

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93107509

※ 申請日期：93-3-19

※IPC 分類：

H01M 8/00 (2006.01)
4/00 (2006.01)
10/44 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電化學發電法

CHEMOELECTRIC GENERATING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商伯斯公司

BOSE CORPORATION

代表人：(中文/英文)

馬克 蘇利文

SULLIVAN, MARK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國麻州佛萊明罕市山莊

THE MOUNTAIN, FRAMINGHAM, MASSACHUSETTS 01701-9168,

U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1.理卡多 F 卡爾理瑞斯
CARRERAS, RICHARDO F.

2.林麗芳
LIN, LIFUN

地 址：(中文/英文)

1.2.均 美國麻州佛萊明罕市山莊美商伯斯公司
C/O BOSE CORPORATION, THE MOUNTAIN, FRAMINGHAM,
MASSACHUSETTS 01701-9168, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.2.均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年03月21日；10/394,822

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於燃料電池，更特定言之係關於用於為燃料電池提供反向電流充電的新穎的系統及方法。

【先前技術】

燃料電池係藉由將化學能轉換至電能來產生可用電的電化學裝置。典型的燃料電池包括由電解質(例如聚合物電解膜(PEM))分離的正及負電極。典型的直接甲醇燃料電池(direct methanol fuel cell; DMFC)中，供應至負電極的燃料(例如氫或甲醇)擴散至陽極觸媒並解離成質子及電子。質子通過PEM到達陰極，電子行進穿過外部電路向負載供應電源。

【發明內容】

依據本發明，週期性中斷燃料電池的操作，並在中斷過程中對電池施加反向充電電流。

另一方面，增加陰極的空氣流速。

另一方面，本發明包括電源供應及能量儲存裝置，其為燃料電池提供反向電流充電，同時在燃料電池操作中斷時支援負載，以及在正常操作過程中燃料電池為能量儲存元件再充電。

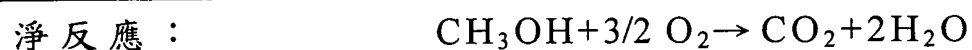
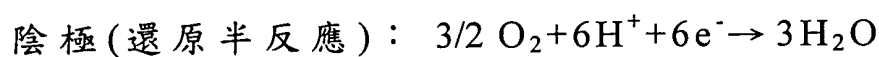
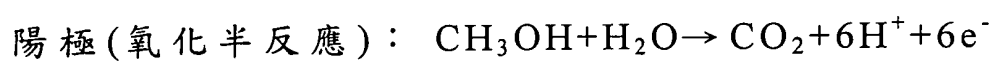
參考以上說明並結合附圖，將更能明瞭本發明之其它特徵、目的及優點，其中：

【實施方式】

本發明之方法及系統將參考直接甲醇燃料電池(direct

methanol fuel cell ; DMFC)來說明。然而，該等方法及系統可應用於任何類型的燃料電池，包括但不限於使用以碳為主的燃料(例如甲醇及乙醇)之燃料電池。其亦用於使用純氫或一氧化碳(carbon monoxide ; CO)污染氫作為燃料的氫燃料電池。參考圖1，顯示將甲醇供應至電化學氧化的負電極(陽極)120以產生電子(e⁻)及質子(H⁺)之操作中DMFC 110的系統方塊圖。質子透過電解質100移動至陰極130。電解質100可以係固體聚合物電解膜(polymer electrolyte membrane ; PEM)形式。電子行進穿過外部電路200(以下說明)至正電極(陰極)130，在其中與氧(或氧化劑)及傳導穿過PEM的質子發生反應而形成水及熱。氧可藉由各種方法供應至陰極130，例如流動空氣或經由液體載送。氧化劑可用於氧化及/或經由液體或氣體將氧傳遞至陰極。許多可能的氧化劑，例如氯酸鉀(KClO₃)及氯酸鈉(NaClO₃)，可在加熱時分解並釋放氧。過氧化氫(液體形式)在接觸觸媒或酸時亦可分解並釋放氧。儘管該等氧化劑可直接接觸陰極並與電子發生反應以完成還原反應，但其亦可首先分解，然後將釋放的氧傳遞至陰極。

