



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013029738-7 B1



(22) Data do Depósito: 21/05/2012

(45) Data de Concessão: 30/06/2020

(54) Título: MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL, MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA ELÉTRICA DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL, E CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

(51) Int.Cl.: H01M 8/04.

(30) Prioridade Unionista: 19/05/2011 IT VR2011A000109.

(73) Titular(es): GENIO S.R.L..

(72) Inventor(es): STEFANO CAVALLI.

(86) Pedido PCT: PCT IB2012052541 de 21/05/2012

(87) Publicação PCT: WO 2012/156957 de 22/11/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 19/11/2013

(57) Resumo: MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL , MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA ELÉTRICA DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL , E CÉLULA DE 5 COMBUSTÍVEL", em que , de acordo com um primeiro aspecto, o presente pedido de patente de invenção refere-se a um método de controle de uma célula de combustível , compreendendo uma etapa de controle da eficiência elétrica de uma célula de combustível por unidade de área de superfície ativa , 10 verificando e/ou ajustando a densidade de corrente produzida na célula de combustível por unidade de área de superfície ativa ; de acordo com outro aspecto , o presente pedido de patente de invenção diz respeito a uma célula de combustível adequada para a obtenção de uma potência elétrica que 15 compreende , entre outras coisas , meios de controle da eficiência elétrica da célula de combustível , incluindo os meios adequados para a verificação e/ou ajuste da densidade da corrente produzida na célula de combustível por unidade de área de superfície ativa .

“MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL, MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA ELÉTRICA DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL, E CÉLULA DE COMBUSTÍVEL”

CAMPO DE APLICAÇÃO

[0001] O presente pedido de patente de invenção refere-se a um novo método de controle e maximização da eficiência elétrica e potência de uma célula de combustível.

ESTADO DA TÉCNICA

[0002] Como é conhecido na técnica, uma célula de combustível é um dispositivo ou aparelho eletroquímico apropriado para produzir uma força eletromotriz, aproveitando-se da troca de elétrons que ocorre nas reações Redox. A eficiência elétrica de um dispositivo eletroquímico é medida pela relação de conversão de energia química, que é aqui definida como energia livre de Gibbs, associada a uma quantidade molar unitária dos reagentes envolvidos em uma reação Redox, que tem lugar no dispositivo eletroquímico em questão, na energia elétrica.

[0003] Até agora, a busca geral tem sido direcionada à redução ao mínimo dos custos de produção de uma célula de combustível, que é diretamente proporcional à área de superfície ativa dos eletrodos envolvidos, e essa necessidade guiou os esforços de pesquisa para o desenvolvimento de células de combustível com a maior relação possível de densidade de energia elétrica fornecida por unidade de área de superfície ativa dos eletrodos.

[0004] Além disso, as estratégias de desenvolvimento de célula de combustível de hoje, independentemente dos processos eletroquímicos específicos que ocorrem na célula de combustível, baseiam-se no pressuposto de que as resistências internas inibidoras de uma célula de

combustível são definidas pelas características tecnológicas do aparelho em si, tais como os tipos de materiais, catalisadores, arquitetura da célula, eletrólitos e a termodinâmica das reações que ocorrem no aparelho. O mesmo também se aplica a eficiência elétrica. Além disso, o fornecimento dos fluxos de alimentação dos reagentes a uma pressão e concentração quase constantes implica que a densidade de energia elétrica produzida por unidade de área de superfície ativa também é determinada pelas características tecnológicas do aparelho. Isto implica que, uma vez que a densidade de energia elétrica reproduzível por uma determinada peça de tecnologia eletroquímica é fixa, sendo possível determinar a potência elétrica total simplesmente determinando a área de superfície dos eletrodos totais envolvido na reação.

[0005] Mais particularmente, independentemente da tecnologia utilizada, geralmente é assumido implicitamente que a relação entre a densidade de corrente produzida por unidade de área de superfície ativa (ou seja, a densidade de energia elétrica produzida por unidade de área de superfície ativa dos eletrodos) e a eficiência elétrica de uma célula de combustível, é insignificante ou nenhuma. Em outras palavras, a teoria estabelecida foi a que a eficiência da célula de combustível é independente da densidade de corrente elétrica obtida por unidade de área de superfície ativa dos eletrodos. Esta suposição, juntamente com a necessidade de reduzir os custos de produção de células de combustível tem levado à busca de materiais, catalisadores, arquiteturas de célula, eletrólitos e processos voltados para obter a resistência interna mais baixa possível e a densidade de corrente mais alta possível por unidade de área de superfície ativa.

[0006] Com referência a uma célula de combustível, as "principais reações Redox" são definidas como as reações Redox envolvidas na produção de uma corrente elétrica que flui em um circuito externo ligado em paralelo com a célula de combustível. Quaisquer produtos químicos não envolvidos nas reações Redox principais são definidos como "diluentes", considerando que quaisquer produtos químicos realmente envolvidos nas principais reações Redox são definidos como "reagentes". Claro, os diluentes incluem aqui toda a gama de possíveis produtos químicos.

RESUMO DA INVENÇÃO

[0007] O objeto principal da presente invenção é fornecer um método de controle da eficiência elétrica de uma célula de combustível de forma fácil e rápida.

[0008] Outro objeto da presente invenção é fornecer um método de controle da eficiência elétrica de uma célula de combustível antes do funcionamento da célula de combustível em si.

[0009] Outro objeto da presente invenção é fornecer um método de controle da potência elétrica de uma célula de combustível que seja adequado para otimização dinâmica, de acordo com exigências do equilíbrio entre potência e eficiência da corrente, aumentando, assim, a eficiência de conversão de energia até quase 100% em relação à energia livre de Gibbs, associada com as reações que ocorrem na célula de combustível.

[0010] Outro objeto da presente invenção é fornecer um método de controle da potência elétrica de uma célula de combustível, independentemente das características tecnológicas da célula de combustível e dos fenômenos cinético-

químicos que ocorrem na célula de combustível.

[0011] Outro objeto da presente invenção é fornecer um método de controle da potência elétrica de uma célula de combustível, independentemente da quantidade de áreas de superfície ativa dos eletrodos envolvidos nas reações.

[0012] Outro objeto da presente invenção é fornecer um método para medir a eficiência elétrica de uma célula de combustível.

[0013] Outro objeto da presente invenção é fornecer um método de controle e medição da potência elétrica de uma célula de combustível adequada para controlar qualquer tipo de célula de combustível.

[0014] Outro objeto da presente invenção é fornecer um método para controlar a relação entre energia térmica e energia elétrica produzida por uma célula de combustível.

[0015] Outro objeto da presente invenção é fornecer uma célula de combustível na qual a eficiência elétrica possa ser controlada rapidamente.

[0016] Outro objeto da presente invenção é fornecer uma célula de combustível que seja apropriada para a obtenção de uma alta eficiência elétrica.

[0017] Outro objeto da presente invenção é fornecer uma célula de combustível para maximizar a eficiência elétrica e a potência de uma célula de combustível.

[0018] De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, é fornecido um método de controle de uma célula de combustível que compreende uma etapa de controle da eficiência elétrica de uma célula de combustível por unidade de área de superfície ativa, verificando e/ou ajustando a

densidade de corrente produzida na célula de combustível por unidade de área de superfície ativa.

[0019] De forma vantajosa, o método de controle de uma célula de combustível, de acordo com a presente invenção, compreende as seguintes etapas:

- determinar, a uma pressão de operação pré-determinada, uma curva de eficiência elétrica por unidade de área de superfície ativa em função da densidade de corrente produzida na célula de combustível por unidade de área de superfície ativa;
- estabelecer um valor de eficiência elétrica desejado, determinando, assim, uma densidade de corrente adequada, de acordo com a curva de eficiência elétrica; e
- produzir, na célula de combustível, um valor de densidade de corrente igual à ou inferior à referida densidade de corrente adequada.

[0020] De forma mais vantajosa, o método compreende as seguintes etapas:

- determinar, a uma pressão de operação pré-determinada, uma curva de potência elétrica por unidade de área de superfície ativa, em função da densidade da corrente produzida na célula de combustível por unidade de área de superfície ativa,
- determinar o montante total da superfície ativa;
- estabelecer um valor de potência elétrica desejado, determinando, assim, uma eficiência elétrica e uma densidade de corrente, em conformidade com a curva de eficiência elétrica e com a curva de potência elétrica.

[0021] De forma ainda mais vantajosa, a densidade de corrente é estabelecida com base no(s) valor(es) de diluição de, pelo menos, um reagente utilizado para abastecer a reação que ocorre na célula de combustível.

[0022] Preferencialmente, a densidade de corrente aumenta ou diminui, seja adicionando ou subtraindo os reagentes ou diluentes, tanto os já disponíveis quanto os que foram ou que estão sendo alimentados na área catódica e/ou anódica da referida célula de combustível, diminuindo ou aumentando, assim, a eficiência elétrica.

[0023] De acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um método de avaliação da eficiência elétrica de uma célula de combustível, compreendendo as seguintes etapas:

- organizar um circuito, incluindo uma célula de combustível e um resistor eletricamente conectado à célula de combustível,
- prover o circuito com reagentes tendo diluição conhecida;
- avaliar uma eficiência elétrica de referência para a célula de combustível fornecida com os reagentes tendo diluição conhecida;
- avaliar a queda de tensão de referência através do resistor;
- mudar a diluição de, pelo menos, um reagente;
- trocar a resistência do resistor até que uma queda de tensão através do resistor igual à queda de tensão de referência seja obtida; e
- avaliar a eficiência elétrica da célula de combustível com base na eficiência elétrica da célula de combustível, na diluição dos reagentes a serem alimentados na célula de combustível antes e depois de mudar a diluição de, pelo menos, um reagente, e com base na relação das resistências do resistor, antes e depois de alterar a resistência do resistor.

