



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

(21) PI0612133-0 A2



(22) Data de Depósito: 12/06/2006  
(43) Data da Publicação: 03/11/2010  
(RPI 2078)

(51) Int.Cl.:  
C10J 3/02

(54) Título: COMPOSIÇÃO E APARELHO DE GERAÇÃO DE GÁS

(30) Prioridade Unionista: 13/06/2005 US 60/689.572

(73) Titular(es): SOCIETE BIC

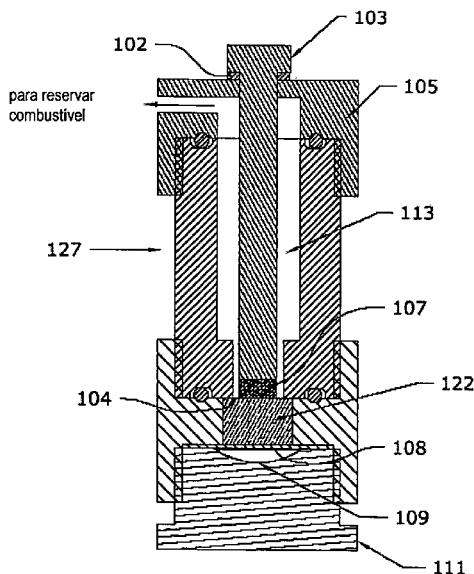
(72) Inventor(es): Andrew J. Curello, Anthony Sgroi JR, Constance R. Stepan, Michael Curello

(74) Procurador(es): Bhering Advogados

(86) Pedido Internacional: PCT US2006023024 de 12/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/135895de 21/12/2006

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO E APARELHO DE GERAÇÃO DE GAS. A presente invenção aumenta a quantidade de hidrogênio produzido ou liberado das reações entre um combustível de hidreto de metal e reagente líquido. A presente invenção também diminui o volume de um cartucho de geração de hidrogênio pela redução do pH do reagente líquido.





PI0612133-0

**COMPOSIÇÃO E APARELHO DE GERAÇÃO DE GÁS****ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

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

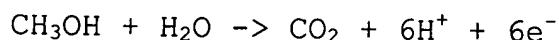
Em geral, a tecnologia de célula de combustível inclui uma variedade de células de combustível diferentes, como células de combustível alcalino, células de combustível eletrólito de polímero, células de combustível de ácido fosfórico, células de combustível de carbonato fundido, células de combustível de óxido sólido e células de combustível de enzima. As células de combustível mais importantes atualmente podem ser divididas em várias 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 álcoois, por exemplo, metanol ( $CH_3OH$ ), hidretos de metal, por exemplo, boroidreto de sódio ( $NaBH_4$ ), 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 combustíveis de hidrocarboneto em eletricidade em temperatura elevada.

Hidrogênio comprimido é genericamente mantido sob pressão elevada, e é portanto, difícil de manipular. Além disso, grandes tanques de armazenagem são tipicamente necessários, e não podem ser feitos suficientemente pequenos para dispositivos eletrônicos de consumidor. Células de combustível de reformar, convencionais, exigem reformadores e outros sistemas de vaporização e auxiliares para converter

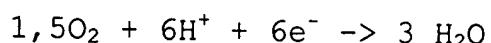
combustível em hidrogênio para reagir com oxidante na célula de combustível. Os recentes avanços tornam o reformador ou células de combustível de reformar promissores para dispositivos eletrônicos de consumidor. As células de 5 combustível de oxidação direta, mais comuns, são células de combustível de metanol direto ou DMFC. Outras células de combustível de oxidação direta incluem células de combustível de etanol direto e células de combustível de ortocarbonato tetrametil direto. DMFC, onde metanol é reagido diretamente 10 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 eletrônicos de consumidor. SOFC convertem combustíveis de hidrocarboneto, como butano, em calor elevado para produzir eletricidade. 15 SOFC requer temperatura relativamente elevada na faixa de 1000°C para que a reação de célula de combustível ocorra.

As reações químicas que produzem eletricidade são diferentes para cada tipo de célula de combustível. Para DMFC, a reação químico-elétrica em cada eletrodo e a reação 20 geral para uma célula de combustível de metanol direto são descritos como a seguir:

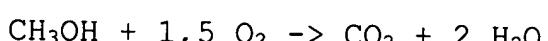
Meia-reação no anódio:



Meia-reação no catódio:



A reação de célula de combustível global:



Devido à migração dos íons de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) através do PEM a partir do anódio através do catódio e devido à 30 incapacidade dos elétrons livres ( $\text{e}^-$ ) passarem através do PEM, os elétrons fluem através de um circuito externo, desse modo produzindo uma corrente elétrica através do circuito externo. O circuito externo pode ser utilizado para acionar muitos dispositivos eletrônicos de consumidor, úteis, como 35 telefones móveis ou celulares, calculadoras, assistentes pessoais digitais, computadores laptop e ferramentas de

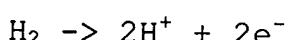
energia, entre outros.

DMFC é discutido nas patentes norte-americanas 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 à DuPont, que é um polímero de ácido sulfúrico perfluorado tendo uma espessura na faixa de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,50 mm, ou outras membranas apropriadas. O anódio é tipicamente feito de um suporte de papel carbono Teflonizado com uma camada fina de catalisador, como platina-rutênio, depositado sobre o mesmo. O catódio é tipicamente um eletrodo de difusão de gás no qual partículas de platina são ligadas a um lado da membrana.

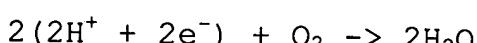
Combustíveis de hidreto de metal químico são promissores devido a sua densidade de energia relativamente mais elevada, isto é, quantidade de hidrogênio por massa ou volume de combustível. Em uma célula de combustível de hidreto de metal químico, boroidreto de sódio é reformado e reage como a seguir:



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  $\text{O}_2$ , para criar eletricidade (ou um fluxo de elétrons) e subproduto de água. O subproduto de borato de sódio ( $\text{NaBO}_2$ ) também é produzido pelo processo de reformar. Uma célula de combustível de boroidreto de sódio é discutida na patente US 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. Conseqüentemente, permanece uma necessidade para reduzir a densidade de energia e maximizar a liberação de hidrogênio em combustíveis de hidreto de metal químico.

5                   **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção aumenta a quantidade de hidrogênio produzida ou liberada a partir dos combustíveis de hidreto de metal.

10                  A presente invenção também diminui o volume de um cartucho de geração de hidrogênio.

**BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

Nos desenhos em anexo, que fazem parte do relatório descritivo e deve ser lido em combinação com os mesmos e nos quais numerais de referência similares são utilizados para 15 indicar partes similares:

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

20                  A figura 2 é uma vista em seção transversal de outro aparelho utilizável com a presente invenção; e

A figura 3 é uma vista em seção transversal do aparelho da figura 2 ao longo da linha 3-3.

**DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

Como ilustrado no desenho em anexo e discutido em 25 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 sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) 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, apropriados, utilizando combustíveis de hidreto de metal são descritos no pedido US co-pendente 10/679.756, depositado em 35 6 de outubro de 2003; pedido US 10.854.540, depositado em 26 de maio de 2004; pedido US 11/067.167 depositado em 25 de

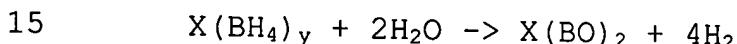
fevereiro de 2005; e pedido US 11/066.573, depositado em 25 de fevereiro de 2005. As descrições dessas referências são aqui incorporadas a título de referência na íntegra.

