



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02813321.8

[43] 公开日 2004年8月18日

[11] 公开号 CN 1522476A

[22] 申请日 2002.5.14 [21] 申请号 02813321.8

[30] 优先权

[32] 2001.6.1 [33] US [31] 09/872,957

[86] 国际申请 PCT/US2002/015656 2002.5.14

[87] 国际公布 WO2002/099911 英 2002.12.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.30

[71] 申请人 UTC 燃料电池有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 D·A·康迪特

R·D·布里乌尔特

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

司

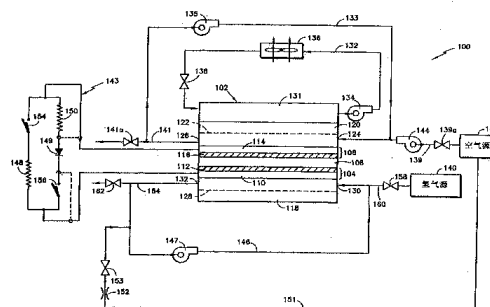
代理人 戈泊程伟

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 4 页  
按照条约第 19 条的修改 6 页

[54] 发明名称 用于氢气 - 空气燃料电池系统的关闭程序

[57] 摘要

一种燃料电池系统 (100) 可通过下列程序关停: 断开主负载 (148)、切断气流 (139) 并以可使燃料电池气体在各电池之间达到平衡的方式控制进入系统的燃料流 (141) (包括切断该燃料流) 及自系统排出的气流, 此时, 平衡气体组成包含至少 0.0001% 氢气 (以体积计) (且较佳以体积计介于 1.0% 和小于 4.0% 氢气之间) 且其余为氮气及其他可能的对该燃料电池呈惰性且无害的气体, 所有氧气已通过 在电池内与氢气反应而被消耗。在整个关停期间使该等电池内一直保持此气体组成, 例如通过添加氢气以补充任何在关停期间因与泄漏于电池中的空气反应而消耗掉的氢气。此关停程序实质上不会引起电池性能的任何损失。



1、一种用于关停一工作中燃料电池系统的程序，该系统包括至少一燃料电池，其中在该燃料电池系统正常工作期间，一连续空气流被供给一阴极流区域并通过该阴极流区域与一布置于每一燃料电池内电解质的一侧的阴极电极接触，且一连续新鲜含氢燃料流被供给一阳极流区域并通过该阳极流区域与一布置于电解质另一侧的阳极电极接触，且该燃料电池在一外电路内产生一电流，其中该电流用于驱动一连接于该外电路的主负载，该关停程序包括：

断开该主负载与该外电路的连接；

10 切断通往该阴极流区域的新鲜空气流；

切断该新鲜空气流后，通过使氢气与氧气在该等燃料电池内反应降低该阴极流区域内剩余氧气的浓度并增加该等燃料电池内的氢气浓度直至该阳极和阴极流区域内不存在氧气且该阳极和阴极流区域内的气体组成达到一其中包含至少 0.0001%氢气且其余为燃料电池惰性气体的平衡气体组成为止；及

15 当达到该平衡气体组成时，在该系统关停期间一直保持一其中包含至少 0.0001%氢气且其余为燃料电池惰性气体的气体组成。

2、根据权利要求 1 所述的关停程序，其中该燃料电池惰性气体的平衡气体组成包括氮气，且该平衡气体组成中的所有氮气均来自引入该燃料电池系统的空气，包括将燃料供给阳极流区域前混入含氢燃料内的空气（若有）。

3、根据权利要求 1 所述的关停程序，其中该平衡气体组成的氢气浓度介于 0.0001%至 10.0%之间，其余为燃料电池惰性气体，且该保持一其中包含至少 0.0001%氢气的气体组成之步骤包括在该系统关停期间一直保持一其中氢气浓度介于 0.0001%至 10.0%之间且其余为燃料电池惰性气体的气体组成。

30 4、根据权利要求 3 所述的关停程序，其中该降低氧气浓度的步骤

包括切断进入该阳极流区域的燃料流，其中在该断开主负载的步骤之后及在该切断空气流的步骤之后，但在该切断至阳极的燃料流的步骤之前，将一辅助负载跨接于该等电池两端，并保持该负载直至每一电池的电池电压降低至 0.2 伏或以下为止。

5

5、根据权利要求 1 所述的关停程序，其中该平衡气体组成中的氢气浓度在 0.0001%和小于 4.0%的范围内，其余为燃料电池惰性气体，且该保持一其中含有至少 0.0001%氢气的气体组成的步骤包括在该系统关停期间一直保持一其中氢气浓度介于 0.0001%和小于 4.0%之间内且其余为燃料电池惰性气体的气体组成。

10

6、根据权利要求 1 所述的关停程序，其中该平衡气体组成中的氢气浓度在 1.0%和小于 4.0%的范围内，且该保持一其中包含至少 0.0001%氢气的气体组成的步骤包括在该系统关停期间一直保持一其中氢气浓度介于 1.0%和小于 4.0%之间且其余为燃料电池惰性气体的气体组成。

15

7、根据权利要求 3 所述的关停程序，其中该降低阴极流区域内氧气浓度的步骤包括通过一循环回路循环该阴极流区域气体直至该阳极或阴极流区域内不存在氧气为止。

20

8、根据权利要求 7 所述的关停程序，其中该降低氧气浓度的步骤包括将一辅助负载跨接于电池两端，并保持该负载直至每一电池的电池电压降低至 0.2 伏或以下为止。

25

9、根据权利要求 3 所述的关停程序，其中该电解质为一质子交换膜形式。

10、根据权利要求 3 所述的关停程序，其中该电解质为一酸性水性电解质形式。

30

11、根据权利要求 4 所述的关停程序，其中该辅助负载在该系统

关停期间一直保持连接。

12、根据权利要求 9 所述的关停程序，其中在关停期间结束时若  
欲重新启动该燃料电池，则需用含氢燃料吹扫该阳极流区域且用空气  
5 吹扫该阴极流区域，然后重新将该主负载跨接于该电池两端。

13、根据权利要求 7 所述的关停程序，其中在该降低氢气浓度的  
步骤期间但在切断进入该阴极流区域的空气流之后，采取添加所需量  
氧气至阳极流区域的步骤以将燃料电池内的氢气浓度降低至一介于  
10 0.0001%至 10%间的平衡浓度，其余为燃料电池惰性气体。

14、根据权利要求 13 所述的关停程序，其中该添加氧气的步骤包  
括添加所需量的氧气以将燃料电池内的氢气浓度降低至一介于 1.0%  
和小于 4%之间的平衡浓度。

15 15、根据权利要求 1 所述的关停程序，其中在该系统关停期间一  
直保持一其中包含至少 0.0001%氢气浓度的气体组成的步骤包括在整个  
该关停期间至少定期测定燃料电池内的氢气浓度，及添加所需氢气  
至阳极流区域以将氢气浓度保持于至少为 0.0001%的期望水平。

20 16、根据权利要求 5 所述的关停程序，其中在关停期间至少定期  
测定该等燃料电池内的氢气气体组成，并添加所需氢气以在该系统关  
停期间一直保持一其中包含至少 0.0001%及小于 4.0%的氢气浓度且其  
余为燃料电池惰性气体的气体组成。

25 17、一种用于关停一工作中燃料电池系统的程序，其中在该燃料  
电池工作期间一连续空气流被供给一阴极流区域与布置于电解质一侧  
的阴极电极接触，且一连续的新鲜含氢燃料流被供给一阳极流区域与  
布置于电解质另一侧的阳极电极接触，且该燃料电池在外电路内产生  
30 电流，其中该电流用于驱动连接于外电路的主负载，该关停程序包括：

