



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 040 031 A1** 2008.02.28

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 040 031.3**

(22) Anmeldetag: **23.08.2006**

(43) Offenlegungstag: **28.02.2008**

(51) Int. Cl.⁸: **F17B 1/00 (2006.01)**

F17B 1/12 (2006.01)

F17B 1/26 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(74) Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 10719 Berlin

(72) Erfinder:

**Hahn, Robert, Dr., 13156 Berlin, DE; Krumbholz,
Stefen, 10243 Berlin, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 11 64 343 B

DE10 2004 006650 A1

DE 25 08 144 A1

DE 19 42 171 A

US 68 66 836 B2

US 68 00 387 B2

US2006/01 05 212 A1

US2006/00 06 108 A1

WO 2005/0 97 491 A1

WO 2004/0 83 036 A1

JP 2004-2 73 164 A

**TISNE, J.L.: BOBINAGE DE FIBRES CONTINUES
IMPREGNEES DE RESINE THERMOPLASTIQUE,
Composites**

No. 3, Mai/Juni 1986, S. 121-128;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

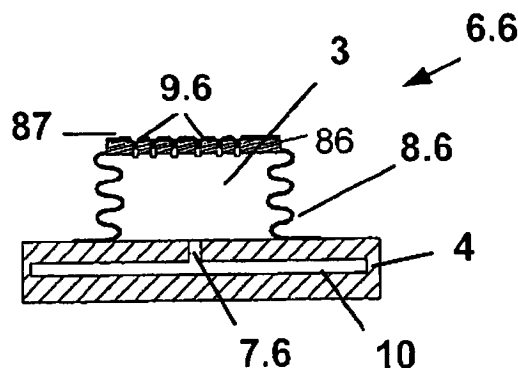
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Gasspeicher für ein Mikrobrennstoffzellensystem**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Gasspeicher für ein Mikrobrennstoffzellensystem, mehrere Verfahren zur Herstellung derartiger Gasspeicher und ein Brennstoffzellensystem.

Der erfindungsgemäße Gasspeicher (6) enthält eine ein Speichervolumen (3) umgrenzende gasundurchlässige Wandung (4, 5, 8) mit zumindest einer ersten Öffnung (7), über die dem Speichervolumen Gas zuführbar oder entnehmbar ist, wobei die Wandung zumindest bereichsweise (8) mechanisch flexibel ist zum Vergrößern und/oder Verkleinern des Speichervolumens ohne Erzeugung einer wesentlichen Druckdifferenz zwischen dem Druck im Speichervolumen und den auf das Speichervolumen wirkenden Außendruck.

Mit dem erfindungsgemäßen Gasspeicher lassen sich insbesondere Mikrobrennstoffzellensysteme verwirklichen, die keine Druckregler benötigen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Gasspeicher für ein Mikrobrennstoffzellensystem, mehrere Verfahren zur Herstellung derartiger Gasspeicher, und ein Brennstoffzellensystem.

[0002] Es sind Brennstoffzellensysteme bekannt, welche einen Brennstoffherzeuger, eine Brennstoffzelle und einen Gasspeicher, welcher als Zwischen- oder Pufferspeicher zwischen Brennstoffherzeuger und Brennstoffzelle angeordnet ist, aufweisen. Der Gasspeicher gewährleistet, dass auch dann genügend Brennstoff zur Verfügung steht, wenn kurzfristig eine hohe Leistung der Brennstoffzelle erforderlich ist.

[0003] Die Verwendung von derartigen Gasspeichern in Wasserstoff-Brennstoffzellensystemen mit variabler Last und Wasserstoffherzeugung mittels Reformern oder Wasserstoffgeneratoren mit chemischen Hydriden ist gängige Praxis und wurde insbesondere für Traktionsanwendungen (Automobile) entwickelt. Beispiele dafür sind in den Patentschriften US 6 800 387 (Gasspeicher für Reformatoren, auch in Kombination mit elektrischen Speichern/Akkumulatoren), WO 05097491 A1 (Zwischenspeicherung in reversiblen Metallhydriden), JP 2004273164 A2 (Verbindung von Speicher- und Puffertank), JP 2002329519 A2 (Kombination von Wasserstoff-Pufferspeicher und Akkumulator zu einem Hybridsystem), US 6 866 836 (Zwischenspeicher für Wasserstoff, der in chemischen Hydriden erzeugt wird) beschrieben. Nachteil der dort gezeigten Lösungen ist, dass diese eine Vielzahl von Komponenten zur Steuerung und Regelung des Gasflusses benötigen. Aufgrund dieser Vielzahl von Komponenten sind derartige Lösungen für Mikrosysteme nicht geeignet.

[0004] Im Kleinleistungsbereich für portable Elektronikgeräte oder autonome Mikrosysteme gibt es bisher keine vergleichbaren Lösungen, obwohl in diesem Bereich ebenfalls anspruchsvolle Lastprofile mit Pulsbelastungen und unterschiedlichen Duty Cycles regelmäßig auftreten. Hier werden üblicherweise Hybridsysteme aus Brennstoffzelle und Akkumulator oder Kondensator, beispielsweise Doppelschichtkondensatoren oder Supercaps, eingesetzt, oder die Brennstoffzelle dient von vornherein dazu, den im Gerät verbliebenen Akkumulator bei konstantem Ladestrom aufzuladen. Diese Lösung ist aber sowohl aus Kosten-, Volumen- und Zuverlässigkeitsgründen nicht wünschenswert.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es deswegen, einen Gasspeicher zu schaffen, welcher sich vorteilhaft als Zwischen- oder Pufferspeicher in einem Mikrobrennstoffzellensystem verwenden lässt. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, mehrere Verfahren zur Herstellung derartiger Gasspeicher zu

schaffen, sowie ein Brennstoffzellensystem zu schaffen, welches auch für sehr kleine Geräte zur Stromversorgung geeignet ist.

[0006] Diese Aufgaben werden durch einen Gasspeicher, durch mehrere Verfahren und durch ein Brennstoffzellensystem nach den unabhängigen Ansprüchen gelöst.

[0007] Die Erfindung schafft einen Gasspeicher für ein Mikrobrennstoffzellensystem, enthaltend eine ein Speichervolumen umgrenzende gasundurchlässige Wandung mit zumindest einer ersten Öffnung, über die dem Speichervolumen Gas zuführbar oder entnehmbar ist, wobei die Wandung zumindest bereichsweise mechanisch flexibel ist zum Vergrößern und/oder Verkleinern des Speichervolumens ohne Erzeugung einer wesentlichen Druckdifferenz zwischen dem Druck im Speichervolumen und den auf das Speichervolumen wirkenden Außendruck.

[0008] Erfindungsgemäß ist der Gasspeicher mechanisch flexibel, d.h., leicht verformbar, wodurch ein variables Speichervolumen geschaffen ist. Das Speichervolumen des erfindungsgemäßen Gasspeichers kann sich an den momentanen Speichervorrat anpassen und ermöglicht eine Speicherung mit nur geringer Differenz zum Außendruck (in der Regel Atmosphärendruck). Der erfindungsgemäße Gasspeicher eignet sich insbesondere als Zwischenspeicher in einem Brennstoffzellensystem, das als weitere Komponenten zumindest einen Brennstoffherzeuger und eine Brennstoffzelle enthält. Wesentliche Vorteile des erfindungsgemäßen Gasspeichers sind, dass der Brennstoffherzeuger nur für einen geringen Überdruck ausgelegt werden muss und kein Druckregler für die Brennstoffzelle notwendig ist. Dementsprechend ist nur eine geringe Anzahl von Komponenten zum Aufbau eines derartigen Brennstoffzellensystems notwendig, wodurch die Möglichkeit zu einer deutlichen Miniaturisierung eines solchen Systems gegeben ist.

[0009] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung werden in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0010] Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass das Speichervolumen bei ausgeglichenem Innen- und Außendruck höchstens 10 ml groß ist, vorzugsweise im Bereich von 0,1 µl bis 1000 µl liegt.

[0011] Größere Speichervolumen sind zur Stromversorgung von Geräten vorteilhaft, die einen hohen Stromverbrauch haben, beispielsweise von Notebooks. Kleinere Speichervolumen eignen sich für die Versorgung von Geräten mit geringem Stromverbrauch, beispielsweise zur Stromversorgung von Sensoren.

[0012] In diesem Zusammenhang soll unter der Be-

dingung eines ausgeglichenen Innen- und Außendrucks ein höchstens kleiner Überdruck im Speichervolumen verstanden werden, so dass das Speichervolumen vollständig aufgebläht ist, ohne dass der flexible Bereich mechanisch gespannt/gedehnt ist.

[0013] Möglich ist auch ein Speichervolumen mit einer hysteresartigen Volumenänderung möglich, d.h., der Speicher dehnt sich ab einem gewissen Überdruck aus, und zieht sich ab einem gewissen Unterdruck zusammen.

[0014] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass die flexible Wandung derart ausgebildet ist, dass im Speichervolumen ein Überdruck von höchstens 1 bar, vorzugsweise höchstens 100 mbar, relativ zum Außendruck des Speichervolumens eine Volumenänderung von mindestens 50%, bevorzugt mindestens 200%, besonders bevorzugt mindestens 500%, relativ zum Speichervolumen bei ausgeglichenem Innen- und Außendruck bewirkt.

[0015] Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine möglichst große Änderung des Speichervolumens, ohne dass große Überdrücke aufgebaut werden bzw. werden müssen.

[0016] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass der flexible Bereich der Wandung zumindest teilweise durch ein elastisches Material gebildet wird.

[0017] Durch die Elastizität kann gewährleistet werden, dass das Material in seine Ausgangsform zurückkehrt. Dies ist vorteilhaft, wenn eine gewisse Formbeständigkeit und Dauerbelastbarkeit des Gasspeichers erreicht werden soll.

[0018] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass der flexible Bereich der Wandung zumindest teilweise gefaltet ist.

[0019] Ein erfindungsgemäßer Gasspeicher mit einem gefalteten flexiblen Bereich ermöglicht besonders große Änderungen des Speichervolumens bei nur kleinen Druckänderungen. Als Beispiel für eine Faltung sei eine balgartige, insbesondere faltenbalgartige oder akkordeonähnliche Faltung genannt. Als Materialien für den gefalteten Bereich können neben Polymerwerkstoffen insbesondere auch Metalle verwendet werden.

[0020] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass die Wandung durch einen starren Träger mit zumindest einer ersten Öffnung und durch ein flexibles Material, welches den mechanisch flexiblen Bereich der Wandung bildet, gebildet wird, wobei das flexible Material umlaufend der zumindest einen ersten Öffnung gasdicht mit dem starren Träger verbunden ist.

[0021] Der Träger gewährleistet eine gewisse mechanische Stabilität des Gasspeichers. Des Weiteren kann ein starrer Träger die einfache Verbindung des Gasspeichers mit anderen Komponenten, beispielsweise eines Gasverteilungssystems, gewährleisten.

[0022] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass zumindest ein Teil des starren Trägers und zumindest ein Teil des flexiblen Bereichs aus einem gemeinsamen flexiblen Material mit geeignet dicker bzw. dünner Wandstärke bestehen.