Combustíveis de hidreto de metal químico apropriados 5 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 10 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 15 magnésio, hidreto de cálcio, e sais e/ou derivados dos mesmos. Os hidretos preferidos são boroidreto de sódio, boroidreto de magnésio, boroidreto de lítio, e boroidreto de potássio. Preferivelmente, o combustível contendo hidrogênio 20 comprehende a forma sólida de  $\text{NaBH}_4$  ou  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Na forma sólida,  $\text{NaBH}_4$  não hidrolisa na ausência de água e portanto melhora a vida de armazenagem do cartucho. Entretanto, a forma aquosa de combustível contendo hidrogênio, como  $\text{NaBH}_4$  aquoso, também pode ser utilizada na presente invenção. Quando uma forma aquosa de  $\text{NaBH}_4$  é utilizada, a câmara 25 contendo o  $\text{NaBH}_4$  aquoso também inclui um estabilizador. Estabilizadores exemplares podem incluir, porém não são limitados a, metais e hidróxidos de metal, como hidróxidos de metal alcalino. Os exemplos de tais estabilizadores são descritos na patente US 6.683.025, que é incorporada aqui a 30 título de referência na íntegra. Preferivelmente, o estabilizador é  $\text{NaOH}$ .

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 35 porque os combustíveis líquidos contêm proporcionalmente menos energia do que os combustíveis sólidos e os

combustíveis líquidos são menos estáveis do que os combustíveis sólidos similares. Por conseguinte, o combustível mais preferido para a presente invenção é boroidreto de sódio em pó aglomerado ou em pó.

5 De acordo com a presente invenção, um reagente líquido reage com o combustível de hidreto de metal químico na presença de um catalisador opcional para gerar hidrogênio. Preferivelmente, reagentes líquidos apropriados incluem, porém não são limitados a, água, álcoois, e/ou ácidos 10 diluídos. O reagente líquido mais comum de agente é água. Como indicado acima e na formulação abaixo, água pode reagir com um combustível contendo hidrogênio, como  $\text{NaBH}_4$  na presença de um catalisador opcional, ácidos e aditivos para gerar hidrogênio.



Onde X inclui, porém não é limitado a Na, Mg, Li e todos os metais alcalinos, e Y é um número inteiro.

O reagente também inclui aditivos opcionais que reduzem ou aumentam o pH da solução. O pH do reagente pode ser 20 utilizado para determinar a velocidade na qual hidrogênio é produzido. Por exemplo, aditivos que reduzem o pH do reagente resultam em uma taxa mais elevada de geração de hidrogênio. Tais aditivos incluem, porém não são limitados a ácidos, como ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido cítrico ( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) e ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), entre outros. Inversamente, aditivos que elevam o pH, isto é, compostos básicos, podem diminuir a taxa 25 de reação até o ponto onde quase nenhum hidrogênio se desprende. A solução da presente invenção pode 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. Os efeitos de diminuir o pH são discutidos abaixo.

30 35 Em algumas modalidades exemplares, o reagente opcionalmente inclui um catalisador que pode iniciar e/ou

facilitar a produção de gás hidrogênio pelo aumento da taxa na qual o reagente reage com o componente de combustível. Esse catalisador opcional pode ter qualquer formato ou tamanho e pode estar em qualquer estado (líquido, sólido ou vapor). Por exemplo, o catalisador pode ser pequeno o bastante para formar um pó ou pode ser tão grande quanto a câmara de reação. Em algumas modalidades exemplares, o catalisador forma um leito catalisador. O catalisador pode ser localizado dentro da câmara de reação ou próximo à câmara de reação, desde que pelo menos um reagente ou componente de combustível entre em contato com o catalisador.

O catalisador da presente invenção 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, 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 51.804.329, 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 o cátion do metal de transição, X é o ânion, e "a" e "b" são números inteiros de 1 a 6 que são necessários para equilibrar as cargas do complexo de metal de transição.

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<sup>5+</sup>), rutênio (VI) (Ru<sup>6+</sup>), rutênio (VIII) (Ru<sup>8+</sup>), ródio (III) (Rh<sup>3+</sup>), ródio (IV) (Rh<sup>4+</sup>), ródio (VI) (Rh<sup>6+</sup>), paládio (Pd<sup>2+</sup>), ósmio (III) (Os<sup>3+</sup>), ósmio (IV) (Os<sup>4+</sup>), ósmio (V) (Os<sup>5+</sup>), ósmio (VI) (Os<sup>6+</sup>), ósmio (VIII) (Os<sup>8+</sup>), irídio (III) (Ir<sup>3+</sup>), irídio 5 (IV) (Ir<sup>4+</sup>), irídio (VI) (Ir<sup>6+</sup>), platina (II) (Pt<sup>2+</sup>), platina (III) (Pt<sup>3+</sup>), platina (IV) (Pt<sup>4+</sup>), platina (VI) (Pt<sup>6+</sup>), cobre (I) (Cu<sup>+</sup>), cobre (II) (Cu<sup>2+</sup>), prata (I) (Ag<sup>+</sup>), prata (II) (Ag<sup>2+</sup>), ouro (I) (Au<sup>+</sup>), ouro (III) (Au<sup>3+</sup>), zinco (Zn<sup>2+</sup>), cádmio (Cd<sup>2+</sup>), mercúrio (I) (Hg<sup>+</sup>), mercúrio (II) (Hg<sup>2+</sup>), e similares.

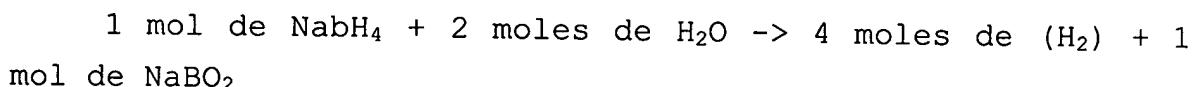
10 Ânions apropriados incluem, porém não são limitados a, hidreto, (H<sup>-</sup>), fluoreto (F<sup>-</sup>), cloreto (Cl<sup>-</sup>), brometo (Br<sup>-</sup>), iodeto (I<sup>-</sup>), óxido (O<sup>2-</sup>), sulfeto (S<sup>2-</sup>), nitreto (N<sup>3-</sup>), fosfeto (P<sup>4-</sup>), hipoclorito (ClO<sup>-</sup>), clorito (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>), clorato (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>), perclorato (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), sulfato 15 de hidrogênio (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>), hidróxido (OH<sup>-</sup>), cianeto (CN<sup>-</sup>), tiocianato (SCN<sup>-</sup>), cianato (OCN<sup>-</sup>), peróxido (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>), manganato (MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>), dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), carbonato de hidrogênio (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), fosfato (PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), fosfato de hidrogênio (HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>), fosfato de diidrogênio (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>), 20 aluminato (Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>), arsenato (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), oxalato (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>), e similares.

Um catalisador preferido da presente invenção é CoCl<sub>2</sub>.