断开该主负载与该外电路的连接；

切断至该阴极流区域的新鲜空气流，然后通过以下步骤降低该阴

极流区域内剩余氧气的浓度并增加燃料电池内的氢气浓度：a) 控制进入该燃料电池系统的氢气量；b) 若需要，直接将空气添加于该阳极流区域中；及 c) 控制离开该燃料电池系统的气体的流量，以使该阳极流区域和阴极流区域内的气体达到平衡，此时，平衡气体组成中的氢气浓度介于 0.0001% 及小于 4.0% 氢气之间且其余为燃料电池惰性气体（包括氮气），其中该平衡气体组成中的所有氮气皆来自引入该燃料电池系统中的空气，包括在将燃料供给该阳极流区域前混入燃料的空气（若有）；及

5  
10 当该气体组成达到一其中选定氢气浓度位于该范围内且其余为燃料电池惰性气体的气体组成时，在该主负载断开连接的整段时间内可通过根据需要添加氢气来保持一其中选定氢气浓度位于该范围内且其余为燃料电池惰性气体的平衡气体组成。

15 18、根据权利要求 17 所述的关停程序，其中该降低氧气浓度的步骤包括将一辅助负载跨接于电池两端并保持该负载直至每一电池的电池电压降低至 0.2 伏或以下为止。

## 用于氢气—空气燃料电池系统的关闭程序

### 技术领域

- 5 本发明涉及燃料电池系统，更具体而言，涉及用于关停—运行中燃料电池系统的程序。

### 背景技术

- 在现有技术的燃料电池系统中，已知当电路断开且电池两端不再  
10 有负载时（例如在电池关停时或关停期间），存在于阴极的空气以及  
残留于阳极的氢气通常会引起不可接受的阳极和阴极电位，从而导致  
催化剂和催化剂载体的氧化和腐蚀并伴随电池效能降低。人们曾认为  
在电池关停时需立即使用惰性气体吹扫阳极流区域和阴极流区域两者  
以钝化阳极和阴极从而最小化或防止此种电池效能降低。此外，使用  
15 一惰性气体吹扫可避免在启动时存在氢气与空气的可燃性混合物的可能  
性，此为一安全问题。虽然现有技术最常用的手段是使用 100% 惰性  
气体作为吹扫气，然而，共同拥有的美国专利第 5,013,617 号及第  
5,045,414 号揭示了使用 100% 氮气作为阳极侧吹扫气，而阴极侧吹扫  
混合物则包含百分含量很低的氧气（例如，低于 1%）且其余为氮气。  
20 该两个专利亦讨论了在开始吹扫时可选择在电池两端跨接一虚电性负  
载以迅速将阴极电位降低至可接受的 0.3-0.7 伏之间的范围。

- 人们希望避免在为燃料电池储存及输送一单独惰性气源方面的费  
用，尤其在紧凑及低成本非常重要的自动化应用中及当系统必须经常  
关停和启动时。因此，需要安全、成本有效、不会引起效能显著降低  
25 且在燃料电池系统关停时、关停期间或重新启动时不需使用单独惰性  
气体气源的关停程序。

### 发明内容

- 根据本发明，一燃料电池系统通过以下程序关停：断开主要用电  
30 设备（以下称为“主负载”）；切断空气流；并在燃料流被切断的情

况下以可使燃料电池气体在各电池之间达到平衡的方式控制进入系统的燃料流及排出系统的气流，此时，平衡气体组成（以干基计，例如，不包括水蒸汽）包含至少 0.0001% 的氢气且其余为燃料电池惰性气体；且在关停期间保持此一至少包含 0.0001%（以体积计）的氢气且其余为燃料电池惰性气体的气体组成。较佳地，平衡气体组成中的任何氮气皆来自直接引入系统或混入燃料的空气。

本文所用的“燃料电池惰性气体”指不与氢气或氧气反应或在燃料电池内反应、且不以其他方式显著损害电池效能因而对燃料电池无害的气体。燃料电池惰性气体亦可包括微量大气中的元素。若燃料为纯氢气且氧化剂为空气，“其余”燃料电池惰性气体将基本上全部为氮气，同时含有少量的大气中二氧化碳及微量大气中的其他元素。为本说明书之目的，因二氧化碳不与氢气或氧气反应且对燃料电池无任何其他方式的显著损害而将其视为一燃料电池惰性气体。

若燃料为经重整的烃，则进入电池的燃料包括氢气、二氧化碳及一氧化碳。根据电厂所用燃料处理系统的类型，氢气浓度可介于 30 至 80 体积% 氢气。在此情况下，有时将空气（即，基本为氧气和氮气）注入该阳极流区域的燃料上游以氧化一氧化碳。一氧化碳不是燃料电池惰性气体，在关停程序期间需要通过与氧气反应完全转化为二氧化碳。因而，根据本发明，当燃料电池以一经重整的烃作业时，与使用纯氢气作为燃料的情况相比，“其余燃料电池惰性气体”可包含大量的二氧化碳；然而，使平衡气体组成至少包含 0.0001% 氢气且其余为燃料电池惰性气体的目标是相同的。

通过一系列启动-关停试验发现，在关停时，在阳极及阴极流区域内产生一包含至少稀释浓度的氢气且其余为燃料电池惰性气体的平衡气体组成并随后在关停期间在阳极及阴极流区域内保持此一包含至少稀释浓度的氢气且其余为燃料电池惰性气体之组成基本上可消除当使用其他关停程序时可观察到的效能损失。人们亦观察到本发明的关停程序能够再生一已经历一系列关停和启动（在整个关停期间电池两侧保持 100% 空气）的电池系统所失去的电池效能。此再生是令人惊奇的，因为人们曾认为该失去的效能完全是由不可逆的催化剂及催化剂载体腐蚀造成的。由此效能恢复可得出结论：存在某一造成效能损失的其

他机理，且本发明能恢复大部分（若非几乎全部）该效能损失。此改良在高电流密度时最显著。

人们推断，另一效能衰退机理是碳氧化物形成于碳载体材料表面上及铂氧化物形成于催化剂表面上。人们亦推断，若电极在关停过程  
5 期间（包括当电池处于闲置时）经受一高空气电位，则会形成该等氧化物。该等表面氧化物使碳及铂的可润湿性增加，从而引起局部液泛并因此损失效能。在本发明程序中可能对消除效能衰退起作用的因素是在关停期间保持一低电极电位（相对于标准氢电极）及当存在氢气时的化学及/或电化学反应。

10 在本发明程序中，需在关停期间保持的平衡氢气浓度基于多种因素。一个因素为 0.0001% 的氢气是将电极电位减少（并保持）为低于 0.2 伏而高于标准氢参考电极电位所需的最少氢气量。当低于 0.2 伏时，基本上可消除铂及铂载体的腐蚀和碳及铂的氧化。实际上，较佳采用至少 1% 的氢气浓度是因为两个原因：第一，其将使电极电位降低至低  
15 于 0.1 伏，在此电位水平实质上无腐蚀和表面氧化发生；及，第二，与更低浓度（例如，0.1% 或以下）相比，其更易于测量、监测及控制。

氢气浓度范围的上限对防止电池效能损失并不重要。整个电池具有 100% 氢气时当然会很好地工作，但难于实现且非常昂贵。为此，10  
20 % 的氢气浓度（其余为燃料电池惰性气体）是一个更实际的上限。另一方面，为安全起见，较佳采用并保持低于 4% 的氢气浓度，因为空气中含有高于 4% 的氢气被视为超过其可燃极限。若空气中含有低于 4% 的氢气，那么任何泄漏于或以其他方式引入电池的空气均不会导致危险。若将关停平衡氢气浓度保持于 4% 以下，则本发明将具有一附加优点，即，容许通过简单地通入燃料流和空气流来快速启动燃料电池，  
25 而不需首先用一惰性气体（例如，氮）吹扫来自阴极流区域的氢气。为了更加安全起见，关停期间的氢气浓度以不高于约 3% 为佳。

