aus den unter Materialien für die elektronisch leitfähigen Bezirke oder aus dem unter den Materialien für die Elektrodenbeschichtung der Membran beschriebenen Materialien.

Dadurch wird nun eine In-Reihe-Schaltung der einzelnen Einzelzellen über die elektronisch leitfähigen Bezirke erreicht. Die Abmessungen des elektronisch leitfähigen Bezirks entsprechen dabei in Dicke und Breite in etwa denen der Einzelzelle, so daß insgesamt eine flächige Streifenmembran entsteht, die aus periodisch wiederholten Bezirken, nämlich einerseits aus der Einzelzelle und andererseits aus den elektronisch leitfähigen Bezirken besteht.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird nun vorgeschlagen, daß zwischen den Einzelzellen und den elektronisch leitfähigen Bezirken Isolationsbezirke angeordnet sind. Die Abmessungen (Dicke, Breite) entsprechen dabei in etwa denen der Einzelzelle bzw. des leitenden Bezirks.

Diese Bezirke dienen zur elektrischen Isolation zwischen den unterschiedlich leitfähigen Bezirken. Sie bestehen deshalb aus sowohl ionisch als auch elektronisch nicht leitfähigem Polymermaterial. Die Funktion der Streifenmembran ist dabei unabhängig von bestimmten Polymermaterialien für die nichtleitenden

- 9 -

5 Bezirke, so lange die Materialien weder Ionen- noch elektronenleitend sind. Es kommen deshalb solche Polymermaterialien zum Einsatz, die weder unter die Kategorie "Materialien für die Ionenleitfähigen Bezirke der Membraneinheiten" noch unter die Kategorie "Materialien für die elektronisch leitfähigen Bezirke" fallen.

10 Beim Aufbau der Membran mit Isolationsbezirken können im Gegensatz zum Aufbau ohne Isolationsbezirke die Elektrodenbeschichtungen die gleiche Fläche besitzen wie die Ionenleitenden Membranen.

15 Zur In-Reihe-Schaltung bei dieser Ausgestaltung der Erfindung muß dann gewährleistet sein, daß eine Verbindung über die elektronisch leitfähigen Bezirke mit der unteren bzw. oberen Elektrodenfläche der Einzelzellen gewährleistet ist. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die Streifenmembran in bestimmten Bereichen, und zwar auf der oberen bzw. unteren Membranfläche des Isolationsbezirks mit elektronisch leitfähigen Strukturen beschichtet wird, so daß eine definierte elektrische Verschaltung der einzelnen Membranbezirke möglich wird, und zwar in der Weise, daß  
20 jeweils eine Elektrodenfläche einer Einzelzelle mit der auf der anderen Seite der Membran angeordneten Elektrodenfläche der nächsten Einzelzelle verbunden ist. Das hierzu verwendete Material besteht entweder aus den unter Materialien für die elektronisch leitfähigen Bezirke oder aus dem unter den Materialien  
25 für die Elektrodenbeschichtung der Membran beschriebenen Materialien.

30 Eine Streifenmembran, die nach der bevorzugten Ausführungsform noch zusätzlich Isolationsbezirke auf-  
35

- 10 -

weist, ist demnach aus sich periodisch wiederholenden  
Bezirken der Einzelzelle, dem Isolationsbezirk und  
dem elektronisch leitenden Bezirk aufgebaut. Die  
Streifenmembran besteht bevorzugt aus 2 bis 10 000  
5 Einzelzellen.

Bei der Ausführungsform nach Anspruch 3 wird die In-  
Reihe-Schaltung durch eine treppenförmige Anordnung  
erreicht, und zwar in der Art, daß die eine Elektro-  
10 denfläche einer Einzelzelle gleichzeitig die Aufgabe  
des elektronisch leitfähigen Bezirks übernimmt. Ein  
separater elektronisch leitfähiger Bereich entfällt  
in diesem Fall ebenso wie Isolationsbezirke. Um eine  
In-Reihe-Schaltung zweier Einzelzellen in diesem Fall  
15 zu gewährleisten, überlappen die Zellen derart, daß  
der Randbereich einer Elektrodenfläche der ersten  
Einzelzelle direkt mit dem Randbereich der Elektro-  
denfläche auf der anderen Membranseite der nächsten  
Einzelzelle elektrisch leitend verbunden ist. Es ent-  
20 steht in diesem Fall eine Streifenmembran, bei der  
die einzelnen Einzelzellen treppenförmig überlappend  
aneinandergereiht sind. Der Aufbau der Einzelzelle  
entspricht der vorstehend beschriebenen Art.

25 Erfindungsgemäß wird weiter vorgeschlagen, daß die  
elektrochemische Zelle eine wie vorstehend beschrie-  
bene Streifenmembran als Kernbereich aufweist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird vorge-  
30 schlagen, den Kernbereich nun auf verschiedene Weise  
aufzubauen.

Nach einer ersten Variante ist es nun möglich, eine  
wie vorstehend beschriebene Streifenmembran einzuset-  
35 zen. Diese Streifenmembran kann z.B. 2 bis 10 000

- 11 -

hintereinander geschaltete Einzelzellen, in der vorstehend beschriebenen Weise, enthalten. Diese "eindimensionale Streifenmembran" kann noch an allen 4 Seiten Randstreifen aus elektronisch nicht leitfähigem Material besitzen.

Eine Variante (Anspruch 5) sieht nun vor, daß mehrere (bis zu 50) eindimensionale Streifenmembranen nebeneinander angeordnet werden, wobei diese nebeneinander angeordneten eindimensionalen Streifenmembranen in Reihe geschaltet werden. Dadurch entstehen sogenannte "zweidimensionale Streifenmembranen". Die einzelnen nebeneinander angeordneten eindimensionalen Streifenmembranen können durch Trennbezirke aus elektronisch nicht leitfähigem Material miteinander verbunden werden.

Eine zweite Ausführungsform (Anspruch 6) sieht nun vor, daß 2 oder mehrere (bis zu 50) eindimensionale Streifenmembranen nebeneinander angeordnet werden, wobei diese nebeneinander angeordnete eindimensionale Streifenmembranen parallel geschaltet werden. Dadurch entstehen sog. "zweidimensionale Streifenmembranen". Die einzelnen, nebeneinander angeordneten eindimensionalen Streifenmembranen können durch Trennbezirke aus elektronisch nicht leitfähigem Material miteinander verbunden werden. Damit können unterschiedliche Spannungen und Redundanzen erzeugt werden.

Erfindungsgemäß bildet nun entweder eine eindimensionale Streifenmembran oder eine zweidimensionale Streifenmembran mit einer entsprechenden Peripherie den Kernbereich der elektrochemischen Zelle.

- 12 -

Grundsätzlich ist die erfindungsgemäße Streifenmembran in allen elektrochemischen Zellen anwendbar. Ein Überblick hierüber ist aus dem "Handbook of Batteries and Fuel Cells, David Linden (Editor in Chief), McGraw-Hill Book Company, 1984" zu entnehmen. Im folgenden (Tabelle) sind einige bevorzugte elektrochemische Zellen, charakterisiert durch ihre Elektrodenauswahl, aufgeführt. Besonders geeignet ist die erfindungsgemäße Streifenmembran für Brennstoffzellen.

5  
10

Im Folgenden sind in Form einer Tabelle die bevorzugten Zelltypen aufgeführt:

Die mit Elektrodenmaterial 1 bezeichnete Gruppe beschreibt das Material, mit dem die ionenleitenden Bezirke der Streifenmembran auf der einen Seite beschichtet sind. Wenn das Elektrodenmaterial nicht selbst die elektrochemisch aktive Komponente darstellt, ist letztere in Klammern [] zusätzlich angegeben.

15  
20

Die mit Elektrodenmaterial 2 bezeichnete Gruppe beschreibt das Material, mit dem die ionenleitenden Bezirke der Streifenmembran auf der anderen Seite beschichtet sind. Wenn das Elektrodenmaterial nicht selbst die elektrochemisch aktive Komponente darstellt, ist letztere in Klammern [] zusätzlich angegeben.