Em algumas modalidades exemplares, um aditivo opcional pode ser incluído no reagente e/ou na câmara de reação. Esse 25 aditivo opcional é qualquer composição que é capaz de evitar substancialmente o congelamento de ou redução do ponto de congelamento do reagente e/ou do componente de combustível. Em algumas modalidades exemplares, o aditivo pode ser uma composição à base de álcool, como um agente anticongelante. 30 Preferivelmente, o aditivo da presente invenção é metanol (CH<sub>3</sub>OH). Outros agentes anticongelante apropriados incluem, porém não são limitados a, etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) e n-propanol (como 1-propanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) ou 2-propanol (CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>3</sub>)). Álcoois superiores são também utilizáveis, porém são menos 35 preferidos devido à solubilidade mais baixa em água. Tais álcoois superiores incluem butanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), pentanol

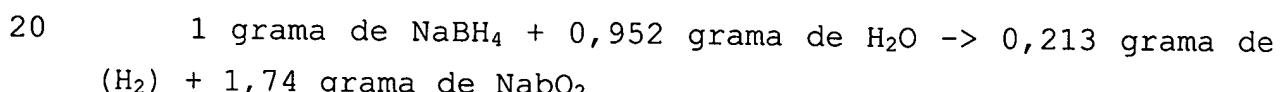
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$  e hexanol  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ . Entretanto, como mencionado acima, qualquer aditivo capaz de reduzir o ponto de congelamento do reagente e/ou componente combustível pode ser utilizado. Aditivos para aumentar ou 5 diminuir o ponto de vapor ou ponto de ebulição também podem ser utilizados.

Na discussão abaixo, boroidreto de sódio é utilizado somente para fins de ilustração. A presente invenção pode ser aplicada em qualquer combustível capaz de liberar hidrogênio, 10 incluindo os combustíveis de hidreto de metal descritos acima. A equação estequiométrica que descreve a reação de boroidreto de sódio e água é como a seguir:



15 (catalisador)

Essa equação pode ser convertida em uma equação de equilíbrio de massa, de modo que para um grama de  $\text{NaBH}_4$  uma quantidade ideal de combustível hidrogênio pode ser obtida, como a seguir:



(catalisador)

A conversão estequiométrica em massa pode ser obtida consultando a massa de cada mol dos compostos na equação 25 estequiométrica e normalizando para 1 grama de boroidreto de sódio. A massa total no lado esquerdo da equação deve ser igual à massa total do lado direito da equação, como exigido pela conservação do princípio de massa. Isso é certamente verdadeiro para a equação de equilíbrio de massa acima, salvo 30 por incerteza de arredondamento. Pode ser também visto que a razão de peso ideal (ou massa) de boroidreto de sódio sólido para água é de 1:0,952 ou próximo a 1:1.

Conseqüentemente, para maximizar a liberação de hidrogênio em boroidreto de sódio, métodos de liberação 35 apropriados devem ser aproximar de 0,213 grama de hidrogênio para 1,0 grama de boroidreto de sódio ou para 0,952 grama de

água. Os exemplos foram realizados para determinar a eficiência da reação de água e boroidreto de sódio. Primeiramente, um reagente líquido foi preparado utilizando água, como o reagente principal, cloreto de cobalto como o 5 catalisador, e metanol como a substância anti-congelante de acordo com o seguinte:

	H <sub>2</sub> O destilada:	14,58 gramas
	CH <sub>3</sub> OH:	2,06 gramas
	CoCl <sub>2</sub> :	0,686 grama
10	Total:	17,326 gramas

Esse reagente líquido preparado tem um pH de aproximadamente 5,4.

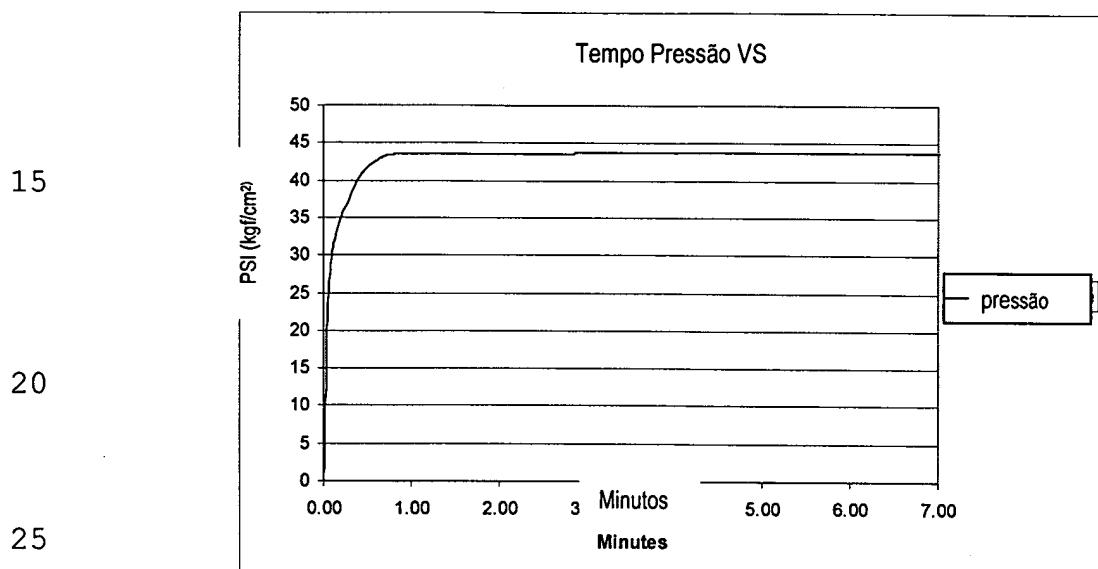
Nos dois exemplos descritos abaixo, primeiramente uma pequena quantidade do boroidreto de sódio sólido é adicionada 15 a uma quantidade muito maior de reagente líquido preparado, e no segundo exemplo uma pequena quantidade de reagente líquido preparado é adicionado a uma quantidade maior de boroidreto de sódio sólido. Nesses exemplos, as quantidades menores de reagente ou combustível são totalmente reagidas.

#### 20 PRIMEIRO EXEMPLO

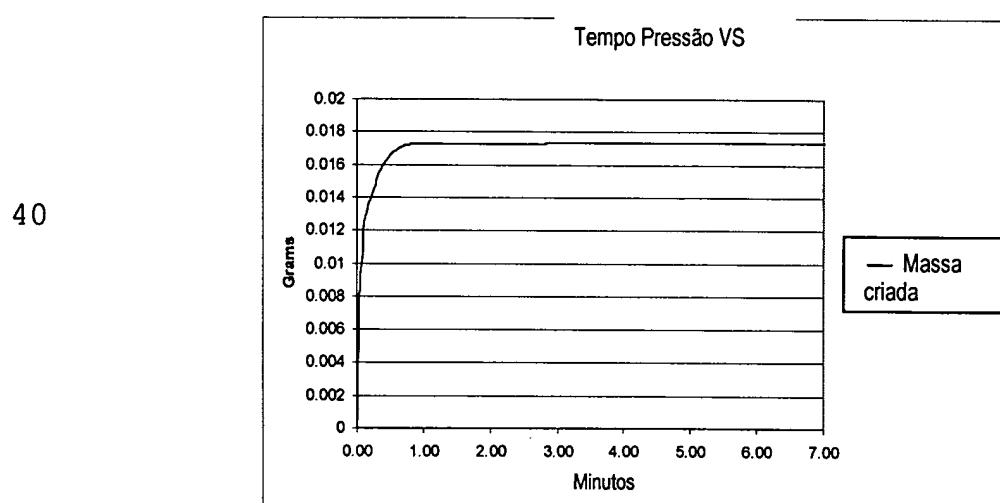
Uma dose de 0,1 grama de reagente sólido de boroidreto de sódio sólido foi adicionada a 17,6 ml (17,326 gramas) do reagente líquido preparado. A razão em peso entre boroidreto de sódio para reagente líquido é aproximadamente 1:173 e para 25 água é aproximadamente 1:146. Os cálculos a seguir utilizam as razões em peso entre o boroidreto de sódio sólido e o reagente líquido total, em vez das razões entre o boroidreto de sódio sólido e água, porque o cartucho ou aparelho de geração de hidrogênio também tem de conter os catalisadores, 30 ácidos e agentes anticongelante.