在本发明之一实施例中，当断开主负载并切断阴极流区域的空气供给后，继续供给阳极流区域新鲜燃料直至其余氧化剂被完全消耗。该氧化剂消耗较佳通过在电池两端跨接一小型辅助负载帮助完成，其  
30 亦能迅速降低电极电位。一旦消耗完所有氧化剂即停止燃料供给，关闭燃料出口阀，并将空气引入阳极流区域（若需要）直至阳极流区域

的氢气浓度降低至一选定的中间浓度水平且高于期望的最终浓度水平。然后中断进入阳极流区域的空气流，并使燃料电池气体达到平衡，该平衡将通过气体在电解质中的扩散及氢气与添加的氧气之间的化学及电化学反应而达到。中间氢气浓度水平根据阳极和阴极流区域的相对体积来选择，以使获得的平衡氢气浓度（即，在所有氧气皆被消耗且氢气和燃料电池惰性气体完全分散于整个电池后）位于期望范围内。然后，在持续关停期间，监测氢气浓度并添加氢气（当且若需要时）以保持期望的氢气浓度水平。由于空气会泄漏或扩散于系统中及/或氢气泄漏或扩散（例如，通过密封）出系统，因而可能需要该后一添加氢气的步骤。当空气泄漏于系统中时，氢气与空气中的氧气反应而被消耗。因而，需要随时补充氢气以将氢气浓度保持于期望范围内。

在本发明关停程序的另一使用纯氢气或具有较高氢气浓度的重整油作为燃料的实施例中，断开主负载且切断至阳极流区域的氢气流和进入并穿过阴极流区域的新鲜空气流二者。这基本上可将初始量氢气捕获于阳极流区域内并将初始量空气捕获于阴极流区域内。在使用纯氢气作为燃料的实际规格的所有燃料电池系统中，所捕获氢气量将显著高于消耗全部所捕获氧气量所需者，因而使氢气浓度高于期望的最终平衡浓度。这种情况亦适用于高氢气浓度的重整油（在此实施例中亦可使用一辅助负载以快速降低电极电位并快速消耗氧气）。在上述任一情况下，均将一高于初始量的受限氧气流（最佳以空气形式）直接提供至阳极流区域中以进一步降低氢气浓度，直至气体达到具有一期望氢气浓度（其余为燃料电池惰性气体）或一位于预选定范围内的氢气浓度（例如，介于1%和3%之间）（其余为燃料电池惰性气体）的平衡气体组成。当平衡氢气浓度为期望浓度时，不再向阳极流区域供给空气。正如上述第一实施例中之状况，在关停期间监测阳极流区域内的氢气浓度。添加额外氢气（当且若需要时）以补充任何通过泄漏或通过任何可能泄漏于系统中的氧气反应而损失的氢气。以此方式将气体组成保持于期望范围内直至该燃料电池系统再次启动为止。

### 30 附图简单说明

图1为可根据本发明程序关停的燃料电池系统的示意图。

图 2 和 3 展示经受两个不同系列的多次启动/关停/存储循环的燃料电池组的效能数据图，其中一个系列的循环包括本发明之关停和存储程序。

5 图 4 展示两个相同燃料电池组的效能数据图，两者均经受数百次启动/关停/存储循环，其中一个循环包括本发明之关停和存储程序。

### 具体实施方式

图 1 中展示一燃料电池系统 100。该系统包括一燃料电池 102，该燃料电池含有一阳极 104（其在本文中亦称为阳极电极）、一阴极 106  
10 （其在本文中亦称为阴极电极）和置于阳极和阴极间的电解质 108。该电解质可采用美国专利第 6,024,848 号所述类型的质子交换膜（PEM）形式，或该电解质可容纳于（例如）通常存在于酸性水性电解质燃料电池（例如，磷酸电解质燃料电池）中的陶瓷基材内。该阳极包括一阳极板 110，其具有一布置于其上且位于该基板面对电解质 108 一侧的  
15 阳极催化剂层 112。该阴极包括一阴极板 114，其具有一布置于其上且位于该基板面对电解质 108 一侧的阴极催化剂层 116。该电池亦包括一毗邻于阳极板 110 的阳极流区域板 118 和毗邻于阴极板 114 的阴极流区域板 120。

阴极流区域板 120 具有多个靠近阴极板延伸穿过该阴极流区域板的通道 122，形成一阴极流区域，用于将一氧化剂（较佳为空气）自入口 124 穿过阴极传送至出口 126。阳极流区域板 118 具有多个靠近阳极板延伸穿过该阳极流区域板的通道 128，形成一阳极流区域，用于将一包含氢气的燃料自入口 130 穿过阳极传送至出口 132。每一电池亦可包括一用于移除电池热量（例如通过使用一水泵 134 使水在流经冷却器  
25 131 的回路 132 中循环）且毗邻于阴极流场板 120 的冷却器 131、一用于散除热量的散热器 136 及一流量调节阀或孔板 138。

虽然仅图示了一个电池 120，实际上一燃料电池系统可包括多个相邻的电性串联连接的电池（即，电池组），每一电池均具有一冷却器或分离器板（未图示）将一电池的阴极流区域板与相邻电池的阳极流区域板隔开。关于如图 1 所示的燃料电池的更详细信息，读者可直接  
30 查阅共同拥有的美国专利第 5,503,944 号和 4,115,627 号。第 ‘944 号专

利阐释了一固态聚合物电解质燃料电池，其中该电解质为一质子交换膜（PEM）。第‘627号专利阐释了一磷酸电解质燃料电池，其中该电解质为容纳于一多孔碳化硅基材层内的液体。本发明尤佳适用于 PEM 电池；但其亦可用于磷酸电池。

5 再一次参见图 1，该燃料电池系统包括一含氢气的燃料源 140 和空气源 142。该燃料可为纯氢气或其他富氢燃料，例如，经重整的天然气或汽油。一管道 139 将空气自源 142 输送至阴极流区域入口 124；一管道 141 自出口运走废气。管道 139、141 中之每一个皆分别包括布置于其中的空气入口阀和出口阀 139a 和 141a。一氧化剂循环回路 133（其中布置有一氧化剂循环鼓风机 135）可用于使废气自阴极流区域出口  
10 126 循环返回阴极流区域入口 124。

该燃料电池系统亦包括一连接阳极和阴极的外电路 143、一布置于管道 139 内的鼓风机 144、一燃料循环回路 146 及一布置于燃料循环回路内的燃料循环回路鼓风机 147。外电路 143 包括一主负载、一与主  
15 负载并联的辅助电阻型负载 150 及与一与该辅助电阻型负载串联的二极管 149。一空气供给管道 151 提供用于将来自空气源 142（或来自除阴极流区域外的任何其他氧气源）的空气在循环鼓风机上游之一位置处添加至燃料循环回路中。一流量限制器 152 和一空气排泄阀 153 布置于管道 151 内。

20 在燃料电池正常作业期间，一主负载开关 154 被闭合（在图中显示其断开），且一辅助负载开关 156 断开，以使该燃料电池为主负载提供电。鼓风机 144、阳极流区域废气循环鼓风机 147 及冷却液泵 134 均处于工作状态。空气流量阀 139a 及 141a 均开启。关闭阀 153 以使无空气经该循环回路流入阳极流区域。一通往阳极流区域的燃料供给  
25 管道 160 中的燃料供给阀 158 开启，同样，阳极废气管道 164 中的阳极废气通气阀 162 亦开启。冷却液回路流量调节阀 138 亦开启；且冷却液泵 134 处于工作状态。

因而，在正常作业期间，来自源 142 的空气持续经管道 139 输送至阴极流区域入口 124 且离开出口 126 流经管道 141。来自源 140 的含  
30 氢气燃料持续经管道 160 输送至阳极流区域。部分阳极废气（包括贫氢燃料）经管道 164 离开阳极通过放气阀 162 排出，同时循环鼓风机

147 以现有技术中已知的方式经循环回路重新循环其余阳极废气使其通过阳极流区域。循环部分阳极废气有助于在阳极流区域的入口 130 至出口 132 之间保持较均匀的气体组成并提高氢气利用率。当氢气通过阳极流区域时，其以一已知方式在阳极催化剂层上进行电化学反应以产生质子（氢离子）和电子。电子通过外电路 143 自阳极 104 流向阴极 106 以向主负载 148 供电。

