



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

(11) (21) **PI 0303079-2 A**

(22) Data de Depósito: 12/08/2003
(43) Data de Publicação: 05/04/2005
(RPI 1787)



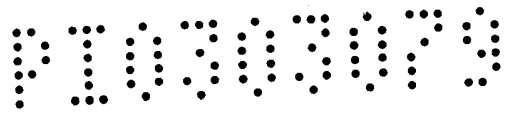
(51) Int. Cl⁷ .:
H01M 6/14
H01M 8/14

(54) Título: **CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS**

(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. (BR/RS) , Companhia Estadual de Energia Elétrica - CEEE (BR/RS)

(72) Inventor(es): Roberto Fernando de Souza, Reinaldo Simões Gonçalves, Jairton Dupont, Janine Carvalho Padilha

(57) Resumo: "CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS". São descritas células de combustível para produção de energia que utilizam como eletrólitos líquidos iônicos ou sal fundido à temperatura ambiente, sendo os líquidos iônicos do tipo sais de amônio, sais de fosfônio, sais de imidazólio e correlatos, passíveis de utilização em ampla faixa de condições operacionais, com temperaturas que vão da temperatura ambiente até 250°C e pressões que vão da pressão ambiente até 200 atm, com eficiências totais que variam entre 15% e 68%.



CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a células de combustível para
5 produção de energia utilizando novos eletrólitos. Mais especificamente, são descritas células de combustível nas quais o eletrólito é um líquido iônico ou sal fundido à temperatura ambiente.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

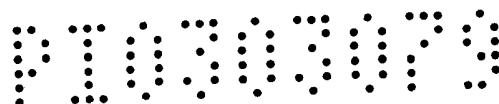
Com o aumento da poluição global e o decréscimo da
10 disponibilidade de reservas de combustíveis fósseis a produção de energia renovável a partir do hidrogênio passou a ser considerada como um dos métodos mais promissores para a produção de energia no futuro próximo. Em outras palavras, para evitar o efeito estufa, catastrófico sobre o meio ambiente, associado com a queima de
15 combustíveis fósseis, sobretudo para evitar os fenômenos climáticos associados à elevação da temperatura do planeta devido às emissões de CO₂, o ser humano necessita urgentemente realizar a substituição de fontes de energia poluentes por fontes de energia limpas, isto é, combustíveis fósseis devem ser substituídos por outras fontes
20 renováveis como, por exemplo, o hidrogênio, que tem um papel dominante no contexto das fontes alternativas de energia, pois é o melhor portador de energia solar ao ser formado pela eletrólise da água retornando, nas células de combustível, à forma de água.

O reconhecimento da importância estratégica do hidrogênio já
25 vem de longa data conforme relatado nos trabalhos clássicos de J. O'M. Bockris, A. J. Appleby, *Environment*, vol 13, 51 (1971) e C. J. Winter, J. Nitsch, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 14, 785 (1989). O hidrogênio é adaptável à maior parte das tecnologias de

utilização de energia existentes sem modificações maiores e é considerado como tendo a maior eficiência de conversão em energia, sendo a produção deste um tópico extremamente importante, conforme J. O'M. Bockris, S. O M. Khan, in *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, 927 e 939 (1993). O uso do hidrogênio pode ser efetuado através da adaptação dos equipamentos existentes para queima de combustíveis fósseis, mas, de maneira muito mais nobre, pode ser utilizado em células de combustível sendo recombinação com oxigênio regenerando água e liberando a quantidade de energia que foi armazenada durante sua formação a partir da energia solar. O sistema global consiste num "loop", utilizando a produção de hidrogênio por eletrólise da água num eletrolizador alcalino convencional e geração de eletricidade através de uma célula de combustível alcalina ou célula de combustível de membrana polimérica. Tal processo é totalmente limpo e extremamente eficiente, constituindo, portanto, uma das maiores esperanças tecnológicas da atualidade.

A importância deste campo do conhecimento tem feito com que muitos esforços sejam dedicados ao desenvolvimento de células de combustível, havendo atualmente uma grande variedade de catalisadores empregados na confecção dos eletrodos, com elevada eficiência, e diversos meios condutores, responsáveis pelo transporte de íons levando à formação da água, que é assim regenerada. A Tabela 1, adaptada de F. H. Fahmy, Z. S. Abdel-Rheim, *Energy Sources*, vol. 21, 629 (1999), mostra um apanhado geral da situação atual em termos de tecnologias de células de combustível.

As células alcalinas e as células de membrana polimérica têm os melhores desempenhos para geração de potência elétrica.



Existem limites para o balanço econômico nas células de combustível, sobretudo devido ao gasto energético para manter as células de combustível na temperatura de operação, uma vez que a temperatura de operação típica para as células de combustível alcalinas encontra-se no intervalo 80 a 90°C.

Existem limites de temperatura máxima de operação das membranas poliméricas, associados às suas estabilidades térmicas, que constituem problemas para a vida útil das membranas de catalisadores que servem de eletrodos. Em contraposição, a vida útil dos catalisadores e a resistência aos contaminantes, ou seja, a menor exigência quanto à pureza dos gases de alimentação, aumenta com a temperatura de operação. Este compromisso entre duas tendências opostas é o dilema tratado no uso de células de combustível como fonte de energia para os veículos automotores que se encontram atualmente em fase de pré-comercialização.

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.

Com a finalidade de utilizar energia limpa em veículos para a minimizar a poluição do meio ambiente, diferentes companhias em diversos países estão utilizando células de combustível de membrana trocadora de próton em veículos automotores. Além da vantagem ambiental das células de combustível em relação aos motores de combustão interna, estas têm seu custo de implantação e manutenção muito menor quando comparados aos motores de combustão interna.

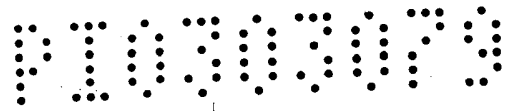
Segundo cálculos feitos por A. Kazim, *Applied Energy*, vol. 74, 125 (2003), até o ano de 2005 a maioria dos veículos do setor de

transporte dos Emirados Árabes utilizará hidrogênio como combustível nas PEMFC. Assim, até o ano de 2025 todos os veículos do país deverão estar se movimentando com a utilização de células de combustível de membrana trocadora de próton, sendo eliminada a utilização de motores de combustão interna. Uma revisão bastante completa foi publicada por J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 101 (1981)

A Tabela 1 abaixo apresenta os cinco grandes tipos de células de combustível disponíveis atualmente.

