



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

(21) **PI 0616684-9 A2**

(22) Data de Depósito: 02/10/2006
(43) Data da Publicação: 23/10/2012
(RPI 2181)



(51) *Int.Cl.:*
C10J 3/06
C10B 1/04

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO, MÉTODO PARA AUMENTAR EFICIÊNCIA DE UM APARELHO DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO DE HIDRETO/BOROIDRETO DE METAL SÓLIDO

(30) Prioridade Unionista: 03/10/2005 US 60/722.410

(73) Titular(es): SOCIÉTÉ BIC

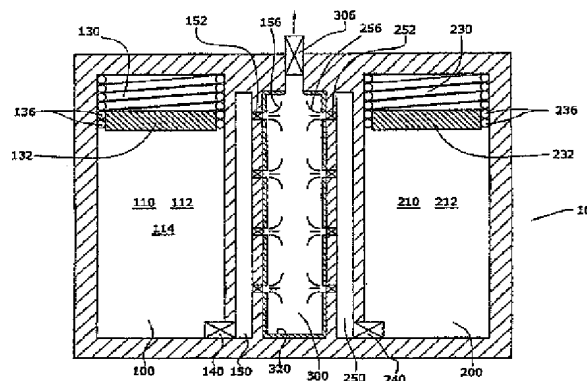
(72) Inventor(es): ALAIN ROSENZWEIG, ANDREW J. CURELLO, DAVID M. WEISBERG

(74) Procurador(es): Bhering Advogados

(86) Pedido Internacional: PCT US2006038258 de 02/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/041403 de 12/04/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO, MÉTODO PARA AUMENTAR EFICIÊNCIA DE UM APARELHO DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO DE HIDRETO/BOROIDRETO DE METAL SÓLIDO. A presente invenção envolve modificar certas características de combustíveis de hidreto de metal químico sólido e aquoso para aumentar a eficiência de geração de hidrogênio e /ou reduzir os problemas associados a tais fontes de combustível de hidreto convencionais. A presente invenção também se refere a um aparelho (10) utilizável com a liberação de hidrogênio a partir de células de combustível de água-hidreto nas quais tanto os componentes de boroidreto (110) como água (210) estão em forma fluída ou líquida.



COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO, MÉTODO
PARA AUMENTAR EFICIÊNCIA DE UM APARELHO DE GERAÇÃO DE
HIDROGÊNIO DE HIDRETO/BOROIDRETO DE METAL SÓLIDO
ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

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

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

Hidrogênio comprimido é genericamente mantido sob
pressão elevada, e é portanto difícil de manipular. Além
disso, grandes tanques de armazenagem são tipicamente
35 necessários, e não podem ser feitos suficientemente pequenos
para dispositivos eletrônicos de consumidor. Células de

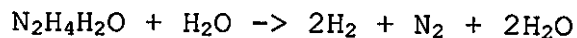
combustível de reformar, convencionais, exigem reformadores e outros sistemas de vaporização e auxiliares para converter combustível em hidrogênio para reagir com oxidante na célula de combustível. Os recentes avanços tornam o reformador ou

5 células de combustível de reformar promissores para dispositivos eletrônicos de consumidor. As células de combustível de oxidação direta, mais comuns, são células de combustível de metanol direto ou DMFC. Outras células de combustível de oxidação direta incluem células de combustível

10 de etanol direto e células de combustível de ortocarbonato tetrametil direto. DMFC, no qual metanol é reagido diretamente com oxidante na célula de combustível, é a célula de combustível mais simples e potencialmente menor, e tem também aplicação promissora de energia para dispositivos

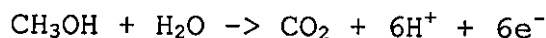
15 eletrônicos de consumidor. SOFC convertem combustíveis de hidrocarboneto, como butano, em calor elevado para produzir eletricidade. SOFC requer temperatura relativamente elevada na faixa de 1000°C para que a reação de célula de combustível ocorra.

20 Outro tipo de combustível líquido é hidrazina, que pode ser anidro ou em sua forma de monohidrato. Hidrazina é solúvel em água e se decompõe para formar hidrogênio na presença de água, como a seguir:



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

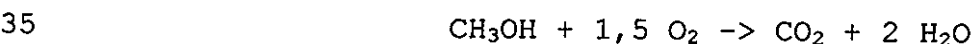
30 Meia-reação no anódio:



Meia-reação no catódio:



A reação de célula de combustível global:



Devido à migração dos íons de hidrogênio (H^+) através do

PEM a partir do anódio para o catódio e devido à incapacidade dos elétrons livres (e^-) passar através do PEM, os elétrons fluem através de um circuito externo, desse modo produzindo uma corrente elétrica através do circuito externo. O circuito

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

DMFC é discutido nas patentes norte-americanas números

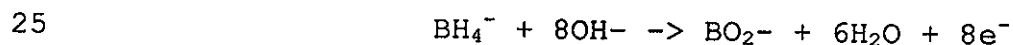
10 5.992.008 e 5.945.231, que são incorporadas a título de referência na íntegra. Genericamente, o PEM é feito de um polímero, como Nafion® disponível junto a DuPont, que é um polímero de ácido sulfúrico perfluorado tendo uma espessura na faixa de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,5 mm,

15 ou outras membranas apropriadas. O anódio é tipicamente feito de um suporte de papel carbono Teflonizado com uma camada fina de catalisador, como platina-rutênio, depositado sobre o mesmo. O catódio é tipicamente um eletrodo de difusão de gás no qual partículas de platina são ligadas a um lado da

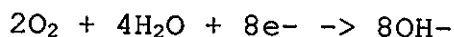
20 membrana.

Em outra célula de combustível de oxidação direta, a célula de combustível de boroidreto direto (DBFC) reage como a seguir:

Meia-reação no anódio:

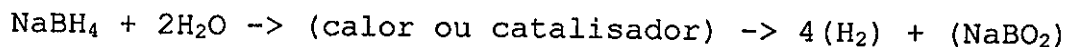


Meia-reação no catódio:



Combustíveis de hidreto de metal químico são promissores devido à sua densidade de energia relativamente mais elevada, isto é, quantidade de hidrogênio por massa ou volume de

30 combustível. Em uma célula de combustível de hidreto de metal químico, boroidreto de sódio genericamente aquoso é reformado e reage como a seguir:



35 Meia-reação no anódio:



Meia-reação no catódio:



Catalisadores apropriados para essa reação incluem platina e rutênio, e outros metais. O combustível de hidrogênio produzido a partir da reformação de boroidreto de sódio é reagido na célula de combustível com um oxidante, como O_2 , para criar eletricidade (ou um fluxo de elétrons) e subproduto de água. O subproduto de borato de sódio (NaBO_2) também é produzido pelo processo de reformar. Uma célula de combustível de boroidreto de sódio é discutida na patente US n°4.261.956, que é aqui incorporada a título de referência.

Apesar dos benefícios em potencial de densidade de energia mais elevada, combustíveis de hidreto de metal químico não obtiveram a densidade de energia desejada para uso com dispositivos eletrônicos portáteis incluindo a quantidade de hidrogênio que pode ser liberada a partir do combustível. Um dos motivos para isso nas células de combustível de boroidreto de sódio é que, na prática, substancialmente mais água é necessária para realizar oxidação completa de todo boroidreto de sódio sólido do que estequiometria indicaria. Conseqüentemente, permanece necessidade de aumentar a densidade de energia e maximizar a liberação de hidrogênio a partir de combustíveis de hidreto de metal químico.