電極與PEM每一側接觸且通常係以觸媒(例如鉑(Pt)或鉑與鈦之混合物或鉑鈦合金(Pt-Ru))塗佈之複寫紙為形式。發生於陽極及陰極之電化學反應可如下說明：



產生於陽極的電子行進穿過外部電路200，其包括電源處理電路及負載電路(以下說明)。外部電路200包括能量儲存單元150，其可包括例如電池及/或電容器。來自燃料電池的能量可儲存在能量儲存單元150內。外部電路200可選擇性地包括第一中間電源處理電路140，其調節來自燃料電池之電源，以便根據需要正確供應能量儲存單元150。第一中間電源處理電路140可包括例如DC/DC轉換器。儲存於能量儲存單元150內的能量可用於經由選擇性第二電源處理電路160饋送負載電路170(例如可攜式電子裝置)。第二電源處理電路160可根據負載電路170之要求對150之輸出提供進一步之電源調節，並且可包括例如DC/DC或DC/AC轉換器。第一電源處理電路140、第二電源處理電路160及能量儲存單元150之組合向負載電路170提供電源。

燃料電池中斷可藉由電源處理電路180、第二處理電路160、能量儲存單元150及控制箱190的互動來提供。電路180及控制箱190可包含硬體模組、軟體模組或其組合。電路180藉由經由開關或繼電器147向燃料電池提供反向電流185而從能量儲存單元150汲取電源。電路180藉由注入與正常燃料電池放電電流相反之電流向燃料電池提供反向電流。因此，在反向電流充電過程中，陰極電位高於正常操作，陽極電位低於正常操作。開關或繼電器147連接至端子145，用於正常燃料電池操作。開關或繼電器147在反向電流充電過程中連接至開關端子146，來自能量儲存單元150內儲存能量之電源提供至電路180。能量儲存單元150在反向電流

充電過程中繼續經由第二電源處理電路160向負載170提供電源。控制箱190從能量儲存單元150汲取電源並控制電路180如何向系統提供反向電流脈衝。反向電流充電係關於反向電流脈衝數量及每個脈衝的持續時間，並且取決於燃料電池規格、燃料電池操作狀態、燃料電池性能及外部電路操作狀況。控制箱190可為燃料電池提供週期性反向電流充電，以便根據燃料電池操作狀態(即燃料電池是否需要預處理、處於反轉狀況、或者已經長時間操作並且觀察到性能衰減)改進燃料電池性能。控制箱190監視各種電池性能參數，例如燃料電池電壓、負載電流175、電源處理電路160、能量儲存單元150、經由狀態線125的燃料電池操作狀態、藉由監視燃料供應狀態的燃料電池反轉、操作耗時及長期性能衰減。

應用於燃料電池之反向電流充電脈衝的每個監視參數可經由電路180及開關或繼電器147來控制。例如，控制箱190可在反向電流充電過程中停用電源處理電路140。當觀察到燃料電池輸出電壓衰減，控制箱190最初可向電池提供一連串快速反向電流脈衝，以便增加燃料電池電源輸出位準。反向電流脈衝接著可調整至較低頻率，其係根據監視的電池性能決定，即基於觀察到的電池輸出的增加及穩定性。通常，燃料電池構造及配置成向負載電路170提供穩定電源，儲存於電源供應150內的額外能量可進一步用於滿足負載電路170之峰值電源需求。

範例

膜電極裝配件(Membrane electrode assembly ; MEA)可製造或從商業來源購得。MEA在具有 16 cm^2 作用區域的單一電池內測試。試驗使用 1 M 甲醇溶液及壓縮空氣實施。反向電流通常與負載電流相同。反向電流充電持續時間範圍從數秒至數分鐘。充電過程中，電池電壓大於開路電壓，陰極處於氧化狀況，而陽極處於還原狀況。

