

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 190**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2009 E 09734180 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2291880**

54 Título: **Procedimiento y sistema para determinar y controlar la concentración de metanol en una pila DMFC sobre la base de mediciones de impedancia**

30 Prioridad:

24.04.2008 US 47458 P

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

08.05.2014

73 Titular/es:

**IRD FUEL CELLS A/S (100.0%)
Kullinggade 31
5700 Svendborg, DK**

72 Inventor/es:

**ODGAARD, MADELEINE;
YDE-ANDERSEN, STEEN y
LUNDSGAARD, JOERGEN SCHJERNING**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 459 190 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

Procedimiento y sistema para determinar y controlar la concentración de metanol en una pila DMFC sobre la base de mediciones de impedancia.

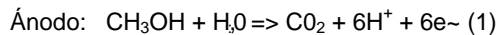
5 Esta solicitud de patente reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud provisional de EE.UU. n.º de serie 61/047, 458, presentada el 24 de abril de 2008.

Ámbito de la invención

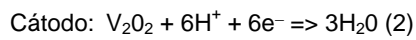
La presente invención se refiere a métodos y sistemas para el ajuste y determinación eléctrica de la concentración de combustible en una célula de combustible de alcohol directo como la célula de combustible de metanol directo (DMFC).

10 Orígenes de la invención

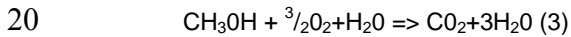
Las células de combustible de alcohol directo convierten el combustible de alcohol en iones de hidrógeno y el dióxido de carbono internamente a través de una reacción análoga a lo siguiente para la célula de combustible de metanol directo:



15 Los iones de hidrógeno son conducidos desde el ánodo a través del electrolito polímero. Los electrones son conducidos al cátodo a través del circuito eléctrico externo donde el oxígeno se reduce a agua según la reacción:



La reacción electroquímica completa es:



Tal y como se muestra esta reacción, la célula de combustible depende de la presencia de agua líquida para conducir eficazmente los protones. La tensión celular teórica en esta química es 1.18V.

25 La membrana conductora del ión hidrógeno que separa el ánodo y el cátodo de la célula de combustible es polímero conductor de protón ácido seleccionado de electrolitos de polímeros sólidos disponibles en el mercado como NAFION (copolímero tetrafluoretileno sulfonado; DuPont Fuel Cells, Fayetteville, NC, EE.UU.), Flemion (una membrana de ácido carboxílico perfluorinada) y AC1PLEX-S (membrana ionómero perfluorosulfonada, Asahi Chemical Company, Kawasaki, Japón).

30 El mantenimiento de la eficiencia de la célula de combustible depende de la capacidad para retener la solución de metanol en el compartimiento de combustible de metanol en el lado ánodo de la membrana, una reposición adecuada de combustible y a una resistencia interna baja en la célula.

35 La difusión del metanol a través de la membrana del electrolito ocasiona un fenómeno conocido como "cortocircuito químico" de la célula de combustible. El metanol que alcanza el cátodo reacciona de forma derrochadora con el oxígeno de una manera similar a la reacción (3). Sin embargo, en esta reacción de derroche los electrones no atraviesan el circuito eléctrico externo y no pueden proporcionar la energía eléctrica útil. Esta situación se agrava cuando se elevan las concentraciones de metanol en el compartimiento de combustible del ánodo porque una alta concentración de metanol es una fuerza motriz para la difusión de metanol a través de la membrana.

Por otro lado, el mantenimiento de las velocidades de la reacción electroquímica depende del suministro de metanol adecuado. La denudación de la concentración de metanol conduce a la reducción de la generación de energía.

5 En una pila DMFC, el combustible se hace circular a través de la pila de combustible y se devuelve al compartimento de combustible. Dado que parte del metanol es utilizado por la reacción electroquímica, la concentración de metanol en el compartimento se reduce. En consecuencia, la célula individual y la impedancia de la pila completa cambiarán a menos que se mantenga la concentración de metanol. La concentración de metanol aumenta cuando el agua se pierde, lo que resulta en el aumento de impedancia.

10 Por lo tanto, es deseable controlar la concentración de metanol en células de combustible con el fin de optimizar la eficiencia de la pila DMFC y mantener la producción.

El control satisfactorio se puede lograr mediante la medición de la concentración de metanol y compensando el consumo de metanol. El consumo de combustible se puede calcular sobre la base de la carga eléctrica transferida. La concentración de metanol puede mantenerse a un nivel especificado mediante la adición de agua como diluyente o adición de alcohol como un concentrado o como una sustancia pura.

15 El agua y el metanol pueden evaporarse del tanque de combustible, lo que afecta a la concentración de metanol. Además, el metanol se pierde por difusión a través de la membrana de electrolito de polímero (PEM) para el lado del cátodo. Estos cambios en la concentración pueden ser significativos y pueden causar grandes desviaciones de la concentración ideal de alcohol.

