



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 

 $\bigcirc$  Número de publicación:  $2\ 357\ 407$ 

(51) Int. Cl.:

H01M 8/04 (2006.01)

$\overline{}$	,
12)	
12)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA
1-/	

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 04737893 .0
- 96 Fecha de presentación : **25.06.2004**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1665433 97 Fecha de publicación de la solicitud: 07.06.2006
- 54 Título: Integración de electrodo pasivo en una pila de combustible.
- (30) Prioridad: 25.06.2003 US 482010 P 15.08.2003 US 495091 P
- (73) Titular/es: HYDROGENICS CORPORATION 5985 McLaughlin Road Mississauga, Ontario L5R 1B8, CA
- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 26.04.2011
- (2) Inventor/es: Joos, Nathaniel, lan
- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 26.04.2011
- (74) Agente: Carpintero López, Mario

ES 2 357 407 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**

## Reivindicación de Prioridad

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de los Estados Unidos nº 60/482010 (presentada el 25 de junio de 2003) y el beneficio de la solicitud provisional de los Estados Unidos nº 60/495091 (presentada el 15 de agosto de 2003).

### Campo de la invención

5

20

La invención se refiere a pilas de combustible y, en particular, a la reducción del nivel de desgaste y degradación experimentado por algunos componentes de una pila durante periodos de parada y de reanudación.

# Antecedentes de la invención

- Una pila de combustible convierte la energía química almacenada en un combustible en una forma útil de energía, tal como por ejemplo, electricidad. Un ejemplo de un tipo particular de pila de combustible es una pila de combustible de Membrana de Intercambio de Protones (PEM) que se puede utilizar para producir electricidad.
- Una pila de combustible PEM típica incluye una membrana electrolítica dispuesta entre un electrodo anódico y un electrodo catódico. Se suministra combustible de hidrógeno al electrodo anódico y se suministra un oxidante al electrodo catódico. Dentro de la pila de combustible PEM el combustible de hidrógeno y el oxidante se emplean como reactivos en un conjunto de reacciones electroquímicas complementarias que producen electricidad, calor y agua.
  - Un número de factores hace que se produzcan reacciones no deseadas incrementando el nivel de desgaste y degradación experimentadas por algunos componentes de una pila de combustible PEM. Por ejemplo, se sabe que pequeñas cantidades de combustible de hidrógeno y oxidante que permanecen dentro de una pila de combustible PEM, después del corte de los respectivos suministros de estos reactivos, se queman durante procesos de parada y de reanudación. La combustión dentro de una pila de combustible PEM causa el deterioro de diversos componentes, incluyendo la membrana electrolítica y capas catalíticas depositadas sobre los electrodos. El deterioro acumulativo de diversos componentes reduce significativamente la eficacia de la pila de combustible PEM y puede conducir al fallo de la pila de combustible PEM.
- Más específicamente, la combustión, en oposición al consumo electroquímico del hidrógeno y oxígeno, se produce porque las condiciones dentro de un módulo de pila de combustible PEM empiezan a cambiar ya que los sistemas de soporte utilizables durante el funcionamiento normal (es decir, en estado "activo") del módulo de pila de combustible conmutan a un estado "desactivado". Puesto que las condiciones internas cambian, algunas moléculas de hidrógeno se difunden al lado catódico de la membrana y se queman en presencia de oxígeno. Asimismo, algunas moléculas de oxígeno se difunden a través de la membrana y reaccionan con el combustible de hidrógeno en el lado anódico de la membrana. La difusión de hidrógeno a través de la membrana es de hecho más común (en ausencia de una presión diferencial de mando a través de la membrana) ya que las moléculas de hidrógeno son menores que las moléculas de oxígeno, y de este modo, se difunden más fácilmente por la membrana.
- El documento US 2002/0182456 A1 describe un procedimiento de parada para un sistema de pila de combustiblehidrógeno-aire. El sistema se para desconectando la carga primaria, cortando el aire y controlando el flujo de combustible dentro del sistema (incluyendo el corte de flujo de combustible) y el flujo de gas fuera del sistema de manera que da como resultado que los gases de apila de combustible se equilibran a través de las pilas. El sistema no ha incorporado un depósito de reactivo que proporciona una cantidad casi estequiométrica del combustible reactivo cuando se corta el flujo de combustible.
- Otra reacción no deseada que se puede producir es la corrosión electroquímica de al menos una capa catalítica dentro de una pila de combustible PEM. Esto deteriora, además, el rendimiento de una pila de combustible PEM.

### Sumario de la invención

La invención se define mediante las reivindicaciones independientes. Otras realizaciones de la invención se definen en las reivindicaciones independientes.

Según un aspecto de una realización de la invención, se proporciona un módulo de pila de combustible que tiene: un apilamiento de pilas de combustible que incluye al menos una pila de combustible, incluyendo cada pila de combustible un electrodo anódico, un electrodo catódico y un medio electrolítico dispuesto entre el electrodo anódico y el electrodo catódico, en la cual durante un funcionamiento normal el electrodo anódico está provisto de un primer reactivo y el electrodo catódico está provisto de una primera mezcla que contiene un segundo reactivo y un agente no reactivo; una carga parásita que se puede conectar a través los electrodos anódico y catódico; y un depósito de reactivo, que se puede conectar al electrodo anódico, para almacenar una cantidad del primer reactivo apropiado para un proceso de

parada del módulo de célula de combustible, con lo cual, en uso cuando esta parado el módulo de célula de combustible, la cantidad almacenada del primer reactivo se extrae del depósito de reactivo y reacciona electroquímicamente con una cantidad del segundo reactivo que permanece en el módulo de pila de combustible, para consumir electroquímicamente todas las cantidades del primer y del segundo reactivos, dejando de este modo una segunda mezcla que comprende sustancialmente el agente no reactivo.

En algunas realizaciones, el depósito de reactivo se dimensiona para que una cantidad casi estequiométrica del primer reactivo almacenado en el depósito de reactivo para consumir electroquímicamente la cantidad del segundo reactivo restante en el módulo de pila de combustible durante el proceso de parada, para así impedir que se produzcan otras reacciones no deseadas y causar caídas de presión dentro del módulo de pila de combustible a medida que las cantidades restantes del primer y segundo reactivos se consumen electroquímicamente.

En algunas realizaciones, el depósito de reactivo se dimensiona de manera que la cantidad del primer reactivo almacenado en el depósito de reactivo sea inferior que lo suficiente para consumir electroquímicamente toda la cantidad del segundo reactivo restante en el módulo de pila de combustible durante el proceso de parada, para sí impedir que se produzcan reacciones no deseadas, y que se puede rellenar durante el proceso de parada de manera que casi toda la cantidad restante del segundo reactivo se consume electroquímicamente por cantidades adicionales del primer reactivo añadido al depósito de reactivo durante el proceso de parada.

Según aspectos de otra realización de la invención, se proporciona un módulo de pila de combustible que tiene: una pila de combustible que incluye un primer electrodo, un segundo electrodo y un medio electrolítico dispuesto entre el primer electrodo y el segundo electrodo, en la cual durante un funcionamiento normal el primer electrodo está provisto de un primer reactivo y el segundo electrodo está provisto de una primera mezcla que contiene un segundo reactivo y un agente no reactivo; una carga parásita que se puede conectar a través del primer y segundo electrodos; y un depósito de reactivo, que se puede conectar al primer electrodo, para almacenar una cantidad del primer reactivo apropiado para un proceso de parada del módulo de célula de combustible, con lo cual, en uso cuando esta parado el módulo de célula de combustible, la cantidad almacenada del primer reactivo se extrae del depósito de reactivo y reacciona electroquímicamente con una cantidad del segundo reactivo restante en el módulo de pila de combustible, para consumir electroquímicamente todas las cantidades del primer y del segundo reactivos restantes, dejando de este modo una segunda mezcla que comprende sustancialmente el agente no reactivo.

Según aspectos de otra realización de la invención, se proporciona un procedimiento para parar una pila de combustible, incluyendo la pila de combustible un primer electrodo, un segundo electrodo y una membrana electrolítica dispuesta entre el primer electrodo y el segundo electrodo, en el cual durante un funcionamiento normal el primer electrodo está provisto de una primer reactivo y el segundo electrodo está provisto de una primera mezcla que contiene un segundo reactivo y un agente no reactivo; comprendiendo el procedimiento detener un flujo entrante del primer reactivo en el primer electrodo; cortar la alimentación al soporte de equilibrio de los elementos de la instalación, extraer corriente a través de una carga parásita conectada a través del primer y segundo electrodos; proporcionar una cantidad casi estequiométrica prealmacenada del primer reactivo para le consumo de una cantidad restante de un segundo reactivo; y permitir un flujo de entrada retardado de una cantidad de la primera mezcla en el segundo electrodo; en el cual la cantidad casi estequiométrica del primer reactivo reacciona electroquímicamente con la cantidad restante del segundo reactivo, dejando de este modo una segunda mezcla que comprende sustancialmente el agente no reactivo.

