

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

(21) **PI 0617158-3 A2**

(22) Data de Depósito: 04/10/2006  
(43) Data da Publicação: 02/01/2013  
(RPI 2191)



(51) *Int.Cl.:*  
B67D 7/72

(54) **Título:** FONTE DE COMBUSTÍVEL CONECTÁVEL A UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

(30) **Prioridade Unionista:** 05/10/2005 US 11/244.218

(73) **Titular(es):** SOCIÉTÉ BIC

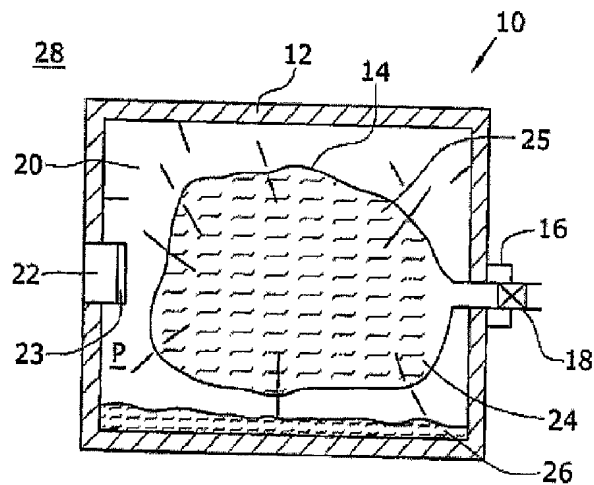
(72) **Inventor(es):** Andrew J. Curello, Constance R. Stepan, Floyd Fairbanks, Paul Adams

(74) **Procurador(es):** Bhering Advogados

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006038849 de 04/10/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/044424de 19/04/2007

(57) **Resumo:** FONTE DE COMBUSTÍVEL CONECTÁVEL A UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL. A presente invenção refere-se a uma fonte de combustível (10) conectável a uma célula de combustível. A fonte de combustível compreende um invólucro externo (12) e um revestimento de combustível (14) e uma quantidade eficaz de combustível (26) no espaço (20) entre o invólucro externo e o revestimento de combustível para controlar a pressão dentro do revestimento de combustível. Em um exemplo, o combustível dentro do revestimento de combustível é metanol, e o combustível entre o invólucro externo e o revestimento de combustível é metanol ou gel de metanol.



**FONTE DE COMBUSTÍVEL CONECTÁVEL A UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL  
CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a cartuchos de combustível para células de combustível, e mais particularmente a fontes de combustível tendo um invólucro externo e um recipiente interno de combustível, onde um combustível é armazenado entre o invólucro e o recipiente de combustível.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Células de combustível são dispositivos que convertem diretamente energia química de reagentes, isto é, combustível e oxidante, em eletricidade de corrente contínua (CC). Para um número crescente de aplicações, as células de combustível são mais eficientes do que a geração de energia convencional, como combustão de combustível fóssil e mais eficiente do que armazenagem de energia portátil, com baterias de íon de lítio.

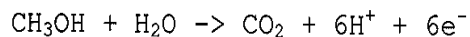
Em geral, as tecnologias de célula de combustível incluem uma variedade de células de combustível diferentes, como células de combustível alcalino, células de combustível eletrólito de polímero, células de combustível de ácido fosfórico, células de combustível de carbonato fundido, células de combustível de óxido sólido e células de combustível de enzima. As células de combustível mais importantes atualmente podem ser divididas em três categorias gerais, a saber (i) células de combustível que utilizam hidrogênio comprimido ( $H_2$ ) como combustível, (ii) células de combustível de membrana de permuta de prótons (PEM) que utilizam metanol ( $CH_3OH$ ), boroidreto de sódio ( $NaBH_4$ ), hidrocarbonetos ou outros combustíveis reformados em combustível de hidrogênio, e (iii) células de combustível PEM que podem consumir combustível não hidrogênio diretamente ou células de combustível de oxidação direta; e (iv) células de combustível de óxido sólido (SOFC) que convertem diretamente combustíveis de hidrocarboneto em eletricidade em temperatura elevada.

Hidrogênio comprimido é genericamente mantido sob

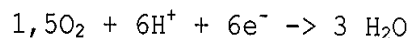
pressão elevada, e é portanto difícil de manipular. Além disso, grandes tanques de armazenagem são tipicamente necessários, e não podem ser feitos suficientemente pequenos para dispositivos eletrônicos de consumidor. Células de combustível de reformar convencionais exigem reformadores e outros sistemas de vaporização e auxiliares para converter combustível em hidrogênio para reagir com oxidante na célula de combustível. Os recentes avanços tornam o reformador ou células de combustível de reformar promissores para dispositivos eletrônicos de consumidor. As células de combustível de oxidação direta mais comuns são células de combustível de metanol direto ou DMFC. Outras células de combustível de oxidação direta incluem células de combustível de etanol direto e células de combustível de tetrametil ortocarbonato direto. Células de combustível de óxido sólido (SOFC) convertem combustíveis de hidrocarboneto, como butano, em calor elevado para produzir eletricidade. SOFC requer temperatura relativamente elevada na faixa de 1000°C para que a reação de célula de combustível ocorra.

As reações químicas que produzem eletricidade são diferentes para cada tipo de célula de combustível. Para DMFC, a reação química-elétrica em cada eletrodo e a reação geral para uma célula de combustível de metanol direta são descritas como a seguir:

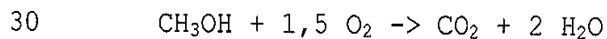
Meia-reação no anódio:



Meia-reação no catódio:



A reação de célula de combustível global:



Devido à migração dos íons de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) através do PEM a partir do anódio através do catódio e devido à incapacidade dos elétrons livres ( $\text{e}^-$ ) passarem através do PEM, os elétrons devem fluir através de um circuito externo, desse modo produzindo uma corrente elétrica através do circuito externo. O circuito externo pode ser utilizado para

acionar muitos dispositivos eletrônicos de consumidor, úteis, como telefones móveis ou celulares, calculadoras, assistentes pessoais digitais, computadores laptop e ferramentas de energia, entre outros.

5 DMFC é discutido nas patentes norte-americanas nos. 5.992.008 e 5.945.231, que são incorporadas a título de referência na íntegra. Genericamente, o PEM é feito de um polímero, como Nafion® disponível junto a DuPont, que é um polímero de ácido sulfúrico perfluorado tendo uma espessura  
10 na faixa de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,50 mm, ou outras membranas apropriadas. O anódio é tipicamente feito de um suporte de papel carbono Teflonizado com uma camada fina de catalisador, como platina-rutênio, depositado sobre o mesmo. O catódio é tipicamente um eletrodo de  
15 difusão de gás no qual partículas de platina são ligadas a um lado da membrana.

