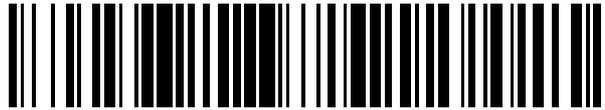


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 056**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2002 E 02012094 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2012 EP 1263070**

54 Título: **Método para mejorar el rendimiento de una celda de combustible con alimentación directa de combustible**

30 Prioridad:

31.05.2001 US 871039

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

04.03.2013

73 Titular/es:

**SFC ENERGY AG (100.0%)
EUGEN-SÄNGER-RING 7
85649 BRUNNTHAL, DE**

72 Inventor/es:

**COLBOW, KEVIN;
MANMOHAN KAILA, MONICA;
ZHANG, JIUJUN;
MÜLLER, JENS y
BOEHM, GUSTAV**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 397 056 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para mejorar el rendimiento de una celda de combustible con alimentación directa de combustible

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con un método para mejorar el rendimiento de una celda de combustible con alimentación directa, tal como una celda de combustible con metanol directo y/o con un apilamiento de celdas de combustible, así como un aparato para llevar a cabo el método.

Antecedentes de la invención

10 Las celdas de combustible electroquímicas convierten los reactivos, a saber corrientes de fluidos de combustible y oxidante, para generar energía eléctrica y productos de reacción. Las celdas de combustible electroquímicas emplean generalmente un electrolito dispuesto entre dos electrodos, a saber un cátodo y un ánodo. Un electrocatalizador induce típicamente las reacciones electroquímicas deseadas en los electrodos. Además del electrocatalizador, los electrodos también pueden comprender un material en lámina conductivo eléctricamente poroso o sustrato de electrodo, sobre el cual se deposita el electrocatalizador. El electrocatalizador puede ser un negro de metal, una aleación o un catalizador metálico soportado tal como por ejemplo, platino sobre carbono.

15 Una celda de combustible particularmente interesante es la celda de combustible de electrolito polimérico sólido, la cual emplea un ensamblaje de electrodo de membrana ("MEA"). La MEA comprende un electrolito de polímero sólido o membrana de intercambio iónico dispuesta entre las dos capas de electrodos. Las placas de campo de flujo para dirigir los reactivos a través de una superficie de cada sustrato de electrodo están dispuestas típicamente a cada lado de la MEA.

20 Una medición del rendimiento de una celda de combustible electroquímica es la salida de voltaje de la celda para una densidad de corriente dada. Un rendimiento más alto está asociado con una salida de voltaje más alta para una densidad de corriente dada o una densidad de corriente más alta para una salida de voltaje dada.

Una celda de combustible de metanol directa (DMFC) es un tipo de celda de combustible en la cual el metanol es oxidado directamente en el ánodo.

25 Aunque puede ser operada sobre vapor de metanol acuoso, una DMFC generalmente opera en un modo de alimentación líquida sobre una solución de combustible de metanol acuoso. Un problema que se ha encontrado con las celdas de alimentación directa de metanol es la degradación del rendimiento, esto es, un descenso en la salida de voltaje de la celda con el tiempo a una corriente dada.

30 Hamnett et al. (Hamnett, A., Weeks, S.A., Kennedy, B.J, Troughton, G., Christensen, P.A., "Long-Term Poisoning of Methanol Anodes", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 94, 1014-1020 (1990)) llevaron a cabo un estudio de envenenamiento a largo plazo de ánodos de metanol. El trabajo fue llevado a cabo sobre semiceldas y no sobre celdas de combustible completas. Se emplearon ánodos de platino y ánodos de platino-rutenio con un electrolito de H_2SO_4 2.5 M y un electrodo de referencia (mercurio/sulfato mercurioso).

35 Con respecto a los ánodos de partículas de platino puro, Hamnett et al. proponen que el envenenamiento del electrodo sucede por formación de un óxido intercambiado en el lugar el cual inhibe la adsorción del metanol. Esta formación de óxido ocurre a potenciales de ánodo altos y puede ser eliminada a potenciales más bajos, esto es, en un circuito abierto. Por otro lado, Hamnett et al. muestran que la cantidad de platino oxidado cuando se utiliza un ánodo de platino-rutenio es sustancialmente mayor que en el ánodo de platino puro. Ellos encontraron adicionalmente que la cantidad de platino oxidado disminuye después de una polarización extendida y que parece que la desactivación de los ánodos de platino-rutenio está relacionada con un descenso gradual en la cantidad de óxidos en la superficie de platino. Concluyen que los ánodos de platino-rutenio son envenenados por un mecanismo diferente y esperan que una circuitería abierta periódica del ánodo de platino-rutenio no sea tan efectiva en el potenciamiento de la vida útil como sucede con los ánodos de platino y muestran resultados de pruebas que demuestran esto.

45 En otro estudio Zelenay et al. (Zelenay, Piotr; Thomas, S.C., Gottesfeld, Shimshon, "Direct Methanol Fuel Cells: Recent Progress In Fuel Efficiency, Cell Performance And Performance Stability", Electrochemical Society Proceedings, Volume 98-27, 300-315) relativo a ánodos de DMFC de platino-rutenio que pueden ser operados durante periodos prolongados de tiempo sin pérdida notable en el rendimiento, revelan que ni la abertura del circuito de la celda ni la detención de la alimentación del metanol es un prerrequisito para la estabilidad del rendimiento del ánodo utilizando catalizadores de platino-rutenio.

50 Adicionalmente, la WO 01/01508 A1 divulga los preámbulos de las reivindicaciones 1, 21 y 27.

Resumen de la invención

La invención provee un método de acuerdo con la reivindicación 1, una celda de combustible de acuerdo con la reivindicación 21 y un ensamblaje de celdas de combustible de acuerdo con la reivindicación 27.