MEA如下準備：Pt-Ru黑色顏料(英國倫敦Johnson Matthey公司)與 $5\text{ wt}\%$ NAFION溶液(麻州沃本市Electrochem公司)及水混合，以形成油墨。接著藉由將獲得的油墨層應用於鐵氟龍預處理($10\text{ wt}\%$)複寫紙(日本Toray公司的Torayca碳纖維)準備陽極電極。相同程序用於準備陰極，除了以Pt替代PtRu黑色顏料(英國倫敦Johnson Matthey公司)外。完整MEA藉由將陽極電極及陰極電極焊接至NAFION®(麻州威明頓市杜邦公司)膜製造。MEA係裝配用於測試兩個加熱石墨區塊間的燃料及空氣饋送。

範例 1

此範例說明經由根據本發明準備的燃料電池預處理完成之性能改進。如圖2所示，反向電流短暫應用於MEA後，預處理(圖2之曲線(a))後之MEA性能與短暫反向電流充電預處理(圖2之曲線(b))前之性能相比顯著改進。

使用 4.5 mg/cm^2 Pt-Ru及 3 mg/cm^2 Pt在室內製造MEA。NAFION® N117用作電解膜(麻州威明頓市杜邦公司)。預處理前後使用 2 A 負載在 70°C 測試新制MEA之性能(輸出電壓)。

經由短暫反向電流充電完成預處理如下：藉由在180分鐘時間內共六次週期性施加2 A、18秒反向電流脈衝在MEA上實施反向電流充電。當未進行反向電流充電，電池輸出電流保持在2A。電源改進為15%(如圖2所示之15%電壓改進在恆定輸出電流狀況下轉變為15%電源改進)。應注意在反向電流充電後藉由較高電壓下之電池提供電源。

範例2

此範例說明週期性反向電流充電關於減緩長期燃料電池性能衰減的效果。燃料電池通常在恆定負載下操作，即恆定電流模式。此模式中長期操作導致電池輸出電壓衰減。此範例中，燃料電池操作以手動方式週期性中斷，並施加反向電流充電脈衝。操作系統中，該等功能由圖1之系統提供，其中開關147經由電路180及控制箱190在位置145與146間週期性切換。

測試的MEA使用NAFION[®] N117膜以陽極側上2.2 mg/cm² Pt-Ru (Johnson Matthey公司)、陰極側上的3.3 mg/cm² Pt準備。鐵氟龍處理Toray複寫紙用作氣體擴散電極。電池在42°C下使用550 cc/min空氣流量測試。中斷燃料電池操作係藉由斷開燃料電池與負載(0.78A)來中斷負載電流。操作過程中，反向電流脈衝經由外部電源供應電路施加。

電池電流放電/充電循環(0.81A/15 min的放電後接-0.81A/0.3 min的反向電流充電)測試第一時間週期。接著電池進一步測試第二時間週期，其僅由0.78A的恆定電流放電組成。圖3之曲線顯示兩段時間週期測試中的電池輸出。電池經歷發

生週期性中斷及反向電流充電的時間中僅為0.5 mV/hr之性能衰減對發生恆定電流操作的時間週期中大約為3 mV/hr之性能衰減。

應注意發生週期性反向電流充電的時間週期中電流放電保持在高於在恆定電流負載(0.78A)下操作電池的時間週期中之最高位準(0.81A)。此係為了確保反向電流充電週期中可用足夠能量來滿足負載170及反向電流充電電路180之能量需求。

