

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

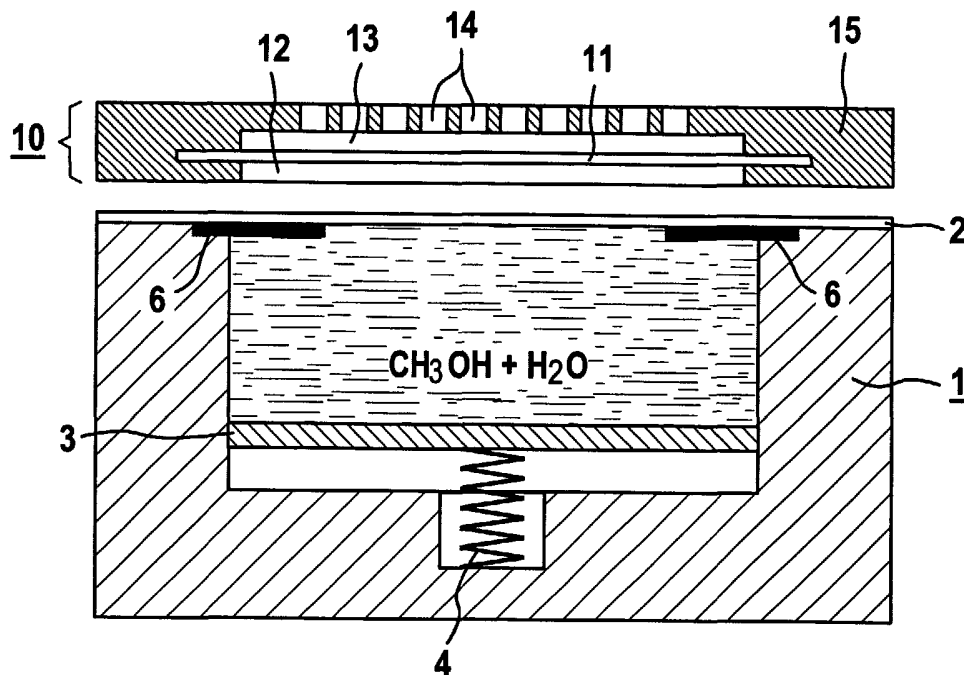
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/012906 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/04** (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BALDAUF, Manfred**
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/02761 [DE/DE]; Haundorfer Str. 21, 91056 Erlangen (DE). **DEN-**
NERLEIN, Klaus [DE/DE]; Anna-Gös-Str. 14, 91058 Er-
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juli 2002 (26.07.2002) lingen (DE). **GEBHARDT, Ulrich** [DE/DE]; Zedernstr.
18, 91094 Langensendelbach (DE). **WAIDHAS, Manfred**
[DE/DE]; Schnieglinger Str. 285, 90427 Nürnberg (DE).
(25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (DE).
(30) Angaben zur Priorität: 101 36 753.8 27. Juli 2001 (27.07.2001) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PORTABLE DIRECT METHANOL FUEL CELL

(54) Bezeichnung: PORTABLE DIREKT-METHANOL-BRENNSTOFFZELLE



(57) Abstract: One such fuel cell consists of at least one fuel cell unit comprising a membrane electrode unit (MEA) and a reservoir for the methanol/water mixture. According to the invention, a methanol-permeable diaphragm (2) is provided as an element (5) for supplying methanol to the anode (12). The diaphragm (2) can be mechanically separated from the reservoir by means of a slide (6) or the like. Optionally, the anode (12) and/or polymer membrane (11) can be directly used as the diaphragm.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/012906 A2



SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Eine solche Brennstoffzelle besteht aus wenigstens einer Brennstoffzelleneinheit mit einer Membranelektrodeneneinheit (MEA) und mit einem Vorratsbehälter für das Methanol-/Wasser-gemisch. Gemäss der Erfindung ist als Methanolzuführung (5) zur Anode (12) ein methanoldurchlässiges Diaphragma (2) vorhanden. Das Diaphragma (2) kann durch einen Schieber (6) oder dergleichen mechanisch vom Tank getrennt werden. Gegebenenfalls können Anode (12) und/oder Polymermembran (11) unmittelbar als Diaphragma dienen.