Nesse exemplo, o volume de líquido foi escolhido para assegurar que todo boroidreto de sódio disponível é reagido, e o volume escolhido é maior do que o volume exigido pelas equações de equilíbrio de massa/estequiométrico discutidas 35 acima. Os reagentes foram colocados em um dispositivo tendo um volume de 87,4 ml. Conseqüentemente, o volume disponível

para o hidrogênio é substancialmente a diferença entre o volume do dispositivo e os volumes dos reagentes, ou aproximadamente 69,8 ml. Após o boroidreto de sódio ser adicionado a e reagido com o reagente líquido preparado, a 5 pressão interna do dispositivo foi medida utilizando um transdutor de pressão. A pressão medida é mostrada abaixo:



30 A pressão máxima no dispositivo de  $3,07 \text{ kgf/cm}^2$  foi atingida em um minuto após início da reação. Uma curva similar mostrando a massa de hidrogênio gerado versus tempo, mostrada abaixo, também mostra que a maior parte da massa foi gerada no primeiro minuto.



A massa é calculada a partir da curva de pressão utilizando a equação de gás ideal, como mostrado abaixo:

$$PV = mR_H T$$

5 Onde,

P = pressão

V = volume

m = massa de hidrogênio

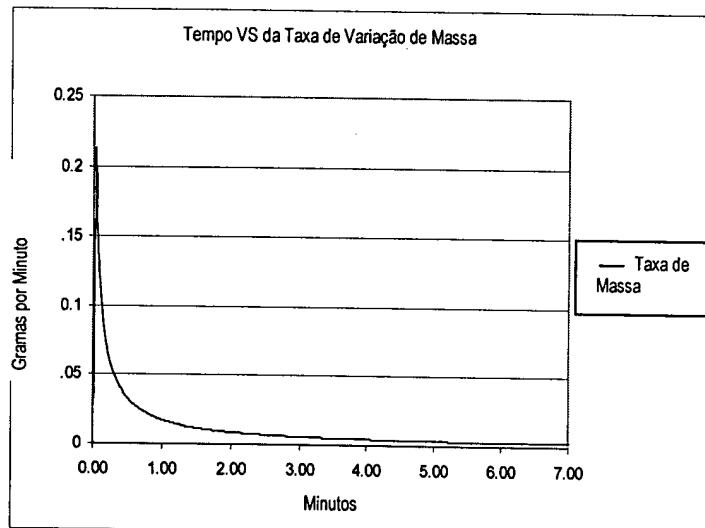
10  $R_H$  constante de gás hidrogênio = constante de gás universal  $\div$  peso molecular de  $H_2$

T = temperatura absoluta

A taxa de geração de massa versus tempo é o derivado da massa versus curva de tempo, e é mostrada abaixo.

15

25



40

45

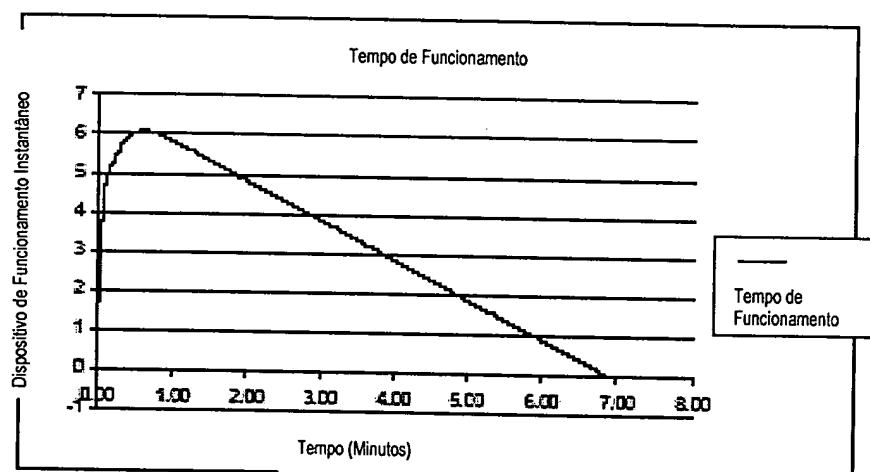
Isso mostra que grande parte da massa de hidrogênio é produzida cedo após a reação ter sido iniciada. Uma vez que o hidrogênio produzido é utilizado pelas células de combustível para acionar equipamento elétrico, outra medição útil é determinar a quantidade de combustível hidrogênio disponível para acionar as células de combustível após uma reação entre os reagentes. Os três gráficos acima mostram que o hidrogênio é produzido rapidamente após a reação inicial e a reação também pára substancialmente relativamente rápido após. A

produção rápida de hidrogênio reduz a necessidade de armazenar ou pressurizar o hidrogênio produzido até que a célula de combustível possa consumir o combustível. A capacidade de parar a reação rapidamente também reduz o 5 acúmulo de pressão, particularmente após parada do sistema. Adicionalmente, quando doses menores de combustível são utilizadas, o tamanho da câmara de reação também pode ser reduzido.

10 Em um exemplo, considerando uma taxa de consumo de célula de combustível conveniente, o tempo de funcionamento de célula de combustível e por extensão o tempo de funcionamento do dispositivo eletrônico a partir da reação acima é mostrado abaixo.

15

25



35 A curva de tempo de funcionamento indica que em um minuto após o início da reação, o tempo de funcionamento do dispositivo ou célula de combustível é de aproximadamente 6 minutos. Em dois minutos, após a reação, o tempo de funcionamento do dispositivo ou célula de combustível é de aproximadamente 4,8 minutos; em três minutos após a reação, o 40 tempo de funcionamento do dispositivo ou célula de combustível é de aproximadamente 3,6 minutos. Essa curva pode ser considerada como um tipo de medição de combustível mostrando o combustível hidrogênio restante. Nesse exemplo, após aproximadamente seis minutos outra reação é necessária

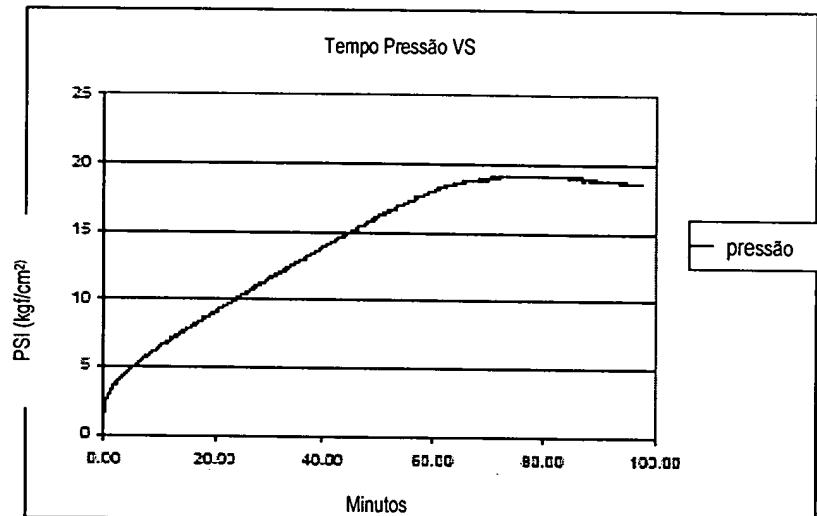
para fornecer ao dispositivo eletrônico ou célula de combustível, combustível contínuo.