[0024] De acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um método de avaliação da eficiência elétrica de uma célula de combustível, compreendendo as

seguintes etapas:

- organizar a primeira célula de combustível, cuja eficiência elétrica deverá ser determinada, em conexão elétrica com um primeiro resistor de valor de resistência conhecido, obtendo, assim, um primeiro circuito;
- organizar um segundo circuito, incluindo uma segunda célula de combustível idêntica à primeira célula de combustível, e um segundo resistor eletricamente conectado à segunda célula de combustível,
- prover o primeiro e o segundo circuito com reagentes tendo diluição(ões) conhecida(s);
- avaliar a eficiência elétrica da segunda célula de combustível com base em sua(s) respectiva(s) diluição(ões) de reagente(s);
- avaliar a queda de tensão através do resistor do primeiro e do segundo circuito;
- manter o segundo resistor em um valor predeterminado e variar o primeiro resistor até a mesma queda de voltagem através do resistor do primeiro e do segundo circuito ser obtida, determinando, assim, um primeiro valor de resistor; e
- avaliar a eficiência elétrica da primeira célula de combustível com base na eficiência elétrica da segunda célula de combustível, na(s) diluição(ões) de reagentes a ser(em) alimentada(s) na célula de combustível e com base na relação do valor do primeiro resistor para o valor predeterminado do segundo resistor.

[0025] De acordo com outro aspecto da presente invenção uma célula de combustível é fornecida, a qual é apropriada para obtenção de uma potência elétrica, compreendendo:

- um invólucro no qual um espaço intermediário é delimitado entre um espaço catódico e um espaço anódico;
- pelo menos, um material eletrolítico localizado no espaço intermediário;
- um eletrodo positivo, eletricamente ligado à extremidade do referido material eletrolítico, no espaço catódico;
- um eletrodo negativo, eletricamente ligado à extremidade do material eletrolítico, no espaço anódico;
- uma mistura oxidante de entrada em comunicação fluídica com o referido espaço catódico; e
- uma mistura redutora de entrada em comunicação fluídica com o referido espaço anódico,
- a célula de combustível compreendendo meios de controle da eficiência elétrica da célula de combustível, incluindo os meios adequados para verificação e/ou ajuste da densidade de corrente produzida na célula de combustível por unidade de área de superfície ativa.

[0026] De forma vantajosa, os referidos meios adequados para verificar a densidade de corrente são compostos por meios adequados para verificar o valor de diluição dos reagentes da célula de combustível.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0027] Aspectos e vantagens adicionais da presente invenção são detalhados pela seguinte descrição das aplicações específicas da presente invenção, referindo-se às figuras que a acompanham, nas quais:

- A figura 1 mostra um diagrama relacionado a uma curva de potência elétrica e uma curva de eficiência elétrica de uma célula de combustível como uma função do parâmetro de diluição λ da mistura oxidante de entrada (relação entre o volume de

oxigênio puro e nitrogênio puro utilizados como diluente, a uma temperatura de 20° C e pressão de 1 atm);

- A figura 2 mostra um diagrama relacionado a uma curva de potência elétrica de uma célula de combustível de eletrólito de polímero como uma função do parâmetro de diluição λ da mistura oxidante de entrada (relação entre o volume de oxigênio puro e nitrogênio puro utilizados como diluente, a uma temperatura de 20° C e pressão de 1 atm);
- A figura 3 mostra um diagrama relacionado a uma curva de eficiência elétrica de uma célula de combustível de eletrólito de polímero como uma função de concentração de oxigênio em uma mistura oxidante de entrada com nitrogênio puro a uma temperatura de 20°C e pressão de 1 atm; e
- As figuras 4 a 7 mostram esquematicamente um método e uma célula de combustível respectiva, de acordo com a presente invenção.

[0028] Nas figuras, os componentes ou peças equivalentes ou similares são marcados com os mesmos números de referência.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS APLICAÇÕES PREFERENCIAIS

[0029] Um método, em conformidade com a presente invenção, baseia-se na conclusão de que existe uma estrita correlação entre a eficiência de uma célula de combustível e a corrente elétrica produzida por unidade de superfície ativa da célula de combustível e, por sua vez, a densidade de corrente produzida por unidade de superfície ativa (ou seja, a densidade de energia elétrica produzida por unidade de área de superfície ativa). Tal correlação é solicitada pelas características intrínsecas da célula de combustível, como a arquitetura de célula de combustível, eletrólito(s),

catalisador(es) e a termodinâmica da reação ocorrendo na célula de combustível, i. e., independentemente da tecnologia utilizada. Mais particularmente, a mesma correlação se deve, aparentemente, a uma interação entre o recurso eletrônico intrínseco de uma célula de combustível e uma característica intrínseca da reação ocorrendo na mesma.

[0030] Os resultados de pesquisa do requerente mostraram que é possível controlar dinamicamente a densidade de corrente gerada por uma célula de combustível agindo sobre os parâmetros totalmente independentes da tecnologia de célula de combustível adotada, tais parâmetros tipicamente incluindo pressão e diluição da oxidação e/ou agentes redutores usados para alimentar a reação da superfície.

[0031] Do ponto de vista eletrônico, uma célula de combustível pode ser considerada como uma fonte de corrente com um capacitor em paralelo, cuja capacitância é determinada pelas características tecnológicas da célula de combustível específica envolvida. Devido a cinética das reações eletroquímicas envolvidas, um ruído eletroquímico é gerado, o que é proporcional à taxa de reações eletroquímicas, esta resultando em um ruído elétrico, sendo obtido com as placas do capacitor que tem uma frequência e uma amplitude proporcional à densidade da corrente produzida por unidade de superfície ativa. Quanto maior a densidade de corrente produzida, maior a sobretensão de cátodo e a energia elétrica dissipada por efeito de Joule sobre o capacitor, o que provoca um aumento de temperatura na célula de combustível e, portanto, uma redução da eficiência de energia elétrica.

[0032] A este respeito, o requerente da presente invenção descobriu que cada célula de combustível pode

ser adequadamente descrita por duas curvas ou diagramas característicos, isto é, a curva de potência elétrica (a seguir designada $EPC(P_{OX};P_{RED})$ / *electric power output curve*) e a curva de eficiência elétrica (a seguir designada $EEC(P_{OX};P_{RED})$ / *electric efficiency curve*) ambas definidas por unidade de área de superfície ativa e descrevendo, respectivamente, a variação de potência elétrica e eficiência elétrica da célula como função da densidade de corrente da célula combustível, i. e., como função da pressão de reagentes, diluição ou concentração de uma célula de combustível testada, controlada pelo método, de acordo com a invenção. Tais curvas são mostradas no diagrama da Figura 1 e geralmente dependem da pressão dos reagentes na câmara de alimentação e das características tecnológicas da célula de combustível, já que ambos dependem do valor da capacitância do capacitor acima referido.

[0033] O diagrama da Figura 1 mostra que, na célula de combustível testada, um aumento consideravelmente maior na eficiência elétrica foi obtido por diluições de oxigênio (diluição média de oxigênio no nitrogênio do ar) superiores um valor limiar específico, i. e. 21%. Deve-se notar que, de acordo com a presente invenção, a eficiência elétrica aumenta se as concentrações de oxigênio em misturas oxidante de entrada são reduzidas, mas um notável aumento da eficiência elétrica é obtido pela concentração de oxigênio na mistura oxidante de entrada inferior a 21%.

[0034] Estes resultados experimentais são de interesse substancial já que abrem novas oportunidades para o desenvolvimento de novos sistemas de conversão de energia, tanto os primários, e.g. termelétricas baseadas na combustão de combustíveis fósseis, quanto os secundários, e.g. motores,

sistemas de armazenamento de energia, equipamentos auxiliares e semelhantes, e dessa forma, não se basear mais em tecnologias termo-cinéticas que são bastante limitadas em eficiência, mas sim em tecnologias eletroquímicas de alta eficiência. Assim, devido a presente invenção, tanto a eficiência quanto os custos podem ser melhorados.

[0035] Mais particularmente, sistemas de conversão primária podem incluir, por exemplo, as células de combustível fornecidas por metano, etano, propano, carvão gasificado, qualquer hidrocarboneto reformado, enquanto que sistemas de conversão secundários podem incluir, por exemplo, células de combustível fornecidas por qualquer hidrocarboneto reformado ou hidrogênio derivado de reforma. Referindo-se a células de combustível fornecidas por hidrogênio derivado de reforma ou carvão gasificado, a mistura redutora fornecida pode incluir CO e CO₂, que atuam como diluentes atuantes do reagente redutor, e. g. o hidrogênio.

[0036] Os mesmos resultados também mostram que é possível projetar sistemas de controle de energia elétrica, mesmo que integrados na célula de combustível, adequado para aperfeiçoar dinamicamente, de acordo com os requisitos, o equilíbrio entre potência e eficiência e para aumentar a eficiência de conversão de energia da célula combustível para valores muito perto de 100%, em relação a energia livre de Gibbs, associada à quantidade de moles de reagentes envolvidos na reação que ocorre no aparelho.

[0037] Tal aumento no desempenho de uma célula de combustível é obtido modificando-se a densidade de corrente elétrica produzida nas superfícies do eletrodo ativo, agindo sobre um parâmetro externo, como a diluição de oxidante e/ou

redução do(s) agente(s) utilizado(s) para abastecer a reação que ocorre no aparelho.

[0038] Podem ser utilizados outros métodos para se definir a densidade de corrente produzida na superfície do eletrodo ativo, e.g. alterando-se a permeabilidade das camadas de difusão do gás, a condutividade dos eletrodos ou a concentração do eletrólito. Estas técnicas envolvem a manipulação direta da célula de combustível usada e não permitem um controle dinâmico da densidade de corrente, já que é obtido agindo-se sobre a diluição de oxidante e/ou do(s) agente(s) redutor(es).

