

(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
3. April 2003 (03.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/028136 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 8/04

[DE/DE]; Schrieffstrasse 32, 52224 Stolberg (DE). **BE-
WER, Thomas** [DE/DE]; Peliserkerstrasse 49, 52068
Aachen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/02883

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. August 2002 (06.08.2002)

(74) **Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM
JÜLICH GMBH**; Fachbereich Patente, 52425 Jülich
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CA, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** 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).

(30) **Angaben zur Priorität:**
101 47 252.8 25. September 2001 (25.09.2001) DE

Veröffentlicht:

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

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**
[DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

*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.*

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): DOHLE, Hendrik**

(54) **Title:** ELECTROLYTIC POLYMER MEMBRANE FUEL CELL AND METHOD FOR USING SAME

(54) **Bezeichnung:** POLYMER-ELEKTROLYT-MEMBRAN (PEM) BRENNSTOFFZELLE SOWIE VERFAHREN ZUM BE-
TREIBEN DERSELBEN

(57) **Abstract:** The invention concerns an electrolytic polymer membrane fuel cell wherein the oxidizing agent is supplied to the cathode physically dissolved in a liquid. An enrichment unit external to the fuel cell serves to physically dissolve, at least partly, the oxidizing agent in an adapted liquid, in normal or low excess pressure conditions. Thus it is possible to reduce the compression power on the cathode side. In a particular embodiment, said liquid is not miscible with water such that the water produced on the cathode side can be simply extracted from the cathode region as a second phase, and then separated. The liquid flowing through the cathode is much more adapted than a gas for collecting the heat produced in the fuel cell, and for simply evacuating the liquid outside the fuel cell. Since said liquid does not react either with water or with the oxidizing agent, it can advantageously be circulated.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle, bei der das Oxidationsmittel physikalisch gelöst in einer Flüssigkeit der Kathode zugeführt wird. Eine Anreicherungseinheit ausserhalb der Brennstoffzelle sorgt dafür, dass das Oxidationsmittel zumindest teilweise physikalisch in einer geeigneten Flüssigkeit unter Normalbedingungen oder leichtem Überdruck gelöst wird. Dadurch wird vorteilhaft Kompressorleistung auf der Kathodenseite eingespart. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist die Flüssigkeit nicht mit Wasser mischbar, so dass auf der Kathodenseite entstehendes Wasser leicht als zweite Phase aus dem Kathodenraum ausgeschleust und abgetrennt werden kann. Die durch die Kathode strömende Flüssigkeit ist deutlich besser als ein Gas in der Lage, die in der Brennstoffzelle entstehende Wärme aufzunehmen und auf einfache Weise aus der Brennstoffzelle abzuführen. Die mit dem Oxidationsmittel und Wasser nicht chemisch reagierende Flüssigkeit kann vorteilhaft im Kreislauf geführt werden.

WO 03/028136 A2

Beschreibung

Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle sowie
Verfahren zum Betreiben derselben

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle sowie eine für dieses Verfahren angepaßte Brennstoffzelle.

5

Stand der Technik

Eine Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle weist eine Kathode, eine Polymer-Elektrolyt-Membran sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft oder Sauerstoff und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff oder Methanol zugeführt.

10

Die Betriebstemperatur einer PEM-Brennstoffzelle liegt bei ca. 80° C. An der Anode einer PEM-Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs, mittels eines Katalysators, Protonen. Die Protonen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und elektrische Energie erzeugt.

15

20

Mehrere Brennstoffzellen werden in der Regel zur Erzielung großer elektrischer Leistungen durch verbindende Elemente elektrisch und mechanisch miteinander verbunden. Diese Anordnung wird Brennstoffzellenstapel genannt.

25

Als Brennstoff kann unter anderem Methan oder Methanol vorgesehen werden. Die genannten Brennstoffe werden durch Reformierung oder Oxidation u. a. in Wasserstoff oder wasserstoffreiches Gas umgewandelt.

5 Als Oxidationsmittel wird häufig Luft oder reiner Sauerstoff eingesetzt. Die PEM-Brennstoffzellen arbeiten regelmäßig mit einem hohen Überschuß an Sauerstoff, um Massentransporthemmungen und das Zulaufen der Kathode durch permeiertes und produziertes Wasser (Flooding) zu
10 verhindern. Dies erfordert eine hohe Kompressorleistung und reduziert nachteilig den Systemwirkungsgrad.

Aus DE 198 048 80 ist bekannt, flüssiges Oxidationsmittel für die Kathode einer Brennstoffzelle einzusetzen.
15 Der Sauerstoff wird dabei als chemisch gebundener Sauerstoff, beispielsweise als wäßrige H_2O_2 Lösung, transportiert. Nachteilig verbraucht sich die Flüssigkeit während des Durchgangs durch die Kathode, was zu erhöhten Kosten führt.

