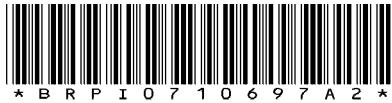


República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0710697-1 A2



\* B R P I 0 7 1 0 6 9 7 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 24/04/2007  
(43) Data da Publicação: 23/08/2011  
(RPI 2120)

(51) Int.CI.:  
H01M 8/10 2006.01  
H01M 8/18 2006.01

(54) Título: CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

(30) Prioridade Unionista: 25/04/2006 GB 0608079.0

(73) Titular(es): Acal Energy Limited

(72) Inventor(es): Andrew Martin Creeth, Jian-Guo Liu

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT GB2007050211 de 24/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/122431 de 01/11/2007

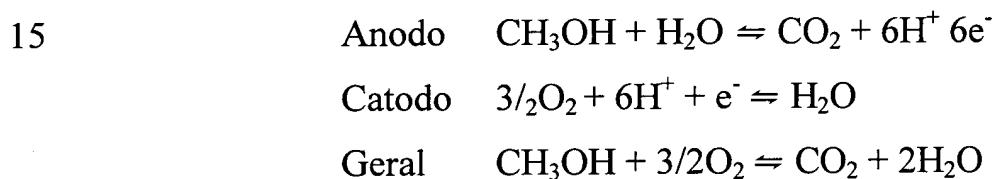
(57) Resumo: CÉLULA DE COMBUSTÍVEL A invenção fornece uma célula de combustível compreendendo um anodo em uma região do anodo da célula e um catodo em uma região do catodo da célula, o anodo sendo separado do catodo por uma membrana de eletrólito de polímero seletivo iônico, a região do anodo da célula sendo fornecida no uso desta com um combustível alcoólico, a região do catodo da célula sendo fornecida no uso desta com um oxidante, a célula sendo fornecida com dispositivos para gerar um circuito elétrico entre o anodo e o catodo e com um par redox não volátil em solução em comunicação fluida com o catodo na região do catodo da célula, o par redox sendo pelo menos parcialmente reduzido no catodo na operação da célula, e pelo menos parcialmente regenerado pela reação com o oxidante depois de tal redução no catodo, o par redox e/ou a concentração do par redox na solução de católico sendo selecionado de maneira tal que a densidade de corrente gerada pela célula na operação é substancialmente inalterada pela passagem do combustível alcoólico da região do anodo da célula para a região do catodo da célula através da membrana de eletrólito do polímero.

PI0710697-1

## CÉLULA DE COMBUSTÍVEL”

A presente invenção diz respeito a células de combustível, em particular às células de combustível na operação das quais um álcool é fornecido como combustível para a região do anodo da célula. Tais células 5 têm aplicações em microcélulas de combustível para componentes eletrônicos e eletrônicos portáteis, e também em grandes células de combustível para a indústria automotiva.

Uma célula de combustível é um dispositivo de conversão de energia eletroquímica que converte combustível e oxidante em produtos de 10 reação, produzindo eletricidade e aquece no processo. Em um exemplo de uma célula como esta, metanol é usado como combustível, e ar ou oxigênio como oxidante, e os produtos da reação são dióxido de carbono e água. As reações eletroquímicas nesta célula na operação podem ser resumidas como se segue:



O combustível metanol e oxidante são alimentados respectivamente em eletrodos de catálise tipo difusão separados por uma 20 membrana eletrolítica que permite a passagem de prótons da câmara do anodo para a câmara do catodo para equilibrar a reação do catodo. Os elétrons gerados na câmara do anodo fluem em um circuito elétrico externo e retornam para o catodo tendo fornecido o rendimento de força a partir da célula. Tais células de combustível são conhecidas como células de combustível metanol 25 diretas (DMFCs). Vários tipos de membranas podem ser usados, tais como membranas de eletrólito de polímero (PEMs), compreendendo, por exemplo, Nafion<sup>TM</sup>. Células de combustível a base de membranas de eletrólito de polímero (células de combustível PEM) são convenientes para aplicações portáteis, tais como eletrônicos portáteis e tecnologia automotiva em virtude

de suas temperatura relativamente baixas de operação. Adaptações adicionais ou alternativas para a barreira de PEM incluem a condição de uma bimembrana descrita no pedido de patente provisório PCT/EP2006 060640.

WO-A-2006/012637 descreve um reator e método 5 correspondente para produzir energia elétrica usando uma célula de combustível oxidando seletivamente CO a temperatura ambiente usando compostos de polioxometalato.

US-A-2005/0112055 descreve um catalisador compreendendo 10 polioxometalato substituído por di-rutênio e um método de usar o eletrocatalisador para gerar oxigênio.

US-A-2004/0137297 descreve uma membrana de troca iônica usada para o diafragma de uma célula de combustível tipo metanol direto.

Metanol e outros álcoois de baixo peso molecular são 15 convenientes combustíveis para células de combustível portáteis em virtude de sua densidade de energia ser relativamente alta, por exemplo, para metanol, seis mols de elétrons sendo gerados na célula metade eletroquímica para cada mol de combustível consumido. Entretanto, DMFCs tipicamente 20 sofrem de efeitos de passagem - metanol é transportado através da membrana por difusão e eletro-osmose. Isto causa uma redução no desempenho da célula de combustível pelo efeito do metanol sendo oxidado no catodo, tipicamente compreendendo Pt ou outro catalisador de metal nobre. Aqui o metanol é oxidado nos potenciais de redução de oxigênio. O potencial e corrente são reduzidos, causando uma perda na densidade de potência; o potencial de circuito aberto também é reduzido.

25 Convencionalmente, vias para reduzir o efeito de passagem do metanol incluíram:

i) Aumentar a espessura da membrana - tipicamente 170 m de Nafion é usado em vez da membrana mais comum de 50 m para células de combustível de hidrogênio. Isto aumenta a resistência da membrana – embora

não elimine completamente o impacto da passagem.

ii) Usar uma membrana alternativa para o fluoropolímero sulfonado tipo Nafion. Normalmente estas membranas requerem maiores temperaturas ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) para operar efetivamente, ou conduzir menos bem ou intumescer.

iii) Usar catalisador seletivo para o catodo. Estes são geralmente catalisadores mais fracos para redução de oxigênio que catalisadores contendo metal nobre, tais como catalisadores contendo Pt e Pt.

