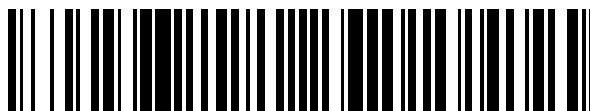


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 309**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04 (2006.01)

H01M (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2012 PCT/US2012/023070**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12103537**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2012 E 12739508 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2668690**

54 Título: **Método y sistema para el funcionamiento estable de una celda de combustible de metanol directo a cargas variables y temperaturas bajo cero**

30 Prioridad:

28.01.2011 US 201161437230 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.11.2019

73 Titular/es:

**IRD FUEL CELLS A/S (100.0%)
Emil Neckelmanns Vej 15A, Fraugde
5220 Odense SØ, DK**

72 Inventor/es:

**ANDRESEN, VISTI;
BONDE, JACOB, LINDNER;
LUNDSGAARD, JOERGEN, S.;
LUNDSTROM, MADS y
ODGAARD, MADELEINE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 732 309 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y sistema para el funcionamiento estable de una celda de combustible de metanol directo a cargas variables y temperaturas bajo cero

Campo de la invención

5 Esta invención se aplica al funcionamiento y control de una celda de combustible de metanol directo (DMFC). La invención permite que el sistema de DMFC funcione con una flexibilidad mejorada dentro de un amplio intervalo de cargas eléctricas, así como sin carga externa. Mediante el uso de la presente invención, la celda de combustible funciona a baja potencia en un estado no apagado de una manera completamente controlada, por lo que permite que la celda de combustible resista condiciones de congelación y mantenga una capacidad óptima de batería auxiliar.

Antecedentes de la invención

15 En general, una celda de combustible DMFC está diseñada para funcionar a flujos específicos de aire y combustible, que corresponden a la carga eléctrica transferida a una carga conectada. En las aplicaciones de potencia estacionarias y portátiles, es necesario que el equipo de celdas de combustible funcione durante periodos de tiempo variables y a diferentes niveles de carga, y se someta a ciclos frecuentes de encendido y apagado.

20 En el funcionamiento normal, el apilamiento de celdas de combustible está diseñado para funcionar de manera óptima y eficaz a una potencia predeterminada. Las condiciones de funcionamiento se reducen normalmente a la producción de potencia nominal, y el apilamiento de celdas de combustible no funciona de manera óptima en extremos de baja potencia o cerca de las condiciones de apagado. Una consecuencia característica del funcionamiento a baja potencia es la pérdida relativa creciente por el traspaso por difusión del combustible de metanol. Los efectos perjudiciales del traspaso por difusión en una celda de combustible inactiva y sus efectos perjudiciales en el reinicio a partir de la etapa inactiva los describe Odgaard (solicitud de EE.UU. publicada 2010/0310954). En particular, la concentración de metanol debida a la congelación parcial del constituyente acuoso de la mezcla puede conducir a la corrosión del conjunto membrana-electrodo (MEA) y al sobrecalentamiento local en el reinicio. Odgaard (solicitud de EE.UU. publicada 2010/0310954) enseña el uso de adiciones de anticongelante a la celda cuando se apaga para aliviar estos problemas del encendido.

Las dificultades para permitir un modo de funcionamiento equilibrado y estable en una DMFC están relacionadas con la capacidad de cuantificar con exactitud la concentración de metanol en las celdas individuales y en el apilamiento en conjunto.

30 Odgaard e Yde-Andersen (solicitud de EE.UU. publicada 2009/0269625) han descrito un sistema y método externo, no invasivo, para monitorizar y controlar las concentraciones de metanol por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en un sistema de DMFC en funcionamiento. El método evalúa el estado de funcionamiento de la celda, y en particular la concentración de metanol, durante todo el funcionamiento sin interrupciones, o con interrupciones mínimas. Los resultados obtenidos de las medidas de respuesta de la corriente alternante se pueden combinar o complementar opcionalmente mediante técnicas de medida directa del potencial. Las técnicas de medida se aplican para el control y el ajuste de la concentración de metanol en la celda añadiendo metanol puro o agua pura al compartimento de combustible. El mantenimiento de la eficacia de la celda de combustible depende de la capacidad de mantener una concentración correcta de metanol en el compartimento de combustible en el lado del ánodo de la membrana, reducir y compensar las pérdidas inevitables, y de una resistencia interna baja en la celda. La difusión de metanol a través de la membrana de electrolito provoca un fenómeno conocido como traspaso de combustible. El metanol que alcanza el cátodo reacciona inútilmente con el oxígeno y no produce electrones, que por tanto no atraviesan el circuito eléctrico externo y no pueden proporcionar una energía eléctrica útil. Esta situación se agrava cuando se elevan las concentraciones de metanol en el compartimento de combustible del ánodo, ya que una concentración de metanol elevada es la fuerza impulsora de la difusión de metanol a través de la membrana. Por otra parte, el mantenimiento de las velocidades de reacción electroquímica depende del suministro adecuado de metanol. La denudación de la concentración de metanol conduce a una generación de potencia reducida. En un apilamiento de DMFC, el combustible se hace circular a través del apilamiento, y el combustible gastado se devuelve al compartimento de combustible. Debido a que parte del metanol se usa en la reacción electroquímica, se reduce la concentración de metanol en el compartimento. Por lo tanto, la impedancia de las celdas individuales y de todo el apilamiento cambiará, a menos que se mantenga la concentración de metanol. La concentración de metanol se incrementa cuando se pierde agua, y de ese modo se da como resultado un incremento de la impedancia. Por lo tanto, es deseable controlar la concentración de metanol en las celdas de combustible para optimizar la eficacia del apilamiento de DMFC y mantener la potencia de salida. Se puede conseguir un control satisfactorio midiendo la concentración de metanol y compensándola por el consumo de metanol. El consumo de combustible se puede calcular basándose en la carga eléctrica transferida. La concentración de metanol se puede mantener a un nivel especificado mediante la adición de agua como diluyente o mediante la adición de alcohol como un concentrado o como una sustancia pura. El agua y el metanol se pueden evaporar del tanque de combustible, y de ese modo se modifica la concentración de metanol. Estos cambios de concentración pueden ser significativos, y pueden provocar grandes desviaciones de la concentración ideal de

alcohol.

Sin embargo, es difícil mantener un funcionamiento estable a baja potencia, y el rendimiento del apilamiento es poco fiable a niveles bajos de potencia, por lo que es imposible hacer funcionar las celdas de combustible DMFC a niveles variables de potencia. La práctica normal ha sido el funcionamiento con una potencia de salida nominal completa o, de manera alternativa, el apagado completo.