Tabela 1: Características dos diferentes tipos de células de combustível comerciais

Tipo	Nome	Material do Cátodo	Material do Ânodo	Diafragma	Eletrólito	Combustível	Oxidante
Primeiro	Alcalina	Prata ativada	Níquel ativado	Asbesto	25-35% KOH	H ₂	O ₂
Segundo	Membrana Polimérica	Membrana com camada impressa	Membrana com camada de níquel	Membrana Nafion	Membrana trocadora de cátions, nafion.	H ₂	O ₂ ou ar
Terceiro	Ácido fosfórico	Grafite com platina	Grafite com platina	Eletrólito em matriz plástica	H ₃ PO ₄ em matriz plástica	H ₂ do gás natural	O ₂ do ar
Quarto	Carbonato	Níquel poroso ou prata	Níquel poroso	Matriz de MgO com eletrólito saturado	Carbonato alcalino fundido em matriz porosa	H ₂ do gás natural e do carvão gaseificado	O ₂ do ar
Quinto	Óxido sólido	Níquel sobre ZrO ₂	Spots de platina	Cátodo serve de separador	ZrO ₂ – cerâmica	H ₂ e CO do carvão gaseificado	O ₂ do ar



O uso de um novo tipo de células de combustível é o objeto central desta patente, na qual são detalhadas as características operacionais do uso de líquidos iônicos como eletrólitos não voláteis, de elevada condutividade, estáveis em amplo intervalo de temperaturas, constituindo um avanço tecnológico considerável em relação às células de combustível até hoje disponíveis comercialmente.

Os líquidos iônicos têm uma ampla gama de aplicações. Um exemplo típico é o pedido de privilégio industrial BR9605493-0 depositado pela Petrobrás, no qual se utiliza o líquido iônico no processo de preparação de sistemas catalíticos e no uso dos sistemas catalíticos em reações de hidrogenação.

A operação de uma célula de combustível em si mesma é bem conhecida e é assunto de grande número de trabalhos dedicados ao aperfeiçoamento de seu funcionamento. Um exemplo disto é descrito no pedido de privilégio industrial WO2003014201, depositado por T. Haering em 2003, o qual propõe um novo eletrólito para a célula de combustível utilizando um material já conhecido, no caso, uma membrana aniônica trocadora na forma hidroxilada. De forma semelhante ao da patente acima citada, o presente pedido de privilégio industrial é dedicado ao uso de um sistema operacional de células de combustível comercial empregando como eletrólitos líquidos iônicos.

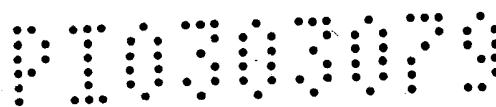
Conforme apresentado na Tabela 1, existem cinco grandes tipos de células de combustível disponíveis atualmente, conforme passaremos a descrever.

As **Células do Primeiro Tipo** são células de combustível alcalinas (AFC), as quais utilizam eletrólitos líquidos, tais como,

solução de hidróxido de potássio ou sódio ou ácidos diluídos. O uso de matrizes molhadas com KOH tornou-se padrão para células de combustível em aplicações espaciais da Agência Nacional de Pesquisa Espacial dos Estados Unidos da América (NASA). O uso de eletrólitos que circulam no sistema é uma vantagem do ponto de vista 5 térmico e de produção de água. A permutabilidade do KOH torna possível a operação com remoção incompleta do CO₂, conforme salientado por K. Kordesch, V. Hacker, J. Gsellmann, M. Cifrain, G. Faleschini, P. Enzinger, R. Fankhauser, M. Ortner, M. Muhr, R. R. Aronson, *Journal of Power Sources*, vol. 86, 162 (2000). 10

Segundo J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 101 (1981), células de combustível alcalinas oferecem excelente desempenho, com uma voltagem de célula de 0,8 V devido 15 ao seu menor sobrepotencial catódico em relação às células de combustível de ácido fosfórico (ver Células do Terceiro Tipo, abaixo). Os cátodos não requerem metais nobres, o que resulta numa substancial redução no custo das Células do Primeiro Tipo quando comparadas com outras células. Uma outra vantagem das células 20 alcalinas é que elas utilizam eletrodos de níquel, metal que é estável no ambiente da célula e que pode ser usado para a fabricação de componentes eletronicamente condutivos (por exemplo, eletrodos, coletores de corrente, etc.).

A presença de dióxido de carbono no ar ou em qualquer outro 25 combustível gasoso utilizado como alimentação para a célula de combustível alcalina causa uma rápida carbonatação do eletrólito e diminui seu desempenho. Conseqüentemente, um depurador de dióxido de carbono é necessário antes da passagem do combustível

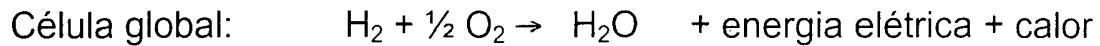
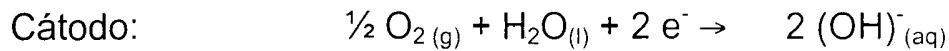
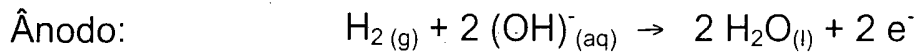


pela célula para prevenir este problema. Atualmente, a energia requerida para a remoção do dióxido de carbono é relativamente alta e, portanto consome fração considerável da eficiência da célula combustível alcalina. A diminuição de desempenho associada com a
5 eliminação de dióxido de carbono do ar e da corrente de combustível gasoso chega a ponto de comprometer a eficiência do sistema. A eficiência total estimada para o funcionamento do sistema de célula de combustível alcalina, usando gás carbonatado como combustível, é semelhante aos sistemas ácidos, situando-se em entre 35 e 40%.

10 Calor e água são os produtos da reação da célula combustível que são removidos conforme salientado por G.F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, 507 (2002). Esta remoção é realizada por recirculação do eletrólito e pelo uso de líquido refrigerante, embora a água seja
15 removida por evaporação.

Os eletrodos da célula de combustível alcalina consistem de uma estrutura de dupla camada: uma camada eletrocatalítica ativa e uma camada hidrofóbica. A camada ativa consiste de uma mistura orgânica (negro de carbono, catalisador e politetrafluoroetileno
20 (PTFE)) a qual é triturada e laminada à temperatura ambiente, fazendo com que o pó adquira ligações cruzadas de modo a obter uma folha auto-sustentada. A camada hidrofóbica, a qual impede o eletrólito de escoar entre os reagentes gasosos através de canais e assegura a difusão dos gases para o sítio da reação, é feita por nova
25 camada orgânica porosa com ligações cruzadas. As duas camadas são prensadas sobre uma malha de metal condutor. O processo é eventualmente completado por sinterização. A espessura total dos eletrodos é da ordem de 0,2 a 0,5 mm.

As reações que ocorrem nas células de combustível alcalinas são



Nestas células de combustível, íons hidroxila (OH^-) migra do cátodo para o ânodo. No ânodo, o gás hidrogênio reage com os íons (OH^-) produzindo água e liberando elétrons (e^-). Os elétrons (e^-) gerados no ânodo migram pelo circuito externo, constituindo corrente elétrica, voltando para o cátodo, onde reagem com o oxigênio e água produzindo íons hidroxila que se difundem no eletrólito.

Uma temperatura de operação típica para as células de combustível alcalinas é de aproximadamente 100°C , como salientado por A. F. Ghenciu, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, 389, (2002).