[0039] Além disso, a densidade de corrente pode ser controlada ou ajustada devido à combinação das técnicas acima mencionadas.

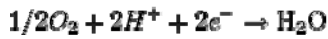
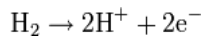
[0040] Assim, o método de controle, de acordo com a presente invenção, é aplicável, independentemente da tecnologia da célula combustível adotada. Além disso, o fenômeno intrínseco de cinética química em que se baseia, torna possível a aplicação do método de controle à células de combustível de qualquer tipo, de acordo com a invenção, independentemente da geometria da célula, do processo eletroquímico envolvido ou do tipo de combustível a ser utilizado.

[0041] Uma vez que as curvas características EPC ($P_{OX}; P_{RED}$) e EEC ($P_{OX}; P_{RED}$) de uma célula de combustível são determinados experimentalmente, podendo-se aumentar (até um valor de concentração máximo definido pela fonte de alimentação do reagente) ou diminuir (com nenhuma limitação) a diluição ou concentração do(s) reagente(s) que participam nas reações que ocorrem na célula de combustível.

[0042] Um aumento ou diminuição na concentração do(s) reagente(s) pode ser causado se adicionando ou subtraindo reagente(s) ou diluente(s), tanto os já disponíveis quanto os sendo alimentados anteriormente ou durante, à área catódica e/ou anódica da referida célula de combustível. O(s) reagente(s) ou diluente(s) podem ser adicionados ou subtraídos tanto de uma forma química quanto de forma física.

EXEMPLO: APLICAÇÃO DO MÉTODO DE CONTROLE DE POTÊNCIA E EFICIÊNCIA ELÉTRICA DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PEM:

[0043] Uma célula de combustível de eletrólito polimérico (PEM) foi usada para produzir uma força eletromotriz, explorando a seguinte reação Redox entre oxigênio e hidrogênio:



Principal Reação Redox

[0044] A célula de combustível foi alimentada com hidrogênio obtido por eletrólise e com misturas estequiométricas variáveis de oxigênio-nitrogênio (tendo um valor diferente da relação estequiométrica média λ).

[0045] A função λ , quando parametrizado em uma dimensão no eixo coordenado z , ao longo do canal ou câmara do espaço catódico, geralmente é definida como:

$$\lambda := \frac{V_{o_2} [l]}{V_{mix} [l]} = \lambda(z, t) \rightarrow (0,1) \quad (1)$$

onde V_{o_2} é o volume de oxigênio puro à pressão ambiente e a uma temperatura de 4°C, V_{mix} é o volume da mistura oxidante de entrada (nas mesmas condições padrão), e t é o tempo. No caso de um transporte ideal de oxigênio através das camadas porosas

(que geralmente estão localizadas sobre o eletrodo catódico e estão dispostas de forma a aumentar a distribuição de oxigênio nelas) e assumindo a condição de fluxo mínimo de alimentação da mistura oxidante:

$$\phi_{feed}^{O_2} \approx \phi_{consumption}^{O_2} \quad (2)$$

onde $\phi_{feed}^{O_2}$ é o fluxo de entrada e $\phi_{consumption}^{O_2}$ é o fluxo de consumo, a concentração de oxigênio local diminui exponencialmente com z , de acordo com o seguinte algoritmo:

$$\lambda(z) = \lambda_{bulk} e^{\frac{-z}{\alpha}} \quad (3)$$

onde λ_{bulk} é a relação estequiométrica entre a mistura de oxigênio e oxidante (i. e. oxigênio mais diluente) na mistura oxidante de entrada (veja abaixo).

[0046] Para reduzir o efeito (3), mantendo a concentração de oxigênio quase uniformemente distribuída ao longo do canal ou câmara do espaço catódico, foi escolhido para trabalhar com uma célula, tendo uma superfície quadrada ativa (lado de 2 cm) com uma abertura central através do qual o oxigênio foi fornecido ao canal catódico ou câmara, e definir o fluxo de alimentação 75 vezes maior que o fluxo de consumo, a fim de satisfazer a condição

$$\phi_{feed}^{O_2} \gg \phi_{consumption}^{O_2} \quad (4)$$

[0047] A fim de satisfazer a condição de invariância do tempo

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

a célula foi alimentada com pressão constante (uma ligeira sobrepressão atmosférica) e a relação constante de gás estequiométrico λ_{bulk} .

[0048] Medidas do potencial da célula de circuito aberto e a corrente que flui no circuito foram feitas medindo-se a queda de tensão através de uma resistência conhecida, eletricamente conectada à célula, em paralelo com a mesma. As medidas realizadas permitiram também determinar a sobretensão de cátodo em função da densidade de corrente ($\eta = E - E_{eq}$).

Tabela 1

%O ₂ λ	(mA)	H (1Ω) (mV)
100,0%	400	-634
50,0%	396	-638
33,3%	392	-642
20,0%	381	-653
16,7%	372	-669
13,3%	330	-704
10,0%	351	-683
6,7%	328	-706
5,0%	265	-769

[0049] As medições de corrente mostram, na área de superfície ativa de cátodo constante Θ^c , uma diminuição da densidade média da corrente de superfície, enquanto λ diminui em direção a 0.

[0050] A eficiência elétrica μ^e da célula pode ser definida como:

$$\mu^e = \frac{W^e}{K_{O_2} V^c} \in [0,1] \quad (6)$$

onde $K_{O_2} 285.83 \left[\frac{KJ}{mol} \right]$ é a densidade molar da energia livre de Gibbs, associada com o oxigênio no que diz respeito a reação:

(7)

$V^c \left[\frac{mol}{s} \right]$ é o $\frac{1}{2} O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$ consumo de oxigênio na unidade de tempo t e $W^c \left[\frac{KJ}{s} \right]$ é a energia elétrica gerada pela célula de

combustível. Mais particularmente, pode-se observar que com $\mu^e=1$, toda energia livre de Gibbs na reação (6) é transformada em energia elétrica.

[0051] Agora, pode-se observar que:

$$V^c = \frac{\lambda\phi}{\Theta^c} \quad (8)$$

onde Θ^c é a área de superfície ativa do catodo e ϕ é o fluxo da mistura oxidante ou oxidantes de entrada:

$$\mu^e = \frac{W^e}{K_{O_2}} \frac{\Theta^c}{\lambda\phi} \quad (9)$$

[0052] Observamos primeiro que, em geral, é bastante razoável supor que, enquanto puderem ser considerados insignificantes os efeitos de borda, a seguinte condição de invariância.

$$\frac{\partial\mu^e}{\partial\Theta^c} = 0 \quad (10)$$

[0053] Suponha agora que considere também a condição de invariância da eficiência elétrica do parâmetro de diluição:

$$\frac{\partial\mu^e}{\partial\lambda} = 0 \quad (11)$$

[0054] Por definição, é sabido que:

$$\mu^e = \frac{W^e}{K_{O_2}} \frac{\Theta^c}{\lambda\phi} \quad (12)$$

[0055] Agora, se as condições (10) e (11) devem ser respeitadas, a quantidade W^e deve ser dada pela seguinte fórmula:

$$W^e = A \cdot \frac{\lambda}{\Theta^c} \quad (13)$$

onde A é um constante apropriada de proporcionalidade.

[0056] Assim, se a suposição (11) estiver correta, uma dependência linear entre a potência elétrica da célula e o parâmetro de diluição λ devem ocorrer.

[0057] No entanto, foi realizado um número de testes, os respectivos resultados são mostrados no Gráfico da Figura 2, que claramente demonstrou que tal dependência linear não é obtida, mostrando, assim, falsa a hipótese (11).

[0058] Tais observações e testes possibilitam deduzir a existência de uma relação funcional não trivial, vinculando essas quantidades e, em particular, permitem observar uma melhoria significativa na eficiência da energia, reduzindo a densidade de superfície da corrente, o que significa nomeadamente que, no intervalo das medidas consideradas no lugar da condição de relatório (11) é, em vez disso, a condição:

$$\frac{\partial \mu^e}{\partial \lambda} \leq 0 \quad (14)$$

[0059] Como será compreendido a partir da fórmula (12), tanto uma relação explícita entre a eficiência elétrica e o parâmetro de diluição e uma relação implícita, podem ser avaliados, a relação implícita ocorrendo já que, na realidade, W^e deve depender do parâmetro de diluição. Além disso, testes realizados pelo requerente da presente aplicação têm mostrado que W^e deve depender do parâmetro de diluição em uma maneira não linear, e, portanto, tais testes confirmaram que a eficiência elétrica de μ^e depende do parâmetro de diluição e, por sua vez, da densidade de corrente.

[0060] Mais particularmente, é interessante notar que a eficiência elétrica das células de combustível depende substancialmente de fatores externos, como parâmetros

de diluição λ , isto é, parâmetros intrínsecos para o processo Redox ao invés de parâmetros estruturais ou parâmetros relativos a geometria da célula.

[0061] Tendo em conta a relação (9), o protocolo descrito acima torna possível também determinar a eficiência elétrica relativa de $\mu^e(\lambda)/\mu^e(\lambda^*)$, que representa o ganho de um valor conhecido da eficiência elétrica $\mu^e(\lambda^*)$.

[0062] Suponha que para comparar dois circuitos, cada um constituído por uma célula de combustível e uma resistência R^λ (o resistor da primeira célula combustível) e R^1 (o resistor da segunda célula combustível) eletricamente conectados, ligados em paralelo com a célula de combustível, a primeira célula sendo alimentada com uma mistura oxidante com $0 < \lambda < 1$, e a segunda célula com uma mistura oxidante tendo $\lambda = 1$.