Outra célula de combustível para um hidreto de metal, como boroidreto de sódio, a célula de combustível reformador é como a seguir:

20  $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{calor ou catalisador}) \rightarrow 4(\text{H}_2) + (\text{NaBO}_2)$

Meia-reação no anódio:

$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Meia-reação no catódio:

$2(2\text{H}^+ + 2\text{e}^-) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

25 Catalisadores apropriados para essa reação incluem platina e rutênio, e outros metais. O combustível de hidrogênio produzido a partir da reformação de boroidreto de sódio é reagido na célula de combustível com um oxidante, como  $\text{O}_2$ , para criar eletricidade (ou um fluxo de elétrons) e  
30 subproduto de água. O subproduto de borato de sódio ( $\text{NaBO}_2$ ) também é produzido pelo processo de reformar. Uma célula de combustível de boroidreto de sódio é discutida na patente US no. 4.261.956, que é aqui incorporada a título de referência.

35 Uma das características importantes para aplicação de célula de combustível é armazenagem de combustível. A fonte de combustível deve ser facilmente inserida em uma célula de

combustível ou dispositivo eletrônico que a célula de combustível aciona. Adicionalmente, a fonte de combustível deve ser também facilmente substituível ou reabastecível. Quando um combustível líquido como metanol é armazenado na fonte de combustível ou em um revestimento de combustível dentro da fonte de combustível, pressão se acumula no interior. Permanece a necessidade de uma fonte de combustível onde a pressão no revestimento de combustível seja igualada para reduzir a tensão colocada sobre o revestimento de combustível.

#### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção é dirigida a uma fonte de combustível conectável com uma célula de combustível compreendendo pelo menos um invólucro externo e um recipiente de combustível interno que armazena combustível para a célula de combustível. Uma quantidade de combustível é adicionada entre o invólucro externo e o recipiente interno de combustível para controlar a pressão dentro da fonte de combustível. A fonte de combustível pode compreender ainda uma válvula de retenção disposta no invólucro externo que pode regular a pressão no espaço entre o invólucro externo e o recipiente interno de combustível. O combustível entre o invólucro externo e o recipiente interno de combustível serve como uma barreira ou zona de armazenagem para minimizar a permeação de combustível a partir do recipiente interno de combustível para a atmosfera. Esse combustível também vaporiza substancialmente na mesma taxa que o combustível no interior do recipiente interno de combustível, de modo que a pressão de vapor de combustível dentro do recipiente interno de combustível é substancialmente igual à pressão de vapor de combustível no espaço entre o invólucro externo e o recipiente interno de combustível.

Em uma modalidade preferida, o invólucro externo é mais rígido do que o recipiente interno de combustível e provê estrutura para a fonte de combustível. Preferivelmente, o recipiente interno de combustível é flexível ou deformável. O

combustível contido entre o invólucro externo e o recipiente interno de combustível é preferivelmente quimicamente similar ao combustível no interior do recipiente interno de combustível e, mais preferivelmente, substancialmente igual.

5 Em um exemplo, o combustível no interior do recipiente de combustível é metanol e o combustível entre o invólucro externo e recipiente interno de combustível é metanol ou um combustível similar a metanol, como etanol, propanol e outros álcoois em forma líquida, gasosa ou gel.

10 A fonte de combustível pode compreender ainda um recipiente externo de combustível que encerra o recipiente interno de combustível, e o espaço entre o recipiente externo de combustível e recipiente interno de combustível pode ser cheio de outro combustível similar ao combustível contido no  
15 interior do recipiente interno de combustível. O recipiente externo de combustível pode ser relativamente rígido ou flexível.

Em uma modalidade diferente, a invenção é dirigida a um método de controlar a pressão dentro de um cartucho de  
20 combustível, compreendendo as etapas de (a) fornecer um cartucho de combustível que compreende um invólucro externo e um recipiente interno de combustível, (b) encher o recipiente interno de combustível com um primeiro combustível, e (c) encher o espaço entre o invólucro externo e o recipiente de  
25 combustível com um segundo combustível para controlar a pressão dentro da fonte de combustível. O método pode compreender ainda as etapas de (d) fornecer uma válvula de retenção no invólucro externo e/ou fornecer um recipiente externo de combustível encerrando o recipiente interno de  
30 combustível e encher o espaço entre os recipientes externo e interno de combustível com um terceiro combustível.

Outros métodos de controlar a taxa de permeação para e a partir da fonte de combustível são também descritos.

#### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

35 A figura 1A é uma vista em seção transversal de um cartucho de combustível tendo combustível externo ao

revestimento de combustível, quando o revestimento de combustível está relativamente cheio de combustível;

A figura 1B mostra o cartucho de combustível da figura 1A quando o revestimento de combustível contém uma quantidade  
5 relativamente pequena de combustível;

A figura 2 é uma vista em seção transversal longitudinal de um cartucho de combustível tendo um gel contendo combustível externo ao revestimento de combustível;

A figura 3 é uma vista em seção transversal longitudinal  
10 de um cartucho de combustível tendo um revestimento externo contendo metanol, e um revestimento interno como revestimento de combustível;

A figura 4A é uma vista em perspectiva de outra modalidade da presente invenção; e

15 A figura 4B é uma vista em seção transversal do cartucho de combustível da figura 4A.

#### **DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS**

Como ilustrado nos desenhos em anexo e discutido em detalhes abaixo, a presente invenção é dirigida a uma fonte  
20 de combustível, que armazena combustíveis de célula de combustível como metanol e água, mistura de metanol/água, misturas de metanol/água de concentrações variáveis ou metanol puro. Metanol é utilizável em muitos tipos de células de combustível, por exemplo, DMFC, células de  
25 combustível de enzima e células de combustível de reformar, entre outras. A fonte de combustível pode conter outros tipos de combustíveis de célula de combustível, como etanol ou álcoois, hidretos de metal, como boroidretos de sódio, outros produtos químicos que podem ser reformados em  
30 hidrogênio, ou outros produtos químicos que podem melhorar o desempenho ou eficiência de células de combustível. Os combustíveis também incluem eletrólito de hidróxido de potássio (KOH), que é utilizável com células de combustível de metal ou células de combustível alcalino, e podem ser  
35 armazenados em fontes de combustível. Para células de combustível de metal, combustível está na forma de partículas

de zinco transportadas em fluido imersas em uma solução de reação eletrolítica KOH, e os anódios dentro das cavidades de células são anódios em partículas formados das partículas de zinco. A solução eletrolítica de KOH é descrita no pedido de patente publicado norte-americano no. 2003/0077493, intitulado "Method of using fuel cell system configured to provide power to one or more loads," publicado em 24 de abril de 2003, que é incorporado aqui a título de referência na íntegra. Os combustíveis também incluem uma mistura de metanol, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, que flui além de um catalisador formado em chips de silício para criar uma reação de célula de combustível. Os combustíveis também incluem uma mistura de metanol, boroidreto de sódio, um eletrólito e outros compostos, como aqueles descritos nas patentes norte-americanas números 6.554.877, 6.562.497 e 6.758.871, que são incorporados a título de referência na íntegra. Os combustíveis também incluem aqueles que são parcialmente dissolvidos em solvente e parcialmente suspensos em solvente, descritos na patente norte-americana número 6.773.470 e aqueles que incluem também combustível líquido como combustíveis sólidos, descritos no pedido de patente publicada norte-americana número 2002/076602. Essas referências são também incorporadas a título de referência na íntegra.