Otros aspectos y características de la presente invención se harán evidentes, para el experto en la técnica, tras la lectura de la siguiente descripción de las realizaciones específicas de la invención.

### Breve descripción de los dibujos

5

10

15

20

25

30

35

45

50

Para una mejor comprensión de la presente invención, y para mostrar más claramente el modo en que se puede llevar a cabo, se hará referencia, a título de ejemplo, a los dibujos anexos, que ilustran aspectos de realizaciones de la presente invención en los cuales:

La figura 1 es un diagrama esquemático simplificado de un módulo de pila de combustible;

La figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra una primera disposición de un módulo de pila de combustible según aspecto de una realización de la invención;

La figura 3 es un diagrama que ilustra la composición de los gases presentes en electrodos catódicos del módulo de pila de combustible mostrado en la figura 2 durante las etapas secuencias de un procedimiento de parada;

La figura 4 es un diagrama esquemático que ilustra una segunda disposición de un módulo de pila de combustible según aspectos de otra realización de la invención;

La figura 5 es un diagrama esquemático que ilustra una tercera disposición de un módulo de pila de combustible según aspectos de otra realización de la invención; y

La figura 6 es un diagrama esquemático que ilustra una cuarta disposición de un módulo de pila de combustible según aspectos de otra realización de la invención.

#### Descripción detallada de la invención

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Un módulo de pila de combustible está típicamente constituido por pilas de combustible conectadas en serie para formar un apilamiento de pilas de combustible. El módulo de pila de combustible incluye, también, una combinación apropiado de elementos estructurales asociados, sistemas mecánicos, hardware, firmware y software que se emplea para soportar la función y funcionamiento del módulo de célula de combustible. Tales elementos incluyen, sin limitación, tuberías, sensores, reguladores, colectores de corriente, juntas y aisladores.

En referencia a la figura 1, se muestra un diagrama esquemático simplificado de un módulo de pila de combustible de Membrana de Intercambio de Protones (PEM), denominada simplemente en lo sucesivo módulo de pila de combustible 100, que se describe en el presente documento para ilustrar algunas consideraciones generales respecto del funcionamiento de los módulos de pila de combustible. Se ha de entender que la presente invención se puede aplicar a diversas configuraciones de los módulos de pila de combustible que incluyen cada uno una o más pilas de combustible.

Hay numerosas tecnologías diferentes de pila de combustible, y en general, se espera que esta invención se puede aplicar a todo tipo de pilas de combustible. Se han desarrollado realizaciones ejemplares muy específicas para su uso con pilas de combustible de Membrana Cambiador de Protones (PEM). Otros tipos de pilas de combustible incluyen, sin limitación, Pilas de Combustible Alcalino (AFC), Pilas de Combustible de Metanol Directo (DMFC), Pilas de Combustible de Carbonato Molido (MCFC), Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC), Pilas de Combustible de Óxido Sólido) y Pilas de Combustible Regenerativas (RFC).

Se describen en el presente documento aspectos de algunas realizaciones de la invención respecto de módulos de pila de combustible PEM que emplean hidrógeno como combustible y aire como fuente para un oxidante. Los expertos en la técnica apreciarán que el aire es aproximadamente 80% nitrógeno (N<sub>2</sub>) y 20% Oxígeno (O<sub>2</sub>) y de este modo una fuente apropiada de oxidante. Además, estos porcentajes han sido aproximados ignorando la presencia de otros gases en la atmósfera (por ejemplo, CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, PbS, etc...)

El módulo 100 de pila de combustible incluye un electrodo anódico 21 y un electrodo catódico 41. El electrodo anódico 21 incluye un orificio de entrada de gas 22 y un orificio de salida de gas 24. Asimismo, el electrodo catódico 41 incluye un orificio de entrada de gas 42 y un orificio de salida de gas 44. Se dispone una membrana electrolíticas 30 entre el electrodo anódico 21 y el electrodo catódico 41.

El módulo 100 de pila de combustible incluye también una primera capa catalítica 23 entre el electrodo anódico 21 y la membrana electrolítica 30, y una segunda capa catalítica 43 entre el electrodo catódico 41 y la membrana electrolítica 30. En algunas realizaciones, la primera y la segunda capas catalíticas 23, 43 se depositan sobre los electrodos anódico y catódico 21, 41, respectivamente.

Una carga 115 se acopla entre el electrodo anódico 21 y el electrodo catódico 41.

En funcionamiento, el combustible de hidrógeno se introduce dentro del electrodo anódico 21 por el orificio de entrada de gas 22 en algunas soluciones predeterminadas. Ejemplos de las condiciones predeterminadas incluyen, sin limitación, factores tales como caudal, temperatura, presión, humedad relativa y mezcla del hidrógeno con otros gases. El hidrógeno reacciona electroquímicamente según la reacción (1), dada en lo sucesivo, en presencia de la membrana electrolítica 30 y la primera capa catalítica 23.

(1) 
$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

Los productos químicos de la reacción (1) son iones de hidrógeno (es decir, cationes) y electrones. Los iones de hidrógeno atraviesan la membrana electrolíticas 30 hacia el electrodo catódico 41 mientras se extraen los electrones a través de la carga 115. El exceso de hidrógeno (a veces en combinación con otros gases y/o fluidos) se extrae por el orificio de salida de gas 24.

Simultáneamente, un oxidante, tal como oxígeno en el aire, se introduce en el electrodo catódico 41 por el orificio de entrada de gas 42 en algunas condiciones predeterminados. Ejemplos de las condiciones predeterminadas incluyen, sin limitación, factores tales como caudal, temperatura, presión, humedad relativa y una mezcla del oxidante con otros gases. El exceso de gas, incluyendo oxidante sin reaccionar y el agua generada se retiran del electrodo catódico 41 por el orificio de salida de gas 44.

El oxidante reacciona electroquímicamente según la reacción 2, dada en lo sucesivo, en presencia de la membrana electrolítica 30 y la segunda capa catalítica 43.