5 El método mejora el rendimiento de una celda de combustible de alimentación directa que tiene un ánodo que comprende un catalizador tolerante al CO, un electrolito de polímero sólido y un cátodo. La celda de combustible normalmente produce energía en un rango desde un rendimiento mínimo a uno máximo. El método comprende las etapas de proveer un suministro de combustible al ánodo para la oxidación del combustible para producir un producto de oxidación y electrodos en el ánodo; proveer un suministro de oxidante en el cátodo para la reducción del oxidante, produciendo por lo tanto un producto de reducción; y reducir el rendimiento en energía de la celda de combustible para que sea menor que el rendimiento mínimo normal a intervalos de tiempo predeterminados, preferiblemente de manera periódica.

15 Aquí, un catalizador tolerante a CO se entiende como uno que tiene sitios que adsorben el monóxido de carbono, pero que también pueden adsorber una especie que contenga oxígeno (por ejemplo, un grupo OH) cerca de una molécula de CO adsorbida sustancialmente a potenciales más bajos que un catalizador de platino puro. Ejemplos son mezclas de platino y ciertos elementos, tales como platino-rutenio, platino-molibdeno, platino-estaño, platino-tungsteno, platino-renio, platino-osmio, platino-iridio, así como ciertas mezclas ternarias.

20 La potencia de salida de la celda de combustible se reduce a reducción de la corriente de la celda a intervalos de tiempo predeterminados. El circuito es conmutable entre una condición de circuito cerrado en el cual se permite el flujo de corriente eléctrica y una condición de circuito abierto en el cual se interrumpe el flujo de corriente eléctrica, reduciendo la salida de potencia de la celda de combustible que está siendo efectuada por la conmutación de la corriente a la condición de circuito abierto a intervalos de tiempo predeterminados.

25 La etapa de reducir la corriente eléctrica en el circuito a intervalos de tiempo predeterminados puede comprender las etapas de operar la celda para proveer corriente eléctrica en el circuito para un período de operación de aproximadamente 0.5 a 4 horas; abriendo el circuito para terminar el flujo de corriente eléctrica durante un período de reposos de aproximadamente 1 segundo a 30 minutos; y hacer una rampa de corriente para incrementar desde cero hasta un valor de trabajo para un período de rampa de hasta 5 minutos.

El método puede comprender adicionalmente la etapa de interrumpir el suministro de combustible al ánodo o el suministro de oxidante al cátodo o ambos durante la reducción de la potencia de salida de la celda de combustible.

30 Una celda de combustible de alimentación con electrolito de polímero sólido comprende un ánodo que tiene un catalizador tolerante al CO y un cátodo; una línea de suministro de combustible para dirigir el combustible hacia el ánodo para la oxidación del combustible para producir un producto de oxidación y electrodos en el ánodo; una línea de suministro de oxidante para dirigir el oxidante al cátodo para la reducción del oxidante para producir un producto de reducción; un circuito eléctrico externo conectable a la celda de combustible para recibir la energía de la celda de combustible; y un controlador de corriente para reducir el flujo de corriente eléctrica en el circuito externo a intervalos de tiempo predeterminados.

El controlador de corriente comprende un conmutador en el circuito externo para conmutar el circuito a una condición de circuito abierto a intervalos predeterminados de tiempo en los cuales se interrumpe el flujo de corriente eléctrica en el circuito.

40 El controlador de corriente puede comprender un resistor variable en el circuito externo para variar el flujo de corriente eléctrica en el circuito externo a intervalos de tiempo predeterminados.

45 Un ensamblaje de celda de combustible comprende una pluralidad de apilamiento de celdas de combustible conectadas entre sí en serie para proveer energía eléctrica a una carga. Cada celda de combustible comprende un ánodo que tiene un catalizador tolerante a CO, un electrolito de polímero sólido y un cátodo, y un ensamblaje de conmutación para desconectar selectivamente uno o más de los apilamientos de celdas de combustible de la carga mientras el resto de los apilamientos de celdas de combustible permanecen conectado a la carga.

Objetivos y ventajas adicionales del presente método serán evidentes a partir de la descripción de las realizaciones preferidas más abajo.

Breve descripción de los dibujos

50 La Figura 1a es una ilustración diagramática de una celda de combustible de electrolito polimérico sólido conectada a una carga en un circuito externo;

La Figura 1b es una ilustración diagramática de una pluralidad de apilamientos de celdas de combustible en serie conectadas a una carga en un circuito externo;

La Figura 2 es una gráfica de voltaje de celda de combustible versus tiempo de operación, la cual ilustra la reducción periódica de la generación de energía de la celda de combustible;

5 La Figura 3 muestra gráficas de polarización que ilustran la degradación del transporte de masa en el cátodo de una celda DMFC (celda individual) operada continuamente durante un período de tiempo;

La Figura 4 muestra gráficas de polarización para una celda similar a la Figura 3 pero operando la celda con interrupciones periódicas de carga;

10 Las Figuras 5a y 5b muestran los espectros de impedancia AC de las DMFC que ilustran el efecto de las interrupciones periódicas de carga en la degradación del transporte de masa en el cátodo;

Las Figuras 5c y 5d muestran la impedancia AC de los ánodos para las mismas dos DMFC de las Figuras 5a y 5b;

La Figura 6 es una gráfica que muestra una comparación directa del voltaje de celda versus tiempo de operación para una DMFC operada utilizando una técnica de ciclo de recuperación de 30 minutos/30 segundos y una DMFC similar operada de manera continua bajo carga; y

15 La Figura 7 es una gráfica de voltaje de apilamiento versus tiempo de operación de un apilamiento de diez celdas de combustible de metanol directas operadas utilizando dos procedimientos diferentes de recuperación.

Descripción detallada de la realización o realizaciones preferidas

En la Figura 1a, el numeral de referencia 10 indica en general una celda de combustible de metanol directa que comprende un ánodo 12 y un cátodo 14 separados por una membrana 16 de electrolito polimérico.

20 La celda 10 tiene entradas 18 y 20 para dirigir el combustible y el oxidante al ánodo 12 y al cátodo 14, respectivamente, así como salidas 19 y 21 de combustible y oxidante.