为关停根据本发明之该实施例的工作中燃料电池系统，断开外电路 143 中的开关 154 以断开主负载 148。燃料流量阀 158 保持开启；且燃料循环鼓风机保持运转以继续再循环部分阳极废气。然而，阳极废气放气阀 162 将根据引入燃料中的氢气百分比及燃料电池阳极和阴极侧的相对体积而保持开启或关闭，如下文所述。通过关闭空气入口阀和空气出口阀 139a 和 141a 将流向阴极流区域的新鲜空气流切断。主空气鼓风机 144 亦关停；然而氧化剂循环鼓风机 135 较佳运转以使空气在阴极流区域出口 126 至阴极流区域入口 124 之间循环。这将在阴极流区域内产生一均匀气体组成且最终有助于加快燃料电池气体在电池内达到平衡。辅助负载 150 通过闭合开关 156 接入。随着电流流过辅助负载，发生典型的电化学反应，使阴极流区域的氧气浓度减少且使电池电压降低。

辅助负载的使用较佳始于当燃料电池内仍有足够氢气与所有氧化剂进行电化学反应时。其较佳至少在电池电压降低至预选定值（较佳为每个电池 0.2 伏或以下）之前保持连接状态。跨接于阳极和阴极两端的二极管 149 用于探测电池电压且只要电池电压高于预选定值就容许电流通过负载 148。以此种方式可将电池电压降低至且随后限制于该预选定值。当电池电压降至每个电池 0.2 伏时，基本上阴极流区域内的所有氧气及任何扩散于电池内的氧气皆已被消耗。此时辅助负载可通过断开开关 156 而断开；但其较佳在关停程序的其余时间保持连接以在电池关停时将电池电压限制于每个电池不大于 0.2 伏。

阳极废气放气阀 162 在前述程序期间是否需要打开取决于引入燃料中的氢气浓度和电池阳极和阴极侧的气体空间相对体积。在阳极侧，其包括阳极流区域及其相关的管道/歧管，例如循环回路管和燃料入口和出口歧管。在阴极侧，其包括阴极流区域及其相关的管道/歧管，例

如，空气循环回路和空气入口和出口歧管。若阳极侧气体空间内捕获了足够的氢气来消耗存在于阴极侧气体空间内的所有氧气，则放气阀 162 可保持关闭。例如，假设燃料侧气体空间的体积为 0.35 立方英尺且氧化剂侧气体空间的体积为 1.00 立方英尺。亦可假设在关闭空气入口及出口阀 139a 和 141a 时，整个阴极侧气体空间的平均氧气浓度为 15%。在这种情况下，若自氢气源 140 供给的燃料中的氢气浓度至少约为 50%，则阳极侧有足够的氢气来消耗阴极侧的所有氧气。若该燃料为氢气浓度仅达 30% 的重整油，则至少需在氧气被消耗期间的部分时间内使燃料放气阀 162 保持开启；或者视情况使其保持开启直至所有氧气被消耗完为止。所属技术领域的技术人员可容易地确定在消耗氧气时是否需要继续通入燃料以及需要通入多长时间。

当消耗尽阳极和阴极流区域内的所有氧气时，关闭燃料供给阀 158 和阳极废气放气阀 162（若开启）；然而，燃料循环鼓风机 147 仍保持工作状态。关停氧化剂循环鼓风机 135。开启空气排泄阀 153，以使额外氧气经循环回路 146 直接进入阳极流区域。阳极流区域内的氢气快速与氧气反应并消耗氧气，同时以慢得多的速度扩散于电解质中。当气体达到平衡时，对阀 153 实施控制以仅容许一定量足以使氢气浓度达到期望水平的氧气进入阳极流区域。这可通过使用适当布置的探测器（未图示）测量氢气浓度来达成。例如，氢气浓度可通过监测阳极流区域内的氢气浓度分两个阶段降低。在第一阶段，将浓度降低至预定的第一水平（以下称水平“A”）；且在第二阶段，将氢气浓度降低至期望的最终水平（以下称水平“B”）。已知电池两侧气体空间的相对体积，当阳极流区域内的氢气浓度达到水平 A 时不再为阳极提供空气。A 的数值被选择为当至阳极流区域的空气流中断时最后的氧气被消耗且随后氢气扩散于整个电池时的数值，B 为最终平衡氢气浓度水平，其余为燃料电池惰性气体。

例如，假设阳极流区域及其相关管道/歧管的体积为 1.0 单位且阴极流区域及其相关管道/歧管的体积为 3.0 单位，总体积为 4.0 单位。同时亦假设恰好第一阶段结束时，基本上燃料电池内剩余的所有氢气皆位于阳极流区域和其相关管道内。一定量该氢气将在第二阶段期间重新分配。在第二阶段结束时，所有剩余氢气将扩散于 4.0 单位而不是

1.0 单位的体积中。最后，假设期望最终平衡氢气浓度介于 1.0% 及 3.0% 之间。基于这些假设，若阳极流区域的氢气浓度在第一阶段结束时为 6%，则所得最终平衡氢气浓度为约 1.5%。并且，若氢气浓度在第一阶段结束时为 13.5%，则所得最终平衡氢气浓度为约 3.4%。因此，  
5 在此实例中，若在第一阶段结束时阳极流区域内的氢气浓度介于 6% 及 13.5% 之间（即，水平 A 介于 6% 及 13.5% 间），则在第二阶段结束时的氢气浓度（水平 B）将必然会介于约 1.5% 至 3.4% 之间。很明显，所属技术领域的技术人员根据以上所述可轻易计算出适用此关停程序的特定燃料电池系统的 A 和 B 的正确数值。或者，可根据经验容易地  
10 确定 A 和 B。

在另一实施例中，当中断通向阴极流区域的空气流后，阀 153 可间歇开启，且每一次注入空气后皆容许气体达到平衡。该平衡氢气浓度用传感器测量；且持续注入额外空气直至所探测的氢气浓度达到期望的最终氢气浓度，例如介于 0.0001% 至 10% 之间，较佳介于 1.0% 至  
15 4.0% 之间，最佳介于 1.0% 至 3.0% 间（其余为燃料电池惰性气体）。此时可关停循环鼓风机 147 和冷却液泵 134。然而，如上所述，较佳使辅助负载开关 156 保持闭合。

此时，该燃料电池系统被视为关停，以下有时将该状态称为“储存状态”，直至重新连接主负载且系统重新启动为止。在储存期间，  
20 空气可通过密封缓慢泄漏于阳极和阴极流区域；或氢气可泄漏于系统之外。当发生该现象时，燃料电池内的气体组成将发生改变。为弥补此泄漏并在储存期间将平衡气体组成保持在期望范围内，需监测阳极流区域内的氢气浓度。此较佳通过时常投入燃料循环鼓风机并在气体循环时使用阳极流区域或循环回路内的氢气探测器读取读数来达成。  
25 然后可将氢气或富氢燃料添加至阳极流区域（例如通过阀 158）（如需要），以在整个储存期间（即，当该系统关停时）将气体组成保持在期望范围内。

当重新启动该燃料电池系统时，通过断开开关 156 将辅助负载（若仍连接）断开。启动冷却液泵 134。开启阀 158、162、139a 和 141a，  
30 启动鼓风机 144 和 147，由此使用氢气吹扫阳极流区域并使用空气吹扫阴极流区域。然后通过闭合开关 154 将主负载 148 连接于外电路 143

内。

虽然上述结合图 1 阐释的关停程序在关停时使用一辅助负载 150 初步降低电极电位，但是否使用辅助负载可视情况而定。当氢气耗尽流区域内剩余的所有氧气时，不使用辅助负载也可以将电极电位降低至最小化电池效能降低所需的水平。使用一辅助负载的优点是可加速电极电位的降低。电极电位通过监测氢气浓度和添加足够量的氢气以消耗任何泄漏于流区域中的氧气而保持于较低水平。