25 **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

Um aspecto da presente invenção se refere a uma composição de combustível para geração de hidrogênio compreendendo: (1) um componente de combustível que compreende (a) um hidreto de metal e (b) um líquido que não é reativo com o hidreto de metal na ausência de um agente estabilizador; e (2) um componente de reagente líquido que compreende (a) água, (b) opcionalmente um aditivo para diminuir o pH do componente de reagente líquido, (c) opcionalmente um catalisador de metal de transição ou metal de terra rara, e (d) opcionalmente um aditivo de ajuste de fase, em que o componente de combustível é reativo com o

componente reativo líquido para liberar gás hidrogênio. Em uma modalidade preferida, o líquido não-reativo (1b) compreende amônia, hidrazina, tetraetileno glicol dimetil éter, trietileno glicol dimetil éter, ou uma combinação dos
5 mesmos.

Outro aspecto da invenção refere-se a um método para aumentar a eficiência de um aparelho para geração de hidrogênio de hidreto de metal sólido, convencional, que tem uma primeira eficiência compreendendo as etapas de: aumentar
10 a área superficial de um combustível de hidreto de metal sólido, em partículas, peletizado, em pó, ou aglomerado para formar um combustível de hidreto de metal sólido de área superficial aumentada tendo uma segunda eficiência de combustível; fornecer o hidreto de metal sólido de área
15 superficial aumentada em um compartimento separado de um aparelho para geração de hidrogênio; fornecer uma quantidade predeterminada de reagente líquido compreendendo predominantemente água; e adicionar o reagente líquido ao hidreto de metal sólido de área superficial aumentada para
20 criar uma reação que gera hidrogênio de tal modo que a segunda eficiência seja maior do que a primeira eficiência.

Em uma modalidade, a etapa de aumentar a área superficial compreende triturar o hidreto de metal convencional, que tem um primeiro tamanho médio de partícula,
25 para formar o combustível de hidreto de metal com eficiência aumentada tendo um segundo tamanho médio de partícula que é menor do que o primeiro tamanho médio de partícula. Em outra modalidade, a etapa de aumentar a área superficial compreende ainda combinar as partículas de hidreto de metal com
30 eficiência aumentada tendo um segundo tamanho médio de partícula com um líquido que não é reativo com o mesmo na ausência de um agente estabilizador. Nessa modalidade, as partículas de hidreto de metal com eficiência aumentada podem ser parcialmente dissolvidas no líquido não-reativo, formar
35 uma pasta fluida com o líquido não-reativo ou ambos.

Ainda outro aspecto da invenção refere-se a outro método

para aumentar a eficiência de um aparelho para geração de hidrogênio de hidreto de metal sólido, convencional, compreendendo as etapas de: dissolver um combustível de hidreto de metal sólido, em partículas, em péletes, em pó, ou
5 aglomerado em um líquido que não é reativo com o combustível de hidreto de metal na ausência de um agente estabilizador, de modo a formar uma solução de combustível de hidreto de metal líquido; fornecer a solução de combustível de hidreto de metal líquido em um compartimento separado de um aparelho
10 para geração de hidrogênio; fornecer uma quantidade predeterminada de reagente líquido compreendendo predominantemente água; e combinar o reagente líquido com a solução de combustível de hidreto de metal líquido para criar uma reação que gera hidrogênio.

15 Ainda outro aspecto da invenção refere-se a um aparelho para geração de hidrogênio adaptado para uso na liberação de hidrogênio a partir de reações de oxidação de água-hidreto nas quais tanto os componentes de combustível de hidreto de metal como o reagente (por exemplo, água) estão em forma
20 fluível ou líquida. Vantajosamente, o aparelho de geração de hidrogênio contém três compartimentos: (1) um compartimento de combustível para alojar um componente de combustível de hidreto de metal fluível; (2) um compartimento de reagente para alojar um componente de reagente líquido, e (3) uma
25 câmara de reação na qual o componente de combustível de hidreto de metal fluível e o componente de reagente líquido reagem para formar gás hidrogênio, que pode ser utilizado em uma célula de combustível. Nesse aspecto da invenção, a capacidade de fluxo do componente de combustível de hidreto
30 de metal é preferida, porque permite pulverizar tanto combustível como reagente para maximizar eficiência através da minimização da área superficial de reação e/ou através de reter subprodutos indesejáveis da reação de oxidação de água-hidreto nas paredes da câmara de reação.

35 Um combustível de hidreto de metal preferido é um boroidreto de metal, mais preferivelmente boroidreto de

sódio.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

No desenho em anexo, que faz parte do relatório descritivo, e deve ser lido em combinação com o mesmo e no qual numerais de referência similares são utilizados para
5 indicar partes similares:

A figura 1 é uma vista esquemática em seção transversal de um aparelho utilizável com a liberação de hidrogênio a partir de combustíveis de hidreto de metal.

10 DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Como ilustrado no desenho em anexo e discutido em detalhe abaixo, a presente invenção é dirigida a métodos e composições capazes de maximizar a liberação de hidrogênio a partir de combustíveis de hidreto químico, como boroidreto de
15 sódio (NaBH_4) e água. A presente invenção também é dirigida a um aparelho que maximiza a liberação de combustíveis de hidrogênio a partir de uma reação de combustíveis de hidreto químico e água.

Aparelhos de geração de hidrogênio conhecidos,
20 apropriados, utilizando combustíveis de hidreto de metal são descritos no pedido US co-pendente nº10/679.756, depositado em 6 de outubro de 2003; pedido US nº11/067.167 depositado em 25 de fevereiro de 2005; e pedido US nº11/066.573, depositado em 25 de fevereiro de 2005; pedido provisional US
25 nº60/689.538, depositado em 13 de junho de 2005; e pedido provisional US nº60/689.539, depositado em 13 de junho de 2005. As descrições dessas referências são aqui incorporadas a título de referência na íntegra.

Combustíveis de hidreto de metal químico apropriados
30 incluem, porém não são limitados a, hidretos de elementos dos Grupos IA-IVA da Tabela Periódica dos Elementos e misturas dos mesmos, como hidretos alcalino ou de metal alcalino, ou misturas dos mesmos. Outros compostos, como hidretos de alumínio-metal alcalino (alanatos) e boroidretos de metal
35 alcalino também podem ser empregados. Exemplos mais específicos de hidretos de metal incluem, porém não são

limitados a, hidreto de lítio, hidreto de alumínio lítio, boroidreto de lítio, hidreto de sódio, boroidreto de sódio, hidreto de potássio, boroidreto de potássio, hidreto de magnésio, hidreto de cálcio, e sais e/ou derivados dos
5 mesmos. Os hidretos preferidos são hidreto de sódio, boroidreto de sódio, boroidreto de magnésio, boroidreto de lítio, e boroidreto de potássio, mais preferivelmente NaBH_4 ou $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

Na forma sólida, NaBH_4 que está tipicamente na forma de
10 grânulos relativamente grandes ou na forma sólida de partículas prensadas, não hidrolisa na ausência de água e, portanto utilizando boroidreto anidro, melhora a vida de armazenagem do cartucho. Entretanto, a forma aquosa de combustível contendo hidrogênio, como NaBH_4 aquoso, hidrolisa
15 tipicamente facilmente a menos que um agente estabilizador esteja presente. Agentes estabilizadores exemplares podem incluir, porém não são limitados a, metais e hidróxidos de metal, como hidróxidos de metal alcalino, por exemplo, KOH e/ou NaOH . Os exemplos de tais estabilizadores são descritos
20 na patente US nº6.683.025, que é incorporada aqui a título de referência na íntegra.