[0063] A célula de combustível de um circuito é idêntica à célula de combustível do outro circuito, isto é, as células de combustível têm a mesma tecnologia e a mesma quantidade de eletrodos de superfície ativa envolvidas nas reações.

[0064] O consumo de oxigênio ocorre de acordo com a relação $V^c = \frac{\lambda\phi}{\Theta^c}$ e depende linearmente de λ . O consumo de oxigênio dos dois circuitos respectivos ocorrerá de acordo com a seguinte relação:

$$V^c_\lambda = \lambda V^c_1 \quad (15)$$

[0065] Se compararmos a potência elétrica dissipada pelos dois circuitos com o mesmo consumo, deve-se considerar circuitos λ com $FC(0 < \lambda < 1)$ e 1 com $FC(\lambda = 1)$.

[0066] A única equação descrevendo o comportamento elétrico do circuito é relativa à densidade média

de corrente de superfície:

$$I = \overline{J\Theta^c} = k^* F V^c \Theta^c \quad (16)$$

[0067] A variável a ser definida é a resistência R^λ e/ou R^1 .

[0068] Uma opção seria selecionar R^λ e R^1 para que em ambos os circuitos, a queda de tensão através do resistor seja a mesmo.

[0069] A densidade de corrente é proporcional ao parâmetro de diluição, assim, através do circuito alimentado com oxigênio diluído, fluirá uma corrente baixa em relação ao circuito alimentado com oxigênio puro. A fim de obter o mesmo ΔV , as resistências dos dois circuitos devem satisfazer a condição $R^\lambda > R^1$.

[0070] É possível continuar, mantendo R^1 em um valor fixo e variando o resistor R^λ a fim de determinar x (consulte a seguir a fórmula (18)) de tal forma que:

$$\frac{\Delta V^\lambda}{R^\lambda} = I^\lambda = k^* F \frac{\lambda \phi}{\Theta^c} \Theta^c = k^* F \lambda \phi = \lambda I^1 = \lambda \frac{\Delta V^1}{R^1} \quad (17)$$

ou de tal forma que ambas as seguintes condições são satisfatórias:

$$\begin{cases} I^\lambda = \lambda I^1 \\ R^\lambda = x R^1 \end{cases} \quad (18)$$

[0071] Tendo em conta que, por definição

$$\mu^e(\lambda) / \mu^e(1) = \frac{V^c(1) W^e(1)}{V^c(1) W^e(\lambda)} \quad (19)$$

é possível obter

$$\mu^e(\lambda) / \mu^e(1) = \frac{I(1) W^e(\lambda)}{I(\lambda) W^e(1)} = \frac{I(1) \lambda^2 I^2(1) x R^1}{\lambda I(1) I^2(1) R^1} = \lambda x \quad (20)$$

que é

$$\mu^e(\lambda) / \mu^e(1) = \lambda x \quad (21)$$

[0072] Nesse sentido, o requerente da presente

invenção, baseado nas conclusões de que a eficiência elétrica de uma célula de combustível depende da densidade de corrente produzida sobre a área de superfície do eletrodo ativo e, portanto, pode ser controlada definindo a diluição dos reagentes a serem alimentados na célula de combustível, tem também desenvolvido um método de se avaliar e controlar a eficiência elétrica da célula de combustível baseado na eficiência elétrica de uma célula de combustível de referência, tendo uma eficiência elétrica conhecida.

[0073] Claramente, um método de se avaliar e controlar a eficiência elétrica de uma célula de combustível também pode ser obtido fixando-se o parâmetro de diluição da célula de combustível e avaliando a eficiência elétrica dos mesmos, obtendo assim uma eficiência elétrica de referência.

[0074] Depois disso, a eficiência elétrica durante a operação da mesma célula de combustível pode ser avaliada a qualquer momento baseada na fórmula mencionada acima 21.

[0075] Assim, devido a um método de acordo com a presente invenção, é possível avaliar uma eficiência elétrica sem o uso de sensores ou componentes semelhantes, mas referindo-se a uma eficiência elétrica de referência da mesma célula de combustível ou de uma célula de combustível de referência.

Tabela 2

λ	x	$x \lambda$
100,0%	1	1,00
50,0%	2,828	1,41
33,3%	4,85	1,62

20,0%		
16,7%	11,16	1,86
13,3%	15,1	2,01
10,0%	22,9	2,29
6,7%	35,1	2,35
5,0%	48,2	2,41

[0076] O diagrama da Figura 3 mostra que, na célula de combustível testada, foi obtido um aumento consideravelmente maior na eficiência elétrica das concentrações de oxigênio (concentração média de oxigênio em nitrogênio) mais baixo do que um valor limite específico, i. e. 16%.

[0077] Assim, a presente invenção refere-se a um método de controle de uma célula de combustível, que compreende uma etapa de controle da eficiência elétrica de uma célula de combustível por unidade de área de superfície ativa por verificação e/ou ajuste da densidade de corrente produzida na célula de combustível por unidade de área de superfície ativa.

[0078] Como será compreendido, devido a presente invenção, é possível também maximizar a eficiência elétrica e a potência de uma célula de combustível.

[0079] De acordo com a presente invenção, existem dois padrões principais de operação de uma célula de combustível, dependendo se a área de superfície ativa catódica e/ou anódica, envolvidos nas reações, é constante ou variável.

[0080] No caso de uma célula de combustível com área de superfície ativa anódica e catódica, envolvida na constante de reação ao longo do tempo, toda a potência é predeterminada pelo montante total da área de superfície ativa, de acordo com a curva EPC (P_{OX} ; P_{RED}). Nesse sentido, uma vez que

as curvas características são conhecidas e, de preferência, uma vez que o plano previsto da curva de carga, i. e. a curva descrevendo o fornecimento de energia variáveis no tempo necessário para a célula de combustível ao longo de sua vida operativa (a seguir designada VC), também é conhecido, podendo-se determinar a quantidade total da área de superfície ativa que tem de estar envolvida na reação e diluição ideal do(s) reagente(s) a fim de maximizar a eficiência elétrica média fornecida pela célula de combustível ao longo tempo.

[0081] A célula de combustível pode ser concebida de forma a operar com uma diluição de reagente(s) constante ou variável ao longo do tempo e equipar o aparelho com um sistema de controle (integrado) disposto para controlar a diluição de agentes redutores e/ou oxidantes usados.

[0082] A expressão "misturas cruas", na presente invenção, destina-se a indicar qualquer mistura de reagentes e diluentes, tendo uma relação estequiométrica (não controlada) arbitrária entre os produtos químicos, i. e., entre reagentes e diluentes. Essas misturas cruas podem ser fornecidas pela atmosfera (ar usado como mistura oxidante) ou de um armazenamento.

[0083] A expressão "misturas de entrada", por sua vez, indicam todas as misturas de reagentes e diluentes que são usados para alimentar as reações de produtos químicos eletrônicas em uma célula de combustível, sem sofrer qualquer processo de tratamento que modifique a relação estequiométrica dos compostos químicos. Para se obter as misturas de entrada, em geral, é possível misturar juntos um número arbitrário de misturas cruas contendo reagentes e diluentes em proporções diferentes. Deve ser entendido que quando as misturas cruas

tem uma relação estequiométrica correta (ou seja, adequada para ser usada na célula de combustível), as misturas de entrada correspondem às misturas cruas.

[0084] Quando operando em uma configuração de diluição de reagentes constante, onde as concentrações de reagentes de entrada necessários são, respectivamente, $C_0^{(ox)}$ para a mistura oxidante e $C_0^{(red)}$ para a mistura redutora, a concentração de $C_0^{(ox)}$ e $C_0^{(red)}$ é obtida pela adição a, ou subtração das, substâncias diluentes ou reagentes, dependendo tanto se as misturas cruas são mais diluídas ou menos diluídas do que as concentrações de mistura de reagentes de entrada $C_0^{(ox)}$ e $C_0^{(red)}$.

[0085] Tanto uma adição externa ou subtração podem ser realizadas.

[0086] Um esquema de adição externa ou adjunção é mostrado na Figura 4, onde as concentrações de reagentes e diluentes nas misturas cruas são consideradas conhecidas, já que as misturas de entrada são preparadas misturando misturas cruas disponíveis em proporções adequadas para alimentar misturas de entrada em que os reagentes e os diluentes estão em uma relação estequiométrica desejada.

[0087] As misturas de entrada podem ser obtidas diretamente pela mistura das misturas cruas de alimentação imediatamente a montante da célula de combustível ou pela pré-mistura de misturas cruas em dispositivos de armazenamento, dos quais as misturas de entrada são obtidas. As misturas de entrada obtidas assim são então postas a fluir na superfície ativa da célula de combustível e descarregadas quando a concentração dos reagentes é menor que um valor limite predeterminado. Neste caso, é possível obter as alterações

sobre a diluição do tempo de intervenção dos reagentes diretamente na fase de pré-mistura, variando (aumentando ou diminuindo) a taxa de fluxo das misturas cruas ou alterando a concentração de qualquer espécie (i. e. reagentes e diluentes) em cada mistura reagente crua.

[0088] Mais particularmente, a Figura 4 mostra uma célula de combustível 1, que é adequada na obtenção de uma potência elétrica e compreende um invólucro (não mostrado) na qual um espaço intermediário 2 é delimitado entre um espaço catódico 3 e um espaço anódico 4, com pelo menos um material eletrolítico localizado no espaço intermediário 4, enquanto um eletrodo positivo 5 é eletricamente conectado à extremidade do referido material eletrolítico no espaço catódico 3, e um eletrodo negativo 6 é eletricamente conectado à extremidade do material eletrolítico no espaço anódico 4.