[0023] Vorteilhafterweise ist ein Teil des starren Trägers und ein Teil des flexiblen Bereichs einteilig ausgebildet.

[0024] Ein derartiges Bauteil kann mit geringem Aufwand hergestellt werden. Insbesondere können auf diese Weise Probleme bezüglich der Gasdichtigkeit an den Schnittstellen starrer Träger – flexibles Material – verhindert werden.

[0025] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass zumindest bereichsweise die Oberfläche des Trägers im Bereich des Speichervolumens mit einer Antihafschicht bedeckt ist zur Verhinderung einer Haftung zwischen dem Träger und dem flexiblen Material, welches den mechanisch flexiblen Bereich der Wandung bildet.

[0026] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass der starre Träger eine Kavität oder Aussparung mit einer ersten Öffnung aufweist, die zur Bildung des Speichervolumens durch ein gasdichtes, flexibles Material, das den mechanisch flexiblen Bereich bildet, abgeschlossen ist.

[0027] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass die Kavität oder Aussparung sich zum mechanisch flexiblen Bereich hin in ihrem Querschnitt verjüngt.

[0028] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass die Wandung eine Innenwand mit zumindest einer zweiten Öffnung, eine die Innenwand im Bereich der zweiten Öffnung rückseitig bedeckende lötfähige Schicht und eine die lötfähige Schicht rückseitig bedeckende Lotschicht aufweist, wobei die zumindest eine zweite Öffnung der Innenwand durch die Lotschicht gasdicht geschlossen ist.

[0029] Alternativ ist es auch möglich, die mindestens eine zweite Öffnung durch Kleben oder Verschweißen zu verschließen.

[0030] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass die Innenwand im Bereich der zumindest einen zweiten Öffnung durch das Material gebildet wird, welches den mechanisch flexiblen Bereich der Wandung bildet.

[0031] Als Träger eignen sich insbesondere starre Materialien, beispielsweise Glas, Silizium oder Epoxydharze. Als Material für den flexiblen Bereich eignen sich insbesondere elastische Materialien, beispielsweise elastische Polymere.

[0032] Der flexible Bereich kann insbesondere durch eine flexible Mehrschicht gebildet sein. Beispielsweise kann die flexible Schicht aus einer elastischen Schicht, die mit einer Metallschicht beschichtet ist, bestehen. Dies gewährleistet zum einen eine genügende Flexibilität, sowie eine genügende Gasdichtigkeit.

[0033] Des Weiteren schafft die Erfindung ein erstes Verfahren zur Herstellung eines Gasspeichers, enthaltend die Schritte: a) Aufbringen eines entfernbaren Materials auf einen Träger mit zumindest einer als Gasein- und Auslass vorgesehenen ersten Öffnung; b) Aufbringen einer flexiblen Schicht auf das entfernbare Material und den Träger, so dass die flexible Schicht das entfernbare Material vollständig und den Träger zumindest am Rand des lösbaren Materials abdeckt; c) Erzeugen einer oder mehrerer zweiter Öffnungen in der elastischen Schicht; f) Entfernen des entfernbaren Materials durch die zweiten Öffnungen; e) gasdichtes Schließen der zweiten Öffnungen.

[0034] Durch das Entfernen des entfernbaren Materials wird das Speichervolumen des Gasspeichers aufgebaut. Durch die Strukturierung des entfernbaren Materials lässt sich die Form des Speichervolumens bestimmen. Aufgrund der flexiblen Schicht weist der mit diesem Verfahren erzeugte Gasspeicher eine Wandung auf, die zumindest bereichsweise mechanisch flexibel ist und das vergrößern und/oder Verkleinern des Speichervolumens ohne Erzeugung einer wesentlichen Druckdifferenz zwischen dem Druck im Speichervolumen und den auf das Speichervolumen wirkenden Außendruck ermöglicht.

[0035] Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens werden in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0036] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens sieht vor, dass die zweiten Öffnungen mit folgenden Schritten in der flexiblen Schicht erzeugt werden: c1) Aufbringen einer lötfähigen Schicht auf zumindest einen Teil der Außenfläche der flexiblen Schicht; c2) Aufbringen einer strukturierten Lotschicht auf die lötfähige Schicht; c3) Ätzen von durch die strukturierte Lotschicht definierten zweiten Öffnungen in die lötfähige Schicht und die flexible Schicht.

[0037] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens sieht vor, dass die zweiten Öffnungen durch Aufbringen einer Lotschicht geschlossen werden.

[0038] Durch das Aufbringen der Lotschicht wird das Speichervolumen des erzeugten Gasspeichers gasdicht verschlossen (sieht man von den ersten Öffnungen für den Gasein- und -auslass ab).

[0039] Der Begriff "Aufbringen" soll hier weit gefasst werden: Auch ein Aufschmelzen der schon bereits vorhandenen Lotschicht soll hierunter verstanden werden.

[0040] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens sieht vor, dass das entfernbare Material mit folgenden Schritten auf den Träger aufgebracht wird: a1) Aufbringen eines Festresists direkt auf den Träger, wobei der Festresist zumindest die im Bereich des zu erzeugenden Speichervolumens liegenden ersten Öffnungen abdeckt; a2) Alternierendes Aufbringen von Schichten mit unterschiedlichen Ätzraten auf den Träger und gegebenenfalls dem Festresist; a3) Ätzen der Schichten zum Erzeugen eines Profils in der Schichtstruktur.

[0041] Das Profil der Schichtstruktur überträgt sich auf die flexible Schicht, die im weiteren Verlauf des Verfahrens auf die Schichtstruktur aufgetragen wird. Mit diesen Verfahrensschritten ist es somit möglich, auf einfache Art und Weise eine Faltung in der flexiblen Schicht zu erzeugen. Eine gefaltete flexible Schicht ermöglicht die Erzeugung eines Speichervolumens mit einer hohen Volumenänderung bei einer geringen Änderung des Innendrucks im Speichervolumen.

[0042] Des Weiteren schafft die Erfindung ein zweites Verfahren zur Herstellung eines Gasspeichers, enthaltend die Schritte: a) Aufbringen einer Antihafschicht auf die Oberfläche eines Trägers mit zumindest einer als Gasein- und -auslass vorgesehenen ersten Öffnung; b) Aufbringen einer Polymerschicht derart, dass die Polymerschicht die Antihafschicht überdeckt und über diese hinaussteht, so dass die Polymerschicht umlaufend der zumindest einen ersten Öffnung gasdicht mit dem Träger verbunden ist.

[0043] Als flexible Schicht ist insbesondere eine elastische Polymerschicht geeignet.

[0044] Zur besseren Befestigung der flexiblen Schicht sind vorteilhafterweise Verankerungen auf dem Träger vorgesehen, die beim Aufbringen der flexiblen Schicht von der flexiblen Schicht mit eingefasst werden. Auf diese Weise kann neben der stoffschlüssigen Verbindung von flexibler Schicht und Träger ein Formschluss zur Stärkung der Verbindung erzielt werden. Derartige Verankerungen können beispielsweise als den Bereich des Speichervolumens umlaufender Wulst mit pilzförmigen Profil ausgebildet sein.

[0045] Die flexible Schicht kann selbst wiederum aus mehreren Schichten aufgebaut werden, um bei-

spielsweise eine genügende Flexibilität mit einer genügenden Gasdichtigkeit zu erreichen.

[0046] Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens werden in abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0047] Eine vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens sieht vor, dass die Antihafschicht auf die Oberfläche einer Vertiefung des Trägers aufgebracht wird.

[0048] Aufgrund der Vertiefung des Trägers ragt die flexible Schicht selbst in den Träger hinein. Dies ermöglicht eine Vergrößerung des Speichervolumens ohne einen wesentlichen Überdruck erzeugen zu müssen, da die flexible Schicht kaum auf Dehnung beansprucht wird.

[0049] Des Weiteren schafft die Erfindung ein drittes Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Gasspeichers, enthaltend die Schritte: a) Einsetzen eines Einsatzes in eine Aussparung eines Trägers mit zumindest einer als Gasein- und -auslass vorgesehenen ersten Öffnung; b) Aufbringen einer flexiblen Schicht derart, dass die flexible Schicht den Einsatz abdeckt und umlaufend des Einsatzes gasdicht mit dem Träger verbunden ist; c) Entfernen des Einsatzes.

[0050] Die flexible Schicht kann beispielsweise eine elastische Polymerschicht, insbesondere eine Mehrschicht sein.

[0051] Durch die Oberfläche des Einsatzes ist die Form der flexiblen Schicht bestimmt. Dies ermöglicht eine einfache und flexible Gestaltung des Speichervolumens und die Gewährleistung einer ausreichenden Flexibilität der flexiblen Schicht. Zur besseren Befestigung der flexiblen Schicht können wie oben schon erwähnte Verankerungen im Träger vorgesehen sein.

[0052] Zum Einbringen und Entfernen des Einsatzes kann der Träger vorteilhafterweise rückseitige Öffnungen aufweisen. Insbesondere können diese Öffnungen verjüngt sein, so dass der Einsatz nicht durch den Träger hindurchrutschen kann. Des Weiteren kann der Einsatz mit einer Antihafschicht bedeckt sein.

[0053] Des Weiteren schafft die Erfindung ein Brennstoffzellensystem mit einem Brennstoffherzeuger zum Erzeugen eines gasförmigen Brennstoffs, einer Brennstoffzelle und einem Gasspeicher nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Gasspeicher als Brennstoffzwischenpeicher zwischen Brennstoffherzeuger und Brennstoffzelle angeordnet ist.

[0054] Als Brennstoffherzeuger und Brennstoffzellen kommen grundsätzlich alle bekannten Brennstoffherzeuger und Brennstoffzellen infrage, insbesondere

für die Brennstoffe Wasserstoff, Methan, Propan und Butan, auch für flüssige und verdampfte flüssige Brennstoffe, wie Methanol, Ethanol, Ameisensäure oder Glykol.

[0055] In einer vorteilhaften Ausführungsform ist der Gasspeicher direkt mit dem Ausgang des Wasserstoffgenerators und dem Anodenraum der Brennstoffzelle verbunden, ohne dass Druckminderer oder aktive Regelventile verwendet werden. Dies ermöglicht ein äußerst kompaktes und fehlerunanfälliges Brennstoffzellensystem. Ein derartiges Brennstoffzellensystem ist beispielsweise für Anwendungen geeignet, bei denen ein kontinuierlicher Strom notwendig ist, beispielsweise für die Stromversorgung von Sensoren.

[0056] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung werden in den abhängigen Ansprüchen beschrieben. Eine vorteilhafte Weiterbildung des Brennstoffzellensystems sieht vor, dass es zusätzlich einen starren Systemträger mit einem Gasverteilungssystem enthält, auf dem zumindest Brennstoffherzeuger, Brennstoffzwischenpeicher und Brennstoffzelle fest angeordnet sind.