A forma sólida do combustível contendo hidrogênio é preferida em relação à forma líquida. Em geral, combustíveis sólidos são mais vantajosos do que combustíveis líquidos
25 porque os combustíveis líquidos contêm proporcionalmente menos energia do que os combustíveis sólidos e os combustíveis líquidos são tipicamente menos estáveis do que os combustíveis sólidos.

Entretanto, um dos problemas associados à forma
30 estabilizada aquosa de NaBH_4 é que a função do agente estabilizador de hidróxido é a de inibir oxidação do boroidreto, que é a reação desejada do cartucho de célula de combustível. Adicionalmente, a presença do agente estabilizador de KOH diminui significativamente a densidade
35 de energia dos combustíveis aquosos.

Por outro lado, um dos problemas associados às formas

sólidas de NaBH_4 (pélete, grânulo, pó, aglomerado, etc.) é que, durante a oxidação do boroidreto pela água, o subproduto de metaborato (BO_2^-) pode aparecer na superfície do sólido. À medida que a reação de oxidação continua, o metaborato e
5 outras formas de boratos podem tender a formar um revestimento ou invólucro na superfície do sólido de boroidreto, que pode inibir a reação de oxidação de água-boroidreto. Além disso, metaborato e outros íons de borato podem absorver várias moléculas de água cada, reagindo com
10 algumas e quelando com outras, o que faz com que a reação de oxidação de hidreto de metal necessite de mais água do que a reação estequiométrica ideal. Além disso, acredita-se que a água deva passar através do revestimento de borato e não ser quelado por, ou reagido com, os subprodutos de oxidação de
15 borato antes de atingir o boroidreto embaixo do mesmo. Embora metaborato e outros íons de borato sejam menos reativos com água do que as moléculas de boroidreto, o revestimento de borato faz com que a etapa de reação/quelação de água-borato seja de limitação de taxa.

20 De acordo com a presente invenção, os combustíveis de boroidreto aquoso e as formas sólidas convencionais de combustíveis de boroidreto podem ser modificados em um de três modos: (1) por aumentar a área superficial das formas sólidas convencionais do combustível de boroidreto pela
25 trituração do boroidreto em partículas menores; (2) pelo aumento da estabilidade de boroidreto líquido sem a adição de um estabilizador por substituição da solução aquosa com um líquido não aquoso, não-reativo com boroidreto; e/ou (3) pelo aumento da área superficial das formas sólidas convencionais
30 do combustível de boroidreto pelo ajuste da porosidade do boroidreto sólido.

Em um aspecto da presente invenção, a área superficial do combustível de boroidreto sólido pode ser aumentada por triturar adicionalmente o combustível de boroidreto sólido em
35 partículas menores. Tomando um combustível de boroidreto sólido que tem um primeiro tamanho médio de partícula, o

combustível de boroidreto sólido pode ser vantajosamente triturado em partículas que têm um segundo tamanho médio de partícula que não é maior do que aproximadamente 75%, preferivelmente não maior do que aproximadamente 50%, mais preferivelmente não maior do que aproximadamente 25% do primeiro tamanho médio de partícula para formar um combustível de boroidreto sólido de área superficial aumentada. A trituração dos materiais de boroidreto pode ser realizada utilizando ferramentas e técnicas genericamente conhecidas por aqueles versados na técnica. O combustível de boroidreto sódio de área superficial aumentada representa uma vantagem em relação a combustíveis sólidos convencionais, porque minimiza o impacto de formação de um revestimento de borato que tipicamente reveste o combustível de boroidreto sólido convencional durante sua oxidação por água. Os sólidos de boroidreto de sódio podem ser triturados até um tamanho menor do que aproximadamente 0,5 mm ou menos, e preferivelmente menor do que 0,25 mm em tamanho.

Sem ser limitado por teoria, acredita-se que o impacto do combustível de boroidreto sólido de área superficial aumentada sobre o revestimento de borato seja pelo menos de duas vezes. Primeiramente, a área superficial aumentada a partir do tamanho diminuído de partícula pode resultar vantajosamente em uma proporção mais elevada de boroidreto acessível com o qual a água pode reagir antes que um revestimento de borato forme nas partículas. A proporção aumentada de locais de boroidreto reativo desse modo aumenta a geração inicial de hidrogênio e diminui a quantidade de boroidreto não reagido encapsulado no revestimento de borato. Em segundo lugar, além de aumentar a geração inicial de hidrogênio, acredita-se também que a área superficial aumentada e tamanho diminuído de partícula aumentem vantajosamente a eficiência total da reação de oxidação. Do mesmo modo em que os tamanhos menores de partícula aumentam a área superficial de boroidreto para reação, acredita-se também que aumentem a área superficial do revestimento de

borato, quando formado. Embora o desejo de uma área aumentada de superfície de borato possa ser contra-intuitivo, acredita-se que o aumento da área superficial do revestimento de borato reduza a espessura do revestimento em cada partícula, e desse modo acredita-se que diminuam correspondentemente a quantidade de água que o revestimento de borato pode consumir e/ou absorver. O consumo/absorção reduzido de água significa que há uma redução a partir do desvio empiricamente observado relativamente grande a partir da estequiometria teórica de reação de oxidação de água-boroidreto, e também significa que uma quantidade menor de água necessita ser adicionada na célula de combustível para aumentar a densidade de energia de cartucho. Como utilizado aqui, uma quantidade estequiométrica exata de água reagindo com uma quantidade dada de combustível de boroidreto de metal representa eficiência ideal, e quanto maior o desvio necessário a partir dessa estequiometria para substancialmente completar a reação de oxidação de boroidreto de metal, mais baixa a eficiência do sistema.

Em outro aspecto da invenção, a estabilidade de um combustível de boroidreto líquido pode ser muito aumentada, em comparação com soluções aquosas de boroidreto, preferivelmente sem a necessidade de um aditivo estabilizador, por substituição de uma fase líquida não-reativa de boroidreto para a água e estabilizador. O líquido não-reativo de boroidreto pode ser relativamente inerte com relação à reação de oxidação de água-boroidreto e/ou pode ser outro combustível líquido que também é oxidado por água ou é submetido à oxidação ou decomposição na presença de água para formar gás hidrogênio, e normalmente pelo menos um outro subproduto. Um exemplo de um líquido relativamente inerte a boroidreto é amônia, preferivelmente amônia substancialmente anidra. Um exemplo de outro combustível líquido que pode gerar hidrogênio na presença de água como catalisador é hidrazina, que é comercialmente disponível em sua forma substancialmente anidra ou como monodrato de hidrazina. Outros exemplos incluem, porém não são limitadas a

tetraetileno glicol dimetil éter e trietileno glicol dimetil éter, disponível junto a Sigma-Aldrich Company. Como utilizado aqui em relação ao líquido não-reativo a boroidreto, o termo "substancialmente" significa pelo menos 5 aproximadamente 99% em peso, preferivelmente pelo menos aproximadamente 99,5% em peso, mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 99,8% em peso, mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 99,9% em peso.