Además de los problemas de funcionamiento a una producción de potencia reducida, es necesario proteger la celda contra las variaciones transitorias de concentración del combustible de metanol y la difusión de metanol a través de la membrana de electrolito cuando se aproxima y se establece el estado apagado. Las condiciones en el apagado y más adelante determinan el estado de las celdas y del apilamiento en la reanudación del funcionamiento, y por tanto la sencillez del funcionamiento normal en el reinicio.

El apagado se efectúa finalizando el suministro de aire oxidante a la DMFC apagando la bomba de aire. La concentración de combustible de metanol en el electrodo determina cómo sobrevivirá la celda a la interrupción del suministro de aire y la facilidad del reinicio posterior.

Además, durante los periodos fríos es necesario establecer un medio para proteger el apilamiento y las celdas individuales de los efectos de la congelación. Odgaard (solicitud de patente de EE.UU. publicada 2010/0310954) describe sistemas y métodos de protección de los sistemas de celdas de combustible de la congelación mediante la introducción de un reductor del punto de congelación en el sistema de celdas de combustible, y/o hacer fluir en el sistema de celdas de combustible un gas inerte, y describe problemas adicionales que surgen debido a la reactividad del metanol, aunque es un material que puede reducir el punto de congelación del agua lo suficiente para proteger una DMFC cuando se almacena en condiciones de congelación. En esta solicitud de patente publicada, se describen métodos y sistemas para añadir a un sistema de celdas de combustible un reductor del punto de congelación que es compatible con los componentes de los materiales de las celdas de combustible y que no afecta de manera perjudicial a los procesos de los electrodos del sistema de celdas de combustible, así como métodos y sistemas que utilizan un gas inerte, preferiblemente el dióxido de carbono ya presente en el sistema como producto de reacción generado tras la oxidación de metanol, para hacerlo fluir en el sistema de celdas de combustible durante el apagado de las celdas de combustible. La solicitud de patente publicada proporciona además procesos de desactivación de celdas de combustible que dejan la celda de combustible de metanol directo (DMFC) en un estado no reactivo durante los periodos inactivos, y posibilitan una reactivación cuidadosamente controlada de la celda inactiva sin añadir complejidad y sin reducir la eficacia de la celda de combustible.

El documento EP 2 056 385 A2 se refiere a un método y aparato para controlar la concentración de combustible en una celda de combustible líquido directo. En el método descrito en el documento EP 2 056 385 A2, se detecta una corriente de salida de la celda de combustible por unidad de área para determinar si se reduce en más de cierta magnitud, y se mantiene durante un tiempo constante. El potencial de salida de la celda de combustible se detecta desde un potencial de salida inicial justo antes de un punto temporal en el que se reduce la corriente por unidad de área, hasta un potencial de salida, y el nuevo potencial de salida se incrementa a medida que se reduce la corriente por unidad de área y después se mantiene a un nivel nuevo. El nuevo potencial de salida se compara con un potencial transitorio detectado entre el potencial de salida inicial y el potencial de salida nuevo. Si el potencial transitorio es igual o menor que el potencial de salida nuevo, se incrementa la concentración de combustible en un combustible líquido suministrado al apilamiento de celdas de combustible.

Sumario de la invención

Un aspecto de la presente invención se refiere a un método de funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo (DMFC) a niveles variables de potencia, y de protección de la DMFC de las variaciones transitorias de la temperatura ambiental. El método se define en la reivindicación 1, y comprende monitorizar continuamente el potencial de un apilamiento, sección y/o celda individual de la DMFC; interrumpir el funcionamiento continuo de la DMFC repentinamente y observar la caída del potencial; evaluar el estado de la celda y del apilamiento y/o la demanda de metanol basándose en los potenciales medidos; y ajustar de manera correctiva la concentración de metanol de la DMFC. El estado de la celda y del apilamiento y/o la demanda de metanol se evalúan por medio del algoritmo $F_{\text{MeOH_Dosis}} = F_{\text{Esteq}} + F_{\text{trasp}} + F_{\text{Temp}} + F_{\text{dU/dt}}$.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un sistema de funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo (DMFC) a niveles variables de potencia, y de protección de la DMFC de las variaciones transitorias de la temperatura ambiental. El sistema de la presente invención se define en la reivindicación 3, y comprende un apilamiento de DMFC dispuesto de forma que el aire denuado que sale del apilamiento se evacúa hacia abajo y todo el combustible que sale del apilamiento fluye hacia arriba; un medio para una función de diagnóstico de interrupción del aire o para la desconexión momentánea de la DMFC de su carga; un medio para medir la caída de potencial de un apilamiento, sección y/o celda individual de la DMFC; un medio para evaluar el estado de la celda y del apilamiento y/o la demanda de metanol basado en los potenciales medidos; y un medio para ajustar de manera correctiva la concentración de metanol de la DMFC.

En una realización, los métodos y sistemas de la presente invención funcionan sin el uso de un sistema de control con sensores de metanol y/o un reductor del punto de congelación.

Breve descripción de las figuras

5 La Figura 1 es una representación gráfica de la concentración de metanol a través del electrodo del cátodo y el electrolito de la PEM y a la derecha el electrodo del ánodo, y muestra la caída de la concentración de metanol desde el lado del cátodo al ánodo a través de la PEM.

La Figura 2 es un gráfico que representa el perfil de caída del potencial de la celda tras una interrupción repentina del consumo de corriente.

Descripción detallada de la invención

10 En la siguiente descripción, V1 es el potencial de la celda a circuito abierto, también denominado OCV en la presente memoria, y V2 es el potencial de la celda tras la interrupción del aire. V1 se aproxima a 0 voltios si no hay presente combustible u oxidante. Si hay presentes aire y combustible V1 debería aproximarse, en teoría, a 1,23 V. Cierta cantidad del combustible traspasará por permeabilidad hacia el lado del cátodo de la membrana de electrolito, y cierta cantidad del oxidante se filtrará hacia el lado del ánodo, de forma que el potencial mixto de la celda será inferior al valor teórico.

15 El potencial de la celda V2 es una función de la cantidad de metanol en el lado del cátodo, y se ve afectado gravemente por el potencial inverso de la celda generado por el traspaso de metanol al lado del cátodo, donde el oxidante está muy disponible, que no es el caso en la corriente de combustible en el ánodo. V2 se igualará a V1 si no hay presente metanol, y V2 caerá a cero si hay suficiente metanol para reducir todo el oxígeno en el cátodo. El valor de OCV está determinado, por tanto, por la cantidad de metanol que se traspasa al cátodo. La permeabilidad del metanol está impulsada por un gradiente de concentración, de forma que una concentración mayor de metanol impulsa una velocidad de difusión mayor, y así conduce a una OCV menor.