25 El ánodo 12 y el cátodo 14 están conectados por un circuito externo 22 a una carga eléctrica 24. Un dispositivo de almacenamiento o medio de almacenamiento de carga, tal como un capacitor 26 está conectado en paralelo con la carga 24. En lugar del capacitor 26 pueden emplearse otros dispositivos adecuados que actúan como reguladores tales como, una batería de almacenamiento o similares. El circuito externo 22 está provisto adicionalmente con un conmutador 28 para abrir y cerrar el circuito 22 al flujo de la corriente eléctrica a la carga 24. Cuando el conmutador 28 está cerrado, la celda 10 también carga el capacitor 26. Cuando el conmutador 28 está abierto, la celda de combustible 10 se desconecta de la carga 24. Durante este tiempo el capacitor 26 provee energía a la carga 24 durante un periodo limitado de tiempo.

30 Un resistor 29 está conectado en paralelo a la celda de combustible 10. Se provee opcionalmente el resistor 29, el cual puede ser variable y extrae una cantidad limitada de energía de la celda de combustible 10. Por ejemplo, el resistor 29 puede representar simplemente la extracción de energía mediante un subsistema periférico asociado con la celda de combustible 10 tal como un ventilador o una bomba.

35 Durante la operación normal, la carga 24 en sí misma puede variar y la salida de energía de la celda de combustible 10 puede variar de acuerdo con lo anterior entre una salida de operación normal mínima y máxima (por ejemplo, en un automóvil, la salida de energía variaría entre la requerida en estado neutro y la requerida bajo aceleración completa). Típicamente, la relación de la salida de energía máxima a la salida de energía mínima (o "la relación de retorno") para tal sistema de celda de combustible es menor de aproximadamente 60. En la Figura 1a, la energía consumida por el resistor 29 es menor que la salida de potencia mínima de operación normal de la celda de combustible 10.

40 Un resistor variable 31 también está provisto en el circuito 22. El resistor variable 31 puede ser operado cuando el conmutador 28 está en la posición cerrada con el fin de generar una rampa de corriente hasta un valor de trabajo después de un período de interrupción. El resistor variable 31 también puede ser utilizado para evitar que la celda 10 entre en corto instantáneamente en el momento en que el conmutador 28 se cierra. Alternativamente, el resistor variable 31 puede ser empleado en lugar del conmutador 28 para reducir el flujo de corriente y por lo tanto la salida de corriente de la celda 10 a menos del valor mínimo normal de salida de potencia de la celda 10. El conmutador 28 y resistor 31 desde luego pueden ser combinados en una unidad, por ejemplo, un resistor variable que puede cortar el flujo de corriente completamente o simplemente reducir el flujo de corriente como se describió anteriormente. El valor del resistor variable 31 es tal que su consumo de potencia es despreciable cuando se compara con el de la carga 24.

50

En el ejemplo presente, el combustible es una mezcla acuosa de metanol que es suministrada al ánodo 12 bien sea en forma de líquido o vapor y el oxidante es gas oxígeno gaseoso o aire comprimido.

El ánodo 12 comprende un catalizador tolerante a CO, tal como aleación de platino-rutenio (Pt-Ru). En el ejemplo presente el ánodo comprende una capa de carbón porosa recubierta con el catalizador.

5 Durante la operación normal de la celda 10, el metanol se oxida en el ánodo. Los productos de oxidación son CO₂, H⁺ y electrones, aunque hay algunos intermediarios o subproductos que pueden estar presentes, tales como monóxido de carbono (CO), formaldehído (HCHO), ácido fórmico (HCOOH), formiato de metilo (HCOOCH₃) y dimetoximetano (H₂C (OCH₃)₂), dependiendo de las condiciones de operación.

10 En el cátodo, se produce agua. Además se acumula agua en el cátodo debido a la extracción electro-osmótica y la difusión desde el ánodo. Dependiendo de la membrana, algo de metanol puede cruzar al cátodo cuando es oxidado. Esto da como resultado que el metanol y sus productos de oxidación estén presentes en el cátodo.

15 La celda de combustible 10 se opera a potencia constante o variable, según se requiera, con interrupciones de la potencia en intervalos de tiempo predeterminados. Estas interrupciones pueden ocurrir irregularmente pero se prefieren interrupciones periódicas. Este procedimiento se efectúa en tres pasos o etapas como se ilustra en la Figura 2. Durante el paso 1, el conmutador 28 se cierra y la celda 10 provee energía a la carga 24, mientras a la vez también carga el capacitor 26. La duración de este paso es preferiblemente mayor de 30 minutos.

Durante el paso dos, el conmutador 28 se abre de tal manera que el circuito 22 externo se abre, esto es, la celda no está proveyendo a la carga 24 con potencia eléctrica. La duración de este paso es preferiblemente menor de 30 segundos.

20 Durante el paso 3, el conmutador 28 se cierra de tal manera que la corriente eléctrica fluye de nuevo en el circuito 22. Sin embargo la corriente no tiene que ser regresada instantáneamente al valor inmediatamente anterior a la apertura del conmutador 28, sino que puede ser generada una rampa hasta este valor, bien sea en forma de paso a paso o linealmente, por ejemplo, por medio de un resistor variable 31 en serie con el conmutador 28 u otros medios. La duración del paso 3 es aproximadamente 2 minutos. De esta forma, la celda está sometida a interrupciones
25 periódicas de carga, esto es, períodos de circuito abierto periódicos durante los cuales se interrumpe el flujo de corriente en el circuito.

Se ha encontrado que el procedimiento anterior tiene el efecto de contrarrestar la degradación del rendimiento de la celda 10. El procedimiento puede llevarse a cabo manual o automáticamente, por ejemplo por medio de un software adecuado con el uso de un ordenador. Cuando la celda 10 se mantiene en circuito abierto, o si el flujo de corriente
30 en el circuito 22 se reduce por debajo del rendimiento mínimo de operación normal, las reacciones normales de oxidación del metanol en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo no ocurren más y el avance de estas reacciones se reduce. Sin estar limitados por la teoría, el potenciamiento del rendimiento de la celda se presume que ocurre como resultado del mejoramiento de las propiedades de transporte de masa en el cátodo, esto es, el mejoramiento del transporte de oxidante al catalizador del cátodo que puede surgir a partir de la eliminación del
35 producto de reacción (agua) del cátodo. Por lo tanto, este procedimiento de operación trabaja para mejorar el rendimiento a largo plazo de la celda 10 recuperando la degradación reversible de rendimiento de la celda 10 cuando se mantiene en circuito abierto o casi abierto. Procesos posibles que ocurren los cuales pueden llevar a la recuperación incluyen una eliminación mejorada del agua en el cátodo, una eliminación mejorada de dióxido de carbono e intermediarios en el ánodo, y una eliminación mejorada de productos de oxidación del metanol temporales
40 en el cátodo. Además, la repetición frecuente de la técnica de recuperación contrarresta el hecho de que la celda 10 alcance estados altamente degradados los cuales pueden hacerse permanentes con el tiempo y de que opere a potenciales de celda bajos donde pueden ocurrir otros procesos que degradan adicionalmente la celda 10.