O fenômeno de passagem de metanol e soluções potenciais foi

revisado recentemente:

- International activities in DMFC R&D: status of technologies e potencial applications, R Dillon, S Sriinivasan, A S Arico, V Antonucci, J Power Sources, 127, 112 (2004).

- M P Hogarth, T R Ralph, Platina Metal Reviews, 46, 146

(2002).

-A Heinzel, V M Barragan, J Power Sources, 84,70 (1999).

É um objetivo da presente invenção fornecer uma melhor célula de combustível abastecida por álcool. Em particular, ela destina-se a superar ou melhorar uma ou mais das desvantagens ditas anteriormente causadas pela passagem do combustível alcoólico através da membrana que separa o anodo do catodo. É um objetivo mais específico da invenção reduzir o impacto da passagem de células de combustível de metanol direto ou outro álcool, embora seja capaz de operar a uma temperatura abaixo da que requer pressão aplicada, e sem comprometer insatisfatoriamente o desempenho da célula.

De acordo com a presente invenção é fornecida uma célula de combustível compreendendo um anodo em uma região do anodo da célula e um catodo em uma região do catodo da célula, o anodo sendo separado do catodo por uma membrana de eletrólito de polímero seletivo iônico, a região

do anodo da célula sendo fornecida no uso desta com um combustível alcoólico, a região do catodo da célula sendo fornecida no uso desta com um oxidante, a célula sendo fornecida com dispositivos para gerar um circuito elétrico entre o anodo e o catodo e com um par redox não volátil em solução em comunicação fluida com o catodo na região do catodo da célula, o par redox sendo pelo menos parcialmente reduzido no catodo na operação da célula, e pelo menos parcialmente regenerado pela reação com o oxidante depois de tal redução no catodo, o par redox e/ou a concentração do par redox na solução de católito sendo selecionado de maneira tal que a densidade de corrente para um dado potencial gerado pela célula na operação é substancialmente inafetado pela oxidação do combustível alcoólico em virtude da passagem da região do anodo da célula para a região do catodo da célula através da membrana de eletrólito do polímero.

Por “substancialmente inafetado” preferivelmente entende-se que a densidade de corrente, para qualquer dado potencial, de oxidação de combustível alcoólico no catodo quando a célula na operação em uma temperatura particular é menor que cerca de 10 %, mais preferivelmente menor que cerca de 5 %, acima de tudo preferivelmente menor que cerca de 1 % durante um período de tempo em que ocorre a passagem de combustível através da membrana de eletrólito do polímero.

Uma célula de combustível de acordo com a invenção pode convenientemente ser testada para concordância com estes e os seguintes critérios por teste de dopagem da região do catodo da célula com o combustível alcoólico, por exemplo, em uma concentração de combustível alcoólico na solução de católito dopada comparável à encontrada em virtude da passagem de combustível do anodo.

Uma célula de combustível é fornecida, de acordo com a invenção, em que a densidade de corrente para qualquer dado potencial em virtude de a oxidação do combustível alcoólico ser menor que cerca de 10 %,

mais preferivelmente menor que cerca de 5 % e acima de tudo preferivelmente menor que cerca de 1 % quando a câmara do catodo é abastecida com combustível alcoólico em uma concentração comparável à criada pela passagem.

5                   A invenção desta forma fornece um sistema de fluxo redox regenerativo de catodo compreendendo uma solução de católito que flui líquida e uma câmara para a regeneração de uma espécie redox consumida no eletrodo por oxigênio. Surpreendentemente, observou-se que isto reduz o impacto da passagem de álcool combustível, por exemplo, metanol. Embora 10 não seja desejável ficar preso à teoria, parece que metanol é efetivamente inativo no catodo, permitindo que as espécies redox do católito não sejam impedidas na sua redução no catodo.

15                  Na operação, a célula de combustível normalmente fornecerá força eletromotriz para alguns mecanismos externos (o eixo motriz de um automóvel ou o processador de um componente eletrônico, por exemplo).

                      Combustíveis adequados incluem álcoois de baixo peso molecular, tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol e butanol, dipropileno glicol e etileno glicol.

20                  Materiais de gás oxidante adequados incluem oxigênio e ar e peróxido de hidrogênio.

                      Preferivelmente o eletrodo do anodo compreende uma camada de difusão e uma camada de eletrocatalisador. A camada de difusão é adequadamente de uma natureza grafítica e a camada de eletrocatalisador é adequadamente de platina ou paládio finamente divididos. Ligas a base de platina também são adequadas para uso em um ou ambos os eletrólitos, a liga de metal sendo adequadamente selecionada de estanho, irídio, ósmio, rênio ou rutênio. De modo geral, a escolha da liga depende do combustível a ser oxidado no eletrodo do anodo. Anodos de liga de platina-rutênio são preferíveis para eletroxidação de metanol, por exemplo.

O catodo na célula de combustível redox da invenção pode compreender como material catódico carbono, platina, níquel, espécies de óxido metálico. Entretanto, é preferível que materiais catódicos caros sejam evitados e, desta forma, materiais catódicos preferidos incluem carbono, 5 níquel, óxido metálico. O material catódico pode ser construído a partir de uma dispersão fina de material catódico particulado, a dispersão particulada sendo mantida junta por um adesivo adequado, ou simplesmente pelo material polimérico que conduz o próton. O catodo é designado para criar fluxo máximo de mediador redox para a superfície do catodo. Assim, ele pode 10 consistir em reguladores de fluxo modelados ou um eletrodo tridimensional; o fluxo líquido pode ser conduzido em um arranjo de fluxo onde existe um canal líquido adjacente ao eletrodo, ou no caso do eletrodo tridimensional, onde o líquido é forçado a fluir através do eletrodo. Pretende-se que a superfície do eletrodo também seja o eletrocatalisador, mas ela pode ser 15 benéfica para aderir o eletrocatalisador na forma de partículas depositadas na superfície do eletrodo.