20

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Betreiben einer PEM-Brennstoffzelle zu schaffen, bei dem der Systemwirkungsgrad gegenüber dem vorgenannten Stand der
25 Technik verbessert wird. Weiterhin ist es die Aufgabe der Erfindung, eine für dieses Verfahren angepaßte PEM-Brennstoffzelle bereit zu stellen.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zum Betreiben einer PEM-Brennstoffzelle gemäß
30 Hauptanspruch sowie einer PEM-Brennstoffzelle gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen für die

Brennstoffzelle sowie für das Verfahren ergeben sich aus den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

5 Das erfindungsgemäße Verfahren zum Betreiben einer Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle, ist dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel zumindest teilweise physikalisch gelöst in einer Flüssigkeit der Kathode zugeführt wird. Dazu wird das Oxidations-
10 mittel, beispielsweise Luft oder auch reiner Sauerstoff, außerhalb der Brennstoffzelle in einer Anreicherungseinheit in einer geeigneten Flüssigkeit zumindest teilweise physikalisch gelöst. Geeignete Flüssigkeiten weisen eine dementsprechend hohe Löslichkeit für Sauer-
15 stoff auf. Unter hoher Löslichkeit ist eine Menge von mehr als 10 ml gelöster Sauerstoff, insbesondere mehr als 20 ml (STP) in 50 ml Flüssigkeit zu verstehen. Zu diesen geeigneten Flüssigkeiten zählen insbesondere die Perfluorkarbonate, die schon aus der Medizintechnik für
20 die Flüssig-Beatmung bekannt sind.

Der in der Flüssigkeit zumindest teilweise physikalisch gelöste Sauerstoff wird der Kathode zugeführt und reagiert dort unter Aufnahme von Elektronen und Protonen
25 zu Wasser.

Vorteilhaft ist die Flüssigkeit, die das Oxidationsmittel in gelöster Form enthält, nicht mit Wasser mischbar. Die Flüssigkeit wird zusammen mit dem Wasser, welches im Kathodenraum produziert wird oder durch die
30 Membran permeiert ist, aus dem Kathodenraum ausgetragen und außerhalb der Brennstoffzelle auf einfache Weise

von der Flüssigkeit abgetrennt. Dies kann beispielsweise allein aufgrund der Dichteunterschiede der beiden Flüssigkeiten erfolgen. Das abgetrennte Wasser kann beispielsweise wieder der Anode zugeführt werden.

5

Weiterhin kann die Anreicherung mit Sauerstoff oder Luft vorteilhaft unter Normaldruck oder bei nur leichtem Überdruck erfolgen. Dadurch reduziert sich regelmäßig die Verdichterleistung, wie sie andernfalls für die Kompression des gasförmig zugeführten Oxidationsmittel
10 notwendig gewesen wäre. Gleichzeitig wird die Massentransporthemmung verhindert.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens sieht
15 eine Kreislaufführung der Flüssigkeit zur und von der kathodischen Katalysatorschicht vor, wobei die Anreicherung der Flüssigkeit mit dem Oxidationsmittel vorteilhaft außerhalb der Brennstoffzelle stattfindet.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 liegt in der verbesserten Wärmeabfuhr aus der Brennstoffzelle. Die Flüssigkeit und das Wasser aus dem Kathodenraum sind besser als ein Gas in der Lage, überschüssige Wärme aus der Brennstoffzelle effektiv auszu-
25 tragen. Die Anreicherungsseinheit kann in diesem Fall gleichzeitig als Kühler ausgebildet werden.

Insgesamt kann durch die Verwendung einer Flüssigkeit,
30 die das Oxidationsmittel nur physikalisch gelöst enthält, eine effektive Kreislaufführung durchgeführt werden, bei der die Flüssigkeit unter einfachen Bedingungen immer wieder mit dem Oxidationsmittel angereichert

werden kann. Die Flüssigkeit ist inert und wird während des Betriebes der Brennstoffzelle nicht verbraucht. Das in der Kathode entstehende Wasser wird einfach und effektiv abgetrennt. Insbesondere ergibt sich der Vorteil, das der Systemdruck mit geringen Energieverlusten erhöht werden kann. Dies ermöglicht höhere Arbeitstemperaturen innerhalb der Brennstoffzelle und damit eine verbesserte Leistung des gesamten Brennstoffzellenstapels.

10

Die externe Anreicherungseinheit in Zusammenhang mit einer Kühlung bewirken weiterhin eine sehr kompakte Bauweise der Brennstoffzelle, bzw. eines Brennstoffzellenstapels (stack), da auf zusätzliche Kühlplatten im stack verzichtet werden kann.

15

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, ohne daß der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle setzt als Flüssigkeit mit einer hohen Sauerstofflöslichkeit Perfluordekalin der Firma F2 Chemicals Ltd. ein.

25

Diese Flüssigkeit weist einen Siedepunkt von ca. 140 °C auf und ist damit insbesondere für Niedertemperatur-Brennstoffzellen geeignet. Gemäß der technischen Hinweise der Firma F2 Chemicals Ltd. ist Perfluordekalin eine vollständig fluorierte, geruchs- und farblose Flüssigkeit. Sie ist nahezu inert, nicht entflammbar,

30

weist sehr gute chemische und physikalische Stabilitäten auf, ist nur gering toxisch und weist eine extrem gute Gaslöslichkeit auf.