Mientras que la operación de la celda 10 ha sido descrita utilizando el capacitor 28 u otros dispositivos de almacenamiento adecuados, se entenderá que la celda 10 puede ser operada sin el uso de un capacitor en cuyo
45 caso el suministro de energía a la carga 24 puede ser interrumpido.

Con referencia a la Figura 1b, se muestran los apilamientos de celdas de combustible 30, 32, 34 y 36 conectados a la carga 40. Un capacitor 42 está conectado en paralelo con la carga 40. Cada uno de los apilamientos de celdas de combustible 30, 32, 34, 36 comprende una pluralidad de celdas de combustible individuales 44 conectadas juntas en serie y alojadas entre placas colectoras de corriente conductora 46 (positivo) y 48 (negativo).

50 Las placas 46 se conectan entre sí por medio del conductor 50, el cual está provisto con conmutadores 1a, 2a, 3a y 4a, como se muestra. Además, la placa 48 de apilamiento 30 está conectada a la placa 46 de apilamiento 32, a través del conmutador 1. De la misma forma la placa 48 de apilamiento 32 está conectada a la placa 46 de apilamiento 34 a través del conmutador 2 y la placa 48 de apilamiento 34 está conectada a la placa 46 de apilamiento 36 a través del conmutador 3.

La configuración permite que uno o más de los apilamientos 30, 32, 34 y 36 se mantengan en circuito abierto individualmente mientras que los otros apilamientos aún proveen electricidad a la carga 40. Por ejemplo, si el apilamiento 30 se va a mantener en circuito abierto entonces los conmutadores 1a, 2, y 3 se cerrarán mientras que los conmutadores 1, 2a, 3a y 4a estarán abiertos. Si el apilamiento 34 se va a mantener en circuito abierto, entonces los conmutadores 1, 2 y 3a se cerrarán, mientras que los conmutadores 1a, 2a, 3 y 4a estarán abiertos. De esta manera la corriente sobrepasa el apilamiento escogido y el apilamiento permanece en circuito abierto hasta que los conmutadores se cambian para permitir que la corriente fluya a través del apilamiento.

Con este tipo de configuración, cada uno de los apilamientos puede ser operativo y los apilamientos individuales pueden mantenerse en circuito abierto cuando se desee, mientras que el resto de los apilamientos aún proveerán energía.

Ejemplos

Se muestran gráficas de polarización (voltaje versus densidades de corriente) en la Figura 3 e ilustran la degradación de transporte de masa en el cátodo de una celda DMFC (celda individual A) operada de manera continua a 200 mA/cm^2 durante 16 horas. Los gráficos A1 (O_2) y A1 (aire) muestran los resultados de polarización inicial para la DMFC cuando se opera en oxidante de oxígeno puro o aire respectivamente. El efecto que el diluir la corriente de oxidante con aproximadamente 80% de gas inerte (nitrógeno) tiene sobre el rendimiento inicial está indicado por la diferencia entre las gráficas A1 (O_2) y A1 (aire). Las gráficas A2 (O_2) y A2 (aire) muestran los resultados de polarización de la misma celda en oxígeno puro y aire respectivamente después de solamente 16 horas de operación continua. La diferencia entre las gráficas de polarización en aire y oxígeno puro después de operación continua se hace más sustancial, particularmente a densidades de corriente más altas (esto es, la diferencia A2 (aire) - A2 (O_2) es mayor que la diferencia A1 (aire) - A1 (O_2) particularmente a densidades de corriente más altas). En comparación, la Figura 4 muestra los resultados de polarización para una celda DMFC (celda B) que ha sido operada durante 1978 horas con interrupciones de carga periódicas en donde la celda tenía circuito abierto cada 30 minutos durante un período de 30 segundos y luego la carga era sometida a una rampa hasta un período normal de más de 2 minutos (un ciclo de "30 minutos/30 segundos de recuperación"). Las gráficas B1 (O_2) y B1 (aire) muestran el rendimiento inicial en oxígeno puro y aire respectivamente y las gráficas B2 (O_2) y B2 (aire) muestran el rendimiento después de 1978 horas de operación en oxígeno puro y aire respectivamente. La diferencia entre las gráficas de polarización en aire y oxígeno puro no cambió sustancialmente después de una operación prolongada (esto es, la diferencia B2 (aire)-B2(O_2) es aproximadamente la misma que la diferencia B1(aire)-B1(O_2) incluso después de una operación prolongada). El método de interrupción de carga permite que la celda opere unas 120 veces más con menor degradación de rendimiento.

Las Figuras 5a-d muestran los espectros de impedancia AC de los electrodos en ciertas DMFC probadas. En la obtención de estos espectros, se toma primero un espectro de la operación de la DMFC completa bajo condiciones normales (esto es, se suministran oxidante y combustible al cátodo y al ánodo respectivamente) lo que da el espectro de las impedancias combinadas del cátodo, electrolito y ánodo. Luego, se obtiene un espectro bajo condiciones similares pero con gas nitrógeno suministrado al cátodo, convirtiendo así esencialmente el cátodo en un electrodo de referencia. El espectro obtenido en este caso es entonces el de las impedancias combinadas del electrolito y el ánodo. El espectro del cátodo se deriva entonces tomando la diferencia entre los dos espectros.

