

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-503073  
(P2004-503073A)

(43) 公表日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/04	HO 1 M 8/04	5HO26
HO 1 M 8/10	HO 1 M 8/10	5HO27

審査請求有 予備審査請求有 (全 34 頁)

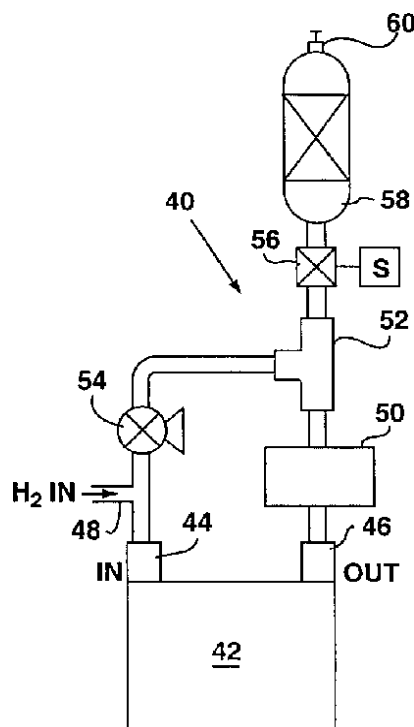
(21) 出願番号	特願2002-511411 (P2002-511411)	(71) 出願人	502451258 ハイドロジェニクス コーポレイション カナダ国 エル5アール 1ビー8 オン タリオ州 ミシソーガ マクラフリン ロ ード 5985
(86) (22) 出願日	平成13年6月13日 (2001.6.13)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月13日 (2002.12.13)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(86) 国際出願番号	PCT/CA2001/000855	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(87) 国際公開番号	W02001/097311	(72) 発明者	フランク、デイビッド カナダ国 エム1エス 2エス7 オンタ リオ州 スカーボロウ クリーソープス ブルバード 25
(87) 国際公開日	平成13年12月20日 (2001.12.20)		
(31) 優先権主張番号	09/592, 643		
(32) 優先日	平成12年6月13日 (2000.6.13)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 陽子交換薄膜燃料電池の陽極側における水の回収

(57) 【要約】

燃料電池は陽子交換薄膜を有する。公知の態様で、この燃料電池は、酸化体流用及び一般的に水素である燃料ガス流用の吸入口及び排出口を有する。加湿の問題に対処するために、本発明は、陽極吸入口と陽極排出口との間に接続されたポンプを有する再循環導管を設ける。再循環導管内には、陽極から出る燃料ガスから水を分離するための水分分離器が設けられる。再循環導管には、燃料供給用の主燃料吸入口が接続される。パーシクル及び他のオプションの提供を可能にするための分岐導管を設けてもよい。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陽極と、燃料用の陽極吸入口と、陽極排出口と、陰極と、酸化体用の陰極吸入口と、陰極排出口と、前記陽極と前記陰極との間の電解質と、前記陽極吸入口と前記陽極排出口との間に接続されたポンプを有する再循環導管と、前記陽極から出る燃料ガスから水を分離するための、前記再循環導管内の前記陽極排出口と前記ポンプとの間に設けられた水分分離器と、燃料供給用の前記再循環導管に接続された第 1 の燃料吸入口と、を有する燃料電池。

## 【請求項 2】

前記再循環導管に接続された分岐導管と、該分岐導管内の乾燥器とを有し、前記分岐導管が通気排出口を有する、請求項 1 に記載の燃料電池。 10

## 【請求項 3】

前記分岐導管内の前記乾燥器より上流に該乾燥器への燃料ガスの流れを制御するための閉止弁を有し、該閉止弁が、蓄積された望ましくないガスを陽極からパージするためのパージサイクルを使用中に行うよう動作可能である、請求項 2 に記載の燃料電池。

## 【請求項 4】

前記再循環導管内の前記水分分離器より下流に乾燥器を有する、請求項 1 に記載の燃料電池。

## 【請求項 5】

前記乾燥器の下流で前記再循環導管に接続され、且つ、パージサイクルを行うための閉止弁を有する分岐導管を有する、請求項 4 に記載の燃料電池。 20

## 【請求項 6】

前記分岐導管が前記ポンプより上流で前記再循環導管に接続された、請求項 2 又は 5 に記載の燃料電池。

## 【請求項 7】

前記乾燥器と前記通気排出口との間で前記分岐導管に接続された第 2 の燃料吸入口と、前記乾燥器を再活性化すると共に前記乾燥器から水分を回収するために前記乾燥器を通して燃料を逆流させるための、前記分岐導管内の前記第 2 の燃料吸入口と前記通気排出口との間の第 2 の閉止弁とを有する、請求項 1 に記載の燃料電池。

## 【請求項 8】

前記第 2 の燃料吸入口内に、該燃料吸入口を制御するための燃料制御弁を有する、請求項 7 に記載の燃料電池。 30

## 【請求項 9】

陽極と、燃料用の陽極吸入口と、陽極排出口と、陰極と、酸化体用の陰極吸入口と、陰極排出口と、前記陽極と前記陰極との間の電解質と、燃料供給用の第 1 の燃料吸入口とを有する燃料電池の燃料流から水分を回収する方法であって、

( i ) 前記陽極吸入口と前記陽極排出口との間に再循環導管を設けて再循環回路を構成すると共に、該再循環回路に接続された前記第 1 の燃料吸入口を設ける工程と、

( i i ) 前記再循環回路及び前記陽極を通して燃料を循環させる工程と、

( i i i ) 前記再循環回路に燃料を連続供給して前記燃料電池で消費された燃料を補う工程と、 40

( i v ) 水分分離器を通して前記再循環導管内の流れを通過させて前記燃料電池内で生じた水を分離する工程と、

を含む、燃料電池の燃料流から水分を回収する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

発明の分野

本発明は、電気化学燃料電池に関する。詳細には、本発明は、水素を燃料として用い、酸化体を受けとって水素を電気及び熱に変換すると共に、陽子交換薄膜を電解質として用いる電気化学燃料電池に関する。

## 【0002】

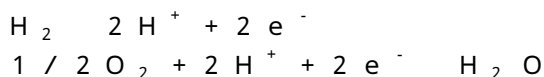
## 発明の背景

一般的に、燃料電池（セル）は、化学反応エネルギーを電気に変換する装置である。燃料及び酸化体が供給される限り燃料電池が発電可能なバッテリーとは異なる。

## 【0003】

燃料電池は、燃料及び酸化体を2つの適切な電極及び電解質と接触させることによって起電力を生じる。例えば水素ガス等の燃料は第1の電極に導入され、電解質及び触媒の存在下で電気化学的に反応し、第1の電極において電子及びカチオンを生じる。電子は、第1の電極から電極間に接続された電気回路を通過して第2の電極へと循環する。カチオンは電解質を通過して第2の電極へと至る。同時に、一般的には空気、酸素を豊富に含む空気、又は酸素である酸化体が第2の電極に導入され、酸化体は電解質及び触媒の存在下で電気化学的に反応してアニオンを生じると共に、電気回路を通過して循環する電子を消費し、第2の電極においてカチオンが消費される。第2の電極又は陰極で形成されるアニオンは、カチオンと反応して反応生成物を形成する。第1の電極又は陽極は、燃料又は酸化電極と呼ばれてもよく、第2の電極は、酸化体又は還元電極と呼ばれてもよい。2つの電極における半電池反応は、それぞれ次の通りである。

10



外部の電気回路は電流を引き込み、このようにして電池から電力を受け取る。燃料電池の反応の全体によって、上述した個別の半電池反応の合計である電気エネルギーが生じる。水及び熱は、この反応の典型的な副生成物である。

20

## 【0004】

実用では、燃料電池は単体では作動されない。むしろ、燃料電池は、積み重ねられ又は横に並べられ、一続きに接続される。燃料電池スタックと呼ばれる一続きの燃料電池は、通常、ハウジングで包まれている。燃料及び酸化体はマニホールドを介して電極へと送られ、その間、反応物質又は冷却媒体によって冷却される。スタック内には、集電器と、電池どうしのシールと、絶縁物とがあり、必要な配管及び計器装備は燃料電池スタックの外部に設けられている。スタック、ハウジング及び関連づけられたハードウェアで、燃料電池モジュールが構成される。