虽然图 1 的燃料电池系统 100 包含一用于在关停程序期间将所需额外空气输送至阳极流区域的单独管道 151，但也可以使用其他装置。例如，环境空气可通过燃料放气阀 162 送至循环回路 146 中。

在图 1 的燃料电池系统中，分别位于空气入口和出口管道 139、141 的阀 139a 和 141a 用于在主负载断开后防止空气进入或离开阴极流区域。在某些燃料电池系统中，在空气鼓风机 144 上游管道和阀 141a 下游管道中的扩散路径可能足够长以致于可能不需要阀 139a 和 141a。换言之，关停时，若扩散路径足够长，则在关停鼓风机 144 后，即使阀 139a 和 141a 仍保持开启，实质上亦无额外空气扩散至阴极流区域中。同样，在燃料侧，若放气阀 162 下游的扩散路径足够长，即使放气阀 162 仍保持开启，实质上亦无空气扩散至阳极流区域中。为此，甚至可将阀 139a 和 141a 自系统中去除。

使用共同拥有的美国专利第 5,503,944 号所述通用型 PEM 燃料电池组实施一可证明本发明关停程序之某些优点的实验。该等测试用一由 15 微米厚的电解质层组成的电池构造实施。该电解质层为用聚四氟乙烯增强的全氟磺酸离子聚合物。阳极催化剂由载于碳上的铂和钌组成且阴极催化剂为碳上的铂。其上涂布有两种催化剂的电解质以商品名“Primea 5561”自 W. L. Gore and Associates of Elkton (Maryland) 购得。该等测试以氢气作为燃料且以空气作为氧化剂在一个绝对大气压和 50°C 下实施。该等电池经受第一系列的启动和关停循环(循环 A)，每一循环包括一短暂的主负载时间和一短暂的“储存”时间。不包括本发明关停程序的循环 A 如下：在关停程序开始前该电池组“带负荷”工作约 65 秒钟。在断开主负载时，切断至阴极的空气流并连接辅助负载同时使新鲜氢气和燃料循环气体继续流过阳极流区域约 5 秒钟以降

低电极电位。然后停止新鲜氢气燃料流，但在 6 分钟内仍继续通入燃料循环流同时将空气吹入该燃料循环流。在此期间，电池内的所有氢气被耗尽。此时，阳极流区域仅包含氮气和氧气；将空气供给阴极流区域以确保阴极流区域内仅存在空气。然后断开该辅助负载并停止燃料循环鼓风机。接着将空气吹入阳极循环流，以使系统的阳极和阴极流区域二者中均具有 100% 空气。在短时停机（即，储存）后，通过重新连接该辅助负载重新启动该系统并用氮气吹扫阳极流区域。断开该辅助负载并开始向阳极流区域通氢气流且向阴极流区域通空气流。然后连接主负载并使电池在不超过 400 毫安/平方厘米的负载范围内运行一较短时间。然后重复该循环 576 次。每一循环用时 501 秒钟。

然后，使同一电池组经受第二系列的关停/启动程序（循环 B），其中该关停程序符合本发明之教导。循环 B 如下：断开主负载且切断至阴极流区域的空气鼓风机以使没有新鲜空气进入阴极流区域（注意：该系统不包括阴极废气阀。该测试设备包括直径为 1.5 英寸长约 4 英尺的阴极废气管道，其可产生一防止反扩散的长扩散路径。）。将该辅助负载跨接于该电池组两端并继续泵送氢气使其通过阳极流区域约 5 秒钟同时燃料循环鼓风机保持工作状态。然后切断氢气流。在此期间，阴极流区域的氧气被氢气迅速消耗，且此时阴极和阳极流区域的气体组成（包括氢气且其余基本上为氮气）迅速达到平衡。停机或“储存”约 5 秒钟后，通过开启燃料入口阀重新启动该系统以使氢气流开始通过阳极流区域。再经过约 5 秒钟后断开该辅助负载（其在整个储存期间保持连接）并开始向阴极流区域通入空气流。此后约 3 秒钟后，连接主负载并使该电池在不超过 700 毫安/平方厘米的负载范围内运行一较短时间（约 10 秒钟）。一完整的循环 B 用时 88 秒钟。其重复 2315 次。因每一循环的储存时间很短，且氢气浓度始终保持于 0.0001% 以上，因而无需对其监测和调整。

上述实验结果以各种形式展示于图 2 和 3 中。图 2 展示了在循环 A 和 B 的过程中于 400 毫安/平方厘米时测量的平均电池电压。该电池组首先采用循环 A 经受 576 次启动和关停。然后该电池组采用循环 B 经受 2315 次启动和关停。竖线 L 表示自循环 A 至循环 B 的切换。经过首先经受的那些 576 次关停/启动过程后，平均电池电压自约 0.760

伏迅速降至约 0.695 伏。经过循环 B 中的 2315 次关停/启动过程后，电压恢复至约 0.755 伏。

在图 3 中，曲线 I 为电池组在任何关停/启动循环之前的平均电池电压对电流密度的曲线（即，曲线 I 为基线电池效能）；曲线 A 为 576 次循环 A 后的平均电池电压；曲线 B 为再经 2315 次循环 B 后的平均电池电压。应注意，电池电压经 576 次循环 A 后已自基线电池电压显著下降；但经 2315 次循环 B 后基本上所有电池电压损失在整个电流密度范围获得了恢复。

在上述实验中，在循环 B 的短暂“储存”时期中并未考虑所有氢气于电池重新启动前排出电池的时间。由于已知在循环 A 期间电极在储存期间暴露于空气电位，因而可得出结论：氢气的存在可防止因电极在关停程序期间暴露于空气电位所造成的效能降低。下面的另一实验可证明通过前述实验得出的结论：在一电池组上实施 323 次循环 A（如上所述），且在同一电池组上实施在本文中称为循环 C 的 300 次循环。除了关停时期自约 5 秒钟延长至 408 秒钟且在此期间氢气继续流向阳极流区域之外，循环 C 使用其他方面与循环 B 相同的关停和启动程序。此使得循环 C 的总循环时间为 501 秒钟，与循环 A 相同。

自该后一实验获得的结果展示于图4所示图形中。水平轴表示循环次数，垂直轴表示平均电池电压变化（与初始电池电压之间的变化）。循环A使平均电池电压在300次循环后下降约45毫伏，而300次循环C使平均电池电压实际上增加约9毫伏。

