



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

(21) BR 102014002809-9 A2

(22) Data do Depósito: 05/02/2014

(43) Data da Publicação: 08/12/2015

(RPI 2344)



\* B R 1 0 2 0 1 4 0 0 2 8 0 9 A

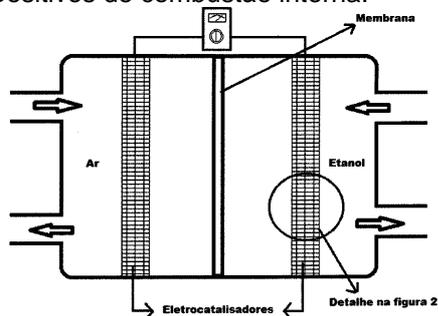
(54) Título: CÉLULA DE COMBUSTÍVEL A BASE DE COBRE, NÍQUEL, ESTANHO E AÇO INOX

(51) Int. Cl.: H01M 8/08

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

(72) Inventor(es): CHARLES QUEVEDO CARPES, ALVARO LUIZ DE BORTOLI

(57) Resumo: CÉLULA DE COMBUSTÍVEL A BASE DE COBRE, NÍQUEL, ESTANHO E AÇO INOX. É descrita uma célula de combustível para produção de energia elétrica a partir de uma mistura de alcoóis e água, sendo preferivelmente utilizado o etanol como combustível. A célula descrita dispensa etapas preliminares de refino e/ou purificação e/ou reforma do combustível e opera com eletrocatalisadores isentos de platina, proporcionando um baixo custo de produção com desempenho semelhante aquelas células que fazem uso deste material. Por dispensar um alto grau de pureza do combustível, o uso destas células para conversão de energia torna todo o processo mais barato e apresenta eficiência de conversão de energia cerca de 2.0 vezes superior aquela obtida pelo etanol em dispositivos de combustão interna.



## CÉLULA DE COMBUSTÍVEL A BASE DE COBRE, NÍQUEL, ESTANHO E AÇO INOX

### **Campo da Invenção**

A presente invenção diz respeito a uma célula de combustível para produção de energia elétrica utilizando bioetanol como combustível. Mais especificamente, é descrita uma célula de combustível capaz de operar com etanol, e outros alcoóis, obtidos a partir de fontes vegetais.

A célula desenvolvida possui como novidade a dispensa da utilização de platina na composição dos seus eletrodos, um metal que é caro e raro, mas que está presente em praticamente todas as células combustíveis disponíveis atualmente. No lugar da platina utiliza-se um par de eletrocatalisadores no anodo responsáveis pela oxidação dos alcoóis e um único eletrocatalisador no catodo. As ligas metálicas utilizadas nos eletrocatalisadores da célula são inéditas até o momento. Destaca-se ainda o fato de ela dispensar a purificação do combustível ou a extração do hidrogênio presente em sua estrutura molecular. Desta forma, o combustível pode ser utilizado diretamente na forma líquida o que torna sua construção e utilização mais barata, e com desempenho similar a células que utilizam platina.

### **Antecedentes da Invenção**

Com o aumento da poluição global e o decréscimo da disponibilidade de reservas de combustíveis fósseis a produção de energia renovável a partir do hidrogênio passou a ser considerada como um dos métodos mais promissores no futuro próximo.

Mais recentemente outras fontes alternativas de geração de energia têm sido desenvolvidas e/ou aprimoradas, entre elas o uso de fontes vegetais, principalmente aqueles que possuem substratos hidrolisáveis.

O campo das células de combustível tem sido objeto de extensas revisões bibliográficas, já que é atualmente reconhecido como sendo uma das vias mais promissoras da nova era de uso de combustíveis limpos e renováveis.

As fontes ditas convencionais de obtenção de energia como o petróleo, o carvão e o gás natural, e aquelas não tão convencionais como a energia nuclear, estão sendo gradualmente substituídas por fontes renováveis e de

baixo impacto ambiental como a energia eólica, a solar e de biocombustíveis. Porém, mesmo as fontes renováveis devem ser bem aproveitadas; caso contrário, será difícil suprir toda a demanda de energia e ainda assim danos colaterais ao meio ambiente estarão sendo gerados.