範例3

此範例說明發生電池反轉後燃料電池性能的復原。燃料電池長期操作過程中，大電池堆疊內包含的一或多個電池之輸出電壓可能反轉。此發生時，電池輸出電壓變為負。即，電池反轉過程中，陽極較陰極更為正。反轉的一個常見原因係反應物損耗。儘管陽極或陰極中反應物損耗可導致電池反轉，最大問題係發生於陽極燃料有限時。例如，陽極內若無燃料，會發生碳腐蝕且過度氧化可損壞陽極觸媒。然而根據本發明電池可使用電流反轉程序復活。

電池反轉可藉由偶爾操作無燃料電池直至電池電壓為負來模擬。已發現藉由向電池短暫施加反向電流，可減少電池衰減並且可恢復大部分電池性能。

MEA首先以定義負載(放電電流)測試，其將在下面說明。電池電壓穩定後，燃料幫浦關閉，同時使相同數量的電流穿過電池，持續長至足以導致電池損壞的時間週期。若燃料來源恢復後的電池電壓低於相同輸出電流密度狀況下的

初始電池電壓，則決定由電池反轉導致的電池損壞已發生。

MEA係購自Lynntech公司(德州大學城)，觸媒已預塗佈於膜上。陽極包含 4 mg/cm^2 Pt-Ru，而陰極包含 4 mg/cm^2 Pt。此MEA使用 600 cc/min 氣流以鐵氟龍處理複寫紙作為陽極氣體擴散電極並以金網作為陰極氣體擴散電極來測試。圖4顯示 70°C 下 1 A 負載的燃料電池性能曲線(電壓對時間)。測試一時間週期(圖4之曲線(a))後，燃料輸送幫浦關閉，而相同數量之電流排出電池。數分鐘後，電池電壓反轉(圖4之曲線(b))。陽極較陰極更為正，電池電壓輸出為 -1.7 V 。當燃料幫浦開啟且燃料輸送恢復，輸出電壓遠低於電池反轉前(圖4之曲線(c))。施加一些短暫反向電流充電脈衝後，大部分電池電壓還原(圖4之曲線(d))。

範例 4

此範例說明組合反向電流充電與增加空氣流速。圖5顯示燃料電池電壓的改進，其使用具有增加陰極側空氣流速的反向電流充電。

使用圖1準備之MEA，反向電流充電在 200 cc/min (圖5之曲線(c))及 600 cc/min (圖5之曲線(a))的空氣流速下測試。反向電流充電前，MEA在較高空氣流速下具有較低電壓輸出。反向電流充電後，MEA在較高空氣流速(圖5之曲線(b))下具有高於較低空氣流速(圖5之曲線(d))下之MEA的電壓輸出。

以上說明用於改進燃料電池性能之新穎設備及技術。熟習此項技術者應明白，現可對本文揭示的特定具體實施例進行許多修改及變更，而不背離本發明之概念。因此，本

150	能量儲存單元
160	第二電源處理電路
170	負載電路
175	負載電流
180	電源處理電路
185	反向電流
190	控制箱
200	外部電路

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於操作一燃料電池之系統，其包含一具有一陽極、一電解質及一陰極之燃料電池。一外部電源供應電路連接該陽極及陰極。有一第一供應器係用於向該陽極供應燃料，一第二供應器係用於向該陰極供應氧化劑，一控制器係用於經由該外部電源供應電路為該燃料電池間歇性地提供反向電流充電。

六、英文發明摘要：

A system for operating a fuel cell comprises a fuel cell having an anode, an electrolyte and a cathode. An external power supply circuit connects the anode and cathode. There are a first supplier for supplying a fuel to the anode, a second supplier for supplying oxidizer to the cathode, and a controller for intermittently providing reverse current charging to the fuel cell via the external power supply circuit.