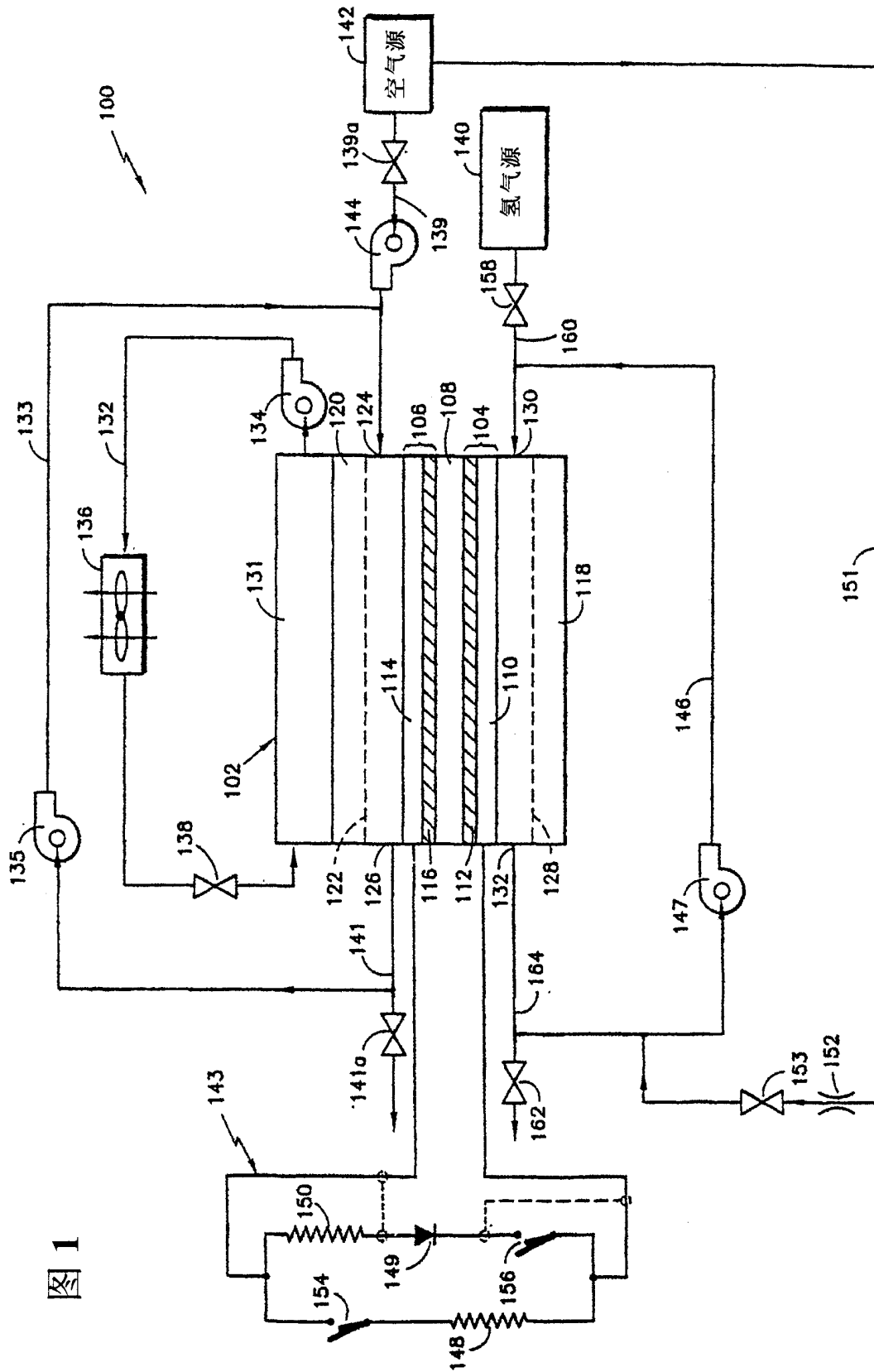


图 1

在关停和储存循环期间保持  $H_2$  于电池内的效果

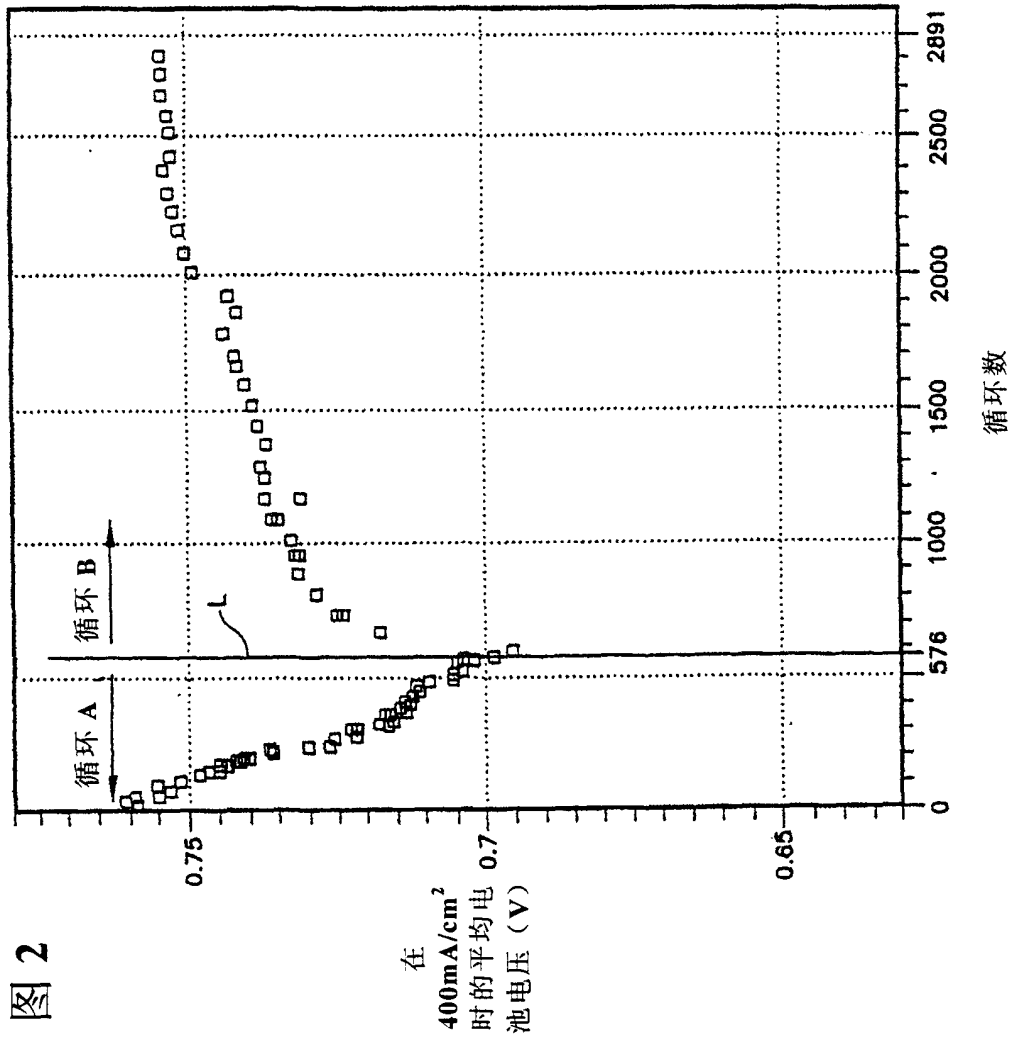


图 2

在关停和储存循环期间保持  $H_2$  于电池内的效果

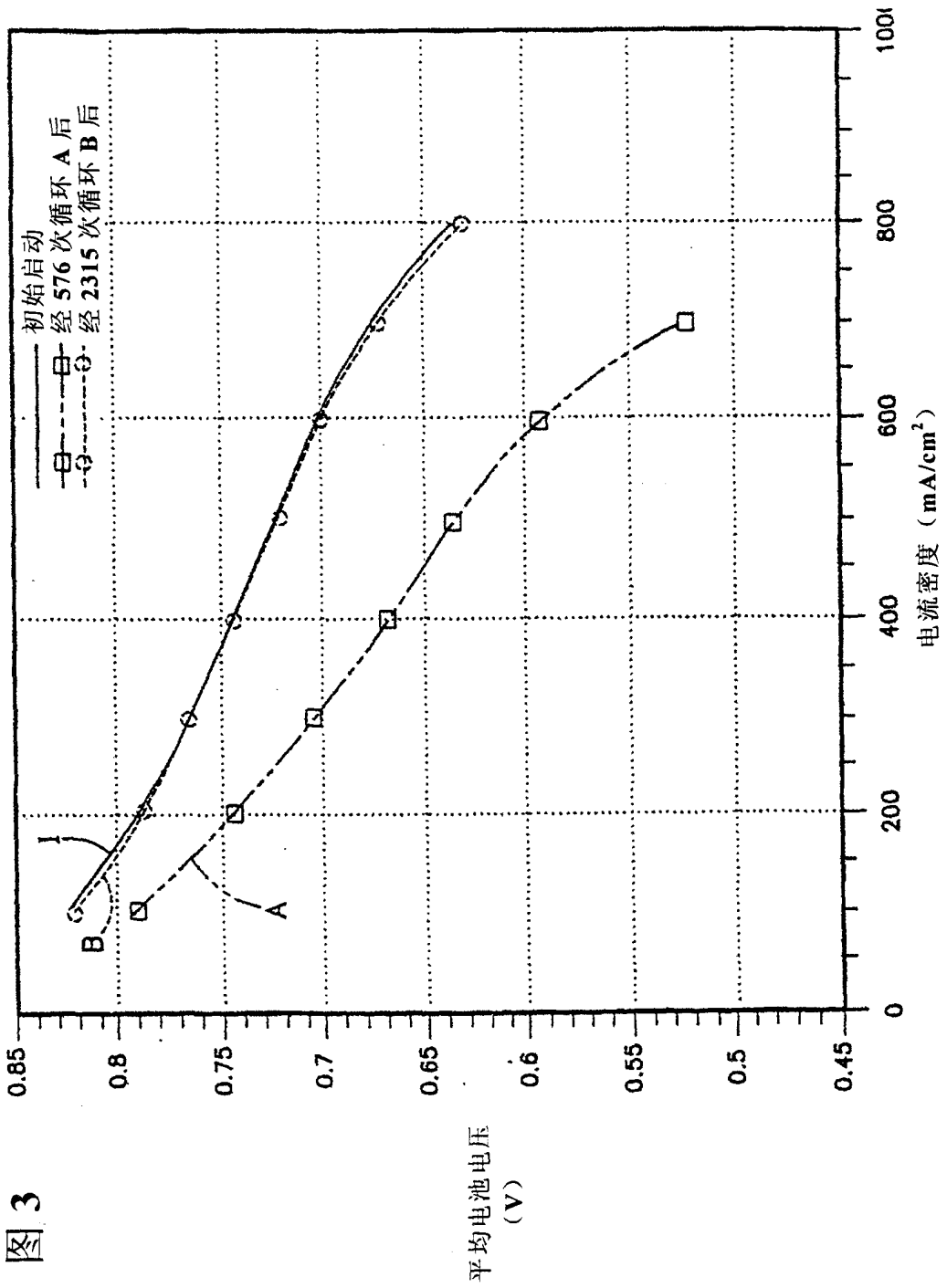
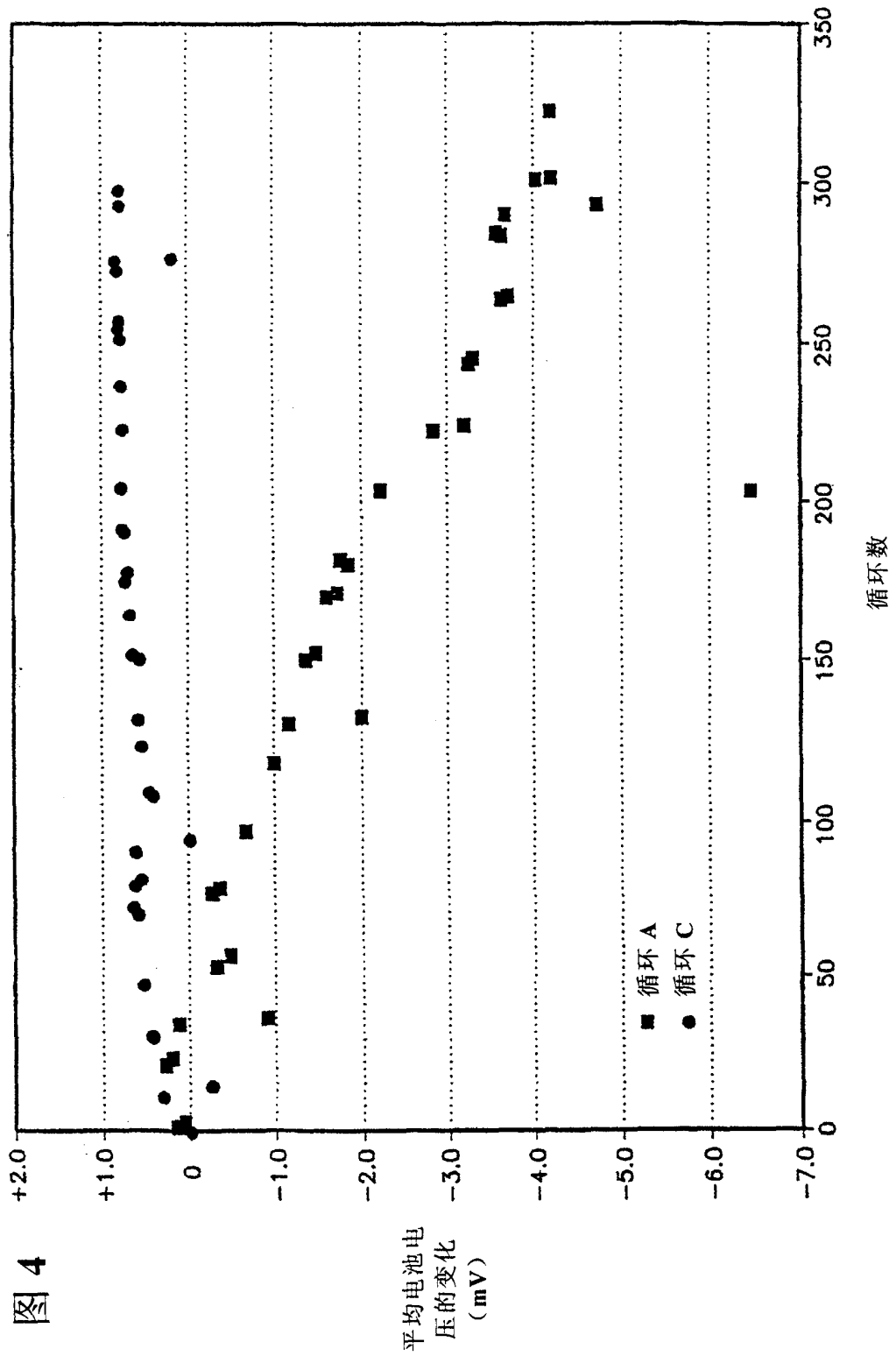


图 3

在关停和储存循环期间保持 H<sub>2</sub> 于电池内的效果



1、一种用于关停一工作中燃料电池系统的程序，该系统包括至少一燃料电池，其中在该燃料电池系统正常工作期间，一连续空气流被供给一阴极流区域并通过该阴极流区域与一布置于每一燃料电池内电解质的一侧的阴极电极接触，且一连续新鲜含氢燃料流被供给一阳极流区域并通过该阳极流区域与一布置于电解质另一侧的阳极电极接触，且该燃料电池在一外电路内产生一电流，其中该电流用于驱动一连接于该外电路的主负载，该关停程序包括：