[0057] Ein derartiger Systemträger erlaubt die fehlerunanfällige Verbindung der einzelnen Komponenten des Brennstoffzellensystems. Materialien für den Träger können je nach Anwendung Silizium, Glas, Leiterplatten (für größere Ausführungen) oder Metalle, beispielsweise Bleche oder Metallfolien, sein.

[0058] In diesem Zusammenhang kann der Gasspeicher mit einem eigenen Träger hergestellt werden, und dann über diesen Träger mit dem Systemträger verbunden werden. alternativ kann der Gasspeicher ohne Träger hergestellt werden und nachträglich gasdicht mit dem Systemträger verbunden werden. Eine weitere Möglichkeit ist es, den Gasspeicher direkt auf dem Systemträger aufzubauen.

[0059] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung sieht vor, dass zwischen Zwischenpeicher und Brennstoffzelle ein Ventil angeordnet ist zum Unterbrechen der Brennstoffversorgung der Brennstoffzelle durch den Brennstoffherzeuger und/oder dem Zwischenpeicher.

[0060] Besteht eine direkte Verbindung zwischen Brennstoffherzeuger, Gasspeicher und Brennstoffzelle, so muss der Brennstoff-Leckstrom, der vor allem durch Crossover-Effekte durch die üblicherweise in einer Brennstoffzelle enthaltener Membran-Elektrolyteinheit entsteht, berücksichtigt werden. Ist die Brennstoffzelle für hohe Leistungsspitzen ausgelegt, so ist auch der Leckstrom entsprechend hoch.

[0061] Erfindungsgemäß ist zwischen Gasspeicher und Brennstoffzelle ein aktives Mikroventil geschal-

tet. Dies ermöglicht es, den Brennstoff nur dann der Brennstoffzelle zuzuführen, wenn dieser benötigt wird.

[0062] Ein derartiges Brennstoffzellensystem mit Mikroventil bietet sich insbesondere für Anwendungen an, welche in großen zeitlichen Abständen hohe Leistungsimpulse benötigen.

[0063] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung des Brennstoffzellensystems sieht vor, dass dieses zusätzlich einen mit der Brennstoffzelle verbundenen Sauerstofferzeuger und einen zweiten Gasspeicher nach einem der Ansprüche 1 bis 12 enthält, wobei der zweite Gasspeicher als Sauerstoffzwischenpeicher zwischen Sauerstofferzeuger und Brennstoffzelle angeordnet ist.

[0064] Auf diese Weise kann analog zur Zuführung des Brennstoffs auch der für die Brennstoffzelle benötigte Sauerstoff gezielt und in ausreichender Menge der Brennstoffzelle zugeführt werden.

[0065] Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen, welche durch mehrere Figuren dargestellt werden, näher erläutert. Dabei zeigt:

[0066] Fig. 1 eine erste Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems,

[0067] Fig. 2 eine zweite Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems,

[0068] Fig. 3 eine dritte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems,

[0069] Fig. 4 eine vierte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems,

[0070] Fig. 5a eine fünfte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems,

[0071] Fig. 5b eine sechste Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems,

[0072] Fig. 6 den zeitlichen Verlauf von elektrischer Last und Brennstoffvorrat im Zwischenspeicher,

[0073] Fig. 7 und Fig. 8 eine erste Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers und seine Herstellung,

[0074] Fig. 9 und Fig. 10 eine zweite Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers und seine Herstellung,

[0075] Fig. 11 bis Fig. 13 eine dritte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers und seine Herstellung,

[0076] Fig. 14 bis Fig. 17 eine vierte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers und seine Herstellung,

[0077] Fig. 18 eine Zusammenschau der Gasspeicher gemäß der ersten, dritten und vierten Ausführungsform, montiert auf einem Systemträger eines Brennstoffzellensystems,

[0078] Fig. 19a, Fig. 19b, Fig. 20a und Fig. 20b eine fünfte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers und seine Herstellung,

[0079] Fig. 21a, Fig. 21b, Fig. 22a und Fig. 22b eine sechste Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers und seine Herstellung.

[0080] Fig. 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Brennstoffzellensystem mit einem Brennstoffezeuger 2 zum Erzeugen eines gasförmigen Brennstoffs, einer Brennstoffzelle 1 und einem Gasspeicher 6, wobei der Gasspeicher als Brennstoffzwischenpeicher zwischen Brennstoffezeuger und Brennstoffzelle angeordnet ist. Brennstoffezeuger 2, Brennstoffzwischenpeicher 6 und Brennstoffzelle 1 sind fest auf einem starren Systemträger 4 mit einem Gasverteilungssystem angeordnet. Der Systemträger ist allerdings hier nicht näher dargestellt. Der Aufbau des erfindungsgemäßen Gasspeichers wird an späterer Stelle genauer beschrieben.

[0081] Bei dem Brennstoffezeuger 2 handelt es sich in diesem Fall um einen bekannten Wasserstoffezeuger. Dementsprechend ist die Brennstoffzelle auf eine Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff ausgelegt. Der Gasspeicher dient demgemäß dem Speichern von Wasserstoff. Alternativ kann das Brennstoffzellensystem auch auf andere Brennstoffe, insbesondere Methan, Butan oder Propan ausgelegt sein.

[0082] In diesem Ausführungsbeispiel ist der Wasserstoffzwischenpeicher 3 direkt mit dem Ausgang des Brennstoffezeugers 2 und dem Anodenraum der Brennstoffzelle 1 verbunden, ohne dass Druckminderer oder aktive Regelventile verwendet werden.

[0083] Fig. 2 zeigt eine zweite Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems mit einem erfindungsgemäßen Gasspeicher 6 mit variablem Speichervolumen 3.

[0084] Das Brennstoffzellensystem ist analog dem ersten Ausführungsbeispiel ausgeführt, zusätzlich ist allerdings zwischen Zwischenpeicher 6 und Brennstoffzelle 1 ein Ventil 24 angeordnet zum Unterbrechen der Brennstoffversorgung der Brennstoffzelle durch den Brennstoffezeuger 2 und/oder dem Zwischenpeicher 6.

[0085] Mit dem Ventil 24 kann insbesondere der Brennstoffzelle 1 nur dann Brennstoff zugeführt werden, wenn dies notwendig ist. Der Verlust durch Leckströme kann auf diese Weise zumindest teilweise verhindert werden.

[0086] Fig. 3 zeigt eine dritte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems. Das Brennstoffzellensystem weist die gleichen Komponenten des Brennstoffzellensystems gemäß der zweiten Ausführungsform auf. Des Weiteren enthält das Brennstoffzellensystem eine elektrische Steuerung 18 für die Steuerung des Brennstoffzellensystems und eine elektrische Steuerung der Wasserstoffherzeugungsrate.

[0087] Im konkreten Fall ist der Brennstoffherzeuger eine galvanische Zelle, bei der die Wasserstoffherzeugungsrate über eine Last 22 gesteuert wird. Die elektronische Steuerung 18 überwacht die Brennstoffzelle und steuert die Brennstoffherzeugung in dem Brennstoffherzeuger 2 mittels der elektronischen Last 22 sowie das Absperrventil 24 anhand des Verbrauchsprofils einer hier nicht näher gezeigten Anwendung.

[0088] Zusätzlich weist das Brennstoffzellensystem gemäß der dritten Ausführungsform ein Klappenventil 23 auf, welches das Wegdiffundieren von Brennstoff aus dem Anodenraum der Brennstoffzelle verhindert und gleichzeitig ein Spülen (Purge) der Brennstoffzelle ermöglicht. Das Klappenventil 23 ist entsprechend am Brennstoffausgang 13 der Anode angeordnet, während Brennstoffherzeuger 2 und Zwischenspeicher 6 am Brennstoffeingang 14 der Anode angeschlossen sind.

[0089] Der maximal zulässige Druck für den Zwischenspeicher 6 und der Auslassdruck von Ventil 23 sind aufeinander abgestimmt. Ventil 23 dient somit auch als Sicherheits-Überdruckventil sowohl für die Brennstoffzelle 1 als auch für den Zwischenspeicher 6.

[0090] Fig. 4 zeigt eine vierte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems. Das Brennstoffzellensystem ist ähnlich der dritten Ausführungsform ausgeführt, allerdings ist der Brennstoffherzeuger in diesem Falle keine galvanische Zelle, die über einen elektronischen Last 22 gesteuert werden kann, sondern ein Mikroreaktorsystem 10 aus chemischen Hydriden. Das Mikroreaktorsystem 10 enthält in diesem Ausführungsbeispiel einen Mikroreaktor 11, Vorratsbehälter 12 für die Speicherung der Ausgangskomponenten für den Brennstoff, und eine Pumpe 32 für die Zuführung der Brennstoffausgangsprodukte zum Mikroreaktor 11.

[0091] In diesem Ausführungsbeispiel werden von der Elektronik 18 sowohl die Pumpe 32 in Brennstoffherzeuger als auch das Absperrventil 24 gesteuert.

Da die Brennstoffherzeugung bei Abschalten der elektrischen Last nicht sofort beendet werden kann, wird der erzeugte Restbrennstoff im Zwischenspeicher 6 zwischengespeichert und geht damit nicht verloren.

[0092] Fig. 5a zeigt eine fünfte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems.

[0093] Das Brennstoffzellensystem ist analog des Brennstoffzellensystems gemäß der zweiten Ausführungsform aufgebaut. Zusätzlich befindet sich zwischen Brennstoffherzeuger 2 und Zwischenspeicher 6 ein Rückschlagventil 25. Durch das Rückschlagventil 25 wird das Austreten von Brennstoff beim Auswechseln des Brennstoffherzeugers verhindert.

[0094] Fig. 5b zeigt eine sechste Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems.

[0095] Das Brennstoffzellensystem ist grundsätzlich wie das erste Ausführungsbeispiel aufgebaut. Zusätzlich enthält es einen mit der Brennstoffzelle 1 verbundenen Sauerstoffherzeuger 90 und einen zweiten Gasspeicher 91, wobei der zweite Gasspeicher als Sauerstoffzwischenspeicher zwischen Sauerstoffherzeuger 81 und Brennstoffzelle 1 angeordnet ist, wobei der Sauerstoffherzeuger mit dem Kathodeneinlass der Brennstoffzelle verbunden ist. Des Weiteren weisen Kathode und Anode ein Auslassventil 92 bzw. 23 auf.

[0096] Insbesondere lässt sich die Erweiterung des Brennstoffzellensystems um Sauerstoffzwischenspeicher 91 und Sauerstoffherzeuger 90 auch auf die vorangegangenen Ausführungsbeispiele übertragen.

[0097] Fig. 6 zeigt einen möglichen zeitlichen Verlauf von elektrischer Last und Brennstoffvorrat im Zwischenspeicher 6 während eines Betriebes eines der zuvor beschriebenen Brennstoffzellensysteme.