Las Figuras 5a y 5b son espectros de impedancia AC de DMFCs que también son ilustrativos del efecto que el método de la invención tiene sobre la degradación del transporte de masa en el cátodo. Los espectros fueron tomados a 250 mA/cm^2 a lo largo de un rango de frecuencia de 65 KHz hasta 0.21 Hz. La Figura 5a muestra los espectros de impedancia AC para el electrodo del cátodo de una DMFC (celda C), similar a la de las Figuras 3 y 4. La DMFC de la Figura 5a ha sido operada sin embargo durante 1090 horas y se hizo un intento de mejorar el rendimiento a través de un procedimiento de recuperación del requerimiento de un ánodo diferente cada 24 horas (que involucra el requerimiento del ánodo de combustible lo cual causa un cambio temporal en el potencial del ánodo). La gráfica C1 muestra el espectro de impedancia del cátodo inicial y la Figura C2 muestra el espectro después de 1090 horas de operación. La impedancia del cátodo se ha incrementado sustancialmente. Por otro lado, la Figura 5b muestra los espectros de impedancia del cátodo para la DMFC antes mencionada (celda B) de la Figura 4. La gráfica B1 muestra el espectro inicial de impedancia del cátodo y la gráfica B2 muestra el espectro después de 1978 horas de operación. No hay un incremento significativo en la impedancia del cátodo.

Las Figuras 5c y 5d también se presentan para mostrar la impedancia AC de los ánodos más electrolitos para las mismas dos DMFC. En este caso, los espectros fueron tomados a 50 mA/cm^2 . La Figura 5c muestra la impedancia AC del ánodo más electrolito de la celda C inicialmente (gráfica C1) y después de 1090 horas de operación (gráfica C2). La Figura 5d muestra el espectro de impedancia AC del ánodo más electrolito de la celda B inicialmente (gráfica B1) y después de 1978 horas de operación (gráfica B2). No hay diferencia significativa en las impedancias de ánodo más electrolito antes y después de la operación prolongada en cada celda.

La pérdida predominante en rendimiento parece originarse a partir de los efectos en el cátodo.

La Tabla 1 muestra la rata de degradación del voltaje de la celda para la DMFC de la Figura 4 cuando se somete a diversas combinaciones de tiempos de aplicación de carga, tiempo de circuito abierto, y tiempo de rampa (esto es, tiempos de paso 1, paso 2 y paso 3) . Cada combinación dio una rata de degradación menor que la de la operación continua bajo carga (1500 $\mu\text{V/hr}$ según determina a partir de la operación continua durante 16 horas).

5

Tabla 1

Carga sobre equilibrio (minutos) Paso 1	Circuito abierto Paso 2	Carga sobre la rampa Paso 3	Rata de degradación ($\mu\text{V/hr}$)
27.5	30	120	26
27.5	3	120	6
237.5	30	120	50
29	30	30	0-70
27.5	30*	120	200-400
27.5	1	120	120
29.3	30	10	2
29.3	1	10	220
29	3	30	80
1440	30	120	170**

* La celda no estaba en circuito abierto pero fue operada a densidad de corriente reducida de 50 mA/cm^2 .
 ** 420 $\mu\text{V/hr}$ durante los primeros 1440 minutos de carga en período.

10

La Figura 6 muestra una comparación directa del voltaje de celda versus el tiempo de operación para una DMFC utilizando la técnica de "ciclo de recuperación 30 minutos/30 segundos" y una DMFC similar operada de manera continua bajo carga. La gráfica C muestra el voltaje de la DMFC convencional la cual se degradó a una rata de aproximadamente 300 $\mu\text{V/hr}$. La gráfica I muestra el voltaje de la DMFC operada utilizando la técnica de "ciclo de recuperación de 30 minutos/30 segundos". Después de 1000 horas de prueba, esta DMFC mostró una rata de degradación de solo aproximadamente 26 $\mu\text{V/hr}$.

15

Además de interrumpir la corriente, puede ser interrumpido el suministro de combustible u oxidante o de combustible y oxidante al ánodo y al cátodo, respectivamente. Esta interrupción del sistema debería ser programada para ocurrir simultáneamente con el paso dos de interrupción de corriente, descrito más arriba.

20

Se probó un apilamiento de potencia compacto de metanol directo que comprende 10 celdas utilizando dos procedimientos de recuperación diferentes. Durante aproximadamente los primeros 1200 horas de operación, el apilamiento fue conmutado a una condición de circuito abierto cada 24 horas durante 30 minutos. (Ocasionalmente, el apilamiento permaneció bajo carga durante más de 24 horas entre los circuitos abiertos). Además, el flujo de combustible y oxidante también fueron interrumpidos durante estos períodos de circuito abierto. Después de esto, la conmutación periódica a una condición de circuito abierto con interrupción de reactivos continuó utilizando el procedimiento de "ciclo de recuperación de 30 minutos/30 segundos". La Figura 7 muestra el voltaje de apilamiento de este apilamiento versus el tiempo de operación. En general, se observó una rata de degradación marcadamente mejorada de 15 $\mu\text{V/hr}$ por celda durante 1700 horas de operación a 200 mA/cm^2 .