O volume ou massa do reagente líquido pode ser reduzido, desde que a curva de pressão, a curva de taxa de geração de massa e/ou a curva de tempo de funcionamento não mudem significativamente de acordo com a descrição da presente invenção. Alternativamente, a taxa de geração de pressão, a taxa de geração de massa e o tempo de funcionamento podem ser equilibrados contra a necessidade de redução em volume. Em outras palavras, a taxa de geração de pressão, a taxa de geração de massa e o tempo de funcionamento podem ser diminuídos para um ponto onde volume do aparelho de geração de hidrogênio é minimizado. De acordo com uma modalidade da presente invenção, a densidade de energia pode ser maximizada sem obter a eficiência de reação mais elevada possível.

#### **SEGUNDO EXEMPLO**

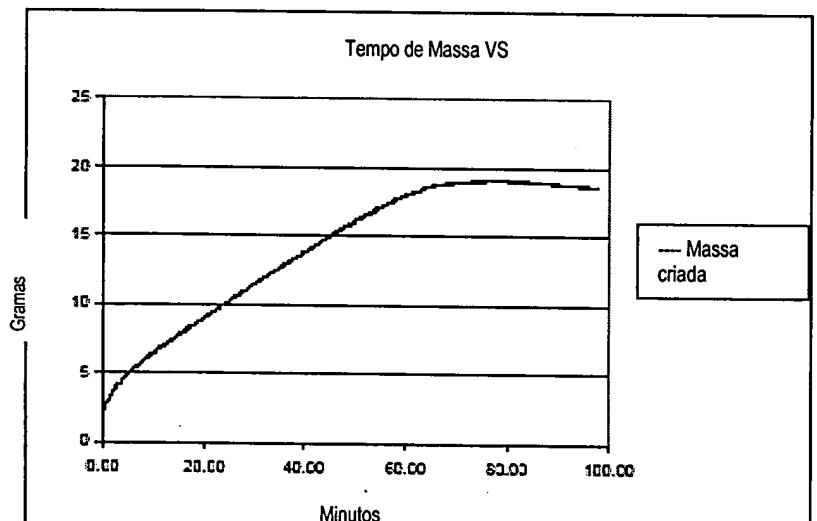
Em contraste com o primeiro exemplo, uma dose do reagente líquido preparado foi adicionada a uma dose maior do boroidreto de sódio sólido. Uma dose de 0,31 grama do reagente líquido preparado foi aplicado sobre 2 gramas de boroidreto de sódio. As quantidades foram escolhidas para permitir contato direto de todo reagente líquido preparado com o boroidreto de sódio. Uma quantidade maior de boroidreto de sódio não é necessária, porque o líquido não pode contatar fisicamente uma quantidade adicional do reagente sólido. Os resultados reportados abaixo são limitados à presente formulação e outras formulações podem ter resultados aperfeiçoados ou melhores e utilidade. As curvas de pressão, massa, taxa de geração de massa e tempo de funcionamento foram geradas similares aos procedimentos descritos acima e são mostrados abaixo.

10



20

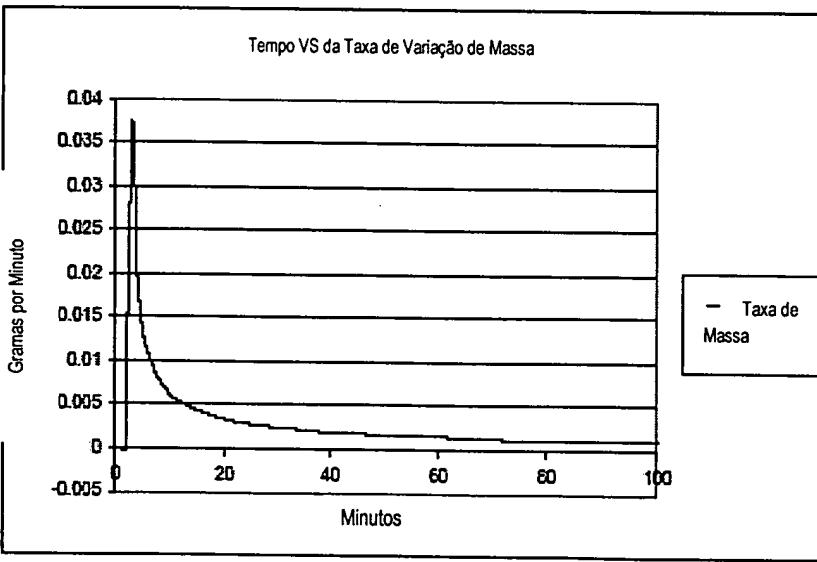
30



40

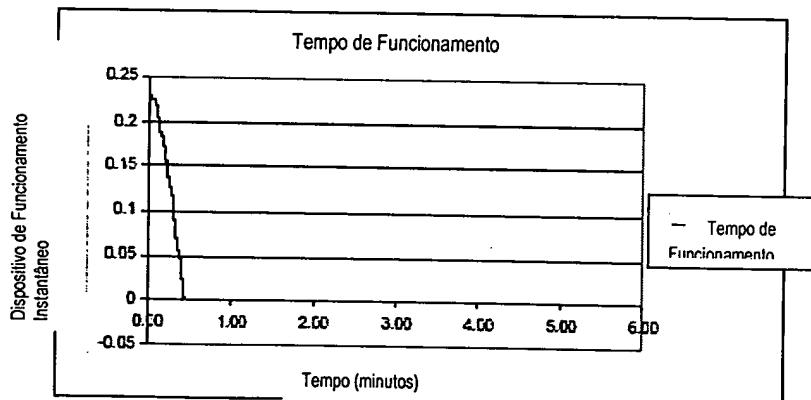
50

60



5

15



Esses gráficos mostram que para o segundo exemplo, demorou aproximadamente 70 minutos, o que é consideravelmente mais longo do que na primeira modalidade, para atingir a pressão máxima de aproximadamente  $1,34 \text{ kgf/cm}^2$ , que é uma pressão consideravelmente mais baixa do que no primeiro exemplo. A taxa de geração de massa permanece significativa após 20 minutos e também após 40 minutos. Significativamente, o tempo de funcionamento é de somente aproximadamente 0,2 minuto imediatamente após o início de reação, e o tempo de funcionamento total é menor do que aproximadamente meio minuto após a reação inicial. Os resultados mostram que a adição de uma pequena quantidade de reagente líquido a boroidreto de sódio libera somente uma pequena quantidade de hidrogênio, e para acionar adequadamente uma célula de combustível ou dispositivo eletrônico o reagente líquido necessita ser adicionado continuamente.