[0089] De acordo com a presente invenção, o material eletrolítico pode ser, por exemplo, selecionado do grupo que inclui água salgada, solução aquosa alcalina (KOH), membrana de polímero, ácido fosfórico fundido (H_3PO_4), carbonato fundido, óxido sólido, como óxido cerâmico condutor- O_2 ou óxido cerâmico condutor H^+ .

[0090] Além disso, a célula de combustível inclui meios de controle da eficiência elétrica da referida célula de combustível, compreendendo meios adequados para verificação e/ou ajuste da densidade de corrente produzida na célula de combustível por unidade de área de superfície ativa.

[0091] Além disso, a célula de combustível inclui uma mistura oxidante de entrada 7 na comunicação fluida com o espaço catódico 3 e uma mistura redutora de entrada 8 na comunicação fluida com o espaço anódico 4.

[0092] Particularmente, referindo-se à célula de combustível mostrada na Figura 4, a mistura oxidante de entrada é obtida através da mistura de um número (dois mostrados na figura) de misturas cruas 7a, enquanto a mistura redutora de entrada 8 é obtida através da mistura de um número (dois mostrados na figura), de misturas cruas 8a.

[0093] Misturas de descarga 3a e 4a do espaço catódico 3 e espaço anódico 4, respectivamente, também são mostradas.

[0094] Opcionalmente, a célula de combustível pode incluir meios de controle da eficiência elétrica, incluindo meios adequados para verificar o valor de diluição dos reagentes da célula de combustível.

[0095] Preferencialmente, a célula de combustível compreende:

- meios para verificar a diluição do oxidante e/ou agente(s) redutor(es) usado(s) para abastecer a reação que ocorrerá fora na célula de combustível;
- meios para comparar a(s) diluição(ões) verificadas com valor(es) de diluição máximo desejado(s); e
- meios para aumentar ou diminuir de forma controlada a diluição dos referidos reagentes, diminuindo ou aumentando a eficiência elétrica da referida célula de combustível; tais meios para aumentar ou diminuir podem incluir uma fonte de diluente(s) em comunicação fluida com o espaço catódico, o espaço anódico, mistura oxidante da entrada e/ou a mistura redutora de entrada.

[0096] De forma vantajosa, a célula de combustível pode incluir meios para variar a eficiência elétrica, incluindo os meios para aumentar ou diminuir a

densidade de corrente, o que inclui meios para adicionar ou subtrair os reagentes ou diluentes também já disponível em, alimentados antes ou ao mesmo tempo, à área catódica ou anódica da referida célula de combustível.

[0097] Um esquema de adjunção interna é mostrado na Figura 5, onde é conhecida a concentração de misturas cruas disponíveis, e é possível fornecer um ambiente diluente diretamente na câmara de reação, i. e. os espaços anódicos e catódico da célula de combustível. Então, um volume previamente conhecido da mistura de diluentes é injetado sob pressão na câmara de reação eletroquímica. A célula de combustível é alimentada com a mistura contendo o reagente com um fluxo de alimentação ajustado com relação a taxa de consumo de reagentes para manter uma diluição constante dos reagentes nas câmaras de reação ou canais da célula de combustível. Neste caso, os fluxos de gases de escape são proporcionais à porção de diluentes contidos nas misturas alimentação. Assim, é possível fazer alterações no tempo de diluição dos reagentes variando a pressão da mistura diluente na câmara de reação.

[0098] Um esquema de subtração externo é, por outro lado, mostrado na Figura 6, onde a concentração de misturas cruas disponíveis é conhecida, e as misturas de entrada são preparadas através da remoção de reagentes e/ou diluentes de misturas cruas. A subtração de uma das duas espécies, ou ambas, é realizada externamente ou do lado de fora da câmara de reação e podem ser obtidas através da aplicação de qualquer método físico ou químico adequado (e. g. membrana de absorção (PSA), destilação fracionada ou congelamento, membrana de absorção seletiva e similares). Para este fim, fluxos de subtração 8b e 7b são mostrados.

[0099] As misturas de entrada assim obtidas são então postas a fluir na superfície ativa da célula de combustível e apuradas quando as concentrações dos reagentes são inferiores um valor limite predeterminado. Neste caso, a possibilidade de mudar a diluição dos reagentes na mistura de entrada ao longo do tempo depende do método de subtração física ou química adotado.

[00100] Na Figura 7, é mostrado um esquema de subtração interno, onde as concentrações das misturas cruas disponíveis são conhecidas, e as misturas de entrada são preparadas através da remoção de reagentes e/ou diluentes de misturas cruas. A subtração de uma das duas espécies, ou ambas, é realizada no interior da câmara de reação, isto é, os espaços catódicos 3 e anódicos 4, consulte fluxos de subtração 3b e 4b, e podem ser obtidos através da aplicação de qualquer método físico ou químico adequado (Veja também abaixo). Os fluxos de gases de escape, geralmente constituídos por misturas contendo reagentes e/ou espécies de diluentes e/ou outros produtos químicos, são então descarregados da câmara de reação. Neste caso, a possibilidade de mudar a diluição ao longo do tempo dos reagentes na mistura de entrada depende do método de subtração física ou química adotado.

[00101] Trabalhando na variável de configuração de diluição de reagentes ao longo do tempo, as concentrações $C^{\text{ox}}_{(t)}$ e $C^{\text{red}}_{(t)}$ dos oxidantes e agentes redutores, respectivamente, na mistura da entrada no tempo t , podem ser obtidas aplicando uma das adjunções descrita acima ou esquemas de subtração, métodos ou uma combinação dos mesmos, dependendo se, no tempo t , as misturas de reagente cruas são mais ou menos diluídas em relação às concentrações $C^{\text{ox}}_{(t)}$ e $C^{\text{red}}_{(t)}$.

[00102] De acordo com uma variante, a quantidade de área de superfície(s) ativa(s) catódica(s) e/ou anódica(s), envolvida(s) nas mudanças de reações, i. e. é/são dependentes do tempo e, nesse caso, a célula a combustível é equipada com um sistema de bitola que torna possível controlar ativamente o tamanho da superfície ativa (ou eletrodos) envolvidos na reação ocasionalmente.

[00103] Neste caso, a potência da célula obtida depende da quantidade total de áreas de superfície ativas envolvidas na reação no tempo t .

[00104] Uma célula de combustível geralmente consiste de um número de células de combustível unitárias (a unidade sendo arbitrária) combinadas entre si e ligadas umas às outras em série ou em paralelo, formando assim os chamados montes de células de combustível.

[00105] Geralmente, independente do sistema de medição específico usado para variar ao longo do tempo a quantidade de áreas de superfície ativas envolvidas na reação, é possível representar esquematicamente tal sistema como um sistema que aumenta ou diminui o número de células de combustível unitárias de trabalho (alimentadas com combustível), eletricamente conectadas em paralelo ou em série em um monte.

[00106] Também neste caso o aparelho pode ser projetado de forma a trabalhar com a(s) diluição (ões) reagente(s) constante ou variável ao longo do tempo.

[00107] Os métodos que podem ser aplicados para controlar as concentrações de reagentes e diluentes nas misturas de entrada, em ambas as configurações, com tempo constante ou variável, as concentrações são aquelas descritas

acima, tanto tomadas isoladamente ou em combinadas entre si.

[00108] Em contraste com a configuração descrita acima em que o tamanho das superfícies ativas catódicas e/ou anódicas é definido e mantido constante no tempo, nessa configuração, é possível mudar ocasionalmente a potência elétrica da célula sem alterar a eficiência elétrica escolhida da célula combustível, alcançado definindo-se a concentração dos reagentes na mistura de entrada, em conformidade com a respectiva curva característica EEC ($P_{OX}; P_{RED}$) da célula de combustível em questão.

[00109] De acordo com o estado da técnica, é possível aumentar ou diminuir a potência elétrica de um sistema de célula de combustível apenas agindo no montante total da área de superfície ativa envolvida nas reações, já que a eficiência elétrica da célula de combustível é definida pelas características tecnológicas da própria célula.

[00110] Inversamente, de acordo com a presente invenção, devido à exploração das curvas características de dispositivos eletroquímicos, é possível se obter o seguinte:

- trabalhando com uma área de superfície ativa e uma configuração de diluição de reagentes, constante ao longo do tempo, é possível determinar a montante total da área de superfície ativa que tem que ser envolvida na reação e a diluição ideal dos reagentes, a fim de se obter a potência elétrica desejada e, diferentemente do estado da técnica, também é possível, em conformidade com as curvas características da célula de combustível e com o plano de previsão da curva de carga, obter uma eficiência elétrica média superior a 90%- trabalhando em uma área de superfície ativa e uma configuração de diluição de reagentes variável, constante

ao longo do tempo, em conformidade com as curvas características da célula, EPC ($P_{OX};P_{RED}$) e EEC($P_{OX};P_{RED}$), é possível aumentar ou diminuir ocasionalmente a potência elétrica e a eficiência elétrica, i. e., aumentar ou diminuir o consumo de reagentes por unidade de watt-hora produzido;

- trabalhando na área de superfície ativa variável e uma configuração de diluição de reagentes, constante ao longo do tempo, é possível determinar, de acordo com a curva característica da célula de combustível sendo usada EEC ($P_{OX};P_{RED}$) a diluição ideal do reagente e a quantidade total de área de superfície ativa a ser envolvida, a fim de se obter tanto a potência elétrica máxima quanto a eficiência da célula desejada; Neste caso, uma célula de combustível, de acordo com a presente invenção, é adequada para produzir uma potência elétrica variável em eficiência elétrica constante; e
- trabalhando na área de superfície ativa e configuração de diluição de reagentes variável ao longo do tempo, é possível controlar a energia elétrica, agindo sobre o montante total da área de superfície ativa envolvida na reação e/ou atuando sobre a curva característica EPC ($P_{OX};P_{RED}$) do aparelho, para variar a concentração dos reagentes na mistura de reagentes de entrada; Neste último caso, dependendo da curva característica da célula EEC ($P_{OX};P_{RED}$), também é possível controlar a eficiência elétrica da célula de combustível.