修正
96年3月2日
補充

應解釋為包含本文揭示之設備及技術所存在或擁有的每一特徵及特徵之新穎組合，且僅由隨附申請專利範圍之精神及範疇限制。

【圖式簡單說明】

圖1顯示根據本發明之操作燃料電池的系統方塊圖；

圖2顯示電壓對時間曲線圖，其說明依據本發明使用反向電流充電的燃料電池之預處理效果；

圖3顯示電壓對時間曲線圖，其說明依據本發明使用反向電流充電的燃料電池電壓之長期衰減改進；

圖4顯示電壓對時間曲線圖，其顯示依據本發明使用反向電流充電之電池反轉後的燃料電池電壓復原；及

圖5顯示電壓對時間曲線圖，其顯示依據本發明使用反向電流充電的燃料電池電壓改進及陰極側空氣流速的增加。

各視圖中相同的參考符號表示相同的元件。

【主要元件符號說明】

100	電解質
110	直接甲醇燃料電池
120	陽極
125	狀態線
130	陰極
140	第一中間電源處理電路
145	位置
146	開關端子
147	繼電器

1. 一種以具有一陽極、一電解質及一陰極之燃料電池的電化學發電方法，其包括：
向該陽極供應燃料；
向該陰極供應氧化劑；
間歇性地為該燃料電池提供反向電流充電。
2. 如請求項 1 之電化學發電方法，其進一步包括監視該燃料電池之操作狀況。
3. 如請求項 2 之電化學發電方法，其中發生於監視該燃料電池之操作狀況時的該反向電流充電指示該燃料電池之性能衰減。
4. 如請求項 2 之電化學發電方法，其中燃料電池狀況的監視包括監視該燃料電池之該電壓。
5. 如請求項 1 之方法，其中該間歇性地提供反向電流充電控制該燃料電池接收之該反向電流電荷數量。
6. 如請求項 1 之方法，其中該間歇性地提供反向電流充電包括選擇一特定數量之反向電流脈衝及每個反向電流脈衝之持續時間。
7. 如請求項 6 之方法，其進一步包括監視該燃料電池之操作狀況並根據該等監視的燃料電池操作狀況選擇該特定數量之反向電流脈衝及每個脈衝之持續時間。
8. 如請求項 1 之方法，其中該監視的燃料電池性能劣化時該間歇性地提供反向電流充電增加該燃料電池接收的該電荷數量。

9. 如請求項1之方法，其中該監視的燃料電池性能改進時該間歇性地提供反向電流充電減少該燃料電池接收的該電荷數量。
10. 如請求項1之方法，其中該供應氧至該陰極係經由空氣流動。
11. 如請求項10之方法，其中該間歇性地提供反向電流充電進一步包括當供應氧化劑至該陰極時增加該空氣流動速率。
12. 如請求項1之方法，其中該供應氧化劑至該陰極係經由一液體。
13. 如請求項1之方法，其中該氧化劑係來自空氣之氧氣。
14. 如請求項1之方法，其中該氧化劑係來自分解氯酸鉀之氧。
15. 如請求項1之方法，其中該氧化劑係來自分解氯酸鈉之氧。
16. 如請求項1之方法，其中該氧化劑係來自分解過氧化氫之氧。
17. 一種預處理燃料電池的方法，該燃料電池包括一陽極、一電解質及一陰極並以一外部電源供應電路連接該陽極及陰極，該方法包括：
供應甲醇至該陽極，
供應氧化劑至該陰極，
以及經由該外部電源供應電路間歇性地為該燃料電池提供反向電流充電。

18. 一種恢復燃料電池性能之方法，該燃料電池包括一陽極、一電解質及一陰極，並當該燃料電池處於反轉狀況時以一外部電源供應電路連接該陽極及陰極，該方法包括：

供應一燃料至該陽極，

供應氧化劑至該陽極，

經由該外部電源供應電路間歇性地為該燃料電池提供反向電流充電。

19. 一種操作具有一燃料電池之系統的方法，該燃料電池包括一陽極、一電解質及一陰極、連接該陽極及陰極之一外部電源供應電路及連接該陽極及陰極之一外部負載電路，該方法包括：