Os combustíveis também incluem um hidreto de metal como boroidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e água, discutidos acima e a pressão baixa, baixa temperatura produzida por essa reação. Os combustíveis incluem ainda combustíveis de hidrocarboneto, que incluem, porém não são limitados a butano, querosene, álcool e gás natural, descrito no pedido de patente publicado norte-americano no. 2003/0096150 intitulado "Liquid hereto-interface fuel cell device", publicado em 22 de maio de 2003, que é aqui incorporado a título de referência na íntegra. Os combustíveis também incluem oxidantes líquidos que reagem com combustíveis. A presente invenção não é, portanto, limitada a nenhum tipo de combustível, soluções eletrolíticas,

soluções oxidantes ou líquidos ou sólidos contidos no fornecimento ou de outro modo utilizados pelo sistema de célula de combustível. O termo "combustível" como utilizado aqui inclui todos os combustíveis que podem ser reagidos em 5 células de combustível ou na fonte de combustível, e inclui, porém não é limitado a, todos os combustíveis apropriados acima, soluções eletrolíticas, soluções oxidantes, gases, líquidos, sólidos e/ou produtos químicos e misturas dos mesmos.

10 Como utilizado aqui, o termo "fonte de combustível" inclui, porém não é limitado a, cartuchos descartáveis, cartuchos reabastecíveis/reutilizáveis, recipientes, cartuchos que residem no interior do dispositivo eletrônico, cartuchos removíveis, cartuchos que estão fora do dispositivo 15 eletrônico, tanques de combustível, tanques de reabastecimento de combustível, outros recipientes que armazenam combustível e as tubagens conectadas aos tanques de combustível e recipientes. Embora um cartucho seja descrito abaixo em combinação com as modalidades exemplares da 20 presente invenção, observa-se que essas modalidades também são aplicáveis a outras fontes de combustível e a presente invenção não é limitada a nenhum tipo específico de fontes de combustível.

A fonte de combustível da presente invenção também pode 25 ser usada para armazenar combustíveis que não são usados nas células de combustível. Estas aplicações incluem, mas não estão limitadas a, armazenar hidrocarbonetos e combustíveis de hidrogênio para micro motores de turbina de gás baseada em chips de silício, discutidas em "Here Come the Microengines", 30 publicado em *O Físico Industrial* (dezembro de 2001/janeiro de 2002) nas pp. 20-25. Como utilizado no presente pedido, o termo "célula de combustível" também inclui micromotores. Outras aplicações incluem armazenar combustíveis tradicionais para motores de combustão interna; e hidrocarbonetos, tais 35 como butano para isqueiros de utilidade e de bolso e propano líquido.

Quando um combustível líquido, como metanol, é armazenado no recipiente de combustível, a pressão pode acumular no recipiente com o passar o tempo. A pressão interna pode ser causada por diversos fatores incluindo  
5 pressão de vapor parcial a partir do combustível no estado gasoso.

Com referência às figuras 1A e 1B, o cartucho de combustível 10 compreende um invólucro externo 12, e um recipiente de combustível 14 disposto no interior do  
10 invólucro externo 12. O cartucho de combustível 10 compreende ainda um bocal 16 que aloja uma válvula de fechamento 18 a qual conecta de forma fluida o revestimento de fluido 14 a uma célula de combustível (não-mostrada). Um espaço 20 é definido como sendo o espaço entre o invólucro externo 12 e o  
15 revestimento de combustível 14. O cartucho de combustível 10 compreende ainda uma válvula de retenção 22, que é adaptada para abrir quando a pressão interna dentro do espaço 20 atinge um limite alto ou um limite baixo. O revestimento de combustível 14 contém um combustível 24, como metanol, e um  
20 espaço superior 25 acima do combustível líquido, mostrado mais claramente na figura 1B. O espaço superior 25 pode estar presente após o revestimento de combustível 14 ser cheio de combustível ou pode desenvolver após o combustível ser transportado para fora do revestimento de combustível 14. O  
25 espaço superior 25 é tipicamente formado quando parte do combustível vaporiza. Entre o invólucro externo 12 e revestimento de combustível 14, uma quantidade de combustível 26 é posicionada para controlar a pressão no espaço 20. O combustível 26 pode ser introduzido antes, durante ou após o  
30 processo de vedação do invólucro externo 12. Alternativamente, o combustível 26 pode ser adicionado ou removido através da válvula de retenção 22. O combustível 26 também vaporiza ou contribui para a pressão de vapor no espaço 20. O combustível 26 pode ser depositado diretamente  
35 no espaço 20, ou o combustível 26 pode ser armazenado pelo menos parcialmente em um elemento absorvente, como espuma, um

material de enchimento ou outros materiais porosos.

O invólucro externo 12 é preferivelmente rígido, porém também pode ser suficientemente flexível para ser comprimido juntamente com o recipiente de combustível interno 14, à medida que combustível é transportado a partir do cartucho. Um invólucro externo rígido pode fornecer suporte estrutural adicional ao revestimento de combustível 14. O invólucro externo 12 é preferivelmente feito de metais, como aço inoxidável e aço laminado frio ou polímeros, como resina poliacetal ou sulfeto de polifenileno, que pode ser moldado por injeção ou extrusado.

O recipiente de combustível 14 é preferivelmente flexível e deformável, de tal modo que o volume dentro do revestimento de combustível 14 diminui quando combustível está sendo transportado para a célula de combustível. Mais preferivelmente, o revestimento de combustível 14 é fino e feito de um material durável e flexível de modo que ceda eficientemente ou reduza seu volume à medida que combustível é retirado. Os exemplos de materiais para o revestimento de combustível 14 incluem borracha de material, polietileno (incluindo PE de baixa densidade a alta densidade), etileno propileno (EP), EPDM e outros filmes poliméricos finos. Preferivelmente, o polietileno é baseado em flúor e substancialmente isento de íons de metal para assegurar baixa permeação. O polietileno pode ser laminado com uma camada de barreira de vapor, como folha de alumínio ou plástico tratado a flúor, para reduzir permeação de metanol. Preferivelmente, o revestimento de combustível 14 é feito de um polietileno de baixa densidade, e é moldado por sopro para formar uma bexiga com parede fina. Tal revestimento de combustível e invólucro externo totalmente descritos no pedido de patente US dependente comumente pertencente no. de série 10/629.004, intitulado "Fuel Cartridge with flexible liner," depositado em 29 de julho de 2003. O pedido '004 é incorporado aqui a título de referência na íntegra.