20 Convencionalmente, los cambios de concentración de metanol causados por los otros mecanismos son detectados por técnicas de muestreo y de medición intrusivas basadas en varios principios, tales como índice de refracción del líquido, la velocidad del sonido en el líquido y la densidad del líquido. Un sensor puede ser colocado convenientemente, por ejemplo, en el depósito de combustible o en los canales de conexión del depósito de combustible y la pila de células de combustible. Las propiedades medidas dependen de la composición del líquido. Sin embargo, las propiedades medidas se ven afectadas por la presencia de burbujas de CO₂ en el líquido y la señal es propensa a imprecisiones causadas por inclusiones gaseosas que producen mediciones no fiables.

Una enseñanza general de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) la proporciona Gamry Instruments (Warminster, PA , EE.UU.) en Gamry con la extensión .com / Notas de aplicación / EIS Primer / EIS Primer 2007.pdf de la World Wide Web.

30 EP1820040 describe métodos para detectar e indicar condiciones defectuosas en las células electroquímicas.

La patente de EE.UU. 7.201.980 describe un aparato de célula de combustible y un método para alimentar combustible a una célula de combustible en el que la información sobre la concentración de metanol detectada por un sensor de concentración se envía a un controlador y a la que se remite cuando el mezclador de combustible ajusta la concentración de metanol de la solución mixta. El sensor de concentración proporcionado inmediatamente antes de la célula de combustible se da a conocer para lograr la generación de energía, mientras que la detección de la concentración de metanol sustancial de la solución mezclada se alimenta a la célula de combustible.

40 La patente de EE.UU. 6.824.899 describe un aparato y métodos para la regulación de la concentración de metanol en un sistema de células de combustible de metanol directo sin la necesidad de un sensor de concentración de metanol. Una o más características de funcionamiento de la célula de combustible, tal como el

potencial a través de la carga, potencial de circuito abierto, el potencial en la proximidad del ánodo hasta el final de la trayectoria de flujo de combustible y la corriente de cortocircuito de la célula de combustible se utilizan para controlar activamente la concentración de metanol.

5 La patente de EE.UU. 6.794.067 describe un sistema de célula de combustible de oxidación directa en el que la fuente de combustible se diluye con un líquido de dilución antes de entrar en la célula de combustible. Para una DMFC en donde la fuente de combustible de metanol se diluye con agua, la constante dieléctrica de la mezcla de combustible que comprende la fuente de combustible y el fluido de dilución se mide para determinar las proporciones relativas de combustible de origen y la dilución de fluido dentro de esta mezcla de combustible. Esta medición se usa entonces en un bucle de retroalimentación para controlar la mezcla posterior de la fuente
10 de combustible con el fluido de dilución, y, en particular, para ajustar la mezcla en el caso de que la mezcla de combustible sea demasiado rica o demasiado diluida en comparación con una proporción de mezcla deseada. Además, una segunda medición de la constante dieléctrica se utiliza para determinar el nivel de combustible fuente de un depósito de combustible que suministra el combustible de origen a la célula de combustible. Un enlace de telecomunicaciones opcional se utiliza para ordenar automáticamente una recarga de combustible de
15 origen cuando la fuente de combustible se agota.

La patente de EE.UU. 6.698.278 describe un método para la medición indirecta de la concentración de combustible en una célula de combustible de alimentación de líquido en el que la concentración de combustible en la corriente de combustible se calcula como una función de la corriente observada, la temperatura de la corriente de combustible que entra en la pila de células de combustible, y la temperatura de la propia pila de la
20 célula de combustible, eliminando así la necesidad de un sensor separado.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona un sistema externo, no invasivo y un método para supervisar y controlar las concentraciones de metanol a través de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) en un sistema operativo DMFC. Los métodos y sistemas de la presente invención valoran la condición de
25 funcionamiento de la célula, y, en particular, la concentración de metanol, durante el funcionamiento completo sin o con una interrupción mínima. En la presente invención, los electrodos se incorporan directamente en la línea del combustible en contacto con el circuito metanol/agua. Estos electrodos proporcionan los datos necesarios para el control de la concentración de metanol en la alimentación de combustible.

Un aspecto de la presente invención se refiere a un método para medir eléctricamente una pila de
30 células de combustible durante el funcionamiento, dicho método comprende perturbar la pila de células de combustible durante el funcionamiento mediante la aplicación de una tensión alterna (V_{AC}) que recubre la tensión de salida de la pila de células de combustible y la medición de las características eléctricas de respuesta de corriente de la pila de células de combustible. La medición de las características eléctricas de respuesta de corriente alterna (CA) puede llevarse a cabo sin interrupción de la carga eléctrica. Los resultados obtenidos a partir de las mediciones
35 de respuesta de CA se combinan o se complementan con técnicas de medición de tensión directa. Las técnicas de medición se aplican con el fin de controlar y ajustar la concentración de metanol en la célula o bien añadiendo metanol puro o agua pura al compartimento de combustible.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un sistema que comprende una pila de células de combustible, un medio para medir y registrar la impedancia de CA, un medio para medir y registrar la corriente
40 continua (CC) y un medio para ajustar el metanol o el contenido de agua de la pila de combustible apilar sobre la base de la impedancia de CA y las mediciones de CC.