A fase líquida não-reativa a boroidreto não necessita 10 dissolver totalmente o combustível boroidreto, embora dissolução pelo menos parcial é preferida. A dissolução parcial do boroidreto no líquido não-reativo a boroidreto pode ser um método alternativo à trituração para diminuir o tamanho médio de partícula do combustível de boroidreto 15 sólido. A dissolução no líquido não-reativo a boroidreto é um modo mais preferido para aumentar a área superficial, visto que moléculas individuais ou grupos pequenos de moléculas associadas do boroidreto em solução são acessíveis à oxidação pela água, que é preferivelmente pelo menos parcialmente 20 miscível com o líquido não-reativo a boroidreto.

Como utilizado aqui, o termo "pelo menos parcialmente miscível", como descrevendo um segundo componente em relação a um primeiro componente, significa que uma mistura do segundo componente e primeiro componente forma uma única fase 25 detectável quando a razão em peso do segundo componente pra o primeiro componente na mistura é pelo menos aproximadamente 1:9, preferivelmente pelo menos aproximadamente 1:4, mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 1:2, mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 1:1. Prefere-se 30 miscibilidade pelo menos parcial de água no líquido não-reativo a boroidreto, visto que não deve impedir significativamente acesso da água ao combustível de boroidreto nem interferir significativamente na reação de oxidação de água-boroidreto por encapsulação do boroidreto 35 pelo líquido não-reativo a boroidreto, o que limitaria a taxa da reação de oxidação de água-boroidreto.

Não obstante, o líquido não-reativo a boroidreto deve pelo menos formar uma pasta fluida com um combustível de boroidreto em partículas/em pó, de tal modo que a pasta fluida/solução/colóide resultante seja suficientemente fluível para permitir transporte de líquido do combustível de boroidreto, por exemplo, a partir de um compartimento de combustível para dentro de uma câmara de reação para geração de hidrogênio.

Em outro aspecto da presente invenção, a área superficial de combustível de boroidreto sólido pode ser aumentada pelo ajuste da porosidade de combustível de boroidreto sólido, aglomerado, prensado, ou em partículas. Se uma forma em partículas prensadas ou em partículas aglomeradas formar de boroidreto sólido for utilizada, a porosidade do sólido resultante pode ser aumentada pela adição de um líquido não-reativo a boroidreto ao boroidreto em partículas, por exemplo, para formar uma pasta fluida, e a seguir utilizar a combinação como um combustível de boroidreto de porosidade aumentada. Tomando um combustível de boroidreto sólido convencional que tem uma primeira porosidade, a adição de um líquido não-reativo a boroidreto para formar o combustível de boroidreto sólido de porosidade aumentada pode resultar vantajosamente no combustível de boroidreto sólido de porosidade aumentada ter uma segunda porosidade que é pelo menos aproximadamente 10% maior do que, preferivelmente pelo menos aproximadamente 25% maior do que, mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 50% maior do que, e em alguns casos pelo menos aproximadamente 75% maior do que a primeira porosidade. A quantidade de líquido não-reativo a boroidreto adicionado não necessita tornar a mistura de líquido-boroidreto fluível, como discutido acima. Não obstante, líquido não-reativo a boroidreto suficiente pode ser adicionado para obter o aumento de porosidade acima mencionado ou obter uma área superficial aumentada do combustível de boroidreto sólido de porosidade aumentada que pode ser vantajosamente pelo menos aproximadamente 25% maior

do que, preferivelmente pelo menos aproximadamente 50% maior do que, mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 75% maior do que, mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 100% maior do que a área superficial do combustível de boroidreto sólido convencional. Tanto porosidade como área superficial podem ser medidas utilizando ferramentas e técnicas padrão disponíveis para aqueles versados na técnica. Devido ao nível relativamente elevado de reatividade do combustível de boroidreto, a determinação de valores de porosidade e/ou área superficial pode se basear em parte em métodos de imageamento nuclear utilizando, por exemplo, um ou mais componentes tendo ^2H , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}C , ^{13}C e/ou ^{15}N átomos como parte de sua estrutura molecular.

Como com o boroidreto em partículas trituradas, o combustível de boroidreto sólido de porosidade aumentada representa uma vantagem em relação a combustíveis sólidos convencionais, porque sua área superficial aumentada minimiza o impacto de formação de um revestimento de borato que tipicamente se forma na superfície de combustíveis de boroidreto sólido convencionais durante sua oxidação direta por água.

Tipicamente, um componente reagente líquido reage com o combustível de hidreto de metal químico para gerar hidrogênio. Como indicado acima e na formulação abaixo, água, que compreende tipicamente a maior parte do componente reagente, pode reagir com o combustível de boroidreto, nesse caso NaBH_4 para gerar hidrogênio de acordo com o seguinte esquema de reação:



Onde X inclui, porém não é limitado a quaisquer metais do Grupo IA ou Grupo IIA como Na, Mg, Li, K ou similares, ou uma combinação dos mesmos, e onde y é um número que representa uma valência de X.

Em algumas modalidades, além de água, o reagente também pode incluir aditivos opcionais para reduzir ou aumentar o pH da solução. Sob certas circunstâncias, o pH do reagente pode

ser controlado para determinar a velocidade na qual hidrogênio é produzido. Por exemplo, aditivos que reduzem o pH do reagente resultam, tipicamente, em uma taxa mais elevada de geração de hidrogênio. Tais aditivos incluem, porém não são limitados a ácidos, como ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO₃), ácido acético (HC₂H₃O₂), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido cítrico (H₃C₆H₅O₇), ácido carbônico (H₂CO₃), ácido fosfórico (H₂PO₄) e ácido oxálico (H₂C₂O₄), sais parcialmente ionizados dos mesmos e combinações dos mesmos. Inversamente, aditivos que elevam o pH, isto é, compostos básicos, podem diminuir a taxa de reação em alguns pontos até o ponto onde quase nenhum hidrogênio se desprende. A solução da presente invenção pode vantajosamente ter qualquer valor de pH menor do que 7, como um pH de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 6 e, preferivelmente, a partir de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,0.

Em algumas modalidades exemplares, além de água, o reagente opcionalmente pode incluir também um catalisador que pode iniciar e/ou facilitar a produção de gás hidrogênio, por exemplo, pelo aumento da taxa na qual o reagente reage com o componente de combustível. Quando presente, o catalisador opcional pode ser utilizado em qualquer formato, tamanho ou estado (por exemplo, líquido, sólido, ou vapor) capaz de promover a reação desejada. Por exemplo, o catalisador pode ser pequeno o bastante para formar um pó ou pode ser tão grande quanto à câmara de reação. Quando presente, o catalisador pode ser localizado dentro da câmara de reação ou próximo à câmara de reação, desde que pelo menos um reagente e o componente de combustível entre em contato com o catalisador.

O catalisador pode incluir um ou mais metais de transição a partir do Grupo VIIIB da Tabela Periódica dos Elementos. Por exemplo, o catalisador pode incluir metais de transição como ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), rutênio (Ru), ródio (Rh), platina (Pt), paládio (Pd), ósmio (Os),

irídio (Ir). Adicionalmente, metais de transição no Grupo IB, isto é, cobre (Cu), prata (Ag), e ouro (Au), e no Grupo IIB, isto é, zinco (Zn), cádmio (Cd), e mercúrio (Hg), também podem ser utilizados no catalisador da presente invenção. O catalisador pode também incluir outros metais de transição e/ou metais de terras raras, incluindo, porém não limitados a, escândio (Sc), titânio (Ti), vanádio (V), cromo (Cr), e manganês (Mn). Catalisadores de metal de transição úteis na presente invenção são descritos na patente US nº51804.329, que é incorporada aqui a título de referência na íntegra.