25

Der Elektrolyt beschreibt das Material, aus dem der ionenleitende Bezirk der Streifenmembran besteht.

30

## Tabelle

|    |                             |  |  |
|----|-----------------------------|--|--|
| 5  |                             |  |  |
|    | <u>Elektro-</u>             | <u>Elektroden-</u>   | <u>Elektrolyt</u>  |
|    | <u>denma-</u>               | <u>material 2</u>  |  |
|    | <u>terial 1</u>             |  |  |
| 10 | Poly-<br>acety-<br>len (PA) | Polythiophen(PTh)<br>Polyanilin(PAN)<br>Polypyrrol(PPy)  | Li <sup>+</sup> -leitendes Polymer<br>und Leitsalz<br>(z.B. LiClO <sub>4</sub> ) |
| 15 | Li                          | Polythiophen(PTh)<br>Polyanilin(PAN)<br>Polypyrrol(PPy)<br>Polyacetylen(PA)  | Li <sup>+</sup> -leitendes Polymer<br>und Leitsalz<br>(z.B. LiClO <sub>4</sub> ) |
| 20 |                             | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(CF) <sub>n</sub> (Interkala-<br>tionsverbindung<br>zwischen Kohlenstoff<br>und Fluor) CuCl <sub>2</sub> ,          | Li <sup>+</sup> -leitendes Polymer<br>und Leitsalz                               |
| 25 |                             | CuF <sub>2</sub> , CuO, CuS,<br>FeS, FeS <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub><br>Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , AgCl, Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |  |
| 30 |                             | Metall, Kohlen-<br>stoff, Graphit-[O <sub>2</sub> ]<br>leitfähige Struktur<br>(z.B. Metall oder Koh-<br>lenstoff)-[SO <sub>2</sub> , SOCl <sub>2</sub> ,<br>SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]          | Li <sup>+</sup> -leitendes Polymer<br>und Leitsalz                               |
| 35 |                             |  |  |

- 14 -

|    |  |   |                           |
|----|--|---|---------------------------|
|    | Zn   | Graphit, Kohlenstoff,<br>Metalle-[O <sub>2</sub> ],<br>Metall, Graphit,<br>Kohlenstoff-[Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> ] | ionenleitendes<br>Polymer |
| 5  | Zn   | AgO, MnO <sub>2</sub> , HgO,<br>NiOOH   | ionenleitendes<br>Polymer |
| 10 | Mg   | MnO <sub>2</sub>  | ionenleitendes<br>Polymer |
| 15 | Al   | MnO <sub>2</sub><br>Graphit, Kohlenstoff,<br>Metalle-[O <sub>2</sub> ]  | ionenleitendes<br>Polymer |
|    | Cd   | HgO<br>AgO<br>NiOOH   | ionenleitendes<br>Polymer |
| 20 | Fe   | NiOOH<br>Graphit, Kohlenstoff,<br>Metalle-[O <sub>2</sub> ],<br>AgO   | ionenleitendes<br>Polymer |
| 25 | Pb   | PbO <sub>2</sub>  | ionenleitendes<br>Polymer |
| 30 | Edel-<br>metall,<br>Graphit,<br>Kohlenstoff<br>[H <sub>2</sub> ] | NiOOH<br>AgO<br>Metall, Graphit,<br>Kohlenstoff-<br>[Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> ]                                    | ionenleitendes<br>Polymer |

- 15 -

Erfindungsgemäß muß der Kernbereich jeweils mit einer geeigneten Peripherie in den vorstehend beschriebenen Zellen angeordnet sein.

5

Für den Fall eines Brennstoffzellenstack muß dabei der Kernbereich so in einem Gehäuse angeordnet sein, daß zwei gegeneinander gasdicht verschlossene Räume in dem Gehäuse entstehen. Das Gehäuse muß dann noch  
10 entsprechende Zuführungen für ein erstes Gas, z.B. Wasserstoff auf der einen Seite in den ersten Raum des Gehäuses und Zuführungen für ein zweites Gas, z.B. Sauerstoff in den zweiten Raum auf die andere Seite des Kernbereichs aufweisen.

15

Mit diesem Anordnungsprinzip gelingt es nun, den aufwendigen dreidimensionalen Aufbau herkömmlicher Reihenschaltungen in eine quasi zweidimensionale Membran (Streifenmembran) zu integrieren, für die nur noch  
20 eine Peripherie nötig ist. Werden also, wie im Eingangsbeispiel, ein 70 V Stack benötigt, so sind hierzu 100 Einzelzellen in eine Membran integriert, so daß nunmehr nur noch 2 Endplatten, 2 Gasverteiler-  
25 ringe und 4 Dichtungen nötig sind, um einen funktionsfähigen Brennstoffzellenstack zu realisieren. Im Gegensatz dazu sind bei den Brennstoffzellenstacks des Standes der Technik 100 bipolare Platten, 200 Gasverteiler-  
30 ringe und 400 Dichtungen nötig. Die Erfindung ermöglicht somit einen entscheidend kostengünstigeren und einfacheren Aufbau eines Brennstoffzellenstacks.

35

Wird nun beispielsweise auf der einen Membranseite Wasserstoff und auf der anderen Membranseite Sauerstoff angeboten und bestehen die Elektroden bei-

- 16 -

spielsweise aus einer porösen Platinschicht, so arbeitet jede Streifenmembran als Wasserstoff/Sauerstoff/Brennstoffzelle. Durch die Reihenschaltung der Einzelzellen addieren sich nun die Einzelspannungen jeder Streifenmembran, so daß mit einer einzigen Membranfläche eine Brennstoffzelle mit hoher Ausgangsspannung realisiert werden kann. Sind beispielsweise die Streifenmembranen wie vorstehend beschrieben, elektrisch parallel verschaltet und arbeitet die Membran im Wasserstoff/Sauerstoff/Brennstoffzellenbetrieb, so wirkt sich nun ein Ausfall einer Streifenmembran auf die Gesamtspannung fast nicht aus, da nur die Streifenmembran keine Spannung mehr liefert, in der sich die defekte Membraneinheit befindet. Durch die Parallelschaltung der Gruppen kann die Gesamtspannung durch die anderen Gruppen weiterhin erzeugt werden. Im Gegensatz dazu bricht bei einer einfachen Reihenschaltung von elektrochemischen Zellen beim Defekt einer einzigen Zelle die Gesamtspannung zusammen, da der Stromkreis unterbrochen ist.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung des Herstellungsverfahrens der Streifenmembran, sowie anhand der Figuren 1 bis 6, die die Erfindung anhand des Beispiels "Brennstoffzellenstack" näherer läutert.

Figur 1 zeigt dabei den Aufbau eines herkömmlichen Brennstoffzellenstacks.

Figur 2a zeigt in der Aufsicht die sich periodisch wiederholenden Bezirke einer Streifenmembran in der bevorzugten Ausführungsform mit einem Isolationsbezirk.

- 17 -

Figur 2b zeigt den Querschnitt einer Membraneinheit nach Fig. 2a.

5           Figur 3 zeigt die elektrische Verschaltung der Streifenmembran.

10           Figur 4 zeigt den Aufbau und die elektrische Verschaltung einer Streifenmembran in der Ausführungsform, in der die Elektrodenfläche gleichzeitig die Aufgabe der elektronisch leitfähigen Bezirke übernimmt.

15           Figur 5 zeigt schematisch eine eindimensionale Streifenmembran.

Figur 6 zeigt eine zweidimensionale Streifenmembran.

20           Figur 1 macht deutlich, daß der konstruktive Aufwand eines Brennstoffzellenstacks des Standes der Technik sehr hoch ist. Wie Figur 1 verdeutlicht, benötigt jede Einzelzelle eines Wasserstoff-/Sauerstoff-Brennstoffzellenstacks im allgemeinen eine bipolare Platte A, einen Wasserstoffgasverteillerring B, eine mit Katalysator beschichtete Ionenaustauschermembran C,  
25           einen Sauerstoffgasverteillerring D, Dichtungsringe E zum Abdichten dieser Komponenten, sowie die Stromverteilerstrukturen F.