## 【0005】

燃料電池は、液体又は固体の電解質のタイプによって分類され得る。本発明は、主に、陽子交換薄膜（PEM）等といった固体電解質を用いる燃料電池に関する。入手可能な薄膜は乾燥状態では効率的に動作しないので、PEMは水で湿った状態に保たなければならない。従って、燃料電池の動作中、一般的に、通常は水素及び空気である反応ガスに水を加えることにより、薄膜が常に加湿される必要がある。

30

## 【0006】

固体ポリマー燃料電池で用いられる陽子交換薄膜は、電解質として作用すると共に、反応ガスの混合防止のためのバリアとしても作用する。適切な薄膜の例としては、フッ化カーボン鎖の基本単位及びスルホン酸類の基を含有するペルフルオロカーボンのコポリマー材料が挙げられる。この薄膜の分子構造は様々であってよい。燃料電池が完全な水和状態、実質的に水で飽和した状態で動作する場合には、これらの薄膜を用いて優れた性能が得られる。従って、薄膜は連続して加湿されなければならないが、同時に、薄膜を過剰に加湿、即ち、水びたしにすると性能が落ちるので、これはしてはならない。更に、スタックの凍結を防止するために、燃料電池スタックの温度は凍結温度より高く保たなければならない。

40

## 【0007】

冷却、加湿及び加圧が必要なことは、燃料電池のコスト及び複雑さを増加させ、多くの用途における代替エネルギー源としての燃料電池の商業的な魅力が低下する。従って、燃料電池研究の進歩により、燃料電池が、反応物質によるコンディショニングなしで、吸気型の大気条件下で、有用な電力出力を維持しつつ動作できるようになる。

50

## 【0008】

燃料電池の現在の発達状態は、簡略化された吸気型大気設計に益々焦点が当てられているのだが、更に複雑な設計を要する零下の温度における動作には、適切に対処していない。例えば、熱交換器及び断熱材が必要となり、起動、停止、及び反応物質用の加湿器のための制御プロトコルも更に必要となる。

## 【0009】

固体ポリマー陽子交換薄膜（PEM）を用いる場合には、薄膜は一般的に、多孔質の導電性材料で形成された2つの電極間に設けられる。これらの電極には、一般的に、ポリテトラフルオロエチレン等の疎水性ポリマーが含浸又は塗布されている。各薄膜/電極界面には、望ましい電気化学反応を促進するための触媒が設けられ、一般的には細かく分割された触媒が用いられる。この薄膜電極アセンブリは2つの導電性プレートの間に取り付けられ、各導電性プレートの内部には少なくとも1つの流路が形成されている。この流体の流れる燃料プレートは、一般的にグラファイトで形成される。この流路によって、燃料及び酸化体は、個々の電極、即ち、燃料側の陽極及び酸化体側の陰極に送られる。電極間で電子を伝える経路を設けるために、電極は電気回路内に電氣的に接続されている。従来の方法で、電気回路内に電氣的な切替装置等を設けることができる。このような燃料電池に一般的に用いられる燃料は、水素、又は他の燃料から生成された水素を豊富に含む改質ガソリン（リフォーマート）である（「改質ガソリン」とは、炭化水素燃料を水素及び他の気体から成る気体燃料に改質することによって誘導された燃料である）。陰極側の酸化体は、様々な供給源から供給できる。幾つかの用途では、流路等のサイズを小さくしてより小型の燃料電池を作るために、純粋な酸素を供給することが望ましい。しかし、酸化体としては、容易に入手可能であり分離型又はポンベ入りガス供給を必要としない、空気を供給するのが一般的である。更に、例えば据え置き型の用途等の、空間的な制約が問題とならない場合には、大気圧の空気を供給するのが都合がよい。このような場合には、単に、酸化体としての空気を流すための、燃料電池スタックを通るチャンネルを設けるのが一般的であり、それにより、燃料電池アセンブリの全体的な構造が大いに簡略化される。酸化体用の回路を別に設ける代わりに、単純に1つの通気口と、場合によっては空気の流れを高めるためのファン等を設けるように、燃料電池スタックを構成することも可能である。

## 【0010】

燃料電池の加湿が特に問題及び課題を課す様々な用途がある。例えば、自動車内で燃料電池を作動させるということは、通常、流入する酸化体及び燃料の流れを加湿するための容易に入手可能な給水が存在しないことを意味する。この目的のために車輻に水を供給しなければならず、車輻の周囲で水の余計な重量を運ばなければならないことは、通常は望ましくない。一方、据え置き型の用途では、加湿用の給水を設けることは、通常は全く可能である。

## 【0011】

しかし、加湿が簡単ではない据え置き型の用途も幾つかある。例えば、水を容易に入手できないような場所にある遠隔の感知設備への電力供給に、燃料電池がしばしば用いられる。更に、このような燃料電池の遠隔使用は、極端な気候条件の場所で生じることが多い。このように、南極地帯等にある科学的な設備に対する供給に、燃料電池スタックを用いることが知られている。給水の凍結防止の問題があるので、加湿用の給水を別個に設けることは単純に現実的ではない。更に、酸化体として用いられる周囲の空気が過度に乾燥しているので、より穏やかな温度で比較的湿った空気を用いる場合よりも、加湿は重要である。なお、同様の極端な条件は、砂漠地帯等でもみられる。

## 【0012】

## 発明の概要

従って、燃料電池は、本質的に、過剰な水分又は水を排出物として生成するので、本発明は、この水を再循環させて燃料電池に流入する流れを加湿するために使用できるという認識に基づく。

## 【0013】

10

20

30

40

50

詳細には、本発明の発明者は、酸化体及び／又は燃料流の加湿のために別個の水源を設けなくてはならないことを回避するために、燃料電池又は燃料電池スタックからの排出又は流出から、水を回収することが好ましいことに気づいた。

【0014】

また、極端な気候条件では、排出される燃料及び／又は酸化体流の湿度が特定のレベルより低いことが望ましく、状況によっては必須であることも認識した。例えば、非常に寒冷な条件では、排気流がかなりの水分レベルを含む場合、この水分が直ちに凍結することがある。実際問題として、これにより、もや、霧、細かい水滴、又は氷の粒が形成され、装置の外側に蓄積する傾向がある。なお、科学的な装置への長期にわたる電力供給を意図する据え置き型の場合には、このような可能性は非常に望ましくなく、通気口が塞がれたり、氷の蓄積によって望ましくない負荷がかかる等の問題が生じ得る。これらの理由から、排気流が含む水分レベルを低減することが望ましい。

10

【0015】

本発明の1つの態様によれば、燃料ガス用の陽極吸入口及び陽極排出口のそれぞれを有する陽極と、酸化体ガス用の陰極吸入口及び陰極排出口のそれぞれを有する陰極と、前記陽極と前記陰極との間の電解質と、第1及び第2の乾燥器と、使用において、前記第1の乾燥器が前記陰極吸入口及び前記陰極排出口の一方に接続されると共に前記第2の乾燥器が前記陰極吸入口及び前記陰極排出口の他方に接続されるよう、前記第1及び第2の乾燥器を前記陰極吸入口及び前記陰極排出口に接続する弁手段と、を有し、前記乾燥器の接続が前記陰極吸入口と前記陰極排出口との間で周期的に切替可能であり、それによって前記一方の乾燥器が流出する酸化体流から水分を回収すると共に前記他方の乾燥器が流入する酸化体流を加湿する燃料電池が提供される。

20

【0016】

本発明の別の態様によれば、陽極と、燃料用の陽極吸入口と、陽極排出口と、陰極と、酸化体用の陰極吸入口と、陰極排出口と、前記陽極と前記陰極との間の電解質と、水素供給用の第1の水素吸入口とを有する燃料電池の燃料流から水分を回収する方法において、(i)前記陽極吸入口と前記陽極排出口との間に再循環導管を設けて再循環回路を構成すると共に、該再循環回路に接続された前記第1の水素吸入口を設ける工程と、(ii)前記再循環回路及び前記陽極を通して燃料を循環させる工程と、(iii)前記再循環回路に燃料を連続供給して前記燃料電池で消費された燃料を補う工程と、(iv)水分分離器を通して前記再循環導管内の流れを通過させて前記燃料電池内で生じた水を分離する工程と、を有する、燃料電池の燃料流から水分を回収する方法が提供される。