Alguns dos catalisadores da presente invenção podem ser genericamente definidos pela seguinte fórmula:



Onde M é um metal de transição ou de terras raras, X é uma fração ligada covalentemente, ionicamente ou através de ligação por hidrogênio ao metal, e "a" e "b" são números inteiros de 1 a 6 que são necessários para equilibrar a valência de M.

Cátions apropriados dos metais de transição incluem, porém não são limitados a ferro (II) (Fe^{2+}), ferro (III) (Fe^{3+}), cobalto (Co^{2+}), níquel (II) (Ni^{2+}), níquel (III) (Ni^{3+}), rutênio (III) (Ru^{3+}), rutênio (IV) (Ru^{4+}), rutênio (V) (Ru^{5+}), rutênio (VI) (Ru^{6+}), rutênio (VIII) (Ru^{8+}), ródio (III) (Rh^{3+}), ródio (IV) (Rh^{4+}), ródio (VI) (Rh^{6+}), paládio (Pd^{2+}), ósmio (III) (Os^{3+}), ósmio (IV) (Os^{4+}), ósmio (V) (Os^{5+}), ósmio (VI) (Os^{6+}), ósmio (VIII) (Os^{8+}), irídio (III) (Ir^{3+}), irídio (IV) (Ir^{4+}), irídio (VI) (Ir^{6+}), platina (II) (Pt^{2+}), platina (III) (Pt^{3+}), platina (IV) (Pt^{4+}), platina (VI) (Pt^{6+}), cobre (I) (Cu^+), cobre (II) (Cu^{2+}), prata (I) (Ag^+), prata (II) (Ag^{2+}), ouro (I) (Au^+), ouro (III) (Au^{3+}), zinco (Zn^{2+}), cádmio (Cd^{2+}), mercúrio (I) (Hg^+), mercúrio (II) (Hg^{2+}), e similares.

Frações X apropriadas podem incluir, porém não são limitadas a, hidreto, (H^-), fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), iodeto (I^-), óxido (O^{2-}), sulfeto (S^{2-}), nitreto (N^{3-}), fosfeto (P^{4-}), hipoclorito (ClO^-), clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-), perclorato (ClO_4^-), sulfito (SO_3^{2-}), sulfato

(SO_4^{2-}), sulfato de hidrogênio (HSO_4^-), hidróxido (OH^-), cianeto (CN^-), tiocianato (SCN^-), cianato (OCN^-), peróxido (O_2^{2-}), hidroperóxido (HOO^-), manganato (MnO_4^{2-}), permanganato (MnO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), carbonato (CO_3^{2-}), carbonato de hidrogênio (HCO_3^-), fosfato (PO_4^{2-}), fosfato de hidrogênio (HPO_4^-), fosfato de dihidrogênio (H_2PO_4^-), fosfito (PO_3^{2-}), fosfito de hidrogênio (HPO_3^-), hipofosfito (PO_2^-), aluminato ($\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$), arsenato (AsO_4^{3-}), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), acetato (CH_3COO^-), oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), alcóxido ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}^-$); onde n é um número inteiro a partir de 0 a aproximadamente 19, e similares.

Em algumas modalidades, um aditivo opcional pode ser incluído também no reagente e/ou na câmara de reação, que é capaz de evitar substancialmente o congelamento de ou redução do ponto de congelamento do componente reagente e/ou do componente de combustível. Em uma modalidade, o aditivo opcional pode ser uma composição à base de álcool, como um agente anticongelante. Em outra modalidade, o aditivo de ajuste de fase opcional inclui, porém não é limitado a, metanol (CH_3OH), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), propanol, (por exemplo, 1-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ou 2-propanol ($\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$)), butanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$), pentanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$), hexanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$) e similares. Aditivos opcionais para alterar o ponto de vapor ou ponto de ebulição dos componentes também podem ser utilizados.

Outro aspecto da invenção refere-se a um aparelho para geração de gás hidrogênio apropriado utilizável com componentes reagentes/oxidantes líquidos e componentes de combustível fluível, como descrito aqui, uma seção transversal do referido aparelho é mostrada na figura 1. O aparelho para geração de hidrogênio ou cartucho de célula de combustível 10 contém dentro de suas paredes laterais três compartimentos: (1) compartimento de combustível 100 para alojar componente de combustível de hidreto de metal fluível 110, (2) compartimento de reagente 200 para alojar componente reagente líquido 210, e (3) câmara de reação 300. Para

utilizar o gás hidrogênio formado durante a reação de oxidação de reagente-combustível, a câmara de reação 300 é configurada para ser conectada a uma célula de combustível (não-mostrada) através da válvula de hidrogênio 306 e um
5 conduto de combustível.

O componente de combustível de hidreto de metal fluível 110 no compartimento de combustível 100 contém hidreto de metal e líquido 112 que não é reativo com o hidreto de metal. O hidreto de metal pode, em algumas modalidades, ser
10 substancialmente dissolvido no líquido 112. Em outras modalidades, onde o hidreto de metal é somente parcialmente dissolvido no líquido 112 ou é substancialmente insolúvel no líquido 112, o componente de combustível de hidreto de metal fluível 110 pode compreender uma pasta fluida 114 de
15 partículas de hidreto de metal em líquido não-reativo a hidreto 112. O compartimento de combustível 100 é preferivelmente pressurizado, pelo menos em parte resultando do pistão propendido por mola 132, que é disposto de forma vedável e deslizante inicialmente em ou próximo ao topo do
20 compartimento de combustível 100. O pistão propendido por mola 132 pode deslizar ao longo das paredes laterais do compartimento de combustível 100 por intermédio de correções 136, que podem ser limpadores elastoméricos, gaxetas, anéis de vedação-o ou similares, capazes de permitir que o pistão
25 132 deslize vedavelmente ao longo das paredes do compartimento de combustível 100. O pistão 132 é propendido pela mola 130, que pode ser qualquer mola apropriada conhecida na técnica e montada de forma fixa sobre a parede superior do compartimento de combustível 100 como mostrado,
30 ou o pistão 132 pode ser propendido por gás comprimido, espuma comprimida, ou hidrocarbonetos líquidos. Em algumas modalidades, a parede superior do compartimento de combustível 100 pode ser coincidente com uma parede lateral de aparelho de geração de hidrogênio 10. Preferivelmente, o
35 pistão 132 é vedado com um material de vedação de lubrificação (não-mostrado), como vaselina, embora outros

componentes de vedação como anéis-O ou gaxetas podem ser utilizados. A mola de propensão 130 provê vantajosamente uma força, F, no pistão 132 de modo que o componente de combustível de hidreto de metal fluível 110 pode ser forçado
5 através da válvula de pressão 140 em direção à câmara de reação 300, quando desejado.