Se consideran al menos 3 casos de concentración en el lado del suministro de metanol al interrumpir el suministro de aire a la DMFC.

25 Como se discutió anteriormente, el OCV normal de una celda con un suministro adecuado de combustible de metanol y oxidante de aire es de 1,23 voltios, y se aproxima a 0 voltios cuando no hay presente combustible u oxidante. Sin embargo, debido a que cierta cantidad de combustible de metanol difundirá al cátodo y cierta cantidad de oxidante difundirá al ánodo, lo que provocará la formación de una reacción electroquímica inversa, se dará un potencial mixto que es inferior al valor teórico. En el sistema de DMFC, el valor de OCV medido es el resultado de la reacción electroquímica preferida y de los efectos de la reacción invertida en la celda, y está determinado por la cantidad de metanol que se traspasa al cátodo. Por tanto, si la concentración de combustible se eleva a una concentración mayor de metanol, se produce como resultado un OCV reducido.

30 En el primer caso, la concentración de metanol en el lado del combustible en el ánodo está en el intervalo normal, de manera nominal 1 M. Cuando se interrumpe el suministro de aire, el OCV cae aproximadamente 0,9 voltios hasta un valor bajo en un periodo de 2 a 5 segundos. Este caso representa el estado de apagado preferido, por el cual la celda se mantiene en un estado de preparación para el reinicio. Se consigue regulando con cuidado el flujo de metanol para hacer coincidir la carga suministrada con la carga eléctrica en el periodo antes de interrumpir el flujo de aire. El procedimiento requiere habilidad y experiencia, y conlleva un esfuerzo y tiempo considerables para completarlo.

35 El segundo caso surge cuando la concentración de metanol en la celda es elevada justo antes de la interrupción del flujo de oxidante en el apilamiento en el apagado. En estas condiciones, la OCV en la interrupción del aire es inferior a la normal, y menor de 0,9 voltios. En la interrupción del flujo de oxidante, el potencial de la celda cae en 2 segundos. Una difusión elevada de metanol debido al elevado gradiente de concentración proporciona una cantidad excesiva de metanol en el lado del cátodo debido al traspaso, en el que se oxida fácilmente, lo que bloquea el catalizador del cátodo, y existe el riesgo de dañar los materiales de la celda debido a la sobrecarga térmica. La celda no es funcional en estas condiciones, y requiere medidas correctivas para reiniciar la celda.

40 Un tercer caso surge cuando la concentración de metanol es demasiado baja. En esta situación, el apilamiento alcanza lentamente la temperatura de funcionamiento, y existe el riesgo de agotamiento del combustible, lo que daña de manera irreversible el apilamiento por la inversión local de la celda, lo que conduce a daños en los materiales del MEA principalmente debido a la erosión del carbono y la pérdida de los metales del catalizador, tales como rutenio, por la corrosión.

Los casos descritos anteriormente ilustran la necesidad de mantener un control seguro de las condiciones en el apilamiento en conjunto, así como en la celda individual.

55 Sin embargo, los cálculos del equilibrio de masas en las reacciones electroquímicas y químicas cerca de la membrana de electrolito pueden ser difíciles por la dependencia no lineal de la velocidad de difusión del metanol

respecto de la concentración de metanol en el lado rico en combustible de la membrana de electrolito. El traspaso del combustible de metanol a través de la membrana de electrolito polimérico se ha estudiado en una única celda de combustible de metanol directo (Comparative Studies of a Methanol Crossover and Cell Performance for a DMFC. Rongzong Jiang y Deryn Chu. J. Electrochem. Soc. 2004 151 (1) A69-A76). Se determinó la difusión a través de la membrana de electrolito Nafion monitorizando la cantidad de CO₂ producida a partir de la oxidación de metanol. Se calculó la corriente equivalente de traspaso de metanol a partir de la corriente de descarga de la celda de combustible y la cantidad de dióxido de carbono recogida en las salidas del ánodo y del cátodo.

La presente invención proporciona métodos y sistemas de funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo (DMFC) a niveles variables de potencia, y de protección de la DMFC de las variaciones transitorias de la temperatura ambiental. Los métodos de la presente invención comprenden monitorizar continuamente el potencial de un apilamiento, sección y/o celda individual de la DMFC; interrumpir el funcionamiento continuo de la DMFC repentinamente y observar la caída del potencial; evaluar el estado de la celda y del apilamiento y/o la demanda de metanol basándose en los potenciales medidos; y ajustar de manera correctiva la concentración de metanol de la DMFC. Los sistemas de la presente invención comprenden un apilamiento de DMFC. El apilamiento de DMFC está colocado de forma que el aire denudado que sale del apilamiento se evacúa hacia abajo y todo el combustible que sale de la pila fluye hacia arriba. El apilamiento de DMFC además está equipado con un medio para una función de diagnóstico de interrupción del aire o para desconectar momentáneamente la DMFC de su carga; un medio para medir la caída de potencial de un apilamiento, sección y/o celda individual de la DMFC; un medio para evaluar el estado de la celda y del apilamiento y/o la demanda de metanol basado en los potenciales medidos; y un medio para ajustar de manera correctiva la concentración de metanol de la DMFC.

Estos métodos y sistemas se dirigen al funcionamiento de una celda de combustible a una potencia de salida y a una temperatura del apilamiento predefinidas mediante el uso de una función de diagnóstico periódico. Esta función de diagnóstico periódico mide el traspaso por difusión de metanol en diversas condiciones, y ajusta la concentración del combustible de metanol para mantener una producción y temperatura estables. Los métodos y sistemas de la presente invención permiten realizar una rebaja en la difusión de metanol a través de la PEM. Por tanto, a una temperatura de funcionamiento normal, por ejemplo, de 70 °C, la celda puede funcionar a todas las demandas de potencia de salida, desde una muy baja hasta la máxima potencia de salida. Además, mediante el uso de la técnica de diagnóstico de acuerdo con los métodos y sistemas de la presente invención, la celda se puede colocar en un estado de espera, p.ej. a 5 °C, independientemente de la temperatura ambiental, de forma que la celda no necesita ningún reductor del punto de congelación u otro medio para prevenir daños por congelación.