REIVINDICAÇÕES

1. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", caracterizado por ter uma etapa de controle da eficiência elétrica da célula de combustível: verificando e ajustando o gradiente de diluição dos reagentes ao longo de toda a superfície ativa de eletrodos, ou seja, a variação das diluições do reagente entre diferentes partes da superfície ativa de eletrodos; e verificando e/ou ajustando a densidade de corrente local produzida na célula de combustível por unidade da superfície ativa de eletrodos.

2. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por, durante a referida etapa de verificação e ajuste do gradiente de diluição dos reagentes ao longo de toda a superfície ativa de eletrodos, o referido gradiente de diluição ser mantido o mais próximo possível de zero.

3. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por ter as seguintes etapas: determinação, a uma pressão de operação pré-determinada, de uma curva de eficiência elétrica ($EEC (P_{OX}; P_{RED})$) por unidade da área de superfície ativa como uma função da densidade de corrente local produzida na célula de combustível por unidade da superfície ativa de eletrodos; estabelecimento de um valor de eficiência elétrica desejado, determinando, assim, uma densidade de corrente local adequada, de acordo com a curva de eficiência elétrica; e produção, na célula de combustível, de um valor de densidade de corrente local igual ou menor que a referida densidade de corrente local adequada.

4. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE

COMBUSTÍVEL", de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado por ter as seguintes etapas: determinação, a uma pressão de operação pré-determinada, de uma curva de saída de potência elétrica (EPC ($P_{OX}; P_{RED}$)) por unidade de área de superfície ativa como uma função da densidade de corrente local produzida na célula de combustível por unidade da superfície ativa de eletrodos; determinação da quantidade total de superfície ativa; estabelecimento de um valor de saída de potência elétrica desejado, determinando, assim, uma eficiência elétrica e uma densidade de corrente local, de acordo com a curva de eficiência elétrica (EEC ($P_{OX}; P_{RED}$)) e com a curva de saída de potência elétrica (EPC ($P_{OX}; P_{RED}$)).

5. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a: referida densidade de corrente local ser estabelecida com base no(s) valor(es) de diluição local de, pelo menos, um reagente utilizado para abastecer a reação que ocorre na célula de combustível.

6. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por ter as seguintes etapas: verificação da diluição do oxidante e/ou agente(s) redutor(es) utilizado(s) para abastecer uma reação que irá ocorrer na referida célula de combustível; comparação da diluição verificada com o referido valor de diluição desejado; e se a(s) diluição(ões) verificada(s) for(em) maior(es) ou menor(es) que o(s) valor(es) de diluição máximo desejado(s), aumentar ou diminuir de forma controlável a diluição do oxidante e/ou agente(s) redutor(es).

7. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com qualquer uma das reivindicações

anteriores, caracterizado por a referida densidade de corrente local ser aumentada ou diminuída quer adicionando ou subtraindo os reagentes ou diluentes, quer já disponíveis ou antes ou durante sua alimentação à área catódica e/ou anódica da referida célula de combustível, diminuindo ou aumentando, assim, a eficiência elétrica.

8. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por ter uma etapa de avaliação de uma curva de carga (LC) que descreve o fornecimento de energia variável no tempo requerido pela célula de combustível ao longo do ciclo de operação respectivo.

9. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por ter uma etapa de variação da quantidade total de área de superfície ativa envolvida na reação da célula de combustível, assegurando, assim, o fornecimento de energia necessário à célula de combustível.

10. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por ter as seguintes etapas: alimentação das misturas de entrada, incluindo reagentes e diluentes, nas superfícies ativas da célula de combustível, e descarregá-las quando as concentrações dos reagentes forem menores que os valores de limite predeterminados; os referidos diluentes sendo produtos químicos que não participam nas reações redox principais que ocorrem na referida célula de combustível, enquanto os reagentes estão envolvidos nas reações redox principais que ocorrem na referida célula de combustível, a célula de combustível incluindo, pelo menos, uma câmara de

reação em que a reação redox principal ocorre.

11. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por ter a etapa de pré-organização e mistura de uma pluralidade de misturas cruas, obtendo, assim, as referidas misturas de entrada.

12. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por a concentração dos reagentes e diluentes das referidas misturas cruas ser conhecida, enquanto as misturas de entrada são preparadas mesclando as misturas cruas disponíveis em proporções adequadas para a alimentação das misturas de entrada nas quais os reagentes e os diluentes estão em uma relação estequiométrica desejada.

13. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por a concentração das misturas cruas ser conhecida e uma etapa de diluição ser realizada diretamente na câmara de reação da célula de combustível.

14. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por uma mistura de diluente ser injetada sob pressão na câmara de reação da célula de combustível e a célula de combustível ser alimentada com uma mistura contendo o reagente em uma taxa de fluxo de alimentação ajustada em relação à taxa de consumo de reagentes, mantendo, assim, uma diluição constante dos reagentes na câmara de reação da célula de combustível.

15. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por a concentração das misturas cruas ser conhecida, e as

misturas de entrada tendo um valor de diluição igual ou menor que o(s) referido(s) valor(es) de diluição máximo(s) serem preparadas pela remoção de reagentes e/ou diluentes das misturas cruas, a subtração dos referidos reagentes e/ou diluentes sendo realizada fora da câmara de reação da célula de combustível por um método físico ou químico.

16. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por a concentração das referidas misturas cruas ser conhecida, e as misturas de entrada tendo um valor de diluição igual ou menor que o(s) referido(s) valor(es) de diluição máximo(s) serem preparadas pela remoção do(s) reagente(s) e/ou diluente(s) de misturas cruas, a subtração do(s) referido(s) reagente(s) e/ou diluente(s) sendo realizada dentro da câmara de reação da célula de combustível por um método físico ou químico.

17. "MÉTODO DE CONTROLE DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a: referida densidade de corrente local ser estabelecida ou ajustada com base na permeabilidade das camadas de difusão do gás, na condutividade dos eletrodos ou na concentração do eletrólito.

18. "MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA ELÉTRICA DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", caracterizado por ter as seguintes etapas: organização de um circuito, incluindo uma célula de combustível e um resistor eletricamente conectado à referida célula de combustível; fornecimento do referido circuito com reagentes, tendo uma diluição conhecida, e com um gradiente de diluição determinado ao longo de toda a superfície ativa de eletrodos; avaliação de uma eficiência elétrica de

referência para a célula de combustível fornecida com os referidos reagentes, tendo uma diluição conhecida; avaliação da queda de tensão de referência através do resistor; troca da diluição de, pelo menos, um reagente; troca da resistência do resistor até que uma queda de tensão através do resistor igual à queda de tensão de referência seja obtida; e avaliação da eficiência elétrica da célula de combustível com base na eficiência elétrica de referência da célula de combustível, na diluição dos reagentes a serem alimentados na célula de combustível antes e após a troca da diluição de, pelo menos, um reagente e com base nas relações das resistências do resistor antes e após a troca da resistência do resistor.

19. "MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA ELÉTRICA DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", caracterizado por ter as seguintes etapas: organização de uma primeira célula de combustível, cuja eficiência elétrica deverá ser determinada, em conexão elétrica com um primeiro resistor de valor de resistência conhecido, obtendo, assim, um primeiro circuito; organização de um segundo circuito, incluindo uma segunda célula de combustível idêntica à primeira célula de combustível, e um segundo resistor eletricamente conectado à segunda célula de combustível; suprimento do primeiro e segundo circuitos com reagentes, tendo diluição(ões) conhecida(s), e com um gradiente de diluição determinado ao longo de toda a superfície ativa de eletrodos; avaliação da eficiência elétrica da segunda célula de combustível com base em sua(s) respectiva(s) diluição(ões) de reagente; avaliação da queda de tensão através do resistor do primeiro e segundo circuitos; manutenção do segundo resistor (R^1) em um valor predeterminado e variação do primeiro resistor (R^λ) até que a mesma queda de

voltagem, através do resistor do primeiro e do segundo circuitos, seja obtida, determinando, assim, um primeiro valor de resistor; e avaliação da eficiência elétrica da primeira célula de combustível com base na eficiência elétrica da segunda célula de combustível, na(s) diluição(ões) de reagente a ser(em) alimentada(s) na célula de combustível e com base na relação de valor do primeiro resistor ao valor predeterminado do segundo resistor.

20. "CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", adequada para obtenção de uma saída de potência elétrica, tendo: um invólucro no qual um espaço intermediário é delimitado entre um espaço catódico e um espaço anódico; pelo menos, um material eletrolítico localizado no referido espaço intermediário; um eletrodo positivo (5) eletricamente conectado à extremidade do referido material eletrolítico no espaço catódico (3); um eletrodo negativo (6) eletricamente conectado à extremidade do material eletrolítico no espaço anódico (4); uma mistura de entrada oxidante em comunicação fluida com o referido espaço catódico (3); e uma mistura de entrada redutora em comunicação fluida com o referido espaço anódico (4), caracterizada por ter: meios para verificação e ajuste do gradiente de diluição dos reagentes ao longo de toda a superfície ativa de eletrodos, ou seja, a variação das diluições do reagente entre diferentes partes da superfície ativa de eletrodos; e meios para controle da eficiência elétrica da referida célula de combustível, incluindo meios adequados para verificação e/ou ajuste da densidade de corrente produzida na célula de combustível por unidade de área de superfície ativa.