A válvula de pressão 140 separa o compartimento de combustível 100 a partir do conduto de combustível de câmara de reação 150, que conecta de forma fluida o compartimento de
10 combustível 100 com a câmara de reação 300. A válvula de pressão 140 pode ser controlada por um controlador eletrônico, por exemplo, o controlador na célula de combustível ou no dispositivo acionado pela célula de combustível, ou pode ser controlado pela pressão interna da
15 câmara de reação 300. O controle da válvula 140 pela pressão interna de uma câmara de reação é totalmente descrita nos pedidos de patente US comumente pertencentes números 10/679.756 e 11/067.167, e nos pedidos provisionais US números 60/689.538 e 60/689.539. Esses pedidos de patente
20 foram incorporados aqui a título de referência na íntegra. O conduto de combustível de câmara de reação 150 contém múltiplos bocais/válvulas de pulverização 152. Como mostrado na figura 1, embora quatro dessas válvulas sejam mostradas, um número tão baixo quanto dois ou tantas quanto seis ou mais
25 válvulas de bocal de pulverização podem estar presentes, dependendo das considerações práticas como exigências de tamanho, desenho e configuração. Cada válvula de bocal de pulverização 152 pode ser projetada para emanar um padrão 156 de gotículas, fluxos, névoa ou similares de componente de
30 combustível de hidreto de metal fluível 110 de forma multidirecional para dentro da câmara de reação 300.

Válvulas de bocal de pulverização 152 podem, em uma modalidade preferida, ser conectadas a ou fazer parte de qualquer válvula de um sentido aberta por pressão conhecida
35 na técnica, como uma válvula de retenção ou uma válvula tendo um diafragma responsivo à pressão, que abre quando uma

pressão limite é atingida. Em tal caso, quando a câmara de reação 300 é pressurizada acima de uma pressão predeterminada, por exemplo, a pressão no compartimento de combustível 100, com gás hidrogênio se desprendendo a partir da reação de oxidação de água-hidreto, o fluxo pressurizado de componente de combustível de hidreto de metal fluível 110 deve cessar, sem nenhum contrafluxo de combustível, reagentes ou produtos de oxidação para dentro da câmara de reação 300 de volta através das válvulas de bocal de pulverização 152.

10 O componente reagente líquido 210 no compartimento de reagente 200 contém uma solução 212 que compreende predominantemente água, opcionalmente um aditivo para diminuir o pH, opcionalmente um catalisador de metal de transição ou metal de terra rara, e opcionalmente um aditivo
15 de ajuste de fase. O compartimento de reagente 200 é preferivelmente pressurizado, pelo menos em parte resultando do pistão de mola 232 que é similar ao pistão propendido 132 descrito acima. Mais especificamente, o pistão 232 é disposto de forma deslizável e vedável, inicialmente em ou próximo ao
20 topo do compartimento de reagente 200. O pistão propendido por mola 232 pode deslizar ao longo das paredes laterais do compartimento de reagente 200 por intermédio de corrediças 236, capazes de permitir deslizamento do pistão 232 vedavelmente ao longo das paredes do compartimento de
25 reagente 200. O pistão 232 também é conectado à mola de propensão 230 que é montada de forma fixa na parede superior do compartimento de reagente 200, que pode ser coincidente com uma parede lateral do aparelho para geração de hidrogênio 10. Preferivelmente, o pistão 232 é vedado com um material de
30 vedação lubrificante (não-mostrado), como vaselina, embora outros componentes de vedação como anéis-O ou gaxetas possam ser utilizados. A mola de propensão 230, que pode ser qualquer mola apropriada conhecida na técnica, provê vantajosamente uma força, F , no pistão 232 de modo que o
35 componente reagente líquido 210 possa ser forçado através da válvula de pressão 240 em direção à câmara de reação 300. A

mola 230 pode ser substituída por um material pressurizado, como hidrocarboneto líquido/gasoso, por exemplo, butano, propano, isopropano, ou similar.

5 A válvula de pressão 240 separa o compartimento de reagente 200 a partir do conduto de combustível de câmara de reação 250, que conecta de forma fluida o compartimento de combustível 200 com a câmara de reação 300. A válvula de pressão 240 pode ser controlada similar à válvula de pressão 140. O conduto de combustível de câmara de reação 250 contém
10 múltiplas válvulas de bocal de pulverização 252, similares às válvulas de bocal de pulverização 152. Cada válvula de bocal de pulverização 252 pode ser projetada para emanar um padrão 256 de gotículas, fluxos, névoa ou similares de componente reagente líquido 210 de forma multidirecional para dentro da
15 câmara de reação 300. Válvulas de bocal de pulverização 252 podem também ser conectadas a ou fazer parte de qualquer válvula de um sentido, de tal modo que quando a câmara de reação 300 é pressurizada acima de um limite predeterminado, por exemplo, a pressão interna do compartimento 200, com gás
20 hidrogênio desprendendo a partir da reação de oxidação de água-hidreto, o fluxo pressurizado de componente reagente líquido 210 deve cessar, sem nenhum contrafluxo de combustível, reagentes ou produtos de oxidação para dentro da câmara de reação 300 de volta através das válvulas de bocal
25 de pulverização 252.

Cada padrão de reagente 256 emanado a partir das válvulas de bocal de pulverização de reagente 252 pode vantajosamente ser complementar a cada padrão de combustível 156 emanado a partir das válvulas de bocal de pulverização de
30 combustível 152, de tal modo que componente de combustível de hidreto de metal fluível 110 fluindo para fora das válvulas de bocal de pulverização 152 e componente de reagente líquido 210 fluindo para fora das válvulas de bocal de pulverização 252 são continuamente, ou pelo menos em rajadas regulares,
35 recentemente expostos entre si, de modo a serem relativamente livres de subprodutos existentes indesejáveis, como boratos,

formados a partir da reação de oxidação de água-hidreto.

Uma vez que o combustível e o reagente são pressurizados para saírem através das válvulas 140, 240, o cartucho 10 é operável em qualquer orientação. Alternativamente, a válvula 5 140 ou válvula 240 ou ambas são omitidas de modo que a pressão dentro dos condutos 150, 250 é igual à pressão dentro dos compartimentos 100, 200, respectivamente. Além disso, as válvulas 140 e 240, bem como condutos 150 e 250 podem ser omitidos, e as válvulas de bocal de pulverização 152 e 252 10 são diretamente expostas aos líquidos pressurizados nos compartimentos 100 e 200.

Opcionalmente, porém preferivelmente, uma camada de revestimento 320, como mostrado na figura 1, pode ser disposta nas paredes da câmara de reação 300, pelo menos 15 parcialmente cobrindo as superfícies diferentes das válvulas de bocal de pulverização de combustível 152, válvulas de bocal de pulverização de reagente 252, e válvula de hidrogênio 306. A camada de revestimento 320 pode conter vantajosamente ou ser feita de um material polimérico que 20 pode reter subprodutos de (meta) borato a partir da reação de oxidação de água-boroidreto. A retenção de boratos ou metaboratos pode ser realizada por adsorção, reação covalente, associação iônica, interações de ligação de hidrogênio forte ou similares entre grupos funcionais de 25 atração de borato na camada de revestimento 320 e os subprodutos de borato/metaborato. Um exemplo de materiais poliméricos apropriados tendo grupos funcionais de atração de borato inclui álcool de polivinil (PVOH). Não obstante, acredita-se que a maioria dos polímeros e copolímeros 30 poliidróxi-funcionais são capazes de reter subprodutos de (meta)borato. Os exemplos de tais polímeros e copolímeros poliidróxi-funcionais incluem, porém não são limitados a, poli(vinil fenol), poli(acrilatos de hidróxialquila), poli(alcacrilatos de hidróxi alquila) e similares, e 35 combinações ou copolímeros dos mesmos entre si e/ou com outros comonômeros. Opcionalmente, a camada de revestimento

320 é pregueada ou de outro modo tem sua área superficial aumentada para atrair mais subprodutos de borato. Alternativamente, a câmara de reação pode ser feita de polímeros tendo grupos funcionais de atração de borato.