Outro resultado derivado desses dois exemplos mostra que para o primeiro exemplo, a pressão máxima obtida de  $3,07 \text{ kgf/cm}^2$  correlaciona com um hidrogênio gerado total de aproximadamente 0,01737 grama para 0,1 grama de boroidreto de sódio com base na equação de gás ideal. Em outras palavras, 0,1737 grama de hidrogênio é produzido para 1,0 grama de boroidreto de sódio, ou aproximadamente 81,5% do hidrogênio liberado ideal a partir da equação de equilíbrio de massa acima. Para o segundo exemplo, a pressão obtida máxima de

19,1 correlaciona com aproximadamente 0,00759 grama de hidrogênio para 0,31 grama de reagente líquido preparado ou água com base na equação de gás ideal. Conseqüentemente, com base na equação de equilíbrio de massa acima, 0,31 grama de 5 água deve fornecer de forma ideal 0,069 grama de hidrogênio. 0,00759 grama de hidrogênio produzido no segundo exemplo atinge somente aproximadamente 11% de eficiência.

Conseqüentemente, foi demonstrado que a eficiência de adicionar boroidreto de sódio sólido a uma quantidade maior 10 de água é significativamente melhor do que adicionar água a uma quantidade maior de boroidreto de sódio sólido, 81,5%: 11% ou aproximadamente 7,4:1.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, os pesos e volumes de reagentes carregados em um aparelho de 15 geração de hidrogênio são minimizados para aumentar a densidade de hidrogênio liberado por quantidade de reagentes carregados no aparelho de geração de hidrogênio. Isto é realizado pela redução da razão de peso de boroidreto de sódio sólido para reagente líquido mais próximo à razão ideal 20 de 1:0,952. A razão em peso pode ser reduzida quando o pH do reagente líquido é mais acídico.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, quando dois reagentes líquidos tendo valores de pH diferentes são reagidos com a mesma quantidade de boroidreto de sódio, a 25 reação com o reagente líquido de pH mais baixo deve ser mais rápida do que a reação com o reagente líquido de pH mais elevado, quando outros fatores são substancialmente iguais.

Foi descoberto que se o reagente líquido for neutro, isto é, água em pH de 7, a reação entre boroidreto de sódio e 30 água pode levar até uma semana para conclusão total. Quando o pH do reagente líquido é reduzido a aproximadamente 5,4, a reação pode levar até aproximadamente 20 minutos para conclusão total. Quando o pH do reagente líquido tiver um pH de aproximadamente 1,5, a reação pode levar menos de 35 aproximadamente 1 minutos para conclusão substancial ou total.

Adicionalmente, quando o pH é levado para menos de 1,0, a eficiência de hidrogênio liberado a partir da reação também é aperfeiçoada como mostrado nos exemplos abaixo.

#### TERCEIRO EXEMPLO

5 Nesse exemplo, o reagente líquido é preparado como a seguir:

$\text{H}_2\text{O}$  destilada: 7,25 gramas

$\text{CH}_3\text{OH}$ : 1,00 grama

$\text{CoCl}_2$ : 0,34 grama

10  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 0,90 grama (90-92% concentração)

Total: 9,49 gramas

Esse reagente líquido preparado tem um pH medido de aproximadamente 0,15. O líquido preparado tem um volume de aproximadamente 9,18 ml (ou  $\text{cm}^3$ ) com base em gravidades 15 específicas conhecidas dos líquidos. Doses de 1 ml (1,03 grama), 0,75 ml (0,78 grama) e 0,5 ml (0,52 grama) do reagente líquido preparado foram preparadas e misturadas com 0,1 grama de boroidreto de sódio em uma câmara de mistura com um volume de aproximadamente 70 ml. Os resultados a seguir 20 foram obtidos.

$\text{NaBH}_4$	Reagente líquido	Pressão máx.	$\text{H}_2$ produzido (ideal=0,0213g)	Eficiência
0,1 grama	1,03 grama	3,86 kgf/cm <sup>2</sup>	0,02233 grama	~100%
0,1 grama	0,78 grama	3,86 kgf/cm <sup>2</sup>	0,02233 grama	~100%
0,1 grama	0,52 grama	3,51 kgf/cm <sup>2</sup>	0,02018 grama	~90%

Os resultados na tabela acima sugerem que uma quantidade maior de hidrogênio do que hidrogênio armazenado no boroidreto de sódio e água foi liberada. Isso pode ser causado por possível incerteza experimental a partir do 25 equipamento de medição ou equipamento de laboratório. Além disso, outros compostos nos aditivos, a saber metanol e ácido sulfúrico, podem contribuir hidrogênio durante a reação para reforçar a saída total de hidrogênio.

Como mostrado, quando o pH é reduzido para menos de 1,5 30 ou mais preferivelmente na faixa de aproximadamente 0,15, a razão em peso ótima de boroidreto de sódio para reagente líquido para produção eficiente de hidrogênio está entre

1:5,2 e 1:7,8 (quando comparado com a produção ideal de hidrogênio). Essas razões são significativamente mais próximas à razão ideal de 1:0,92 do que a razão de 1:173 mostrada no primeiro exemplo.

5 Adicionalmente, no terceiro exemplo os mesmos resultados podem ser obtidos pela adição do reagente sólido ao reagente líquido ou vice versa.

Como mencionado acima, a densidade de hidrogênio recuperável ou liberável por volume de reagentes carregados 10 no cartucho ou aparelho de geração de hidrogênio é um fator importante no desenho do cartucho. Desse modo, a redução em volume de reagentes enquanto mantém a eficiência elevada de produção de hidrogênio é desejável, isto é, maximizando a densidade de energia.

15 Conseqüentemente, foi mostrado que a diminuição do pH do reagente líquido pode aumentar a densidade de hidrogênio liberável por volume de reagentes, enquanto mantém elevada eficiência de produção de hidrogênio.

A figura 1 mostra um aparelho de geração de hidrogênio exemplar 127. O aparelho ou cartucho 127 inclui uma porção de componente de combustível sólido 107 retido em uma câmara adjacente a uma câmara cheia de um componente de combustível líquido 122. O componente de combustível pode ser qualquer componente de combustível descrito aqui, como utilizando 20 boroidreto de sódio para componente de combustível sólido 107 e água, catalisador e aditivos como componente de combustível líquido 122. O componente de combustível sólido 107 e componente de combustível líquido 122 são separados por uma membrana frangível delgada 104. Uma haste 103 está em contato 25 com o componente de combustível sólido 107, estende-se através de um conduto de combustível 113, e para fora do aparelho 127 através de uma tampa 105. A haste 103 pode se mover em direção ao componente de combustível sólido 107 em uma pequena proporção quando impactado por uma força 30 suficiente. O anel-0 102 amortece o impacto e vedá a abertura. Quando a haste 103 é atingida, a haste 103 empurrá 35

o componente de combustível sólido através da membrana frangível 104 para dentro do componente de combustível líquido 122. Um espaço vazio 109 pode ser também fornecido abaixo do componente de combustível líquido 122 e separado a 5 partir do mesmo por uma membrana flexível 108, como uma folha delgada de borracha ou uretano. O espaço vazio 109 permite que maior volume de componente de combustível líquido 122 devido à adição do componente de combustível sólido 107 expanda adequadamente. À medida que os componentes de 10 combustível 107, 122 reagem, gás combustível é produzido. O combustível se desloca através do conduto de combustível 113 e para fora para o reservatório (não-mostrado) para reabastecer o gás combustível dentro do mesmo. O aparelho 127 inclui ainda uma porção de base 111.