25

Habiéndose mostrado y descrito elementos, realizaciones y aplicaciones particulares de la presente invención, se entenderá, desde luego, que la invención no está limitada a las mismas puesto que pueden realizarse modificaciones por personas experimentadas en la técnica sin apartarse del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para mejorar el rendimiento de una celda de combustible de alimentación directa que tiene un ánodo que comprende un catalizador tolerante a CO, un electrolito de polímero sólido y un cátodo, generando la celda de combustible potencia normalmente en el rango desde un rendimiento mínimo a uno máximo, que comprende las etapas de:
- proveer un suministro de combustible al ánodo para la oxidación del combustible para producir un producto de oxidación y electrodos en el ánodo;
- 10 proveer un suministro de oxidante al cátodo para la reducción del oxidante, produciendo por lo tanto un producto de reducción; reducir la generación de energía de la celda de combustible a intervalos de tiempo predeterminados para que sean menores a la salida mínima normal,
- en donde la energía de salida es provista a un circuito externo, siendo el circuito conmutable entre una condición de circuito cerrado en la cual se permite el flujo de corriente eléctrica y una condición de circuito abierto en la cual se interrumpe el flujo de corriente eléctrica y
- 15 caracterizado porque
- la reducción de la generación de potencia de la celda de combustible se efectúa conmutando el circuito a la condición de circuito abierto en intervalos de tiempo predeterminados.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la potencia generada a partir de la celda de combustible se reduce periódicamente a intervalos de tiempo predeterminados.
- 20 3. El método de la reivindicación 2, en donde los intervalos de tiempo predeterminados van de 0.5 horas a 4 horas.
4. El método de la reivindicación 3, en donde los intervalos de tiempo predeterminados son de 30 minutos.
5. El método de la reivindicación 1, donde la generación máxima y la generación mínima está en una relación de hasta 60:1.
- 25 6. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador tolerante a CO comprende platino y al menos un elemento capaz de adsorber una especie que contiene oxígeno a potenciales sustancialmente más bajos que un catalizador de platino puro.
7. El método de la reivindicación 6, en donde en al menos un elemento es seleccionado del grupo consistente de rutenio, molibdeno, estaño, tungsteno, renio, osmio e iridio.
- 30 8. El método de la reivindicación 1, en donde la reducción de la potencia generada de la celda de combustible se efectúa reduciendo la corriente de salida de la celda de combustible a intervalos de tiempo predeterminados.
9. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la etapa de interrumpir el suministro de combustible al ánodo a intervalos de tiempo predeterminados cuando la potencia de salida de la celda de combustible es reducida.
- 35 10. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la etapa de interrumpir el suministro de oxidante al cátodo a intervalos de tiempo predeterminados cuando la potencia de salida de la celda de combustible es reducida.
11. El método de la reivindicación 1, en donde el cátodo comprende platino como catalizador.
12. El método de la reivindicación 1, en donde el combustible comprende metanol.
13. El método de la reivindicación 12, en donde el combustible comprende una solución de metanol acuosa líquida.
- 40 14. El método de la reivindicación 1, en donde el circuito es conmutado a la posición cerrada durante un período de más de 30 minutos.
15. El método de la reivindicación 1 en donde el circuito es conmutado a la posición abierta durante un período de menos de 30 segundos.

16. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de reducir la potencia de salida de la celda de combustible a intervalos de tiempo predeterminados comprende las etapas de:
- operar la celda para proveer corriente eléctrica en el circuito durante un período de operación de 0.5 a 4 horas;
- operar el circuito para terminar el flujo de corriente eléctrica para un período de reposo de 1 segundo a 30 minutos; y
- 5 generar una rampa de corriente para incrementarla desde cero hasta un valor de trabajo para un período de rampa de hasta 5 minutos.
17. El método de la reivindicación 16, en donde el período de operación tiene una duración de más de 30 minutos.
18. El método de la reivindicación 16, en donde el período de reposo tiene una duración de menos de 30 segundos.
19. El método de la reivindicación 16, en donde el período de rampa tiene una duración de menos de 2 minutos.
- 10 20. El método de la reivindicación 16, en donde el período de rampa tiene una duración de más de 10 segundos.
21. Una celda de combustible de alimentación directa con electrolito de polímero sólido que comprende:
- un ánodo que tiene un catalizador tolerante a CO y un cátodo;
- una línea de suministro de combustible para dirigir el combustible al ánodo para la oxidación del combustible para producir un producto de oxidación y electrones en el ánodo;
- 15 una línea de suministro de oxidante para dirigir el oxidante al cátodo para la reducción del oxidante para producir un producto de reducción; y
- un circuito eléctrico externo conectable para recibir la potencia de la celda de combustible;
- caracterizada por
- un controlador de corriente que reduce periódicamente el flujo de corriente eléctrica en el circuito externo,
- 20 en donde el controlador de corriente comprende un conmutador en el circuito externo para conmutar periódicamente el circuito a una condición de circuito abierto en la cual se interrumpe el flujo de corriente eléctrica en el circuito.
22. La celda de combustible de la reivindicación 21, en donde el controlador de corriente comprende un resistor variable en el circuito externo para variar periódicamente el flujo de corriente eléctrica en el circuito externo.
- 25 23. La celda de combustible de la reivindicación 21, que comprende adicionalmente un dispositivo de almacenamiento de carga eléctrica conectado en paralelo con la celda de combustible en el circuito externo.
24. La celda de combustible de la reivindicación 21, en donde el catalizador tolerante a CO comprende platino y al menos un elemento capaz de adsorber una especie que contiene oxígeno.
25. La celda de combustible de la reivindicación 24, en donde el al menos un elemento es seleccionado del grupo consistente de rutenio, molibdeno, estaño, tungsteno y renio.
- 30 26. La celda de combustible de la reivindicación 25, en donde el catalizador tolerante a CO comprende una aleación platino-rutenio.
27. Un ensamblaje de celdas de combustible que comprende:
- una pluralidad de apilamientos de celdas de combustible de alimentación directa conectadas entre sí en serie para proveer potencia eléctrica a una carga, comprendiendo cada celda de combustible en los apilamientos un ánodo que
- 35 tiene un catalizador tolerante a CO, un electrolito de polímero sólido y un cátodo;
- caracterizado por
- un ensamblaje de conmutación que desconecta selectivamente uno o más de los apilamientos de celdas de combustible de la carga de acuerdo con el método de la reivindicación 1, en donde el resto de los apilamientos de celdas de carga permanece conectado a la carga.

28. El ensamblaje de celdas de combustible de la reivindicación 27, que comprende adicionalmente un dispositivo de almacenamiento de carga conectado en paralelo con los apilamientos de celdas de combustible conectados en serie.