Íons de metal de transição, e complexos de íons de metal de transição formam pares redox adequados para uso na célula de combustível da invenção. Metais de transição adequados incluem vanádio, molibdênio, ferro, 20 manganês e cobre. Um exemplo de um par redox adequado é o complexo fenantrolina ferrosa/férrica. Outros exemplos incluem polioxometalatos. Em uma célula de combustível da invenção, o par redox compreende uma espécie polioxometalato. Neste caso a solução de católito preferivelmente compreende pelo menos cerca de 0,1 M de um polioxometalato.

25 O polioxometalato quando usado como espécie redox pode ser representado pela fórmula:



em que:

X é selecionado de hidrogênio, metais alcalinos, metais

alcalinos terrosos, amônio e combinações de dois ou mais destes;

Z é selecionado de B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I,

Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, H<sub>2</sub>, Te, Mn e Se e combinações de dois ou mais destes;

M é um metal selecionado de Mo, W, V, Nb, Ta, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn Rh,

5 Ru, Ti, Al, Ga, In e outros metais selecionados da 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> série de metal de

transição e da série dos lantanídeos e combinações de dois ou mais destes;

a é um número de X necessário para equilibrar a carga d ânion

[M<sub>c</sub>O<sub>d</sub>];

b é de 0 a 20, mais preferivelmente 0-2;

10 c é de 1 a 40; e

d é de 1 a 180.

Vanádio e molibdênio, e combinações destes, são particularmente preferidos para M.

Fósforo é particularmente preferido para Z.

15 Uma combinação de hidrogênio e um metal alcalino e/ou metal alcalino terroso é particularmente preferida para X. Uma combinação preferida como esta é hidrogênio e sódio.

Exemplos específicos de polioxometalatos incluem ácido molibdofosfórico, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> e ácido molibdovanadofosfórico,

20 H<sub>5</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub>.

Assim, de acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, é fornecida uma célula de combustível de acordo com a invenção em que a solução de católito compreende um catalisador de polioxometalato.

25 Em uma modalidade preferida da presente invenção, o catalisador compreende vanádio. Em uma modalidade mais preferida, o catalisador

compreende vanádio e molibdênio. Em uma modalidade preferida da presente invenção, o polioxometalato compreende vanádio, mais preferivelmente vanádio e molibdênio. Assim, o catalisador pode ser H<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub>.

Alternativamente, o catalisador pode ser H<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub> ou

$H_3Na_4PMo_8V_4O_{40}$  e compostos da composição intermediária. Além disso, uma mistura destes ou outros catalisadores de polioxometalato também é considerada. Para esta modalidade, preferivelmente, pelo menos um X é hidrogênio. Entretanto, também prefere-se que nem todo X seja hidrogênio.

5 Mais preferivelmente, pelo menos dois de X não são hidrogênio. X compreendendo pelo menos um hidrogênio e pelo menos um outro material selecionado de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, amônio e combinações de dois ou mais destes é preferido.

A concentração do polioxometalato na solução de católito é 10 preferivelmente pelo menos cerca de 0,1 M, preferivelmente pelo menos cerca de 0,15 M, mais preferivelmente pelo menos cerca de 0,175 M e acima de tudo preferivelmente pelo menos cerca de 0,2 M.

Desta maneira, a presente invenção fornece uma célula de combustível redox compreendendo um anodo e um catodo separados por uma 15 membrana de eletrólito de polímero seletivo iônico; dispositivos para abastecer um combustível alcoólico para a região do anodo da célula; dispositivos para abastecer um oxidante para a região do catodo da célula; dispositivos para fornecer um circuito elétrico entre o anodo e o catodo; uma solução contendo componentes de católito não voláteis que fluem em 20 comunicação fluida com o catodo, a solução de católito compreendendo um par redox sendo pelo menos parcialmente reduzido no catodo na operação da célula e, pelo menos parcialmente, regenerado pela reação com o oxidante depois de tal redução no catodo, a solução de católito compreendendo pelo menos cerca de 0,1 M do dito par redox.

25 Em uma modalidade preferida da invenção, o PEM seletivo de íon é uma membrana seletiva de cátion que é seletiva em favor de prótons em função de outros cátions.

A membrana de eletrólito de polímero seletiva de cátion pode ser formada a partir de qualquer material adequado, mas preferivelmente

compreende um substrato polimérico com capacidade de troca catiônica. Exemplos adequados incluem resinas de troca iônica tipo fluoresina e resinas de troca iônica tipo fluoresina. Resinas de troca iônica tipo fluoresinas incluem resinas de ácido perfluorcarboxílico, resinas de ácido perfluorsulfônicos e similares. Resinas de ácido perfluorcarboxílicos são preferidas, por exemplo “Nafion” (Du Pont Inc.), “Flemion” (Asahi Gas Ltd), “Aciplex” (Asahi Kasei Inc), e similares. Resinas de troca iônica tipo não fluoresinas incluem álcoois polivinílicos, óxidos de polialqueno, resinas de troca iônica de estirenodivinilbenzeno e similares, e sais metálicos destes.

Resinas de troca iônica tipo não fluoresinas preferidas incluem complexos de sal de metal alcalino-óxido de polialquíleno. Estes são obtidos polimerizando um oligômero de óxido de etileno na presença de clorato de lítio ou um outro sal de metal alcalino, por exemplo. Outros exemplos incluem ácido fenolsulfônico, poliestireno sulfônico, politriflurestireno sulfônico, trifluorestireno sulfonado, copolímeros sulfonados a base de monômero  $\alpha,p,p$ -triflurestireno, membranas enxertadas por radiação. Membranas não fluoradas incluem poli(fenilquinoxalinas) sulfonadas, poli (óxido de 2,6 difenil-4-fenileno, poli(ariléter sulfona), poli(2,6-difenilenol), polibenzimidazol dopado com ácido, poliimidas sulfonadas; copolímeros tribloco estireno/etileno-butadieno/estireno; polialquíleno éter sulfona parcialmente sulfonado; poliéter éter de cetona parcialmente sulfonado (PEEK); e siloxano de ácido polibenzil sulfônico (PBSS).