La técnica de diagnóstico periódico usada en la presente invención implica la perturbación del funcionamiento para medir la caída de potencial inmediatamente después de interrumpir repentinamente el funcionamiento de la celda. Los métodos o medios de perturbación incluyen, pero sin limitación, parar repentinamente el suministro de oxidante y desconectar el apilamiento de su carga. En el método A, en el que se para repentinamente el suministro de oxidante, el área bajo la curva de caída mostrada en la Figura 2 (véase el número 4) se usa para cuantificar la concentración de metanol en el cátodo. Esto es una expresión de la velocidad de difusión de metanol hacia el cátodo que provoca la polarización e inhibe la congelación debido a la generación de calor a través de la oxidación del metanol con el aire disponible. El método B, que implica la desconexión del apilamiento de su carga, llega a la misma cuantificación de la velocidad de difusión del metanol mediante el cálculo la velocidad de difusión a partir de la curva transitoria. La velocidad de difusión es proporcional a la velocidad de caída del potencial, que se calcula a partir de la curva de caída. Véase la Figura 2, Número 2.

El objetivo de los métodos y sistemas de la presente invención es mantener una temperatura especificada y un consumo de potencia sin una manipulación externa en todas las condiciones de temperatura ambiental, desde temperaturas de congelación hasta temperaturas veraniegas elevadas mediante el uso de la técnica de diagnóstico para medir la pérdida de metanol del lado del ánodo hacia el lado del cátodo por difusión, y compensar esta pérdida en todas las condiciones de funcionamiento por medio del ajuste de la concentración de metanol en la alimentación suministrando la cantidad correcta de metanol del 100% para mantener la estabilidad de funcionamiento. Esto se realiza suministrando combustible concentrado (p.ej., metanol al 100%) desde un tanque por medio de una bomba. Con el método y sistema de la presente invención, se puede mantener una cantidad óptima de metanol en el MEA con cualquier ajuste de producción de potencia elegida arbitraria. Mediante el uso del método y sistema de la presente invención durante las fases de encendido, de funcionamiento normal a una producción de potencia variable y de apagado o en espera, se puede mantener una temperatura seleccionada en la superficie del MEA y en el apilamiento, por lo que se previenen daños por congelación. La presente invención proporciona un medio de control de las condiciones de funcionamiento del apilamiento a todos los niveles de potencia desde cero hasta la producción de potencia nominal máxima continuamente, y permite que un apilamiento funcione en unos límites mucho más amplios de condiciones de funcionamiento que previamente. Por lo tanto, los métodos y sistemas de la presente invención evitan el uso de sistemas de control con sensores de metanol. Esto facilita la sustitución del apagado pasivo y el riesgo de congelación mediante un apagado y encendido activos controlados sin el uso de dispositivos y procedimientos con sensores de control periféricos. Tales sistemas y métodos evitan la necesidad de añadir y hacer fluir reductores del punto de congelación.

Al mismo tiempo, los métodos y sistemas de la presente invención, por medio de una función de diagnóstico de interrupción del aire o desconexión momentánea de la DMFC de su carga y el suministro de datos precisos sobre el

- efecto de la concentración sobre las velocidades de difusión del metanol, posibilitan una evaluación precisa del estado de las celdas y del apilamiento, y una determinación adecuada y precisa de la demanda de metanol para mantener un consumo de potencia y/o una temperatura del apilamiento arbitrarios. Esto no se ha realizado antes, y los apilamientos con los métodos y sistemas de la presente invención funcionan actualmente en condiciones binarias de encendido o apagado, con el riesgo de daños por congelación en el estado pasivo.
- 5
- Un aspecto de la presente invención es posibilitar el mantenimiento de condiciones sin congelación en el apilamiento utilizando la energía liberada por la oxidación del combustible de metanol difundido al cátodo, y de ese modo eliminar la necesidad de añadir un líquido protector contra la congelación a la celda al almacenarla en condiciones de congelación.
- 10
- Otro aspecto de la presente invención es permitir la corrección de la desviación experimental habitual de la medida del traspaso de metanol provocado por la permeabilidad del CO₂ a través de la membrana de electrolito polimérico.
- Los métodos y sistemas de la presente invención determinan la dosis exacta de combustible de metanol necesaria para satisfacer el estado de funcionamiento seleccionado resolviendo una ecuación de la demanda de combustible basándose en cuatro factores. Son:
- 15
- La conversión faradaica estequiométrica compensada por un término que cubre la pérdida de masa debida a la evaporación;
- Un factor que compensa exactamente el metanol perdido debido al traspaso por difusión;
- Un factor para la compensación de los efectos de la temperatura sobre las reacciones químicas y el mantenimiento de una temperatura de funcionamiento adecuada en el apilamiento; y
- 20
- un factor sin explotar hasta ahora basado en los resultados de los efectos transitorios sobre el potencial de la celda a circuito abierto cuando el funcionamiento de la celda se interrumpe temporalmente interrumpiendo el flujo de aire o desconectando la celda.
- El algoritmo usado en los métodos y sistemas de la presente invención para determinar la demanda de metanol es el siguiente:
- 25
- $$F_{\text{MeOH_Dosis}} = F_{\text{esteq}} + F_{\text{trasp}} + F_{\text{temp}} + F_{dU/dt}$$
- en el que:
- $F_{\text{MeOH_Dosis}}$ es la cantidad de metanol puro suministrado a la cámara de mezcla del ánodo de la celda de combustible DMFC.
- 30
- F_{esteq} consiste en dos elementos, $F(I) + F_{\text{evap}}(T)$, y es la cantidad de reactivo de metanol a suministrar a la cámara de mezcla del ánodo de la celda de combustible DMFC debido al consumo por el suministro de corriente y las pérdidas por evaporación. El elemento $F(I)$ es el equivalente de metanol consumido electroquímicamente estequiométrico convertido en corriente (I), y el elemento $F_{\text{evap}}(T)$ es la cantidad de metanol, dependiente de la temperatura, determinada experimentalmente, perdida del sistema por evaporación.
- 35
- F_{trasp} es la cantidad de metanol suministrada a la cámara de mezcla del ánodo de la celda de combustible DMFC para compensar la difusión de metanol del ánodo al cátodo. F_{trasp} depende de la elección del material de la membrana y de la temperatura, y depende de manera no lineal de la corriente extraída de la celda de combustible. F_{trasp} se determina experimentalmente para diferentes materiales a diferentes temperaturas. Esta función no lineal es parcialmente responsable de la respuesta de retroalimentación que mantiene de manera deseable la celda de combustible en las condiciones de funcionamiento especificadas.
- 40
- F_{temp} es una función que determina la temperatura de funcionamiento óptima del apilamiento controlando el flujo de metanol. La función determina si se añade metanol cuando la temperatura es demasiado baja, y reduce el suministro de metanol si la temperatura es demasiado alta. La determinación del valor de F_{temp} es de gran importancia, especialmente cuando funciona a baja potencia y a temperaturas bajo cero. Esta técnica de control permite que la celda funcione justo a la potencia y temperatura correctas en las condiciones de encendido y apagado, y facilita un
- 45
- apagado activo a baja potencia y baja temperatura. F_{temp} , por tanto, depende de manera no lineal del consumo de corriente del apilamiento de celdas de combustible, y depende de la elección y las dimensiones del material de la membrana de electrolito polimérico (PEM) y la temperatura. F_{temp} se determina experimentalmente para la configuración de apilamiento concreta, que comprende la elección del material de la membrana, y se determina a diversas temperaturas de funcionamiento y valores de consumo de corriente.
- 50
- $F_{dU/dt}$ es una función que se determina mediante el potencial de la celda durante una etapa de corriente de diagnóstico o alternativamente mediante una perturbación del combustible y del flujo de oxidante. Se provoca un evento de cambio de corriente para distinguir si la concentración de metanol en el ánodo corresponde a un valor deseado. El consumo de corriente se interrumpe repentinamente y se restablece durante un periodo corto de tiempo de 10 a 100 segundos. Se puede determinar la concentración de metanol determinando la primera derivada dU/dt de