30

【0017】

次に、本発明のより良好な理解と、本発明がどのように実施され得るかをより明確に示すために、本発明の好ましい実施形態を示す添付の図面を例として参照する。

【0018】

好ましい実施形態の詳細説明

図1及び図2は、燃料電池又は燃料電池スタックの陰極側から水分を回収する装置の実施形態を示している。この発明は、本発明と同時に出版された、「陽子交換薄膜燃料電池の主に陰極側における水の回収(Water Recovery, primarily in the Cathode Side, of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell)」という名称の同時係属出願で特許請求されているものである。

40

【0019】

まず図1を参照すると、本装置の第1実施形態が全体を参照番号10で示されている。装置10は燃料電池スタック12を有するが、燃料電池スタック12は単一の燃料電池のみで構成されてもよいことを認識されたい。公知の態様で、燃料電池スタックは燃料用及び酸化体用の吸入口及び排出口を有する。図1では、酸化体用の吸入口14及び排出口16のみが示されている。通常は、酸化体は空気であるが、特定の用途では純粋な酸素であり得る。

50

## 【0020】

第1の又は吸入側三方向弁18は、ポンプ20によって吸入口14に接続された共通ポートを有する。これと対応して、排出口16は、第2の又は排出側三方向弁22の共通ポートに接続されている。ポンプ20及び排出口16は、第1の三方向弁18及び第2の三方向弁22のそれぞれの共通ポートに接続されている。

## 【0021】

第1の乾燥器24及び第2の乾燥器26が設けられていて、個々に外部ポート25、27を有する。

## 【0022】

乾燥器24、26は、第1の吸入口ダクト28及び第2の吸入口ダクト29によって、第1の三方向弁18の第1及び第2分岐ポートにも接続されている。第1の排出口ダクト30及び第2の排出口ダクト31は、第2の三方向弁22の第1及び第2分岐ポートを、乾燥機24、26のそれぞれに同様に接続している。 10

## 【0023】

三方向弁18、22は、以下に詳述する態様で共に動作するように、同時に操作される。一般的に、これにより、ポンプ20を通る吸気流が乾燥器24、26の一方を通過する間に、排出口16からの排気流が乾燥器24、26の他方を通ることが確実になる。

## 【0024】

詳細には、第1の動作モードでは、第1の三方向弁18は、その第1分岐ポートを第1の乾燥器24に接続するように切り替えられる。その結果、ポンプが周囲の空気を外部ポート25を通して乾燥器24へと引き込む。乾燥器24には、實際上、前回のサイクルから水分がチャージ(補給)されているので、流入した空気は乾燥器24を通過する間に水分を帯びて加湿される。次に、加湿された空気は弁18の第1分岐ポートを通過してポンプ20を通り、スタックの酸化体吸入口14に至る。同時に、第2の三方向弁22は、その共通ポートを第2分岐ポートに接続するように切り替えられ、第2の乾燥器26へと通じる。その結果、酸化体排出口16から排出された温かく湿った空気が第2の乾燥器26を通過する。これによって空気が乾燥及び除湿されると同時に、第2の乾燥器26に水分がチャージされる。 20

## 【0025】

乾燥器24、26の処理能力によって決定される所定時間の後、三方向弁18、22は切り替えられる。従って、次のサイクル又は第2のモードでは、流入する空気は第2の乾燥器26を通過して水分を帯びる。同時に、前回のサイクルで保持していた水分を渡した第1の乾燥器24を、排出口16から流出する湿った空気が通過し、第1の乾燥器24に水分が再チャージされる。 30

## 【0026】

乾燥器24、26の処理能力に従って、これらのサイクルが交互に行われ、2つの主要な効果を生じる。まず、流入する空気流が確実に適度な一定レベルに加湿される。それに対応して排気流が除湿される。これは、寒冷な気候においては特に好ましい。これにより、乾燥器の外部ポート25、27から排出された空気中の水分が直ちに霜や氷を形成して、時間の経過とともに蓄積し、場合によっては装置のポートを塞ぐようなことにならないことが、確実になる。 40

## 【0027】

図2を参照すると、本装置の第2実施形態が示されている。この第2実施形態では、構成要素の多くは第1実施形態と同様であるので、簡潔にするためにこれらの構成要素の説明は繰り返さない。これらの構成要素には同一の参照番号を付与し、これらは第1実施形態と同様に機能することを理解されたい。

## 【0028】

この第2実施形態における唯一の追加要素は、水分分離器32を設けたことである。水分分離器32は、酸化体排出口16と第2の三方向弁22との間の排気流の途中に設けられている。この効果は、各乾燥器24、26の乾燥時間を延長することである。分離器32 50

は、公知の技術を用いて水滴等を分離する。この回収された水を、別に、燃料電池スタックに向かって流入する酸化体及び/又は燃料の流れの加湿に用いることができる。

【0029】

上述したように、別の長所は、乾燥器にかかる水分の負荷が低減されることにより、より長いサイクルの使用が可能となることである。

【0030】

次に、図3、図4及び図5を参照すると、燃料電池スタック内の燃料流の乾燥を行う装置の3つの個別の実施形態が示されている。具体的には、この技術は、特に水素から成る燃料流を意図したものであるが、当業者には、この技術を他の広範囲の燃料に適用できることが認識されよう。他の燃料の例としては、水素を豊富に含む改質ガソリン燃料、即ち、炭化水素燃料を改質して水素を豊富に含む混合ガスを生成することによって生成された燃料が挙げられる。

10

【0031】

図3を参照すると、陽極流を乾燥する装置の第1実施形態が、全体を参照番号40で示されている。装置40は、全体を42で示される燃料電池スタックを有し、スタックの陰極に対応して燃料吸入口44及び燃料排出口46が設けられている。主水素又は燃料吸入口48が、スタックの燃料吸入口44のすぐ上流に配設されている。

【0032】

排出口46は、水分分離器50と、その先のT型コネクタ52とに接続されている。T型コネクタ52の分岐の一方は、ポンプ54を通過して燃料吸入口44に戻るようにつながれている。

20

【0033】

T型コネクタ52の分岐の他方は、閉止弁56を通り、更に乾燥器58を通過して、通気口60に接続されている。

【0034】

通常動作モードでは閉止弁56は閉じていて、ポンプ54が作動されると水素はスタック42を通過して循環する。

【0035】

公知のように、燃料電池によくある問題は、窒素が陰極側から陽極側へと薄膜を横断して拡散する傾向があり、その結果、ある時間が経つと、窒素がスタックの陽極又は水素側に蓄積しがちなことである。更に、薄膜上の蓄積及び水分の問題も生じ得る。

30

【0036】

これらの2つの理由により、周期的に、例えば5分毎に陽極側をパージしてもよい。この目的で、閉止弁56を短時間、例えば5秒間開放し、乾燥器58を通過して通気口60へとガスを通気させる。一般的に、陽極側は僅かに正圧で作動される。弁56を開くと、圧力パルスがスタックを通過し、これによって、水を電極及びガス拡散媒体の微細孔から“飛び出させる”効果を持つことが可能である。いずれにしても、正確な機構がいかなるものであれ、急激且つシャープなパージサイクルは、蓄積及び望ましくないガスに加えて、過剰な水分の排出を促進する傾向があることがわかった。

【0037】

5秒間のパージサイクルが終わると、弁56は再び閉じられる。

40

【0038】

乾燥器58は、通気口60を通過して排出されるガスの湿度を確実に低レベルにする働きをする。これは、ある状況においては望ましいことがあり得る。特に、寒冷な気候では、これにより、水分の問題及び排出されたガスが霜及び氷の粒子を形成して装置の上や周囲に蓄積する傾向が確実になくなる。

【0039】

乾燥器58を適切な間隔で、例えば、水素がボンベから供給される場合には水素を供給する燃料を交換する際に、交換してもよい。或いは、流入する燃料が乾燥器58を通過して、そこに溜まっている水分を帯びるような、変形構成を設けることも可能であろう。

50

## 【0040】

図4及び図5では、図3と共通の構成要素には同一参照番号が付与されている。上述した理由により、簡潔にするためにこれらの構成要素の説明は繰り返さない。

## 【0041】

このように、図4では、分離器50とT型コネクタ52との間に乾燥器62が設けられている。先の実施形態のように、T型コネクタ52の直上には閉止弁56が設けられているが、ここでは通気口60に直接接続されている。