Em alguns casos pode ser desejável que a membrana de eletrólito de polímero seletiva de íon compreenda uma bimembrana. A bimembrana, se presente, geralmente compreenderá uma primeira membrana seletiva de cátion e uma segunda membrana seletiva de ânion. Neste caso a bimembrana pode compreender um pareamento adjacente de membranas seletivas de cargas opostas. Por exemplo, a bimembrana pode compreender pelo menos duas membranas distintas que podem ser colocadas lado a lado

com uma abertura opcional entre elas. Preferivelmente, o tamanho da abertura, se presente, é mantido a um mínimo na célula redox da invenção. O uso de uma bimembrana pode ser na célula combustível redox da invenção para maximizar o potencial da célula, mantendo o potencial em virtude de uma 5 queda no pH entre o anodo e solução de católito.

Sem se limitar à teoria, de maneira que este potencial seja mantido no sistema de membrana, em algum ponto no sistema, prótons devem ser o veículo de transferência de carga dominante. Uma única membrana seletiva de cátion pode não atingir isto na mesma intensidade em virtude do 10 movimento livre de outros cátions da solução de católito na membrana.

Neste caso a membrana seletiva de cátion pode ser posicionada no lado do catodo da bimembrana e a membrana seletiva de ânion pode ser posicionada no lado do da bimembrana. Neste caso, a membrana seletiva de cátion é adaptada para permitir que os prótons passem através da membrana 15 do lado do anodo para o lado do catodo deste na operação da célula. A membrana seletiva de ânion é adaptada substancialmente para prevenir que materiais catiônicos passem através do lado do catodo para o lado do anodo desta, embora neste caso materiais aniónicos possam passar do lado do catodo da membrana seletiva aniónica para o lado do anodo deste, em que eles 20 podem combinar com prótons que passam através da membrana na direção oposta. Preferivelmente a membrana seletiva de ânion é seletiva para íons hidroxila e a combinação com prótons desta forma produz água como produto.

Em uma segunda modalidade da invenção a membrana seletiva de cátion é posicionada no lado do anodo da bimembrana e a membrana seletiva de ânion é posicionada no lado do catodo da bimembrana. Neste caso, a membrana seletiva de cátion é adaptada para permitir que os prótons passem através da membrana do lado do anodo para o lado do catodo deste na operação da célula. Neste caso, ânions podem passar do lado do 25

catodo no espaço intersticial da bimembrana, e prótons passarão do lado do anodo. Pode-se desejar, neste caso, fornecer meios para lavar tais prótons e materiais aniônicos do espaço intersticial da bimembrana. Tais meios podem compreender um ou mais perfurações na membrana seletiva de cátion, 5 permitindo tal lavagem através da membrana. Alternativamente meios podem ser fornecidos para o encaminhamento de materiais lavados em volta da membrana seletiva de cátion do espaço intersticial para o lado do catodo da dita membrana.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, é 10 fornecido um método de operar uma membrana célula de combustível de troca de próton compreendendo as etapas de:

- a) formar íons  $H^+$  pela oxidação de um combustível alcoólico em um anodo situado adjacente a uma membrana de troca de próton;
- b) fornecer um católito compreendendo uma par solução de redox não volátil em um estado oxidável a um catodo situado opostamente adjacente à membrana de troca de próton; e
- c) permitir que o par redox seja reduzido mediante contato com o catodo concomitantemente com íons  $H^+$  que passam através da membrana para equilibrar a carga.

20 Em uma modalidade preferida, o católito é abastecido de um reservatório de católito.

O método do aspecto apresentado anteriormente pode adicionalmente compreender a etapa de:

- d) passar o católito do catodo para uma zona de reoxidação em 25 que o catalisador é reoxidado.

Nesta modalidade, a célula é cíclica e o par redox no catodo pode ser repetidamente oxidado e reduzido sem ter que ser substituído.

A invenção será agora mais particularmente descrita com referência às seguintes figuras e exemplos, em que:

Figura 1a mostra as curvas I-V de uma célula de combustível de acordo com a invenção e descrita no exemplo 1 usando POM (7 mL/min vanádio 0,9 M (V) em POM  $\sim$  0,3 M) no catodo, 2 mL/min de metanol 1,0 M no anodo.

Figura 1b mostra as densidades de força de uma célula de combustível de acordo com a invenção e descrita no exemplo 1 usando POM (7 mL/min vanádio  $\sim$  0,9 M (V) em POM  $\sim$  0,3 M) no catodo, 2 mL/min de metanol 1,0 M no anodo.

Figura 2 mostra uma comparação de DMFC convencional com um sistema POM/DMFC (70 mL/min de solução de POM  $\sim$  0,3 M, 2 mL/min de metanol 1,0 M, membrana: Nafion 115, anodo: PtRu, catodo: RVC) de acordo com a invenção e descrita no exemplo 2.

Figura 3 mostra um experimento CV branco sem sistema POM a 60 °C, 50 mV/S com o eletrodo de trabalho: 0,5 cm<sup>2</sup> de RVC, CE: Platina RE: Ag/AgCl, descrito no exemplo 3.

Figura 4 mostra as curvas CV do exemplo 3 com diferente solução POM a 60°C com uma taxa de varredura de 50 mV/S com o eletrodo de trabalho: 0,5 cm<sup>2</sup> de RVC, CE: Platina, RE: Ag/AgCl.

Figura 5 mostra o efeito de membranas Nafion no desempenho de POM/DMFC, 5 mL/min de metanol 0,1 M, 180 mL/min de V3 POM 0,3 M, 500 mL no MEA total, RVC no catodo, temperatura da célula: 77 °C, referido no exemplo 4.

Figura 6 mostra o efeito da concentração de metanol no desempenho de POM/DMFC, Nafion 117, E-Tek MEA, RVC no catodo, 2 mL/min de metanol, 90 mL/min de V3 POM  $\sim$  0,3 M (total em torno de 260 mL), temperatura da célula: 79-81°C, referido no exemplo 5.