la respuesta potencial-tiempo. De manera alternativa, se puede calcular la integral de la respuesta del potencial y usarla para determinar la concentración de metanol en el ánodo. El potencial de la celda se ve afectado por una interacción compleja de la cinética del electrodo y fenómenos transitorios en el transporte de masa, de forma que se utilizan estas respuestas rápidas y transitorias reversibles a los cambios de la carga para determinar la cantidad de reactivo de metanol disponible en el ánodo.

La Figura 1 muestra las diferencias en el gradiente de concentración de metanol a través de la sección de una celda de combustible individual. En la Figura 1 se presentan dos representaciones esquemáticas, la Parte A y la Parte B. La Parte A muestra la concentración de metanol representada como la ordenada (eje y) mientras la celda está produciendo corriente; y la Parte B ilustra la concentración de metanol cuando se interrumpe el consumo de corriente. La celda está limitada por un par de placas separadoras bipolares (véase la Figura 1, Número 8) entre las que está intercalado el electrodo del cátodo (véase la Figura 1, Número 4), la membrana de electrolito polimérico (véase la Figura 1, Número 7) y el electrodo del ánodo (véase la Figura 1, Número 3). Cuando el circuito de la celda está abierto, la concentración de metanol en la interfase anódica de la membrana de electrolito polimérico es la misma que en la superficie exterior del electrodo del ánodo, como se muestra en la Figura 1, Número 1. Cuando no hay un consumo de metanol significativo, habrá muy poco cambio de concentración a través del electrodo, como se muestra en la Figura 1, Número 1. El metanol tiene tiempo suficiente para saturar el electrodo del ánodo, y una consecuencia es el establecimiento de un gradiente de concentración pronunciado (véase la Figura 1, Número 2) que atraviesa la PEM, que impulsa la difusión de metanol desde el lado del ánodo hacia el lado del cátodo (véase la Figura 1, Número 3) de la PEM. Aquí, el metanol que se traspasa por difusión se oxida, lo que conduce a un potencial de polarización que reduce el potencial de la celda observado en comparación con el potencial inicial de la celda a circuito abierto. Después de un periodo en general de 200 a 300 segundos, se observa un potencial reducido y estable de la celda, algo inferior a la OCV. Cuando se extrae corriente de la celda (Parte A de la Figura 1), se consume metanol en el ánodo y la concentración en el electrodo del ánodo/PEM (véase la Figura 1, Número 5) disminuye y se aproxima a cero en la interfase cátodo/PEM (véase la Figura 1, Número 6). El gradiente de concentración que atraviesa la PEM (véase la Figura 1, Número 7) es bajo, y el metanol transferido al cátodo (véase la Figura 1, Número 3) se oxida completamente. En estas condiciones, el potencial de la celda a circuito abierto se aproxima al valor teórico, y no se ve afectado por la polarización.

La Figura 2 representa el perfil de caída del potencial de la celda tras una interrupción repentina del consumo de corriente. El valor de OCV, (U_1), se puede medir solamente como el potencial de la celda inicial inmediatamente tras una interrupción del consumo de corriente. Esto se muestra en el Número 1 de la Figura 2. U_1 solamente se puede medir inmediatamente tras una interrupción de la corriente, y el valor generalmente es de hasta 200 mV mayor que el potencial de la celda observado durante el consumo de corriente debido al efecto de polarización del traspaso de metanol en el cátodo. Este potencial elevado de la celda que se aproxima al OCV teórico se observa solamente cuando el traspaso de metanol es bajo debido al bajo gradiente de concentración que existe entre el ánodo y el cátodo en el momento en el que termina el consumo de corriente. Sin embargo, el potencial observado cambia rápidamente después debido a una elevación del gradiente de concentración de metanol en la PEM impulsado por el nivel elevado de concentración de metanol en el ánodo. La caída del potencial de la celda mostrada en el número 2 de la Figura 2 inmediatamente tras la interrupción del consumo de corriente hasta el estado estacionario U_2 (véase el número 3 de la Figura 2), observado tras un intervalo de tiempo generalmente de 10 a 100 segundos, se debe a la elevación resultante de la concentración de metanol en el cátodo debido al traspaso por difusión. La cinética de este cambio se puede estudiar mediante el uso de procedimientos matemáticos convencionales para obtener una información exacta sobre la velocidad de difusión, y por tanto el traspaso de metanol hacia el cátodo. Se ha descubierto que la acumulación transitoria de metanol en el cátodo debida al traspaso por difusión se puede evaluar rápidamente mediante el uso del primer diferencial (dU/dt) del cambio de potencial tras la interrupción del consumo de corriente. Mediante el cálculo, esta velocidad de caída del potencial proporciona una estimación exacta del coeficiente de transferencia de masa, y después se usa para cuantificar la transferencia de masa y para obtener una estimación fiable del verdadero potencial de la celda a circuito abierto. De manera alternativa, se puede evaluar la cantidad de reactivo de metanol sumando el cambio de potencial en función del tiempo. La integral obtenida (véase el Número 4 de la Figura 2) cuantifica así la energía contenida en el metanol transferido al cátodo. Esta cantidad de reactivo se puede igualar al equivalente en culombios de la energía del combustible de metanol transferido al cátodo. El uso de curvas de respuesta dinámica y transitorias se describe en P. Argyropoulos et al. en "Dynamic response of the direct methanol fuel cell under variable load conditions", *Journal of Power Sources* 87 (2000) 153-161. De manera análoga, la información obtenida mediante una respuesta a la perturbación del consumo de corriente se puede obtener alterando el suministro del reactivo de aire y combustible al apilamiento, y obteniendo datos relevantes a partir de la respuesta en el potencial de la celda U . Los datos obtenidos experimentalmente definen las características del apilamiento y se usan para controlar el suministro adecuado de metanol en todas las condiciones de funcionamiento, compensando la pérdida de metanol debida al traspaso, y utilizando el calor de la reacción en el cátodo para mantener un funcionamiento estable a un bajo consumo de potencia a temperaturas bajo cero. Para realizar esto, unas bombas auxiliares bombean metanol muy concentrado para ajustar la concentración de metanol en el ánodo a la concentración necesaria, y se puede restablecer el suministro de aire y el consumo de corriente para mantener el apilamiento de celdas por encima de la temperatura de congelación.