## 【0042】

図4は、使用の際には、実効上、燃料電池スタック42の陽極側内の所望の湿度レベルを保つように機能する。従って、分離器50で過剰な水分を分離できるが、乾燥器62は、湿度を所望のレベルに保つよう実質的に飽和状態で動作することが期待される。

10

## 【0043】

図4でも、閉止弁56を周期的に、例えば5分毎に、例えば5秒間のパージサイクルで開放してもよい。これによって、スタックの陽極側での窒素の蓄積が防止される。パージサイクルによって燃料電池から水分が除去される程度まで、この水分は、水滴の場合には分離器50によって分離され、又は別様で乾燥器62によって吸収される。

## 【0044】

乾燥器62が一定の湿度レベルを保つように用いられる範囲では、乾燥機を任意の時に交換する必要はないはずである。しかし、乾燥器62内に汚染物質が蓄積するかもしれないので、乾燥機を時々交換することが望ましい場合もある。

20

## 【0045】

最後に、図5を参照すると、本発明の陽極の態様の第3実施形態は、図4の全要素を含む。第3実施形態は、更に、第2の水素吸入口72と、水素制御弁74と、第2の閉止弁76とを有する。

## 【0046】

通常の使用では、この第3実施形態は、図4の第1実施形態とほぼ同様に機能する。従って、水素は通常、主燃料吸入口48を通して供給される。ポンプ54が作動すると、水素は連続して分離器50を通して循環する。

## 【0047】

理論的には、ここでも例えば5分間毎に、閉止弁56を開放することによって、短いパージサイクル(例えば5秒間)を実行することができる。同時に、第2の閉止弁76を開放する。これにより、ガスがスタックの陽極側から乾燥器58を通して通気口60へと抜けることが可能となる。

30

## 【0048】

ここで、乾燥器58に水分が蓄積される場合には、周期的に、供給される水素を主燃料吸入口48から第2の水素吸入口72へと切り替える。この目的で、主燃料吸入口48を閉鎖するために弁(図示せず)が閉止される。これと同時に、水素制御弁74が開放される。第2の閉止弁76は閉じられたままであり、第1の閉止弁56は開放される。これにより、第2の水素吸入口72から乾燥器58を通してスタック42の陽極側に向かう水素の供給が可能となる。

40

## 【0049】

ポンプ54は上述したように動作する。その結果、水素はスタック及び水分分離器50を通して循環する。水素が消費されると、吸入口72から新たな水素が供給され、この水素は乾燥器58で加湿され、それによって乾燥器58から水分が除去されると共に、乾燥器が再チャージされる。

## 【0050】

適切な時間の後、水素制御弁74が閉じられ、主水素又は燃料吸入口48からの水素の供給が再開される。このとき、乾燥器58は乾燥又は再チャージ状態にあり、パージサイクル中にガスからの水分を回収する準備ができています。

## 【0051】

50

図 4 の実施形態と比較すると、この実施形態の長所は、水分を回収し、流入する水素に湿度を与えるために、その水分を用いることである。同時に、乾燥器の再チャージを行うために乾燥器を交換する必要がない。

【 0 0 5 2 】

本発明を、陰極側の加湿及び陽極側の加湿の両方との関係において説明したが、本発明は、主に陽極側の加湿に関するものである。

【 0 0 5 3 】

加湿を陽極側のみで行う場合には、使用においては、薄膜を通る陽子の移動により、水が主に陰極側で生成されることを認識されたい。この理由により、陰極側から水を回収するのが最適であり得る。しかし、動作条件によっては、陽極側にかなりの水分が生成される又は生じることがある。例えば、酸化体側が、陽極又は燃料側よりもかなり高い圧力に保たれる場合には、反応中に生成される水が薄膜を通過して逆流し、かなりの量の水が陽極側に出現すると共に、排出された陽極燃料流がかなり加湿される。このような場合には、排出燃料流中の水分を回収又は制御することが望ましい。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】

燃料電池スタックの陰極側の水を回収して再循環させる装置の第 1 実施形態の略図である。

【 図 2 】

燃料電池スタックの陰極側の水を回収して再循環させる装置の第 2 実施形態を示す図である。

20

【 図 3 】

燃料電池スタックの陽極側の水を回収して再循環させる装置の第 1 実施形態を示す図である。

【 図 4 】

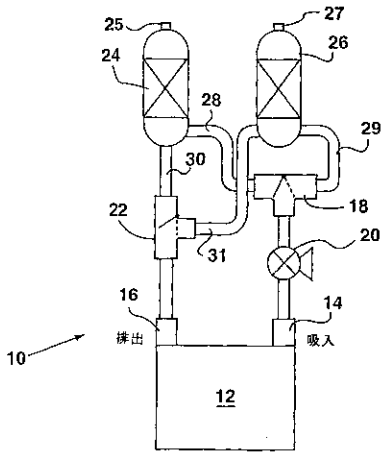
燃料電池スタックの陽極側の水を回収して再循環させる装置の第 2 実施形態を示す図である。

【 図 5 】

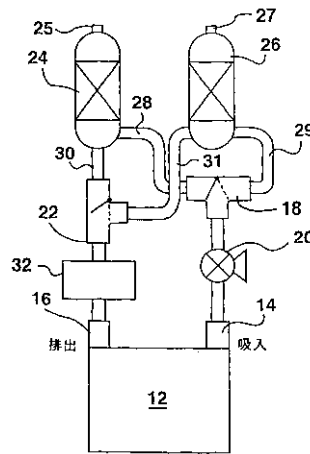
燃料電池スタックの陽極側の水を回収して再循環させる装置の第 3 実施形態を示す図である。

30

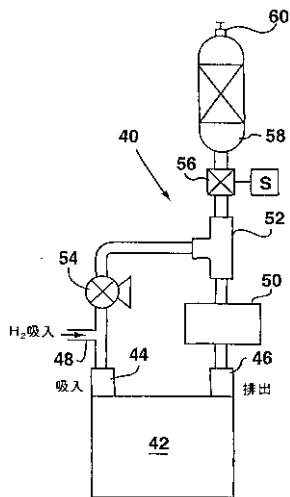
【 図 1 】



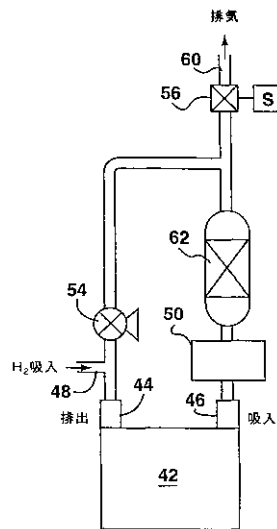
【 図 2 】



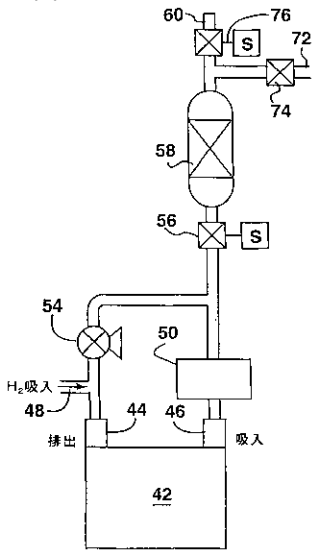
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
20 December 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/97311 A2

- (51) International Patent Classification: **H01M 8/04** MIS 257 (CAN; CHEN, Xuesong [CN/CA]; #1817 - 2 Hanover Road, Brampton, Ontario L6S 4T9 (CA)).
- (21) International Application Number: PCT/CA01/00855
- (22) International Filing Date: 13 June 2001 (13.06.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/592,643 13 June 2000 (13.06.2000) US  
Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application: US 09/592,643 (CON) Filed on 13 June 2000 (13.06.2000)
- (74) Agent: BERESKIN & PARR, 40 King Street West, 40th Floor, Toronto, Ontario M5H 1Y2 (CA).
- (81) Designated States (national): AH, AG, AL, AM, AN, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Applicant (for all designated States except US): HYDROGENICS CORPORATION [CA/CA], 5985 McLoughlin Road, Mississauga, Ontario L5R 1B8 (CA).
- (72) Inventors; and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): FRANK, David [CA/CA], 25 Cleethorpes Blvd., Scarborough, Ontario
- Published:  
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 01/97311 A2

(54) Title: WATER RECOVERY IN THE ANODE SIDE OF A PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL.