(2) 
$$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

25

30

- El producto químico de la reacción (2) es agua. Los electrones y los átomos de hidrógeno ionizad, producidos por la reacción (1) en el electrodo anódico 21, se consumen electromecánicamente en la reacción (2) en el electrodo catódico 41. Las reacciones electroquímicas (1) y (2) son complementarias entre sí y muestran que para cada molécula de oxígeno (O<sub>2</sub>) que se consume electroquímicamente, se consumen electroquímicamente dos moléculas de hidrógeno (H<sub>2</sub>)
- El suministro continuo de un módulo de pila de combustible (por ejemplo, el módulo de pila de combustible 100 ilustrada en la figura 1) con combustible de hidrógeno y oxidante para llevar a cabo las reacciones electroquímicas (1) y (2) es antieconómico e innecesario en muchas situaciones, tales como por ejemplo, donde hay una carga fluctuante o intermitente. Sin embargo, en algunos casos la parada de un módulo de pila de combustible inicia una o más reacciones indeseadas que degradan algunos componentes del módulo de pila de combustible. De este modo, es deseable poder parar de manera fiable (es decir, parar) y reiniciar un módulo de pila de combustible sin causar ninguna degradación excesiva a algunos componentes de los módulos de pila de combustible. En algunas realizaciones de la invención se proporciona una modificación del módulo de pila de combustible que reduce el nivel de desgaste y la degradación, con lo que en otras realizaciones se emplean mecanismos activos para soportar la reducción pasiva en el nivel de desgaste y degradación. En particular, en algunas realizaciones de la invención, el nivel de desgaste y degradación se reduce reduciendo la cantidad de combustión de los reactivos restantes mientras se incrementa el consumo electroquímico de estos reactivos durante el procedimiento de parada.
  - En referencia a la figura 2, se muestra un diagrama esquemático que ilustra un módulo de pila de combustible 300 dispuesto según aspectos de una realización de la invención. Los expertos en la técnica apreciarán que un módulo de pila de combustible incluye una combinación apropiada de elementos de soporte, comúnmente denominado como "equilibrio de planta" y que el módulo de pila de combustible 300 se ilustra mostrando solamente los elementos necesarios para describir aspectos de esta realización de la invención.
  - El módulo de pila de combustible 300 incluye un apilamiento de pilas de combustible 200 que está constituido por una o más pilas de combustible PEM. Cada pila de combustible PEM (no mostrada) incluye una membrana electrolítica dispuesta entre un electrodo anódico y un electrodo catódico como se ilustra esquemáticamente en la figura 1. El apilamiento de pilas de combustible 200 tiene un orificio de entrada de cátodo 202, un orificio de salida de cátodo 203, un orificio de entrada de ánodo 204 y un orificio de salida de ánodo 205. Los orificios de entrada y salida 202, 203 están fluidamente conectados con cada uno de los electrodos catódicos respectivos incluidos en el apilamiento de la pila de combustible 200. Asimismo, los orificios de entrada y salida de ánodo 204, 205 están conectados fluidamente con cada uno de los electrodos anódicos respectivos incluidos en el apilamiento de pila de célula 200.
- El apilamiento 200 de pila de combustible 200 incluye también conexiones eléctricas 18a,b a través de las cuales una carga (por ejemplo, un motor eléctrico) se puede conectar. Una carga 17 parásita relativamente pequeña se conecta opcionalmente a través de las conexiones eléctricas 18a,b del apilamiento de pilas de combustible 200. La pequeña carga parásita 17 ayuda a limitar la respuesta de tensión durante un proceso de parada, que se describe más en detalle en lo sucesivo.
- El valor de la carga parásita 17 se elige preferiblemente para ser relativamente pequeña comparada con una carga efectiva (por ejemplo el motor eléctrico) porque el módulo 300 de pila de combustible suministra también energía, de manera que la pequeña cantidad de energía disipada por la carga parásita 17 durante el funcionamiento normal es relativamente pequeña comparada con la cantidad de energía disipada a través de la carga efectiva. En un ejemplo muy específico, la carga parásita 17 se elige de manera que disipara menos del 0,03% de la cantidad de energía disipada por la carga efectiva durante el funcionamiento normal.
- En algunas realizaciones, como se muestra en la figura 2, la pequeña carga parásita 17 se acopla permanentemente a través de las conexiones eléctricas 18a,b, y de este modo la energía se disipa por la pequeña carga parásita 17 durante el funcionamiento normal. En otras realizaciones, la pequeña carga parásita 17 se dispone de manera que se acopla a través de las conexiones eléctricas 18a,b del apilamiento de pilas de combustible 200 inmediatamente antes o después de que el módulo de pila de combustible 300 se apague y se desacople del apilamiento de pilas de combustible 200 durante el funcionamiento normal.
  - En otras realizaciones alternativas, la carga parásita 17 está constituida por impedancias internas dentro del apilamiento 200 de pila de combustible. En particular, en algunas realizaciones, la o las membranas incluidas en el apilamiento 200 de pila de combustible proporcionan suficiente resistencia interna para servir de resistencia parásita adecuada durante un proceso de parada para limitar la respuesta de tensión del apilamiento 200 de pila de combustible.

El apilamiento 300 de pila de combustible incluye válvulas de entrada 10 y 12 que se pueden controlar para cortar el flujo entrante de gases reactivos al orificio 202 de entrada de cátodo y el orificio 204 de entrada de ánodo, respectivamente. Asimismo, las válvulas de salida 11 y 13 se proporcionan para poder controlar el corte del flujo de salida de los gases de escape a partir del orificio de salida de cátodo 203 y el orificio de salida de ánodo 205, respectivamente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

La válvula de entrada 10 está conectada en serie entre el orificio de entrada de cátodo 202, y un soplador. El soplador 60 es cualquier dispositivo (por ejemplo, un ventilador motorizado, un compresor, etc.) apropiado para forzar el aire dentro del orificio de entrada de cátodo 202 cuando la válvula 10 está abierta. Opcionalmente, el soplador 60 sirve también para impedir, pero no necesariamente detener, el flujo libre de aire dentro del orificio de entrada de cátodo 202 cuando se corta la alimentación del soplador 60. Esto se describe más en detalle en lo sucesivo con referencia a las figuras 3, 4 y 6.

La válvula de entrada 12 se conecta en serie entre un orificio de alimentación de combustible 107 y el orificio de entrada de ánodo 204. El orificio de alimentación de combustible 107 se puede conectar, además, a un recipiente de alimentación de combustible de hidrógeno (no mostrado) o algún sistema de distribución de combustible de hidrógeno (no mostrado). Un depósito de combustible 19 y un dispositivo de control de flujo 14 se conectan respectivamente en serie entre la válvula de entrada 12 y el orificio de entrada de ánodo 204.

La válvula de salida 1 se conecta en serie entre el orificio de salida de cátodo 203 y un primer orificio de escape 108. Asimismo, la válvula de salida 13 se conecta en serie entre el orificio de salida de ánodo 205 y un segundo orificio de escape 109. Los orificios de escape 108 y 109 se pueden conectar opcionalmente a otros dispositivos, tales como por ejemplo, un sistema de escape que incluye un electrolizador para reciclar gases de escape o líquidos del módulo 300 de pila de combustible.

Una válvula antirretorno 15 se conecta entre un orificio de alimentación de aire 106 al entorno ambiente (no ilustrado) y el orificio de entrada de cátodo 202, de manera que la válvula antirretorno 15 esté en paralelo a la válvula de entrada 10. En algunas realizaciones, la válvula antirretorno 15 se encuentra un mecanismo sensible a la presión que se abre cuando la presión en el orificio de entrada de cátodo 202 cae por debajo de la presión del aire del entorno ambiente por una cantidad preestablecida, conocida como presión de craqueo. En algunas realizaciones la presión de craqueo se establece específicamente para corresponder a un diferencial de presión predeterminado entre la presión de aire en el entorno ambiente y la presión en el interior del orificio de entrada de cátodo 202. En realizaciones relacionadas, el diferencial de presión predeterminado corresponde a un volumen total de una mezcla de gases en los electrodos catódicos en el apilamiento 200 de pila de gas, y en particular, a una cantidad de oxígeno en los electrodos catódicos respecto de otros gases, tales como por ejemplo nitrógeno del aire. Esto se describe más en detalle en lo sucesivo con referencia a la figura 3.

El depósito de hidrógeno 10 se proporciona para almacenar una cantidad fija de hidrógeno que se emplea durante un proceso de parada del módulo 300 de pila de combustible que se describe más en detalle en lo sucesivo con referencia a la figura 3. En algunas realizaciones, el depósito de hidrógeno 19 es un recipiente que se dimensiona de manera apropiada para almacenar suficiente combustible de hidrógeno para consumir de manera sustancialmente electroquímica el oxígeno restante en el módulo de pila de combustible 300 cuando las válvulas 10, 11, 12 y 13 están cerradas y el flujo entrante forzado de aire del soplador 60 se termina. En otras realizaciones, el depósito de hidrógeno 19 está constituido por una longitud predeterminado de manguera o tubería (posiblemente enrollada) para almacenar suficiente hidrógeno para el mismo fin. Alternativamente, en otras realizaciones, el depósito de hidrógeno 19 es inferior al requerido pero la cantidad del combustible de hidrógeno en el depósito de hidrógeno 19 se rellena cuando se requiere durante un proceso de parada de manera que se proporciona suficiente combustible de hidrógeno para consumir de manera sustancialmente electroquímica el oxígeno restante. Además, los expertos en la técnica apreciarán que la cantidad de hidrógeno (o reactivo de interés) que queda en un apilamiento de pilas de combustible después de la parada se ha de tener en cuenta cuando se dimensiona un depósito de hidrógeno (reactivo).

El dispositivo de control de flujo 14 se proporciona para regular la alimentación de combustible de hidrógeno al orificio de entrada de ánodo 204 estableciendo, por ejemplo, la presión del combustible de hidrógeno distribuido en el orificio de entrada de ánodo 204. En algunas realizaciones el dispositivo de control de flujo 14 es específicamente un regulador de presión de avance, es decir, de carga de cúpula usando presión de aire en combinación con un resorte de tensión. El regulador de presión de avance establece la presión en el orificio de entrada de ánodo 204 respecto de la presión en el orificio de entrada de cátodo 202 por alguna cantidad. En algún ejemplo muy específico, la presión en el orificio de entrada de ánodo 204 se regula para ser superior a la presión en el orificio de entrada de cátodo 202 por una cantidad fija predeterminada. En algunas realizaciones, un dispositivo de control de flujo requiere una alimentación de energía para su funcionamiento, mientras que en otras realizaciones un dispositivo de control de flujo es un elemento pasivo, tal como por ejemplo, un regulador pasivo de presión de avance.