Para los métodos y sistemas de la presente invención, se equipa una celda de combustible DMFC con unidades de suministro auxiliares y periféricas. De manera más específica, la DMFC se equipa con un medio para una función de

diagnóstico de interrupción del aire o de desconexión momentánea de la DMFC de su carga, un medio para medir la caída de potencial de un apilamiento, sección y/o celda individual de la DMFC, un medio para evaluar el estado de la celda y del apilamiento y/o la demanda de metanol basándose en los potenciales medidos; y un medio para ajustar de manera correctiva la concentración de metanol de la DMFC. Los expertos en la técnica conocen diversos medios con tales funciones, y están disponibles comercialmente. Por ejemplo, en una realización, la corriente del apilamiento y la interrupción de la corriente del apilamiento se consiguen por medio de una carga controlada electrónicamente (carga electrónica ZS Hoherl & Hackl). Las concentraciones de metanol se pueden verificar mediante el uso de un densímetro tal como el disponible comercialmente de ANTON PAAR - DMA 35. Los potenciales de las celdas se pueden medir de manera diferencial, por ejemplo, con un amplificador de instrumentación INA333, y se pueden tomar muestras con un conversor analógico-digital ANS8320 y un microcontrolador LPC2387. Las temperaturas se pueden medir, por ejemplo, con una termorresistencia (componente PT100), y los datos se pueden almacenar con un microcontrolador, tal como el microcontrolador LPC2387.

El siguiente ejemplo no limitante ilustra adicionalmente la presente invención.

Ejemplo 1

Una celda de combustible DMFC de una potencia nominal de 500 vatios se equipó con todas las unidades de suministro auxiliares y periféricas. La DMFC se equipó con medios para monitorizar los dispositivos de medida del potencial del apilamiento, secciones y celdas individuales.

Para permitir el funcionamiento a densidades de corriente bajas, en las que el flujo de combustible y de aire oxidante es bajo, el aire denudado que sale del apilamiento se evacúa hacia abajo y el combustible que sale del apilamiento fluye hacia arriba. Esto asegura que el gas CO₂ producido en el sistema de combustible saldrá hacia arriba, y que el agua del aire fluirá hacia abajo. Esta característica evita atascar el flujo libre de los reactivos en la celda.

Durante el encendido del apilamiento de DMFC, el tanque de combustible de metanol y agua se rellena inicialmente con combustible que contiene metanol 1,0 molar. Las consideraciones sobre la difusión han limitado el intervalo a un intervalo preferido de 0,5-2 M, lo más preferiblemente metanol 1,0 M, que se usa ya que representa un compromiso adecuado entre las consideraciones sobre la densidad de potencia del apilamiento y la limitación del grado de traspaso por difusión y retro-reacción en la celda individual del apilamiento. Una bomba aseguró que la cantidad correcta de combustible llenase el sistema y alcanzase la superficie del MEA anódico.

Cuando la celda funciona a baja potencia durante periodos prolongados, la difusión de metanol a través de la membrana de electrolito encuentra el aire en la superficie catalítica de la superficie de oxidación del canal de aire y se oxida rápidamente hasta agua. La generación del producto de reacción en el lado oxidante se puede acumular y conducir a un bloqueo, a menos que se drene por gravedad.

Durante el encendido por primera vez, los MEAs se activan como se describió en la solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 20090269625A1. El conjunto membrana-electrodo se inicializa y se activa aplicando repetidamente un potencial creciente o decreciente en cada uno de una diversidad de ciclos a lo largo de un intervalo de potenciales de al menos 0,1 voltios, p.ej., al menos 0,2 voltios o al menos 0,3 voltios, hasta que el conjunto membrana-electrodo se activa sustancialmente.

Posteriormente, comienza el funcionamiento normal activando todas las bombas de suministro a la velocidad de dosificación requerida. Se suministró un combustible adecuado y un oxidante de aire a las superficies del MEA del reactor, y se comprobó que los potenciales de las celdas a circuito abierto estuvieron dentro de los intervalos esperados en todas las celdas del apilamiento. La determinación del estado de las celdas y del apilamiento usó una función de cálculo de almacenamiento de datos que está programada con el algoritmo de control descrito anteriormente, y que se basa en los datos experimentales para calcular los valores de las funciones utilizadas. Tras alcanzar el nivel de OCV esperado y considerar que las celdas individuales y el apilamiento estaban en un régimen establecido de funcionamiento normal, se interrumpió el consumo de corriente desconectando la celda durante 10 segundos, y se monitorizó el potencial de las celdas. La duración de la interrupción del consumo de corriente solamente necesita ser lo suficientemente largo para posibilitar una medida fiable del valor de dU/dt .

El nivel de potencial de las celdas cayó a un nivel de 0,67 voltios por celda. El cambio del potencial fue de 0,19 voltios. Se registró la caída de potencial, y el valor se almacenó en un dispositivo informático y después se evaluó mediante el uso del algoritmo funcional para calcular la concentración de metanol necesaria para mantener las condiciones de funcionamiento estables deseadas del apilamiento a 70 °C. Después se restableció el consumo de corriente.

El consumo de metanol se observó como 4,7 ml de metanol/minuto, y los periféricos del sistema requirieron 80 vatios de potencia para mantener las necesidades de funcionamiento y para mantener una temperatura del apilamiento de 70 °C.

Al variar la carga del apilamiento por etapas, el consumo de metanol real dependió de la temperatura del apilamiento y del consumo de potencia eléctrica. La concentración de metanol se ajustó automáticamente por medio de una bomba dosificadora de combustible al nivel correcto a la producción de potencia requerida. El apilamiento se colocó

después en un refrigerador a -20 °C y se reanudó el funcionamiento normal. La carga se redujo y el apilamiento se aproximó al estado de espera.

