



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1551393 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200410047710.6

1 页 0009-0011 部分 .

(22) 申请日 2004.03.22

US 2002/0127466 A1, 2002.09.12, 说明书第
0038-0042 部分、附图 4.

(30) 优先权数据

10/394,822 2003.03.21 US

JP 特开平 4-286867 A, 1992.10.12, 全文 .

审查员 徐国祥

(73) 专利权人 伯斯有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 里卡多·F·卡雷拉斯 林立芳

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 王茂华

(51) Int. Cl.

H01M 8/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4628010 , 1986.12.09, 说明书第 3 栏
22-35 行 .

EP 0701294 A1, 1996.03.13, 说明书第 1 栏
第 7 行 - 第 2 栏第 35 行、图 1.

US 6485851 B1, 2002.11.26, 说明书第 2 栏
24-32 行 .

US 2002/0028362 A1, 2002.03.07, 说明书第

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

化学发电

(57) 摘要

一种燃料电池运行系统,包括一个具有阳极、
电解质和阴极的燃料电池。外部电源供应电路与
阳极和阴极连接。该系统具有用于向阳极提供燃
料的第一供应器、用于向阴极提供氧化剂的第二
供应器、以及经外部电源供应电路间歇地向燃料
电池提供反向电流充电的控制器。

1. 一种使用燃料电池进行化学发电的方法,该燃料电池具有阳极、电解质和阴极,该方法包括:

向所述阳极提供燃料;

向所述阴极提供氧化剂;以及

通过中断燃料电池发电而向所述燃料电池提供具有特定量的电流电平和持续时间的反向电流脉冲,来进行反向电流充电。

2. 权利要求 1 的方法,还包括监控所述燃料电池的工作条件。

3. 权利要求 2 的方法,其中监控工作条件包括监控所述燃料电池的性能。

4. 权利要求 2 的方法,其中所述反向电流充电是在对所述燃料电池的工作条件的监控表明所述燃料电池性能衰退时进行的。

5. 权利要求 2 的方法,其中监控工作条件包括监控所述燃料电池的电压。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述反向电流充电控制由所述燃料电池接收的反向电流充电的量。

7. 权利要求 1 的方法,还包括监控所述燃料电池的工作条件,以及按照监控到的燃料电池工作条件来选择所述特定量的反向电流脉冲和每个脉冲的持续时间。

8. 权利要求 1 的方法,其中当监控到的燃料电池的性能衰减时,所述反向电流充电增加所述燃料电池接收的充电量。

9. 权利要求 1 的方法,其中当监控到的燃料电池的性能改善时,所述反向电流充电减少由所述燃料电池接收的充电量。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述向所述阴极提供氧化剂是借助空气流动。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述反向电流充电还包括在向所述阴极提供氧化剂时增加空气流动的速度。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述向所述阴极提供氧化剂是借助液体。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化剂是来自空气中的氧气。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化剂是来自氯酸钾分解的氧。

15. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化剂是来自氯酸钠分解的氧。

16. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化剂是来自过氧化氢分解的氧。

17. 权利要求 1 到 16 中任一项的方法,其用于在燃料电池首次使用之前,预处理所述燃料电池。

18. 权利要求 1 到 16 中任一项的方法,其用于在燃料电池使用之后,恢复该燃料电池的性能。

19. 权利要求 2 的方法,还包括:

根据监控到的工作条件,经由外部电源供应电路将所述反向电流充电应用到所述燃料电池。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中运行所述燃料电池以提供电源是向所述外部电源供应电路供电,该外部电源供应电路进一步向外部负载电路供电。

21. 根据权利要求 19 的方法,还包括监控外部电源供应电路的工作条件。

22. 根据权利要求 19 的方法,还包括监控外部负载电路的工作条件。

23. 根据权利要求 19 的方法,还包括当选择性地向所述燃料电池提供反向电流充电时,外部电源供应电路向负载电路供电。

化学发电

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池并且更具体地涉及用于向燃料电池提供反向电流充电的新型系统和方法