(57) Abstract: A fuel cell has a proton exchange membrane. In known manner, the fuel cell includes inlets and outlets for flow of an oxidant and for flow of a fuel gas, commonly hydrogen. To deal with the issue of humidification, the invention provides a recirculation conduit including a pump connected between the anode inlet and the anode outlet. A water separator is provided in the recirculation conduit, for separating water from fuel gas exiting the anode. A main fuel inlet is connected to the recirculation conduit, for supply of fuel. A branch conduit can be provided, to enable purge cycles and other options to be provided.

Title: WATER RECOVERY IN THE ANODE SIDE OF A  
PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

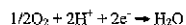
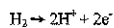
**FIELD OF THE INVENTION**

5 This invention relates to electrochemical fuel cells. More particularly,  
this invention relates to electrochemical fuel cells which employ hydrogen as a fuel  
and receive an oxidant to convert the hydrogen to electricity and heat, and which  
utilize a proton exchange membrane as the electrolyte.

10 **BACKGROUND OF THE INVENTION**

Generally, a fuel cell is a device which converts the energy of a  
chemical reaction into electricity. It differs from a battery in that the fuel cell can  
generate power as long as the fuel and oxidant are supplied.

15 A fuel cell produces an electromotive force by bringing the fuel and  
oxidant into contact with two suitable electrodes and an electrolyte. A fuel, such as  
hydrogen gas, for example, is introduced at a first electrode where it reacts  
electrochemically in the presence of the electrolyte and catalyst to produce electrons  
and cations in the first electrode. The electrons are circulated from the first  
20 electrode to a second electrode through an electrical circuit connected between the  
electrodes. Cations pass through the electrolyte to the second electrode.  
Simultaneously, an oxidant, typically air, oxygen enriched air or oxygen, is  
introduced to the second electrode where the oxidant reacts electrochemically in  
presence of the electrolyte and catalyst, producing anions and consuming the  
25 electrons circulated through the electrical circuit; the cations are consumed at the  
second electrode. The anions formed at the second electrode or cathode react with  
the cations to form a reaction product. The first electrode or anode may  
alternatively be referred to as a fuel or oxidizing electrode, and the second electrode  
may alternatively be referred to as an oxidant or reducing electrode. The half-cell  
30 reactions at the two electrodes are, respectively, as follows:



The external electrical circuit withdraws electrical current and thus receives  
electrical power from the cell. The overall fuel cell reaction produces electrical

WO 01/97311

PCT/CA01/00855

- 2 -

energy which is the sum of the separate half-cell reactions written above. Water and heat are typical by-products of the reaction.

In practice, fuel cells are not operated as single units. Rather, fuel cells are connected in series, stacked one on top of the other, or placed side by side. A series of fuel cells, referred to as fuel cell stack, is normally enclosed in a housing. The fuel and oxidant are directed through manifolds to the electrodes, while cooling is provided either by the reactants or by a cooling medium. Also within the stack are current collectors, cell-to-cell seals and, insulation, with required piping and instrumentation provided externally of the fuel cell stack. The stack, housing, and associates hardware make up the fuel cell module.

Fuel cells may be classified by the type of electrolyte, either liquid or solid. The present invention is primarily concerned with fuel cells using a solid electrolyte, such as a proton exchange membrane (PEM). The PEM has to be kept moist with water because the available membranes will not operate efficiently when dry. Consequently, the membrane requires constant humidification during the operation of the fuel cell, normally by adding water to the reactant gases, usually hydrogen and air.

The proton exchange membrane used in a solid polymer fuel cell acts as the electrolyte as well as a barrier for preventing the mixing of the reactant gases. An example of a suitable membrane is a copolymeric perfluorocarbon material containing basic units of a fluorinated carbon chain and sulphonic acid groups. There may be variations in the molecular configurations of this membrane. Excellent performances are obtained using these membranes if the fuel cells are operated under fully hydrated, essentially water-saturated conditions. As such, the membrane must be continuously humidified, but at the same time the membrane must not be over humidified or flooded as this degrades performances. Furthermore, the temperature of the fuel cell stack must be kept above freezing in order to prevent freezing of the stack.

Cooling, humidification and pressurization requirements increase the cost and complexity of the fuel cell, reducing its commercial appeal as an alternative energy supply in many applications. Accordingly, advances in fuel cell

research are enabling fuel cells to operate without reactant conditioning, and under air-breathing, atmospheric conditions while maintaining usable power output.

The current state-of-the-art in fuel cells, although increasingly focusing on simplified air-breathing, atmospheric designs, has not adequately addressed operations in sub-zero temperatures, which requires further complexity of the design. For instance, heat exchangers and thermal insulation are required, as are additional control protocols for startup, shut-down, and reactant humidifiers.

Where a solid polymer proton exchange membrane (PEM) is employed, this is generally disposed between two electrodes formed of porous, electrically conductive material. The electrodes are generally impregnated or coated with a hydrophobic polymer such as polytetrafluoroethylene. A catalyst is provided at each membrane/electrode interface, to catalyze the desired electrochemical reaction, with a finely divided catalyst typically being employed. The membrane electrode assembly is mounted between two electrically conductive plates, each which has at least one flow passage formed therein. The fluid flow conductive fuel plates are typically formed of graphite. The flow passages direct the fuel and oxidant to the respective electrodes, namely the anode on the fuel side and the cathode on the oxidant side. The electrodes are electrically coupled in an electric circuit, to provide a path for conducting electrons between the electrodes. In a manner that is conventional, electrical switching equipment and the like can be provided in the electric circuit. The fuel commonly used for such fuel cells is hydrogen, or hydrogen rich reformat from other fuels ("reformat" refers to a fuel derived by reforming a hydrocarbon fuel into a gaseous fuel comprising hydrogen and other gases). The oxidant on the cathode side can be provided from a variety of sources. For some applications, it is desirable to provide pure oxygen, in order to make a more compact fuel cell, reduce the size of flow passages, etc. However, it is common to provide air as the oxidant, as this is readily available and does not require any separate or borted gas supply. Moreover, where space limitations are not an issue, e.g. stationary applications and the like, it is convenient to provide air at atmospheric pressure. In such cases, it is common to simply provide channels through the stack of fuel cell for flow of air as the oxidant, thereby greatly simplifying the overall structure of the fuel cell assembly. Rather than having to

- 4 -

provide a separate circuit for oxidant, the fuel cell stack can be arranged simply to provide a vent, and possibly, some fan or the like to enhance air flow.

There are various applications for which humidification of fuel cells poses particular problems and challenges. For example, operation of fuel cells in mobile vehicles usually means that there is no readily available supply of water for humidifying incoming oxidant and fuel streams. It is usually undesirable to have to provide water to a vehicle for this purpose and also to have to carry the excess weight of the water around in the vehicle. In contrast, for stationary applications, providing a supply of water for humidification is usually quite possible.

However, there also some stationary applications for which humidification is not straightforward. For example, fuel cells are often used to provide power supplies to remote sensing equipment, in locations where water may not be readily available. Additionally, such remote use of fuel cells often occurs at locations with extreme climatic conditions. Thus, it has been known to use fuel cell stacks in the Antarctic regions and the like, for providing supply to scientific instruments. It is simply not realistic to provide a separate supply of water for humidification, because of the problems of preventing freezing of the water supply. Additionally, ambient air used as an oxidant is excessively dry, so that humidification is more critical than when using relatively moist air at more moderate temperatures. It will be appreciated that similar extreme conditions can be found in desert locations and the like.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, the present invention is based on the realization that, as a fuel cell inherently produces excess moisture or water as a waste product, this water is available for recycling to humidify incoming flows to the fuel cell.

More particularly, the present inventors have realized that it is advantageous to recover water from the waste or outlet flows from a fuel cell or fuel cell stack, so as to avoid having to provide a separate water source to humidify the oxidant and/or fuel streams.

It has also been recognized that, in extreme climatic conditions, it is desirable, and even in some situations essential, that the humidity of discharged fuel

- 5 -

and/or oxidant streams be below certain levels. For example, in extremely cold conditions, if the discharge streams contain significant moisture levels, then this moisture can immediately freeze. In practice, this will form a mist or fog or fine droplets or ice pellets, which would tend to build up on the outside of the apparatus.

5 It will be appreciated that, for a stationary installation intended to provide power supplies to scientific instruments over a long period of time, such a possibility is highly undesirable, and could lead to blockage of vents, undesirable loading due to build-up of ice and other problems. For these reasons, it is desirable that discharged streams contain reduced levels of moisture.