As **Células do Segundo Tipo** são células de combustível de membrana de troca iônica (*PEM*), as quais trabalham em temperaturas relativamente baixas, na ordem dos 80 a 100°C . Conforme salientado por A. F. Ghenciu in *Current Opinion, Solid State and Materials Science*, vol. 6, 389, (2002), as principais características das Células do Segundo Tipo são: trabalhar em baixas temperaturas de operação, ter a possibilidade de operação com alta densidade de corrente, ter baixo peso, ser compacta, ter baixo custo, ter longo tempo de vida, funcionar rapidamente e poder funcionar descontinuamente.

Conforme descrito por B. Tazi, O. Savadogo, *Electrochimica Acta* vol. 45, 4330 (2000), as membranas eletrolíticas devem possuir as seguintes propriedades para sua aplicação como condutoras de próton em sistemas eletroquímicos: (a) ter estabilidade química e

eletroquímica nas condições de funcionamento dos sistemas operacionais; (b) ter resistência mecânica e nas condições de operação; (c) que os componentes tenham propriedades químicas compatíveis com a ligação requerida pelas PEM; (d) ter permeabilidade a espécies reagentes extremamente baixa; (e) ter alto número de transporte do eletrólito, mantendo uniforme o conteúdo do eletrólito e prevenindo contra o esgotamento localizado; (f) ter alta condutividade de próton, de modo a suportar altas correntes com mínima perda de resistência e condutividade eletrônica zero; e, finalmente, (g) ter um custo de produção compatível com sua aplicação.

V. Mehta, J. S. Cooper, *Journal of Power Sources*, vol 1 14, 32 (2003) descrevem os componentes de células combustíveis de membrana polimérica nas quais as reações oxidativas e redutivas de meia célula se sustentam separadamente (isto é, na qual a placa bipolar é impermeável aos reagentes). Uma célula PEM é composta de três componentes: um conjunto membrana-eletrólito (MEA), duas placas bipolares e duas marcas (para controle de fluxo) e dois selos de vedação. Na sua forma mais simples, o MEA consiste de uma membrana, duas camadas de catalisador dispersas, e duas camadas de difusão de gás (GDL). A membrana que separa as reações de meia célula permite a passagem direta dos prótons de modo a completar a reação. O elétron liberado no lado anódico é forçado a um fluxo direto pelo circuito externo criando uma corrente. A GDL permite o acesso direto e uniforme do combustível e do oxidante à camada catalítica, a qual mantém cada meia reação em velocidade apreciável. As placas bipolares tipicamente têm quatro funções: (1) distribuir o combustível e oxidante dentro da célula, (2) facilitar a distribuição de

água dentro da célula, (3) separar as células individuais na pilha, e (4) transportar corrente através da célula. Células de combustível podem ser associadas a outras pilhas e ou células de combustível.

Grubb da companhia General Electric (GE) sugeriu, em 1957, o uso de uma membrana trocadora de próton nas tecnologias de células de combustível. Neste caso os gases H_2 e O_2 entram na célula, mas o ácido livre não permanece imobilizado nos grupos ácidos na membrana. O único produto da reação seria a água produzida no cátodo. Este fato faz com que a célula de combustível possa ser leve. Entretanto, como salientado por J. O'M. Bockris, S. O. M. Khan in *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, 871 (1993) o uso de eletrólito sólido ácido fará com que seja necessário utilizar platina como material do eletrodo.

Este tipo de célula de combustível também foi utilizado pela NASA no programa espacial. No entanto, surgiram, em meados dos anos 1980, os Sistemas de Energia Ballard que revolucionaram este modelo de célula combustível, conforme salientado por K. Prater, *Journal of Power Sources*, vol. 29, 239 (1990). Este autor foi capaz de diminuir consideravelmente o custo da célula combustível usando uma menor carga de platina, uma nova membrana polimérica condutora de íons constituída por hidrocarboneto perfluorado sulfonado (Dow Chemical) no lugar das resinas Nafion até então utilizadas.

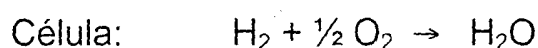
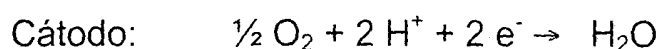
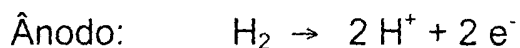
Após, S. Srinivasan, O.A. Velev, A. Parthasarathy, D. J. Manko, e A. J. Appleby, *Journal of Power Sources*, vol 36, 299 (1991), melhoraram este tipo de célula usando eletrodos de grafite com catalisador à base de platina localizado perto da superfície frontal. Os eletrodos foram impregnados com polímero condutor de prótons prensados à quente sobre a membrana polimérica Dow. Empregando

pequenas quantidades de platina ($0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$), uma densidade de energia máxima de $1,58 \text{ W.cm}^{-2}$ foi obtida, com um potencial de célula de $0,46 \text{ V}$ e uma densidade de corrente de $3,41 \text{ A.cm}^{-2}$, em outro experimento obteve-se $0,74 \text{ W.cm}^{-2}$ a $0,73 \text{ V}$ e $1,00 \text{ A.cm}^{-2}$.
5 Empregando maiores quantidades de Pt (5 mg.cm^{-2}), a densidade de energia foi aumentada numa proporção de 60 a 70%. Quando foi utilizada uma mistura H_2/ar ao invés de usar H_2/O_2 o rendimento da célula diminuiu mas ainda foi considerado aceitável..

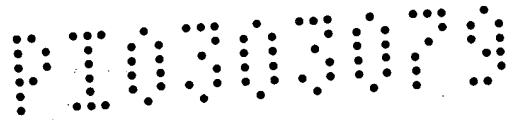
O combustível considerado ideal para as células de combustível à base de membranas poliméricas é o hidrogênio com contaminação inferior a 50 ppm de monóxido de carbono, concentração considerada limite em termos de contaminação do catalisador de Pt na célula de combustível. Se operada com hidrogênio puro, a emissão de impurezas se reduz a praticamente zero.

15 As melhorias do tempo de vida da célula de combustível PEM, o aumento de sua tolerância a CO_2 , e o uso de várias estratégias para reduzir a contaminação do ânodo pelo CO, têm qualificado este tipo de célula para a substituição das células de combustível que usam metanol como alimentação, segundo J. O'M. Bockris, S. O M. Khan in
20 *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, 871 (1993)

As reações de eletrodo que ocorrem nas células de combustível de membrana polimérica são:



As reações que ocorrem nas PEM são semelhantes às reações que ocorrem nas células de combustível de ácido fosfórico, as quais
25 serão descritas a seguir. O hidrogênio é fornecido ao ânodo e o



catalisador faz com que se liberem os elétrons do átomo de hidrogênio, criando íons hidrogênio que atravessam a membrana e combinam-se com o oxigênio fornecido no cátodo. Os elétrons liberados dão origem à corrente elétrica, percorrendo o circuito elétrico até atingir o cátodo.