背景技术

[0002] 燃料电池是通过将化学能转化成电能而产生可使用电的电化学装置。典型燃料电池包括被电解质（例如，聚合物电解质膜（PEM））隔开的正极和负极。在典型的直流甲醇燃料电池（DMFC）中，提供到负极的燃料，例如氢或甲醇扩散到阳极催化剂并分解成质子和电子。质子通过 PEM 到达阴极，而电子穿过一个外部的电路向一种负载供电。

发明内容

[0003] 根据本发明的一方面，提供一种使用燃料电池进行化学发电的方法，该燃料电池具有阳极、电解质和阴极，该方法包括：向所述阳极提供燃料；向所述阴极提供氧化剂；以及通过中断燃料电池发电而向所述燃料电池提供具有特定量的电流电平和持续时间的反向电流脉冲，来进行反向电流充电。

[0004] 根据本发明，间歇地中断燃料电池的运行，并且在中断期间向电池提供反向充电电流。

[0005] 另一个方面，增加空气在阴极的流动速度。

[0006] 再另一个方面，本发明包括一个供电和储能装置，其在燃料电池中断运行期间向正在供电的燃料电池提供反向电流充电，并且在正常运行期间，燃料电池给该储能元件充电。

[0007] 本发明的其它特征、目的和优点从以下说明书结合附图的描述中将是清楚的。

附图说明

[0008] 图 1 表示本发明燃料电池运行系统的方框图；

[0009] 图 2 表示电压对时间图，其说明使用本发明反向电流充电的燃料电池预处理的作用；

[0010] 图 3 表示电压对时间图，其说明使用本发明反向电流充电的燃料电池电压长期衰退的改善；

[0011] 图 4 表示电压对时间图，其说明使用本发明反向电流充电的电池反向之后燃料电池的电压恢复。

[0012] 在各图中相同的附图标记表示相同的元件。

具体实施方式

[0013] 将参考直流甲醇燃料电池（DMFC）说明本发明的方法和系统。然而该方法和系统适用于任何类型的燃料电池，包括但不限于使用碳基燃料如甲醇和乙醇的燃料电池；也

适用于使用纯氢或含有杂质一氧化碳 (CO) 的氢作为燃料的燃料电池。图 1 显示 DMFC 110 运行的系统方框示图, 其中将甲醇提供到负极 (阳极) 120 并被电化学氧化产生电子 (e^-) 和质子 (H^+)。质子穿过电解质 110 到达阴极 130。电解质 100 可以是固体聚合物电解质膜 (PEM) 形式。电子穿过外部电路 (在下面描述) 到达正极 (阴极) 130, 在那里电子与氧 (或氧化剂) 和被引导通过 PEM 的质子反应形成水和热。可以通过各种方法将氧提供到阴极 130, 如流动的空气或借助于液体承载。氧化剂可以用于氧化和 / 或借助液体或气体将氧气传输到阴极。许多可用的氧化剂, 如氯酸钾 ($KClO_3$) 和氯酸钠 ($NaClO_3$) 在加热时可以分解并释放氧。过氧化氢 (液体形式) 在与催化剂或酸接触时也可以分解并释放氧。虽然这些氧化剂可以直接接触阴极并与电子反应以完成还原反应, 但是它们也可以首先分解, 然后将释放出氧传输到阴极。

[0014] PEM 的每一面都接触电极并且电极的典型形式为涂覆有催化剂如铂 (Pt)、铂和铱的混合物或铂铱合金 (Pt-Ru) 的碳纸。下面将说明发生在阳极和阴极的电化学反应。