5 Uma das maneiras mais eficientes de conversão de energia conhecida é a transformação de energia química em elétrica e calor através das chamadas células combustíveis. A primeira célula combustível foi montada por Sir William Robert Grove em 1839 que se baseou nos trabalhos de Sir William Nicholson e Sir Anthony Carlisle sobre decomposição da água em hidrogênio e  
10 oxigênio utilizando eletricidade, publicado em 1800, e no trabalho do cientista Christian Friedrich Schönbein que divulga os princípios de funcionamento de uma célula combustível em seu artigo publicado em 1838 na revista *Philosophical Magazine*.

Diversos outros pesquisadores do início do último século se  
15 destacaram no desenvolvimento destes equipamentos sendo que talvez o mais relevante tenha sido Francis T. Bacon (1904-1992), que foi um dos primeiros a construir células de altas potências. Nos últimos anos, ainda mais atenção tem sido dada a este tipo de equipamento com o objetivo de torná-los economicamente viáveis e competitivos em relação aos demais. O motivo  
20 deste interesse é simples, enquanto os processos de combustão, como aqueles que ocorrem no motor de um automóvel ou em uma usina termoelétrica, possuem uma eficiência energética máxima da ordem de 30%, pode-se obter uma eficiência energética de até aproximadamente 80% com a utilização de células combustíveis.

25 Entretanto, as células atualmente conhecidas e utilizadas exigem um alto nível de pureza dos combustíveis. As células mais comuns são aquelas que utilizam hidrogênio como combustível e necessitam de um grau de pureza, da corrente de hidrogênio, da ordem de 98%. Células que utilizam metanol, etanol, gás natural e outros combustíveis também são conhecidas, mas  
30 também sofrem com a mesma restrição com relação à pureza dos combustíveis. A utilização de combustíveis não purificados, nas células atuais,

reduz sua vida útil há poucas horas devido à perda de eficiência dos catalisadores.

Os tipos mais comuns de células combustíveis são: as células alcalinas (*Alkaline Fuel Cells – AFC*), as células de metanol (*Direct Methanol Fuel Cell - DMFC*), as células de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC*), as células de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC*), as células com membrana de troca protônica (*Proton-Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC*) e as células de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell – SOFC*). As células do tipo DMFC são, na verdade, um subgrupo das células do tipo PEMFC, sendo esta separação feita para destacar o fato que as células DMFC utilizam combustível líquido sem a necessidade de extração do hidrogênio das moléculas do metanol.

As células DMFC operam em faixas de temperatura entre 60-130°C produzindo uma eficiência em torno de 40%. Devido à baixa temperatura de operação, as células DMFC, assim como as células PEM, necessitam a utilização de um metal nobre como catalisador, em geral utiliza-se a platina ou combinações de platina com outros metais para esta finalidade.

A utilização da platina tem o inconveniente de que, além do alto custo, este metal é bastante sensível à presença de contaminantes, sobretudo o monóxido de carbono. Ao entrar em contato com o monóxido de carbono a platina perde rapidamente sua ação catalítica e o eletrocatalisador precisa ser trocado.

A presente invenção é capaz de contornar este problema através da utilização de eletrocatalisadores isentos de platina e compostos por ligas de metais mais baratos. Isso diminui o custo de produção e manutenção da célula e possibilita a utilização de uma mistura de alcoóis sem a necessidade de um alto grau de pureza, ou seja, sem utilizar etapas intermediárias de purificação que tornariam o processo mais dispendioso. Além disso, a temperatura de operação da presente invenção é da faixa de 20-50°C. Isto permite uma operação mais segura e possibilita a sua utilização em uma diversidade maior de dispositivos.

A célula foi projetada para operar com o etanol produzido por fermentação de biomassa. Este processo, geralmente, produz uma combinação de diversos alcoóis sendo o etanol e o metanol aqueles gerados em maior quantidade por este processo. Outras formas de obtenção do etanol como a hidratação do etileno ou a redução do acetaldeído podem deixar 5 resíduos que, por sua vez, podem interagir negativamente com os eletrocatalisadores. O desempenho da célula com etanol proveniente de fontes não vegetais não foi analisado.