15 Outro aparelho de geração de gás apropriado utilizável com os combustíveis descritos aqui são discutidos em dois (2) pedidos provisionais co-pendentes comumente pertencentes ambos intitulados "Hydrogen-generating fuel cell cartridges", tendo o número serial 60/689.538 e 60/689.539, depositados em 20 13 de junho de 2005. Os pedidos provisionais '538 e '539 foram depositados no mesmo dia que o pedido provisional intitulado "Fuels for Hydrogen producing cartridges", tendo o número serial 60/689.572, também depositado em 13 de junho de 2005. O presente pedido reivindica prioridade ao pedido 25 provisional '572. Esses pedidos provisionais são incorporados aqui a título de referência na íntegra.

Outro aparelho de geração de gás apropriado inclui aqueles descritos na publicação do pedido de patente norte-americana comumente pertencente 2005/0074643, e no pedido de 30 patente norte-americana intitulado "Hydrogen-generating fuel cell cartridges", tendo o número serial 11/067.167, depositado em 25 de fevereiro de 2005, e no pedido de patente norte-americana intitulado "Hydrogen-generating fuel cell cartridges", tendo o número serial 11/327.580, depositado em 35 6 de janeiro de 2006. Esses pedidos não provisionais são também incorporados a título de referência na íntegra.

Outro aparelho de geração de gás apropriado é ilustrado nas figuras 2 e 3. Como mostrado, o aparelho de geração de gás 200 tem alojamento 202, que é genericamente cilíndrico. Entretanto, o alojamento 202 pode ter qualquer formato. O 5 alojamento 202 é conectado à tampa extrema de vedação 204 em uma extremidade e à tampa extrema 206 na outra extremidade, como mostrado. A tampa extrema 206 define o canal de fluxo 208 para permitir que o gás hidrogênio produzido dentro do aparelho 200 flua para uma célula de combustível (não-10 mostrada). O canal 208 é conectado de forma fluida a uma válvula de fechamento 210 para controlar o fluxo de hidrogênio fora do aparelho. Quando a válvula 210 é desligada, o aparelho 200 é vedado. Qualquer válvula de fechamento 15 pode ser utilizada. Válvulas de fechamento apropriadas incluem aquelas descritas nas publicações de pedido de patente norte-americana comumente pertencentes números 2005/0022883 e 2005/0116190, e nos pedidos de patente norte-americana comumente pertencentes 10/978.949, depositado em 1º de novembro de 2004, 10/958.574, depositado em 5 de 20 outubro de 2004, e 60/699.865, depositado em 18 de julho de 2005. Essas referências são aqui incorporadas a título de referência na íntegra.

Dentro do alojamento 202 é disposto o transportador de combustível 212, que em uma modalidade preferida é fixo em 25 relação ao alojamento 202. O transportador de combustível 212, como mostrado na figura 3, tem um perfil de uma cruz com um dos quatro segmentos ortogonais contendo uma pluralidade de cápsulas ou ampolas de combustível 214. O transportador de combustível 212 pode ter qualquer formato ou perfil, desde 30 que o transportador de combustível 212 tenha aberturas para permitir que o gás hidrogênio produzido flua em direção à tampa extrema 206 e canal 208, e permitir que o gás produzido exerça pressão sobre o mecanismo de fechamento automático 216, como descrito abaixo. Tais aberturas podem ser espaços 35 218 entre os segmentos ortogonais do perfil de cruz mostrado na figura 3. Também como ilustrado, cápsulas de combustível

214 são carregadas por somente um dos quatro segmentos ortogonais. Entretanto, cápsulas de combustível 214 podem ser carregadas por qualquer porção do transportador de combustível 212 e podem ser carregadas por todos os segmentos 5 do transportador de combustível 212.

Cada cápsula de combustível 214 compreende um componente de combustível sólido 107 e um componente de combustível líquido 122 separado por membrana 104, similar àquelas no aparelho de geração de gás 127 mostrado na figura 1. Após a 10 membrana 104 ser rasgada ou de outro modo rompida, os reagentes/combustíveis líquidos e sólidos são misturados para produzir hidrogênio, como descrito acima. As quantidades de combustíveis líquidos e sólidos são pré-medidos ou predeterminados para maximizar o hidrogênio produzido, também 15 como descrito acima.

O transportador de combustível 212 também inclui mola helicoidal 220. Uma extremidade da mola helicoidal 220 é localizada na cavidade 222 do mecanismo de fechamento 216, e a mola helicoidal 220 estende-se para conectar-se a membranas 20 104 em todas as cápsulas de combustível 214. Como montada, a mola helicoidal 220 é pré-acionada, de modo que tenha tendência a enrolar na cavidade 222. À medida que a mola enrola, rompe as membranas 104 e as cápsulas de combustível 214 seqüencialmente por ganchos ou dispositivos similares, 25 até que a ação de enrolar seja parada ou quando a mola recua totalmente para dentro da cavidade 222.

O mecanismo de fechamento 216 tem braço ou braços de flexionar 224. O braço 224 define a fenda 223, e o transportador de combustível 212 tem extensão 225 que contém 30 o pino 225a. O pino 225a é recebido na fenda 223, de modo que quando o mecanismo de fechamento 216 é movido em direção à tampa extrema 204, o braço 224 é flexionado para baixo. Quando o mecanismo de fechamento 216 se move para longe da tampa extrema 204, o braço 224 é flexionado para cima. Quando 35 o braço 224 é suficientemente flexionado para baixo em direção às espiras da mola 220 na cavidade 222, toca ou

contata a mola para deter a ação de enrolar.

O mecanismo de fechamento 216 é espaçado a partir da tampa extrema 204 pelo espaçamento 226, que é cheio de um gás ou um gás comprimido, como ar, nitrogênio ou hidrogênio. O 5 gás no espaçamento 226 atua como uma mola de gás. Quando hidrogênio é produzido mais rápido do que pode ser consumido ou quando a válvula 210 está fechada, a pressão interna dentro do alojamento 202 aumenta. Essa pressão atua no mecanismo de fechamento 216 tendendo a empurrar o mesmo em 10 direção à tampa extrema 204 contra a mola de gás 226. Quando essa pressão interna excede um limite predeterminado, o braço 224 pressiona a mola helicoidal 220 para parar a ação de espiralar e a ruptura da membrana 104. Conseqüentemente, a produção de hidrogênio pára. Quando a válvula 210 é aberta, o 15 gás hidrogênio é transferido ou produzido a partir do alojamento 202, desse modo reduzindo a pressão interna no aparelho de geração de gás 200. À medida que a pressão interna é diminuída, a mola de gás 226 empurra o mecanismo de fechamento para longe a partir da tampa extrema 204 e braço 20 224 é movido para longe da mola helicoidal 220 para permitir reinício da ação de espiralar.

Nessa modalidade, o mecanismo de fechamento 216 pára automaticamente a produção de gás parando as reações causadas pela ruptura de membranas adicionais 104, quando a pressão 25 interna de aparelho de geração de gás 200 atinge um limite predeterminado. Quando a pressão interna cai abaixo desse limite, o mecanismo de fechamento permite automaticamente reinício da produção de gás continuando a ruptura das membranas 104 de cápsulas não reagidas de combustível 214.