[0015] 阳极 (氧化半反应) : $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$

[0016] 阴极 (还原半反应) : $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$

[0017] 净反应 : $CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

[0018] 在阳极产生的电子穿过外部电路, 该外部电路包括电能处理电路和负载电路 (下面讨论)。外部电路包括一个能量储存单元 150, 该单元可以包括例如电池和 / 或电容器。来自燃料电池的能量可以储存在能量储存单元 150 中。如果必要, 外部电路可任选地包括第一中间电能处理电路 140, 它调节来自燃料电池的电能以适当提供到能量储存单元 150。第一中间电能处理电路可以包括, 例如 DC/DC 转换器。储存在能量存储单元 150 中的能量可以借助任选的第二中间电能处理电路 160 用于供给负载电路 170 (例如, 便携式电子设备)。第二电能处理回路 160 根据负载电路 170 的要求可以在 150 的输出端上提供进一步电能调节, 并且可以包括 DC/DC 或 DC/AC 转换器。第一电能处理电路 140、第二电能处理电路 160 和能量存储单元 150 合起来向负载电路 170 供电。

[0019] 通过电能处理电路 180、第二处理电路 160、能量存储单元 150 和控制盒 190 的相互作用中断燃料电池。电路 180 和控制盒 190 可以包括硬件模块、软件模块或它们的组合。通过开关或继电器 147 向燃料电池提供反向电流, 使电路 180 从存储 150 单元吸收电能。通过导入电流, 电路 180 向燃料电池提供反向电流, 其与正常燃料电池放电电流反向。因此, 在反向电流充电期间, 阴极电势高于正常工作期间的电势, 并且阳极电势低于正常工作期间的电势。对于正常燃料电池运行来说, 开关或继电器 147 与端子 145 连接。在反向电流充电期间, 开关或继电器 147 与开关端子 146 连接, 并且将来自存储单元 150 中存储的能量提供给电路 180。在电流反向充电期间, 能量存储单元 150 借助第二电能处理电路 160 继续向负载 170 供电。控制盒 190 从能量存储单元 150 中吸收电能并且控制电路 180 如何向系统提供反向电流脉冲。反向电流充电与反向电流脉冲的数量及每个脉冲的持续时间有关, 并且取决于燃料电池规格、燃料电池运行状态、燃料电池性能和外部电路工作条件。根据燃料电池的运行状态 (例如, 燃料电池是否需要预处理、是否处于相反的条件、或是否已经运行了一段时间并已经发现性能的衰减), 控制盒 190 可以向燃料电池提供间歇的反向电流以向燃料电池充电从而改善燃料电池的性能。控制盒 190 通过监控燃料供应状态、运行时间消逝和长期性能衰退来监控各种电池性能参数, 如燃料电池电压、负载电流 175、电能处

理电路 160 和能量储存单元 150, 借助状态线 125 监控燃料电池运行状态、燃料电池反向。

[0020] 借助电路 180 和开关或继电器 147, 可以控制供应给燃料电池的反向电流充电脉冲的每个受监控的参数。例如, 在反向电流充电期间, 控制盒 190 可以不启动电能处理电路 140。当观察到燃料电池的输出电压减退时, 控制盒 190 可以开始向该电池提供一系列快速反向电流脉冲以增加燃料电池电能输出水平。可然后以将反向电流脉冲调整到少于由受监控的电池性能确定的频率, 即由于观察到的电池输出增加和稳定性。通常, 构成燃料电池并设置向负载电路 170 稳定供电, 并且存储在供电单元 150 中的额外能量还可以进一步用作满足负载所需要的峰值电能。

[0021] 实施例

[0022] 制作或从市场上购买膜电极组件 (MEA)。在有 16cm^2 活化区的单电池中测试膜电极组件。使用 1M 甲醇溶液和压缩空气来进行该实验。反向电流一般与负载电流相同。反向电流充电的持续时间从几秒到几分钟。在充电期间, 电池电压大于开路电压, 阴极处于氧化条件和阳极处于还原条件。

[0023] MEA 由以下方法制备: 将 Pt-Ru 黑 (Johnson Matthey, London, UK) 与 5wt% NAFION 溶液 (Electrochem Inc, Woburn, MA) 和水混合形成墨汁。然后通过将一层所制得的墨汁涂到聚四氟乙烯 (10wt%) 碳纸 (Toray, Torayca, Japan) 上制得阳极。使用相似的方法制备阴极, 只是使用 Pt 代替 Pt-Ru 黑 (Johnson Matthey, London, UK)。通过将阳极和阴极与 NAFIONR® (Dupont, Wilmington, DE) 膜粘结制作整个 MEA。将该膜组装在两个受热的通有燃料和空气的石墨板中用于测试。