30           Dies sind insgesamt 10 Komponenten je Einzelzelle. Soll beispielsweise eine Stackausgangsspannung von 70 V realisiert werden, so werden bei einer Einzelzellenspannung von 0,7 V immerhin 100 Einzelzellen benötigt, d.h. 1000 Komponenten müssen zusammengefügt werden und 400 Dichtringe fixiert werden.

35

- 18 -

Figur 2a zeigt nun die hintereinander angeordneten Bezirke einer Streifenmembran mit Isolationsbezirken 2, 4. Der erste Bezirk 1 ist dabei rein ionisch leitfähig und zeigt die Membranfläche der Einzelzelle.

5 Der zweite Bezirk 2 ist sowohl ionisch als auch elektronisch nicht leitend und stellt den Isolationsbezirk dar. Der dritte Bezirk 3 ist rein elektronisch leitfähig und der vierte Bezirk 4 ist wiederum sowohl ionisch als auch elektronisch nicht leitend und

10 stellt wiederum einen Isolationsbezirk dar. Diese Einheiten wiederholen sich nun periodisch in einer Streifenmembran. Die in Figur 2a wiedergegebene Reihenfolge der Bezirke 1 bis 4 wird in den Abbildungen 4 und 5 durch das Rechteck 7 symbolisiert. Die Einheiten 1-4 bilden eine Membraneinheit und stellen die

15 Grundeinheit der fertigen Streifenmembran dar (zur besseren Übersicht ohne Verschaltung abgebildet).

Figur 2b zeigt einen Querschnitt durch eine derartige

20 Membran. Die Streifenmembran besitzt dabei eine Dicke, die im Bereich zwischen  $0,5 \mu\text{m}$  und  $1 \text{mm}$ , bevorzugt im Bereich von  $10 \mu\text{m}$  bis  $200 \mu\text{m}$  variiert. Alle Flächen, aus denen die Streifenmembran aufgebaut ist, haben demzufolge ebenfalls Dicken in dieser Größen-

25 ordnung. Die Flächen der jeweiligen Bezirke richten sich dabei nach den Anforderungen, d.h. nach der Leistung, die an die Streifenmembran gestellt werden. Die Flächen jeden einzelnen Bezirkes können dabei  $1 \text{mm}^2$  bis  $1\,000\,000 \text{mm}^2$  betragen.

30

Figur 3 zeigt nun die In-Reihe-Verschaltung einer Streifenmembran, wie sie in Figur 2 beschrieben wird. Erfindungswesentlich dabei ist, daß die untere Elektrodenfläche 10 einer ersten Einzelzelle 6 über den

35 elektronisch leitfähigen Bezirk 3 mit der oberen

- 19 -

Elektrodenfläche (10) einer zweiten Einzelzelle 12 in Reihe verschaltet ist. Da in der Ausführungsform nach Figur 3 Isolationsbezirke 2, 4 vorgesehen sind, muß die In-Reihe-Schaltung durch eine zusätzliche Beschichtung 11 erfolgen. Die periodische Abfolge derartiger in Fig. 3 im Querschnitt abgebildeter Einheiten bildet dann eine Streifenmembran.

Das Herstellen der Streifenmembran 5 kann dabei aus separaten, fertigen Einzelflächen erfolgen. In diesem Fall werden sämtliche Einzelflächen, die zum Aufbau der Streifenmembran benötigt werden (d.h. die Einzelbezirke des jeweils verwendeten Typs der Membran evtl. Trennbezirke und Randstreifen) vor der Herstellung der eigentlichen Membran in der benötigten Größe separat hergestellt und nachträglich zur gesamten Streifen-Membran 5 verbunden. Verwendet werden Folien der entsprechenden Materialien (Polymerfolien, Folien modifizierter Polymere, etc.) aus denen Stücke der benötigten Geometrie herausgeschnitten werden. Die ionisch leitfähigen Bezirke 1 der Membran können bereits fertig mit Elektrodenmaterial 10 beschichtet sein, oder die Beschichtung mit Elektrodenmaterial 10 erfolgt nach dem Verbinden der Einzelstücke. Die Stücke werden in der Geometrie des herzustellenden Streifen-Membrantyps angeordnet und miteinander dauerhaft und gasdicht verbunden. Das Verbinden der Stücke erfolgt dabei durch herkömmliche Klebmethoden, wie z.B. Kleben durch Lösungsmittel-, Dispersions-, Schmelz-, Kontakt- oder Reaktionsklebstoffe, oder durch thermische Methoden wie beispielsweise Verschweißung, so daß als Resultat eine aus einem Stück bestehende Fläche resultiert, die keinen direkten Gaskontakt zwischen Membranoberseite und Membranunterseite mehr erlaubt. Unterstützend kann das Ver-

- 20 -

binden der Einzelflächen durch zusätzliches Zusammenpressen unter Druck erfolgen.

5 Eine weitere Möglichkeit zur Membranherstellung besteht darin, polymere Materialien zu verwenden, die in den fließfähigen Zustand überführt werden können, also beispielsweise schmelzbar oder in bestimmten Lösungsmitteln löslich sind. Sämtliche Bezirke der Membran werden dadurch erzeugt, daß die fließfähigen  
10 Materialien mit geeigneten Dosier- und Verteilungseinrichtungen auf ein Substrat (wie z.B. eine Glasplatte) aufgebracht werden und durch Abkühlen der Schmelze bzw. Verdunsten des Lösungsmittels Folien dieser Materialien erzeugt werden.

15

Dieses Aufbringen der verschiedenen Bezirke kann nacheinander erfolgen, d.h. das erste Material wird in fließfähiger Form auf das Substrat aufgebracht und abgekühlt (Schmelze) bzw. getrocknet (Lösung), so daß  
20 eine Folie auf dem Substrat entsteht. Anschließend wird das nächste Material des angrenzenden Bezirks in fließfähiger Form aufgebracht und die Folie erzeugt. Bei der Wahl geeigneter, zueinander passender Materialien ist es möglich, daß durch die jeweilige Zugabe des fließfähigen Materials die Randbereiche des  
25 benachbarten, bereits hergestellten Bezirks im Falle gelöster Materialien mit angelöst und im Falle geschmolzener Materialien in den plastischen Zustand (Polymere) versetzt werden, so daß gleichzeitig mit  
30 der Zugabe des jeweiligen fließfähigen Materials ein Verbund mit dem benachbarten Bezirk zustandekommt. Abschließend wird die Membran vom Substrat abgelöst. Ein nachträgliches Verkleben/Verschweißen der Bezirke, auch unter Druck, ist möglich.

35

- 21 -

Eine weitere Möglichkeit sieht vor, das Aufbringen der verschiedenen Bezirke gleichzeitig zu realisieren. Hierzu werden die in den fließfähigen Zustand gebrachten Materialien über geeignete Dosier- und Verteilungseinrichtungen gleichzeitig und nebeneinander so auf das Substrat gegeben, daß sich die verschiedenen, noch im fließfähigen Zustand befindlichen Materialien in den Randbereichen auf dem Substrat vermischen. Eine anschließende Trocknung (bei gelösten Stoffen) bzw. ein anschließendes Abkühlen (bei Schmelzen) fixiert die bereits miteinander verbundenen Materialien. Abschließend wird die Membran vom Substrat abgelöst. Ein zusätzliches nachträgliches Verkleben/Verschweißen der Bezirke ist möglich. Das gleichzeitige Aufbringen der verschiedenen Materialien ist insbesondere für kontinuierliche Herstellverfahren von Streifen-Membranen geeignet.

Die Elektrodenbeschichtung 10 wird auf die ionisch leitfähigen Bezirke 1 der Membraneinheiten gebracht. Die prinzipielle Funktion der Streifen-Membran 5 ist von der Art der Elektrodenaufbringung unabhängig; die Technik der Aufbringung muß allerdings folgendes gewährleisten:

- 25 - Die Elektrode muß so auf die Membran aufgebracht sein, daß ein Stoffaustausch der zu transportierenden Ionen zwischen den ionisch leitfähigen Membranbezirken und den Elektroden möglich ist.
- 30 - Das Elektrodenmaterial muß eine elektronische Querleitfähigkeit aufweisen, um eine Stromabnahme zu ermöglichen.