Beschreibung

Portable Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

5 Die Erfindung bezieht sich auf eine portable Direkt-Methanol-Brennstoffzelle mit wenigstens einer Brennstoffzelleneinheit, die eine Membranelektrodeneinheit aus einer mit einer Anode und einer Kathode versehenen Polymermembran sowie einen zugehörigen Anodenraum einerseits und einen Kathodenraum andererseits
10 beinhaltet, und mit einem Vorratsbehälter für Methanol.

Kleine, portable elektronische Geräte, beispielsweise Laptops oder Handys, mit einem Leistungsbereich bis zu 30 W bei Laptops oder 4W bei Handys, werden im sog. High-End-Bereich üblicherweise mit Li-Ionen-Batterien betrieben. Die Betriebszeit dieser Batterien ist wegen ihrer Speicherkapazität zeitlich begrenzt. Betriebszeiten von insbesondere mehr als 4 h bei Laptops oder Sprechzeiten von mehr als 6°h bei Handys, sind problematisch. Die als Akkus ausgebildeten Batterien
15 müssen dann nachgeladen werden.
20

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Brennstoffzellen als Batteriesatz für die portable Elektronik einzusetzen. Kleine PEM-Brennstoffzellensysteme lassen durch die hohe Energiedichte ihres Energieträgers Wasserstoff bzw. Methanol bis
25 zu 4fach höhere Betriebszeiten bei gleicher Baugröße wie Li-Ionen-Batterien erwarten. Weiterhin ist es möglich, bei einem Brennstoffzellensystem durch die räumliche Trennung von Brennstoffzelle und Brennstoffspeicher Leistung und Kapazität
30 frei zu dimensionieren.

Im Stillstand zeigen diese Brennstoffzellensysteme mit Wasserstoff als Brenngas eine vernachlässigbar kleine Selbstentladung. Beim Einsatz von Methanol als Brennstoff, der dann
35 direkt an der Anode umgesetzt wird, muss die Diffusion des Methanols durch die Elektrolytmembran zur Kathode, was einer Selbstentladung entspricht, durch besondere Maßnahmen verhin-

dert werden. Insbesondere für den Stand-by-Modus ist eine Permeation von Methanol durch die Membran, was einem direkten Methanolverlust und somit einem Energieverlust entspricht, ein Hinderungsgrund für den Einsatz einer Miniatur-Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, der sog. DMFC.

Üblicherweise wird ein Methanol/Wassergemisch durch den Anodenraum der Zelle gepumpt. Konzepte, das Problem der bedarfsgerechten Methanoldosierung für kleine DMFC-Zellen zu lösen, sind bisher nicht bekannt.

Bei den DMFC-Systemen des Standes der Technik versucht man, die Methanolkonzentration zunächst sehr niedrig zu halten, und zwar typischerweise kleiner als 2 Mol/l. Darüber hinaus wird in US 4 629 664 A ein Verfahren zum Betreiben einer DMFC beschrieben, bei dem die Methanolkonzentration lastabhängig eingestellt wird. Schließlich wurde auch bereits eine Modifizierung der Membran vorgeschlagen dergestalt, dass die Durchlässigkeit des Membranmaterials für Methanol verringert wird.