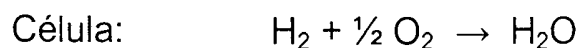
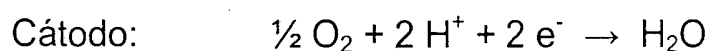
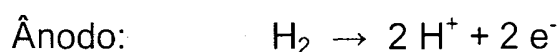
As **Células do Terceiro Tipo** são as células de combustível que utilizam ácido fosfórico como eletrólito (PAFCs). J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 101 (1981), relatam que este tipo de célula possui as melhores estimativas de custo e tempo de vida. Estas células de combustível empregam soluções aquosas de ácido fosfórico com concentração entre 85 e 100%, tendo uma temperatura de operação na faixa de 175 a 200°C.

J. O'M. Bockris, S. O M. Khan in *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, 868 (1993) comentam que a maior vantagem das PAFCs está no alto estado de desenvolvimento tecnológico das mesmas. Devido à baixa condutância do eletrólito e a um coeficiente de difusão de O_2 excepcionalmente baixo, sendo necessário trabalhar em temperaturas de 190 a 205°C, para obter condutância suficiente, sendo necessário usar um metal nobre como catalisador. Segundo M. Neergat, A. K. Shukla, *Journal of Power Sources*, vol. 102, 317 (2001), este tipo de célula tem tido um desenvolvimento considerável nos últimos tempos motivado por um grande esforço para atingir sua comercialização. Seu custo é elevado, mas ainda é mais econômico que diversos outros sistemas utilizados atualmente na geração de energia. Existe uma necessidade de aumentar a densidade de energia da célula e de reduzir seu custo. Tentativas de melhorar o desempenho das células de combustível de

ácido fosfórico (PAFCs) têm sido concentradas sobre os eletrodos, catalisadores e sistemas de instalação. Em PAFCs, platina sobre carbono é o catalisador mais comumente utilizado, promovendo a oxidação de hidrogênio no ânodo e redução do oxigênio no cátodo. No entanto, a dissolução da platina heterogeneizada e a corrosão constituem problemas, sobretudo em voltagens de célula acima de 0,8 V. Assim, a reação de redução do oxigênio ocorre no eletrodo de platina. A reação de redução do oxigênio tem sido descrita como sendo limitada cineticamente. Muitas ligas de platina com metais de transição têm sido estudadas para promoverem a reação de redução do oxigênio, a fim de buscar valores de densidade de energia maiores que 560 mW.cm^{-2} , que é um valor típico para tais células.

W. Vielstich in *Celulas de Combustion*, Ediciones Urmo, Bilbao, 231 (1973) cita que nas PAFCs a elevação da temperatura não oferece nenhuma vantagem visível ao empregar hidrogênio como combustível pois, se observarmos a relação entre a corrente e a tensão, nota-se uma melhoria insignificante em relação aos valores obtidos na temperatura ambiente. Para poder trabalhar à pressão atmosférica e em temperaturas elevadas, devem-se empregar ácidos concentrados, os quais têm maior viscosidade e, portanto, retardam mais a difusão. Nos ácidos concentrados a 50°C só se alcançam densidades de corrente muito pequenas. A 150°C ainda não se chega aos valores alcançados com ácido sulfúrico 4 N à temperatura ambiente.

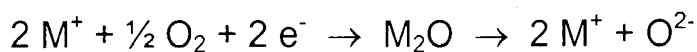
As reações que ocorrem na PAFC são



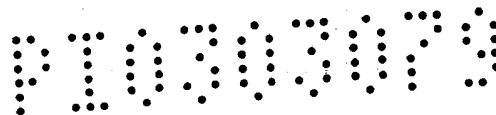
No ânodo, o hidrogênio é separado em dois íons H^+ , que passam do eletrólito para o cátodo, e dois elétrons que passam por um circuito externo para o cátodo. No cátodo, o hidrogênio, elétrons e oxigênio combinam-se formando água (H_2O).

5 As **Células do Quarto Tipo** são células combustíveis de carbonato fundido (MCFC), as quais empregam uma mistura de carbonato de metal alcalino em uma matriz de partículas de cerâmica como eletrólito e níquel poroso como base dos eletrodos, tanto cátodo como ânodo, conforme descrito por J. O'M Bockris, B. E. Conway, E.
10 Yeager, R. E. White in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 102 (1981),

Os carbonatos são sais os que fundem a uma temperatura apropriada às condições de funcionamento das células de combustível. Nestas condições, no cátodo coexistem o óxido metálico
15 e os íons O_2^- , como descrito por W. Vielstich in *Celulas de Combustion*, Ediciones Urmo, Bilbao, 214 (1973).



As plantas de energia empregando células combustível de carbonato fundido têm várias vantagens sobre outros sistemas que usam células ácidas, devido à sua alta densidade de energia e às
20 voltagens mais elevadas do que com aquelas obtidas com células ácidas. O processador de combustível é simples desde que a célula seja tolerante ao monóxido de carbono e o processo de reforma possa ocorrer dentro da célula combustível. Como resultado, o reformador e conversor de deslocamento não são necessários. Altas eficiências são
25 alcançadas devido ao processo de absorção de calor pela reforma, o qual será fornecido *in situ* pelo aquecimento produzido pelos eletrodos da célula. Além disto, a água é removida somente pelo ânodo da

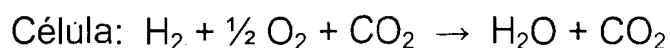
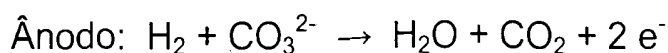


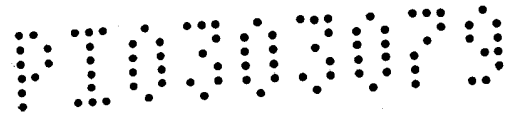
célula de carbonato fundido, ao invés de ser retirada por ambos os eletrodos, permitindo o uso de condensadores pequenos e de menor custo, simplificando o controle do sistema. A célula de combustível operando à alta temperatura (600-750°C) permite o uso de processo gasoso de resfriamento (ao trabalharem em temperaturas mais baixas, as células ácidas requerem um líquido refrigerante em separado). Em grandes sistemas, é antecipado que o aumento da eficiência pode ser resultado da recuperação do calor desperdiçado, em condições de gerar vapor para ser usado em uma turbina a vapor ou como elemento de processos a vapor, conforme salientado por J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 102 (1981).

Uma MCFC tem a vantagem de necessitar menor quantidade de catalisador porque opera à temperatura de 650°C. A célula opera com um ânodo de níquel e um cátodo poroso de NiO litiado, .A célula pode operar diretamente com gases obtidos a partir do carvão. A eficiência máxima se situa em torno de 65%.

O uso das células MCFC foi iniciado por Mond e Langer em 1889. Foi amplamente desenvolvida por Broers entre 1930 e 1960 na Holanda, o qual contribuiu muito, principalmente para o aumento do tempo de vida (>40.000 horas), como relatado por J. O'M. Bockris, S. O M. Khan in *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, 868 (1993).