21. "CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 20, caracterizada por os referidos meios para

verificação e ajuste do gradiente de diluição dos reagentes ao longo de toda a superfície ativa de eletrodos terem meios adequados para manter constante e nulo o gradiente de diluição dos reagentes ao longo de toda a superfície ativa de eletrodos, ou seja, a variação das diluições do reagente entre diferentes partes da superfície ativa de eletrodos.

22. "CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 20 ou 21, caracterizada por os referidos meios adequados para verificação da densidade de corrente terem meios adequados para verificação do valor de diluição dos reagentes da célula de combustível.

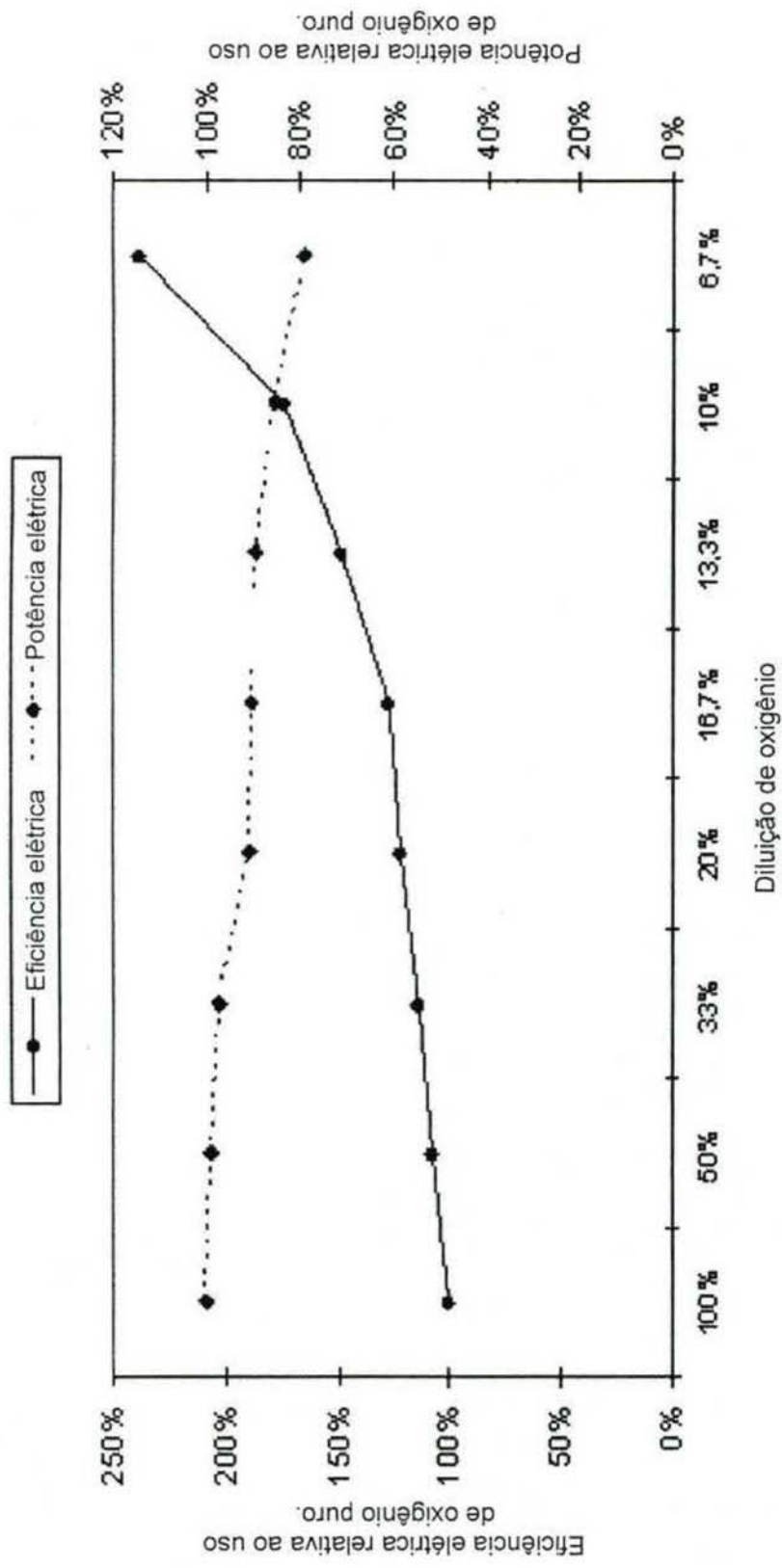
23. "CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 20, 21 ou 22, caracterizada por ter meios para verificação da diluição do oxidante e/ou agente(s) redutor(es) utilizado(s) para abastecer a reação que ocorrerá fora da referida célula de combustível; meios para comparação da(s) diluição(ões) verificadas com o(s) valor(es) de diluição máximo desejado(s); e meios para aumento ou diminuição de forma controlável da diluição dos referidos reagentes, diminuindo ou aumentando, assim, a eficiência elétrica da referida célula de combustível.

24. "CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores de 20 a 23, caracterizada por ter meios para variação da eficiência elétrica, incluindo meios para aumento ou diminuição da densidade de corrente.

25. "CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com a reivindicação 24, caracterizada por os referidos meios para aumento ou diminuição da densidade de corrente terem meios para adição ou subtração dos reagentes ou diluentes, quer já

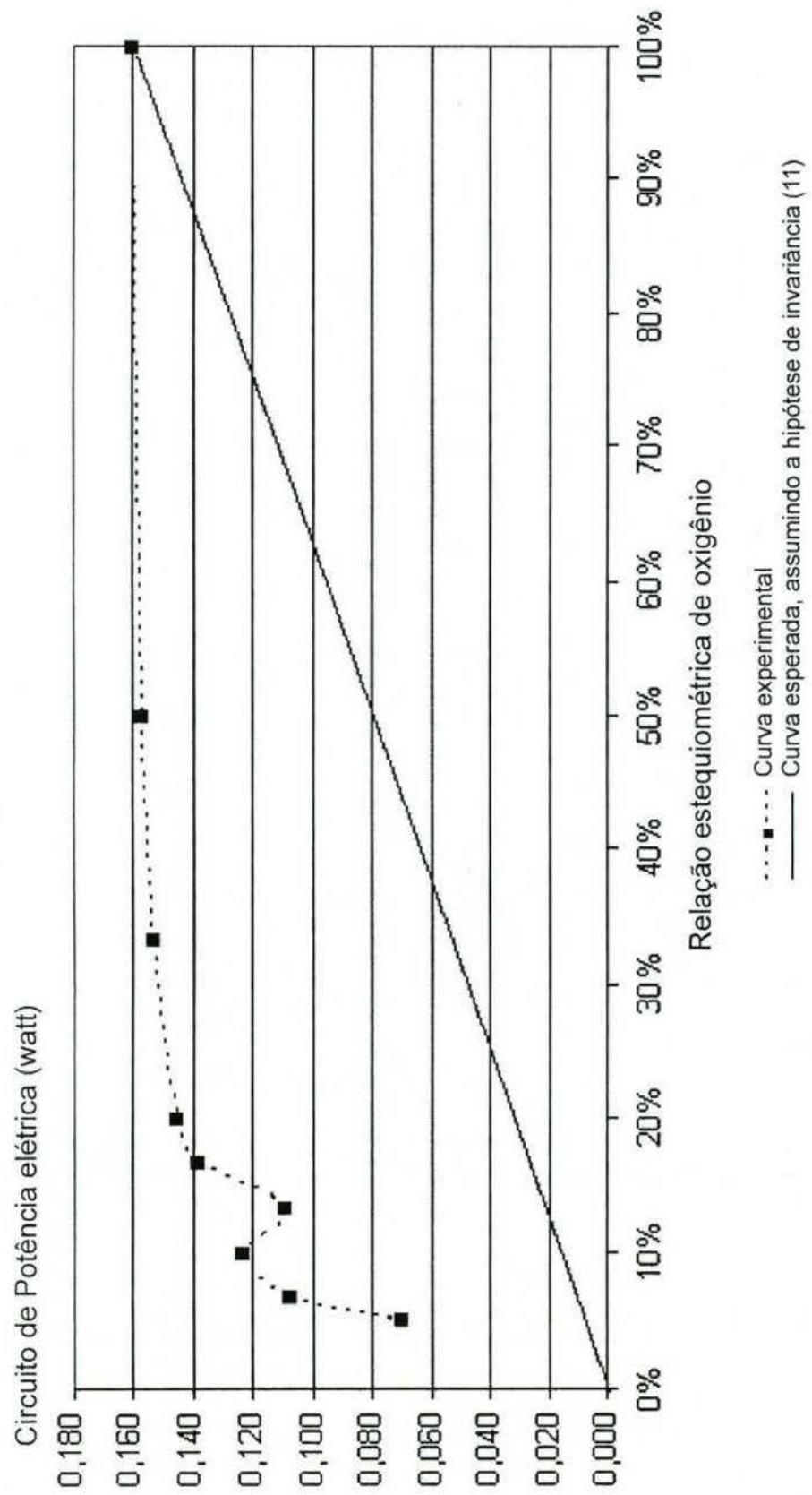
disponíveis ou antes ou durante sua alimentação à área catódica e/ou anódica da referida célula de combustível.

26. "CÉLULA DE COMBUSTÍVEL", de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores de 20 a 25, caracterizada por os referidos meios para ajuste do gradiente de diluição dos reagentes ao longo de toda a superfície ativa de eletrodos terem um misturador (9) localizado no(s) referido(s) espaço(s) catódico e/ou anódico e adequado para manter o oxidante e/ou reduzir, respectivamente, a mistura em uma condição de movimento turbulento desejada.