O bocal 16 e a válvula de fechamento 18 são adaptadas

para serem conectados a uma célula de combustível (não-mostrada) ou a uma fonte/cartucho/recipiente de combustível de reabastecimento. Válvulas de fechamento são totalmente descritas no pedido de patente US co-pendente comumente  
5 pertencente US número de série 10/629.006, intitulado "Fuel Cartridge with Connecting Valve," depositado em 29 de julho de 2003 (o "pedido 006"), cuja descrição é incorporada aqui a título de referência na íntegra. A válvula de fechamento 18 pode ser também substituída por um material poroso ou fibroso  
10 capaz de transportar combustível através da ação capilar ou wicking.

A válvula de retenção 22 é preferivelmente uma válvula de alívio unidirecional comumente conhecida como válvula gatilho ou válvula do tipo gatilho. Válvulas de retenção  
15 apropriadas são descritas no pedido de patente 1004. A válvula de retenção 22 permite que ar entre no espaço 20 intermitentemente para evitar acúmulo de um vácuo parcial dentro do cartucho de combustível 10, à medida que combustível é retirado do cartucho. Alternativamente, a  
20 válvula de retenção 22 pode ser configurada em uma direção oposta para permitir que pressão dentro do espaço 20 seja sangrada para a atmosfera. Adicionalmente, a válvula de retenção 22 também pode ser adaptada para permitir que metanol seja adicionado a ou removido do cartucho.

25 Preferivelmente, a válvula de retenção 22 é utilizada em combinação com a membrana opcional 23, que é adaptada para permitir que somente ar ou outros gases entrem ou saiam do cartucho e impedir que líquido entre ou saia do cartucho. Tal membrana permeável a gás, impermeável a líquido é descrita no  
30 pedido de patente co-pendente, comumente pertencente, no. De série 10/356.793, intitulada "Fuel cartridge for fuel cells," depositada em 31 de janeiro de 2003; patente US no. 3.508.708, intitulada "Electric cell with gás permeable vent stopper," expedida em 21 de abril de 1970, e na patente US  
35 no. 4.562.123 intitulada "Liquid fuel cell," expedida em 31 de dezembro de 1985. As descrições dessas referências são

incorporadas aqui a título de referência na íntegra. Tais membranas podem ser feitas de politetrafluoroetileno (PTFE), náilon, poliamidas, polivinilideno, polipropileno, polietileno ou outra membrana polimérica. Uma membrana  
5 microporosa de PTFE hidrofóbica comercialmente disponível pode ser obtida de W.L. Gore Associates, Inc. Gore-Tex® é uma membrana apropriada. Gore-Tex® é uma membrana microporosa contendo poroso que são demasiadamente pequenos para passagem de líquido, porém são demasiadamente grandes para deixarem o  
10 gás passar.

A membrana 23 pode ser substituída por materiais de enchimento, como aqueles descritos no pedido de patente '793. Como utilizado aqui, os materiais de enchimento incluem espuma e materiais similarmente absorventes. Os materiais de  
15 carga retêm líquidos e permitem a passagem de gases. Um material de enchimento apropriado é o material absorvente utilizado em fraldas. Preferivelmente, esses materiais de enchimento também intumescem ao absorver líquido, e se tornam menos permeável a líquido. A membrana ou enchimento 23 também  
20 pode ser posicionado próximo ao bocal 16 ou válvula 18 ou outros orifícios para reter combustível 26 dentro do invólucro 12.

O cartucho 10 pode ter também uma ou mais almofadas 27, que podem ser porosas ou que podem ter mecanismo de retenção  
25 de combustível ou metanol contido no mesmo, que reveste a superfície interior do invólucro externo 12, como mostrado na figura 1C. As almofadas 27 podem incluir molas. As almofadas 27 são adaptadas para amortecer o revestimento de combustível 14 de impactos. As almofadas 27 podem ser elásticas ou deformáveis. Em uma modalidade, a almofada 27 pode ser porosa  
30 e adaptada para reter combustível 26 dentro da mesma.

As leis do gás ideal regem o acúmulo de pressão dentro do revestimento de combustível 14. A lei de Boyle declara que em temperatura constante, o volume de um gás varia  
35 inversamente com a pressão. A lei de Charles declara que em pressão constante, o volume de um gás varia diretamente com a

temperatura absoluta e que em volume constante a pressão de um gás varia diretamente com a temperatura absoluta. A lei de Dalton declara que a pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais devido a cada tipo de gás.

5 Sem ser limitado a qualquer teoria, a lei de Dalton será utilizada para descrever a invenção.

Quando o revestimento de combustível 14 está relativamente cheio de combustível, como mostrado na figura 1A, a pressão total ( $P_{\text{total-25-A}}$ ) do espaço superior 25 é igual

10 à soma da pressão parcial de gás metanol ( $P_{\text{metanol-25-A}}$ ) e a pressão parcial de qualquer dos outros gases, incluindo ar ( $P_{\text{gás-25-A}}$ ).

$$P_{\text{total-25-A}} = P_{\text{metanol-25-A}} + P_{\text{gás-25-A}}$$

Além disso, quando o revestimento de combustível está

15 relativamente cheio de combustível, a pressão total ( $P_{\text{total-20-A}}$ ) do espaço 20 é igual à soma da pressão parcial do gás metanol ( $P_{\text{metanol-20-A}}$ ) a partir da pequena quantidade de combustível 26 no espaço 20 e a pressão parcial dos outros gases, incluindo ar ( $P_{\text{ar-20-A}}$ ):

20 
$$P_{\text{total-20-A}} = P_{\text{metanol-20-A}} + P_{\text{ar-20-A}}$$

Quando o revestimento de combustível 14 está parcialmente vazio, como mostrado na figura 1B, o revestimento de combustível 14 está em um estágio parcialmente cedido. Sob algumas circunstâncias, por exemplo,

25 quando o revestimento de combustível parcialmente vazio é deixado não usado por um longo período de tempo, a pressão de vapor no espaço superior 25 pode acumular. Como tal, a pressão total ( $P_{\text{total-25-B}}$ ) do espaço superior 25 é igual à soma da pressão parcial de metanol ( $P_{\text{metanol-25-B}}$ ) e a pressão parcial

30 de outros gases ( $P_{\text{gás-25-B}}$ ).