Keine der beschriebenen Methoden kann aber - weder allein noch in Kombination - die Permeation von Methanol durch die Kathode vollständig verhindern. Ein merklicher Methanolverlust im Stillstand ist demnach die Folge.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, den Methanolverlust insbesondere bei einer Miniatur-Direktmethanolbrennstoffzelle zu umgehen.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. Weiterbildungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Die Erfindung beinhaltet eine neue Konzeption für den Methanolvorratsbehälter und dessen Ankopplung an den Anodenraum, durch die sowohl eine einfache Methanolzuführung zur Anode mittels einem methanoldurchlässigen Diaphragma, als auch die

Abtrennung des Tanks im Stillstand durch Zurückziehen realisiert werden kann. Letzteres ist wichtig, um ein unkontrolliertes „Auslaufen“, bspw. durch Diffusion, und das Fluten der gesamten Membran-Elektrodeneinheit zu verhindern. Der
5 Tank kann mit einem doppelten Boden ausgestattet sein, der mit einer Feder o.ä. nachgeführt wird, um so zu verhindern, dass im Tank ein Unterdruck oder ein Gasraum entsteht. Ein Gasraum muss ausgeschlossen werden, um zu erreichen, dass die Funktion der methanoldurchlässigen Tankmembran orientierungs-
10 unabhängig gewährleistet bleibt, d.h. die BZ auch auf dem Kopf stehend funktioniert.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung von Ausführungsbeispielen. Die vier Figuren zeigen jeweils in Schnittdarstellung unterschiedliche konstruktive Ausführungen von Brennstoffzellen mit ankoppelbarem Tank für ein Methanol-Wassergemisch als Betriebsmittel für die DMFC.

20 In den Figuren haben gleiche bzw. gleichwirkende Teile gleiche Bezugszeichen. Die einzelnen Ausführungsbeispiele werden nachfolgend weitestgehend gemeinsam beschrieben, wobei auf die spezifischen Unterschiede im Einzelnen eingegangen wird. Eine portable Brennstoffzelle zur Erzeugung von elektrischer
25 Energie nach dem Prinzip der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle oder kurz DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) besteht aus wenigstens einer Brennstoffzelleneinheit und einem zugehörigen Behälter für den Brennstoff. In den Figuren ist ein Vorratsbehälter für den Brennstoff, der nachfolgend auch als Methanol-/Wassertank bezeichnet wird, mit 1 bezeichnet. Der Vorratsbehälter nimmt ein Gemisch von Methanol (CH_3OH) und Wasser (H_2O) auf und ist an der einen Seite großflächig von einer Membran 2 mit definierter Methanoldiffusion abgeschlossen. Das Vorratsvolumen des Tanks 1 hat eine bewegliche Wand,
30 die über eine Feder 4 nachführbar ist. Mit einer solchen Wand, beispielsweise als doppelter Boden 3, ist eine Nachführung an den aktuellen Flüssigkeitsvorrat möglich und wird

insbesondere ein positionsunabhängiges Nachführen der Flüssigkeit gewährleistet. Die Membran 2 bildet also eine großflächige Methanolzuführung 5 für eine Brennstoffzelle oder dergleichen, wobei ein Abkoppeln möglich ist.

5

Für die hier vorgeschlagene Konstruktionsprinzipien gilt zur Vermeidung des Methanolverlustes gemeinsam, dass das Brennstoffreservoir im Stillstand mechanisch von der elektrochemischen Zelle getrennt werden muss. Praktisch kann dies z.B. mit Hilfe eines Schiebeschalters erfolgen, über den auch die elektrische Ein/Ausschaltfunktion gesteuert werden kann. Der Elektrolytbehälter ist so ausgeführt, dass er bei Bedarf neu gefüllt, beziehungsweise leicht gegen einen gefüllten ausgetauscht werden kann.

15

Bei der konventionellen Ausführung einer bekannten DMFC wird die Methanol-Lösung durch Pumpen in die Brennstoffzelleneinheit (BZ) gefördert. Dies bedeutet zusätzliches Gewicht und Volumen, aber auch erhöhten Energieverbrauch. Deshalb ist die konventionelle Ausführung für den Einsatz in portablen elektronischen Geräten aufgrund des sehr kleinen Raums, der für die Energieversorgung zur Verfügung steht, ungeeignet.