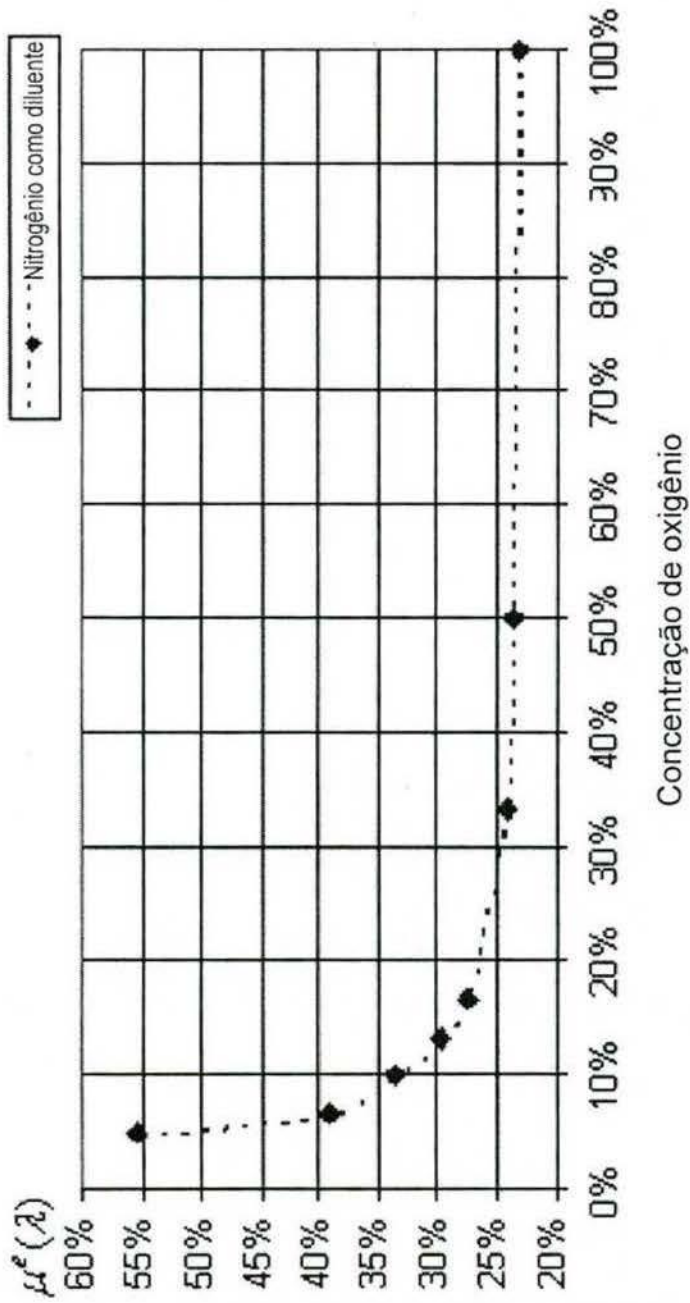
Mistura oxidante de entrada preparada utilizando oxigênio puro (99,995%) e nitrogênio puro (99,98%) a uma temperatura de 20°C e pressão de 1 atm.

FIG.1



Mistura oxidante de entrada preparada utilizando oxigênio puro (99,995%) e nitrogênio puro (99,98%) a uma temperatura de 20°C e pressão de 1 atm.

FIG.2



Mistura oxidante de entrada preparada utilizando oxigênio puro (99,995%) e nitrogênio puro (99,98%) a uma temperatura de 20°C e pressão de 1 atm.

FIG.3

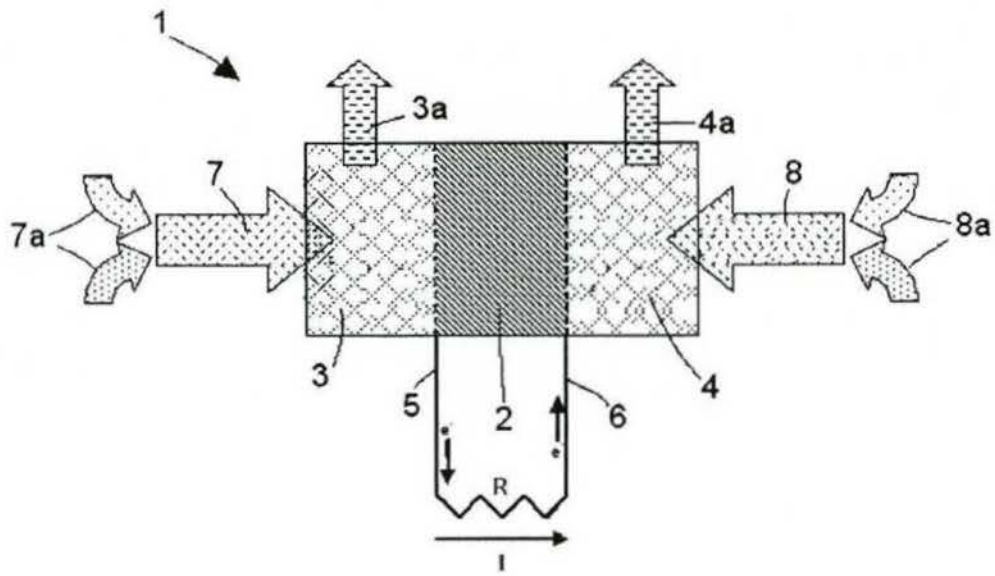


FIG. 4

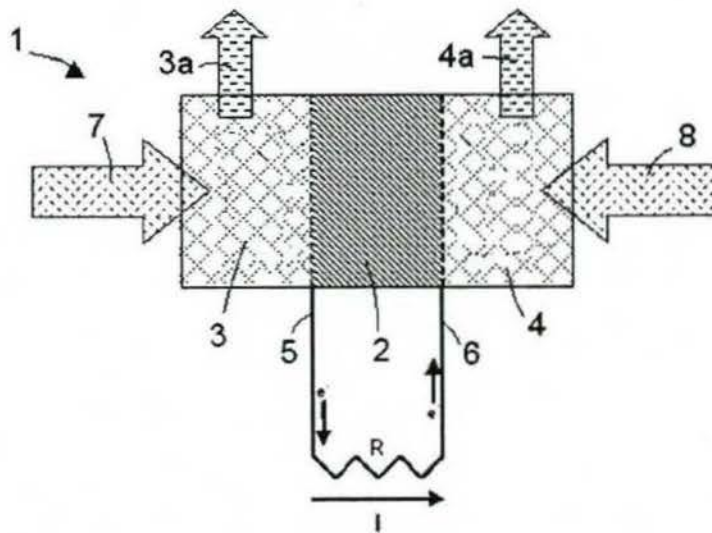


FIG. 5

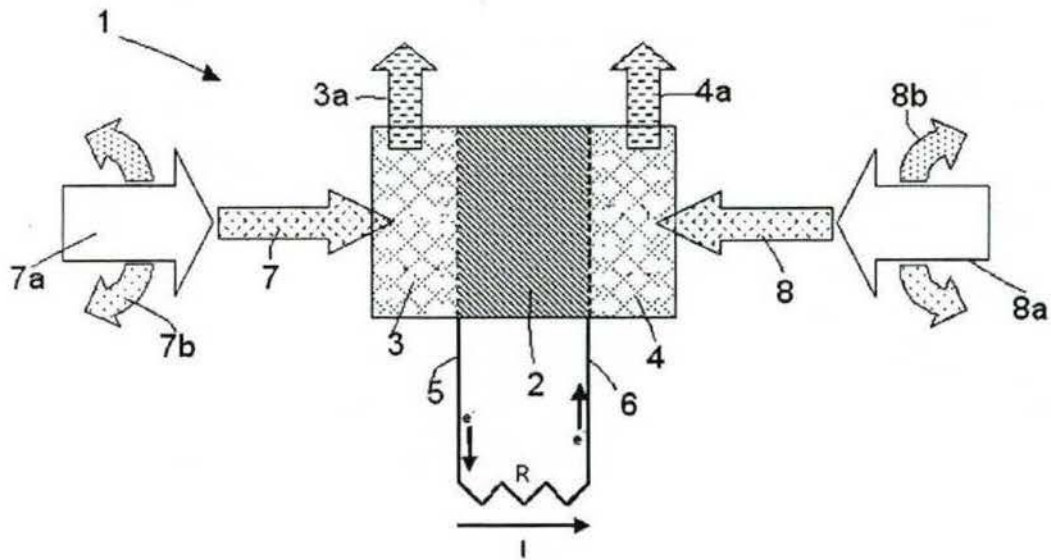


FIG. 6

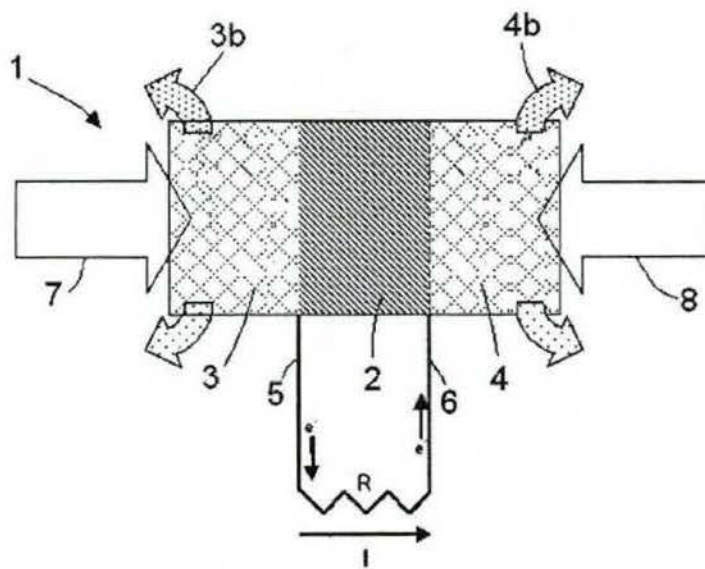


FIG. 7