Breve descripción de las Figuras

La Figura 1 es un gráfico de líneas que muestra el voltaje de la célula abierta (OCV) como función de la concentración de metanol en una DMFC.

5 La Figura 2 es un gráfico de líneas que compara el OCV como función del tiempo para una DMFC con una concentración de metanol 1 M y una concentración de metanol 2M.

La Figura 3 es un diagrama de los componentes clave en un sistema de DMFC.

La Figura 4 es un diagrama que muestra los componentes clave en el sistema de DMFC como se representa en la figura 3 y también incluye un sistema de medición de CA capaz de medir la impedancia de CA a una frecuencia fija de acuerdo con la presente invención.

10 La Figura 5 es un gráfico lineal que muestra la impedancia de CA como función de la frecuencia de la señal de CA aplicada y diversas concentraciones de metanol. La impedancia como una función de la frecuencia a una concentración de metanol de 0,5 M se representa mediante rombos cerrados; la impedancia como una función de la frecuencia a una concentración de metanol de 1 M se representa mediante cuadrados cerrados; la impedancia como una función de la frecuencia a una concentración de metanol de 2,0 M se representa por triángulos cerrados.

Descripción detallada de la invención

20 La presente invención se refiere a métodos y sistemas para la determinación de la desviación de las concentraciones de combustible en una DMFC por la detección y cuantificación de una combinación de mediciones eléctricas.

Una pila de células de combustible es un compuesto de una pluralidad de células individuales conectadas en serie. La impedancia de la célula de una sola célula de la pila consiste en un óhmico y un componente reactivo. El componente reactivo de la impedancia medida depende en gran medida de las condiciones capacitativas en la célula. El análisis de impedancia de CA se ha utilizado para analizar las reacciones electroquímicas en células.

Ahora se ha encontrado que el análisis de impedancia de CA se puede aplicar para el propósito de analizar la concentración de combustible durante el funcionamiento ininterrumpido.

30 La figura 1 muestra la tensión de la célula medida como función de la concentración de metanol [MeOH]. Como se muestra, el voltaje de la célula abierta (OCV) disminuye a medida que aumenta la concentración de metanol. Dado que un mayor contenido de energía está asociado con un voltaje de celda más alta, una concentración de metanol inferior es beneficiosa para la producción de energía de la célula. Sin embargo, en altas cargas, la transferencia de masa metanol insuficiente para los sitios de reacción limita la potencia y la eficiencia. Se esperaría que la potencia y la eficiencia mejorasen en la concentración elevada de metanol. Sin embargo, el aumento de la concentración de metanol aumenta el gradiente de concentración que impulsa la difusión de metanol a través de la membrana permeable al electrolito. Esto conduce a una mayor difusión de metanol y posterior cortocircuito químico. Se ha hallado que una concentración de metanol de aproximadamente 1M es una concentración óptima.

40 La Figura 2 muestra un ejemplo de un OCV frente a la curva de tiempo para una célula de combustible sin carga para las concentraciones de metanol de 1 M y 2M. Como se muestra, inicialmente el OCV para una concentración de metanol 2M es superior a los aproximadamente 0,8 voltios obtenidos utilizando una

concentración de 1M. De aquí en adelante, la tensión cae a aproximadamente 400 mV y sigue siendo una constante. La concentración de metanol se desvía de su nivel nominal 1M. Por lo tanto, el OCV posteriormente se desvía de la medición inicial de OCV, dependiente de la concentración de metanol actual.

5 La Figura 3 muestra los componentes principales de un sistema de DMFC convencional. Como ahí se muestra, el sistema comprende una pila de células de combustible 2 que consiste en células individuales apiladas, conectadas en serie, un depósito para la solución de combustible de metanol 3, un depósito para el metanol puro 4, un depósito para el agua pura 5, y un sistema de seguimiento de la tensión de la célula (CVMS) 6 que supervisa los voltajes de las células individuales, así como la tensión de toda la pila de células de combustible a través de conexiones directas a cada placa separadora.

10 La presente invención se refiere a métodos y sistemas modificados para la determinación de la desviación de las concentraciones de combustible en una DMFC por la detección y cuantificación de la impedancia de CA.