$$P_{\text{total-25-B}} = P_{\text{metanol-25-B}} + P_{\text{gás-25-B}}$$

Além disso, quando o revestimento de combustível 14 está parcialmente vazio, a pressão total ( $P_{\text{total-20-B}}$ ) do espaço 20 é igual à soma da pressão parcial de metanol ( $P_{\text{metanol-20-B}}$ ) e a

35 pressão parcial do ar ou outros gases ( $P_{\text{ar-20-B}}$ ):

$$P_{\text{total-20-B}} = P_{\text{metanol-20-B}} + P_{\text{ar-20-B}}$$

Em qualquer momento dado, a pressão total do espaço superior 27 é igual à pressão total do espaço superior 20, porque o espaço 20 e espaço superior 25 estão substancialmente na mesma temperatura. O espaço 20 e espaço superior 25 estão substancialmente também na mesma pressão, porque são separados somente pelo revestimento flexível 14. Portanto:

$$P_{\text{total-25-A}} = P_{\text{total-20-A}}, \text{ e}$$

$$P_{\text{total-25-B}} = P_{\text{total-20-B}}$$

De acordo com outro aspecto da presente invenção, a quantidade de metanol 26 colocada no espaço 20 deve ser suficiente de modo que pelo menos uma porção de metanol 26 permaneça na fase líquida. Isso é para assegurar que à medida que o volume de metanol 24 dentro do revestimento de combustível 14 diminui, gás suficiente pode evaporar a partir de metanol 26 para substituir o volume perdido. Conseqüentemente, a colocação de metanol no espaço 20 e a vaporização subsequente desse combustível criam uma pressão no espaço 20 que é substancialmente similar à pressão de vapor dentro do revestimento de combustível 14 no espaço superior 25. Conseqüentemente, a pressão dentro do cartucho 10 está em equilíbrio, e qualquer acúmulo de pressão interna dentro do revestimento de combustível 14 é neutralizado substancialmente pela mesma pressão no espaço 20. Se a quantidade de metanol 26 não for suficiente para manter um pouco do metanol 26 na fase líquida, então a pressão no revestimento de combustível 24 pode ser mais elevada do que a pressão no espaço 20.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, a presença de vapores de metanol no espaço 20 serve como uma zona de armazenagem que minimiza a saída de metanol 24 do revestimento de combustível 14. Um dos motivos que metanol 24 dentro do revestimento de combustível 14 migra para fora do revestimento de combustível é que existe um gradiente de metanol a partir da concentração de vapor de metanol relativamente elevada dentro do revestimento de combustível

14 para a concentração de vapor de metanol relativamente baixa na atmosfera exterior ao cartucho 10, rotulada como 28. Por ter uma concentração de metanol no espaço 20, a migração de metanol inclui agora a migração a partir do espaço 20 para a atmosfera 28 e a partir do espaço superior 25 para o espaço 20, desse modo reduzindo a taxa de migração a partir do espaço superior 25 para a atmosfera 28. Adicionalmente, as paredes do invólucro externo 12 podem ser feitas de um material de baixa permeação, como metal, por exemplo, aço inoxidável, aço laminado a frio ou alumínio ou poliacetal, por exemplo, Delrin®. Essas paredes podem ser feitas também mais espessas e/ou ser revestidas, cobertas ou envoltas com materiais de baixa permeação. Tais revestimentos e envoltórios são totalmente descritas no pedido co-pendente comumente pertencente, número de série 10/913.715, intitulado "Fuel supplies for fuel cells," depositado em 6 de agosto de 2004. Esse pedido é incorporado aqui a título de referência na íntegra. Em essência, os vapores de metanol no espaço 20 servem como barreira que pode reduzir os efeitos de permeação.

Além disso, a invenção permite a regulação de pressão quando a temperatura do cartucho de combustível 10 varia de quente para frio. Embora um aumento na temperatura aumente as pressões parciais de gases no espaço 20, o aumento de temperatura também aumenta a pressão parcial no espaço superior 25 para manter equilíbrio de pressão dentro do cartucho de combustível 10.

Com referência à figura 2, um cartucho de combustível 30 compreende, entre outros componentes, um gel de metanol 32 utilizado no espaço 20 entre um invólucro externo 12 e um revestimento de combustível 14. De outro modo, os componentes do cartucho de combustível 30 são similares àqueles descritos nas figuras 1A e 1B.

Gel de metanol é disponível de uma variedade de fontes, como de produtos para aquecer alimento amplamente disponíveis. Gel de metanol pode ser formulado a partir de

metanol desnaturado, água e gel. Gel de metanol é normalmente utilizado como uma fonte de metanol dentro de pequenos queimadores para manter aquecidas urnas de café e recipientes com alimento em restaurantes e salões de banquetes. Como gel  
5 de metanol queima suave e seguramente, é uma fonte conveniente de combustível na indústria de restaurantes. Uma quantidade eficaz de gel de metanol 32 pode ser colocada dentro do invólucro externo 12 para gerar uma quantidade eficaz de pressão parcial de metanol para neutralizar o  
10 acúmulo de pressão dentro do revestimento de combustível 14.

Com referência à figura 3, um cartucho de combustível 40 compreende um revestimento de combustível externo 60 e um revestimento de combustível interno 44 contendo um combustível 54. Um revestimento de combustível externo 60 encerra o  
15 revestimento de combustível interno 44. NO espaço 63 entre o revestimento de combustível externo 60 e revestimento de combustível interno 44, há uma quantidade eficaz de metanol 62 para controlar a pressão dentro do revestimento de combustível interno 44, que faz isso em um modo similar à  
20 modalidade descrita acima com relação às figuras 1A-1C. Essa modalidade é de outro modo substancialmente similar à modalidade descrita acima com relação às figuras 1A-C. O cartucho de combustível 40 compreende ainda um bocal opcional 64 que aloja uma válvula de retenção opcional 66, que está em  
25 comunicação de fluido com o espaço 63 entre o revestimento externo de combustível 60 e revestimento interno de combustível 44. Uma quantidade adicional de metanol também pode ser posicionada no espaço 60 entre um invólucro externo 12 e revestimento externo de combustível 60 para fornecer uma  
30 armazenagem adicional, similar à armazenagem descrita acima com relação às figuras 1A-C.