[0024] 实施例 1

[0025] 本实施例是通过本发明制备的燃料电池的预处理来说明性能的改善。如图 2 所示, 在对 MEA 短暂地施加反向电流之后, 与在短暂反向电流充电预处理 (图 2 中曲线 (b)) 之前的 MEA 性能相比, 预处理 (图 2 中曲线 (a)) 之后 MEA 的性能显著改善。

[0026] 将 MEA 制作成常用形状, 具有 $4.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 Pt-Ru 和 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 Pt。使用 NAFION® (Dupont, Wilmington, DE) 作为电解质膜。新制成的 MEA 的性能在预处理之前和之后, 在 70°C 下用 2A 负载测试。

[0027] 短暂反向电流充电的预处理是按照下述方法进行的: 在 MEA 上反向电流充电进行 180 分钟, 其中周期性地用 2A、18 秒反向电流脉冲共 6 次。当不进行反向电流充电时, 电池输出电流维持在 2A。电能增加 15% (如图 2 所示, 在恒定输出电流条件下, 增加 15% 的电压转化成增加 15% 的电能)。值得注意的是在反向电流充电之后, 电池在比较高的电压下提供电能。

[0028] 实施例 2

[0029] 本实施例说明了间歇反向电流充电对于减缓长效燃料电池性能衰减的影响。燃料电池典型的在恒定负载下运行, 例如恒定电流模式。在这种模式中, 长期运行导致了电池输出电压的衰减。在本实施例中, 人为间歇地中断燃料电池运行并且提供反向电流充电脉冲。在运行系统中, 图 1 中的系统提供这些功能, 其中开关 147 借助电路 180 和控制盒 190 在位置 145 和 146 之间间歇地开关。

[0030] 受试的 MEA 是在阳极一边载有 $2.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 Pt-Ru (Johnson-Matthey), 阴极一边载有 $3.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 Pt 以及采用 NAFION® 膜而制成的。使用聚四氟乙烯化 Toray 碳纸作为气

体扩散电极。在 42°C 和 550cc/min 的空气流速下测试该电池。使燃料电池与负载 (0.78A) 断开而中断负载电流,从而中断燃料电池运行。在中断期间,通过外部电源供应电路提供反向电流脉冲。

[0031] 以反向电流充电的一个电流充/放电循环,即 0.81A/15min 放电接着 -0.81A/0.3min 充电来测试电池第一个时间周期。然后对该电池再作第二个周期测试,这次始终只有 0.78A 恒定电流放电。图 3 中的曲线显示了电池在两个时间周期测试时的输出。电池在经历周期性中断和发生反向电流充电期间仅有 0.5mV/hr 的性能衰减,而在恒定电流运行期间大约具有 3mV/hr 的衰减。

[0032] 值得注意的是在发生间歇性反向电流充电这段时间内,将电流放电维持在高于该电池在恒定电流 (0.78A) 期间的水平 (0.81A)。这样做能确保在反向电流充电期间得到足够的能量以满足负载 170 和反向电流 180 充电电路 180 所需要的能量。

[0033] 实施例 3

[0034] 本实施例说明了在电池发生反向后燃料电池性能的恢复。在燃料电池长期运行期间,一个电池或大型燃料电池堆中的多个电池的输出电压可以反向。当发生这种情况时,电池输出电压变为负值。也就是说,在电池反向期间,阳极变得比阴极更有效。引起反向的一个通常原因是反应物消耗。虽然电池反向可以由阳极或阴极中反应物的消耗引起,但是当阳极燃料受到限制时,会出现最严重的问题。例如,如果阳极没有燃料将发生碳腐蚀以及过份氧化引起的阳极催化剂损坏。然而,使用本发明电流反向方法可以复活电池。