5 Weitere physikalische Eigenschaften sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

	Siedepunkt	[°C]	142
	Molekulargewicht	[g/Mol]	462
10	Dichte	[kg/L]	1,917
	kinematische Viskosität	[mm ² /s]	2,66
	dynamische Viskosität	[mPa s]	5,10
	Oberflächenspannung	[mN/m]	17,6
	Dampfdruck	[mbar]	8,8
15	Sauerstofflöslichkeit	[ml (STP)/100 g]	24,4
	Kohlendioxidlöslichkeit	[ml (STP)/100 g]	93

Es können unterschiedliche Betriebsmodi eingestellt werden.

20

Zum einen wird die Brennstoffzellenkathode ausschließlich mit in der Flüssigkeit gelöstem Sauerstoff versorgt.

25

Zum anderen kann eine Zweiphasenströmung vorgesehen werden, bei der sowohl eine Strömung der Flüssigkeit, als auch des zusätzlich gasförmig vorliegenden Oxidationsmittel erfolgt.

30

Dabei findet innerhalb der Kathode ein kontinuierlicher Stoffaustausch zwischen den Phasen statt. Dies ist insbesondere dort vorteilhaft, wo unterschiedliche Berei-

che in der Kathode vorliegen, von denen einige besser durch die Flüssigkeit und andere besser über die Gasphase versorgt werden können. Das in der Kathode entstehende Produktwasser wird aufgrund der Wasserunlöslichkeit des Perfluordekalin als zusätzliche flüssige Phase aus der Brennstoffzelle ausgetragen.

Die Versorgung der Kathode kann in beiden Modi sowohl kontinuierlich, als auch diskontinuierlich erfolgen, das heißt, es kann vorteilhaft zwischen den aufgezeigten Zuführungsarten während des Betriebes gewechselt werden.

Bei einer Ausgestaltung der Erfindung mit einer Kreislaufführung der Flüssigkeit und einer Anreicherungs-einheit außerhalb der Brennstoffzelle können ebenfalls mehrere Varianten zum Einsatz kommen.

Die Anreicherung kann beispielsweise außerhalb der Brennstoffzelle in einer Blasensäule erfolgen, in der ein Luft- bzw. Oxidationsmittelstrom durch die Flüssigkeit geleitet wird.

Ergänzend dazu ist es denkbar, die Flüssigkeit im Kreislauf zu führen, und die Anreicherung mit Oxidationsmittel über eine Membran durchzuführen. Dieses ist in Kombination mit einem Wärmeaustauscher zu realisieren, bei dem die Trennmembranen gleichzeitig z. B. sauerstoffdurchlässig ausgebildet sind. Dafür geeignete Membranen sind unter anderem Silikonmembranen. Bei dieser Bauweise wird die Wärme aus der Brennstoffzelle vorteilhaft über die kombinierte Wärmeaustauscher/

Bei einer vorsichtigen Kalkulation mit einem 1,5-fachen
Überschuß ergäbe sich somit ein Volumenstrom von
5,7 L/min.

5 Durch Erhöhung des Luftdruck bei der Anreicherung redu-
ziert sich der Volumenstrom entsprechend. Trotz eines
erhöhten Drucks für die Anreicherung ist die benötigte
Kompressorleistung für die Zuführung des Oxidations-
mittels über eine Flüssigkeit deutlich geringer, als
10 beim Stand der Technik, wo das Oxidationsmittel gasför-
mig zugeführt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben einer Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das Oxidationsmittel physikalisch gelöst in
5 einer Flüssigkeit der Kathode zugeführt wird.
2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 1, bei dem
die Flüssigkeit im Kreislauf geführt wird.
- 10 3. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 1 bis 2, bei
dem das Oxidationsmittel außerhalb der Brennstoff-
zelle in der Flüssigkeit physikalisch gelöst wird.
4. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 3, bei dem
15 das Oxidationsmittel durch eine die Flüssigkeit
enthaltene Blasensäule geleitet wird.
5. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 3, bei dem
das Oxidationsmittel über eine Sauerstoffdurchlässige
20 Membran in die Flüssigkeit diffundiert.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1
bis 5, bei dem als Flüssigkeit ein Perfluorkarbon
eingesetzt wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüchen
1 bis 6, bei dem als Flüssigkeit Perfluordekalin
eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, bei dem O₂ als Oxidationsmittel eingesetzt wird.
- 5 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, bei dem das aus dem Kathodenraum abgeführte Wasser außerhalb der Brennstoffzelle von der Flüssigkeit abgetrennt wird.
- 10 10. Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle gekennzeichnet,
- durch eine kathodenseitige Kreislaufführung für eine Flüssigkeit und
- eine Anreicherungseinheit zur Anreicherung der
15 Flüssigkeit mit einem Oxidationsmittel.
11. PEM-Brennstoffzelle nach vorhergehendem Anspruch 10, mit einem Perfluorkarbon als Flüssigkeit in der Kreislaufführung.
- 20 12. PEM-Brennstoffzelle nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Anreicherungseinheit eine sauerstoffdurchlässige Membran aufweist.