操作該燃料電池以提供電源；

監視該系統之操作狀況；

根據該監視系統的操作狀況經由該外部電源供應電路間歇性地為該燃料電池提供反向電流充電。

20. 如請求項19之方法，其中該操作該燃料電池以提供電源供應電源至該外部電源供應電路，其進一步提供電源至該外部負載電路。

21. 如請求項19之方法，其中該監視系統操作狀況包括監視該燃料電池之性能。

22. 如請求項19之方法，其中該監視系統操作狀況包括監視該燃料電池之操作狀況。

23. 如請求項19之方法，其中該監視系統操作狀況包括監視

該外部電源供應電路之操作狀況。

24. 如請求項19之方法，其中該監視系統操作狀況包括監視該外部負載電路之操作狀況。

25. 如請求項19之方法，其中當選擇性地為該燃料電池提供反向電流充電時，該外部電源供應電路提供電源至該負載電路。

修正
補充



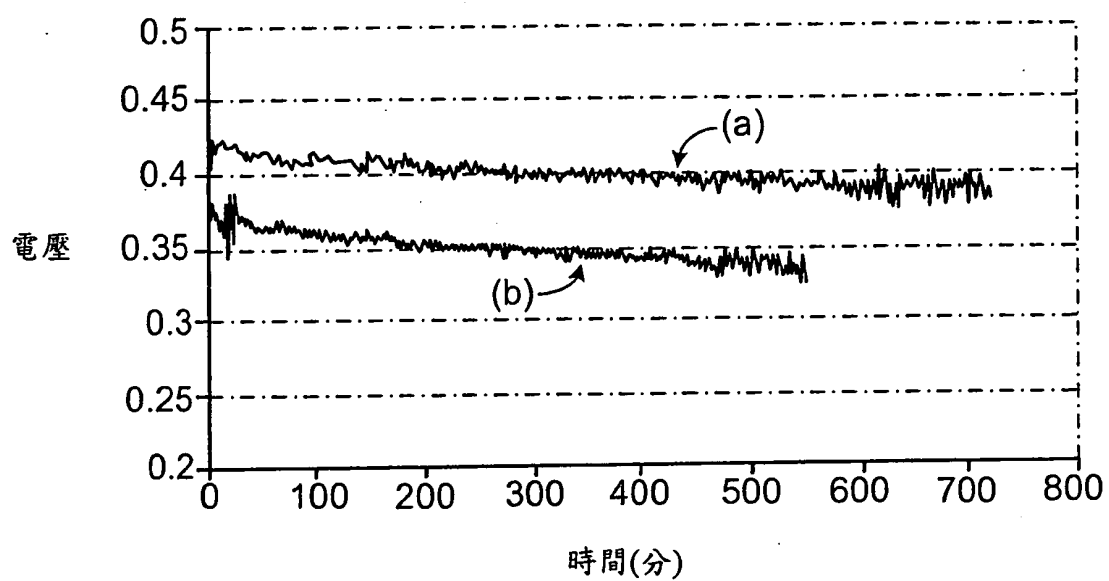


圖 2

使用反向電流充電之中斷：
15 分之 0.81A 及 0.3 分之 -0.81A

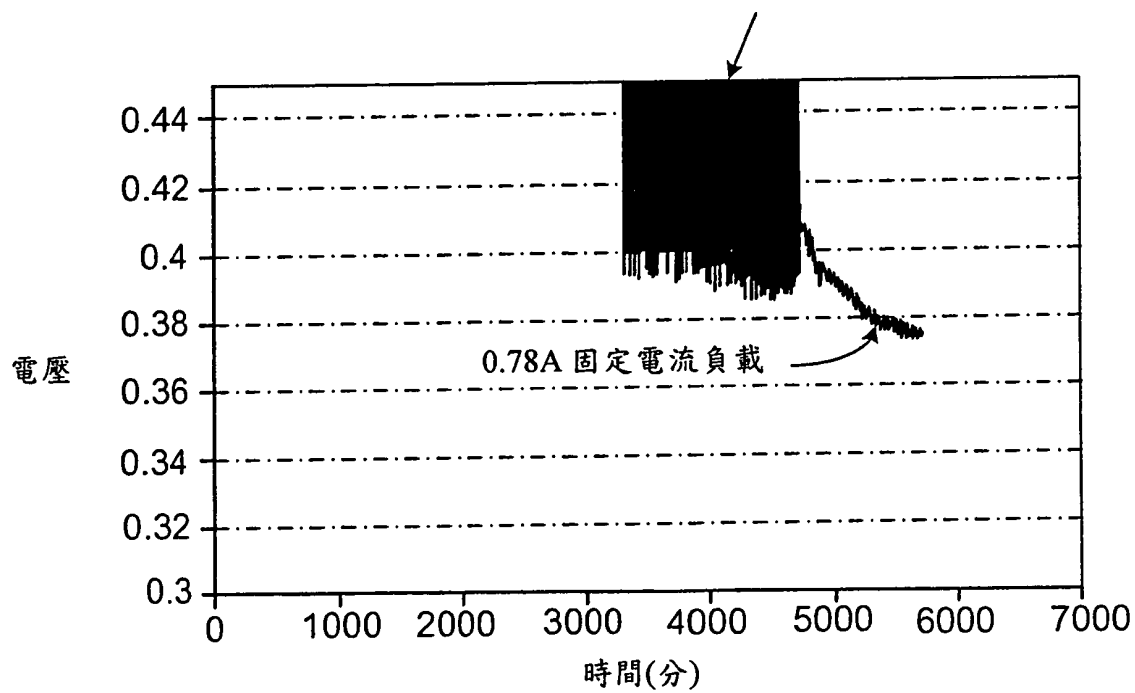


圖 3

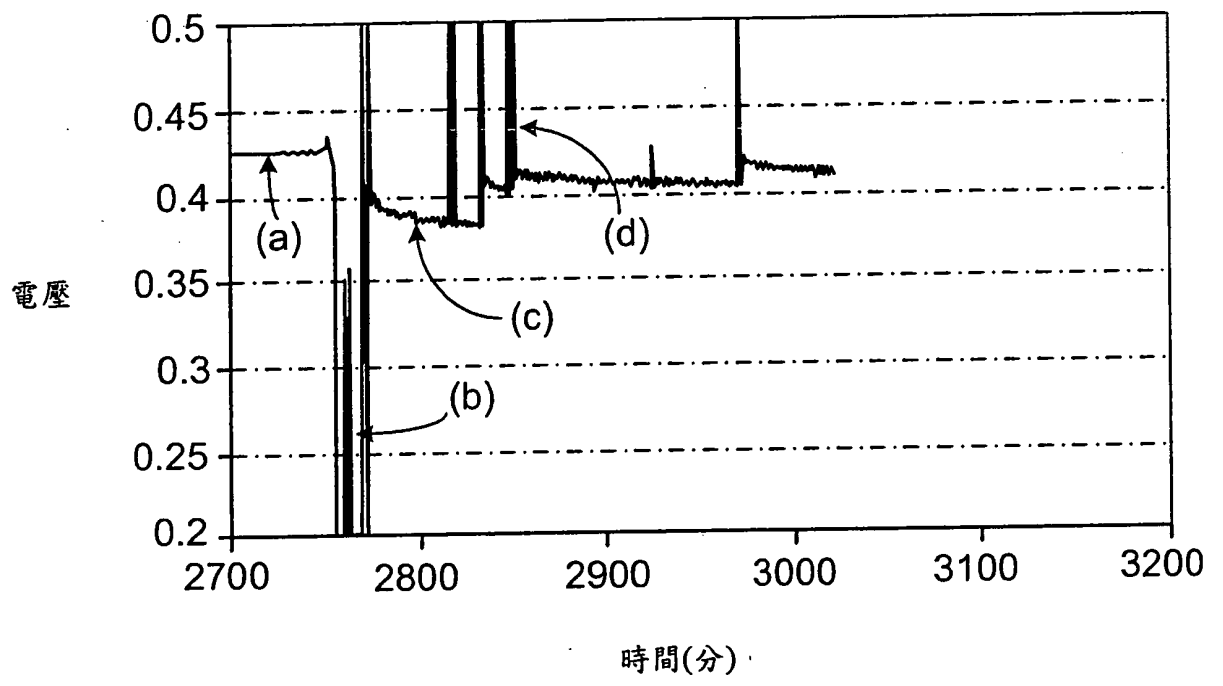


圖 4

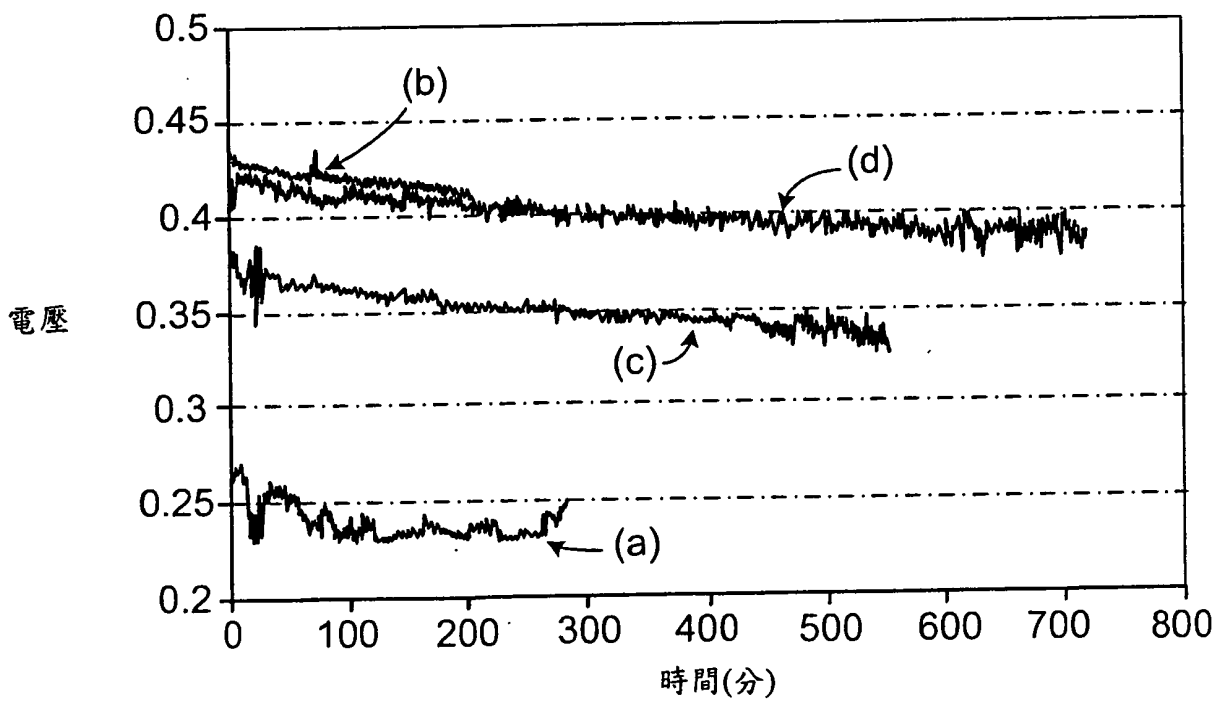


圖 5

修正
補充

96年3月2日

指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	電解質
110	直接甲醇燃料電池
120	陽極
125	狀態線
130	陰極
140	第一中間電源處理電路
145	位置
146	開關端子
147	繼電器
150	能量儲存單元
160	第二電源處理電路
170	負載電路
175	負載電流
180	電源處理電路
185	反向電流
190	控制箱
200	外部電路

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

煩請委員明示，本案並無任何化學式。