[0035] 可以通过不时地在没有燃料的情况下运行电池直到电池电压变负来模仿电池反向。发现通过向电池短暂地提供反向电流,可以降低电池衰退并且大部分电池性能可以得到恢复。

[0036] 首先用确定的负载(放电电流)测试 MEA,如下面所述。在电池电压稳定后,关闭燃料泵,同时促使同样数量的电流通过电池,此时间为足以引起电池损坏的时间。如果在恢复燃料源之后,电池电压低于相同输出电流密度条件下原始电池的电压,则确定已经发生了由电池反向引起的电池损坏。

[0037] 从 Lynntech(College Station, TX) 购买的 MEA 在膜上预涂覆有催化剂。阳极包含 4mg/cm² 的 Pt-Ru,以及阴极包含 4mg/cm² 的 Pt。使用聚四氟乙烯化碳纸作为阳极气体扩散电极以及使用 600cc/min 空气流速的金网为阴极气体扩散电极来对膜进行测试。图 4 显示了燃料电池在 1A 负载在 70°C 下的性能曲线(电压对时间)。测试进行一段时间(图 4 中曲线(a))后,在电池输出相同数量电流的同时关闭燃料传输泵。几分钟之后,电池电压反向(图 4 中的曲线(b))。随着电池电压输出为 -1.7V,阳极比阴极更为有效。当打开燃料泵并恢复燃料传输时,输出电压显著低于电池反向之前(图 5 中的曲线(c))。在施加一些短暂反向电流充电脉冲之后,恢复了大部分的电池电压(图 5 中的曲线(d))。

[0038] 这里已经描述了用于改善燃料电池性能的装置和技术。显然,本领域技术人员可以对这里描述的具体实施方案作许多修饰和变更而不背离本发明的构思。因此,本发明包含着由在此公开的设备和技术中所体现或具有每个特征和新的特征组合并且仅由所附的权利要求的构思和范围限定。