10 In accordance with one aspect of the present invention, there is provided a fuel cell comprising: an anode with a respective anode inlet and an anode outlet for a fuel gas; a cathode with a respective cathode inlet and a cathode outlet for an oxidant gas; an electrolyte between the anode and the cathode, first and second dryers; and valve means connecting the first and second dryers to the cathode inlet  
15 and the cathode outlet, whereby, in use, the first dryer can be connected to one of the cathode inlet and the cathode outlet and the second dryer can be connected to the other of the cathode inlet and the cathode outlet, wherein the connections of the dryers can be periodically switched between the cathode inlet and the cathode outlet, whereby one dryer recovers moisture from an outgoing oxidant stream and  
20 the other dryer to humidify an incoming oxidant stream.

In accordance with another aspect of the present invention, there is provided a method of recovering moisture from a fuel stream for a fuel cell comprising an anode, an anode inlet for a fuel and an anode outlet; a cathode, a  
25 cathode inlet for an oxidant and a cathode outlet; and an electrolyte between the anode and the cathode; and a first hydrogen inlet, for supply of hydrogen, the method comprising:

- (i) providing a recirculation conduit between the anode inlet and the anode outlet, to form a recirculation circuit, and providing the first hydrogen inlet connected to the recirculation circuit;
- 30 (ii) circulating fuel through the recirculation circuit and through the anode;

WO 01/97311

PCT/CA01/00855

- 6 -

(iii) continuously supplying fuel to the recirculation, to make up for fuel consumed in the fuel cell; and

(iv) passing the flow in the recirculation conduit through a water separator, to separate out water generated in the fuel cell

5

#### **BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING FIGURES**

For a better understanding of the present invention and to show more clearly how it may be carried into effect, reference will now be made, by way of example, to the accompanying drawings which show preferred embodiments of the present invention and to which:

10

Figure 1 is a schematic view of a first embodiment of an apparatus for recovering and recycling water on the cathode side of a fuel cell stack;

Figure 2 is a second embodiment of an apparatus for recovering and recycling water on the cathode side of a fuel cell stack;

15

Figure 3 is a first embodiment of an apparatus for recovering and recycling water on the anode side of a fuel cell stack;

Figure 4 is a second embodiment of an apparatus for recovering and recycling water on the anode side of a fuel cell stack; and

20

Figure 5 is a third embodiment of an apparatus for recovering and recycling water on the anode side of a fuel cell stack.

#### **DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS**

Figures 1 and 2 show embodiments of an apparatus for recovering moisture from the cathode side of a fuel cell or fuel cell stack. This invention is claimed in our co-pending application filed simultaneously herewith under the title, "Water Recovery, primarily in the Cathode Side, of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell".

25

Referring first to Figure 1, a first embodiment of the apparatus as indicated generally by the reference 10. The apparatus 10 includes a fuel cell stack 12, although it will be appreciated that the fuel cell stack 12 could comprise just a single fuel cell. In known manner, the fuel cell stack has inlets and outlets for both fuel and an oxidant. In Figure 1, just an inlet 14 and an outlet 16 are shown for the

30

WO 01/97311

PCT/CA01/00855

- 7 -

oxidant. Commonly, the oxidant is air, although for certain applications it can be pure oxygen.

5 A first or inlet 3-way valve 18 has a common port, connected by a pump 20 to the inlet 14. Correspondingly, the outlet 16 is connected to the common port of a second or outlet three-way valve 22. The pump 20 and the outlet 16 are connected to respective common ports of the first and second three-way valves 18, 22.

First and second dryers 24 and 26 are provided, each including a respective external port 25, 27.

10 The dryers 24, 26 are also connected by first and second inlet ducts 28, 29 to first and second branch ports of the first three-way valve 18. First and second outlet ducts 30, 31 connect first and second branch ports of the second three-way valve 22 to each of the dryers 24, 26 in the same manner.

15 Three-way valves 18, 22 are ganged together, so as to operate together in a manner detailed below. Generally, this ensures that while inlet flow through the pump 20 passes through one of the dryers 24, 26, outlet flow from the outlet 16 flows through the other of the dryers 24, 26.

20 In more detail, in a first mode of operation, the first three-way valve 18 is switched to connect its first branch port to the first dryer 24. Consequently, the pump draws ambient air through the external port 25 into the dryer 24. The dryer 24 will previously have been, in effect, charged with moisture from the previous cycle, so that incoming air picks up moisture and is humidified during passage through the dryer 24. The humidified air then passes through the first branch port of the valve 18 and through the pump 20 to the stack oxidant inlet 14. Simultaneously, the second three-way valve 22 is switched to connect its common port to the second branch port thereof, and hence through to the second dryer 26. Consequently, warm and humidified air discharged from the oxidant outlet 16 passes through the second dryer 26. This dries and dehumidifies the air, and simultaneously charges the second dryer 26 with moisture.

30 After a predetermined time period, determined by the capacities of the dryers 24, 26, the three-way valves 18, 22 are switched. Thus, in the next cycle or second mode, incoming air passes through the second dryer 26 to pick up moisture.

Simultaneously, the first dryer 24, which will have given up retained moisture during the previous cycle, then has moist outgoing air from the outlet 16 passed through it, to recharge the first dryer 24 with moisture.

5 These cycles are alternated, in accordance with the capacities of the dryers 24, 26, to cause two main effects. Firstly, this ensures that the incoming air stream is humidified at a reasonably constant level. Correspondingly, the exhausted air stream is dehumidified. This has particular advantage in cold climates. It ensures that moisture in air discharged from the external ports 25, 27 of the dryers will not tend to immediately form frost or ice, which, over a period of time, can tend to  
10 build up and possibly block the ports in the apparatus.

Referring to Figure 2, this shows a second embodiment of the apparatus. In this second embodiment, many components are similar to the first embodiment, and for simplicity and brevity, a description of these components is not repeated. Rather, these components are given the same reference numerals, and it will be  
15 understood that they function in the same manner as for the first embodiment.

The sole additional element in this second embodiment is the provision of a water separator 32. This is provided in the outlet flow between the oxidant outlet 16 and the second three-way valve 22. The effect of this is to prolong the drying time for each of the dryers 24, 26. The separator 32 separates out water droplets and the like, using any known technique. This recovered water can,  
20 separately, be used for humidification of the incoming oxidant and/or fuel streams for the fuel cell stack.

As mentioned, another advantage is that the moisture load on the dryers is reduced, thereby enabling longer cycles to be used.

25 Reference will now be made to Figures 3, 4 and 5, which show three separate embodiments of an apparatus for effecting drying of the fuel stream in a fuel cell stack. In particular, this technique is particularly intended for a fuel stream comprising hydrogen, although it will be recognized by those skilled in the art that this technique has applicability to a wide range of other fuels. An example of  
30 another fuel is a hydrogen rich reformat fuel, i.e. a fuel produced by reforming a hydrocarbon fuel, to produce a gas mixture rich in hydrogen.

WO 01/97311

PCT/CA01/00855

- 9 -

Referring to Figure 3, a first embodiment of the apparatus for drying the anode flow is indicated generally by the reference 40. It again includes a fuel cell stack indicated generally at 42, and corresponding to the cathode of the stack, a fuel inlet 44 and a fuel outlet 46 are provided. A main hydrogen or fuel inlet 48 is provided immediately upstream from the stack fuel inlet 44.

The outlet 46 is connected to a water separator 50 and then to a T-connector 52. One branch of the T-connector 52 is connected through a pump 54 back to the fuel inlet 44.

The other branch of the T-connector 52 is connected through a shut-off valve 56 and then through a dryer 58 to a vent port 60.

In a normal mode of operation, the shut-off valve 56 is closed, and the pump 54 actuated to cycle hydrogen through the stack 42.

As is known, a common problem with fuel cells is that nitrogen tends to diffuse across the membrane from the cathode side to the anode side and consequently, after a period of time, nitrogen tends to build up on the anode or hydrogen side of the stack. Additionally, there can be a problem with build-up and moisture on the membrane.