断开该主负载与该外电路的连接；

切断通往该阴极流区域的新鲜空气流；

切断该新鲜空气流后，通过使氢气与氧气在该等燃料电池内反应降低该阴极流区域内剩余氧气的浓度并增加该等燃料电池内的氢气浓度直至该阳极和阴极流区域内不存在氧气且该阳极和阴极流区域内的气体组成达到一其中包含至少 0.0001% 氢气且其余为燃料电池惰性气体的平衡气体组成为止；及

当达到该平衡气体组成时，在该系统关停期间一直保持一其中包含至少 0.0001% 氢气且其余为燃料电池惰性气体的气体组成。

2、根据权利要求 1 所述的关停程序，其中该燃料电池惰性气体的平衡气体组成包括氮气，且该平衡气体组成中的所有氮气均来自引入该燃料电池系统的空气，包括将燃料供给阳极流区域前混入含氢燃料内的空气（若有）。

3、根据权利要求 1 所述的关停程序，其中该平衡气体组成的氢气浓度介于 0.0001% 至 10.0% 之间，其余为燃料电池惰性气体，且该保持一其中包含至少 0.0001% 氢气的气体组成之步骤包括在该系统关停期间一直保持一其中氢气浓度介于 0.0001% 至 10.0% 之间且其余为燃料电池惰性气体的气体组成。