As reações que ocorrem na célula são





No ânodo processa-se uma reação entre o hidrogênio e os íons carbonato (CO_3^{2-}) do eletrólito que produzem água e dióxido de carbono (CO_2), ocorrendo liberação de elétrons para o ânodo. No cátodo o oxigênio e o dióxido de carbono (CO_2) da corrente do oxidante combinam-se com elétrons do cátodo para formar água.

Na reação anódica se forma óxido ácido e se origina ao mesmo tempo, dependendo do combustível, CO_2 e/ou vapor de água. Muitos dos óxidos formados, como os halogenetos de hidrogênio, saem com os produtos originados da reação anódica. Outros permanecem na massa fundida ou precipitam. Em qualquer caso, se origina um gradiente de concentração que não pode se equilibrar por difusão de uma maneira suficientemente rápida. W. Vielstich in *Celulas de Combustion*, Ediciones Urmo, Bilbao, 214 (1973).

O oxigênio é transportado do cátodo ao ânodo na forma de íons carbonato. Os eletrólitos sólidos são escolhidos pelos seus números de transporte dos íons oxigênio, de modo que estes sejam os mais próximos a um evitando assim variações de concentração nos eletrodos.

As Células do Quinto Tipo são células de combustível de óxido sólido (SOFC). Esta célula de eletrólito sólido é essencialmente uma célula de combustível H_2/O_2 com um material óxido cerâmico, sólido, servindo como eletrólito. Neste caso o mecanismo de condução iônica, envolvido no transporte iônico de oxigênio ocorre via deficiências aniônicas no retículo cristalino do óxido sólido.

Segundo J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* vol. 3, 102 (1981), as altas temperaturas ($\sim 1000^\circ\text{C}$) das células combustíveis de eletrólito óxido têm vantagens sobre outros tipos de células combustíveis como

não existem líquidos envolvidos e, conseqüentemente, os problemas associados com inundação e manutenção do poro de uma interface estável de três fases são evitados. Além disto, a composição do eletrólito é variável e independente da composição do combustível e corrente oxidante e a polarização é menor ou mesmo desprezível.,

Plantas energéticas empregando células de combustível usando células de eletrólitos sólidos são projetadas para ter uma alta eficiência através da integração direta com um sistema processador de combustível. Assim como as células combustíveis de carbonato fundido, a célula é tolerante ao monóxido de carbono, e o reformador pode obter lugar na célula; o sistema processador de combustível de uma célula de eletrólito sólido é assim relativamente simplificado em relação a um sistema de célula ácida, conforme mostrado por J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 103 (1981). Segundo O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* vol. 45, 2423 (2000) as SOFCs possuem um potencial extraordinário para uso como sistemas geradores de energia elétrica, devido sua alta conversão de energia com eficiência na faixa de 65%, sendo que quando integrada a um sistema de energia com turbina de combustão, sua eficiência aumenta para 70%. Prevê-se que esta alta eficiência contribuirá consideravelmente para a redução de emissão de CO₂.

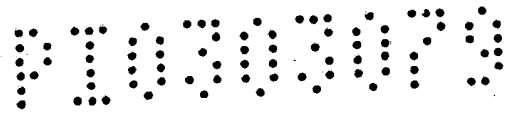
A voltagem de célula, a 1000°C, é de cerca de 1.0 V, para uma célula SOFC com hidrogênio puro e ar, conforme O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* vol. 45, 2423 (2000).

Devido à alta temperatura de operação das SOFCs existem muitas limitações em relação ao tipo de material que poderá ser usado tanto como eletrólito quanto como eletrodos. Assim, como

materiais para ânodo podem ser utilizados ferro, carbono ou níquel, sendo o último o mais comum devido a sua alta atividade catalítica e baixo custo. O material para cátodo deve ser estável no ambiente de oxidação, ter boa condutividade eletrônica e atividade catalítica suficiente para a redução de oxigênio nas condições de operação da célula. Devido a isto, muitos materiais têm sido estudados, porém um cuidado especial tem sido dedicado à platina devido a sua evaporação à alta temperatura e seu alto custo. Cátodos do tipo Perovskita, PrCoO_3 , têm sido amplamente utilizados devido sua densidade energética estável, porém estes apresentam restrições associadas à sua expansão em altas temperaturas e incompatibilidade com o eletrólito, conforme salientado por O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, vol. 45, 2423 (2000).

O eletrólito em SOFCs além da alta condutividade iônica deve possuir baixa condutividade eletrônica, ser estável em atmosferas oxidantes e redutoras, ser facilmente modelado a filmes finos compactos, e ter boas propriedades térmicas e mecânicas, além de ter elevada condutividade, conforme salientado por O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, vol. 45, 2423 (2000).

A célula de eletrólito sólido oferece um sistema de planta energética mais simples que a célula de carbonato fundido. Além disso, a alta temperatura de operação da célula diminui o desperdício de vapor e facilita a integração com outras funções da planta. O acoplamento térmico leva a uma alta eficiência para o sistema energético. Na prática, eficiências maiores que 60% são possíveis. Esta eficiência é significativa, já que este tipo de sistema energético emprega carvão preferivelmente ao gás natural, metanol, ou nafta como um combustível. J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R.

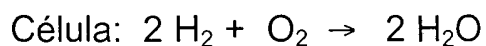
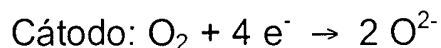
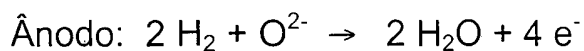


E. White in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 103 (1981).

Vários estudos têm sido realizados com a finalidade de descobrir eletrólitos para as SOFCs que operem na faixa de temperatura de 500 a 800°C, de modo a que materiais caros, como os cloretos de lantanídeos, sejam substituídos por outros materiais mais baratos. Caso as células do tipo SOFC possam operar a 500°C ou abaixo desta temperatura, sua aplicação em veículos elétricos pode ser considerada, como salientado por O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* vol. 45, 2423 (2000).

Apesar da utilização de vários eletrólitos com a finalidade de diminuir a temperatura de operação da SOFC, até agora se conseguiu 0.7 V a 550°C.

As reações que ocorrem na SOFC são



O hidrogênio reage com íons óxidos (O^{2-}) do eletrólito produzindo água depositando elétrons (e^-) no ânodo. Os elétrons são transportados para fora da célula de combustível e voltam ao cátodo onde o oxigênio do ar recebe elétrons e é convertido em íons óxidos que são injetados no eletrólito.

O uso de células de combustível do sexto tipo é o objeto central desta patente, na qual são detalhadas as características operacionais do uso de líquidos iônicos como eletrólitos não voláteis, de elevada condutividade, estáveis em amplo intervalo de temperaturas, constituindo um avanço tecnológico considerável em relação às células de combustível até hoje disponíveis comercialmente.