Figura 7 mostra um diagrama esquemático de uma célula de combustível construída e arranjada de acordo com a invenção.

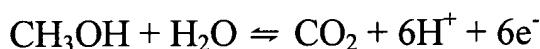
Referindo-se à figura 7, é mostrado o lado do catodo da célula

de combustível 1, de acordo com a invenção, compreendendo uma membrana de eletrólito de polímero 2 que separa um anodo (não mostrado) do catodo 3. O catodo 3 compreende neste diagrama carbono reticulado e é, desta forma, poroso. Entretanto, outros materiais porosos, tais como filtros de carbono e 5 sistemas a base de fibra de carbono similares, bem como espumas de metal poroso e grades e partículas de metal e partículas de óxido de metal depositadas nestes materiais porosos. A membrana de eletrólito de polímero 2 compreende membrana Nafion 115 seletiva de cátion através da qual os prótons gerados pela oxidação (opcionalmente catalítica) de combustível 10 (neste caso metanol) na câmara do anodo passa na operação da célula, da forma esquematicamente mostrada pelas setas grandes na figura 7. Os elétrons gerados no anodo pela oxidação do fluxo de gás combustível em um circuito elétrico (não mostrado) e retornam para o catodo 3. O combustível (neste caso metanol) é abastecido para a passagem de combustível da câmara 15 do anodo (não mostrada), enquanto que o oxidante (neste caso, ar) é abastecido para a entrada de oxidante 4 da câmara de reação de gás do catodo 5. A câmara de reação de gás do catodo 5 (a zona de reoxidação do catalisador) é fornecida com exaustão 6, através da qual os subprodutos da reação da célula de combustível (por exemplo, água e calor) podem ser 20 descarregados. A câmara do anodo também é fornecida com uma exaustão para o produto de reação de meio dióxido de carbono na região do anodo.

Uma solução de católito compreendendo um catalisador e par redox, neste caso a forma oxidada do polioxometalato, fornece ambas as funções, é abastecida na operação da célula do reservatório do católito 7 no 25 canal de entrada do catodo 8. O católito passa no catodo de carbono reticulado 3, que é situado adjacente à membrana 2. Uma vez que o católito passa através do catodo 3, o catalisador de polioxometalato é reduzido e então retorna para a câmara de reação de gás do catodo 5 por meio do canal de saída do catodo 9.

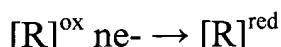
Em virtude da composição vantajosa do católito da presente invenção, a reoxidação do catalisador ocorre muito rapidamente, que permite que a célula de combustível produza uma corrente sustentável maior que com os católitos da tecnologia anterior.

5 O combustível, por exemplo, metanol, é passado contra o primeiro eletrodo (anodo) e, no primeiro eletrodo a seguinte reação redox ocorre:

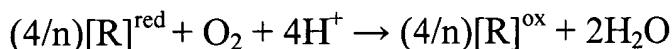


10 Elétrons gerados no primeiro eletrodo fluem através do circuito, enquanto que os prótons gerados no primeiro eletrodo fluem através do substrato de difusão de gás e através da membrana de eletrólito de polímero em direção ao segundo eletrodo.

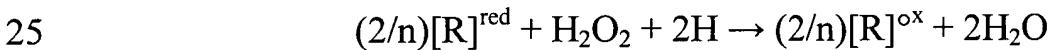
15 A célula de combustível é fornecida com um reservatório 8 de um par redox, que pode ser geralmente indicado como  $[\text{R}]$ .  $[\text{R}]$  pode compreender, por exemplo, um complexo fenantrolina ferrosa/férrica ou um complexo de polioxometalato descrito anteriormente, ou pode ser qualquer outro par redox adequado. Na operação da célula, o material redox oxidado é passado contra o segundo eletrodo e íons  $[\text{R}]^{\text{ox}}$  são reduzidos a íons  $[\text{R}]^{\text{red}}$ .



20 Água também é liberada na câmara de reação de gás, de acordo com a seguinte equação:



Se peróxido for usado como o oxidante em vez de ar ou oxigênio, então a reação se torna:



O reservatório é fornecido no uso normal da célula com um material oxidante (por exemplo, ar).

Preferivelmente, o potencial redox do par redox é menor que cerca de 0,6 V, mais preferivelmente menor que cerca de 0,5 V diferente do

potencial de oxigênio. Por exemplo, o potencial redox do par redox pode ser de cerca de 0,01 V a cerca de 0,6 V, de cerca de 0,01 V a cerca de 0,5 V, ou de cerca de 0,01 V a cerca de 0,3 V diferente do potencial de oxigênio.

### **Exemplo 1**

5 Uma solução de católito compreendendo  $H_3Na_2PMo_9V_3O_{40}$  foi preparada e carregada na câmara do catodo de uma célula de combustível, geralmente de acordo com a descrita com referência à figura 7.

10 A montagem do eletrodo da membrana (MEA) neste experimento compreendeu: anodo: catalisador negro de JM PtRu,  $4,3 \text{ mg cm}^{-2}$  e 10 % de Nafion; catodo: 2,0 mm de espessura de RVC + capa de carbono. A camada de difusão de gás do anodo foi 10 % de papel de carbono teflonizado com  $2 \text{ mg cm}^{-2}$  de XC-72 C e 10 % de Nafion; Membrana: Nafion 115; Área:  $6,25 \text{ cm}^2$ . Campo de fluxo: anodo paralelo comercial modificado e campo de no catodo.

15 Da forma apresentada na figura 1, o desempenho de um catodo redox em um DMFC usando um sistema POM de  $H_3Na_3PMo_9V_3O_{40}$  fornece um máximo de densidade de potência a  $80^\circ\text{C}$  de cerca de  $40 \text{ mW cm}^{-2}$ , que diminui com a temperatura.