Beispielsweise ist die Aufbringung des Elektrodenmaterials 10 mit oder ohne Zusatzstoffe durch Preßverfahren möglich. Hierbei ist das Elektrodenmaterial das Ausgangsmaterial, welches beispielsweise als Pulver vorliegen kann und mit der Membran verpreßt wird. Eine Möglichkeit für ein solches Verfahren ist in Appleby, Yeager, Energy (Oxford), 11 (1986), 137 enthalten. Verwendet man thermoplastische Polymere für die ionisch leitfähigen Bezirke 1 der Membran, so läßt sich das Elektrodenmaterial 10 durch Pressen bei erhöhten Temperaturen besonders gut mit den Bezirken verbinden, da diese durch das Aufheizen in den plastischen Zustand versetzt werden können. Verwendet man lösliche Polymere für die ionisch leitfähigen Bezirke 1, so erreicht man durch ein oberflächliches Anlösen der Bezirke mit geeigneten Lösungsmitteln vor dem Pressen ebenfalls eine intensive Elektrodenanbindung. Das Elektrodenmaterial 10 kann bei diesen Verfahren z.B. als Pulver vorliegen, in Form einer Folie vorliegen (z.B. auf einen Träger aufgebracht sein oder polymergebunden), oder als fester Materialblock.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Elektrodenmaterial 10 als Suspension mit oder ohne Zusatzstoffe im fließfähigen Zustand auf die Membran zu geben und durch Trocknung die Elektrodenschicht zu erzeugen. Dabei kann bei der Verwendung löslicher Materialien für die ionischen Bereiche der Membraneinheiten durch die Suspension ein Anlösen der Membranoberfläche erfolgen, so daß nach der Trocknung der gewünschte innige Verbund zwischen ionisch leitfähigem Material und Elektrode entsteht. Ebenfalls möglich ist es, die Elektrode durch Dünnschichtverfahren, (wie z.B. Sputtern oder Plasmaprozesse) evtl. mit geeigneten Masken auf der Membran abzuscheiden,

- 23 -

wobei sich eine Nachbehandlung der Schichten zur Erreichung einer porösen Struktur anschließen kann.

5 Zur Verbesserung der Querleitfähigkeit der Elektrodenschicht ist es möglich, daß auf die in die Membran integrierten Katalysatorschichten elektrisch leitfähige Strukturen zur Stromsammlung (z.B. Metallnetze) aufgebracht werden, indem sie mit der Membran verklebt, verpreßt oder verschweißt werden.

10

Für die bevorzugte Ausführungsform mit den Isolationsbezirken 2, 4 müssen elektronisch leitfähige Verbindungen 11 aufgebracht werden.

15

Sie müssen dabei die elektrische Verbindung von elektronisch leitfähigen Flächen ermöglichen, wobei es sich bei den elektronisch leitfähigen Flächen um die elektronisch leitfähigen Elektrodenschichten 10 und um die elektronisch leitfähigen Bezirke 3 der Membraneinheiten handelt. Dabei wird das verwendete, elektrisch leitfähige Material 11 zwischen den zu verbindenenden Bereichen auf die Membran aufgebracht. Es sind die unterschiedlichsten Verfahren zur Aufbringung des elektrisch leitfähigen Materials 11 auf die Membran möglich. Die prinzipielle Funktion der Streifen-Membran ist von der Art der Aufbringung unabhängig; die Technik der Aufbringung muß nur die elektrische Verbindung der gewünschten Bereiche gewährleisten.

20

25

30

So ist es beispielsweise möglich, Folien aus elektrisch leitfähigem Material 11 mit elektronisch leitfähigem Klebstoff auf die Membran aufzukleben. Ebenso kann die Verwendung thermoplastischer Polymere ein Verschweißen der Folien mit der Membran möglich ma-

35

- 24 -

chen. Die Verwendung löslicher Polymere macht über  
Anlösevorgänge der Membranoberfläche oder der leitfähigen  
Folien eine Verklebung möglich. Weiter können  
Polymerlösungen verwendet werden, die elektrisch  
5 leitfähige Partikel enthalten, wobei die Suspension  
auf die Membran gegeben wird und nach Verdunsten des  
Lösungsmittels die leitfähige Struktur entsteht.

10 Thermoplastische, zur Erzielung einer elektrischen  
Leitfähigkeit modifizierte Polymere, können auch im  
geschmolzenen Zustand auf die Membran gegeben und mit  
ihr verbunden werden. Ebenfalls möglich ist es, die  
elektrisch leitfähigen Schichten 11 durch Dünn-  
schichtverfahren (wie z.B. Sputtern oder Plasmapro-  
15 zesse) evtl. mit geeigneten Masken auf der Membran  
abzuscheiden.

Die elektronisch leitfähigen Verbindungen 11 können  
aus dem gleichen Material wie die Elektroden bestehen  
20 und gleichzeitig in einem Arbeitsgang mit ihnen auf  
die Membran aufgebracht werden, z.B. durch die bei  
der Aufbringung des Elektrodenmaterials beschriebenen  
Preßverfahren.

25 Figur 4 zeigt nun den Aufbau und die Verschaltung  
einer Streifenmembran, bei der die Elektrodenfläche  
10 gleichzeitig die Aufgabe der elektronisch leitfähigen  
Bezirke übernimmt. Wesentlich ist dabei, daß  
die obere Elektrodenfläche 10 einer ersten Einzelzel-  
30 le 13 direkt mit der unteren Elektrodenfläche 10 ei-  
ner zweiten Einzelzelle 14 verbunden ist und damit  
eine elektrische Reihenschaltung der Einzelzellen  
vornimmt. Dieser Verbund muß elektronisch leitfähig  
und gasundurchlässig sein. Insbesondere die Ausführ-  
35 rung der Streifenmembran, bei der die Elektrodenflä-

- 25 -

che 10 gleichzeitig die Aufgabe der elektronisch leitfähigen Bezirke übernimmt, wird aus separaten, fertigen Einzelflächen aufgebaut, wobei die Beschichtung der ionisch leitfähigen Bezirke mit Elektrodenmaterial vor dem Verbinden der Einzelstücke erfolgt.  
5 Die Verklebung oder Verschweißung der Einzelflächen muß elektronisch leitfähig sein.

Figur 5 zeigt nun den schematischen Aufbau einer ein-  
10 dimensionalen Streifenmembran 5. 7 symbolisiert dabei die in Figur 2a bzw. 2b beschriebenen Bezirke 1 bis 4. Diese Bezirke 1 bis 4, die mit 7 bezeichnet werden, werden nun wie in Figur 3 dargestellt, in Reihe verschaltet und so die eindimensionale Streifenmembran 5 gebildet. Diese Anordnung wird als eindimen-  
15 sionale Streifenmembran bezeichnet und kann an allen vier Seiten Randstreifen 8 aus elektronisch nicht leitfähigem Material besitzen. Figur 5 veranschaulicht den Aufbau am Beispiel einer eindimensionalen  
20 Streifenmembran, die aus 4 Grundeinheiten besteht.

Figur 6 zeigt nun die Anordnung, bei der zwei ein-  
dimensionale Streifenmembranen 5 parallel geschaltet  
sind. Die einzelnen Streifenmembranen sind dabei  
25 durch Trennbezirke 9 aus elektronisch nicht leitfähigem Material miteinander verbunden. Diese Anordnung wird als zweidimensionale Streifenmembran bezeichnet und kann wiederum an allen vier Seiten Randstreifen 8 aus elektronisch nicht leitfähigem Material besitzen.  
30 Figur 6 veranschaulicht den Aufbau am Beispiel einer zweidimensionalen Streifenmembran, bestehend aus zwei eindimensionalen Streifenmembranen 5 mit jeweils vier Grundeinheiten.