[0098] Verbraucht die Anwendung keinen Strom, so sammelt sich im Zwischenspeicher 6 Brennstoff an. Zum Zeitpunkt t_1 , dem Beginn des Lastimpulses oder kurz davor kann das Ventil 24, wenn vorhanden, geöffnet werden, um den Wasserstoff in die Brennstoffzelle einzulassen. Durch den Brennstoffvorrat im Zwischenspeicher 6 ist die Brennstoffzelle in der Lage, zumindest kurzzeitig eine hohe Leistung zu erzeugen. Wird von der Anwendung kein Strom mehr benötigt, so füllt sich der Gasspeicher 6 erneut mit Brennstoff an. Ist ein Ventil 24 vorhanden, so wird dies vorteilhafterweise erneut geschlossen.

[0099] Der Zwischenspeicher wird so ausgelegt, dass er bei einem geringen Überdruck, der auch im Anodenraum der Brennstoffzelle herrscht (üblicherweise 10–1000 mbar), so viel Brennstoff speichert,

dass damit die Energie für den Leistungsimpuls in der Brennstoffzelle erzeugt werden kann.

[0100] Fig. 7 und Fig. 8 zeigen eine erste Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers 6.1, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Gasspeichers.

[0101] Fig. 7 zeigt einen Ausschnitt eines Systemträgers 4 für die Befestigung verschiedener Komponenten, insbesondere einer Brennstoffzelle 1, eines Brennstoffherstellers 2 und eines Gasspeichers 6. Der Systemträger 4 ist in drei Einzelsysteme 41, 42 und 43 unterteilt, welche jeweils eine Gasverteilungsstruktur 44 und eine Öffnung 45 zum Anschluss eines Zwischenspeichers aufweisen.

[0102] Die drei nebeneinander liegenden Einzelsysteme sollen die Nutzenfertigung andeuten. Je nach Anwendung können auf einem ausreichend großen Substrat sehr viele (einige 100 bis einige 1000) Systeme vorgesehen werden.

[0103] Fig. 8 zeigt drei erfindungsgemäße Gasspeicher 8.1, die jeweils mit einem Teilsystem 41, 42 und 43 des Systemträgers 4 verbunden sind.

[0104] Der Gasspeicher 8.1 enthält eine ein Speichervolumen 3 umgrenzende gasundurchlässige Wandung mit einer ersten Öffnung 7.1, über die dem Speichervolumen 3 Gas zuführbar oder entnehmbar ist. Die Wandung wird dabei gebildet durch einen starren Träger 5.1 und einem flexiblen Bereich 8.1. Träger 5.1 und flexibler Bereich 8.1 werden dabei durch ein einteiliges Element aus einem elastischen Polymer, hier PTFE gebildet, wobei im flexiblen Bereich 8.1 das Element eine geringe Wandstärke, und im Bereich des Trägers das Element eine relativ große Wandstärke aufweist. Die Wandung ist damit zumindest bereichsweise mechanisch flexibel, was ein Vergrößern und/oder Verkleinern des Speichervolumens 3 ohne Erzeugung einer wesentlichen Druckdifferenz zwischen den Druck im Speichervolumen 3 und dem auf das Speichervolumen wirkenden Außendruck ermöglicht.

[0105] Alternativ können auch andere elastische Polymere verwendet werden wie Parylene, Polyimid, PVC, Silikon, Polyurethan, FEP, Flurkautschuk, Nylon, Polyethylen oder EPDM. Grundsätzlich kann fast jeder Kunststoff durch Weichmacher für eine erfindungsgemäße Anwendung geeignet flexibel gemacht werden. Besonders beständig und mit geringen Permeationsraten sind Fluorpolymere.

[0106] Mit Hilfe gasdichter Verbindungen 52 sind die Gasspeicher 6.1 jeweils mit den Systemen 41, 42 und 43 und deren Gasverteilungsstruktur 44 verbunden.

[0107] In diesem Fall ist die gasdichte Verbindung dadurch hergestellt, dass der Gasspeicher eine Metallisierung aufweist, die an der Verbindungsstelle eine (vorteilhafte, aber nicht unbedingt notwendige) Verstärkung besitzt, und aufgelötet ist (alternativ wäre auch Schweißen möglich). Es ist aber auch eine Klebeverbindung, insbesondere mit einer dünnen Klebeschicht, möglich. Des weiteren könnte der Gasspeicher an der Verbindungsstelle eine thermoplastische Beschichtung besitzen oder ganz aus einer solchen bestehen, und unter Hitze- und Druckeinwirkung auflaminiert werden.

[0108] Fig. 9 und Fig. 10 zeigen eine zweite Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers 6.2.

[0109] Der Gasspeicher 6.2 ist in diesem Falle zylinderförmig und besteht aus einem elastischen Polymer. Der eine Boden des Zylinders ist dabei geschlossen, der zweite Boden ist offen und bildet eine erste Öffnung 7.2, über die dem Gasspeicher 6.2 Gas zuführbar oder entnehmbar ist. Die Außenfläche des zylinderförmigen Gasspeichers 6.2 ist gewellt, wodurch eine große Volumenänderung des Speichervolumens bei geringer Druckänderung möglich ist.

[0110] Jeweils ein Gasspeicher 6.2 ist direkt mit einem System 41, 42 und 43 eines wie oben beschriebenen Systemträgers 4 verbunden, siehe Fig. 9. In diesem Falle ist der Gasspeicher 6.2 direkt auf dem Systemträger aufgebaut worden.

[0111] Fig. 10 zeigt, wie der Gasspeicher 6.2 zunächst einzeln vorgefertigt, und anschließend mit Hilfe von gasdichten Verbindungselementen 46 mit dem Systemträger 4 verbunden worden ist.

[0112] Die Fig. 11 bis Fig. 13 zeigen eine dritte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers 8.3 sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Gasspeichers.

[0113] Zunächst werden in einem starren Träger Aussparungen 55, hier in Form von Vertiefungen, eingebracht (Alternativ können diese ursprünglich schon im Träger vorhanden sein). In diesem Ausführungsbeispiel besitzt die Aussparung eine konische Form, wobei diese sich zur Oberfläche hin öffnet. Am Boden der Aussparung 55 ist eine erste Öffnung 7.3 für den Gasein- und -auslass vorgesehen.

[0114] Anschließend wird auf die Oberfläche der Vertiefung eine Antihafschicht 54 abgeschieden. Als Verankerung für die anschließend aufzubringende flexible Schicht werden umlaufende Begrenzungsringe 56 um die Vertiefung 55 herum erzeugt. Diese können, wie dargestellt, eine Pilzstruktur haben, die für die Verankerung besonders effektiv ist und z.B. durch galvanische Abscheidung oder einen mehrstu-

figen Ätzprozess hergestellt werden kann. **Fig. 11** stellt drei derart präparierter Träger **5.3**, welche nebeneinander angeordnet sind, dar.

[0115] In einem nächsten Schritt wird die erste Öffnung mit einem Festresist abgedeckt. Danach wird zur Bildung der flexiblen Schicht ein geeignetes Material, in diesem Fall ein Polymer, beispielsweise Parylene, konform auf die Oberfläche der Aussparung **55**, welche durch die Haftschrift **54** bedeckt ist, und über die Antihaftschicht **54** hinausgehend auf den Randbereich der Aussparung abgeschieden. Insbesondere bedeckt die flexible Schicht **57** auch die Verankerungen **56**. Anschließend werden weitere Barrierschichten, z.B. Metalle, abgeschieden, um eine genügende Gasdichtigkeit der flexiblen Schicht **57** zu gewährleisten. Das Verfahren in diesem Zustand stellt **Fig. 12** dar.

[0116] In einem weiteren Schritt wird der die erste Öffnung **7.3** verschließende Festresist durch einen Ätzprozess entfernt. Wird nun von unten durch die erste Öffnung **7.3** Gas eingelassen, so löst sich die flexible Schicht **8.3** dort, wo vorher die Antihaftschicht **54** aufgebracht wurde, bleibt aber an der Oberseite, insbesondere an dem Verankerungsring **56**, in festem und gasdichtem Kontakt mit dem Träger **5.3**. Auf diese Weise entsteht ein flexibles Volumen **3** als Gasspeicher.

[0117] Die **Fig. 14** bis **Fig. 17** zeigen eine vierte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0118] Zunächst werden in einem starren Träger **5.4** Aussparungen in Form von Öffnungen **61** so hergestellt, dass die obere Öffnung etwas kleiner ist als die untere Öffnung. Dies kann wie in diesem Ausführungsbeispiel beispielsweise konisch erfolgen, oder aber auch beliebige andere Formen haben, z.B. durch eine oder mehrere Stufen realisiert sein. Auf der Oberfläche umlaufend der kleineren Öffnung werden erneut ringförmige Strukturen **56** hergestellt, die ein pilzförmiges Profil aufweisen, beispielsweise durch Galvanik oder Ätzen. Des Weiteren wird die Oberfläche so präpariert, beispielsweise durch Plasmabehandlung, dass anschließende Beschichtungen gut haften.

[0119] **Fig. 14** stellt drei nebeneinander angeordnete, derart präparierter Träger **5.4** dar.

[0120] Der derart präparierte Träger **5.4** wird auf ein Array von Einsätzen, hier Kugeln **62**, gelegt. Die Kugeln **62** sind so dimensioniert, dass diese möglichst weit aus der kleineren der Öffnungen der Aussparung **61** herausragen, aber nicht durchrutschen, und sich damit anschließend wieder nach hinten entfernen lassen. Diesen Zustand stellt **Fig. 15** dar.

[0121] Träger **5.4** und Kugeln **62** werden fixiert und in einer Beschichtungsanlage mit einer flexiblen Schicht, hier einer Polymer-Metall-Mehrschicht, gleichförmig beschichtet. In diesem Ausführungsbeispiel sind die Kugeln zusätzlich mit einer Antihaftschicht ausgestattet. Die Materialien sind so gewählt, dass einerseits eine mechanisch sehr flexible Schicht entsteht, und andererseits eine geringe Brennstoffpermeation vorhanden ist.

[0122] Durch die flexible Schicht wird der aus der kleineren Öffnung der Aussparung **61** herausragende Teil der Oberfläche der Kugel **62**, sowie der Randbereich der kleineren Öffnungen einschließlich des Verankerungsringes **56** von der flexiblen Schicht abgedeckt. Durch die so hergestellte stoffschlüssige und formschlüssige Verbindung ist die flexible Schicht **8.4** umlaufend des Einsatzes **62** gasdicht mit dem Träger **5.4** verbunden. Diesen Zustand stellt **Fig. 16** dar.

[0123] Anschließend werden die Kugeln entfernt. Durch von der offenen Seite ein- oder ausströmenden gasförmigen Brennstoff **66** wird die durch die flexible Schicht **8.4** gebildete Membran entweder maximal nach außen gewölbt oder nach innen gezogen, oder kann jede beliebige Zwischenposition einnehmen. Am Rand besteht eine mechanisch feste und gasdichte Verankerung an den ringförmigen Pilsstrukturen **56**. **Fig. 17** stellt drei derartige, nebeneinander angeordnete Gasspeicher **8.4** dar. Mögliche Positionen der flexiblen Schicht **8.4** sind dabei durch gestrichelte Linien angedeutet.