20

Die nachfolgend anhand der Figuren beschriebenen, neuen Konstruktionen ermöglichen eine langsame, dosierte Zufuhr des Methanols aufgrund des physikalischen Prinzips der Diffusion an Stelle von Pumpen. Damit wird eine wesentliche Vereinfachung der Brennstoffzellenperipherie erreicht. Das Ausmaß der Diffusion kann durch die Konzentration der Methanol-Lösung sowie durch die Dicke und die chemische Natur der Membran und deren Porengröße beeinflusst werden. Möglicherweise kann auch durch Variation der Federkraft im doppelten Boden die Methanoldiffusion beeinflusst werden.

25

30

35 In den Figuren bedeuten 10 eine Brennstoffzelleneinheit, die im Wesentlichen eine Membranelektrodeneinheit (MEA = Membrane Electrode Assembly) aus einer mit Anode 12 und Kathode 13 be-

schichteter Polymermembran 11 umfasst. Als Betriebsmedien dienen ein Gemisch aus Methanol (CH_3OH) und Wasser (H_2O) einerseits sowie Sauerstoff aus der Umgebungsluft andererseits. In der Membranelektrodeneinheit 11 erfolgt im wässrigen Elektrolyten die chemische Umsetzung des Wasserstoffs aus dem Methanol mit dem Sauerstoff aus der Luft zu Wasser unter Bildung von Ladungsträgern.

Eine solche Brennstoffzelleneinheit 10 kann mit ihrer Anode 12 an die Membran 2 des Vorratsbehälters 1 angekoppelt werden. Rückseitig ist eine Halterung 15 insbesondere für die Kathode 13 der Membran-Elektroden-Einheit vorhanden, die mit entsprechenden Öffnungen 14 luftdurchlässig ist, wodurch die Kathode 13 mit Luftsauerstoff versorgt werden kann.

Im prinzipiellen Aufbau von Vorratsbehälter 1 und Brennstoffzelle 10 sind also die Figuren 1 bis 4 weitestgehend gleich. Unterschiede bestehen in den konstruktiven Einzelheiten: In Figur 2 ist die Anode 12 mit der Diffusionsmembran 2 des Vorratsbehälters 1 verbunden. In den Figuren 3 und 4 ist keine separate Membran 2 für die definierte Methanoldiffusion vorhanden. Vielmehr ist in Figur 3 die Öffnung des Vorratsbehälters 1 unmittelbar durch die Anode 12 und eine erste Teilmembran 11a der MEA abgeschlossen, während eine zweite Teilmembran 11b in der Brennstoffzellenanordnung mit der Kathode 13 verbunden ist.

Speziell in Figur 4 ist dagegen die Anode 12 und die komplette Membran 11 Teil des Vorratsbehälters 1, wogegen die Brennstoffzelleneinheit aus Kathode 13 und Kathodenträger 15 besteht.

Bei allen Beispielen ergibt sich eine einfache mechanische Abkopplung der Anode von der protonenleitenden Membran der Brennstoffzelle, so dass ein Fluten der Kathode im Ruhezustand durch eine ungewollte Methanoldiffusion verhindert wird. Dies wird beim konventionellen Aufbau der DMFC durch

einen Hahn bzw. ein oder mehrere Ventile bewirkt, die aber in einem kleinen elektronischen Gerät zu viel Platz beanspruchen und zu hohe Kosten verursachen würden. Damit im „zurückgezogenen Zustand“ die Anode nicht geflutet wird, kann bei einer weiteren Ausführungsform der Anodenraum durch einen Verschluss entsprechend den einzelnen Figuren von der Tankmembran abgetrennt werden. Dieser Verschluss kann beispielsweise als einfacher Schieber oder wie ein Lamellenverschluss ausgeführt sein.