35

## Patentansprüche

5

1. Elektrochemische Zelle mit polymeren Festelektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kernbereich vorgesehen ist, der aus mindestens einer Streifenmembran (5) besteht, wobei diese aus mindestens zwei, 10 höchstens 10 000-flächigen Einzelzellen (6,12,13,14), jeweils aus einem beidseitig auf einer Membran (1) aus einem polymeren Festelektrolyten aufgebraute Elektrodenschicht (10) besteht, und daß die Einzelzellen (6,12,13,14) in Reihe geschaltet sind und daß 15 der Kernbereich mit einer geeigneten Peripherie in der Zelle angeordnet ist.

2. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, dadurch 20 gekennzeichnet, daß die Einzelzellen (6, 12) über eine den Einzelzellen (6,12) entsprechende Anzahl flächiger elektronisch leitender Bezirke (3) in Reihe geschaltet sind.

25 3. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelzellen (13, 14) treppenförmig unter teilweiser Überlappung ihrer Elektrodenflächen (10) verbunden sind.

30 4. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kernbereich durch eine Streifenmembran (5) gebildet wird ("eindimensionale Streifenmembran").

- 27 -

5. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kernbereich durch mindestens 2, höchstens 50 Streifenmembranen (5), die jeweils parallel angeordnet und in Reihe geschaltet sind, gebildet wird ("zweidimensionales Streifenmembran").
6. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kernbereich durch zwei bis 50 gegeneinander isolierte Streifenmembrane (5) gebildet wird, die parallel angeordnet und parallel geschaltet sind ("zweidimensionale Streifenmembran").
7. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1,2,4,5 oder 6 dadurch gekennzeichnet, daß jeweils eine Elektrodenfläche (10) einer Einzelzelle (6) über einen flächigen elektronisch leitfähigen Bezirk (3) mit der auf der anderen Seite der Membran (1) angeordneten Elektrodenfläche (10) der nächsten Einzelzelle (12) verbunden ist.
8. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den flächigen Einzelzellen (6,12) und den flächigen elektronisch leitenden Bezirken (3) ein flächiger Isolationsbezirk (2,4) angeordnet ist.
9. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran (1) der Einzelzellen (6,12,13,14) ein kationenleitendes oder ein anionenleitendes Polymer ist.
10. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß die katio-

- 28 -

nenleitenden Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Verbindungen, die fest gebundene Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure und/oder Phosphonsäuregruppen zur Erzielung einer Kationenleitfähigkeit in wäßriger Lösung enthalten, oder aus der Gruppe der Verbindungen, die chemische Gruppierungen enthalten, die anorganische Salze in nichtwäßriger Umgebung solvatisieren können, wie beispielsweise Polyethylenoxid-Einheiten.

10

11. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß die anionenleitenden Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Verbindungen, die Aminofunktionen oder quartäre Ammoniumgruppierungen oder Pyridiniumgruppen zur Erzielung einer Anionenleitfähigkeit in wäßriger Lösung enthalten.

15

12. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß für die Elektrodenbeschichtung (10) der Membran (1) der Einzelzellen (6,12,13,14) Metalle, Metalloxide, Mischoxide, Legierungen, Kohlenstoff, elektronisch leitfähige Polymere oder Mischungen davon eingesetzt werden.

25

13. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1,2 oder 4-12, dadurch gekennzeichnet, daß die flächigen elektronisch leitenden Bezirke (3) aus elektronisch leitfähigen Polymeren, wie z.B. Polyacetylen oder aus Polymeren bestehen, die zur Erzielung einer elektrischen Leitfähigkeit mit leitfähigen Substanzen, wie Leitfähigkeitsruß, Graphit, Kohlenstoff-Fasern, elektronisch leitfähige Polymerpartikel oder

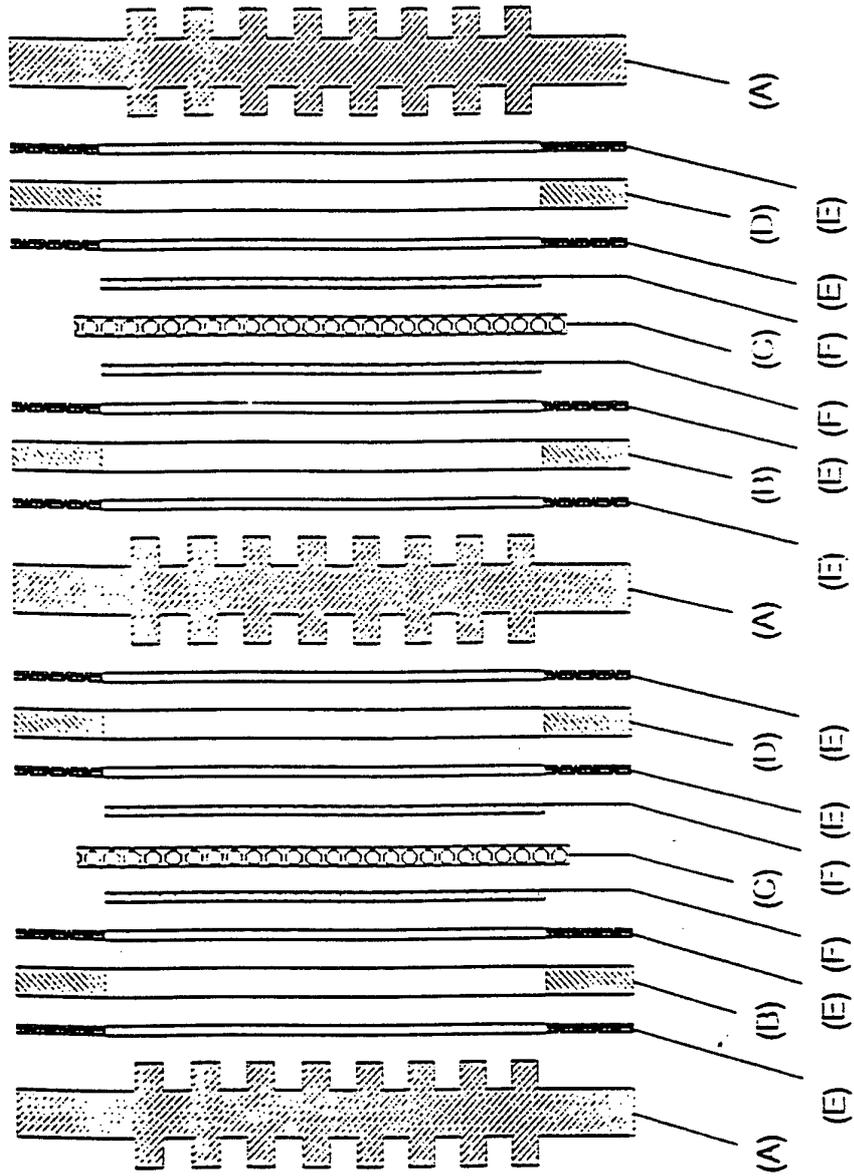
30

- 29 -

Fasern, Metallteilchen, Metallflocken oder Fasern oder metallischem Trägermaterial modifiziert sind.