5 Se conectó una carga de prueba a la celda para consumir un nivel bajo de potencia para suministrar al equipo periférico para el que la demanda de potencia fue de 30 vatios, que fue una potencia insuficiente para mantener la temperatura del cátodo por encima de 5 °C. Al alcanzar una temperatura del cátodo de 5 °C, la bomba dosificadora de metanol comenzó a elevar la concentración de metanol en el ánodo hasta 4,2 M para mantener una temperatura de funcionamiento del apilamiento de 5 °C.

10 El equipo se mantuvo a una temperatura ambiental de -20 °C durante 8 horas y después se volvió a calentar a una temperatura de funcionamiento de 70 grados suministrando más metanol al ánodo sin incrementar el consumo de potencia por encima de lo necesario para mantener las necesidades internas del equipo auxiliar y periférico. Al alcanzar 70 °C, el equipo se volvió a enfriar y calentar durante 5 ciclos para demostrar la fiabilidad del método de funcionamiento. Esto demuestra que el mecanismo de control del traspaso es un método fiable de calentamiento a una temperatura de apilamiento especificada, y es capaz de mantener una temperatura establecida a niveles de producción de potencia desde el máximo a potencia máxima hasta el mínimo en un estado de espera.

15 La combinación del ajuste compensatorio de la concentración de combustible combinado con el análisis del cambio del potencial de las celdas en la interrupción del consumo de corriente proporcionó la base para el ajuste correctivo de la concentración de metanol en la reanudación del funcionamiento a una carga eléctrica asignada.

20 El procedimiento de diagnóstico se debe repetir a intervalos con un periodo que varía dependiendo de las condiciones de funcionamiento. Así, las temperaturas ambientales normales permiten intervalos de monitorización de diagnóstico de 30 minutos o más, mientras los intervalos se pueden reducir cuando la temperatura ambiental cae cerca de la temperatura de congelación, p.ej. 10 minutos entre eventos de diagnóstico.

REIVINDICACIONES

1. Un método de funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo (DMFC) a niveles variables de potencia, y de protección de la DMFC de las variaciones transitorias de la temperatura ambiental, y dicho método comprende:
- 5 (a) colocar un apilamiento de DMFC de forma que el aire denudado que sale del apilamiento se evacúa hacia abajo y todo el combustible que sale de la pila fluye hacia arriba;
- (b) monitorizar continuamente el potencial de un apilamiento, sección y/o celda individual de la DMFC;
- (c) interrumpir el funcionamiento continuo de la DMFC repentinamente y observar la caída del potencial;
- 10 (d) evaluar el estado de la celda y del apilamiento y/o la demanda de metanol basándose en los potenciales medidos por medio del algoritmo
- $F_{MeOH_Dosis} = F_{esteq} + F_{trasp} + F_{temp} + F_{du/dt}$, en el que
- F_{MeOH_Dosis} es la cantidad de metanol puro suministrado a la cámara de mezcla del ánodo de la celda de combustible DMFC,
- 15 F_{esteq} es la cantidad de reactivo de metanol a suministrar a la cámara de mezcla del ánodo de la celda de combustible DMFC debido al consumo por el suministro de corriente y a las pérdidas por evaporación,
- F_{trasp} es la cantidad de metanol suministrada a la cámara de mezcla del ánodo de la celda de combustible DMFC para compensar la difusión de metanol del ánodo al cátodo,
- F_{temp} es la cantidad de metanol necesaria para mantener una configuración de apilamiento a una temperatura de funcionamiento seleccionada, y
- 20 $F_{du/dt}$ es la cantidad de reactivo de metanol disponible en el ánodo como se determina mediante el potencial de la celda durante una etapa de corriente de diagnóstico o de manera alternativa mediante una perturbación del flujo de combustible y de oxidante; y
- (e) ajustar de manera correctiva la concentración de metanol de la DMFC.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende además mantener las condiciones sin congelación en el apilamiento de DMFC utilizando la energía liberada por la oxidación del metanol de traspaso, en el que el metanol de traspaso es el combustible de metanol que ha difundido hacia un cátodo del apilamiento de DMFC.
- 25 3. Un sistema de funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo (DMFC) a niveles variables de potencia, y de protección de la DMFC de las variaciones transitorias de la temperatura ambiental, y dicho sistema comprende:
- 30 (a) un apilamiento de DMFC dispuesto de forma que el aire denudado que sale del apilamiento se evacúa hacia abajo y todo el combustible que sale de la pila fluye hacia arriba;
- (b) un medio para una función de diagnóstico de interrupción del aire o para la desconexión momentánea de la DMFC de su carga;
- (c) un medio para medir la caída de potencial de un apilamiento, sección y/o celda individual de la DMFC;
- 35 (d) un medio para evaluar el estado de la celda y del apilamiento y/o la demanda de metanol basándose en los potenciales medidos por medio del algoritmo
- $F_{MeOH_Dosis} = F_{esteq} + F_{trasp} + F_{temp} + F_{du/dt}$, en el que
- F_{MeOH_Dosis} es la cantidad de metanol puro suministrado a la cámara de mezcla del ánodo de la celda de combustible DMFC,
- 40 F_{esteq} es la cantidad de reactivo de metanol a suministrar a la cámara de mezcla del ánodo de la celda de combustible DMFC debido al consumo por el suministro de corriente y a las pérdidas por evaporación,
- F_{trasp} es la cantidad de metanol suministrada a la cámara de mezcla del ánodo de la celda de combustible DMFC para compensar la difusión de metanol del ánodo al cátodo,
- F_{temp} es la cantidad de metanol necesaria para mantener una configuración de apilamiento a una temperatura de funcionamiento seleccionada, y en la que
- 45 $F_{du/dt}$ es la cantidad de reactivo de metanol disponible en el ánodo como se determina mediante el potencial

de la celda durante una etapa de corriente de diagnóstico o de manera alternativa mediante una perturbación del flujo de combustible y de oxidante; y

(e) un medio para ajustar de manera correctiva la concentración de metanol de la DMFC.

4. El sistema de la reivindicación 3, que funciona sin el uso de un sistema de control con sensor de metanol.
5. El sistema de la reivindicación 3, que funciona sin el uso de un reductor del punto de congelación.