[0124] **Fig. 18** zeigt die drei Ausführungsformen **8.1**, **8.3** und **8.4** von flexiblen Gasspeichern, die auf einem separaten Träger **5.1**, **5.3** und **5.4** hergestellt worden sind, nach der gasdichten Montage mit einem Systemträger **4** mit einem Gasverteilungssystem **44** mittels gasdichten Verbindungen **52**.

[0125] Die **Fig. 19** bis **20** zeigen eine fünfte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers **6.5**, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Gasspeichers.

[0126] Zunächst wird auf einem Träger **4** mit zumindest einer als Gasein- und -auslass vorgesehenen ersten Öffnung **7.5** ein entfernbares Material **71** aufgebracht. In diesem Ausführungsbeispiel wird direkt auf einen Systemträger mit einem Gasverteilungssystem **44** ein Festresist **71** aufgebracht und in Form eines Zylinders strukturiert. Im nächsten Schritt wird eine flexible Schicht, insbesondere eine elastisch gute verformbare Schicht oder Mehrschicht **72**, in diesem Ausführungsbeispiel Parylene und ein Dünnschicht-Metall, auf das entfernbares Material **71** und dem Träger **4** durch Abscheidung aufgebracht, so dass die flexible Schicht das entfernbares Material **71** vollständig und den Träger **4** zumindest am Rand des

entfernbar Materials abdeckt.

[0127] Anschließend werden eine lötfähige Schicht **74** und eine Lotschicht **75** auf einen Teil der Außenfläche, hier auf den gesamten Deckbereich, der flexiblen Schicht **72** aufgebracht, z.B. durch einen galvanischen Prozess. In diesem Fall wird die Lotschicht **75** mittels Siebdruck strukturiert aufgebracht und dient dann als Ätzmaske für die darunter liegenden Schichten. Es erfolgt eine Strukturierung einer Vielzahl von zweiten Öffnungen **9.5** in der Oberseite **73** durch die flexible Schicht **72**, die lötfähige Schicht **74** und die Lotschicht **75**. Dieser Zustand des Verfahrens wird durch **Abb. 19a** dargestellt.

[0128] Danach wird der Festresist **71** durch die zweiten Öffnungen **9.5** aus dem durch die flexible Schicht **72** umgrenzten Raum entfernt. Zur Entfernung des Festresists **71** kann beispielsweise ein Lösungsmittel oder ein reaktives Plasma („Reactive Ion Etching“ (RIE), Sauerstoffplasma) eingesetzt werden.

[0129] In einem weiteren Schritt wird die Lotschicht **75** aufgeschmolzen. Dabei werden die Öffnungen **9.5** gasdicht verschlossen. Diesen Zustand stellt **Fig. 19b** dar.

[0130] **Fig. 20a** und **Fig. 20b** zeigen, wie sich beim Füllen und Entnehmen von Brennstoff aus dem im Wesentlichen durch die flexible Schicht **72** und dem Träger **4** gebildeten Speichervolumen **3** vor allem die Seitenwände **77** der flexiblen Schicht **72** verformen. Diese sind dünner und elastischer als der Deckbereich, der mit der lötfähigen Schicht **74** und der Lotschicht **75** bedeckt ist, und lassen sich deswegen erheblich leichter verformen.

[0131] **Fig. 21** bis **22** zeigen eine sechste Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Gasspeichers **6.6**, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Gasspeichers.

[0132] Der Gasspeicher **6.6** und das Verfahren zur Herstellung eines derartigen Gasspeichers stimmen in weiten Teilen mit dem Gasspeicher und dem Verfahren gemäß der fünften Ausführungsform überein. In diesem Falle wird allerdings ein Gasspeicher **6.6** mit einer flexiblen Schicht erzeugt, welche eine faltenbalgartige Struktur aufweist.

[0133] Auf einem Träger **4**, hier ein Systemträger mit einem Gasverteilungssystem, mit einer Gasein- und -auslassöffnung **7.6** werden zwei Materialien mit unterschiedlichen Ätzarten **82** und **83** schichtweise alternierend aufgebracht und strukturiert. Die unterste Schicht **81** ist dabei ein Festresist, welcher die erste Öffnung **7.6** bedeckt und ein Zulaufen dieser Öffnung verhindert. Die darauf folgenden Schichten können insbesondere ganzflächig aufgebracht und

dann nachträglich zur Herstellung des gewünschten Speichervolumens strukturiert werden oder werden bereits strukturiert, beispielsweise mittels Sieb- oder Schablonendruck, aufgebracht. In diesem Ausführungsbeispiel erfolgt die Strukturierung (beispielsweise mittels Laserablation, RIE) zunächst anisotrop, so dass eine würfelförmige Struktur mit geraden Kanten entsteht. Diesen Zustand zeigt **Fig. 21a**.

[0134] Anschließend wird ein isotroper Ätzschritt, der vor allem die Seitenflanken der Schichtstruktur angreift, durchgeführt. Dabei werden die Schichten aus dem Material mit der höheren Ätzrate stärker abgetragen, als die Schichten aus dem Material mit der geringeren Ätzrate. Auf diese Weise entsteht ein faltenbalgartiges Profil an den Seiten der Schichtstruktur, die Kanten verrunden. Diesen Zustand zeigt **Fig. 21b**.

[0135] Anschließend wird eine elastische, wasserstoffdichte Beschichtung **8.6** konform durchgeführt, die gleichmäßig die Oberfläche **85** der profilierten Schichtstruktur sowie die Oberfläche des Systemträgers **4** am Rand der Schichtstruktur abdeckt. Diesen Zustand zeigt **Fig. 22a**.

[0136] Die weiteren Schritte erfolgen gemäß der fünften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (siehe hierzu **Fig. 22b**). Auf der Oberseite werden nach dem Auftragen einer lötfähigen Schicht **86** und einer Lotschicht **87** Öffnungen **9.6** hergestellt, und die Innenlagen **81**, **82** und **83** entfernt. Anschließend werden die Öffnungen **9.6** durch Aufschmelzen der strukturierten Lotschicht gasdicht verschlossen. Es ist ein Gasspeicher **6.6** mit einem Speichervolumen **3** mit einer faltenbalgartigen, flexiblen Struktur **8.6** entstanden, welcher langzeitstabil ist und zu großen Volumenänderungen geeignet ist.

[0137] Alternativ zu oben beschriebenen Verfahren ist es ebenfalls möglich, das lösbare Material durch die ersten Öffnungen mittels eines Lösungsmittels zu entfernen. Damit müssen keine zusätzlichen zweiten Öffnungen vorgesehen werden. Auch kann damit auf das Aufbringen einer lötfähigen Schicht sowie einer Lotschicht verzichtet werden. Allerdings kann das Entfernen des löslichen Materials durch die ersten Öffnungen insbesondere konstruktionsbedingt durch die Abmessungen der Grundplatte und der Länge der Gaszuführungs Kanäle relativ lange dauern.

[0138] Erfindungsgemäß ist die flexible Schicht **8** derart ausgebildet, dass im Speichervolumen **3** ein Überdruck von 100 mbar relativ zum Außendruck des Speichervolumens eine Volumenänderung von mindestens 50%, bevorzugt mindestens 200%, besonders bevorzugt mindestens 500%, relativ zum Speichervolumen **3** bei ausgeglichenem Innen- und Außendruck bewirkt.

[0139] Des Weiteren ist das Speichervolumen 3 der hier beschriebenen Gasspeicher 6 bei ausgeglichenem Innen- und Außendruck höchstens 10 ml groß, und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 µl–1000 µl.

[0140] Erfindungsgemäß liegt die Größe der beschriebenen Brennstoffzellensysteme im Bereich von Kubikzentimetern, wobei allerdings je nach Anwendungszweck, insbesondere abhängig von Leistung und Brennstoffverbrauch, derartige Brennstoffzellensysteme größer oder auch wesentlich kleiner gestaltet werden können.

Patentansprüche

1. Gasspeicher (6) für ein Mikrobrennstoffzellensystem, enthaltend eine ein Speichervolumen (3) umgrenzende gasundurchlässige Wandung mit zumindest einer ersten Öffnung (7), über die dem Speichervolumen Gas zuführbar oder entnehmbar ist, wobei die Wandung zumindest bereichsweise (8) mechanisch flexibel ist zum Vergrößern und/oder Verkleinern des Speichervolumens ohne Erzeugung einer wesentlichen Druckdifferenz zwischen dem Druck im Speichervolumen und den auf das Speichervolumen wirkenden Außendruck.

2. Gasspeicher nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichervolumen (3) bei ausgeglichenem Innen- und Außendruck höchstens 10ml groß ist, vorzugsweise im Bereich von 0,1 µl bis 1000 µl liegt.

3. Gasspeicher nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die flexible Wandung (8) derart ausgebildet ist, dass im Speichervolumen ein Überdruck von höchstens 1 bar, vorzugsweise höchstens 100mbar, relativ zum Außendruck des Speichervolumens eine Volumenänderung von mindestens 50%, bevorzugt mindestens 200%, besonders bevorzugt mindestens 500%, relativ zum Speichervolumen (3) bei ausgeglichenem Innen- und Außendruck bewirkt.

4. Gasspeicher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der flexible Bereich (8) der Wandung zumindest teilweise durch ein elastisches Material gebildet wird.

5. Gasspeicher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der flexible Bereich (8.2; 8.6) der Wandung zumindest teilweise gefaltet ist.

6. Gasspeicher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wandung durch einen starren Träger (4; 5.1; 5.3; 5.4) mit zumindest einer ersten Öffnung (7) und durch ein flexibles Material (8), welches den mechanisch flexiblen Bereich der Wandung bildet, gebildet wird, wobei das flexible Material umlaufend der zumindest einen ers-

ten Öffnung gasdicht mit dem starren Träger verbunden ist.

7. Gasspeicher nach Anspruch 6, zusätzlich enthaltend eine Verankerung (56), welche auf den starren Träger (5.3) fest angeordnet ist, wobei durch die Verankerung das flexible Material (8.4) gasdicht an dem starren Träger mechanisch verankert ist.

8. Gasspeicher nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des starren Trägers (5.1) und zumindest ein Teil des flexiblen Bereichs (8.1) aus einem gemeinsamen flexiblen Material mit geeignet dicker bzw. dünner Wandstärke besteht.

9. Gasspeicher nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest bereichsweise die Oberfläche des Trägers im Bereich des Speichervolumens mit einer Antihafschicht (54) bedeckt ist zur Verhinderung einer Haftung zwischen dem Träger (5.3) und dem flexiblen Material (8.3), welches den mechanisch flexiblen Bereich der Wandung bildet.

10. Gasspeicher nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der starre Träger eine Kavität oder Aussparung (55; 61) mit einer ersten Öffnung (7.3; 7.4) aufweist, die zur Bildung des Speichervolumens durch ein gasdichtes, flexibles Material (8.3; 8.4), das den mechanisch flexiblen Bereich bildet, abgeschlossen ist.

11. Gasspeicher nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kavität oder Aussparung (61) sich zum mechanisch flexiblen Bereich (8.4) hin in ihrem Querschnitt verjüngt.