El módulo de pila de combustible 300 incluye opcionalmente una bomba 16 de recirculación de hidrógeno que conecta el orificio de salida de ánodo 205 al orificio de entrada de ánodo 204. Durante el funcionamiento normal del módulo de

pila de combustible 300, la bomba 16 de recirculación de hidrógeno se puede utilizar para recircular alguna parte del hidrógeno no usado expulsado a través del orificio de salida del ánodo 205 de vuelta al orificio de entrada de ánodo 204

Ejemplos del tipo de válvulas que se pueden usar para las válvulas 10, 11, 12 y 13 incluyen, sin limitación, válvulas normalmente cerradas, válvulas normalmente abiertas y válvulas de enclavamiento. el experto en la técnica apreciará que otros varios tipos de válvulas se pueden emplear apropiadamente

10

15

20

25

30

35

40

45

50

En algunas realizaciones, algunas de las válvulas 10, 11, 12 y 13 son válvulas normalmente cerradas. Una válvula normalmente cerrada se abre, permitiendo de este modo el flujo libre de gases (o líquidos), solamente cuando una señal de control (o alguna fuerza electromotriz) se suministra continuamente a la válvula particular. Es decir, cuando no se suministra energía a una válvula normalmente cerrada, la válvula permanece cerrada, evitando de este modo el flujo libre de gases (o líquidos) a través de la válvula.

En algunas realizaciones, algunas de las válvulas 10, 11, 12 y 13 son válvulas normalmente abiertas. Una válvula normalmente abierta se cierra, deteniendo de este modo el flujo libre de gases (o líquidos), solamente cuando una señal de control (o alguna fuerza electromotriz) se suministra continuamente a la válvula particular. Es decir, cuando no se suministra energía a una válvula normalmente abierta, la válvula permanece abierta, permitiendo de este modo el flujo libre de gases (o líquidos) a través de la válvula.

En algunas realizaciones, algunas de las válvulas 10, 11, 12 y 13 son válvulas de enclavamiento. Una válvula de enclavamiento. Una válvula de enclavamiento requiere un impulso de señal de control para conmutar entre posiciones "abierta" y "cerrada". en ausencia de un impulso de señal de control (u otro impulso electromotriz) una válvula de enclavamiento permanece en la posición que está sin cambio.

Durante el funcionamiento normal (es decir, produciendo energía o un estado "encendido") del módulo de pila de combustible 300 las válvulas 10, 11, 12 y 13 están abiertas permitiendo el flujo libre de gases (y líquidos) a/desde los orificios respectivos 202, 203, 204 y 205. Además, se suministra energía al soplador 60, el dispositivo de control de flujo 14 y la bomba 16 de recirculación de hidrógeno para regular los flujos entrantes de gases reactivos en el apilamiento de pilas de combustible 200. Los expertos en la técnica apreciarán que otros elementos de soporte sean suministrados en consecuencia con energía y que la energía producida por el módulo de pila de combustible 300 se acople a partir de las conexiones eléctricas 18a,b.

El oxidante para los electrodos catódicos en el apilamiento de pilas de combustible se obtiene a partir del aire, que, de nuevo, está constituido por aproximadamente el 20% de oxígeno. El soplador 60 fuerza el aire dentro del orificio de entrada de cátodo 202 por la válvula de entrada abierta 10. Una vez dentro de los electrodos catódicos algo de oxígeno del aire se emplea en la reacción electroquímica (2) descrita anteriormente.

El combustible de hidrógeno viaja a través del orificio de suministro de combustible 107 dentro del orificio de entrada de ánodo 204 por el depósito de hidrógeno 19 y el dispositivo de control de flujo 14. La bomba de recirculación de hidrógeno 16 también contribuye al suministro de combustible de hidrógeno distribuido orificio de entrada de ánodo 204, ya que funciona para forzar alguna cantidad del hidrógeno no usada, que es expulsada del orificio de salida de ánodo 205 de vuelta al orificio de entrada de ánodo 204. Una vez dentro de los electrodos anódicos algo del hidrógeno se emplea en la reacción electroquímica (1) descrita anteriormente.

El exceso de gases de escape y líquidos del orificio de salida de cátodo 203 y el orificio de salida de ánodo 205 fluye a través de las válvulas de salida correspondientes 11 y 13 y fuera del módulo 300 de pila de combustible a través de los orificios de escape 108 y 109, respectivamente.

La válvula antirretorno 15 permanece cerrada durante la operación normal ya que la presión en el orificio de entrada de cátodo 203 es igual o superior a la presión del aire del entorno ambiente.

Cuando un módulo de pila de combustible convencional está parado las condiciones en el apilamiento de pilas de combustible cambian. Las condiciones cambian porque los elementos que soportan y regulan las operaciones del apilamiento de pilas de combustible conmutan a sus estados parados respectivos. Por ejemplo, las válvulas de entrada y salida están cerradas, lo cual cierra el flujo entrante de energía y el flujo saliente de escape. Además, cuando un elemento tal como un dispositivo de control de flujo conmuta a un estado de parada, las condiciones internas, tales como por ejemplo, la presión dentro de los electrodos anódicos cambian. Cuando las condiciones internas del apilamiento de pila de combustible cambian, el hidrógeno y el oxígeno que quedan en el apilamiento de pilas de combustible y los conductos de alimentación (entre el apilamiento de pila de combustible y las válvulas cerradas) se consumen a menudo sustancialmente en reacciones de combustión en oposición a consumirse en las reacciones electroquímicas (1) y (2), descritas anteriormente.

El módulo 300 de pila de combustible ilustrado en la figura 2 no es un módulo de pila de combustible convencional, ya que los componentes del módulo 300 de pila de combustible se configuran para reducir pasivamente la cantidad total

de combustión de hidrógeno y oxígeno dentro del apilamiento de pilas de combustible 200 durante un proceso de parada. Esto se lleva a cabo induciendo pasivamente un incremento en el consumo electroquímico de hidrógeno y oxígeno que queda en el interior del módulo 300 de pila de combustible respecto del que cual se produciría normalmente durante un proceso de parada en un módulo convencional pila de combustible.

En particular, el depósito de hidrógeno 19 sirve de fuente para una cantidad suficiente de combustible de hidrógeno adicional para el apilamiento de pilas de combustible 200 después de que la válvula de entrada se haya cerrado. En resumen, el combustible de hidrógeno convencional retirado del depósito de hidrógeno 19, en combinación con otras partes del módulo 300 pila de combustible, induce el consumo electroquímico del resto de oxígeno en el interior del apilamiento 200 de pila de combustible. Asimismo, puesto que la fuente de oxígeno es el aire (que es aproximadamente de (80% de nitrógeno), los electrodos dentro del apilamiento 200 de pila de combustible se inertizan pasivamente con nitrógeno. Una alta concentración de nitrógeno reduce la cantidad de combustión que se produce dentro del apilamiento 200 de pila de combustible 200. El proceso de inertización activa es una función del cambio en presiones dentro del módulo 300 de pila de combustible y específicamente dentro del apilamiento 200 de pila de combustible. El proceso de inertización que se produce durante el proceso de parada se describe en detalle en lo sucesivo con referencia a la figura 3 y con referencia continua a la figura 2.

La figura 3 muestra un diagrama que ilustra un fallo aproximado y simplificado de la mezcla de gases presentes en los electrodos catódicos del apilamiento 200 de pila de combustible mostrado en la figura 2 durante las etapas secuencias de un periodo de fallo. La figura 3 se proporciona solamente como una ayuda para la visualización de un proceso sustancialmente continuo y fluido y no está de modo alguno destinado a limitar el alcance de la invención revindicada en la siguiente sección.

20

25

30

35

40

45

50

55

Cuando el módulo 300 de pila de combustible se para, los flujos entrantes de gases reactivos (el combustible de hidrógeno y el oxígeno llevado en el aire) se cortan de manera que el apilamiento 200 de pila de combustible carece efectivamente de los gases reactivos que no son necesarios para continuar con las reacciones electroquímicas (1) y (2). Con el fin de llevar a cabo esto último, las válvulas 10, 11, 12 y 13 se cierran y la energía suministrada al soplador 60, el dispositivo de control de flujo 14 y la bomba de recirculación de hidrógeno 16 se corta. Cerrando las válvulas de salida 11 y 12 se reduce la cantidad de gases que se escapan dentro de los electrodos catódicos y anódicos, respectivamente, por las salidas correspondientes 203 y 205, cuando el módulo 300 de pila de combustible se para.