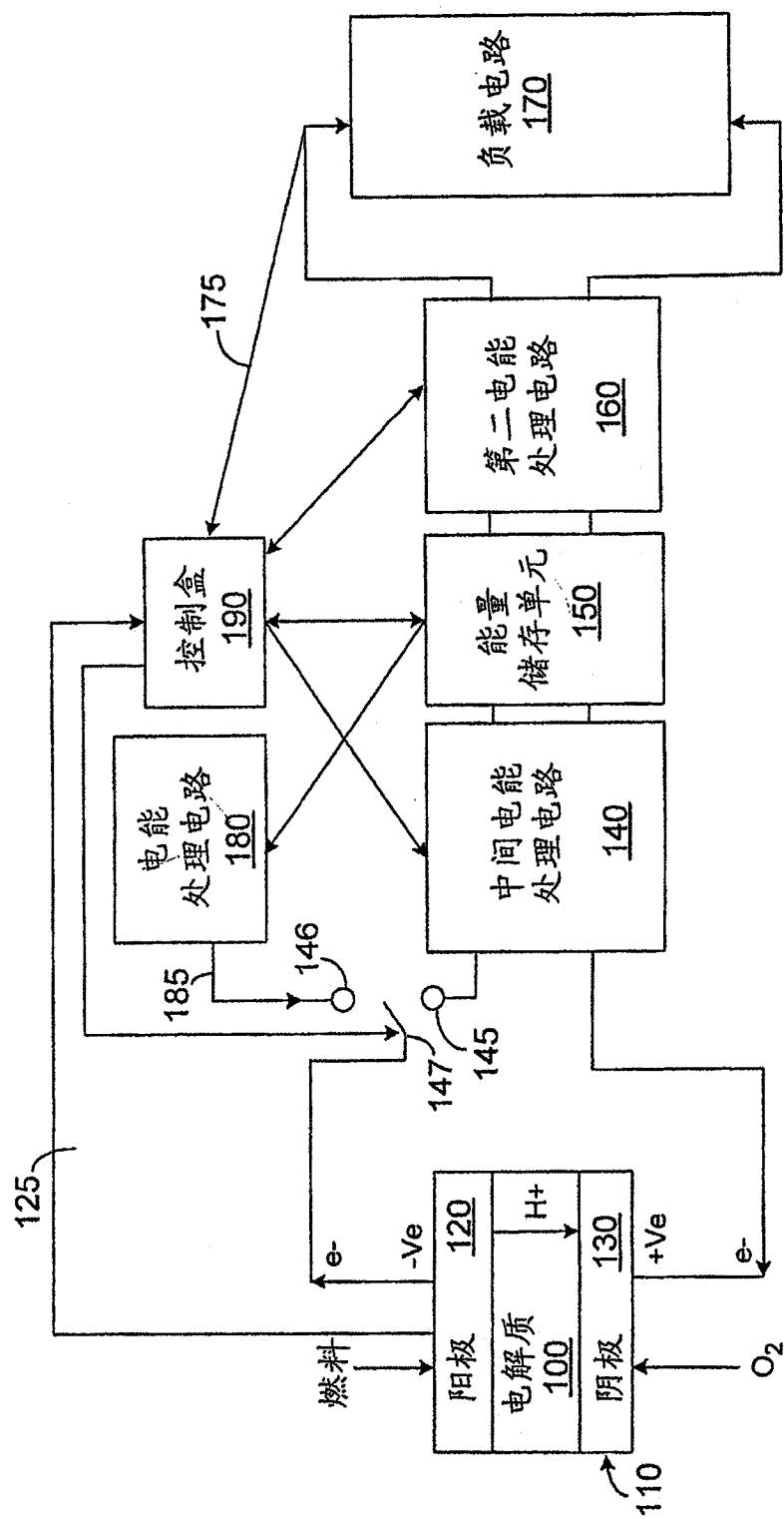


图 1

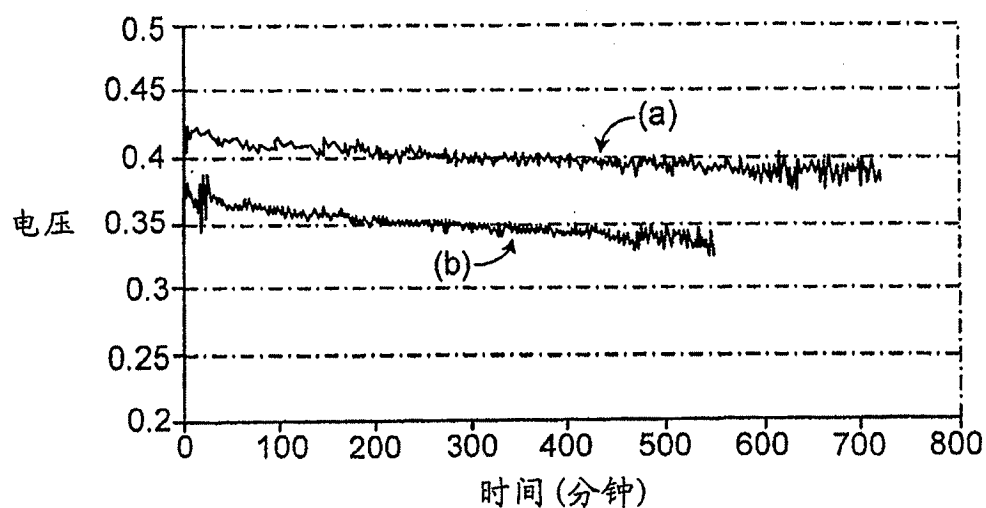


图 2