### **Exemplo 2**

20 A comparação, com referência à figura 2, é mostrada do catodo redox comparado a um catodo de gás. Pode-se ver que o catodo redox desempenha melhor, o desempenho de um catodo de gás de ar a  $60^\circ\text{C}$  é comparável ao desempenho do catodo redox a  $50^\circ\text{C}$ . A camada de catalisador do anodo compreende  $4 \text{ mg cm}^{-2}$  de negro de PtRu da JM e 10 % em peso de Nafion dentro dela. A camada de difusão de gás do anodo foi 10 % de papel de carbono teflonizado com  $2 \text{ mg cm}^{-2}$  de carbono XC-72 e 10 % de Nafion.

### **Exemplo 3**

Aqui, com referência às figuras 3 e 4, voltametria cíclica é usada para estudar a conduta de metanol no eletrodo de carbono. Um eletrodo

de trabalho composto de 100 ppm de RVC, usado nos estudos de célula de combustível foi usado. Níveis de corrente em virtude do metanol foram menores que +/- 0,01 mA cm<sup>-2</sup> na faixa de potenciais de operação da célula de combustível, que é uma corrente insignificante em comparação com as 5 densidades de corrente da célula de combustível na operação. O CV de um baixo nível de POM na presença de metanol mostra impacto mínimo na faixa de operação da célula de combustível. Assim, o impacto da passagem é limitado no eletrodo – nenhuma contra corrente em virtude da oxidação de metanol ocorre e existe pouca perda da redução de POM.

#### 10 **Exemplo 4**

Nesta célula de exemplo similar, a construção do catodo e anodo foi usada da mesma forma que para os exemplos anteriores. A figura 5 mostra uma comparação no desempenho entre nafion 117 a - 180  $\mu$  e nafion 115 a ~ 120  $\mu$ . É claramente mostrado que o desempenho é melhor em quase 15 toda a faixa corrente/tensão, ao contrário do catodo de ar onde nafion 117 é preferido em virtude dos efeitos deletérios no desempenho da passagem de metanol.

#### **Exemplo 5**

Neste exemplo, com referência à figura 6, foi usado um 1/2 20 MEA de Etek SERIES 12D-W MEA (5-camadas) Half Membrane. A montagem do eletrodo para GDL de DMFC de uso geral de 5 camadas a base de membrana não tecida, em uma célula e catodo similares aos exemplos anteriores usando um campo de fluxo de serpentina comercial modificado para o anodo. Outros detalhes são mostrados nos cabeçalhos da figura.

25 O benefício do uso da célula de combustível catodo da invenção é claro: não existe diminuição no ocp com aumento de metanol e pequena mudança no desempenho até MeOH 8 M, que contrasta fortemente com catodos de ar, onde MeOH 1 M é preferido e o desempenho é mais fraco acima de metanol 2 M (Heinzel).

## REIVINDICAÇÕES

1. Célula de combustível, caracterizada pelo fato de que compreende um anodo em uma região do anodo da célula e um catodo em uma região do catodo da célula, o anodo sendo separado do catodo por uma membrana de eletrólito de polímero seletivo iônico, a região do anodo da célula sendo fornecida no uso desta com um combustível alcoólico, a região do catodo da célula sendo fornecida no uso desta com um oxidante, a célula sendo fornecida com dispositivos para gerar um circuito elétrico entre o anodo e o catodo e com um par redox não volátil em solução em comunicação fluida escoando com o catodo na região do catodo da célula, o par redox sendo pelo menos parcialmente reduzido no catodo na operação da célula, e pelo menos parcialmente regenerado pela reação com o oxidante depois de tal redução no catodo, o par redox e/ou a concentração do par redox na solução de católito sendo selecionado, de maneira tal que a densidade de corrente gerada pela célula na operação seja substancialmente inafetada pela oxidação do combustível alcoólico em virtude da passagem do combustível alcoólico da região do anodo da célula para a região do catodo da célula através da membrana de eletrólito do polímero.

2. Célula de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o combustível alcoólico compreende pelo menos um álcool de baixo peso molecular.

3. Célula de combustível, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o combustível alcoólico é selecionado de metanol, etanol, propanol, isopropanol e butanol, dipropileno glicol e etileno glicol, e misturas de dois ou mais destes.

4. Célula de combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o potencial redox do par redox é de 0,01 V a 0,3 V diferente do potencial de oxigênio.

5. Célula de combustível, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a temperatura de operação da célula de combustível é abaixo de 100 °C.

6. Célula de combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o par redox compreende pelo menos um complexo de metal de transição.

7. Célula de combustível, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o par redox compreende uma espécie de polioxometalato.

8. Célula de combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a concentração do par redox na solução de católito é pelo menos cerca de 0,1 M.

9. Célula de combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que a região do catodo da célula é fornecida com um reservatório para armazenar a solução de católito.

10. Célula de combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que a célula de combustível é ajustada com uma válvula eletrônica comutável para permitir o fluxo reverso de elétrons ao longo da linha de conexão quando força eletromotriz é abastecida à célula de combustível.