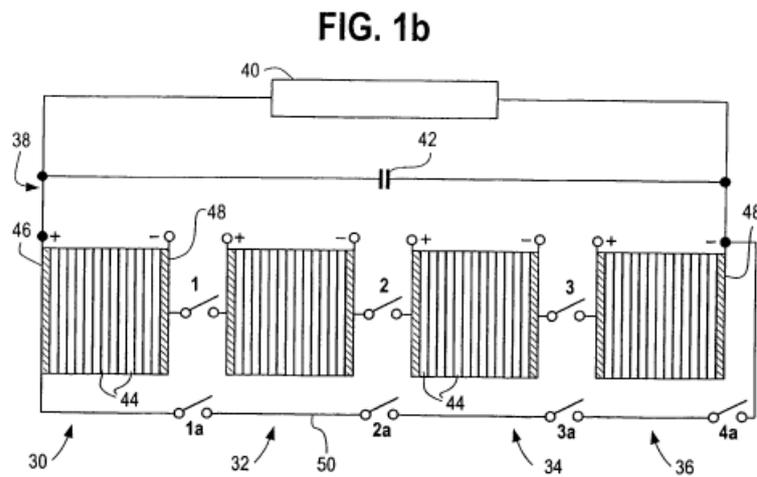
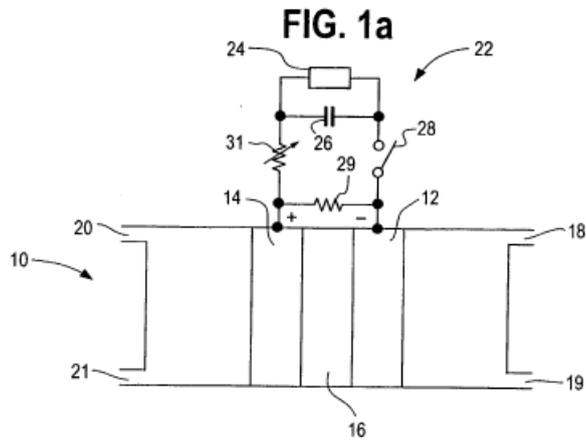