Patentansprüche

1. Portable Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) mit wenigstens einer Brennstoffzelleneinheit, die eine Membranelektrodeneinheit (MEA) aus einer mit einer Anode (12) und einer Kathode (13) versehenen Polymermembran (11) sowie einem zugehörigen Anodenraum (12a) einerseits und einem Kathodenraum (13a) andererseits beinhaltet, und mit einem Vorratsbehälter (1) für das Methanol, wobei als Methanolzuführung (5) zur Anode (12) ein Diaphragma (2) als methanoldurchlässige Membran vorhanden ist.
2. Portable DMFC nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorratsbehälter (1) im Stillstand mit der Methanolzuführung (5) vom Anodenraum (12a) trennbar ist.
3. Portable DMFC nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorratsbehälter (1) eine bewegliche Wand (3) als intern verschiebbaren doppelten Boden hat, der mit einer Feder od. dgl. an den Methanolvorrat anpassbar ist.
4. Portable DMFC nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktion der Methanol-/Wassertanks (1) mit Verschluss (5, 6) und methanoldurchlässiger Membran (2) orientierungsunabhängig ist.
5. Portable DMFC nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorratsbehälter (1) nachfüllbar ausgebildet ist.
6. Portable DMFC nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorratsbehälter (1) austauschbar ist.

7. Portable DMFC nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Fluten des Kathodenraumes durch im Ruhezustand ungewollte Methanoldiffusion mittels eines Verschlusses (6) ausschließbar
5 ist.

8. Portable DMFC nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Verschluss (6) ein Schieber oder ein Lamellenverschluss ist.