- 5 14. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1,2 oder 4-13, dadurch gekennzeichnet, daß der flächige Isolationsbezirk (2,4) aus Polymermaterial besteht, das weder für Elektronen noch für Ionen leitfähig ist.
- 10 15. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1,2 oder 4-14, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Elektrodenflächen (10) der Einzelzellen (6,12) mit den elektronisch leitfähigen Bezirken (3) entweder durch elektronisch leitfähige Polymere nach Anspruch 13 oder durch das Elektrodenmaterial nach Anspruch 12 erfolgt.
- 15
- 20 16. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle ein Brennstoffzellenstack ist.
- 25 17. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle eine Leclanche-Batterie oder Magnesium-Batterie oder Aluminium-Batterie, oder Quecksilberoxid-Batterie, oder Silberoxid-Batterie, oder Mangandioxid-Batterie, oder Metall-Luft-Batterie oder Lithium-Batterie, oder Blei-Batterie, oder Eisen-Elektroden-Batterie, oder Nickel-Cadmium-Batterie, oder Nickel-Zink-Batterie, oder Nickel-Wasserstoff-Batterie, oder Silber-Wasserstoff-Batterie, oder Zink-Halogen-Batterie oder eine Wasserstoff-Halogen-Batterie ist.
- 30

Abb. 1



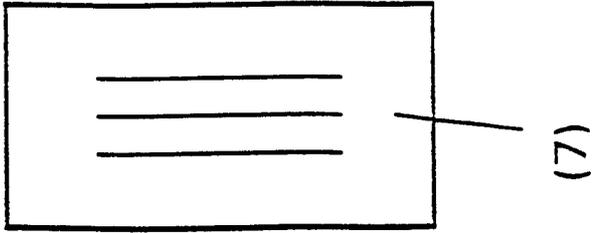


Abb. 2a

(7)

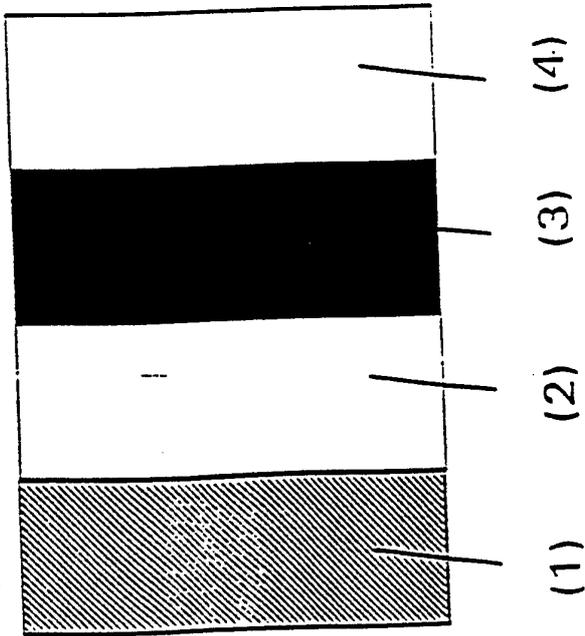


Abb. 2a

(1) (2) (3) (4)

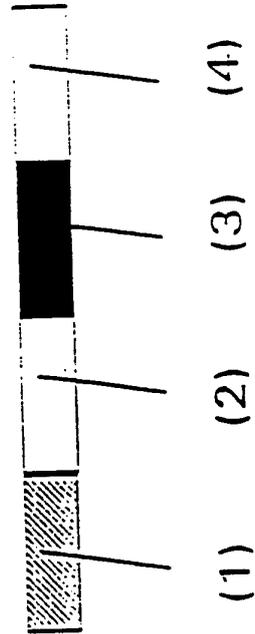
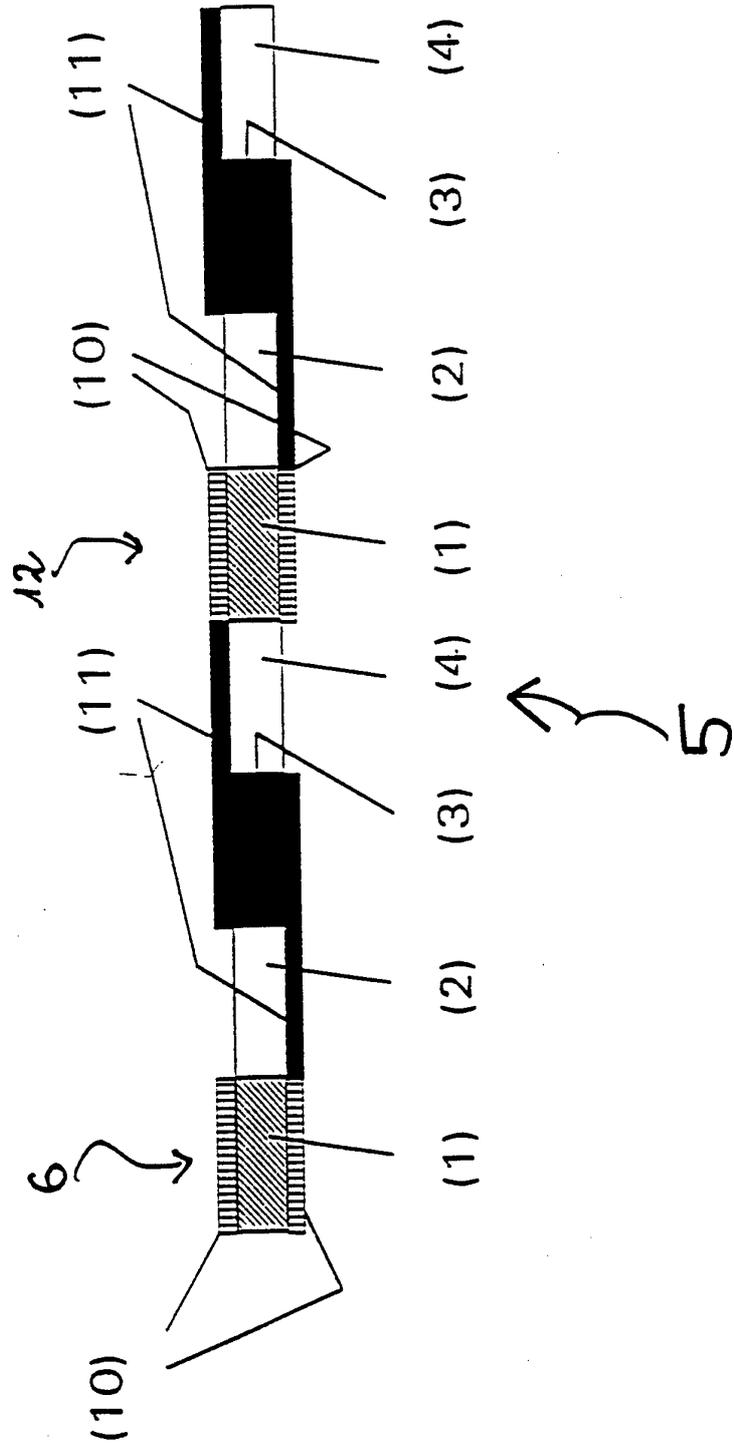


Abb. 2b

(1) (2) (3) (4)