FIG. 2

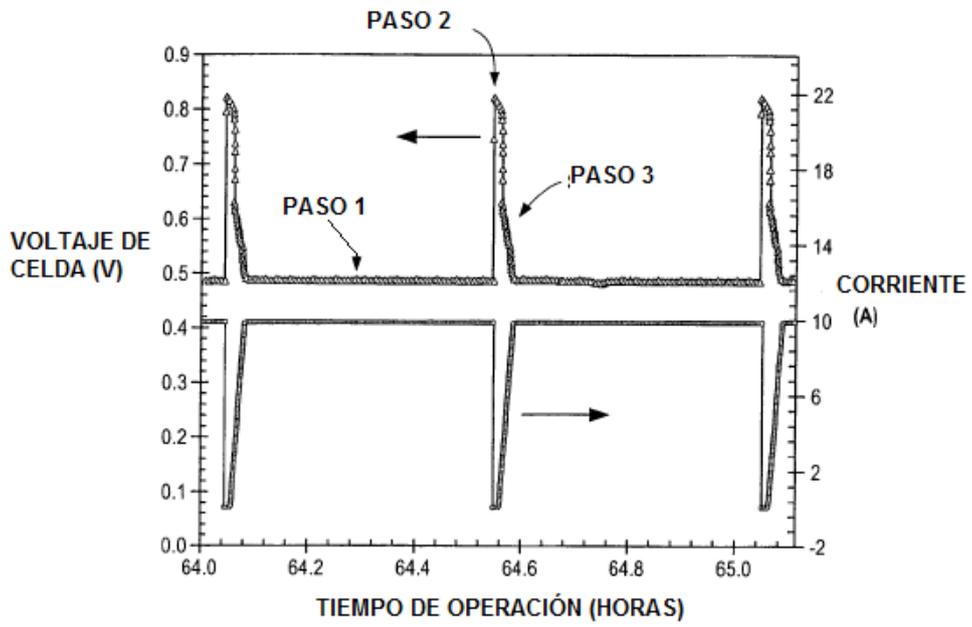


FIG. 3

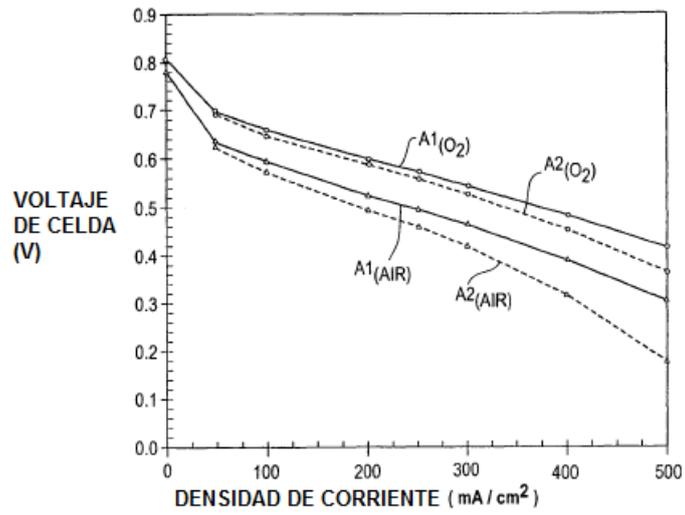


FIG. 4

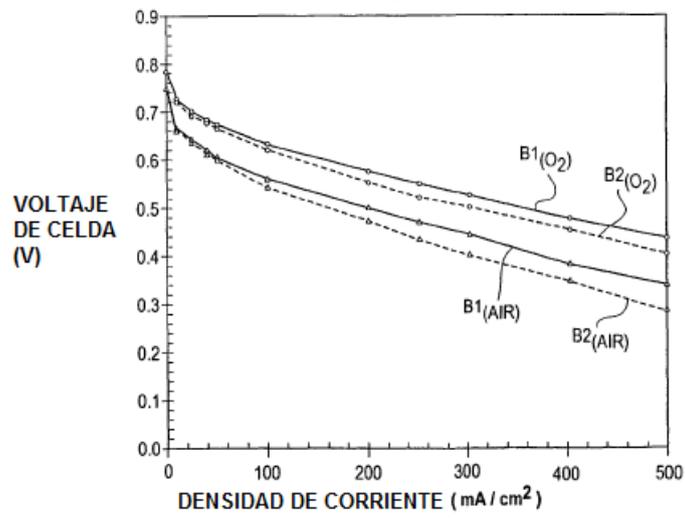


FIG. 5a

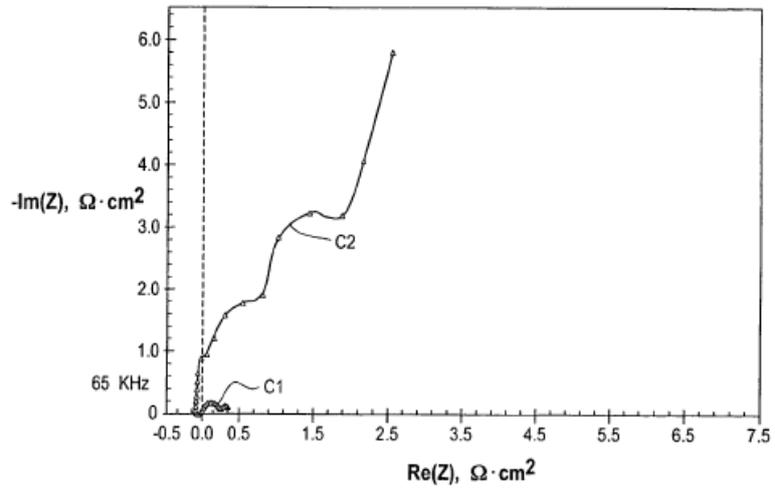
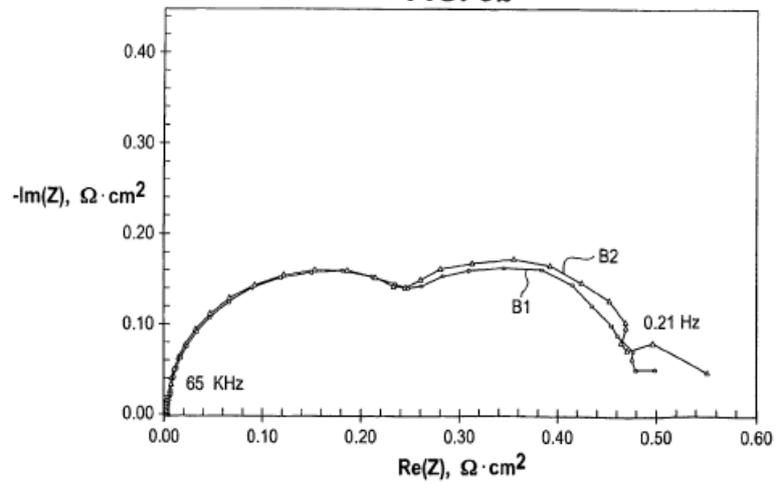


FIG. 5b



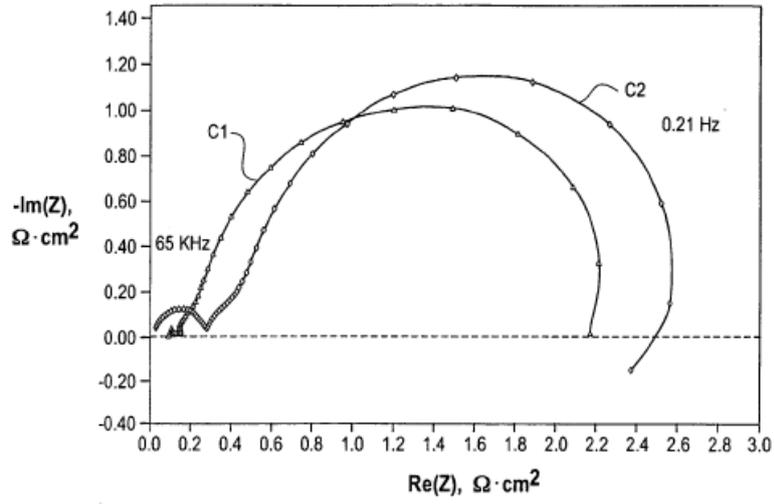


FIG. 5d

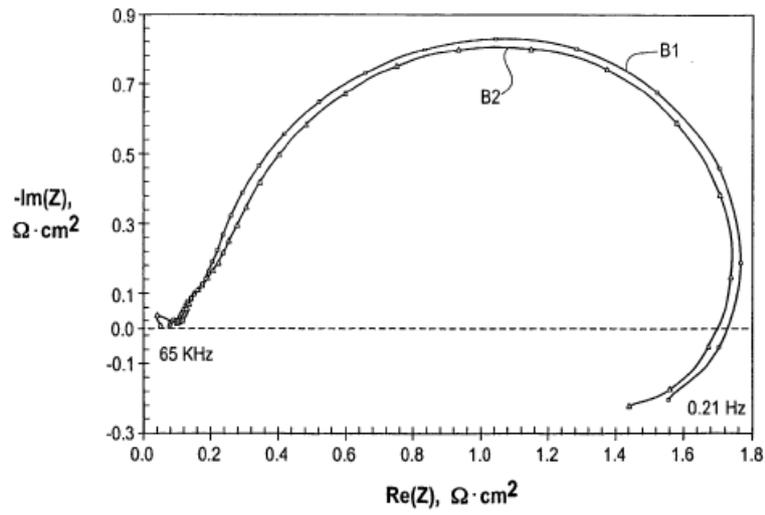


FIG. 6

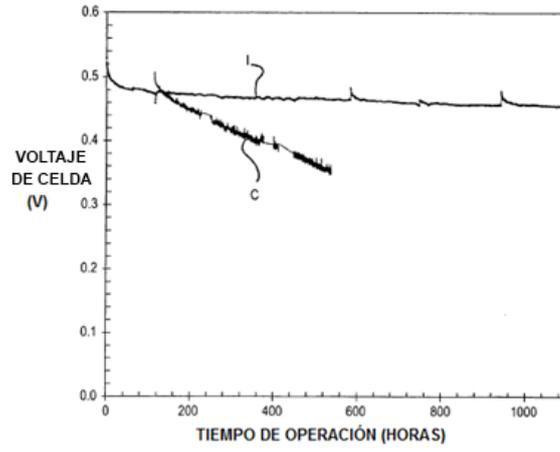


FIG. 7