A principal diferença da presente invenção em relação as demais encontra-se na construção dos eletrocatalisadores. Estes são construídos na 10 forma de tela metálica com objetivo de aumentar sua área superficial. Anodo e catodo utilizam uma tela de aço inox sobre a qual é depositado o estanho. No anodo, um segundo eletrocatalisador é montado utilizando uma tela de aço inox como suporte para uma liga com proporções de níquel da ordem de 20% a 15 50% e de cobre da ordem de 50% a 80%, sendo preferivelmente composta por níquel na proporção de 25% a 45% em peso e com cobre na proporção de 55% a 75% em peso. Os dois eletrocatalisadores do anodo são ligados diretamente a um fio metálico, preferencialmente de cobre, que conduz os elétrons de um lado para outro da célula. Essa construção tem a vantagem de poder operar 20 com a solução de etanol com menor perda de desempenho, em relação às células compostas de platina.

No estado da técnica, alguns documentos descrevem células combustíveis capazes de gerar energia elétrica.

O documento PI0900689-3, 18/02/2009, "Célula de combustível híbrida 25 e processo de produção de energia", descreve uma célula combustível híbrida que gera energia elétrica a partir de diversos alcoóis utilizando eletrodos de platina e rutênio em combinação com a utilização de luz solar ou luz UV.

A presente invenção difere da invenção descrita nesse relatório por não utilizar eletrodos de platina e dispensar a utilização de luz solar ou qualquer 30 outra fonte externa de energia para realizar o processo de conversão de energia.

O documento PI0804980-7, 19/11/2008, "Usinas termelétricas a bagaço de cana e biogás de alta eficiência", descreve uma usina termelétrica que utiliza bagaço de cana e biogás para geração de energia elétrica.

5 A presente invenção difere da invenção descrita neste documento por não utilizar dispositivos de combustão para geração de energia elétrica, por operar exclusivamente com combustível líquido e por utilizar uma célula combustível para geração de energia elétrica.

10 O documento PI0103653-0, 25/05/2001, "Preparação de anodos com uma camada do tipo diamantada modificada para uso em células a combustível utilizando álcoois como fonte de combustível", descreve um método de preparação de anodos para células combustíveis capazes de operar com álcoois como fonte de combustível através da utilização de uma camada difusora intermediária.

15 A presente invenção difere da invenção descrita neste documento por descrever uma célula que faz a conversão de energia química em elétrica, por não utilizar anodo, ou catodo, de platina e por não utilizar camada difusora inerte.

20 O documento PI0100592-8, 12/02/2001, "Processo para a produção de hidrogênio e energia elétrica da modificação de bio-etanol, com o uso de pilhas termelétricas e com emissão zero de poluentes", descreve um processo de produção de hidrogênio e geração de energia elétrica através de uma célula combustível que utiliza o hidrogênio proveniente do etanol para gerar energia.

25 A presente invenção difere da invenção descrita neste documento por utilizar diretamente o etanol como combustível para a célula combustível sem a necessidade de uma etapa intermediária de extração do hidrogênio das moléculas do etanol e por não necessitar de etapas intermediárias de purificação ou concentração dos combustíveis que serão utilizados na célula e por utilizar uma célula combustível isenta de platina.

30 O documento EP 2282369, 02/09/2011, "Device for producing electricity and heat, including a fuel cell accepting at least methane as fuel" descreve um equipamento para produção de energia elétrica e calor utilizando uma célula

combustível que utiliza metano como combustível para produzir etanol e gerar calor e vapor que movimenta uma turbina de vapor, que por sua vez, gera energia elétrica.

5 A presente invenção difere da invenção descrita neste documento por não utilizar turbinas de vapor para produção de energia elétrica e por utilizar apenas álcoois para geração de energia elétrica através de uma célula combustível isenta de platina.

10 O documento TW 200921976, 16/05/2009, "Method of operation of a fuel cell unit of DMFC type and a fuel cell unit of DMFC type" descreve um método de operação com três células combustíveis para geração de energia elétrica a partir do metanol e do etanol. As células são montadas em série e em cada célula ocorrem reações parciais de oxidação utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante.

15 A presente invenção difere da invenção descrita neste documento por utilizar uma única célula combustível para geração de energia elétrica onde as reações parciais de oxidação ocorrem entre os dois eletrocatalisadores do anodo, por não utilizar o peróxido de hidrogênio como oxidante e por utilizar catalisadores que fazem a conversão direta de etanol, e os demais álcoois, em eletricidade.

20 O documento TW 200818583 e EP 2045865, 16/04/2008, "Fuel cell socket and fuel cell using the same" descreve a produção de um cartucho combustível para a utilização em células combustíveis. Este produto armazena o combustível da célula e libera os gases, gerados pelo combustível, para a célula combustível. Neste documento, também é descrita a construção de uma  
25 célula combustível compatível com este cartucho.