4、根据权利要求 3 所述的关停程序，其中该降低氧气浓度的步

骤包括切断进入该阳极流区域的燃料流,其中在该断开主负载的步骤之后及在该切断空气流的步骤之后,但在该切断至阳极的燃料流的步骤之前,将一辅助负载跨接于该等电池两端,并保持该负载直至每一电池的电池电压降低至 0.2 伏或以下为止。

5、根据权利要求 1 所述的关停程序,其中该平衡气体组成中的氢气浓度在 0.0001%和小于 4.0%的范围内,其余为燃料电池惰性气体,且该保持一其中含有至少 0.0001%氢气的气体组成的步骤包括在该系统关停期间一直保持一其中氢气浓度介于 0.0001%和小于 4.0%之间内且其余为燃料电池惰性气体的气体组成。

6、根据权利要求 1 所述的关停程序,其中该平衡气体组成中的氢气浓度在 1.0%和小于 4.0%的范围内,且该保持一其中包含至少 0.0001%氢气的气体组成的步骤包括在该系统关停期间一直保持一其中氢气浓度介于 1.0%和小于 4.0%之间且其余为燃料电池惰性气体的气体组成。

7、根据权利要求 3 所述的关停程序,其中该降低阴极流区域内氧气浓度的步骤包括通过一循环回路循环该阴极流区域气体直至该阳极或阴极流区域内不存在氧气为止。

8、根据权利要求 7 所述的关停程序,其中该降低氧气浓度的步骤包括将一辅助负载跨接于电池两端,并保持该负载直至每一电池的电池电压降低至 0.2 伏或以下为止。

9、根据权利要求 3 所述的关停程序,其中该电解质为一质子交换膜形式。

10、根据权利要求 3 所述的关停程序,其中该电解质为一酸性水性电解质形式。

11、根据权利要求 4 所述的关停程序，其中该辅助负载在该系统关停期间一直保持连接。

12、根据权利要求 9 所述的关停程序，其中在关停期间结束时若欲重新启动该燃料电池，则需用含氢燃料吹扫该阳极流区域且用空气吹扫该阴极流区域，然后重新将该主负载跨接于该电池两端。

13、根据权利要求 7 所述的关停程序，其中在该降低氢气浓度的步骤期间但在切断进入该阴极流区域的空气流之后，采取添加所需量氧气至阳极流区域的步骤以将燃料电池内的氢气浓度降低至一介于 0.0001% 至 10% 间的平衡浓度，其余为燃料电池惰性气体。

14、根据权利要求 13 所述的关停程序，其中该添加氧气的步骤包括添加所需量的氧气以将燃料电池内的氢气浓度降低至一介于 1.0% 和小于 4% 之间的平衡浓度。

15、根据权利要求 1 所述的关停程序，其中在该系统关停期间一直保持一其中包含至少 0.0001% 氢气浓度的气体组成的步骤包括在整个该关停期间至少定期测定燃料电池内的氢气浓度，及添加所需氢气至阳极流区域以将氢气浓度保持于至少为 0.0001% 的期望水平。

16、根据权利要求 5 所述的关停程序，其中在关停期间至少定期测定该等燃料电池内的氢气气体组成，并添加所需氢气以在该系统关停期间一直保持一其中包含至少 0.0001% 及小于 4.0% 的氢气浓度且其余为燃料电池惰性气体的气体组成。

17、一种用于关停一工作中燃料电池系统的程序，其中在该燃料电池工作期间一连续空气流被供给一阴极流区域与布置于电解质一侧的阴极电极接触，且一连续的新鲜含氢燃料流被供给一阳极流区域与布置于电解质另一侧的阳极电极接触，且该燃料电池在外电路内产生电流，其中该电流用于驱动连接于外电路的主负载，该关停程序包

括:

断开该主负载与该外电路的连接;

切断至该阴极流区域的新鲜空气流,然后通过以下步骤降低该阴极流区域内剩余氧气的浓度并增加燃料电池内的氢气浓度: a) 控制进入该燃料电池系统的氢气量; b) 若需要,直接将空气添加于该阳极流区域中; 及 c) 控制离开该燃料电池系统的气体的流量,以使该阳极流区域和阴极流区域内的气体达到平衡,此时,平衡气体组成中的氢气浓度介于 0.0001% 及小于 4.0% 氢气之间且其余为燃料电池惰性气体(包括氮气),其中该平衡气体组成中的所有氮气皆来自引入该燃料电池系统中的空气,包括在将燃料供给该阳极流区域前混入燃料的空气(若有); 及

当该气体组成达到一其中选定氢气浓度位于该范围内且其余为燃料电池惰性气体的气体组成时,在该主负载断开连接的整段时间内可通过根据需要添加氢气来保持一其中选定氢气浓度位于该范围内且其余为燃料电池惰性气体的平衡气体组成。

18、根据权利要求 17 所述的关停程序,其中该降低氧气浓度的步骤包括将一辅助负载跨接于电池两端并保持该负载直至每一电池的电池电压降低至 0.2 伏或以下为止。

19、一种用于关停一工作中燃料电池系统的程序,该系统包括至少一燃料电池,其中在该燃料电池系统正常工作期间,一连续空气流被供给一阴极流区域并通过该阴极流区域与一布置于每一燃料电池内电解质的一侧的阴极电极接触,且一连续新鲜含氢燃料流被供给一阳极流区域并通过该阳极流区域与一布置于电解质另一侧的阳极电极接触,且该燃料电池在外电路内产生一电流,其中该电流用于驱动一连接于该外电路的主负载,该关停程序包括:

断开该主负载与该外电路的连接并切断通往该阴极流区域的新鲜空气流; 并随后

切断通往该阳极流区域的新鲜燃料流并使含氢燃料与氧气在该电池内反应,直至直至该燃料电池内的所有氧气被耗尽且该阳极和阴

极流区域内的气体组成达到平衡为止,此时,该气体平衡组成中包含至少 0.0001%氢气且其余为燃料电池惰性气体。

20、根据权利要求 19 所述的关停程序,其中在断开该主负载连接及切断该通往阴极流区域的新鲜空气流之后,采取将一辅助负载跨接于该等电池两端并保持该负载直至每一电池的电池电压降低至 0.2 伏或以下的步骤。

21、根据权利要求 19 所述的关停程序,其中在该断开该主负载连接及切断该空气流的步骤后,但在该切断至该阳极流区域的新鲜燃料流的步骤之前,将一辅助负载跨接于该等电池两端并保持该负载直至每一电池的电池电压降低至 0.2 伏或以下为止。

22、根据权利要求 20 所述的关停程序,其中该辅助负载在整个关停期间保持跨接于该等电池两端。

23、根据权利要求 21 所述的关停程序,其中该辅助负载在整个关停期间保持跨接于该等电池两端。

24、根据权利要求 19 所述的关停程序,其中该使含氢燃料与氧气反应的步骤包括通过一循环回路再循环一部分该阳极流区域废气同时放出该阳极流区域废气。

25、根据权利要求 24 所述的关停程序,其中该再循环步骤包括排放一控制量空气于该循环回路中。

26、根据权利要求 25 所述的关停程序,其中控制该排放于该循环回路中的空气量以将该等燃料电池内的氢气浓度降低至一介于 0.0001%和 10%之间的平衡浓度,其余为燃料电池惰性气体。

27、根据权利要求 20 所述的关停程序,其中该电解质为一质子

交换膜。

28、根据权利要求 27 所述的关停程序，其中该辅助负载在整个关停期间保持跨接于该等电池两端。

29、根据权利要求 27 所述的关停程序，其中在该关停程序结束时用氢气吹扫该阳极流区域并用空气吹扫该阴极流区域，并将该主负载重新跨接于该电池两端。

30、根据权利要求 27 所述的关停程序，包括在该系统处于关停期间一直保持一 0.0001%的氢气浓度，且其余为燃料电池惰性气体。