1/2

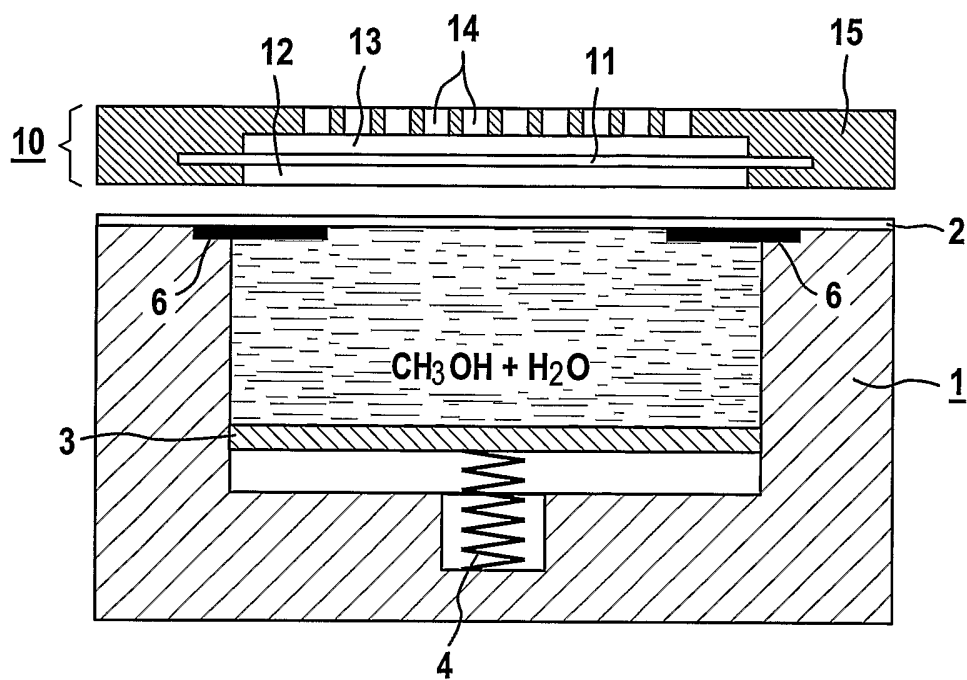


FIG 1

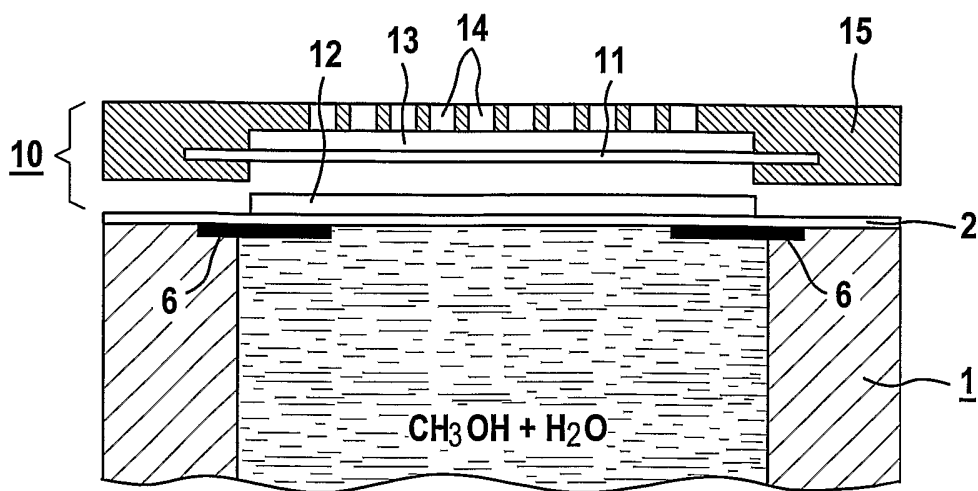


FIG 2

2/2

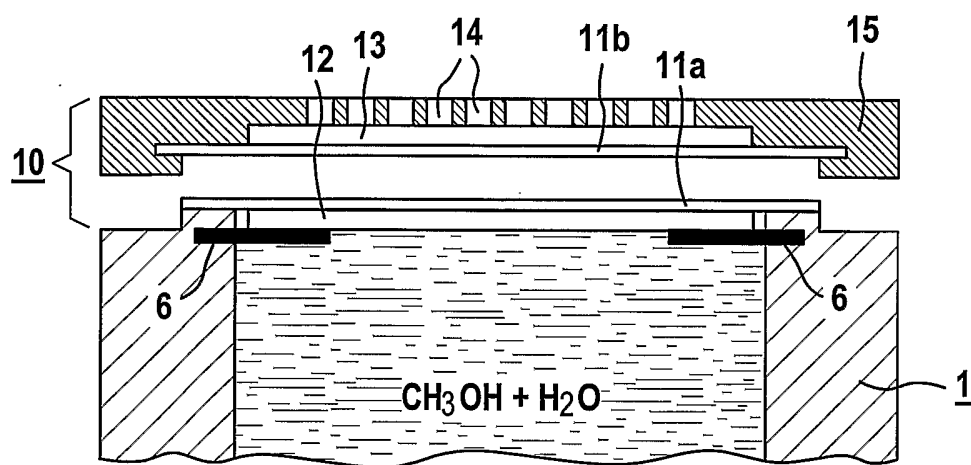


FIG 3

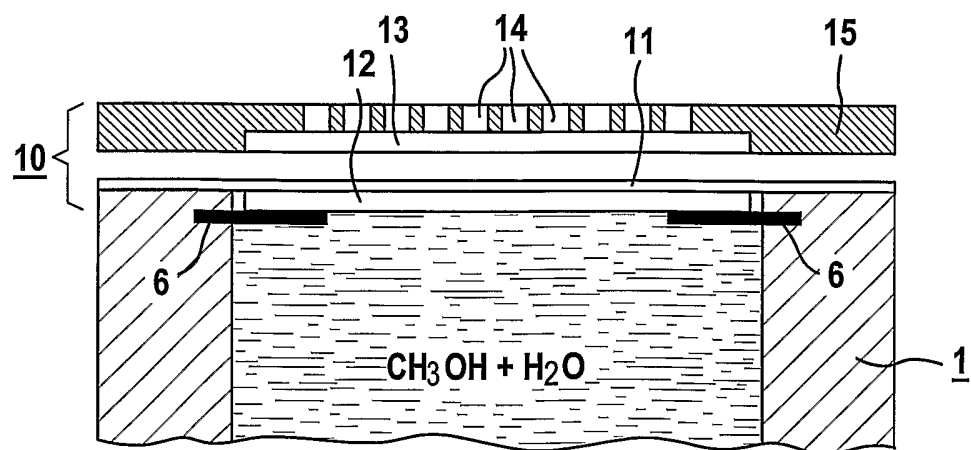


FIG 4