5 O aparelho para geração de gás hidrogênio 10 pode ser também auto-regulado, como discutido acima, com relação aos pedidos de patente comumente pertencentes, incorporados por referencia. À medida que a reação de oxidação de água-hidreto prossegue dentro da câmara de reação 300, gás hidrogênio é gerado e pode acumular-se para formar uma pressão P_{300} dentro da câmara de reação 300. No compartimento de reagente 200 e no conduto de reagente de câmara de reação 250, a mola de propensão 230 e pistão propendido por mola 232 exercem uma pressão P_{200} sobre o componente reagente líquido 210, como regulado por válvulas de bocal de pulverização 252. Similarmente, no compartimento de combustível 100 e no conduto de combustível de câmara de reação 150, a mola de propensão 130 e o pistão propendido por mola 132 exercem uma pressão P_{100} no componente de combustível de hidreto de metal fluível 110, como regulado por válvulas de bocal de pulverização 152. Tipicamente, P_{100} e P_{200} devem ser aproximadamente equivalentes, ou pelo menos proporcional às respectivas tensões superficiais de componente reagente líquido 320 e componente de combustível de hidreto de metal fluível 110. Quando $(P_{200} \approx P_{100}) \gg P_{300}$, os componentes 110 e 210 entram na câmara de reação através das válvulas de bocal de pulverização e gás hidrogênio se desprende a partir da reação de acúmulo de pressão dentro da câmara de reação 300. P_{300} pode se tornar equivalente a, ou exceder P_{100} e P_{200} . Em ou quase em cujo ponto as válvulas 152, 252, 140 e/ou 240 são automaticamente fechadas devido a esse diferencial de pressão para parar o fluxo de combustível e reagente a partir do componente 110 e componente reagente líquido 210, desse modo resultando em um fechamento eficaz de válvulas 152, 252 e um corte do fluxo de componentes 110, 210 para dentro da câmara de reação 300. Uma ou mais ou todas as válvulas 151, 252, 140

e/ou 240 podem ser válvulas de retenção baseadas em mola ou válvulas esféricas que fecham automaticamente quando $P_{300} \geq P_{100}$, P_{200} . Como discutido acima, as válvulas 140 e/ou 240 são opcionais. Tais válvulas de retenção ou esféricas são
5 totalmente descritas no pedido de patente US n°11/067.167 e pedido provisional US números 60/689.538 e 60/689.539, anteriormente incorporados a título de referência acima.

Quando gás hidrogênio é necessitado pela célula de combustível, a válvula de hidrogênio 306, como mostrado na
10 figura 1, é aberta. A válvula de hidrogênio 306 pode ser qualquer válvula conhecida na técnica incluindo, porém não limitada a, válvula solenóide, válvula de retenção, etc., e pode ser aberta manualmente pelo usuário ou pelo controlador que controla a célula de combustível ou o dispositivo
15 eletrônico. Opcionalmente, uma membrana permeável a gás, impermeável a líquido (não-mostrada) pode ser colocada na frente da válvula de hidrogênio 306. A membrana (não-mostrada) pode evitar que líquidos ou subprodutos sejam transferidos para a célula de combustível (não mostrada)
20 através da válvula de hidrogênio 306 e conduto de combustível (também não-mostrado). Enchimentos ou espuma podem ser opcionalmente utilizados em combinação com a membrana (não-mostrada) para reter certos líquidos ou subprodutos de reação de oxidação e reduzir obstrução. A membrana (não-mostrada)
25 pode ser formada de qualquer material impermeável a líquido, permeável a gás conhecido por aqueles versados na técnica. Tais materiais podem incluir, porém não são limitados a, materiais hidrofóbicos tendo um grupo alcano. Exemplos mais específicos incluem, porém não são limitados a: composições
30 de polietileno, politetrafluoroetileno, polipropileno, poliglactina (por exemplo, comercialmente disponível sob o nome comercial VICRYL®), mater dural liofilizada, aqueles (co)polímeros vendidos sob os nomes comerciais CELGARD® e/ou GORE-TEX®, aqueles materiais permeáveis a gás, impermeáveis a
35 líquido descritos no pedido de patente US comumente pertencente, co-pendente n°10/356.793 (que é incorporado a

título de referência aqui na íntegra), ou copolímeros ou combinações dos mesmos.

Em uma modalidade alternativa, a câmara 300 tem uma superfície, como a superfície 320, onde o padrão de combustível 156 e padrão de reagente 256 são depositados sobre a mesma para reagir a fim de produzir hidrogênio. O subproduto de borato é deixado nessa superfície como uma camada e combustível novo e reagente são depositados no topo da camada de subproduto de borato para criar mais subproduto de borato e combustível. A vantagem dessa alternativa é que o borato não encerra nenhum combustível, uma vez que combustível novo é depositado no topo do subproduto de borato existente. Os depósitos de combustível novo e reagente/água podem ser precedidos por um depósito de reagente ou água para reagir ou quelar com o subproduto de borato existente. Alternativamente, um líquido capaz de neutralizar borato pode ser depositado antes do depósito de combustível novo e reagente.

Outros aparelhos de geração de gás apropriados utilizáveis com componentes reagentes líquidos e componentes de combustível não fluível descritos aqui são discutidos nos pedidos provisionais US co-pendentes comumente cedidos números 60/689.538; 60/689.539; e 60/689.572. O pedido provisional '572 também é incorporado aqui a título de referência na íntegra.

Outras modalidades da presente invenção serão evidentes para aqueles versados na técnica a partir da consideração do presente relatório descritivo e prática da presente invenção descrita aqui. Pretende-se que o presente relatório descritivo e exemplos sejam considerados como exemplares somente com um verdadeiro escopo e espírito da invenção sendo indicados pelas reivindicações a seguir e equivalentes das mesmas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de combustível de geração de hidrogênio, **caracterizada** por compreender:

um hidreto de metal; e

5 um líquido que não é reativo com o hidreto de metal na ausência de um agente estabilizador; e

um componente reagente líquido que compreende:

água;

10 opcionalmente um aditivo para diminuir o pH do componente reagente líquido;

opcionalmente um catalisador de metal de terra rara ou metal de transição; e

opcionalmente um aditivo de ajuste de fase,

15 em que o componente de combustível é reativo com o componente reativo de líquido para liberar gás hidrogênio.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o hidreto de metal é boroidreto de sódio.

20 3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo fato de que o líquido que não é reativo com boroidreto de sódio é amônia.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo fato de que o líquido que não é reativo com o boroidreto de sódio compreende hidrazina.

25 5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada** pelo fato de que o líquido que não é reativo com o boroidreto de sódio compreende amônia.

30 6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o aditivo para diminuir o pH do componente reagente líquido está presente e compreende um ácido orgânico ou inorgânico.

35 7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada** pelo fato de que o aditivo para reduzir o pH do componente reagente líquido compreende ácido clorídrico, ácido fluorídrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido sulfúrico, ácido cítrico, ácido carbônico, ácido fosfórico,

ácido oxálico, um sal parcialmente ionizado do mesmo, ou uma combinação do mesmo.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o catalisador de metal de terra rara ou metal de transição está presente.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato de que o catalisador de metal de terra rara ou metal de transição compreende cloreto de cobalto (II).

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o aditivo de ajuste de fase está presente e compreende um álcool primário C₁-C₆.