12. Gasspeicher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wandung eine Innenwand (72; 85) mit zumindest einer zweiten Öffnung (9.5; 9.6), eine die Innenwand im Bereich der zweiten Öffnung rückseitig bedeckende lötfähige Schicht (74; 86) und eine die lötfähige Schicht rückseitig bedeckende Lotschicht (75; 87) aufweist, wobei die zumindest eine zweite Öffnung der Innenwand durch die Lotschicht gasdicht geschlossen ist.

13. Gasspeicher nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenwand (72; 85) im Bereich der zumindest einen zweiten Öffnung (9.5; 9.6) durch das Material gebildet wird, welches den mechanisch flexiblen Bereich der Wandung bildet.

14. Verfahren zur Herstellung eines Gasspeichers, enthaltend die Schritte: a) Aufbringen eines entfernbaren Materials (71; 81, 82, 83) auf einem Träger (4) mit zumindest einer als Gasein- und Auslass vorgesehenen ersten Öffnung (7.5; 7.6); b) Aufbrin-

gen einer flexiblen Schicht (72; 85) auf das entfernbare Material und dem Träger, so dass die flexible Schicht das entfernbare Material vollständig und den Träger zumindest am Rand des entfernbaren Materials abdeckt; c) Erzeugen einer oder mehrerer zweite Öffnungen (9.5; 9.6) in der flexiblen Schicht; d) Entfernen des entfernbaren Materials durch die zweiten Öffnungen; e) Gasdichtes Schließen der zweiten Öffnungen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die zweiten Öffnungen mit folgenden Schritten in der flexiblen Schicht erzeugt werden: c1) Aufbringen einer lötfähigen Schicht (74; 86) auf zumindest einen Teil der Außenfläche der flexiblen Schicht (72; 85); c2) Aufbringen einer strukturierten Lotschicht (75; 87) auf die lötfähige Schicht; c3) Ätzen von durch die strukturierte Lotschicht definierte zweiten Öffnungen (9.5; 9.6) in die lötfähige Schicht und die flexible Schicht.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die zweiten Öffnungen (9.5; 9.6) durch Aufbringen einer Lotschicht (75; 87) geschlossen werden.

17. Verfahren nach Anspruch einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das entfernbare Material mit folgenden Schritten auf den Träger aufgebracht wird: a1) Aufbringen eines Festresists (81) direkt auf den Träger (4), wobei der Festresist zumindest die im Bereich des zu erzeugenden Speichervolumens liegenden ersten Öffnungen (7.6) abdeckt; a2) Alternierendes Aufbringen von Schichten (82, 83) mit unterschiedlichen Ätzzraten auf den Träger und gegebenenfalls dem Festresist (81); a3) Ätzen der Schichten zum Erzeugen eines faltenbalgartigen Profils in der Schichtstruktur.

18. Verfahren zur Herstellung eines Gasspeichers, enthaltend die Schritte: a) Aufbringen eines entfernbaren Materials auf einem Träger (4) mit zumindest einer als Gasein- und Auslass vorgesehenen ersten Öffnung; b) Aufbringen einer flexiblen Schicht auf das entfernbare Material und dem Träger, so dass die flexible Schicht das entfernbare Material vollständig und den Träger zumindest am Rand des entfernbaren Materials abdeckt; c) Entfernen des entfernbaren Materials durch die ersten Öffnungen.

19. Verfahren zur Herstellung eines Gasspeichers, enthaltend die Schritte: a) Aufbringen einer Antihafschicht (54) auf die Oberfläche eines Trägers (5.3) mit zumindest einer als Gasein- und Auslass vorgesehenen ersten Öffnung (7.3); b) Aufbringen einer flexiblen Schicht (8.3) derart, dass die flexible Schicht die Antihafschicht (54) überdeckt und über diese hinaussteht, so dass die flexible Schicht umlaufend der zumindest einen ersten Öffnung gasdicht mit dem Träger verbunden ist.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Antihafschicht (54) auf die Oberfläche einer Vertiefung des Trägers (5.3) aufgebracht wird.

21. Verfahren zur Herstellung eines Gasspeichers, enthaltend die Schritte: a) Einsetzen eines Einsatzes (62) in eine Aussparung (61) eines Trägers (5.4) mit zumindest einer als Gasein- und Auslass vorgesehenen ersten Öffnung (7.4); b) Aufbringen einer flexiblen Schicht (8.4) derart, dass die flexible Schicht den Einsatz abdeckt und umlaufend des Einsatzes gasdicht mit dem Träger (5.4) verbunden ist; c) Entfernen des Einsatzes (62).

22. Brennstoffzellensystem mit einem Brennstoffherzeuger (2) zum Erzeugen eines gasförmigen Brennstoffs, einer Brennstoffzelle (1) und einem Gasspeicher (6) nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der Gasspeicher als Brennstoffzwischenpeicher zwischen Brennstoffherzeuger und Brennstoffzelle angeordnet ist.

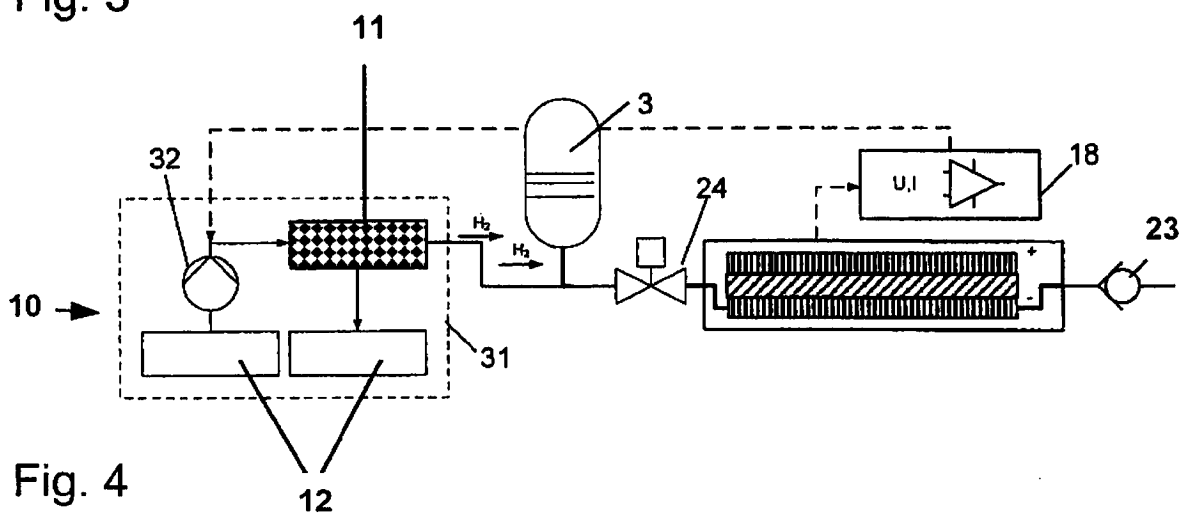
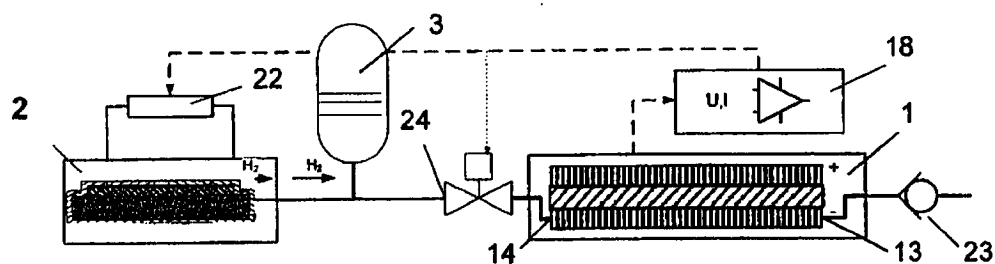
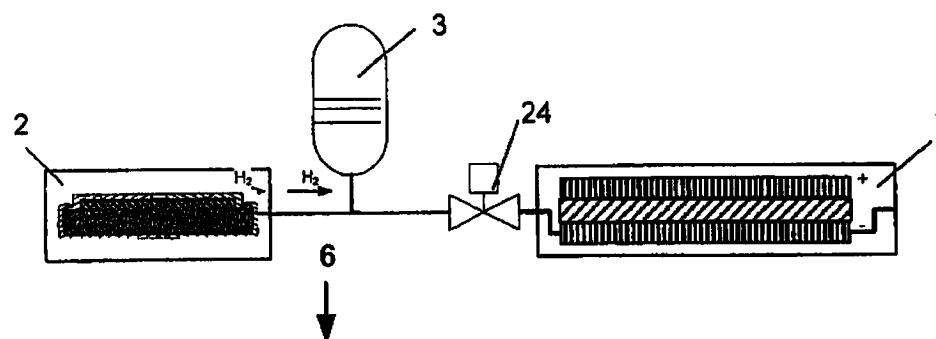
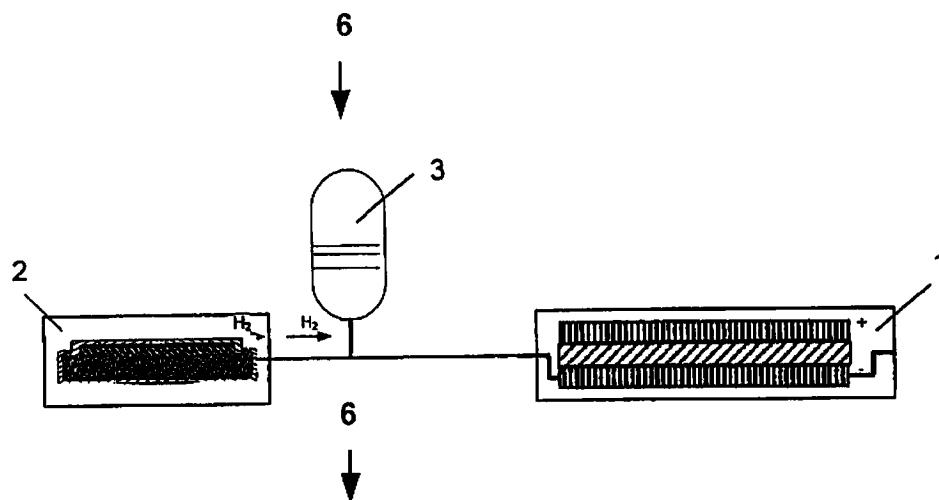
23. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 22, zusätzlich enthaltend einen starren Systemträger (4) mit einem Gasverteilungssystem, auf dem zumindest Brennstoffherzeuger (2), Brennstoffzwischenpeicher (6) und Brennstoffzelle (1) fest angeordnet sind.

24. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 22 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Zwischenpeicher (6) und Brennstoffzelle (1) ein Ventil (24) angeordnet ist zum Unterbrechen der Brennstoffversorgung der Brennstoffzelle (1) durch den Brennstoffherzeuger (2) und/oder dem Zwischenpeicher (6).

25. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 22 bis 24, zusätzlich enthaltend einen mit der Brennstoffzelle (1) verbundenen Sauerstoffherzeuger und einen zweiten Gasspeicher nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der zweite Gasspeicher als Sauerstoffzwischenpeicher zwischen Sauerstoffherzeuger und Brennstoffzelle angeordnet ist.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



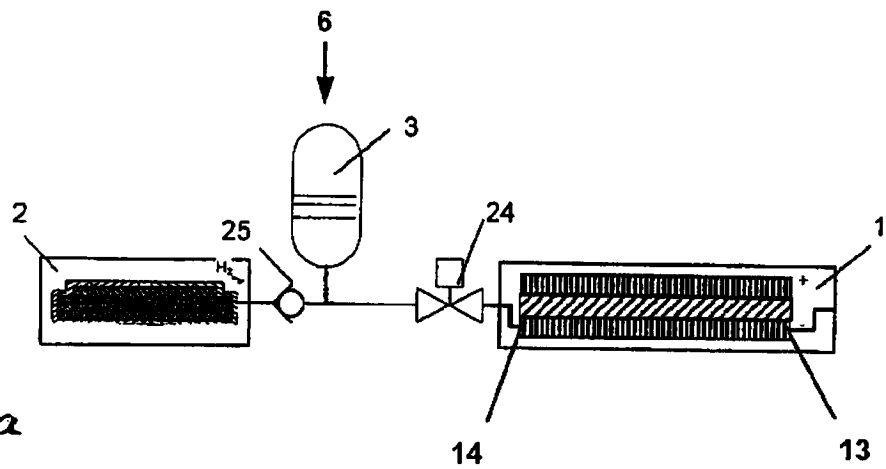


Fig. 5a

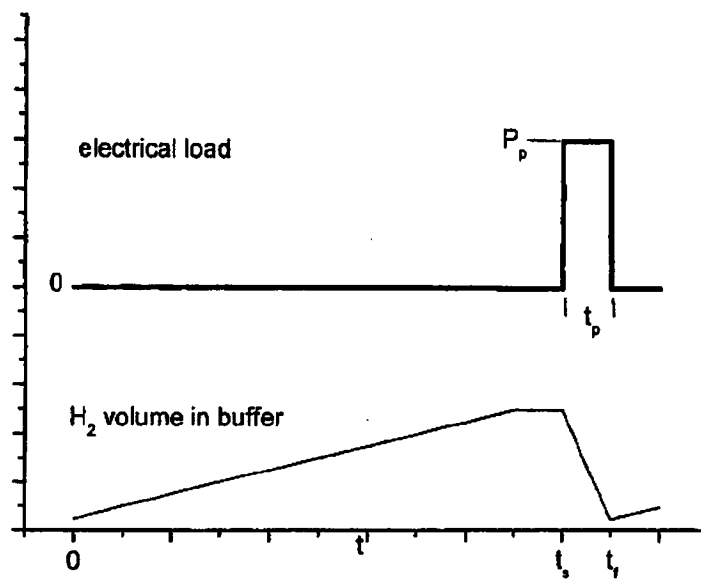


Fig. 6

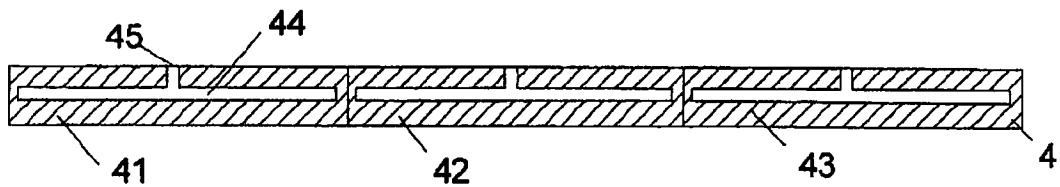


Fig. 7

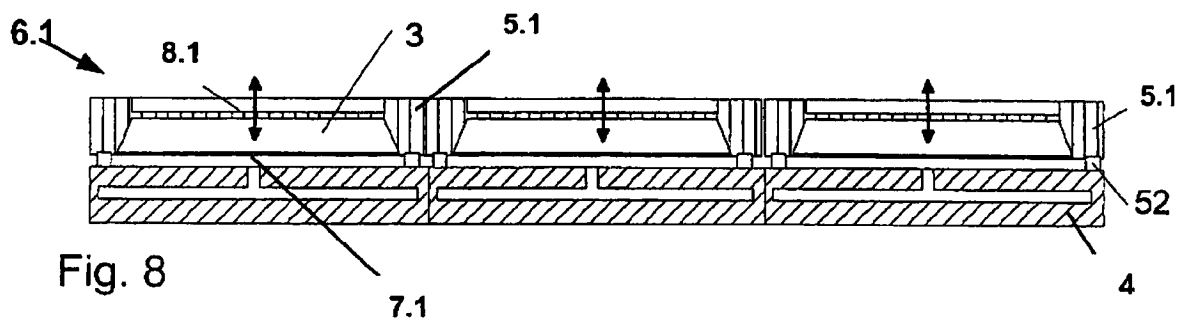
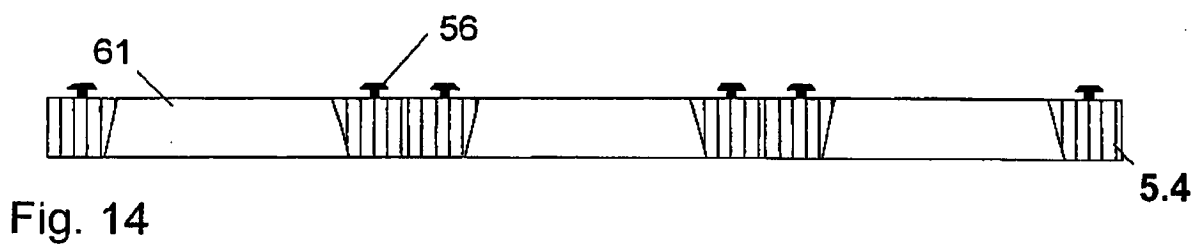
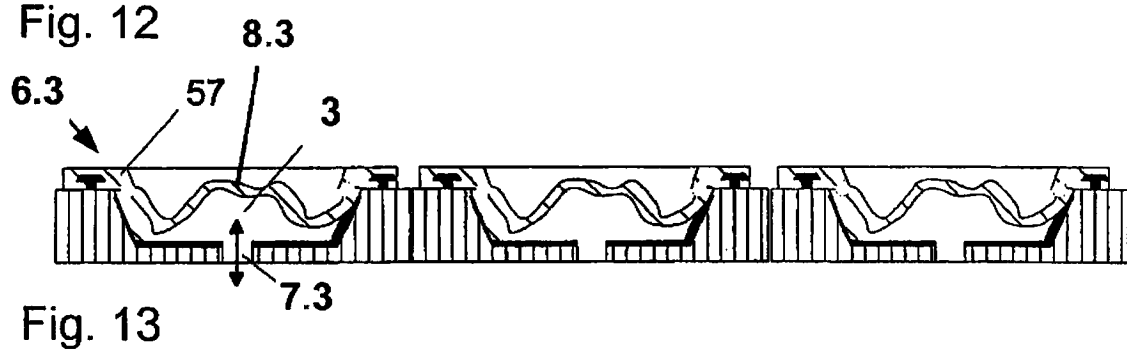
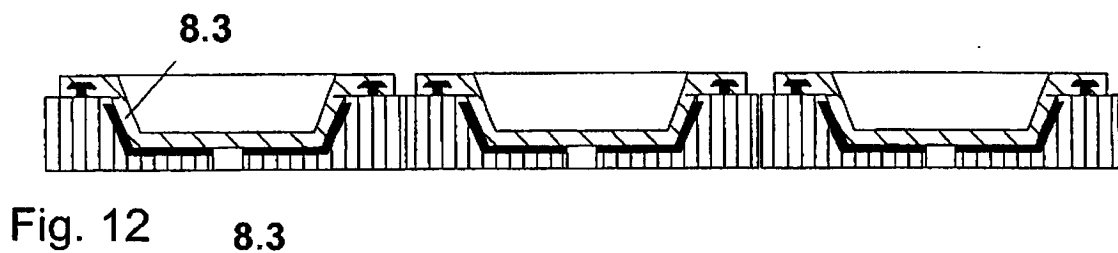
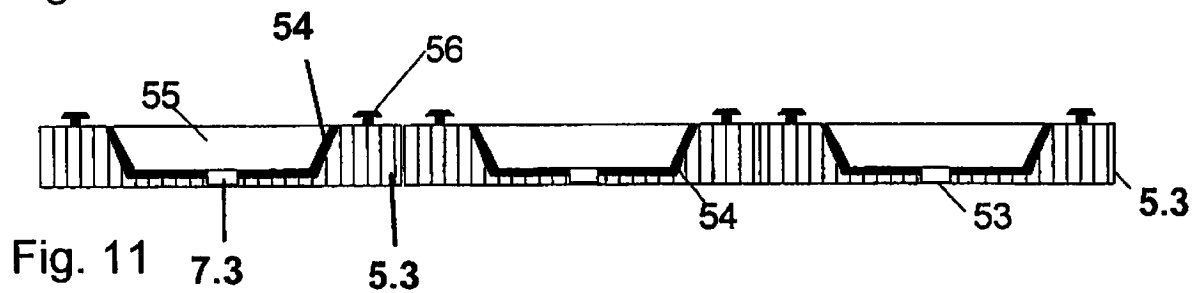
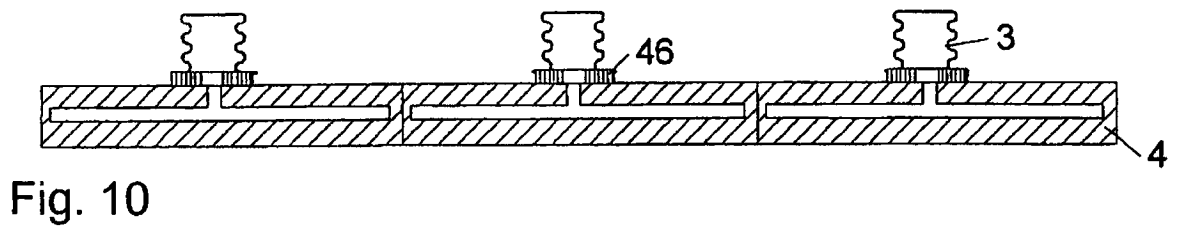
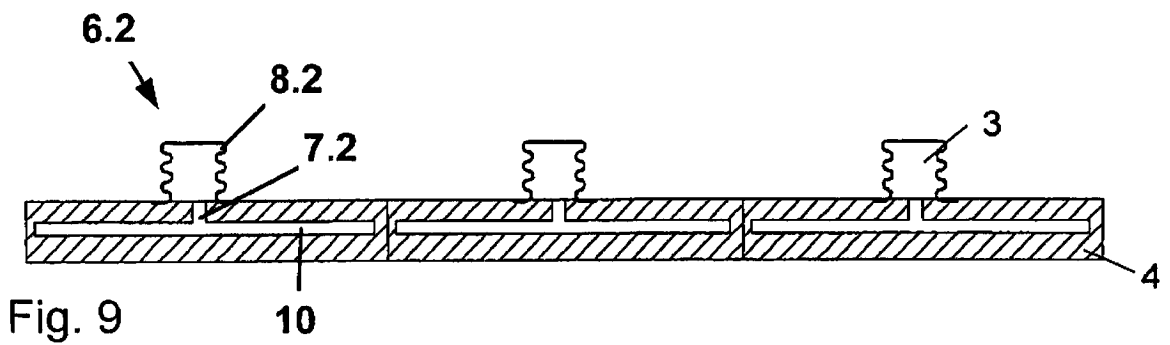