La función de la carga parásita 17, si está conectada permanentemente o no, es limitar la tensión del apilamiento 200 de pila de combustible (es decir, la tensión de apilamiento) cuando el módulo 300 de pila de combustible se para y/o se desacopla de la carga efectiva. Si la carga parásita 17 no está conectada permanentemente, la carga parásita 17 se acopla a través de las conexiones eléctricas 18a,b inmediatamente antes o después de que se haya iniciado un proceso de parada. Evitando que la tensión de salida del apilamiento de pilas de combustible 200 alcance un nivel muy elevado ayuda a limitar un mecanismo de corrosión electromecánica que se puede disparar mediante una tensión elevada de apilamiento. La presencia de la carga parásita 17 induce, además, el consumo electroquímico del hidrógeno y el oxígeno que queda dentro del módulo 300 pila de combustible cuando se inicia un proceso de parada.

Específicamente, la carga parásita 17 induce pasivamente el consumo electroquímico de los gases reactivos restantes proporcionando una trayectoria para la corriente y la tensión a descargar del apilamiento 200 pila de combustible. Como la concentración de los gases reactivos se reduce en uno o ambos electrodos anódico o catódico, el potencial electroquímico de las pilas de combustible constituyentes (medidas como tensión) del apilamiento de pilas de combustible 200 se reduce. Si la carga parásita 17 es una simple resistencia, a medida que la tensión de pila de combustible se reduce, la corriente correspondiente que fluye a través de la resistencia se reduce también. Este acoplamiento entre la reducción gradual en el potencial de tensión de pila de combustible y la reducción resultante en la disipación de corriente de una resistencia estática da como resultado una reducción gradual en tensión de pila de combustible sin el peligro de que las pilas de combustible se vuelvan negativas en el apilamiento de pilas de combustible, como sería el caso si se diese una mayor retirada de corriente sin suficiente alimentación de gases reactivos.

En referencia ahora a 3-1 en la figura 3, inmediatamente después del inicio de un proceso de parada, los electrodos catódicos dentro del apilamiento 200 de pilas de combustible contienen una mezcla de gases que corresponden aproximadamente a la composición de aire (en la tierra). Es decir, cada electrodo catódico en el apilamiento 200 de pilas de combustible contiene una mezcla de gases que es aproximadamente del 80% de nitrógeno y del 20% de oxígeno (ignorando trazas de otros gases). La presión en cada electrodo catódico es aproximadamente la misma que la presión del aire en el entorno ambiente (por ejemplo aproximadamente 1 atm).

Como las condiciones dentro del apilamiento de pilas de combustible cambian (por razones anteriormente mencionadas) el oxígeno en los electrodos catódicos del apilamiento de pilas de combustible 200 se consume primariamente de manera electroquímica según las reacciones electroquímicas (1) y (2). El combustible de hidrógeno requerido para sostener las reacciones electroquímicas (1) y (2) se suministra a partir del depósito de hidrógeno 19. Como el oxígeno se consume, el volumen de la mezcla de gases en los electrodos catódicos cae notablemente

causando una caída correspondiente en la presión interna dentro de los electrodos catódicos. Ilustrado en 3-2 de la figura 3 se encuentra un ejemplo del fallo de una mezcla de gases dentro de los electrodos catódicos después de consumirse sustancialmente el oxígeno. El nitrógeno constituye aproximadamente el 98% de los gases presentes en los electrodos catódicos y la presión dentro de los electrodos catódicos es aproximadamente 0,8 atm.

- Con referencia continuada a la figura 2, puesto que la presión interna dentro de los electrodos catódicos del apilamiento 200 pila de combustible cae por debajo de la presión del aire del entorno ambiente, la válvula antirretorno 15 se abre, presumiendo que se ha sobrepasado la presión de craqueo. Los flujos de aire adicionales dentro del módulo 300 de pila de combustible por el orificio 106 de alimentación de aire y la válvula 15 antirretorno abierta conducen a una nueva mezcla de gases en los electrodos catódicos. La válvula antirretorno 15 se cierra cuando la presión dentro de los electrodos catódicos se eleva a un nivel suficiente para cerrar la válvula antirretorno (teniendo en cuenta las tolerancias usadas de la válvula antirretorno), lo cual ocurrirá después de que una cantidad suficiente entre en los electrodos catódicos. Cuando se usa una válvula antirretorno convencional un resorte forzará la válvula a abrirse una vez que se ha alcanzado la presión dentro de los electrodos catódicos suficiente para que una presión delta sea inferior a la presión de craqueo de la válvula antirretorno.
- 15 Asumiendo que la válvula antirretorno que permanecen abierta hasta que la presión con el electrodo catódico sea aproximadamente equivalente a la del entorno ambiente, el fallo de la nueva mezcla se ilustra en 3-3 de la figura 3. . La nueva mezcla de gases consiste en el 80% de nitrógeno de la mezcla original de los gases ilustrados en 3-1, y el 20% del aire nuevamente añadido. Teniendo en cuenta que el aire es aproximadamente 80% de nitrógeno, el fallo equivalente de la nueva mezcla de gases mostrada en 3-3 se ilustra en 3-4 de la figura 3. La cantidad total de nitrógeno 20 presente en los electrodos catódicos es aproximadamente el 96% y la presión a aproximadamente la misma que la presión del aire del entorno ambiente (por ejemplo, 1 atm). Este proceso se repite, siendo el oxígeno presente en el electrodo catódico (siendo aproximadamente el 4% del volumen de electrodo catódico) consumido electroquímicamente con hidrógeno proporcionado a partir del depósito de hidrógeno 19. A su vez, el vacío creado en los electrodos catódicos por el consumo de oxígeno se llevaría con aire del entorno ambiente (una vez más compuesto 25 por aproximadamente el 80% de nitrógeno y el 20% de oxígeno). En consecuencia, los electrodos catódicos del apilamiento 200 de pila de combustible se inertizan con predominantemente gas de nitrógeno por este proceso sustancialmente continuo.
- Además, la disposición del módulo 300 de pila de combustible ilustrado en la figura 2 induce también la inertización de nitrógeno pasivo de los electrodos anódicos en el apilamiento 200 de pila de combustible. Como el combustible de nitrógeno del depósito 19 de hidrógeno se ha consumido, el volumen de la mezcla de gases presente en los electrodos anódicos cae, en consecuencia resulta que se consigue una caída de presión correspondiente dentro de los electrodos anódicos. La caída de presión dentro de los electrodos anódicos induce un gradiente de presión a establecer de las membranas respectivas desde el lado del cátodo al lado del ánodo de cada membrana en el apilamiento 200 de pila de combustible. Este gradiente de presión retirará pasivamente el nitrógeno a través de las membranas de los electrodos catódicos a los electrodos catódicos, haciendo de este modo que los electrodos anódicos se integren también con el nitrógeno.
  - Los expertos en la técnica apreciarán que la inertización de los electrodos catódicos u anódicos se produce concertadamente de una manera continua y fluida y de este modo es difícil ilustrar este proceso en etapas discretas. De este modo, la descripción proporcionada anteriormente no se destina a limitar el alcance de la invención a una secuencia específica de eventos o procesos discretos.

40

- Según aspectos de algunas realizaciones de la invención descrita en el presente documento, se ha de entender que, con el fin de conseguir la inertización efectiva de los electrodos anódicos y catódicos con nitrógeno de presión atmosférica, es necesario proporcionar un acceso suficiente al aire adicional para dejar una concentración elevada del nitrógeno restante después de haberse consumido casi por completo el oxígeno. Esto a su vez requiere una cantidad casi estequiométrica de hidrógeno a suministrar a los electrodos anódicos de un apilamiento de pilas de combustible para facilitar el consumo electroquímico del oxígeno. Más generalmente, al menos un reactivo suministrado a una pila de combustible ha de ser proporcionada con un agente no reactivo que permanece dentro de la pila de combustible después de haber sido consumidos los reactivos electroquímicamente casi por completo por otro.
- En referencia a la figura 4, se muestra un diagrama esquemático que ilustra un módulo 302 de pila de combustible según aspectos de otra realización de la invención. Los expertos en la técnica apreciarán que un módulo de pila de combustible incluye una combinación apropiada de elementos de soporte y que el módulo de pila de combustible 302 se ilustra mostrando solamente los elementos necesarios para describir aspectos de una realización de la invención.
- El módulo 302 de pila de combustible ilustrado en la figura 4 es similar al módulo 300 de pila de combustible ilustrado en la figura 2. En consecuencia, los elementos comunes a ambos módulos pila de combustible 300 y 302 comparten los caracteres de referencia comunes. Las diferencias entre los dos módulos de pila de combustible 300 y 302 son que el módulo 302 de pila de combustible no incluye la válvula de entrada 10, la válvula de salida 11, la válvula antirretorno 15 y el orificio de alimentación de aire 106.