11. Método para aumentar eficiência de um aparelho de geração de hidrogênio de hidreto de metal sólido, convencional, tendo uma primeira eficiência, **caracterizado** por compreender as etapas de:

aumentar a área superficial de um combustível de hidreto de metal sólido, em partículas, peletizado, em pó, ou aglomerado convencional para formar um combustível de hidreto de metal de área superficial aumentada tendo uma segunda eficiência de combustível;

fornecer o hidreto de metal de área superficial aumentada em um compartimento separado de um aparelho para geração de hidrogênio;

fornecer uma quantidade predeterminada de reagente líquido compreendendo predominantemente água; e

adicionar o reagente líquido ao hidreto de metal de área superficial aumentada para criar uma reação que gera hidrogênio de tal modo que a segunda eficiência é maior do que a primeira eficiência.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de aumentar a área superficial compreende triturar o boroidreto de metal convencional, que tem um primeiro tamanho médio de partícula, para formar o combustível de hidreto de metal de eficiência aumentada tendo um segundo tamanho de partícula médio que é

menor do que o primeiro tamanho médio de partícula.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que o segundo tamanho médio de partícula não é maior do que aproximadamente 25% do primeiro tamanho médio de partícula.

14. Método, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de aumentar a área superficial compreende ainda combinar as partículas de hidreto de metal com eficiência aumentada tendo um segundo tamanho médio de partícula com um líquido que não é reativo com o mesmo na ausência de um agente estabilizador.

15. Método, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de aumentar a área superficial compreende formar uma pasta fluida do combustível de hidreto de metal com eficiência aumentada pela combinação de combustível de hidreto de metal convencional com um líquido que não é reativo com o mesmo na ausência de um agente estabilizador.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que a pasta fluida do combustível de hidreto de metal com eficiência aumentada no líquido não-reativo é suficientemente fluível para permitir transporte de líquido do mesmo.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que o combustível de hidreto de metal convencional é parcialmente dissolvido no líquido não-reativo, desse modo formando o combustível de hidreto de metal com eficiência aumentada.

18. Método, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que o hidreto de metal compreende boroidreto de sódio.

19. Método para aumentar eficiência de um aparelho de geração de hidrogênio de boroidreto de metal sólido, convencional, **caracterizado** por compreender as etapas de:

35 dissolver um combustível de boroidreto de metal sólido, em partículas, peletizado, em pó, ou aglomerado em um líquido

que não é reativo com o combustível de boroidreto de metal na ausência de um agente estabilizador, de modo a formar uma solução de combustível de boroidreto de metal líquido;

5 fornecer a solução de combustível de boroidreto de metal líquido em um compartimento separado de um aparelho de geração de hidrogênio;

fornecer uma quantidade predeterminada de reagente líquido compreende predominantemente água; e

10 combinar o reagente líquido com a solução de combustível de boroidreto de metal líquido para criar uma reação que gera hidrogênio.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelo fato de que o líquido que não é reativo com o boroidreto de metal compreende amônia, hidrazina, 15 tetraetileno glicol dimetil éter, trietileno glicol dimetil éter, ou uma combinação dos mesmos.

21. Método, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de aumentar a área superficial compreende triturar o segundo tamanho médio de 20 partícula é aproximadamente 0,5 mm ou menor.

22. Método, de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato de que o segundo tamanho médio de partícula é aproximadamente 0,25 mm ou menor.

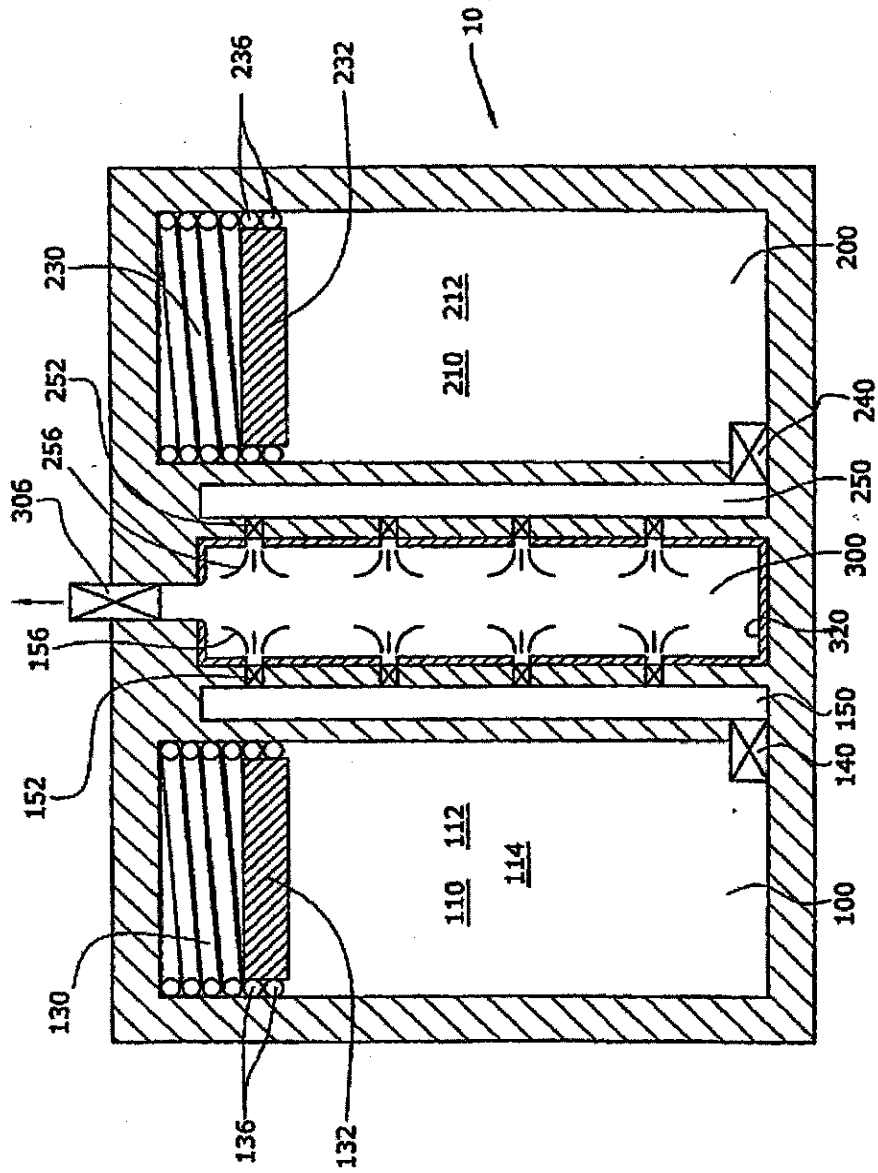


Fig. 1

**COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO, MÉTODO
PARA AUMENTAR EFICIÊNCIA DE UM APARELHO DE GERAÇÃO DE
HIDROGÊNIO DE HIDRETO/BOROIDRETO DE METAL SÓLIDO**

A presente invenção envolve modificar certas
5 características de combustíveis de hidreto de metal químico
sólido e aquoso para aumentar a eficiência de geração de
hidrogênio e/ou reduzir os problemas associados a tais fontes
de combustível de hidreto convencionais. A presente invenção
também se refere a um aparelho (10) utilizável com a
10 liberação de hidrogênio a partir de células de combustível de
água-hidreto nas quais tanto os componentes de boroidreto
(110) como água (210) estão em forma fluível ou líquida.