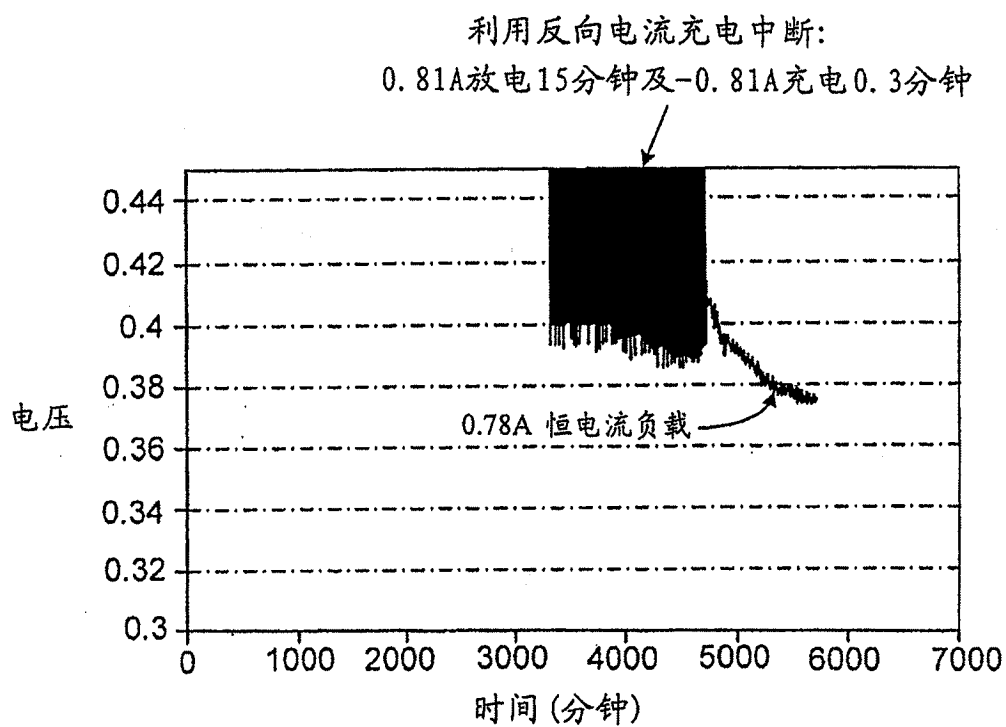


图 3

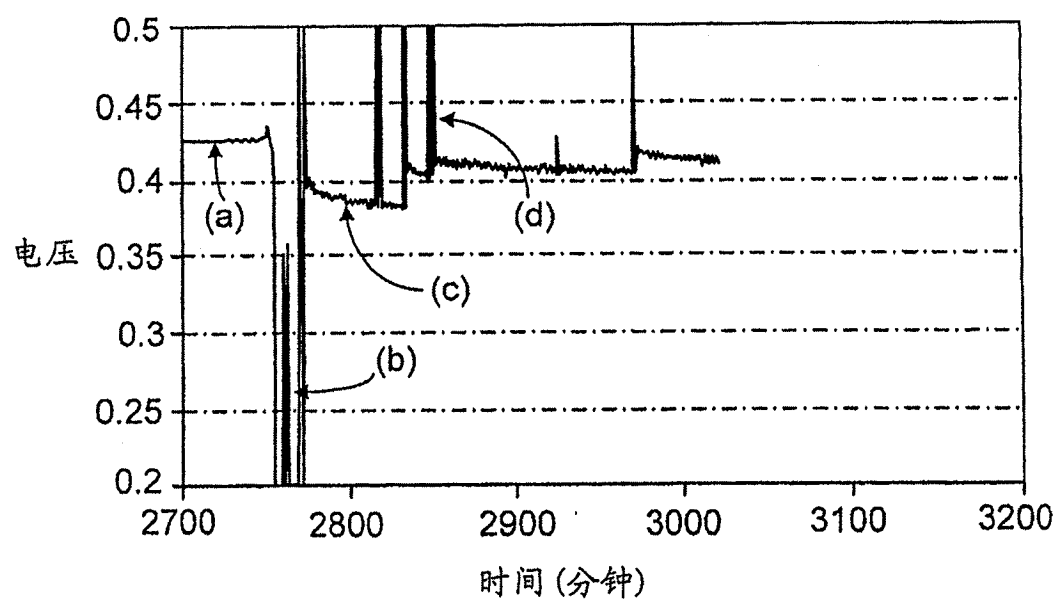


图 4