El soplador 60, ilustrado en la figura 4 se acopla al orificio de entrada de cátodo 202 sin una válvula (por ejemplo la válvula de entrada 10) dispuesta entre medias de los mismos. El soplador 60 es cualquier dispositivo (por ejemplo, ventilador motorizado, compresor, etc.) que sirve para forzar aire dentro del orificio de entrada de cátodo 202. El soplador 60 sirve también para impedir pasivamente, pero no necesariamente detener, el flujo libre de aire dentro del orificio de entrada de cátodo 202 cuando se corta la corriente del soplador 60.

5

Durante el funcionamiento normal, el módulo 302 de pila de combustible funciona de una manera sustancialmente idéntica al módulo de pila de combustible 300 anteriormente descrito.

- Durante un proceso de fallo, el funcionamiento del módulo 302 pila de combustible es similar al funcionamiento del módulo 300 de pila de combustible; sin embargo, como se ha indicado anteriormente, no hay válvula antirretorno para impedir y permitir el flujo de aire libre dentro de orificio de entrada de cátodo 202. En su lugar, el flujo de aire dentro del orificio 202 de entrada de cátodo se reduce lo suficiente mediante la trayectoria a través del soplador 60 para que el oxígeno que queda en los electrodos catódicos del apilamiento 200 de pila de combustible (cuando el módulo 300 de pila de combustible se para) sea consumido sustancialmente de manera electroquímica antes de que el aire adicional fluya dentro de los electrodos catódicos para sustituir el volumen perdido del oxígeno consumido. Es decir, con referencia, adicional, a la figura 3, el fallo de la mezcla de gases en los electrodos catódicos es similar al mostrado en 3-2 antes de que el aire adicional sea extraído pasivamente dentro de los electrodos catódicos por la caída relativa de presión. Una vez que el aire adicional pasa a través del soplador 60 dentro de los electrodos catódicos del apilamiento de pilas de combustible 200, el fallo en la mezcla de gases en los electrodos catódicos es similar al que se muestra en 3-3 (y equivalentemente 3-4).
- Dicho de otro modo, la restricción parcial del flujo de aire a través del soplador 60 evita el relleno rápido y continuo del oxígeno electroquímicamente consumido sobre el electrodo catódico que evitaría la formación de una composición de gas predominantemente rico en nitrógeno sobre el electrodo catódico. De este modo, una depleción gradual de concentración de oxígeno sobre el electrodo catódico sigue un proceso similar al descrito anteriormente con respecto a la figura 2, con la excepción de que no se crea un gran vacío medible en los electrodos catódicos. En su lugar el agotamiento electroquímico de oxígeno crea un vacío volumétrico y una concentración de oxígeno empobrecido localizada en los electrodos catódicos que retira aire adicional en la superficie del electrodo (a través de una combinación de fuerzas de mando de diferencial de presión y concentración).
- Además, puesto que no hay válvula de salida (por ejemplo, la válvula de salida 11 para bloquear la trayectoria desde el orificio de salida de cátodo 203 al primer orificio de escape 108, algo de aire fluye dentro de los electrodos catódicos por el orificio de salida de cátodo 203 y el primer orificio de escape 108. Asimismo, como se ha descrito anteriormente respecto de la figura 2, a medida que el hidrógeno se consume, en el módulo de pila de combustible 302 (de la figura 4), la presión en los electrodos anódicos cae haciendo que el hidrógeno sea extraído a través de las respectivas membranas.
- Se ha de indicar que puesto que las válvulas 10 y 11 de las figuras 2 no se incluyen en el sistema 302, el aire seguirá difundiéndose dentro del electrodo catódico. A lo largo del tiempo, esto hará que la composición gaseosa en los electrodos catódicos se iguale con aproximadamente la de la atmósfera circundante. A su vez, dará gradualmente como resultado un cambio de concentración en la composición gaseosa de los electrodos anódicos, de manera que a lo largo de un periodo de tiempo prolongado se puede asumir que se exceptúan tanto las composiciones gaseosas de los electrodos anódicos y catódicos en comparación con los ejemplos anteriores descritos anteriormente.
- De nuevo, los expertos en la técnica apreciarán que la inertización de los electrodos catódicos y anódicos se produce concertadamente de una manera continua y fluida y de este modo es difícil ilustrar este proceso en etapas discretas. De este modo, la descripción proporcionada anteriormente no se destina a limitar el alcance de la invención a una secuencia específica de eventos o procesos discretos.
- En referencia a la figura 5, se muestra un diagrama esquemático que ilustra un módulo 304 de pila de combustible según aspectos de otra realización de la invención. Los expertos en la técnica apreciarán que el módulo de pila de combustible incluye una combinación apropiada de los elementos de soporte y que el módulo 304 de pila de combustible se ilustra mostrando solamente los elementos necesarios para describir aspectos de una realización de la invención.
- El módulo 304 de pila de combustible ilustrado en la figura 5 es similar al módulo 300 de pila de combustible ilustrado en la figura 2. En consecuencia, los elementos comunes a ambos módulos 300 y 304 de pila de combustible comparten caracteres de referencia comunes. Las diferencias entre los dos módulos de pila de combustible 300 y 304 son las de que el módulo 304 de pila de combustible no incluye la válvula de salida 11, la válvula antirretorno 15 y el orificio de alimentación de aire 106.
- Durante un funcionamiento normal, el módulo 304 de pila de combustible funciona de una manera sustancialmente idéntica al módulo de pila de combustible 300, descrito anteriormente.

Durante un proceso de parada, el funcionamiento del módulo 304 de pila de combustible es similar al funcionamiento del módulo 302 de pila de combustible descrito anteriormente. De nuevo, no hay válvula antirretorno para impedir y permitir el flujo de aire libre en el orificio de entrada de cátodo 202. Además, la válvula de entrada 10 se dispone entre el soplador 60 y el orificio de entrada de cátodo 202, de manera que el aire adicional no pueda fluir dentro de los electrodos catódicos del apilamiento 200 de pila de combustible mediante el soplador 60 durante el proceso de parada puesto que la válvula de entrada 10 está cerrada. En su lugar, el flujo de aire dentro de los electrodos catódicos pasa a través del orificio 203 de salida de cátodo por el primer orificio de escape 108. En tal realización es deseable dimensionar y/o conformar el primer orificio de escape 108 de manera que el flujo de aire en la dirección inversa se reduce lo suficiente mediante la trayectoria inversa a través del primer orificio de escape 108 de manera que el oxígeno que queda en los electrodos catódicos del apilamiento de pilas de combustible 200 (cuando el módulo de pila de combustible 300 se para) se consume de manera sustancialmente electroquímica antes de que el aire fluva dentro de los electrodos catódicos para sustituir el volumen perdido del oxígeno consumido. Es decir, con referencia adicional a la figura 3, el fallo de la mezcla de gases en los electrodos catódicos es similar a lo que se muestra en 3-2 antes de que el aire adicional se retire pasivamente dentro de los electrodos catódicos por la caída relativa en presión. Una vez que el aire pasa a través del soplador 60 dentro de los electrodos catódicos del apilamiento de pilas de combustible 200, el fallo en la mezcla de gases en los electrodos catódicos es similar a lo que se muestra en 3-3 (y, equivalentemente 3-4). Asimismo, como se describe anteriormente con respecto de la figura 2, a medida que se consume el hidrógeno, en el módulo 304 de pila de combustible (de la figura 5), la presión en los electrodos anódicos cae haciendo que el nitrógeno sea retirado a través de las respectivas membranas.