15 En una realización, la presente invención proporciona métodos y sistemas que se aplican de medición de CA a la célula de combustible. En esta forma de realización, como se representa en la Figura 4, cada pila de la célula de de combustible está conectada eléctricamente mediante un sistema de supervisión de la tensión celular (CVMS) 6 con un analizador de respuesta de frecuencia. La impedancia alterna 7 se aplica mediante la conexión de una señal de corriente alterna superpuesta directamente a los terminales de extremo de la pila o a cualquier célula individual o grupo contiguo de células, típicamente como tensión alterna con amplitud entre 5-25 mV. La impedancia de los equipos de medición de CA está conectada a cualquiera de las placas de grafito de una sola célula o toda la pila en los terminales. La impedancia se mide en el rango de frecuencias de entre 0,1 Hz y 10 kHz. El equipo de modelo utilizado para hacer estas mediciones comprende una estación de trabajo electroquímico Modelo No. IM6 suministrada por ZAHNER - Elektrik GmbH & CoKG (Thueringer Strasse 12 D-96317 Kronach República Federal de Alemania; ver zahner con la extensión. de/workstations.html de la world wide web). La estación de trabajo incorpora un generador integrado de frecuencia, un detector sensible a la fase, un amplificador lock-in , y un analizador de respuesta de frecuencia. El Equipo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (ELIS) está comercialmente disponible de una amplia gama de proveedores, incluyendo, pero no limitado a, Solectron Analytical (Unit BI, Armstrong Mall, Southwood Business Park, Farnborough, Hampshire, GU14 OMR, Reino Unido; ver solartronanalytical con la extensión .com / index.htm de la World Wide Web) y Princeton Applied Research EG & G (801 S. Illinois Ave ., Oak Ridge , TN, 37830). El equipo de EIE genera una señal de CA que está conectada a través de un conector de baja impedancia a las placas separadoras de una sola célula, un número de células contiguas individuales, y un grupo secuencial de células individuales o para toda la pila. Se detecta la señal de respuesta a través del sistema CVMS que tiene una alta impedancia, baja caída de tensión y la pérdida, y la capacidad de medición de tensión.

35 La medición de la impedancia se utiliza para la identificación y cuantificación de los fenómenos físicos que influyen en el rendimiento de células de combustible. La señal de corriente alterna puede ser modulada de una manera que facilite el análisis de la señal de respuesta. La señal puede ser opcionalmente de forma senoide o ser alternativamente un flanco empujado de tensión, tal como una onda cuadrada, que permite el análisis de efecto electroquímico transitorio por medio de Transforms Fourier rápido y otras técnicas de análisis matemáticos.

40 En una forma de realización, una pequeña señal de voltaje de CA se superpone a una fuerza electromotriz de CC suministrada por la célula de combustible. Una respuesta es detectada en la tasa de transferencia de carga que es una función compleja de procesos óhmicos y reactivos en la célula de combustible. Por variación de la frecuencia de CA superpuesta, los datos de diagnóstico se obtienen a partir de

la señal de corriente. La señal de respuesta de corriente de CA se caracteriza por la amplitud y el cambio de fase y depende del el tiempo de relajación de los distintos procesos acoplados que tienen lugar en la célula de combustible. La señal de respuesta de corriente CA se analiza utilizando transformaciones funcionales establecidas tales como Fast Fourier u otras técnicas de análisis matemático de funciones sinusoidales. Los efectos de la cinética de la reacción, los procesos de transporte masivo y el cuidado de la conductividad iónica se analizan y se evalúan, ya que cada proceso electroquímico característico se produce con características específicas de escala de tiempo. Una desviación de la concentración de metanol nominal se indica como un componente de movimiento de fase característico de la señal de respuesta. La concentración de metanol se detecta usando una señal de voltaje superpuesta aplicada en la gama de frecuencias entre 0,1-10 Hz y con una amplitud de 5 mV.

Una forma de realización para la medición de la impedancia es la siguiente:

La impedancia de CA a una frecuencia fija cerca de 1 Hz se mide a intervalos de tiempo regulares durante el funcionamiento de la pila de combustible. El ángulo de fase se obtiene de forma automática desde el equipo de EIE y representa la diferencia de ángulo de fase entre la señal de controlador de voltaje aplicado y la corriente de respuesta. El ángulo de fase para cualquier frecuencia aplicada se compara entonces con una curva estándar establecida de ángulo de fase como una función de la concentración de metanol. La comparación indica la desviación concentración de metanol del valor nominal óptimo de 1M. La impedancia más baja es indicativa de una concentración de metanol inferior, mientras que una mayor impedancia es indicativa de la concentración de metanol superior al valor nominal. La concentración de metanol se ajusta entonces mediante la adición de metanol, ya sea puro o en agua en función de la medición de la impedancia en un esfuerzo por volver a establecer la concentración óptima de 1M. Tales procesos de control de realimentación son bien conocidos por los expertos en la técnica y son susceptibles de ser efectuado de forma automática utilizando técnicas de control establecidas y convencionales.