Será observado que embora metanol (24, 26, 54, 62) seja utilizado aqui para descrever a presente invenção, essa invenção é limitada desse modo. A presente invenção é  
35 apropriada para uso com qualquer combustível que pode desenvolver pressão de vapor parcial dentro da fonte de

combustível, por exemplo, metanol, etanol, propanol, hidrocarbonetos (butano, propano, etc.). Adicionalmente, combustível 24, 54 dentro do revestimento de combustível 14, 44 pode ser diferente do combustível 26, 62 dentro do espaço 20, 50, 63, desde que os vapores criados pelos combustíveis tenham perfis de pressão parcial reduzidos entre as duas câmaras. Por exemplo, se combustível 24, 54 é metanol então o combustível posicionado dentro do espaço 20, 50, 63 pode ser metanol, etanol, propanol ou outros álcoois. Se combustível 24, 54 for um hidrocarboneto, então o combustível 26, 62 dentro do espaço 20, 50, 63 deve ser o mesmo hidrocarboneto ou outro hidrocarboneto.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, o combustível 26, 62 no espaço 20, 50, 63 pode ser substituído por qualquer substância que pode fornecer pressão de vapor positiva na temperatura e pressão dentro da qual o cartucho 10, 30, 40 opera. Em outras palavras, o combustível 26, 62 pode ser substituído por qualquer substância que é capaz de fornecer uma pressão "positiva" no espaço 20, 50, 63 que é mais elevada do que a pressão fornecida por ar ambiente que ocupa o espaço 20, 50, 63 após fabricação do cartucho de combustível 10, 30, 40. Esse ar residual não pode expandir suficientemente para ocupar o espaço do combustível retirado a partir do revestimento de combustível 14, 44 durante uso. Tal substância inclui líquidos e sólidos que mudam para gases (sublimação) ou mudam para líquidos e então gases. Sólidos de sublimação exemplares incluem, porém não são limitados a gelo seco (CO<sub>2</sub>), cristais de iodo e naftaleno (naftalina) entre outros. Líquidos apropriados incluem, porém não são limitados a, água, metano e hidrocarbonetos. Géis, como géis de metanol discutidos acima, podem ser também utilizados.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, outro combustível 26, 62 é colocado no espaço 20, 50, 63 para pressurizar cartucho 10, 30, 40. Combustíveis apropriados incluem, porém não são limitados a hidrocarbonetos em fases líquidas e gasosas, como n-butano, isobutano e propano. Os

inventores da presente invenção descobriram que desde que alguma porção de combustível 26, 62, embora muito pequena, permaneça na fase líquida, então a pressão no espaço 20, 50, 63 é constante aproximadamente em  $2,10 \text{ kgf/cm}^2$  em temperatura ambiente. Isso provê um modo conveniente para manter pressão positiva no revestimento de combustível 14, 44.

Outra vantagem da presente invenção é que após o revestimento de combustível 14, 44 ser substancialmente esvaziado, o combustível residual 24, 54 no mesmo não encheria novamente o revestimento de combustível 14,44 até a pressão de igualação no espaço 20, 50, 63.

Em outra modalidade da presente invenção, o invólucro externo 12 é feito de um metal como aço inoxidável, alumínio, estanho, ou quaisquer metais que podem ser feitos em uma lata ou feitos de quaisquer polímeros conhecidos, como mostrado na figura 4A. A superfície interna do invólucro externo 12 é preferivelmente lisa com uma lisura similar àquela de metais de folha polidos. A superfície externa do revestimento 14 é similarmente lisa. Quando as duas superfícies lisas entram em contato entre si como ilustrado na figura 4B, foi observado que as duas superfícies lisas de contato reduzem a taxa de permeação de gás para dentro e para fora do revestimento 14. Preferivelmente, o volume de revestimento 14 quando totalmente cheio é levemente maior do que o volume de invólucro externo 12 para encorajar contato entre a superfície externa lisa do revestimento e a superfície interna lisa do invólucro. Mesmo quando o combustível no revestimento 14 é parcialmente esgotado, o ar permeado e/ou vapores de combustível ocupam o volume do combustível utilizado para encher o revestimento de combustível 14 para contato com a superfície interna lisa do invólucro externo 12 para parar ou reduzir permeação adicional.

O formato do invólucro 12 e revestimento 14 é preferivelmente redondo, isto é, sem cantos Sharp, como prismas circulares ou ovais ou cilindros. Em uma modalidade como ilustrado nas figuras 4A e 4B, o invólucro 12 é uma lata

cilíndrica com virola saliente em relevo 70 pelo menos na extremidade superior. A altura "A" da virola saliente em relevo 70 é preferivelmente maior do que a altura de latas convencionais, por exemplo, altas contendo alimento, de modo que abridores de lata convencionais não seriam capazes de abrir o invólucro 12. Em um exemplo, a altura "A" é pelo menos aproximadamente 0,5 cm. O invólucro 12 também pode ter friso saliente 72 em torno do exterior da virola 70, como mostrado. O friso saliente 72 torna mais difícil para abridores de lata convencionais envolver em torno da virola 70. O friso saliente 72 pode ser também localizado dentro da virola 70, e pode ser utilizado em combinação com uma virola com altura convencional. Além disso, o invólucro 12 pode ter também protuberância vertical 74 na extremidade superior do mesmo. A protuberância 74 pode bloquear o convencional de segurar na virola do invólucro 12 e torna mais difícil para abridores de lata convencionais abrirem o invólucro 12. A protuberância vertical 74 pode ser um elemento vertical distinto, único, como mostrado na figura 4B, ou pode compreender múltiplos elementos verticais, ou ser um elemento vertical, contínuo, localizado concêntrico à virola 70.

Alternativamente, as duas extremidades do invólucro 12 não tem elementos salientes para tornar mais difícil a remoção das extremidades por abridores de lata convencionais.

Embora seja evidente que as modalidades ilustrativas da invenção descrita aqui atendam os objetivos da presente invenção, é reconhecido que inúmeras modificações e outras modalidades podem ser elaboradas por aqueles versadas na técnica. Adicionalmente, característica(s) e/ou elemento(s) a partir de qualquer modalidade podem ser utilizados individualmente ou em combinação com outra(s) modalidade(s). Portanto, será entendido que as reivindicações apenas pretendem cobrir todas essas modificações e modalidades, que estariam compreendidas no espírito e escopo da presente invenção.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Fonte de combustível conectável a uma célula de combustível, **caracterizada** por compreender:  
um invólucro externo; e
- 5 um recipiente de combustível contendo um primeiro combustível para a célula de combustível, em que um material capaz de produzir uma pressão de vapor positiva à medida que o primeiro combustível é transportado a partir do recipiente de combustível está contido em um espaço entre o invólucro
- 10 externo e o recipiente de combustível.
2. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o material de pressão de vapor compreende um segundo combustível.
3. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação
- 15 2, **caracterizada** pelo fato de que o primeiro combustível é diferente do segundo combustível.
4. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada** pelo fato de que o primeiro combustível é metanol.
- 20 5. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o primeiro combustível e o segundo combustível são substancialmente similares.
6. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizada** pelo fato de que os primeiro e segundo
- 25 combustíveis compreendem metanol.
7. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que pelo menos uma porção do material de pressão de vapor está contida em um elemento absorvente.
- 30 8. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada** pelo fato de que o elemento absorvente compreende um material poroso.
9. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada** pelo fato de que o elemento absorvente
- 35 compreende um material de enchimento.
10. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação

- 7, **caracterizada** pelo fato de que o elemento absorvente compreende uma espuma.
11. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o invólucro externo  
5 compreende uma válvula de retenção.
12. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizada** pelo fato de que o invólucro externo compreende ainda uma membrana impermeável a líquido cooperando com a válvula de retenção.
- 10 13. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizada** pelo fato de que o invólucro externo compreende ainda um retentor de líquido que coopera com a válvula de retenção.
14. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação  
15 1, **caracterizada** pelo fato de que o material de pressão de vapor compreende um gel.
15. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizada** pelo fato de que o gel compreende um gel de metanol.
- 20 16. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o material de pressão de vapor compreende um sólido.
17. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizada** pelo fato de que o sólido compreende um  
25 sólido de sublimação.
18. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizada** pelo fato de que o sólido de sublimação compreende iodo ou naftaleno.
19. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação  
30 1, **caracterizada** pelo fato de que o material de pressão de vapor compreende um líquido.
20. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizada** pelo fato de que o líquido compreende água, hidrocarboneto ou metano.
- 35 21. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizada** pelo fato de que pelo menos uma porção do

material de pressão de vapor permanece na fase líquida até que substancialmente todo o primeiro combustível tenha sido transportado a partir do recipiente de combustível.

22. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 5 19, **caracterizada** pelo fato de que o material de pressão de vapor líquido compreende um hidrocarboneto.

23. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizada** pelo fato de que hidrocarboneto compreende n-butano, isobutano ou propano.

10 24. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o invólucro externo é substancialmente rígido.

25. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o recipiente de combustível 15 é deformável.

26. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o recipiente de combustível é elástico.

20 27. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o recipiente de combustível é encerrado em um recipiente de combustível externo.

28. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 27, **caracterizada** pelo fato de que um segundo material de pressão de vapor está contido no espaço entre o recipiente de 25 combustível externo e o recipiente de combustível.

29. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizada** pelo fato de que o segundo material de pressão de vapor compreende um terceiro combustível, que é diferente do primeiro combustível.

30 30. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizada** pelo fato de que o segundo material de pressão de vapor compreende um terceiro combustível que é substancialmente similar ao primeiro combustível.

35 31. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizada** pelo fato de que o primeiro material de pressão de vapor é diferente do segundo material de pressão

de vapor.

32. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizada** pelo fato de que o primeiro material de pressão de vapor é substancialmente similar ao segundo material de pressão de vapor.

33. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizada** pelo fato de que o recipiente de combustível externo é flexível.

34. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por compreender uma almofada adaptada para amaciar impactos sobre o recipiente de combustível.

35. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 34, **caracterizada** pelo fato de que a almofada compreende um meio poroso.

36. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 35, **caracterizada** pelo fato de que pelo menos um pouco do meio de pressão de vapor está contido na almofada.

37. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a pressão dentro do recipiente de combustível é substancialmente igual à pressão no espaço entre o invólucro externo e o recipiente de combustível.

38. Fonte de combustível conectável a uma célula de combustível, **caracterizada** por compreender:

um invólucro externo; e

um recipiente de combustível contendo um primeiro combustível para a célula de combustível, em que uma camada de barreira de combustível é disposta em um espaço entre o invólucro externo e o recipiente de combustível, em que a camada de barreira de combustível reduz o gradiente de combustível a partir do interior do recipiente de combustível para a atmosfera fora do invólucro externo.

39. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizada** pelo fato de que a camada de barreira de combustível compreende um segundo combustível.

40. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação

39, **caracterizada** pelo fato de que o primeiro combustível é substancialmente similar ao segundo combustível.

41. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 39, **caracterizada** pelo fato de que o primeiro combustível é diferente do segundo combustível.

42. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizada** pelo fato de que o primeiro combustível compreende metanol.

43. Fonte de combustível conectável a uma célula de combustível, **caracterizada** por compreender:

um invólucro externo tendo uma superfície interna lisa;  
e

um recipiente de combustível interno contendo um combustível para a célula de combustível e tendo uma superfície externa lisa, em que o recipiente de combustível interno quando substancialmente totalmente inflado entra em contato com o invólucro externo e diminui a taxa de permeação de gás para o recipiente interno de combustível;

em que o invólucro externo tem uma extremidade superior fixadamente presa ao mesmo; e

um elemento saliente disposto em uma extremidade superior do invólucro externo para aumentar a dificuldade para a extremidade superior ser separada do invólucro externo.

44. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 43, **caracterizada** pelo fato de que o invólucro externo tem um formato cilíndrico.

45. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 43, **caracterizada** pelo fato de que o invólucro externo é feito de metal.

46. Fonte de combustível, de acordo com a reivindicação 43, **caracterizada** pelo fato de que o elemento saliente compreende uma virola em relevo, uma virola espessa ou uma protuberância vertical na extremidade superior.