5

10

15

45

50

55

- De nuevo, los expertos en la técnica apreciarán que la inertización de los electrodos catódicos y anódicos se produce concertadamente de una manera continua y fluida y de este modo es difícil ilustrar este proceso en etapas discretas. De este modo, la descripción proporcionada anteriormente no se destina a limitar el alcance de la invención a una secuencia específica de eventos o procesos discretos.
- En referencia a la figura 6, se muestra un diagrama esquemático que ilustra un módulo 306 de pila de combustible según aspectos de otra realización de la invención. Los expertos en la técnica apreciarán que el módulo de pila de combustible incluye una combinación apropiada de los elementos de soporte y que el módulo 306 de pila de combustible se ilustra mostrando solamente los elementos necesarios para describir aspectos de una realización de la invención.
- El módulo 306 de pila de combustible ilustrado en la figura 6 es similar al módulo 300 de pila de combustible ilustrado en la figura 2. En consecuencia, los elementos comunes a ambos módulos 300 y 306 de pila de combustible comparten caracteres de referencia comunes. Las diferencias entre los dos módulos de pila de combustible 300 y 306 son las de que el módulo 306 de pila de combustible no incluye la válvula de salida 10, la válvula antirretorno 15 y el orificio de alimentación de aire 106.
- Como en la figura 4, el soplador 60 ilustrado en la figura 6 se acopla al orificio de entrada de cátodo 202 sin una válvula (por ejemplo, la válvula de entrada 10) dispuesta entre medias de los mismos. El soplador 60 es cualquier dispositivo (por ejemplo, ventilador motorizado, compresor, etc.) que sirve para forzar aire dentro del orificio de entrada de cátodo 202. El soplador 60 sirve también para impedir pasivamente, pero no necesariamente detener, el flujo libre de aire dentro del orificio de entrada de cátodo 202 cuando se corta la corriente del soplador 60.
- Durante el funcionamiento normal, el módulo 306 de pila de combustible funciona de una manera sustancialmente idéntica al módulo de pila de combustible 300 anteriormente descrito.

Durante un proceso de parada, el funcionamiento del módulo 306 de pila de combustible es similar al funcionamiento de los módulos 300 y 302 de pila de combustible; sin embargo, como se ha indicado anteriormente, no hay válvula antirretorno para impedir y permitir el flujo de aire libre dentro de orificio de entrada de cátodo 202. En su lugar, el flujo de aire dentro del orificio 202 de entrada de cátodo se reduce lo suficiente mediante la trayectoria a través del soplador 60 para que el oxígeno que queda en los electrodos catódicos del apilamiento 200 de pila de combustible (cuando el módulo 300 de pila de combustible se para) sea consumido sustancialmente de manera electroquímica antes de que el aire adicional fluya dentro de los electrodos catódicos para sustituir el volumen perdido del oxígeno consumido. Es decir, con referencia, adicional, a la figura 3, el fallo de la mezcla de gases en los electrodos catódicos es similar al mostrado en 3-2 antes de que el aire adicional sea extraído pasivamente dentro de los electrodos catódicos por la caída relativa de presión. Una vez que el aire adicional pasa a través del soplador 60 dentro de los electrodos catódicos del apilamiento de pilas de combustible 200, el fallo en la mezcla de gases en los electrodos catódicos es similar al que se muestra en 3-3 (y equivalentemente 3-4).

Además, puesto que el módulo 306 de pila de combustible incluye la válvula de salida 11, se evita que el aire entre en el orificio de salida de cátodo 203 durante un proceso de parada ya que la válvula de salida 11 está cerrada durante el proceso de corte. Asimismo, como se ha descrito anteriormente respecto de la figura 2, a medida que se consume el hidrógeno, en el módulo 306 de pila de combustible (de la figura 6), la presión en los electrodos anódicos cae haciendo que el nitrógeno sea retirado a través de las respectivas membranas.

De nuevo, los expertos en la técnica apreciarán que la inertización de los electrodos catódicos y anódicos se produce concertadamente de una manera continua y fluida y de este modo es difícil ilustrar este proceso en etapas discretas. De este modo, la descripción proporcionada anteriormente no se destina a limitar el alcance de la invención a una secuencia específica de eventos o procesos discretos.

- Con referencia a las figuras 2, 4, 5 y 6, como una alternativa, una segunda válvula antirretorno (no ilustrada) se puede acoplar entre el orificio 204 de entrada de ánodo y el orificio 202 de entrada de cátodo. La segunda válvula antirretorno se configura para abrirse cuando hay un diferencial de presión predeterminado entre la presión en el o los electrodos anódicos y el o los electrodos catódicos durante un proceso de parada que permite el flujo desde solamente el o los electrodos catódicos al o los electrodos anódicos; y durante el funcionamiento normal la segunda válvula antirretorno se configura para permanecer cerrada.
  - La segunda válvula antirretorno se usa para garantizar que el nitrógeno de los electrodos catódicos pasa a los electrodos anódicos cuando se consume electroquímicamente una parte suficiente del combustible de hidrógeno del depósito de hidrógeno 19, lo cual da como resultado una caída de presión correspondiente como se ha descrito anteriormente. Esto es para suplementar y/o sustituir la necesidad de difusión de nitrógeno a través de las membranas respectivas en el apilamiento 200 de pila de combustible, como un medio para inertizar el electrodo anódicos.

#### REIVINDICACIONES

1.- Módulo de pila combustible que comprende:

5

10

15

20

25

35

un apilamiento de <u>pilas de combustible</u> que incluye al menos una pila de combustible, incluyendo cada pila de combustible un electrodo anódico, un electrodo catódico y un medio electrolítico dispuesto entre el electrodo anódico y el electrodo catódico, en el cual durante un funcionamiento normal el electrodo anódico está provisto de un primer reactivo y el electrodo catódico va provisto de una primera mezcla que contiene un segundo reactivo y un agente no reactivo, y en el cual el medio electrolítico permite que el agente no reactivo sea retirado a través del medio electrolítico en respuesta a un diferencial de presión, en el cual el apilamiento de pilas de combustible comprende un orificio de entrada de cátodo para suministrar la primera mezcla al electrodo catódico; un orificio de salida de cátodo para evacuar cantidades no reaccionadas del segundo reactivo, cantidades del agente no reactivo y productos de escape del electrodo catódico; un orificio de entrada de ánodo, que se puede conectar fluidamente al depósito de reactivo, y para suministrar el primer reactivo al electrodo anódico; y un orificio de salida de ánodo para evacuar cantidades no reaccionadas del primer reactivo y productos de escape del electrodo anódico;

una carga parásita que se puede conectar a través los electrodos anódico y catódico;

un depósito de reactivo, que se puede conectar al electrodo anódico, apropiado para un proceso de parada del módulo de pila de combustible con lo cual, en uso cuando está parado el módulo de pila de combustible, una cantidad almacenada casi estequiométrica del primer reactivo se extrae del depósito de reactivo y reacciona electroquímicamente con una cantidad del segundo reactivo que queda en el módulo de pila de combustible, para consumir electroquímicamente todas las cantidades del primer y del segundo reactivos, dejando de este modo una segunda mezcla que comprende sustancialmente el agente no reactivo.

para el electrodo anódico, una válvula de entrada de ánodo conectada al orificio de entrada de ánodo y una válvula de salida de ánodo, una válvula de entrada de ánodo que corta un flujo del primer reactivo durante el proceso de parada, en el cual el depósito de reactivo se conecta al electrodo anódico entre la válvula de entrada de ánodo y la válvula de salida de ánodo, con lo cual en uso, cuando el módulo de pila de combustible está parado, a medida que el primer reactivo se consume en el electrodo anódico, el agente no reactivo se extrae a través del medio electrolítico para llenar el electrodo anódico.

- 2.- Módulo de pila de combustible según la reivindicación 1, en el cual el medio electrolítico es una membrana de intercambio de protones (PEM).
- 3.- Módulo de pila de combustible según la reivindicación 2, en el cual el primer reactivo es hidrógeno, el segundo reactivo es oxígeno llevado en el aire y el agente no reactivo es nitrógeno llevado en el aire.
  - 4.- Módulo de pila de combustible según la reivindicación 3, que comprende, además, un orificio de alimentación de hidrógeno en el cual la válvula de entrada de ánodo se puede conectar entre el orificio de alimentación de hidrógeno y el depósito de reactivo, para cortar un flujo de hidrógeno del orificio de alimentación de hidrógeno al orificio de entrada de ánodo durante el proceso de parada.
  - 5.- Módulo de pila de combustible según la reivindicación 1, 2, 3 o 4, que comprende, además, un soplador que se puede conectar entre el orificio de entrada de cátodo y una alimentación de aire para forzar el aire en el electrodo catódico durante el funcionamiento normal.
- 6.- Módulo de pila de combustible según la reivindicación, en el cual el soplador está, además, configurado para impedir pasivamente, sin detener completamente, el flujo libre de aire en los electrodos catódicos durante el proceso de parada.
  - 7.- Módulo de pila de combustible según la reivindicación 5 o 6, que comprende, además, una válvula de entrada de cátodo que se puede conectar entre el soplador y el orificio de entrada de cátodo para cortar un flujo de aire a través del soplador en el orificio de entrada de cátodo.
- 8.- Módulo de pila de combustible según la reivindicación 7, que comprende, además, una válvula antirretorno que se puede conectar entre el orificio de entrada de cátodo y la alimentación de aire, en el cual la válvula antirretorno se abre a un diferencial de presión predeterminado entre una presión interna en el electrodo catódico y una presión de alimentación de aire, y permanece cerrada cuando la presión interna y la presión de alimentación de aire son aproximadamente idénticas.
- 9.- Módulo de pila de combustible según la reivindicación 7 u 8, que comprende, además, una válvula de salida de cátodo que se puede conectar al orificio de salida de cátodo para cerrar de manera estanca el orificio de salida de cátodo durante el proceso de parada.