FIG. 1a

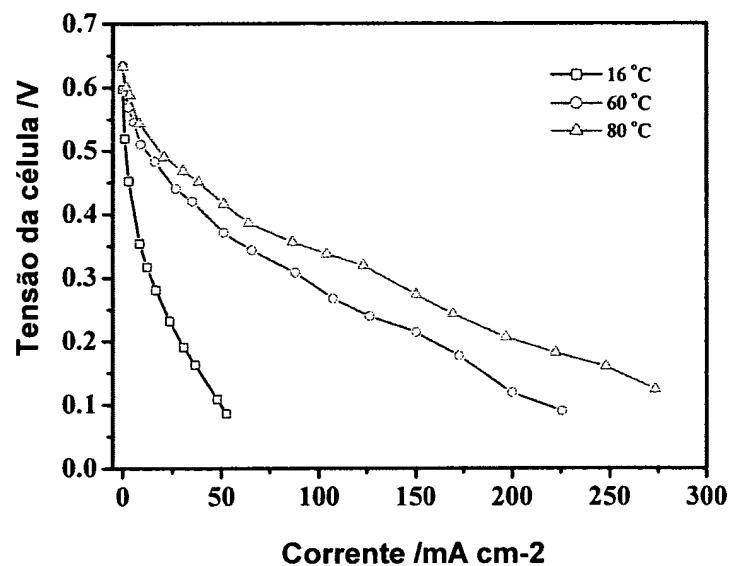


FIG. 1b

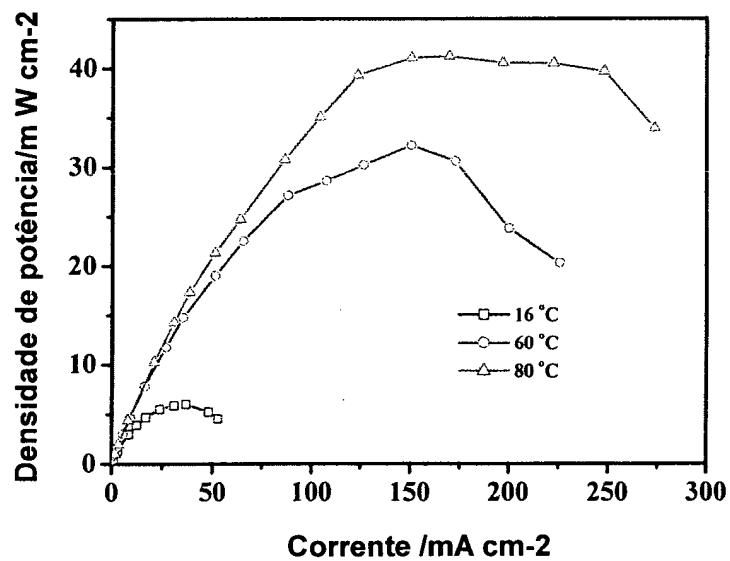


FIG. 2

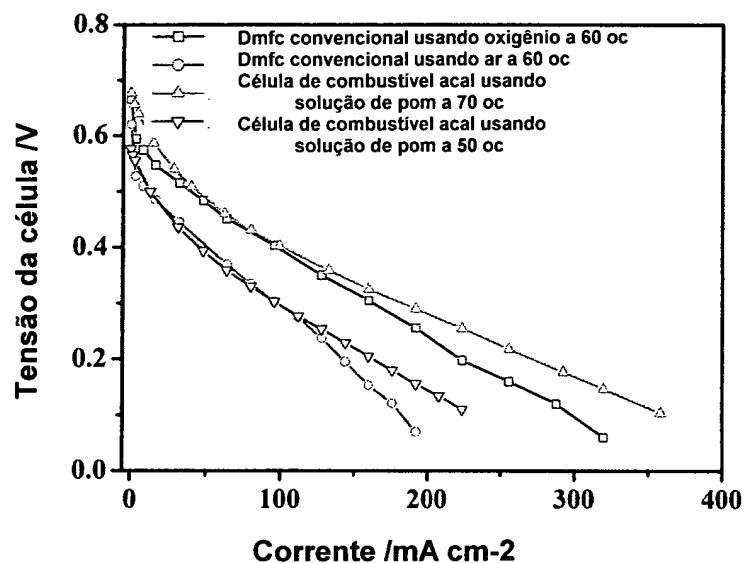


FIG. 3

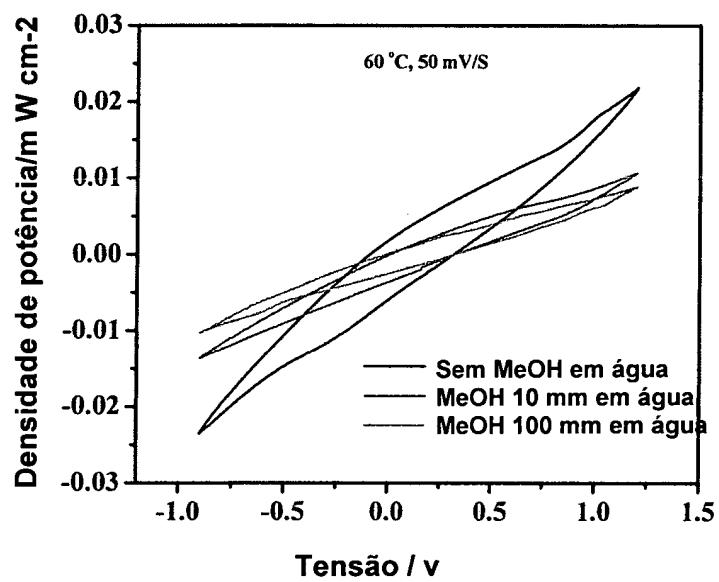


FIG. 4

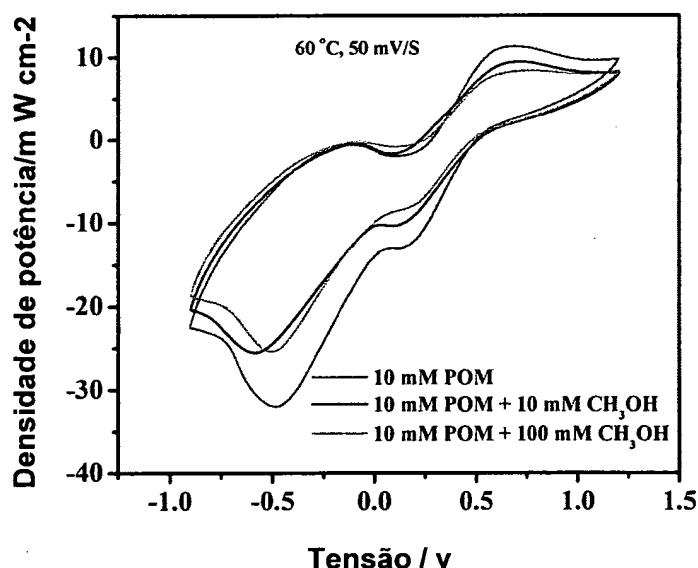


FIG.5

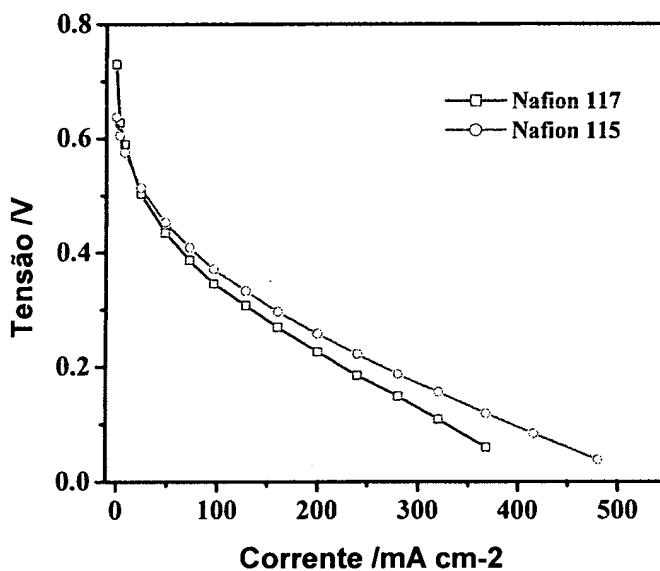


FIG. 6

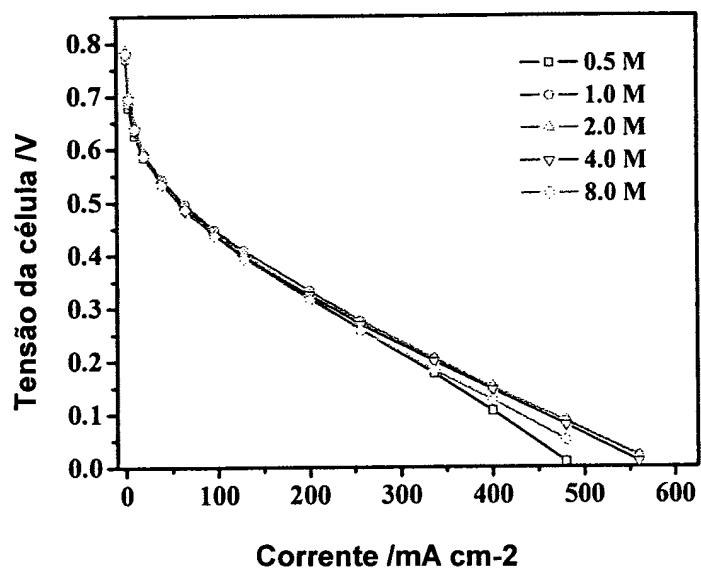
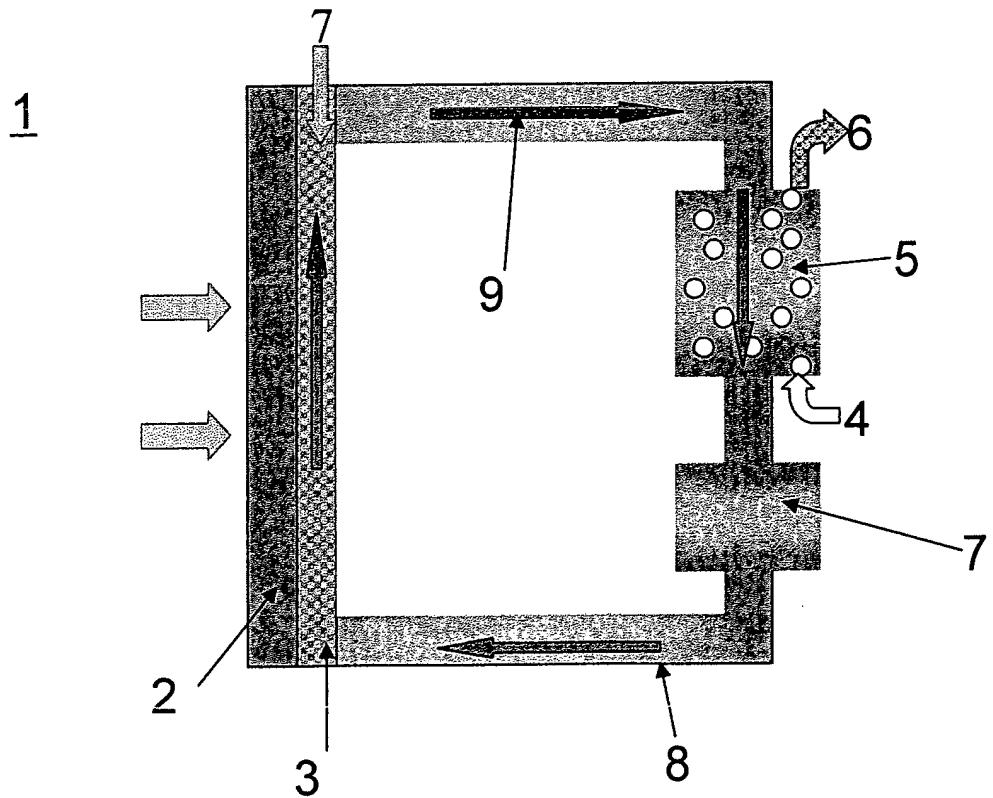


FIG. 7



RESUMO**“CÉLULA DE COMBUSTÍVEL”**

A invenção fornece uma célula de combustível compreendendo um anodo em uma região do anodo da célula e um catodo em uma região do catodo da célula, o anodo sendo separado do catodo por uma membrana de eletrólito de polímero seletivo iônico, a região do anodo da célula sendo fornecida no uso desta com um combustível alcoólico, a região do catodo da célula sendo fornecida no uso desta com um oxidante, a célula sendo fornecida com dispositivos para gerar um circuito elétrico entre o anodo e o catodo e com um par redox não volátil em solução em comunicação fluida com o catodo na região do catodo da célula, o par redox sendo pelo menos parcialmente reduzido no catodo na operação da célula, e pelo menos parcialmente regenerado pela reação com o oxidante depois de tal redução no catodo, o par redox e/ou a concentração do par redox na solução de católito sendo selecionado de maneira tal que a densidade de corrente gerada pela célula na operação é substancialmente inalterada pela passagem do combustível alcoólico da região do anodo da célula para a região do catodo da célula através da membrana de eletrólito do polímero.