Segundo Y. Ito, T. Nohira, *Electrochimica Acta*, vol. 45, 2611 (2000), a utilização de líquidos iônicos é vantajosa pelo fato deles serem eletrólitos apróticos e possuírem uma ampla janela eletroquímica. Muitos destes sais fundidos apresentam uma faixa de potencial na qual são estáveis tão ampla que a deposição de metais alcalinos (limite catódico) e a evolução de gás halogênio (limite anódico) constituem seus limites de operação. Tais valores de janela eletroquímica utilizando como materiais de eletrodos platina e carbono vítreo também foram estudados por P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, R. S. Gonçalves, *Journal of the Brazilian Chemical*, vol. 13, 106 (2002).

Líquidos iônicos têm sido amplamente estudados como eletrólitos de alta densidade de energia em baterias, conforme descrito por Y. Ito, T. Nohira, *Electrochimica Acta*, vol. 45, 2611 (2000). Porém não há relato na literatura sobre a utilização destes líquidos iônicos em células de combustível, objeto deste pedido de privilégio.

SUMÁRIO

De um modo geral, a presente invenção diz respeito a células de combustível utilizando novos eletrólitos que compreende o uso de líquido iônico ou sal fundido à temperatura ambiente como eletrólito.

Deste modo, a presente invenção provê a utilização de um novo eletrólito que permite à célula de combustível operar a baixas temperaturas com uma eficiência muito maior do que os tipos de células atualmente conhecidas.

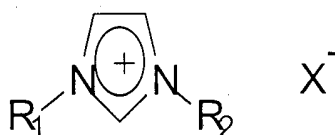
DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A célula de combustível, objeto da presente patente de invenção, emprega eletrodos padrão, como por exemplo eletrodos de prata e de platina, sendo o espaço entre os eletrodos ocupado por eletrólitos

líquidos iônicos, que pode ser um sal de amônio, preferencialmente um composto do tipo sal obtido pela reação entre o 1-metil-3-*n*-butilimidazólio [de fórmula $C_9H_{17}N_2Cl$] e um sal de metal alcalino como $NaBF_4$, KBF_4 , $NaPF_6$ ou KPF_6 , conforme apresentado na Figura 1
 5 abaixo; um sal de fósforo, preferencialmente um sal de amônio quaternário como o bistrifluorometanosulfonilamidato de triciclohexil-tetradecil-fósforo ou seus derivados; ou qualquer líquido iônico que tenha elevada condutividade elétrica, baixa viscosidade e elevada estabilidade química, e empregando como gases o hidrogênio e o
 10 oxigênio ou ar.

A Figura 1 abaixo apresenta a estrutura do líquido iônico à base de dialquilimidazólio, onde R_1 e R_2 são, independentemente, grupamentos alquila como metila, etila, propila ou qualquer grupamento alquila com fórmula C_nH_{2n+1} e o grupamento X é um ânion
 15 não coordenante como, por exemplo, o tetrafluoroborato ou o hexafluorofosfato.

FIGURA 1: Estrutura do líquido iônico à base de dialquilimidazólio



Experimentalmente, uma célula de combustível comercial, com volume interno de 500 mL, foi continuamente alimentada com
 20 hidrogênio e oxigênio ou ar, na pressão de trabalho escolhida, sendo realizadas medidas do potencial a circuito aberto e potencial sob diferentes cargas, empregando-se uma resistência variável e medindo-se a corrente obtida. A temperatura é escolhida e mantida constante através do uso de banho termostático de circulação.

25 Os exemplos a seguir apresentam o desempenho e

potencialidades do processo de produção de uma célula de combustível objeto da presente invenção.

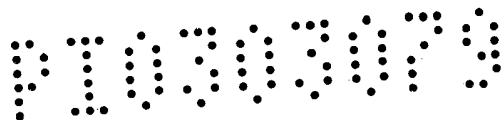
EXEMPLO 1

5 Numa célula de combustível comercial, de volume interno de 500 mL, foram colocados 100 mL de tetrafluoroborato de 1-butil-metilimidazólio seco. O sistema foi alimentado com gás combustível puro, hidrogênio, e gás oxidante puro, oxigênio, o qual foi operado à temperatura ambiente, 27°C. O potencial da célula (E) foi medido em diferentes condições de carga, isto é, em circuito aberto ($I=0$ A) até
10 uma condição de uso típica variando de décimos de miliampéres (mA) até aproximadamente 10 mA. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Desempenho de Célula de Combustível comercial com eletrólito tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio, seco, à 27°C e
15 operando sob pressão atmosférica de O_2 e de H_2 .

E / V	I / mA	P / mW
0,822	0,00	0,000
0,811	0,51	0,414
0,767	1,38	1,058
0,716	2,00	1,432
0,670	3,00	2,010
0,635	4,00	2,540
0,611	5,00	3,055
0,587	6,00	3,522
0,565	7,00	3,955
0,538	8,20	4,412

Sendo E o potencial de célula em volts (V); I a corrente gerada pela



reação da célula, em miliampéres (mA); e P a potência da célula calculada pelo produto $E \times I$, em miliwatts (mW).

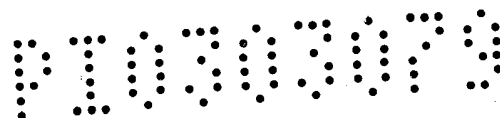
A eficiência total da célula foi calculada levando-se em consideração parâmetros termodinâmicos e operacionais, de acordo com J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque, vol. 3, 49, (1981), aplicando a fórmula $\epsilon_0 = \epsilon_i \epsilon_v \epsilon_f$, onde ϵ_0 é a eficiência total, ϵ_i é a eficiência térmica, cujo valor para o sistema H_2/O_2 é de 0,830, ϵ_v é a eficiência de tensão obtida a partir da relação entre o potencial de célula (E/V) e o potencial reversível ($E_r = 1,229$ V) e ϵ_f é a eficiência faradaica, obtida pela relação entre a corrente que flui na célula (I) e a corrente teórica máxima esperada (I_m); considerada unitária visto que não ocorrem reações paralelas sobre a superfície do eletrodo. O valor obtido neste caso foi de 55,5%.

EXEMPLO 2

O Exemplo 2 permite avaliar o efeito da temperatura sobre o desempenho da célula com o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMI.BF₄).

Numa célula de combustível comercial como a descrita no exemplo 1 foram colocados 100 mL de tetrafluoroborato de 1-metil-3-*n*-butil-imidazólio seco. O sistema foi alimentado com gás combustível puro (hidrogênio), e gás oxidante puro (oxigênio), sendo a célula operada a três temperaturas distintas, a saber, 27°C, 40°C e 60°C. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 3: Desempenho de Célula de Combustível comercial com eletrólito tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio seco à 27°C, 40°C e 60°C.