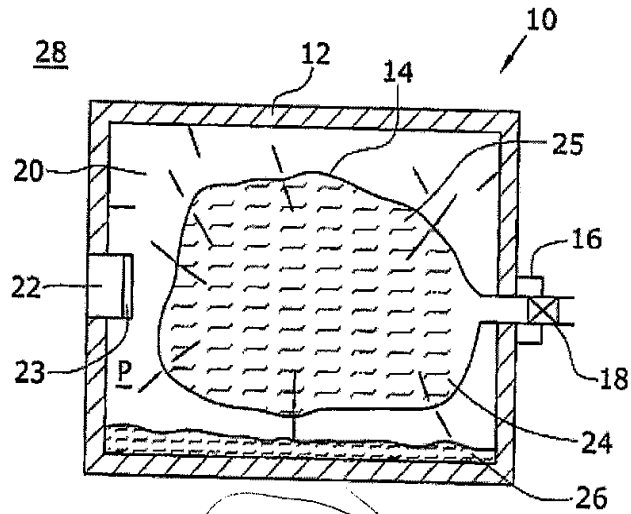


Fig. 1A

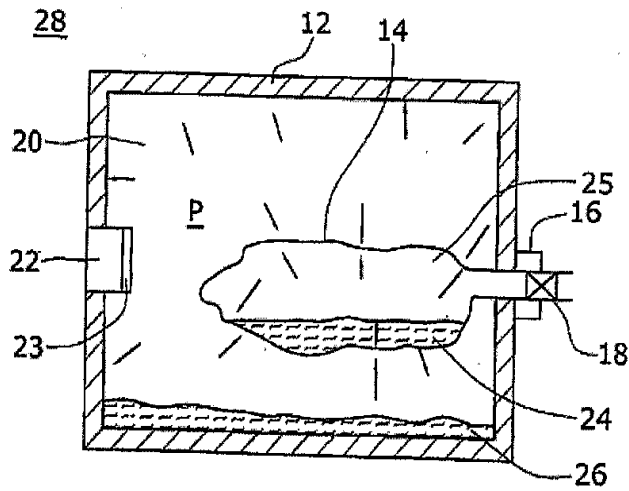


Fig. 1B

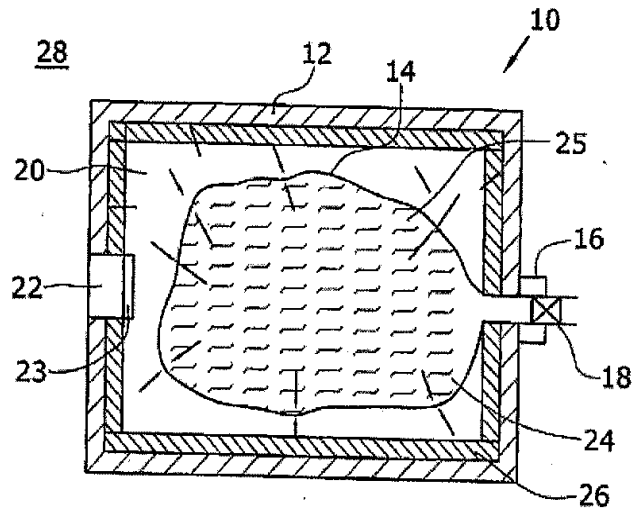


Fig. 1C

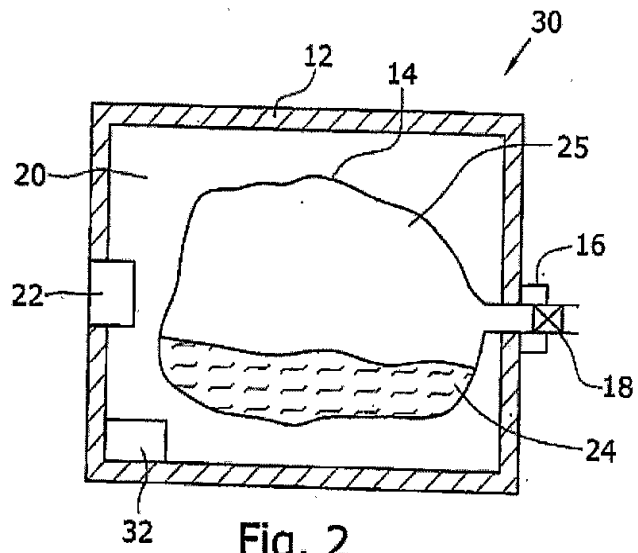


Fig. 2

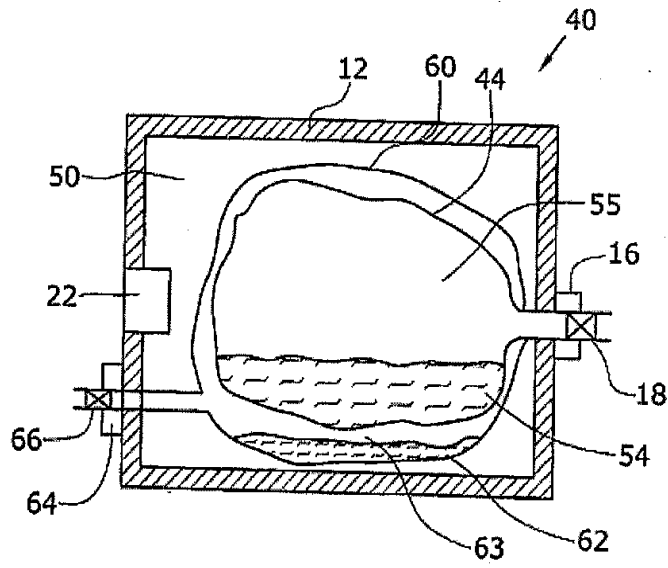


Fig. 3

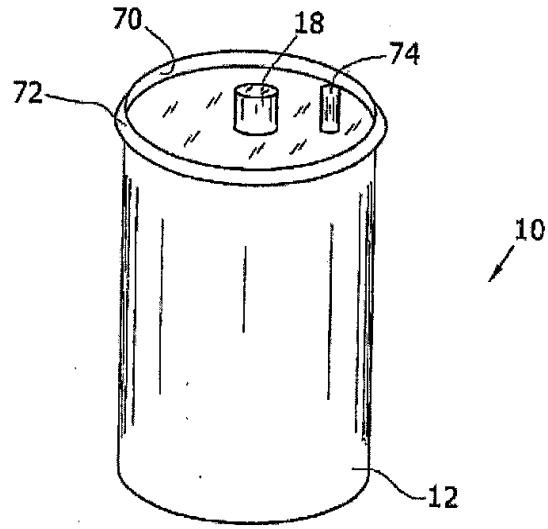


Fig. 4A

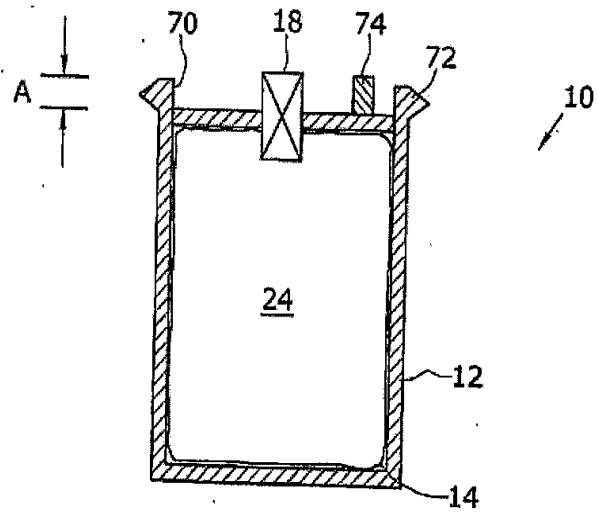


Fig. 4B

**FONTE DE COMBUSTÍVEL CONECTÁVEL A UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL**

A presente invenção refere-se a uma fonte de combustível (10) conectável a uma célula de combustível. A fonte de combustível compreende um invólucro externo (12) e um revestimento de combustível (14) e uma quantidade eficaz de combustível (26) no espaço (20) entre o invólucro externo e o revestimento de combustível para controlar a pressão dentro do revestimento de combustível. Em um exemplo, o combustível dentro do revestimento de combustível é metanol, e o combustível entre o invólucro externo e o revestimento de combustível é metanol ou gel de metanol.