Cambios en el gradiente de concentración con y sin consumo de corriente

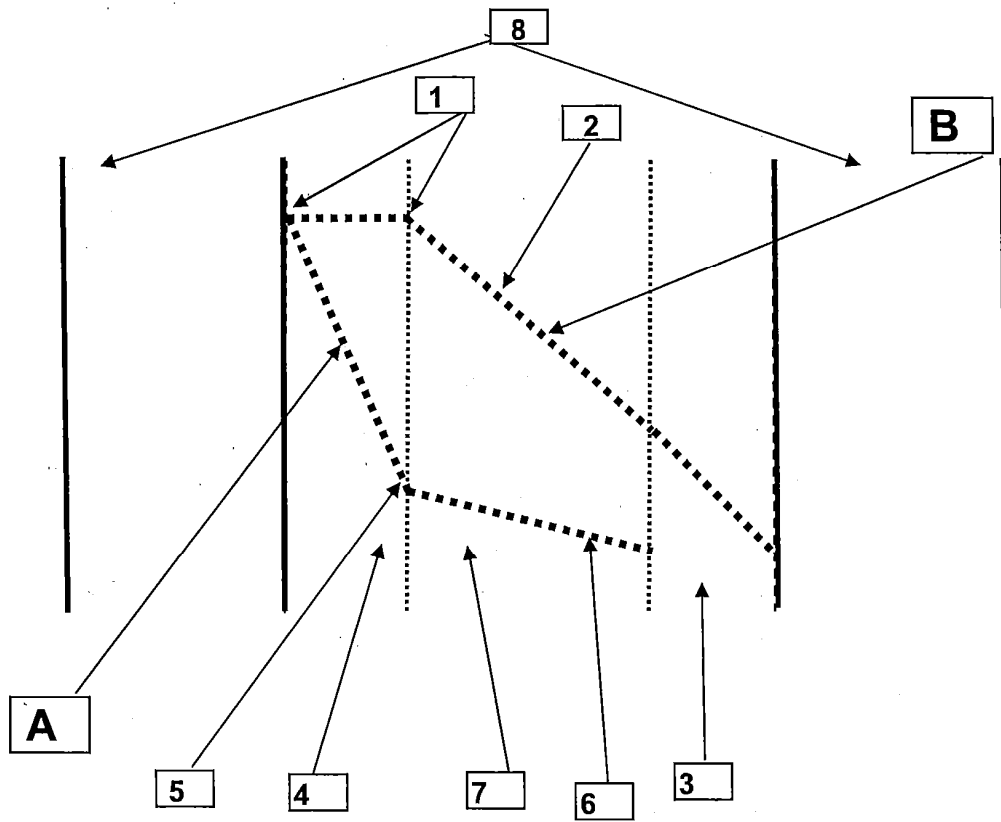


Fig. 1. Cambios en el gradiente de concentración con (A) y sin (B) consumo de corriente

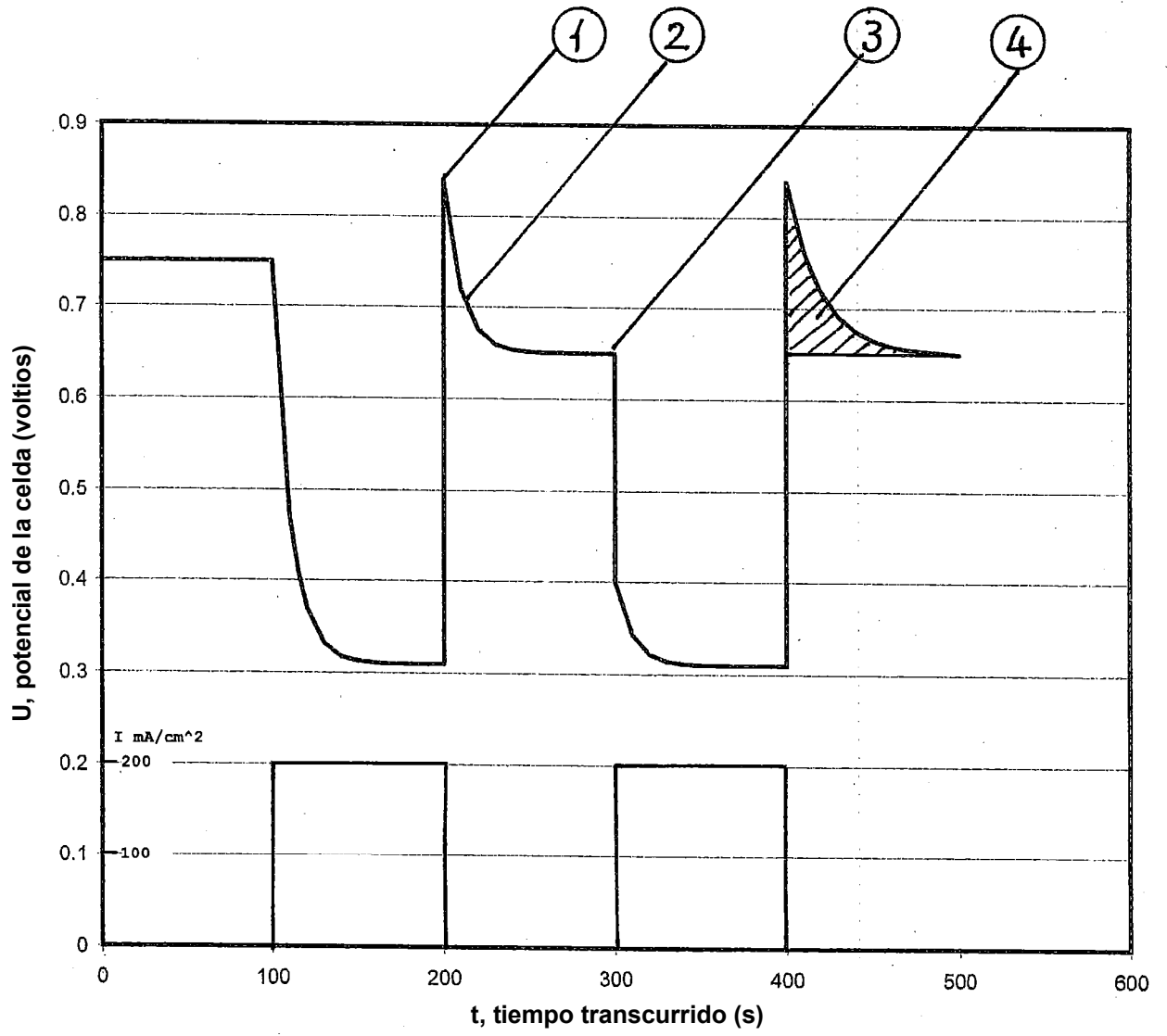


Fig. 2.