E / V			I / mA			P / mW		
27°C	40°C	60°C	27°C	40°C	60°C	27°C	40°C	60°C
0,822	0,493	0,427	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,811	0,468	0,423	0,51	0,63	0,27	0,41	0,29	0,11
0,767	0,439	0,411	1,38	1,00	0,71	1,06	0,44	0,29
0,716	0,390	0,383	2,00	1,50	1,05	1,43	0,59	0,40
0,670	0,337	0,335	3,00	2,00	2,00	2,01	0,67	0,67
0,635	0,281	0,277	4,00	2,50	3,00	2,54	0,70	0,83
0,611	0,228	0,214	5,00	3,00	4,10	3,06	0,68	0,88
0,587	0,160	0,194	6,00	4,00	4,90	3,52	0,64	0,95
0,565	0,075	0,160	7,00	5,72	6,50	3,95	0,43	1,04
0,538	0,066	0,103	8,20	6,50	10,30	4,41	0,43	1,06

onde P é a potência da célula calculada pelo produto $E \times I$

De acordo com a Tabela 3, foram obtidas eficiências de célula de 55,5% para uma operação à 27°C, 33,3% à 40°C e 28,8% à 60°C. Isto mostrou que aumentando a temperatura de operação da célula diminui seu desempenho.

EXEMPLO 3

Efeito da Concentração de oxigênio no desempenho da célula de combustível operando com o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMI.BF₄)

10 Numa célula de combustível comercial como a descrita no exemplo 1 são colocados 100 mL de tetrafluoroborato de 1-metil-3-n-butil-imidazólio seco. O sistema foi alimentado com gás combustível puro (hidrogênio), e com o gás oxidante (oxigênio puro ou ar comprimido), operando à temperatura ambiente de 27°C. Os resultados obtidos do sistema operando com oxigênio puro ou ar

comprimido são apresentados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Desempenho de Célula de Combustível comercial com eletrólito tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio seco à 27°C utilizando oxigênio puro ou ar comprimido.

E / V		I / mA		P / mW	
O ₂	ar	O ₂	ar	O ₂	ar
0,822	0,998	0,00	0,00	0,00	0,00
0,811	0,985	0,51	0,62	0,41	0,61
0,767	0,915	1,38	2,00	1,06	1,83
0,716	0,872	2,00	3,00	1,43	2,62
0,670	0,826	3,00	4,00	2,01	3,30
0,635	0,789	4,00	5,00	2,54	3,95
0,611	0,730	5,00	7,00	3,06	5,11
0,587	0,704	6,00	8,00	3,52	5,63
0,565	0,682	7,00	9,00	3,95	6,14
0,538	0,565	8,20	15,00	4,41	8,48

5 onde P é a potência da célula calculada pelo produto $E \times I$

De acordo com os dados constantes na Tabela 4 acima, a eficiência da célula diminui quando utiliza-se maior concentração de O₂. A eficiência obtida com O₂ puro foi de 55,5% e com ar comprimido foi de 67,7%.

10 EXEMPLO 4

Efeito da concentração de água no desempenho da célula de combustível com líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMI.BF₄) utilizando ar comprimido.

15 Numa célula de combustível comercial como a descrita no exemplo 1 são colocados 100 mL de tetrafluoroborato de 1-metil-3-*n*-

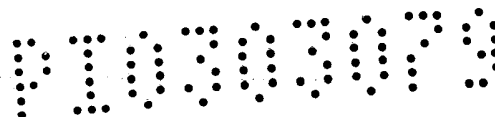
butil-imidazólio. O sistema foi alimentado com gás combustível puro (hidrogênio), e como gás oxidante utilizamos ar comprimido. O sistema operou à temperatura ambiente, 27°C. Os resultados obtidos com a célula de combustível operando com líquido iônico sem adição de água, com adição de 10% (v/v) e, com adição de 20% (v/v) de água ultrapura são apresentados na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5: Desempenho de Célula de Combustível Astris com eletrólito tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio sem adição de água, com a adição de 10% (v/v) de água e com adição de 20% (v/v) de água à 27°C utilizando ar comprimido.

E / V			I / mA			P / m W		
0%	10%	20%	0%	10%	20%	0%	10%	20%
0,998	0,695	0,628	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,985	0,692	0,626	0,62	0,43	0,40	0,61	0,29	0,25
0,915	0,664	0,614	2,00	1,17	1,09	1,83	0,78	0,67
0,872	0,610	0,578	3,00	2,00	2,38	2,62	1,22	1,38
0,826	0,568	0,558	4,00	3,00	3,42	3,30	1,70	1,91
0,789	0,534	0,536	5,00	4,00	4,50	3,95	2,14	2,41
0,730	0,495	0,524	7,00	5,00	5,31	5,11	2,47	2,78
0,704	0,465	0,509	8,00	6,00	6,35	5,63	2,79	3,23
0,682	0,442	0,496	9,00	7,10	8,80	6,14	3,14	4,37
0,565	0,013	0,471	15,00	12,70	12,50	8,48	1,65	5,89

onde P é a potência da célula calculada pelo produto $E \times I$

De acordo com os resultados constantes na Tabela 5, foram obtidas eficiências de 67,7% para o líquido iônico sem adição de água, 46,9% para o líquido iônico com adição de 10% (v/v) de água e 42,4% para o líquido iônico com adição de 20% (v/v) de água,



caracterizando que a adição de água ao sistema diminui a eficiência total da célula de combustível, apesar da diminuição da viscosidade.

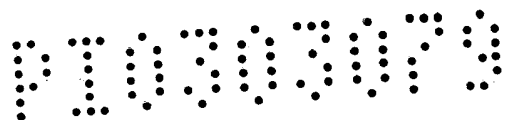
EXEMPLO 5

Efeito da utilização de outro líquido iônico, como o bistrifluorometanosulfonilamidato de triciclohexil-tetradecil-fosfônio, sobre o desempenho da célula de combustível, sem adição de água e à temperatura ambiente.

Numa célula de combustível comercial como a descrita no exemplo 1 são colocados 100 mL de bistrifluorometanosulfonilamidato de triciclohexil-tetradecil-fosfônio sem adição de água. O sistema foi alimentado com gás combustível puro (hidrogênio) e gás oxidante puro (oxigênio), à temperatura ambiente, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6: Desempenho de Célula de Combustível comercial com eletrólito bistrifluorometanosulfonilamidato de triciclohexil-tetradecil-fosfônio sem adição de água e à temperatura ambiente.

E / V	I / mA	P / mW
0,755	0,00	0,00
0,501	68,00	34,07
0,390	81,00	31,59
0,355	89,00	31,60
0,303	100,00	30,30
0,210	119,00	24,99
0,170	128,00	21,76
0,136	138,00	18,77
0,095	150,00	14,25
0,018	163,00	2,93



onde P é a potência da célula calculada pelo produto $E \times I$

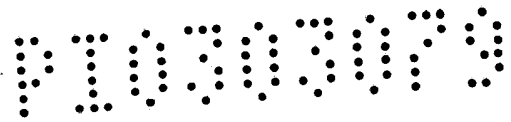
Nas condições apresentadas na Tabela 6 acima, foi obtida uma eficiência de célula de 51% para uma operação à temperatura ambiente.

5 **EXEMPLO 6:**

10 Numa célula de combustível comercial como a descrita no exemplo 1 são colocados 100 mL de bistrifluorometanosulfonilamidato de triciclohexil-tetradecil-fosfônio com adição de 50% (v/v) de água ultrapura. O sistema foi alimentado com gás combustível puro (hidrogênio) e gás oxidante puro (oxigênio), operando nas temperaturas de 27°C, 40°C e 60°C. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7 abaixo.