La concentración de metanol se puede medir periódicamente. Mientras que varios intervalos adecuados se pueden utilizar, se ha encontrado que cada 5 minutos es conveniente y adecuado. Las mediciones de control también pueden ser continua y correcciones automáticas correspondiente de la concentración de metanol se pueden hacer usando medios convencionales para la nivelación de tendencia y la detección de resultados falsos.

La impedancia medida como una función de la frecuencia de CA aplicada para las células con diferentes concentraciones de metanol se muestra en la Figura 5.

El metanol y el agua se añaden de acuerdo a la carga (corriente) , que se puede calcular a partir de la reacción electroquímica. A causa de metanol y de cruce de agua y la evaporación, la cantidad no siempre cumplen con 1M metanol. Esta variación en la concentración en el tanque de combustible puede provocar un bajo rendimiento de la pila de células de combustible. Si la cantidad de combustible en el depósito de combustible disminuye debido al metanol y de cruce de agua o evaporación, una cantidad de agua y metanol se añade para cumplir con 1M metanol.

Según la invención, se añade una técnica complementaria de CC y una combinación de corriente continua y de corriente alterna métodos se utilizan para controlar la concentración de combustible. Es una práctica convencional controlar el voltaje de la célula y la resistencia interna de la célula en las células DMFC a través de mediciones de CC que requieren una breve interrupción de la carga eléctrica en la pila de células de combustible.

En consecuencia, en la presente invención, las mediciones de CC se facilitan mediante el uso de equipos ya convencionalmente montados en un sistema de célula de combustible en funcionamiento. En la presente invención, la impedancia de CA y CC mediciones complementarias se combinan para proporcionar una herramienta de diagnóstico para una sola célula o de gestión de la pila que mide la concentración de metanol en la única célula y la evaluación de la condición de cualquier célula o toda la pila. El control de rutina se realiza mediante la medición de CA. Sin embargo, cuando se requiere mayor precisión y / o surge una necesidad de diagnósticos avanzados de la realización de una sola célula, una región de células, o toda la pila, las mediciones de CC se pueden hacer para determinar con mayor precisión la condición de las células y la concentración de metanol correspondiente. En esta forma de realización, controlar la concentración de metanol por el método de CC, la pila de células de combustible está sujeta a interrupciones breves de carga periódica, seguido por mediciones de los transitorios de tensión resultantes de toda la pila de células de combustible. El período entre las interrupciones es normalmente de aproximadamente 5 minutos, y las interrupciones tienen habitualmente una duración en el intervalo de 1-5 milisegundos. Los transitorios de tensión correspondientes se miden y se registran digitalmente y se compararon con la tensión de la célula abierta inicial de la pila. De acuerdo con la tensión transitoria medida, ya sea metanol o agua pueden añadirse automáticamente al depósito de combustible. Si el transitorio medido es inferior a la tensión inicial de célula abierta, la concentración de metanol es demasiado baja, y el metanol se añade al depósito de combustible, mientras que el agua se añade si es el caso contrario.

20

REIVINDICACIONES

1 . Un sistema para medir la concentración de combustible de una pila de células de combustible que comprende una pila de células de combustible con una pluralidad de células de combustible, un medio para aplicar una corriente continua a una o más células de combustible de una pila de células de combustible, un
5 medio para aplicar una tensión alterna a una o más células de combustible de una pila de celdas de combustible, un medio para la medición de impedancia de corriente alterna de una o más células de combustible de la pila de células de combustible después de la aplicación de la tensión alterna, para proporcionar una medida de la concentración de combustible, y un medio para la medición directa actual de una o más células de combustible de la pila de células de combustible después de una breve interrupción de la carga periódica, para
10 proporcionar una medida de la concentración de combustible.

2 . Un método para medir la concentración de combustible de una pila de células de combustible durante el funcionamiento que comprende perturbar la pila de células de combustible mediante la aplicación de una tensión alterna (V_{AC}) que recubre la tensión de salida de la pila de células de combustible y la medición de las características de resonancia eléctrica de la pila de células de combustible para proporcionar una medida de
15 la concentración de combustible, y la interrupción de la carga de la pila de células de combustible durante un breve período y la medición de transitorios de voltaje en corriente continua en comparación con voltaje de la célula abierta de la pila para proporcionar una medida de la concentración inicial de combustible.