10.- Módulo de pila de combustible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además:

una válvula antirretorno que se puede conectar entre el orificio de entrada de cátodo y el orificio de entrada de ánodo; y

en el cual la válvula antirretorno se abre a un diferencial de presión predeterminado entre una presión interna en el electrodo catódico y una presión interna en el electrodo anódico, y permanece cerrada cuando las presiones internas son aproximadamente idénticas.

- 11.- Módulo de pila de combustible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, un orificio de escape que se puede conectar al orificio de salida de cátodo para impedir, sin detener completamente, un flujo libre de aire dentro del orificio de salida de cátodo.
- 12.- Módulo de pila de combustible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, un dispositivo de control de flujo que se puede conectar al electrodo anódico para regular un flujo del primer reactivo proporcionado al electrodo anódico.
  - 13.- Módulo de pila de combustible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el depósito de reactivo es uno de entre un recipiente, un recipiente presurizado y una longitud de tubería.
- 14.- Módulo de pila de combustible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el depósito de reactivo se dimensiona para que una cantidad casi estequiométrica del primer reactivo se almacene en el depósito de reactivo para consumir electroquímicamente la cantidad del segundo reactivo restante en el módulo de pila de combustible durante el proceso de parada para así impedir que se produzcan otras reacciones no deseadas y causar caídas de presión respectivas dentro del módulo de pila de combustible a medida que las cantidades restantes del primer y el segundo reactivos se consumen electroquímicamente.
  - 15.- Módulo de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual el depósito de reactivo se dimensiona para que la cantidad del primer reactivo almacenado en el depósito de reactivo sea inferior a lo suficiente para consumir electroquímicamente toda la cantidad del segundo reactivo restante en el módulo de pila de combustible durante el proceso de parada, para sí impedir que se produzcan reacciones no deseadas, y que se pueda rellenar durante el proceso de parada de manera que casi toda la cantidad restante del segundo reactivo sea consumida electroquímicamente por cantidades adicionales del primer reactivo añadidas al depósito de reactivo durante el proceso de parada.
  - 16.- Módulo de pila de combustible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la carga parásita comprende al menos uno de entre resistencias internas del módulo de pila de combustible y un elemento de resistencia externa.
  - 17.- Módulo de pila de combustible según la reivindicación 16, en el cual la carga parásita comprende una resistencia externa conectada permanentemente al apilamiento de pilas de combustible.
  - 18.- Procedimiento de parada de una pila de combustible, incluyendo la pila de combustible un primer electrodo, un segundo electrodo y una medio electrolítico dispuesto entre el primer electrodo y el segundo electrodo, en el cual durante el funcionamiento normal el primer electrodo está provisto de un primer reactivo y el segundo electrodo está provisto de una primera mezcla que contiene un segundo reactivo y un agente no reactivo; comprendiendo el procedimiento

detener el flujo entrante normal del primer reactivo en el primer electrodo; cortar la alimentación eléctrica al soporte de equilibrio de los elementos de la planta;

extraer corriente a través de una carga parásita conectada a través del primer y segundo electrodos;

proporcionar una cantidad casi estequiométrica prealmacenada del primer reactivo para el consumo electroquímico de una cantidad restante de un segundo reactivo y proporcionar la cantidad prealmacenada del primer reactivo al primer electrodo;

permitir un flujo de entrada retardado de una cantidad de la primera mezcla en el segundo electrodo;

permitir que el agente no reactivo fluya desde el cátodo al electrodo a través del medio electrolítico;

en el cual la cantidad casi estequiométrica del primer reactivo reacciona electroquímicamente con la cantidad restante del segundo reactivo, dejando de este modo una segunda mezcla que comprende sustancialmente el agente no reactivo y que es suficiente para inertizar el ánodo y el cátodo con el agente no reactivo.

19.- Procedimiento según la reivindicación 18, que incluye:

5

25

30

35

detener el flujo de entrada del primer reactivo cerrando las válvulas de entrada y de salida para el primer electrodo y proporcionar la cantidad casi estequiométrica del primer reactivo al primer electrodo entre la válvula de entrada y la válvula de salida.

20.- Procedimiento según al reivindicación 18 o 19, que incluye proporcionar una carga parásita conectada permanentemente a la pila de combustible, con lo cual, durante el proceso de parada, la corriente generada por la pila de combustible pasa a través de la carga parásita.

- 21.- Procedimiento según la reivindicación 18, 19 o 20, que incluye proporcionar aire como primera mezcla, con oxígeno del aire que comprende el segundo reactivo y el nitrógeno del aire que comprende el agente no reactivo, comprendiendo el procedimiento, además, proporcionar una válvula antirretorno conectada al segundo electrodo, la válvula antirretorno que se abre para permitir el flujo de aire hacia el segundo electrodo y para mantener la presión atmosférica al segundo electrodo.
- 22.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, que incluye proporcionar una cantidad del primer reactivo inferior a una cantidad casi estequiométrica en el depósito, y llenar el depósito durante el proceso de parada de la pila de combustible para permitir el consumo del segundo reactivo.
- 23.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, que incluye proporcionar una válvula antirretorno entre los orificios de entrada para el primer y el segundo electrodos, abriéndose la válvula antirretorno en respuesta a un diferencial de presión durante el proceso de parada de la pila de combustible, para permitir que la primera mezcla fluya hacia el primer electrodo y garantizar la inertización del primer electrodo por el agente no reactivo después del consumo del segundo reactivo.

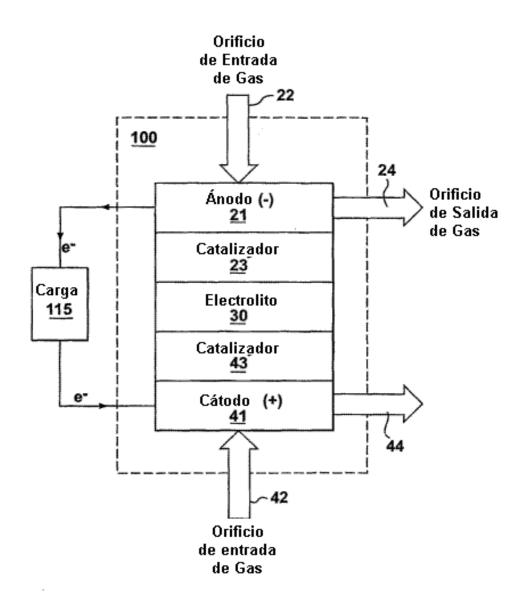
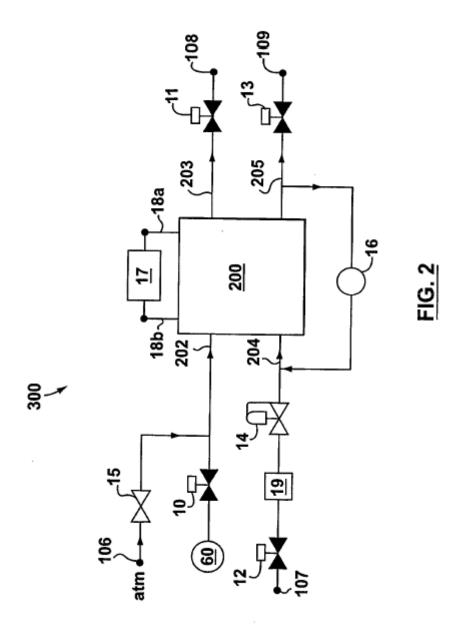


FIG. 1



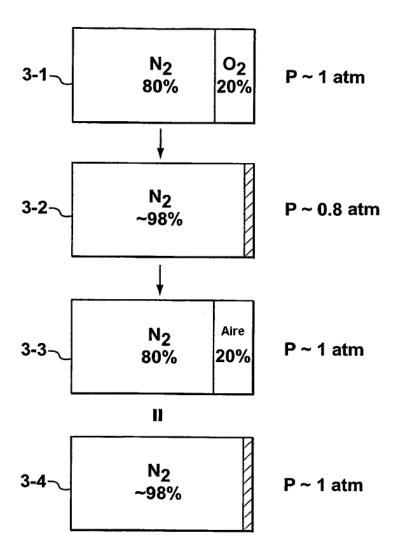


FIG. 3