Fig. 8



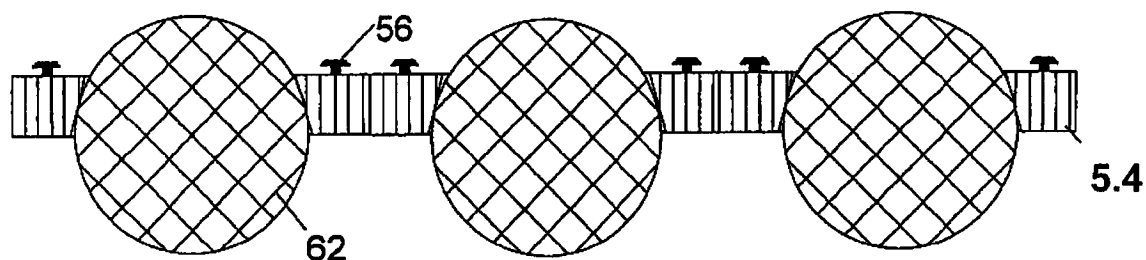


Fig. 15

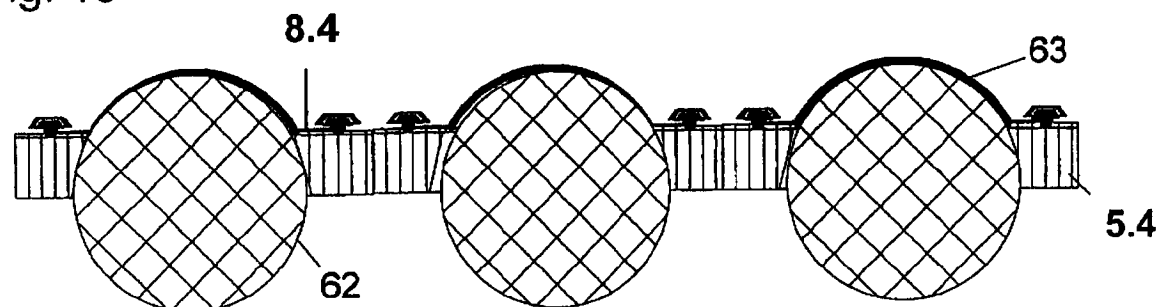


Fig. 16

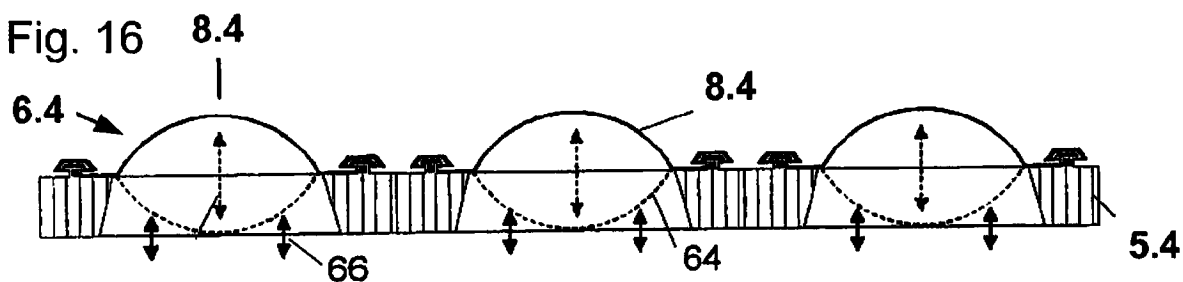


Fig. 17

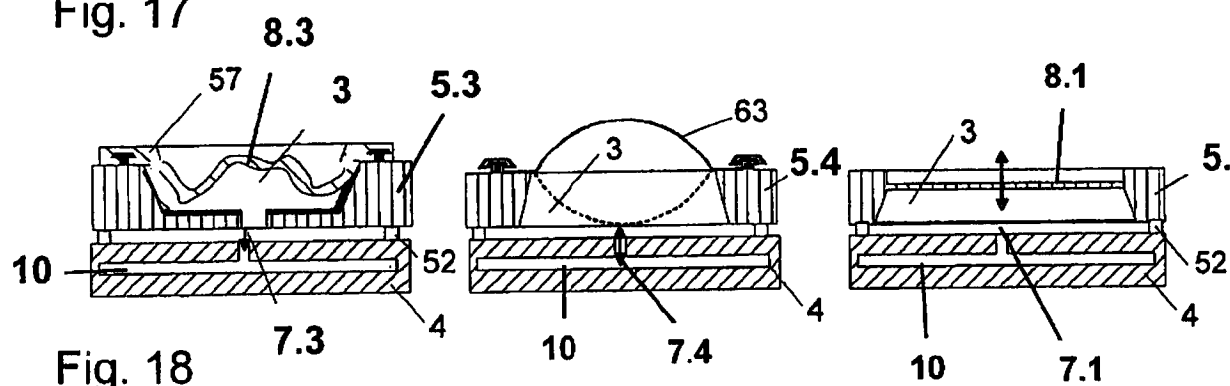


Fig. 18

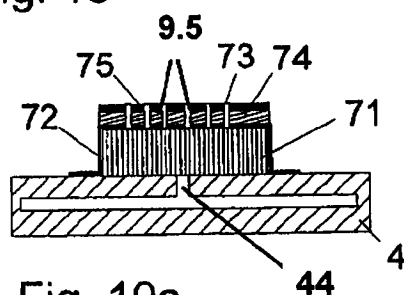


Fig. 19a

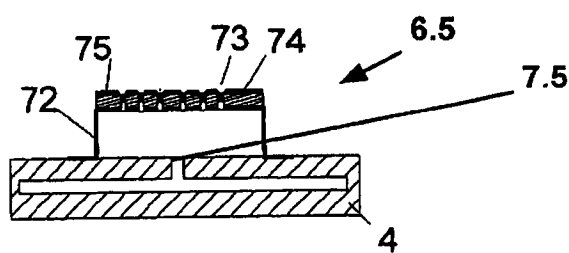


Fig. 19b

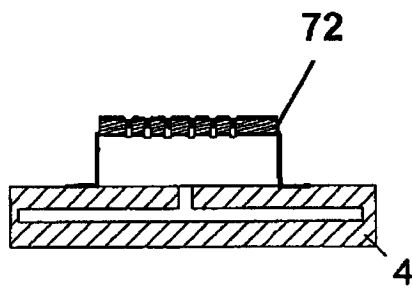


Fig. 20a

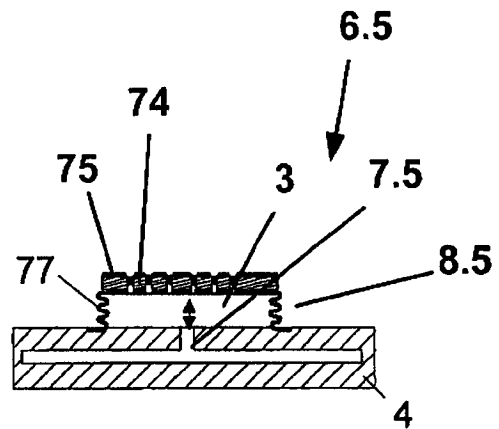


Fig. 20b

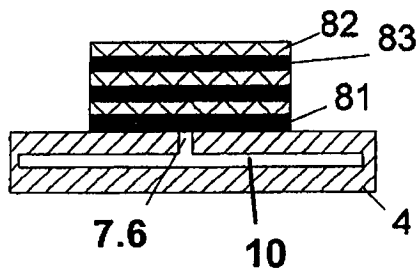


Fig. 21a

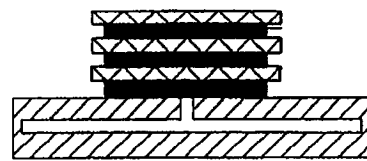


Fig. 21b

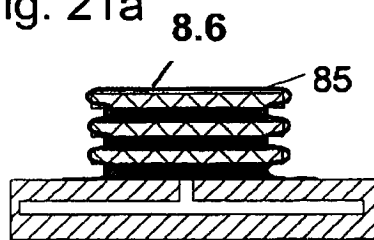


Fig. 22a

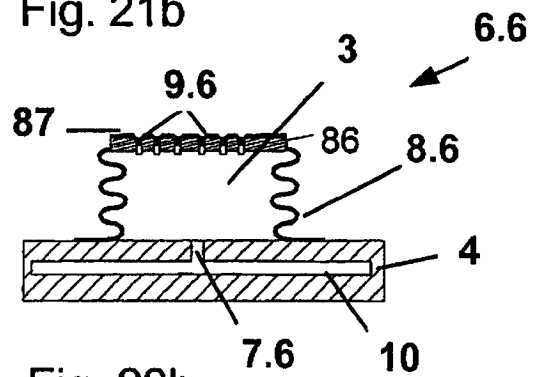


Fig. 22b

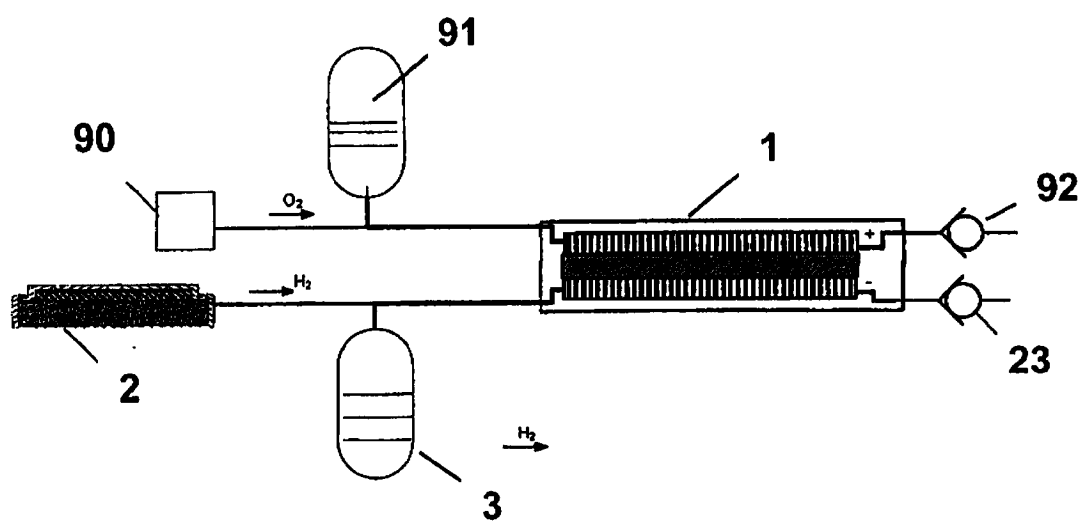


Fig. 5b