3 . Un método para la optimización de la concentración de combustible de una pila de células de combustible que comprende medir la concentración de combustible de una pila de células de combustible de acuerdo con el método de la reivindicación 2 y el ajuste de una cantidad de combustible o una cantidad de agua suministrada a la pila de células de combustible de manera que la concentración de combustible en la pila de células de combustible está en concentración óptima.
20

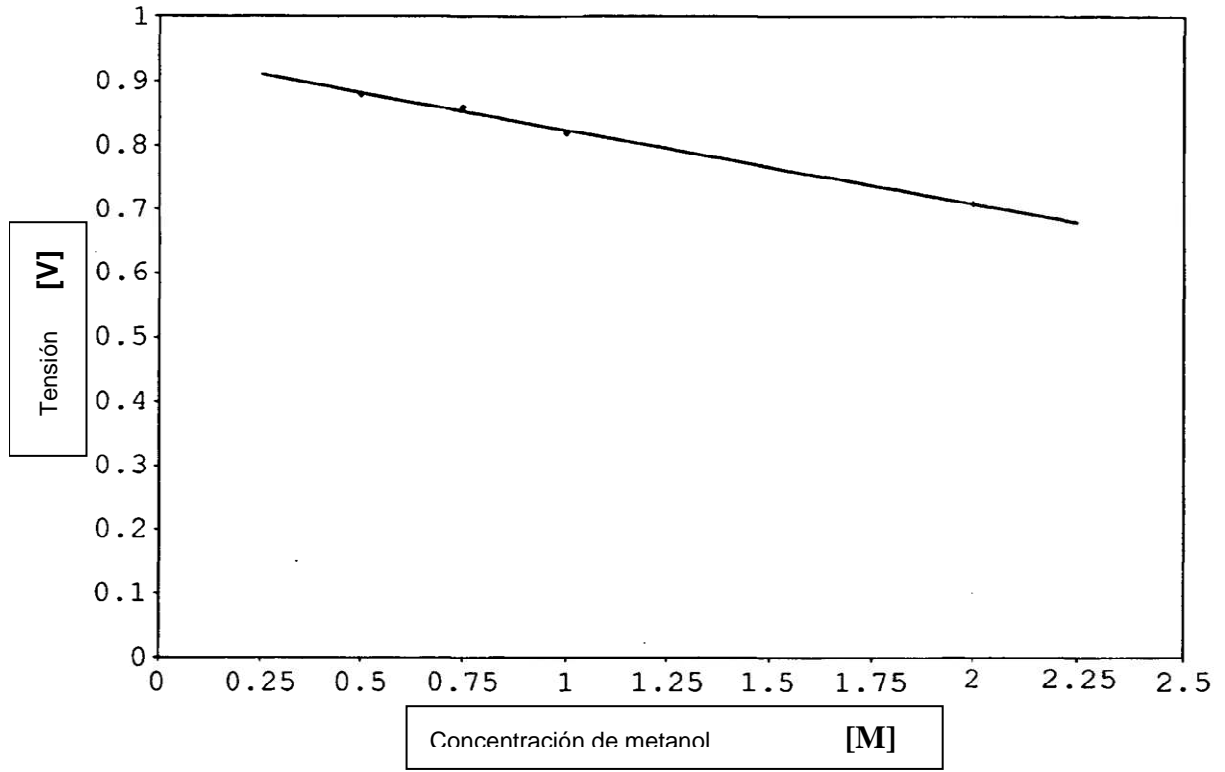


FIG. 1

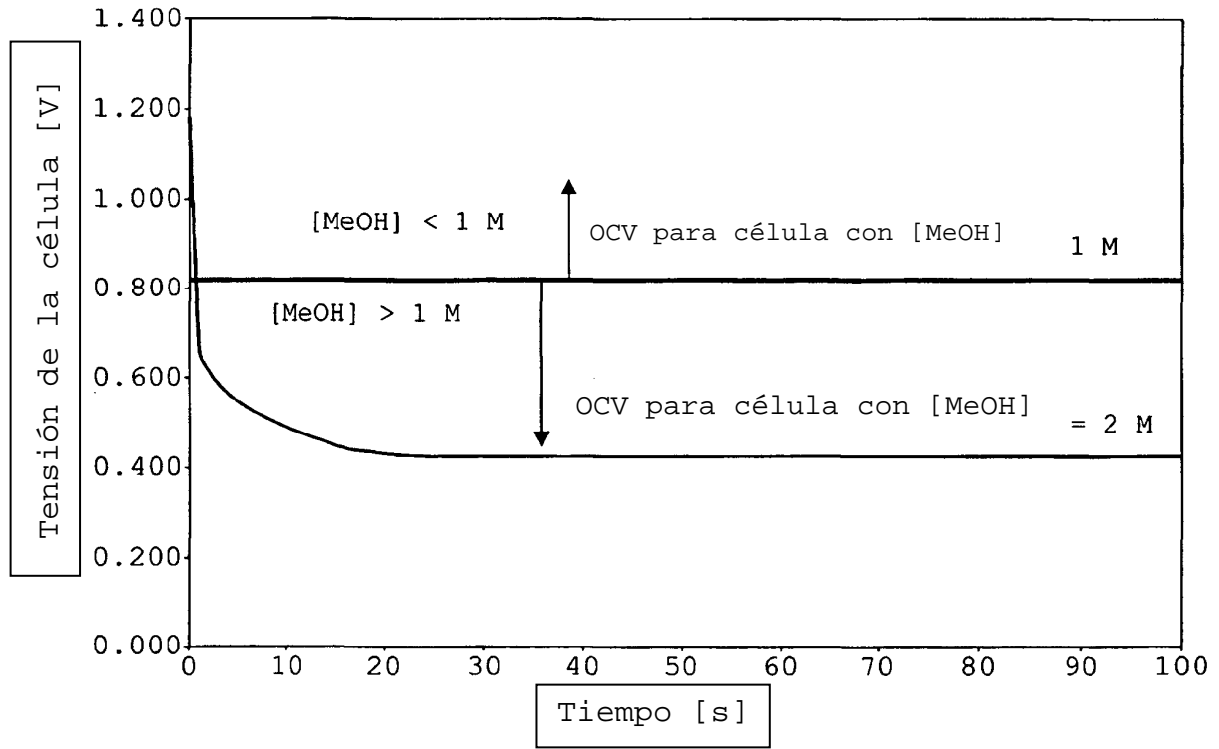


FIG. 2

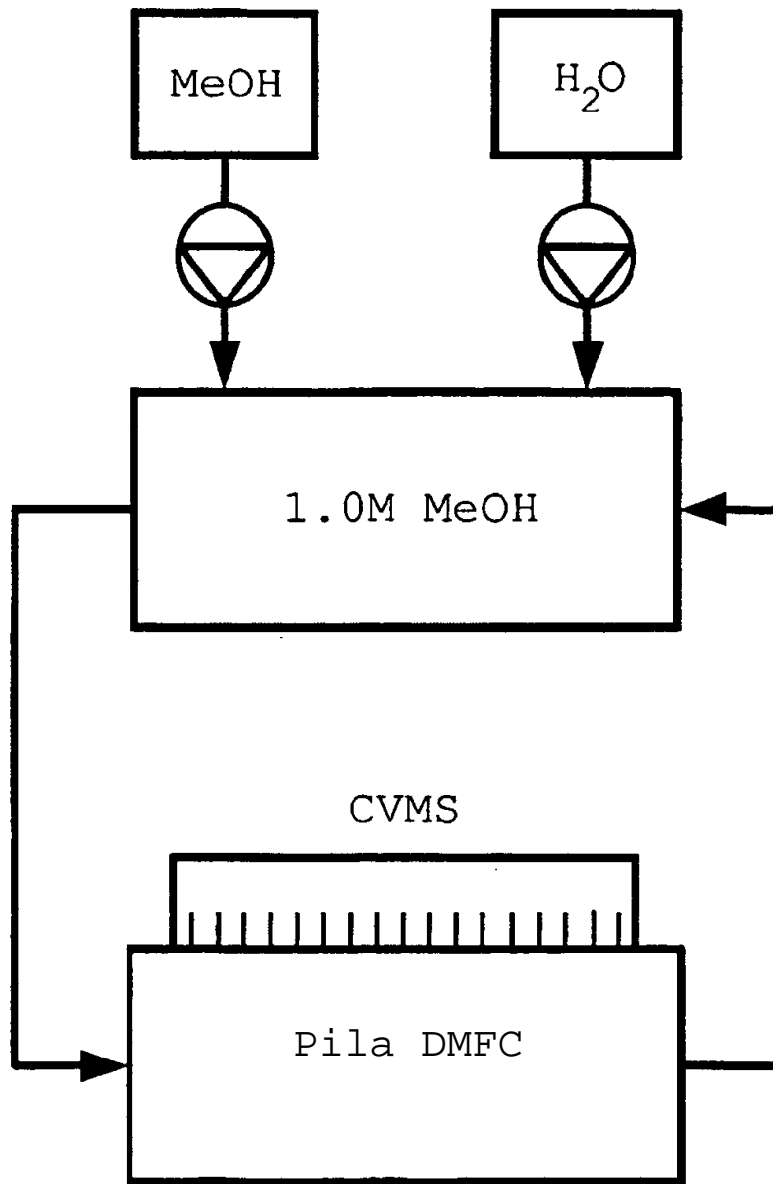


FIG. 3

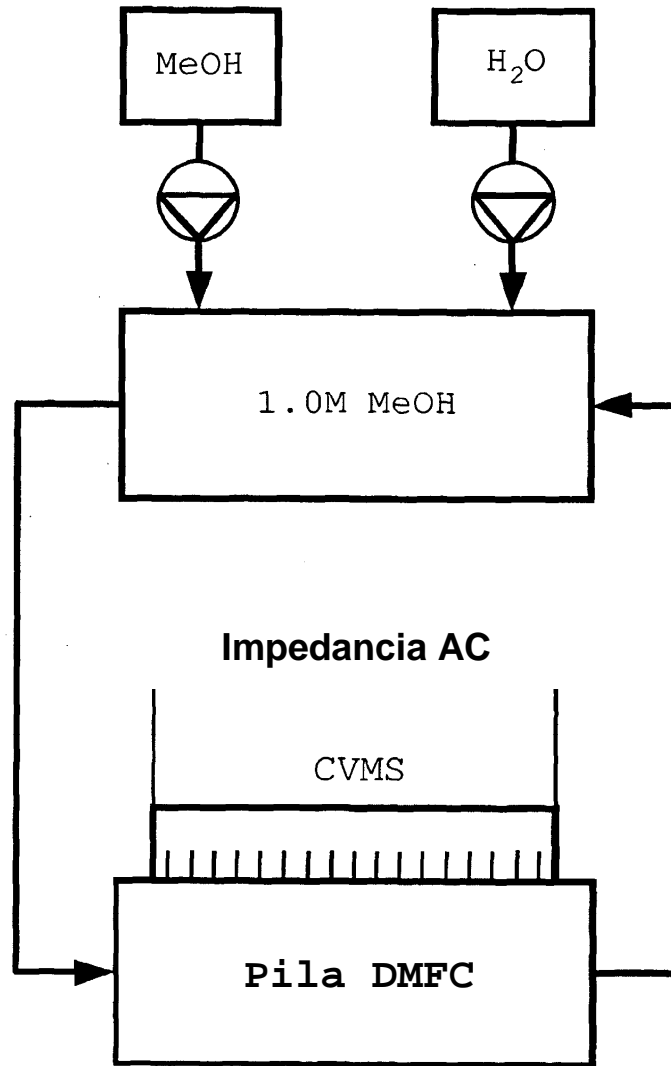


FIG. 4

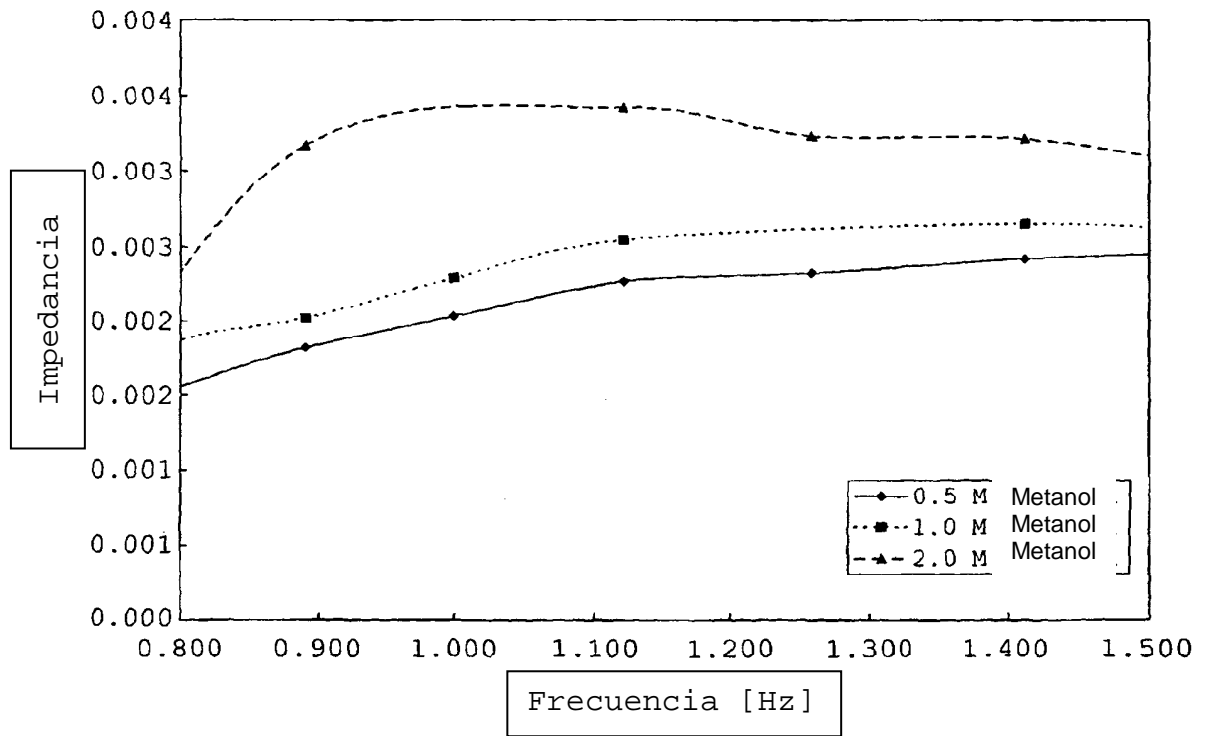


FIG. 5