For these two reasons, periodically, for example every 5 minutes, the anode side can be purged. For this purpose, a shut-off valve 56 is opened for a short period, for example 5 seconds, to vent gas through the dryer 58 to the vent port 60. Typically, the anode side is operated at a slight positive pressure. Opening the valve 56 causes the pressure pulse to pass through the stack, which can have the effect of causing the water to "jump out of" pores of the electrodes and gas diffusion media. In any event, whatever the exact mechanism, it has been found that an abrupt and sharp purge cycle tends to promote venting of excess moisture, in addition to built up and unwanted gases.

At the end of the 5 second purge cycle, the valve 56 is closed again.

The dryer 58 serves to ensure that gas vented through the vent port 60 has a low level of humidity. This can be desirable in certain circumstances. In particular, in cold climates, this ensures that there is no problem with moisture and the vented gas tending to form frost and ice particles and build up on or around the apparatus.

WO 01/7311

PCT/CA01/00855

- 10 -

The dryer 58 can be replaced at suitable intervals, e.g. when replacing the fuel that supplies the hydrogen, where hydrogen is supplied from a cylinder. Alternatively, it may be possible to provide some variant configuration in which incoming fuel is passed through the dryer 58 to pick up moisture accumulated therein.

In Figures 4 and 5, components common to Figure 3 are given the same reference numerals. For the reasons given above, a description of these components is not repeated, for simplicity and brevity.

Thus, in Figure 4, a dryer 62 is provided between the separator 50 and the T-connector 52. The shut-off valve 56 is then provided immediately above the T-connector 52 as before, but here is connected directly to a vent port 60.

Figure 4 functions, in use, in effect, to maintain a desired humidity level within the anode side of the fuel cell stack 42. Thus, excess moisture can be separated in the separator 50, but it is anticipated that the dryer 62 will run in an essentially saturated condition, so as to maintain humidity at a desired level.

Again, as for Figure 4, the shut-off valve 56 can be opened periodically, e.g. every 5 minutes for purge cycle of, for example, 5 seconds. This again prevents build up of nitrogen in the anode side of the stack. To the extent that water is removed from the fuel cell from the purge cycle, this water would be either separated by the separator 50, in the case of water droplets, or otherwise absorbed by the dryer 62.

To the extent that dryer 62 is used to maintain a constant humidity level, it should not be necessary to exchange the dryer at any time. However, it may be desirable to replace the dryer from time to time, as contaminants may tend to build up in the dryer 62.

Finally, with reference to Figure 5, the third embodiment of the anode aspect of the invention includes all the elements of Figure 3. It additionally includes a second hydrogen inlet 72, a hydrogen control valve 74 and a second shut-off valve 76.

In normal use, this third embodiment functions in much the same manner as the first embodiment of Figure 4. Thus, hydrogen is usually supplied

WO 01/97311

PCT/CA01/00855

- 11 -

through the main fuel inlet 48. The pump 54 is run, to cycle hydrogen continuously through the separator 50.

Theoretically, again for example every 5 minutes, a short purge cycle (again, for example 5 seconds) can be effected by opening the shut-off valve 56. Simultaneously, the second shut-off valve 76 is opened. This again permits gas to vent from the anode side of the stack through the dryer 58 to the vent port 60.

Now, when moisture builds up in the dryer 58, periodically the supplied hydrogen is switched from the main fuel inlet 48 to the second hydrogen inlet 72. For this purpose, a valve (not shown) will be closed to close off the main fuel inlet 48. Simultaneously, the hydrogen control valve 74 would be opened. The second shut-off valve 76 would remain closed and the first shut-off valve 56 opened. This permits supply of hydrogen from the second hydrogen inlet 72 through the dryer 58 towards the anode side of the stack 42.

The pump 54 would be run as before. Consequently, hydrogen will be cycled through the stack and the water separator 50. As hydrogen is consumed, fresh hydrogen will be supplied from the inlet 72, and this hydrogen would be humidified in the dryer 58 thereby serving to remove moisture from the dryer 58 and recharge the dryer.

After a suitable period of time, the hydrogen control valve 74 will be closed and hydrogen supply would be recommenced through the main hydrogen or fuel inlet 48. The dryer 58 would then be in a dried or recharge condition, ready to recover moisture from gas during the purge cycle.

The advantage of this embodiment, as compared to that of Figure 4, is that it recovers moisture and uses it to add humidity to incoming hydrogen. At the same time, it does not require replacement of the dryer, to effect recharging of the dryer.

While the invention has been described in relation to both humidification on the cathode side and the anode side, this invention is primarily concerned with humidification on the anode side.

Where humidification is provided just on the anode side, it is recognized that, in use, water is generated primarily on the cathode side, due to proton migration through the membrane. For this reason, water recovery from the cathode

WO 01/97311

PCT/CA01/00855

- 12 -

side can be optimal. Nonetheless, depending on the operating conditions, significant moisture can be generated or occur on the anode side. For example, if the oxidant side is maintained at a significantly higher pressure than the anode or fuel side, then water generated during reaction can be caused to flow back through  
5 the membrane, so that a significant quantity of water appears on the anode side and so that the exhausted anode fuel stream is significantly humidified. In such cases, recovering or controlling moisture in the exhausted fuel stream is desirable.

WO 01/97311

PCT/CA01/00855

- 13 -

## CLAIMS:

1. A fuel cell comprising an anode, an anode inlet for a fuel and an anode outlet; a cathode, a cathode inlet for an oxidant and a cathode outlet; and an electrolyte between the anode and the cathode; a recirculation conduit including a pump connected between the anode inlet and the anode outlet; and a water separator provided in the recirculation conduit, between the anode outlet and the pump, for separating water from fuel gas exiting the anode; and a first fuel inlet connected to the recirculation conduit, for supply of a fuel.
2. A fuel cell as claimed in claim 1, which includes a branch conduit connected to the recirculation conduit and a dryer in the branch conduit, the branch conduit including a vent outlet.
3. A fuel cell as claimed in claim 2, which includes a shut-off valve in the branch conduit, upstream of the dryer for controlling flow of fuel gas to the dryer, and the shut-off valve being operable to effect purge cycles, in use, to purge accumulated and unwanted gases from the anode.
4. A fuel cell as claimed in claim 1, which includes a dryer in the recirculation conduit, downstream from the water separator.
5. A fuel cell as claimed in claim 4, which includes a branch conduit connected to the recirculation conduit, downstream from the dryer and including a shut-off valve, for effecting purge cycles.
6. A fuel cell as claimed in claim 2 or 5, wherein the branch conduit is connected to the recirculation conduit upstream from the pump.
7. A fuel cell as claimed in claim 1, which includes a second fuel inlet connected to the branch conduit between the dryer and the vent outlet, and a second shut-off valve in the branch conduit between the second fuel inlet and the vent

WO 01/97311

PCT/CA01/00855

- 14 -

outlet, for effecting reverse flow of fuel through the dryer to re-activate the dryer and to recover moisture therefrom.

8. A fuel cell as claimed in claim 7, which includes a fuel control valve in the second fuel inlet, for control thereof.

9. A method of recovering moisture from a fuel stream for a fuel cell comprising an anode, an anode inlet for a fuel and an anode outlet; a cathode, a cathode inlet for an oxidant and a cathode outlet; and an electrolyte between the anode and the cathode; and a first fuel inlet, for supply of a fuel, the method comprising:

- (i) providing a recirculation conduit between the anode inlet and the anode outlet, to form a recirculation circuit, and providing the first fuel inlet connected to the recirculation circuit;
- (ii) circulating fuel through the recirculation circuit and through the anode;
- (iii) continuously supplying fuel to the recirculation, to make up for fuel consumed in the fuel cell; and
- (iv) passing the flow in the recirculation conduit through a water separator, to separate out water generated in the fuel cell.