ERSATZBLATT

Abb. 3

Abb. 4

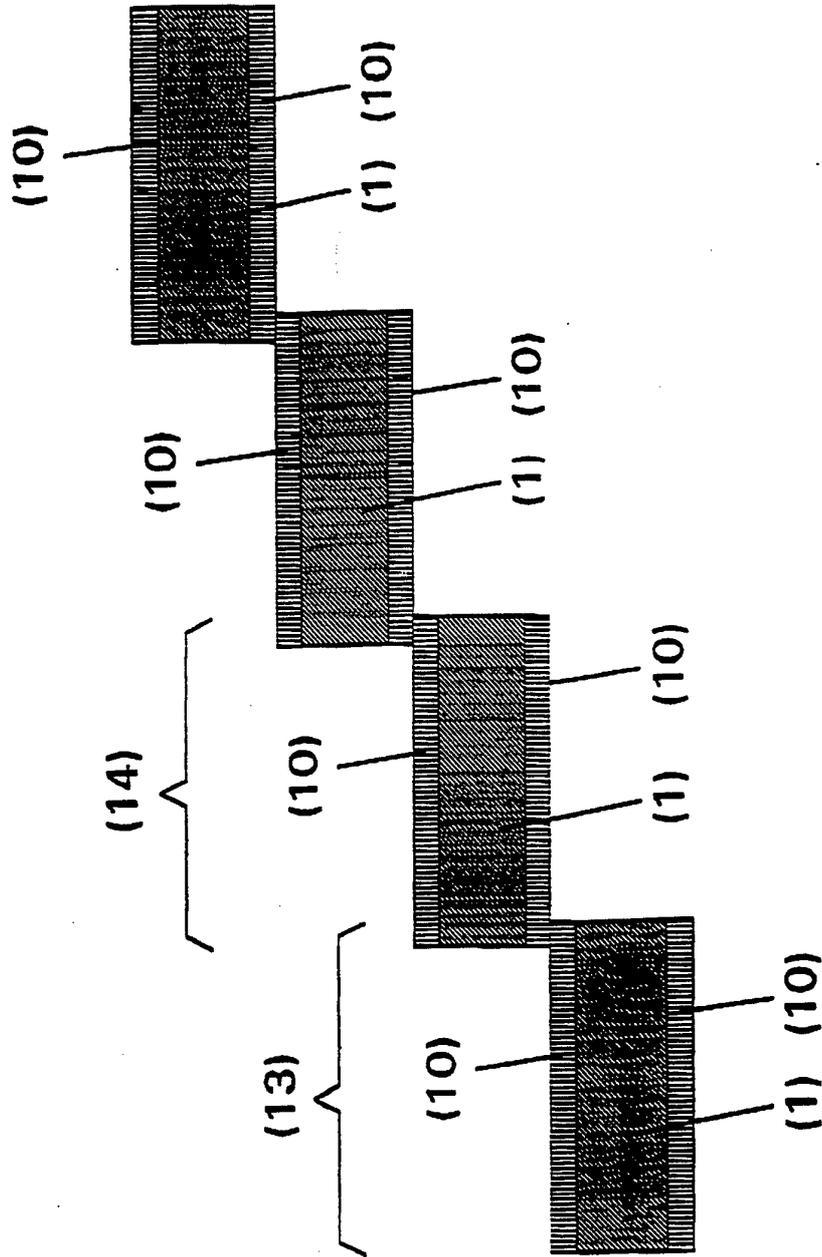


Abb. 5

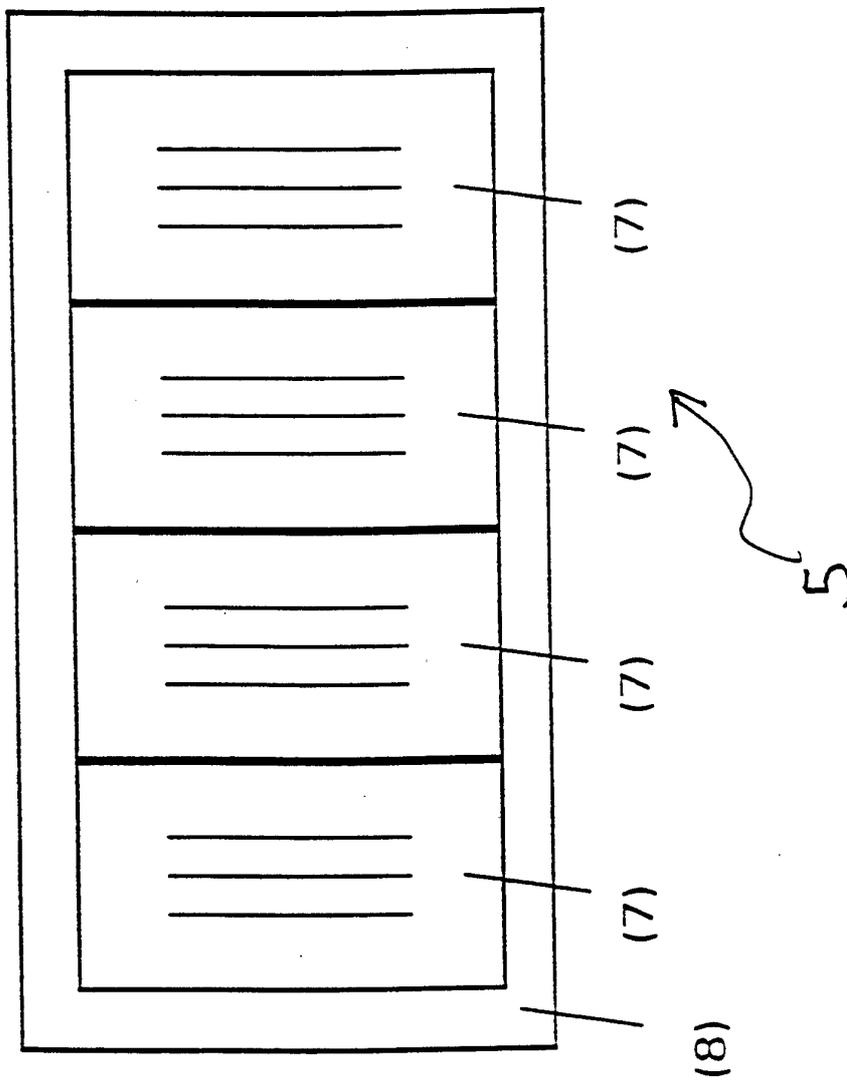
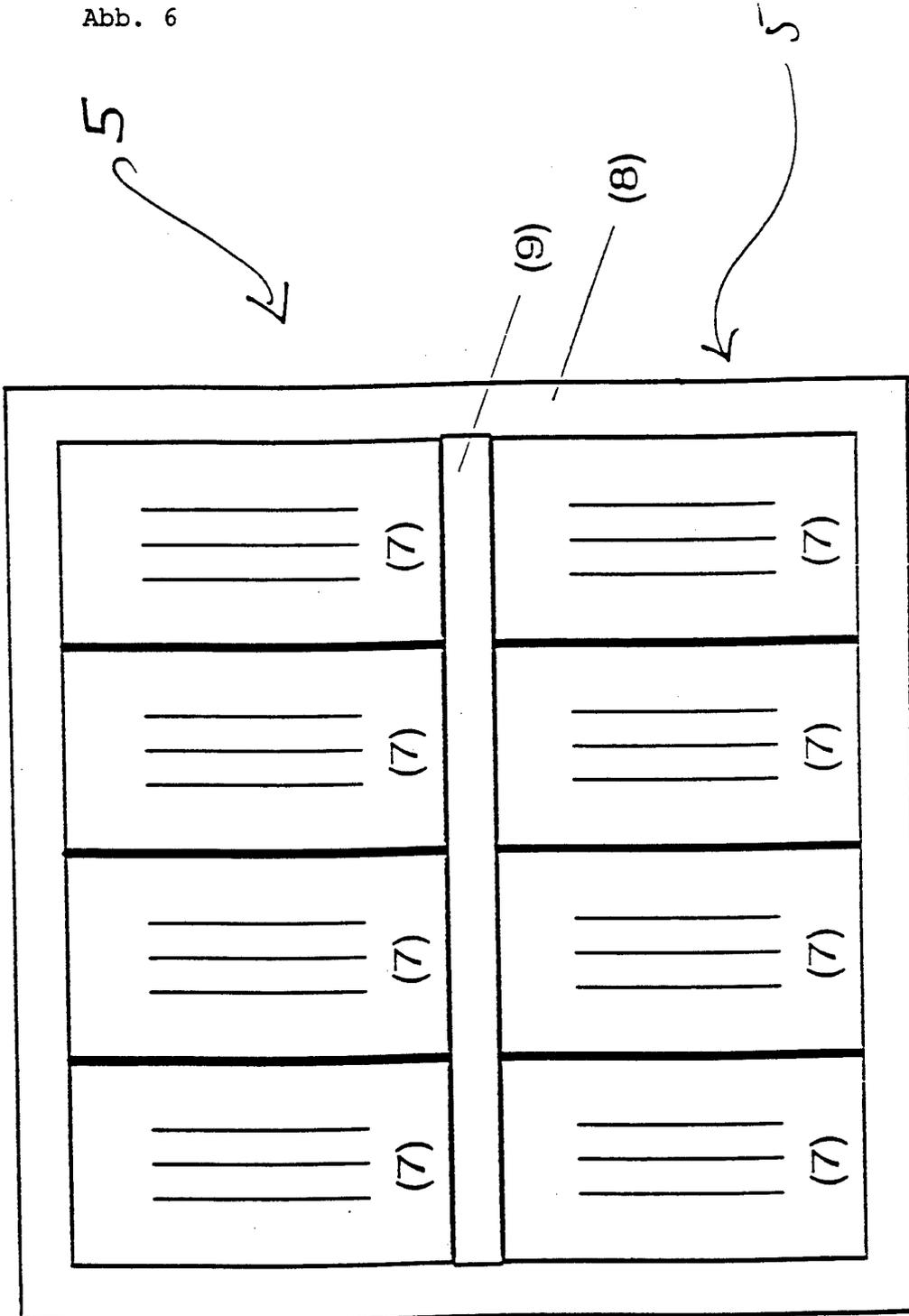