15 **Tabela 7:** Desempenho de Célula de Combustível com eletrólito bistrifluorometanosulfonilamidato de triciclohexil-tetradecil-fosfônio, com adição de 50% (v/v) de água pura, à temperatura de 27°C, 40°C e 60°C.

E / V			I / mA			P / mW		
27°C	40°C	60°C	27°C	40°C	60°C	27°C	40°C	60°C
0,586	0,630	0,577	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,416	0,430	0,473	0,64	0,79	0,87	0,27	0,34	0,41
0,370	0,369	0,399	0,79	0,99	1,49	0,29	0,37	0,59
0,309	0,342	0,354	0,99	1,09	1,86	0,31	0,37	0,66
0,280	0,289	0,300	1,08	1,29	2,31	0,30	0,37	0,69
0,251	0,246	0,248	1,18	1,49	2,75	0,30	0,37	0,68
0,192	0,188	0,212	1,38	1,68	3,10	0,26	0,32	0,66
0,136	0,139	0,164	1,58	1,85	3,55	0,21	0,26	0,58
0,072	0,093	0,124	1,79	2,07	3,89	0,13	0,19	0,48



0,019	0,023	0,076	1,98	2,31	4,43	0,04	0,05	0,34
-------	-------	-------	------	------	------	------	------	------

onde P é a potência da célula calculada pelo produto $E \times I$

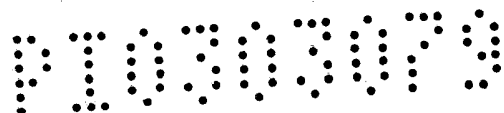
De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7 acima, foram obtidas eficiências de célula de 39,6% para uma operação à 27°C; 42,6% à 40°C e 39,0% à 60°C, sendo constatado que a adição de água praticamente não alterou a eficiência total da célula de combustível com bistrifluorometanosulfonilamidato de triciclohexil-tetradecil-fosfônio.

EXEMPLO 7

10 Numa célula de combustível comercial como a descrita no exemplo 1 são colocados 100 mL de hexafluorofosfato de 1-metil-3-*n*-butil-imidazólio (BMI.PF₆). O sistema foi alimentado com gás combustível puro, hidrogênio, e ar comprimido como gás oxidante, operando à temperatura ambiente. Os resultados obtidos do sistema operando com líquido iônico seco, com 5% e 10% de água ultrapura
15 são apresentados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8: Desempenho de Célula de Combustível comercial com eletrólito hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metil-imidazólio seco, com 5% e 10% de água à temperatura ambiente, utilizando ar comprimido.

E / V			I / mA			P / mW		
0%	5%	10%	0%	5%	10%	0%	5%	10%
0,418	0,215	0,245	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,408	0,210	0,243	0,26	0,13	0,15	0,11	0,03	0,04
0,383	0,184	0,230	0,68	0,58	0,55	0,26	0,11	0,13
0,329	0,155	0,214	1,10	1,00	0,92	0,36	0,16	0,20
0,285	0,130	0,201	1,69	1,41	1,36	0,48	0,18	0,27
0,257	0,106	0,190	2,17	1,88	1,84	0,56	0,20	0,35



0,232	0,093	0,177	2,57	2,20	2,50	0,60	0,20	0,44
0,199	0,082	0,164	3,10	2,50	3,40	0,62	0,21	0,56
0,171	0,049	0,143	3,74	3,40	4,80	0,64	0,17	0,69
0,117	0,036	0,109	5,00	3,70	6,00	0,59	0,13	0,65

onde P é a potência da célula calculada pelo produto $E \times I$

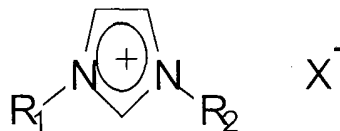
De acordo com o apresentado na Tabela 8, foram obtidas eficiências de 28,2% para hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio seco, 14,5% para hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio com 5% de água, 16,6% para hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio com 10% de água.

REIVINDICAÇÕES:

1. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS caracterizado pelo fato do eletrólito ser um líquido iônico ou sal fundido à temperatura ambiente.

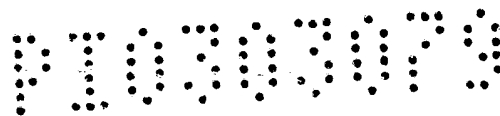
5 2. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos eletrólitos líquidos iônicos serem sais de amônio quaternários, sais de fosfônio ou qualquer líquido iônico que tenha elevada condutividade elétrica, baixa viscosidade, elevada
10 estabilidade química e empregue gases como o hidrogênio, o oxigênio ou ar.

3. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato dos sais de amônio quaternários serem preferencialmente os
15 compostos obtidos pela reação entre um composto dialquilimidazólio e um sal de metal alcalino como NaBF_4 , KBF_4 , NaPF_6 ou KPF_6 , conforme a estrutura abaixo:



4. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo
20 fato de R_1 e R_2 serem, independentemente, grupamentos alquila como metila, etila, propila ou qualquer grupamento alquila com fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ e o grupamento X é um ânion não coordenante.

5. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo
25 fato dos sais de fosfônio serem constituídos por



bistrifluorometanosulfonilamidato de triciclo-hexil-tetradecil-fosfônio e seus derivados.

5 6. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico é preferencialmente BMI.BF₄.

7. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico é preferencialmente BMI.BF₄ com água entre 5% e 20% (v/v).

10 8. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico é preferencialmente BMI.BF₄ a temperatura compreendida entre 25°C e 60°C.

15 9. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico é preferencialmente BMI.BF₄ com água a diferentes temperaturas

20 10. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico é preferencialmente BMI.BF₄ com ar

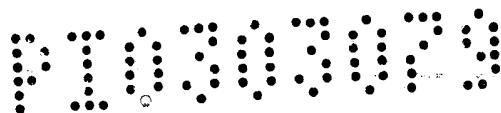
11. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico é preferencialmente BMI.PF₆

25 12. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico é preferencialmente BMI.PF₆ com água

13. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo

fato de que o líquido iônico é preferencialmente BMI.PF₆ com água a temperatura compreendida entre 25°C e 60°C.

14. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETROLITOS, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo
5 fato de que o líquido iônico é preferencialmente fosfônio com água (de 5-25% v/v) a temperaturas entre 25°C e 60°C.



RESUMO

CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL UTILIZANDO NOVOS ELETRÓLITOS

São descritas células de combustível para produção de energia
5 que utilizam como eletrólitos líquidos iônicos ou sal fundido à
temperatura ambiente, sendo os líquidos iônicos do tipo sais de
amônio, sais de fosfônio, sais de imidazólio e correlatos, passíveis de
utilização em ampla faixa de condições operacionais, com
10 temperaturas que vão da temperatura ambiente até 250°C e pressões
que vão da pressão ambiente até 200 atm, com eficiências totais que
variam entre 15% e 68%.