A presente invenção difere da invenção descrita neste documento, pois este invento dispensa a gaseificação do combustível sendo ele utilizado na forma líquida. A célula presente nesta invenção difere, ainda, daquela descrita no documento TW 200818583, "Fuel cell socket and fuel cell using the same",  
30 por não utilizar eletrocatalisadores de platina.

O documento US 2001023034, 01/12/2000, "Process for the production

of hydrogen and electrical energy from reforming of bio-ethanol” descreve um processo de produção de hidrogênio a partir do etanol. O etanol é produzido a partir de alguma fonte vegetal, é destilado e parcialmente oxidado/reformado para extração do hidrogênio, que por sua vez é utilizado em uma célula combustível para geração de energia elétrica.

A presente invenção difere daquela descrita neste documento por dispensar a etapa de destilação do etanol obtido de fontes vegetais, por dispensar a etapa de extração do hidrogênio do combustível, por utilizar uma célula combustível isenta de platina que converte diretamente a energia química do etanol, e demais alcoóis, em energia elétrica.

O documento JP 2011068541, 04/07/2011, “Conversion Battery” descreve um equipamento de conversão de etanol em hidrogênio para posterior utilização.

A presente invenção difere da invenção descrita neste documento por transformar diretamente etanol, e demais alcoóis, em eletricidade através de uma célula combustível, por não necessitar da conversão de etanol em hidrogênio e por dispensar etapas intermediárias de refino do combustível.

O documento EP 1808327, 18/07/2007, “Electric energy production through fuel cells fed by hydrogen obtained from ethanol catalytic reforming” descreve um processo de reforma catalítica do etanol para obtenção de gás hidrogênio, que por sua vez, poderia ser utilizado em uma célula combustível.

A presente invenção difere daquela descrita neste documento por descrever a conversão direta de etanol em energia elétrica. Além disso, a presente invenção dispensa etapas intermediárias de extração do hidrogênio do combustível sendo que o etanol gerado em processos anteriores é diretamente utilizado em uma célula combustível, na forma líquida, para a geração de energia.

O documento WO 2010035142, 01/04/2010, “Energy Production with Hyperthermophilic Organisms” descreve um processo de conversão de etanol em calor através do uso de organismos hipertermofílicos. O calor gerado neste

processo é utilizado para aquecer líquidos que irão gerar energia elétrica através de turbinas.

A presente invenção difere daquela descrita neste documento por descrever a conversão direta de etanol em energia elétrica, por utilizar uma  
5 célula combustível para a geração de energia e dispensar o uso de turbinas à vapor.

### **Sumário**

De modo geral, a presente invenção diz respeito a uma célula de combustível isenta de platina, que converte diretamente a energia química do  
10 etanol, e demais alcoóis, em energia elétrica. Dentre as aplicações industriais desta invenção tem-se:

1. o etanol produzido a partir de fontes vegetais pode ser utilizado nestas células para o abastecimento urbano de energia através da construção de usinas de conversão;
- 15 2. é possível, também, a utilização desta célula para a construção de veículos que utilizem motores elétricos ou híbridos movidos pela energia gerada pela célula combustível que irá converter o etanol em energia elétrica;
- 20 3. a célula combustível descrita nesse invento também pode ser utilizada em equipamentos eletrônicos de pequeno porte como computadores portáteis.

A presente invenção trata de uma célula onde anodo e catodo são separados por uma membrana semipermeável. Sua principal diferença em relação às demais se encontra na construção dos eletrocatalisadores.

25 Os eletrocatalisadores são construídos na forma de tela metálica com objetivo de aumentar sua área superficial. Anodo e catodo utilizam uma tela de aço inox sobre a qual é depositado o estanho. No anodo, um segundo eletrocatalisador é montado utilizando uma tela de aço inox como suporte para uma liga com proporções de níquel da ordem de 20% a 50% e de cobre da  
30 ordem de 50% a 80%, sendo preferivelmente composta por níquel na proporção de 25% a 45% em peso e com cobre na proporção de 55% a 75%

em peso. Os dois eletrocatalisadores do anodo são ligados diretamente a um fio metálico, preferencialmente de cobre, que conduz os elétrons de um lado para outro da célula.