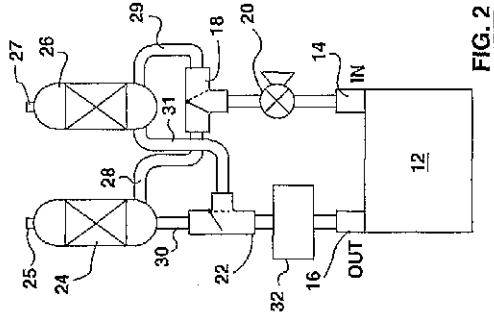


FIG. 2

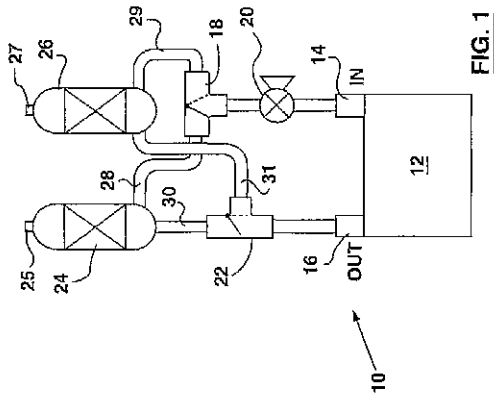


FIG. 1

WO 01/97311

PCT/CA01/00855

2/2

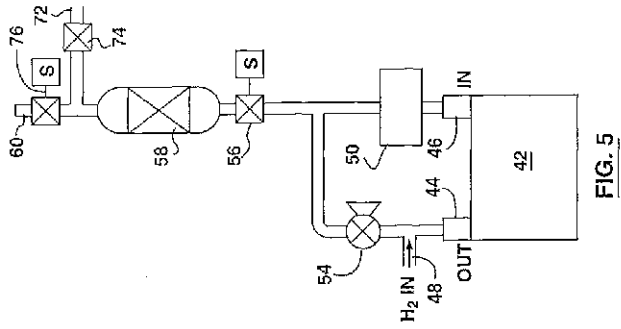


FIG. 3

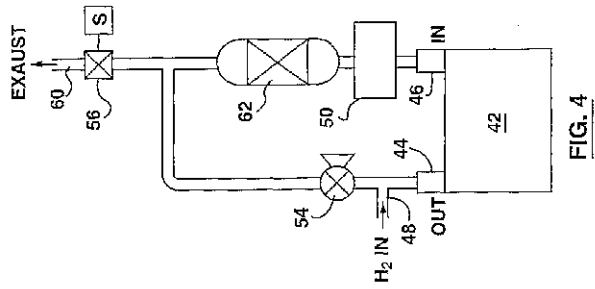


FIG. 4

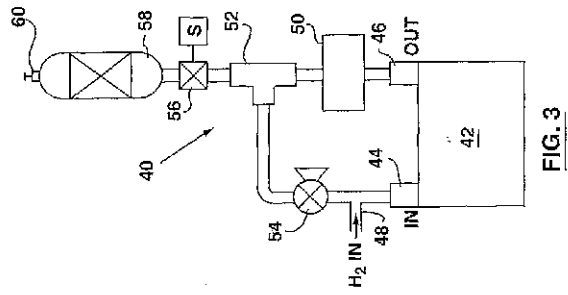


FIG. 5

【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
20 December 2001 (20.12.2001)

PCT

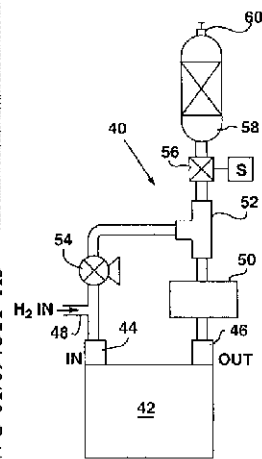
(10) International Publication Number  
WO 01/097311 A3

- (51) International Patent Classification<sup>7</sup>: H01M 8/04
- (21) International Application Number: PCT/CA01/00855
- (22) International Filing Date: 13 June 2001 (13.06.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/592,643 13 June 2000 (13.06.2000) US
- (63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application: 09/592,643 (CON) US Filed on 13 June 2000 (13.06.2000)
- (71) Applicant (for all designated States except US): HYDROGENICS CORPORATION [CA/CA]; 5985 McLaughlin Road, Mississauga, Ontario L5R 1B8 (CA).
- (72) Inventors: and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): FRANK, David [CA/CA]; 35 Cleveoques Blvd., Scarborough, Ontario M1S 2S7 (CA); CHEN, Xuesong [CN/CA]; #1817 2 Hanover Road, Brampton, Ontario L6S 4I9 (CA).
- (74) Agent: HERESKIN & PARR, 40 King Street West, 40th Floor, Toronto, Ontario M5H 3Y2 (CA)
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GI, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, UG, UA, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SE, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,

(Continued on next page)

(54) Title: WATER RECOVERY ON THE ANODE SIDE OF A PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

WO 01/097311 A3



(57) Abstract: A fuel cell has a proton exchange membrane. In known manner, the fuel cell includes inlets and outlets for flow of an oxidant and for flow of a fuel gas, suitably hydrogen. To deal with the issue of humidification, the invention provides a recirculation conduit (including a pump 51) connected between the anode inlet (44) and the anode outlet (46). A water separator (50) is provided in the recirculation conduit, for separating water from fuel gas exiting the anode. A main fuel inlet (48) is connected to the recirculation conduit, for supply of fuel. A branch conduit can be provided, to enable purge cycles and other options to be provided.

WO 01/097311 A3 

IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR, OAPI patent (BF, BI, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, UG). (88) Date of publication of the international search report: 1 May 2003

**Published:**

- with international search report
  - before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/CA 01/00855
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 H01M8/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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) EPO-internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 366 818 A (WILKINSON DAVID P ET AL) 22 November 1994 (1994-11-22) figures 3,4 column 5, line 24 - column 6, line 5 column 10, line 33 - line 47 column 11, line 27 - line 39	1,9
A		2,3
X	US 5 366 821 A (BLAIR JAMES D ET AL) 22 November 1994 (1994-11-22) column 7, line 23 - line 59	1,9
A		2,3
--- /---		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *X* 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 *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) *O* document relating 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 **I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle of 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 *Z* document number of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 February 2003		Date of mailing of the international search report 21/02/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1, Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 400 nl Fac. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gamez, A

Form PCT/ISA219 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.	PCT/CA 01/00855
----------------	-----------------

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 045 933 A (OKAMOTO TAKAFUMI) 4 April 2000 (2000-04-04) figures 2,9 column 2, line 45 -column 3, line 18 column 3, line 34 - line 39 column 3, line 65 -column 4, line 28 column 8, line 37 - line 58	1,9
A	---	2,4,6,7
A	US 3 432 357 A (DANKESSE JOSEPH P) 11 March 1969 (1969-03-11) column 15, line 16 - line 61 -----	1,2,7

Form PCT/ISA/210 (continuation of section II) July 2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				in International Application No	
Information on patent family members				PCT/CA 01/00855	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 5366818	A	22-11-1994	US 5260143 A	09-11-1993	
			AU 675998 B2	27-02-1997	
			AU 5541394 A	24-05-1994	
			CA 2146325 A1	11-05-1994	
			DE 69328874 D1	20-07-2000	
			DE 69328874 T2	11-01-2001	
			EP 0671057 A1	13-09-1995	
			JP 8507405 T	06-08-1996	
			WO 9410716 A1	11-05-1994	
			US 5382478 A	17-01-1995	
			AU 660446 B2	29-06-1995	
			AU 1164292 A	27-08-1992	
			CA 2099886 A1	16-07-1992	
			WO 9213365 A1	06-08-1992	
			DE 69219758 D1	19-06-1997	
			DE 69219758 T2	11-12-1997	
			EP 0567499 A1	03-11-1993	
			JP 2703824 B2	26-01-1998	
			JP 6504403 T	19-05-1994	
			US 5441819 A	15-08-1995	
US 5547776 A	20-08-1996				
US 5366821	A	22-11-1994	AU 671628 B2	05-09-1996	
			AU 3880493 A	05-10-1993	
			CA 2131387 A1	16-09-1993	
			WO 9318556 A1	16-09-1993	
			DE 69302902 D1	04-07-1996	
			DE 69302902 T2	12-12-1996	
			EP 0630528 A1	28-12-1994	
			JP 2854138 B2	03-02-1999	
JP 7505011 T	01-06-1995				
US 6045933	A	04-04-2000	JP 9106826 A	22-04-1997	
			US 5714276 A	03-02-1998	
US 3432357	A	11-03-1969	CH 488291 A	31-03-1970	
			CH 487512 A	15-03-1970	
			DE 1542165 A1	02-04-1970	
			FR 1456971 A	08-07-1966	
			GB 1127753 A	18-09-1968	
			GB 1127754 A	18-09-1968	
			US 3516867 A	23-06-1970	

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 チェン、シェソン

カナダ国 エル6エス 4エイチ9 オンタリオ州 プランプトン ハノーヴァー ロード ナンバー 1817-2

Fターム(参考) 5H026 AA06

5H027 AA06 BA20 BC20