Abb. 6



ERSATZBLATT

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 94/00888

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 H01M8/24 H01M6/40 H01M10/04

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H01M

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | FR,A,1 452 564 (GENERAL ELECTRIC COMPANY)<br>9 September 1966<br>see page 1, left column, paragraph 4 -<br>right column, paragraph 1; claims<br>1-3,6,7,10; figures 1-4,11<br>see page 1, right column, last paragraph -<br>page 2, left column, paragraph 5<br>see page 3, left column, last paragraph -<br>right column, paragraph 1 | 1,3,4,12<br>,15,16    |
| Y          | ---  | 2,7,10,<br>17         |
| Y          | EP,A,0 482 783 (ICI PLC ) 29 April 1992<br>see claims 7,8; figures 1,2   | 2,7                   |
| P,Y        | WO,A,94 05051 (DODGE) 3 March 1994<br>see page 8, line 6 - page 11, line 8;<br>claims 52,53,56; figures 1-5  | 10                    |
|            | ---  | -/--                  |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 1994

Date of mailing of the international search report

21. 11. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 94/00888

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| Y  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 014 no. 308 (E-0947) ,3 July 1990<br>& JP,A,02 100268 (BROTHER IND LTD) 12<br>April 1990,<br>see abstract<br>---              | 17                    |
| X  | EP,A,0 198 483 (IVAC CORP ) 22 October<br>1986<br>see page 5, line 24 - line 33; claims<br>9,11,13,14; figures 1,2,4<br>---                                     | 1,4,9,12<br>,16       |
| X  | DE,A,18 14 702 (GENERAL ELECTRIC COMPANY )<br>10 July 1969<br>see page 5, paragraph 9 - page 6,<br>paragraph 2; figures 1,3<br>---                              | 1,4,9,12<br>,16       |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 007 no. 140 (E-182) ,18 June 1983<br>& JP,A,58 053162 (NIPPON DENSHIN DENWA<br>KOSHA) 29 March 1983,<br>see abstract<br>---   | 1,16                  |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 017 no. 334 (E-1387) ,24 June 1993<br>& JP,A,05 041221 (MITSUBISHI HEAVY IND<br>LTD) 19 February 1993,<br>see abstract<br>--- | 1,16                  |
| A  | US,A,4 287 272 (MACHI SUEO ET AL) 1<br>September 1981<br>see column 4, line 21 - line 57<br>---   | 17                    |
| A  | US,A,5 035 965 (SANGYOJI KAZUO ET AL) 30<br>July 1991<br>see abstract; figure 4<br>-----  | 28                    |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International application No.  
PCT/DE 94/00888

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)   | Publication date                             |
|--|------------------|---|--|
| FR-A-1452564                           |                  | CH-A- 462262<br>GB-A- 1091303                                   |  |
| EP-A-0482783                           | 29-04-92         | AU-B- 644905<br>AU-A- 8581691<br>JP-A- 5182677<br>US-A- 5190834 | 23-12-93<br>30-04-92<br>23-07-93<br>02-03-93 |
| WO-A-9405051                           | 03-03-94         | US-A- 5336570   | 09-08-94                                     |
| EP-A-0198483                           | 22-10-86         | US-A- 4648955<br>CA-A- 1270295<br>JP-A- 62002466                | 10-03-87<br>12-06-90<br>08-01-87             |
| DE-A-1814702                           | 10-07-69         | FR-A- 1595324<br>US-A- 3554809                                  | 08-06-70<br>12-01-71                         |
| US-A-4287272                           | 01-09-81         | NONE  |  |
| US-A-5035965                           | 30-07-91         | JP-A- 2291671<br>US-A- 5217828                                  | 03-12-90<br>08-06-93                         |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 H01M8/24 H01M6/40 H01M10/04

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | FR,A,1 452 564 (GENERAL ELECTRIC COMPANY)<br>9. September 1966<br>siehe Seite 1, linke Spalte, Absatz 4 -<br>rechte Spalte, Absatz 1; Ansprüche<br>1-3,6,7,10; Abbildungen 1-4,11<br>siehe Seite 1, rechte Spalte, letzter<br>Absatz - Seite 2, linke Spalte, Absatz 5<br>siehe Seite 3, linke Spalte, letzter<br>Absatz - rechte Spalte, Absatz 1 | 1,3,4,12<br>,15,16 |
| Y          | ---  | 2,7,10,<br>17      |
| Y          | EP,A,0 482 783 (ICI PLC ) 29. April 1992<br>siehe Ansprüche 7,8; Abbildungen 1,2<br>---  | 2,7                |
| P,Y        | WO,A,94 05051 (DODGE) 3. März 1994<br>siehe Seite 8, Zeile 6 - Seite 11, Zeile<br>8; Ansprüche 52,53,56; Abbildungen 1-5<br>---  | 10                 |
|            | -/--   |                    |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21. 11. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 014 no. 308 (E-0947) ,3.Juli 1990<br>& JP,A,02 100268 (BROTHER IND LTD)<br>12.April 1990,<br>siehe Zusammenfassung<br>---             | 17                 |
| X          | EP,A,0 198 483 (IVAC CORP ) 22.Oktober<br>1986<br>siehe Seite 5, Zeile 24 - Zeile 33;<br>Ansprüche 9,11,13,14; Abbildungen 1,2,4<br>---                                 | 1,4,9,12<br>,16    |
| X          | DE,A,18 14 702 (GENERAL ELECTRIC COMPANY )<br>10.Juli 1969<br>siehe Seite 5, Absatz 9 - Seite 6, Absatz<br>2; Abbildungen 1,3<br>---                                    | 1,4,9,12<br>,16    |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 007 no. 140 (E-182) ,18.Juni 1983<br>& JP,A,58 053162 (NIPPON DENSHIN DENWA<br>KOSHA) 29.März 1983,<br>siehe Zusammenfassung<br>---   | 1,16               |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 017 no. 334 (E-1387) ,24.Juni 1993<br>& JP,A,05 041221 (MITSUBISHI HEAVY IND<br>LTD) 19.Februar 1993,<br>siehe Zusammenfassung<br>--- | 1,16               |
| A          | US,A,4 287 272 (MACHI SUEO ET AL)<br>1.September 1981<br>siehe Spalte 4, Zeile 21 - Zeile 57<br>---   | 17                 |
| A          | US,A,5 035 965 (SANGYOJI KAZUO ET AL)<br>30.Juli 1991<br>siehe Zusammenfassung; Abbildung 4<br>-----  | 28                 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 94/00888

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie                               | Datum der<br>Veröffentlichung                |
|--|-------------------------------|---|--|
| FR-A-1452564                                       |                               | CH-A- 462262<br>GB-A- 1091303                                   |  |
| EP-A-0482783                                       | 29-04-92                      | AU-B- 644905<br>AU-A- 8581691<br>JP-A- 5182677<br>US-A- 5190834 | 23-12-93<br>30-04-92<br>23-07-93<br>02-03-93 |
| WO-A-9405051                                       | 03-03-94                      | US-A- 5336570   | 09-08-94                                     |
| EP-A-0198483                                       | 22-10-86                      | US-A- 4648955<br>CA-A- 1270295<br>JP-A- 62002466                | 10-03-87<br>12-06-90<br>08-01-87             |
| DE-A-1814702                                       | 10-07-69                      | FR-A- 1595324<br>US-A- 3554809                                  | 08-06-70<br>12-01-71                         |
| US-A-4287272                                       | 01-09-81                      | KEINE   |  |
| US-A-5035965                                       | 30-07-91                      | JP-A- 2291671<br>US-A- 5217828                                  | 03-12-90<br>08-06-93                         |