Essa célula tem a vantagem de poder operar com uma solução de etanol com desempenho similar e menor custo em relação às células compostas de platina.

### **Descrição das Figuras**

Figura 1 - Representação esquemática da célula

Figura 2 - Detalhe da construção dos eletrocatalisadores do anodo, contendo entre si um espaçamento "h", com as seguintes composições:

- a) tela metálica com deposição de estanho
- b) tela metálica com deposição da liga Níquel/cobre

### **Descrição Detalhada da Invenção**

A célula de combustível, objeto da presente invenção, foi desenvolvida para operar com uma mistura de alcoóis, preferencialmente o etanol, e possui a vantagem de dispensar a utilização de platina na composição dos seus eletrodos, um metal que é caro e raro, mas que está presente em praticamente todas as células combustíveis disponíveis atualmente.

Dentre as principais vantagens desta célula destaca-se o fato de ela dispensar a purificação do combustível ou a extração do hidrogênio presente em sua estrutura molecular. Este fato, combinado com a utilização de eletrocatalisadores isentos de platina torna sua construção mais barata.

A célula combustível deve ser alimentada com uma solução composta de uma mistura de alcoóis e água, preferencialmente etanol, com proporção de 2 a 20% de álcool por volume de água filtrada, sendo preferencial uma proporção de 5-15% de álcool por volume de água, a uma vazão aproximada de 3,5 ml/s no anodo da célula e com ar atmosférico, a pressão ambiente, no cátodo com uma vazão similar.

A construção da célula combustível é feita, conforme figura 1, com eletrocatalisadores, na forma de telas metálicas de aço inox sobre as quais são depositados estanho e uma liga de cobre e níquel de maneira a aumentar a

área superficial. Os eletrodos devem ser separados por uma membrana que permita a passagem de prótons do anodo para o cátodo da célula. Recomenda-se a utilização de membranas semipermeáveis para esta finalidade, como as membranas poliméricas e, preferencialmente, membranas do tipo Nafion®, como por exemplo o Nafion® N-117. O cátodo e o anodo são interligados a um circuito externo por cabos metálicos, preferencialmente de cobre, que permitem a transferência do potencial elétrico para o circuito. É necessária a vedação do anodo para evitar a contaminação do cátodo com a solução alcoólica.

10 A construção dos eletrocatalisadores desta célula é realizada da seguinte forma. No cátodo, utiliza-se uma tela metálica de aço inox com malha entre 2,0 e 3,0 milímetros como suporte para depósito de estanho na forma metálica. O objetivo da tela é aumentar a área superficial do catalisador e facilitar a movimentação dos elétrons de um lado para outro da célula, além de  
15 agir como camada difusora catalítica.

No anodo, além da estrutura descrita acima é inserido um segundo eletrocatalisador. Esta segunda estrutura é formada por uma tela metálica de aço inox com o mesmo espaçamento anterior e sobre a qual é depositada uma liga metálica de cobre e níquel com composição aproximada de níquel da  
20 ordem de 20% a 50% e de cobre da ordem de 50% a 80%, sendo preferivelmente composta por níquel na proporção de 25% a 45% em peso e com cobre na proporção de 55% a 75% em peso. Os eletrocatalisadores do anodo são mantidos a uma distância fixa, um do outro, e são conectados a um circuito externo por um fio de cobre cuja função é facilitar a transferência dos  
25 elétrons. Os detalhes dessa montagem aparecem na figura 2.

Os exemplos a seguir apresentam de forma não limitante as características de desenvolvimento, o desempenho e as potencialidades do processo de produção da célula de combustível, objeto da presente invenção.

#### **Exemplo 1:**

30 Uma célula a combustível padrão foi construída, a qual é composta no anodo por dois eletrocatalisadores que são ligados por um fio de cobre. O

primeiro dos eletrocatalisadores é formado por uma tela de aço inox sobre a qual é depositado estanho na forma metálica. O segundo eletrocatalisador presente no anodo é formado por uma tela metálica de aço inox sobre a qual é depositada uma liga de cobre e níquel, com até 30% de níquel em sua  
5 composição. Ao anodo foi introduzida uma solução de etanol e água na proporção de 5% de etanol por volume de água.

O eletrocatalisador presente no catodo é composto do mesmo material do primeiro eletrocatalisador do anodo, isto é, uma tela de aço inox com depósito de estanho, sendo este exposto ao ar atmosférico com ventilação  
10 forçada. As vazões de ar no cátodo e de solução alcoólica no anodo foram da ordem de 3 mL/s. O anodo e o cátodo foram conectados externamente por um fio de cobre e separados por uma membrana de troca protônica (Nafion® N-117).

Com essa montagem, a célula gerou uma corrente de 40 mA e uma  
15 diferença de potencial de 0,5 volts, resultando uma potência ativa de 0,2 watts.

### **Exemplo 2:**

Com a mesma montagem do exemplo 1 foram realizados testes para verificar a dependência da célula às variações de vazão do combustível e do ar, bem como à mudança de concentração do combustível.

20 Para uma vazão de solução alcoólica superior a 4 mL/s houve uma queda de eficiência de conversão de energia da célula resultando em uma corrente de 30 mA e uma diferença de potencial de 0,22 volts.

Para uma vazão de solução alcoólica de 3,5 mL/s e uma concentração de etanol da ordem de 10% por volume de água obteve-se um pico de  
25 desempenho com a geração de uma corrente de 50 mA e com uma diferença de potencial de 0,7 volts.

### Reivindicações

1. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL A BASE DE COBRE, NÍQUEL, ESTANHO E AÇO INOX **caracterizada por** ser capaz de converter etanol em energia elétrica através da oxidação do etanol por eletrocatalisadores de cobre, aço inox, estanho e níquel e suas combinações, e membrana polimérica de troca protônica.  
5
2. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL A BASE DE COBRE, NÍQUEL, ESTANHO E AÇO INOX de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** compreender um anodo com um par de eletrocatalisadores, sendo um deles formado por uma tela metálica de aço inox com deposição de estanho e o segundo formado por uma tela de aço inox com deposição de uma liga de níquel e cobre e um cátodo formado por uma tela metálica de aço inox sobre a qual é depositado estanho, sendo anodo e cátodo ligados a um circuito externo por um fio metálico, ou dispositivo similar, e separados por uma membrana polimérica de troca protônica como a Nafion® N-117 ou similares.  
10  
15
3. CÉLULA DE COMBUSTÍVEL A BASE DE COBRE, NÍQUEL, ESTANHO E AÇO INOX de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizada pela** célula combustível ser alimentada com uma solução composta de uma mistura de álcool e água, preferencialmente etanol, com proporção de 2 a 20% de álcool por volume de água filtrada, sendo preferencial uma proporção de 5-15% de álcool por volume de água, a uma vazão aproximada de 3,5 ml/s no anodo da célula e com ar atmosférico, a pressão ambiente, no cátodo com uma vazão similar.  
20  
25

**Figuras**

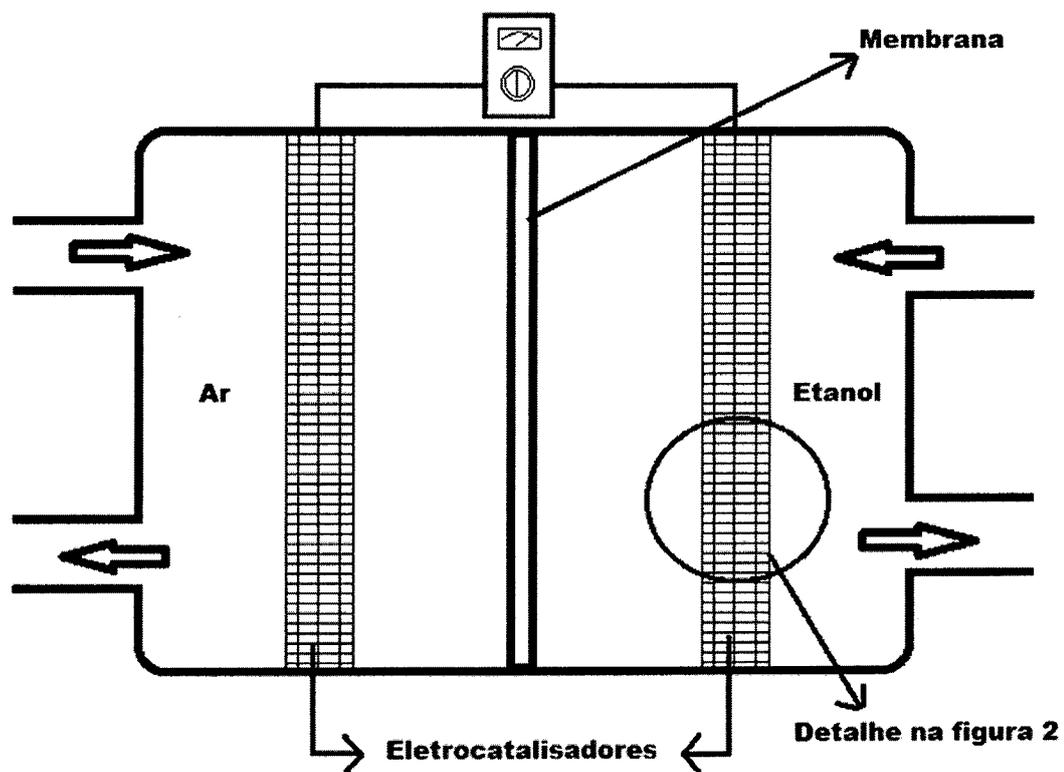


Figura 1

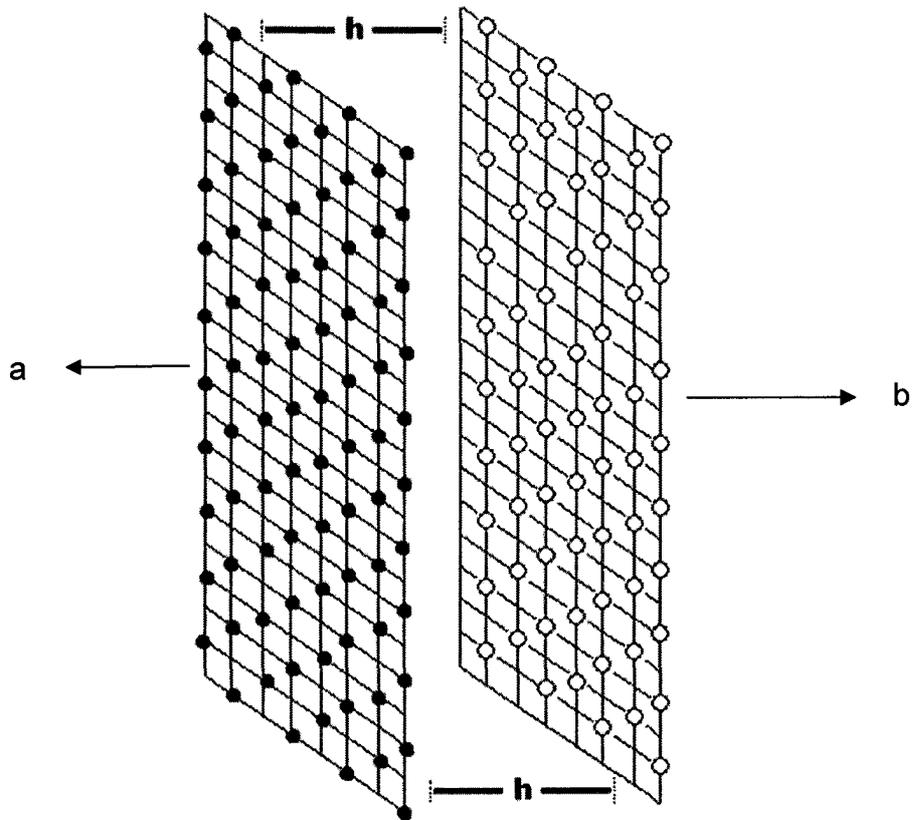


Figura 2

### **Resumo**

#### CÉLULA DE COMBUSTÍVEL A BASE DE COBRE, NÍQUEL, ESTANHO E AÇO INOX

É descrita uma célula de combustível para produção de energia elétrica a partir de uma mistura de alcoóis e água, sendo preferivelmente utilizado o etanol como combustível. A célula descrita dispensa etapas preliminares de refino e/ou purificação e/ou reforma do combustível e opera com eletrocatalisadores isentos de platina, proporcionando um baixo custo de produção com desempenho semelhante aquelas células que fazem uso deste material. Por dispensar um alto grau de pureza do combustível, o uso destas células para conversão de energia torna todo o processo mais barato e apresenta eficiência de conversão de energia cerca de 2,0 vezes superior aquela obtida pelo etanol em dispositivos de combustão interna.