30 A mola de gás 226 pode ser substituída por outras molas, como molas helicoidais, espumas comprimidas ou outras molas. Vantajosamente, o aparelho de geração de gás 200 contém somente três partes móveis, isto é, mecanismo de fechamento 216 e mola helicoidal 220. Também, quando o aparelho de 35 geração de gás 200 é primeiramente montado, ou antes do primeiro uso, o aparelho de geração de gás 200 pode ser

carregado com um gás pressurizado, como hidrogênio, para ativar o mecanismo de fechamento 216 para evitar que a mola helicoidal 220 recuando até que um usuário abra a válvula 210 pela primeira vez. Adicionalmente, a cavidade 222 pode ser 5 formada separadamente do mecanismo de fechamento 216, de modo que essa cavidade permanece estacionária quando o mecanismo de fechamento se move.

Outras modalidades da presente invenção serão evidentes para aqueles versados na técnica a partir da consideração do 10 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 indicado pelas reivindicações a seguir e equivalentes das 15 mesmas.

### REIVINDICAÇÕES

1. Composição, **caracterizada** por compreender:  
um hidreto de metal; e  
um reagente líquido tendo um pH menor do que  
5 aproximadamente 1,5, em que uma reação do hidreto de metal e  
reagente líquido libera gás hidrogênio.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1,  
**caracterizada** pelo fato de que o hidreto de metal é uma forma  
sólida de boroidreto de sódio.
- 10 3. Composição, de acordo com a reivindicação 1,  
**caracterizada** pelo fato de que o pH do reagente líquido é  
menor do que aproximadamente 1,0.
- 15 4. Composição, de acordo com a reivindicação 3,  
**caracterizada** pelo fato de que o pH do reagente líquido é  
aproximadamente 0,15.
5. Composição, de acordo com a reivindicação 1,  
**caracterizada** pelo fato de que o reagente líquido compreende  
água, catalisador e um ácido.
- 20 6. Composição, de acordo com a reivindicação 5,  
**caracterizada** pelo fato de que o catalisador é cloreto de  
cobalto e o ácido é ácido sulfúrico.
7. Composição, de acordo com a reivindicação 5,  
**caracterizada** pelo fato de que o reagente líquido compreende  
ainda um agente anticongelante.
- 25 8. Composição, de acordo com a reivindicação 1,  
**caracterizada** pelo fato de que uma razão em peso do hidreto  
de metal para o reagente líquido é menor do que  
aproximadamente 1:10,0.
- 30 9. Composição, de acordo com a reivindicação 8,  
**caracterizada** pelo fato de que uma razão em peso do hidreto  
de metal para o reagente líquido é menor do que  
aproximadamente 1:8,0.
- 35 10. Composição, de acordo com a reivindicação 8,  
**caracterizada** pelo fato de que uma razão em peso do hidreto  
de metal para o reagente líquido é maior do que  
aproximadamente 1:5,0.

11. Aparelho de geração de gás, **caracterizado** por compreender:

um hidreto de metal; e

um reagente líquido,

5 em que uma reação do hidreto de metal e reagente líquido libera gás hidrogênio e em que uma razão em peso do hidreto de metal para o reagente líquido é menor do que aproximadamente 1:10,0.

10 12. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que a razão em peso do hidreto de metal para o reagente líquido é menor do que aproximadamente 1:8,0.

15 13. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que a razão em peso de hidreto de metal para o reagente líquido é maior do que aproximadamente 1:5,0.

14. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que o reagente líquido tem um pH menor do que aproximadamente 1,5.

20 15. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que o reagente líquido tem um pH menor do que aproximadamente 1,0.

25 16. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que o reagente líquido compreende água, um álcool ou um ácido fraco,

17. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que o reagente líquido compreende água, álcool ou um ácido fraco.

30 18. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que o hidreto de metal e o reagente líquido são separados por uma membrana.

35 19. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** por compreender uma pluralidade de cápsulas de combustível, em que cada cápsula de combustível compreende uma quantidade predeterminada de hidreto de metal e uma quantidade predeterminada de reagente

líquido separadas por uma membrana.

20. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelo fato de que as membranas podem ser rompidas por um elemento de armazenagem de energia 5 móvel de modo que o hidreto de metal e o reagente líquido podem reagir para produzir gás hidrogênio.

21. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** por compreender um mecanismo de fechamento automático, o mecanismo de fechamento é 10 responsivo a uma pressão interna do aparelho de geração de gás, de tal modo que quando a pressão interna atinge além de uma pressão limite predeterminada o mecanismo de fechamento pára o movimento do elemento de armazenagem de energia.

22. Aparelho de geração de gás, de acordo com a 15 reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato de que o mecanismo de fechamento é suportado por uma mola de suporte, de tal modo que a mola de suporte atua no mecanismo de fechamento para equilibrar a pressão interna.

23. Aparelho de geração de gás, de acordo com a 20 reivindicação 22, **caracterizado** pelo fato de que a mola de suporte provê a pressão limite predeterminada.

24. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato de que a armazenagem de energia móvel compreende uma mola helicoidal.

25. Aparelho de geração de gás, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado** pelo fato de que a mola helicoidal compreende um gancho para romper a membrana.

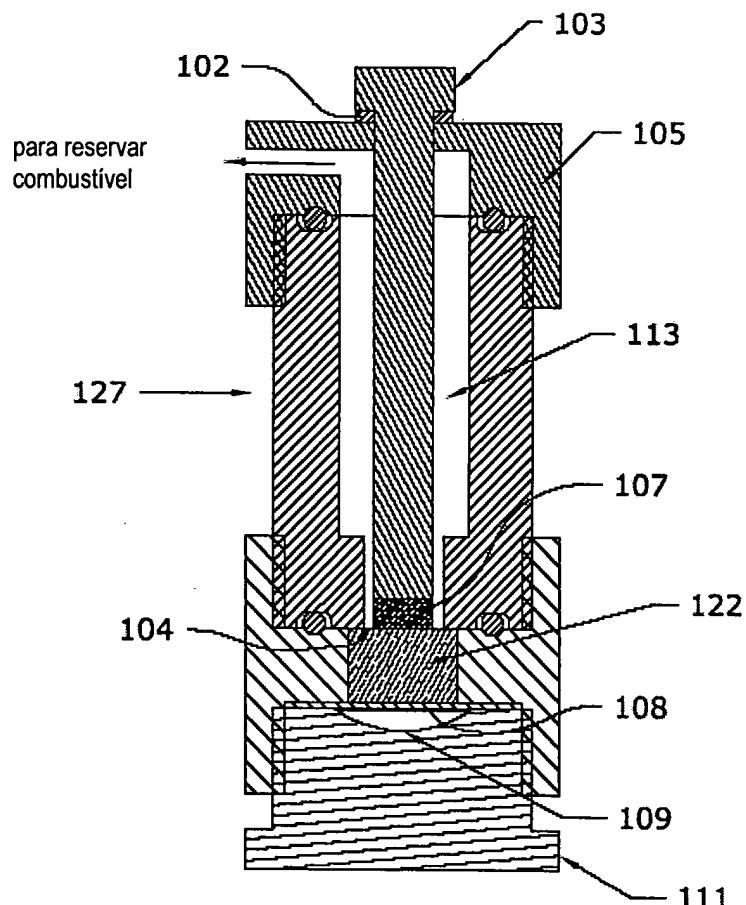


Fig. 1

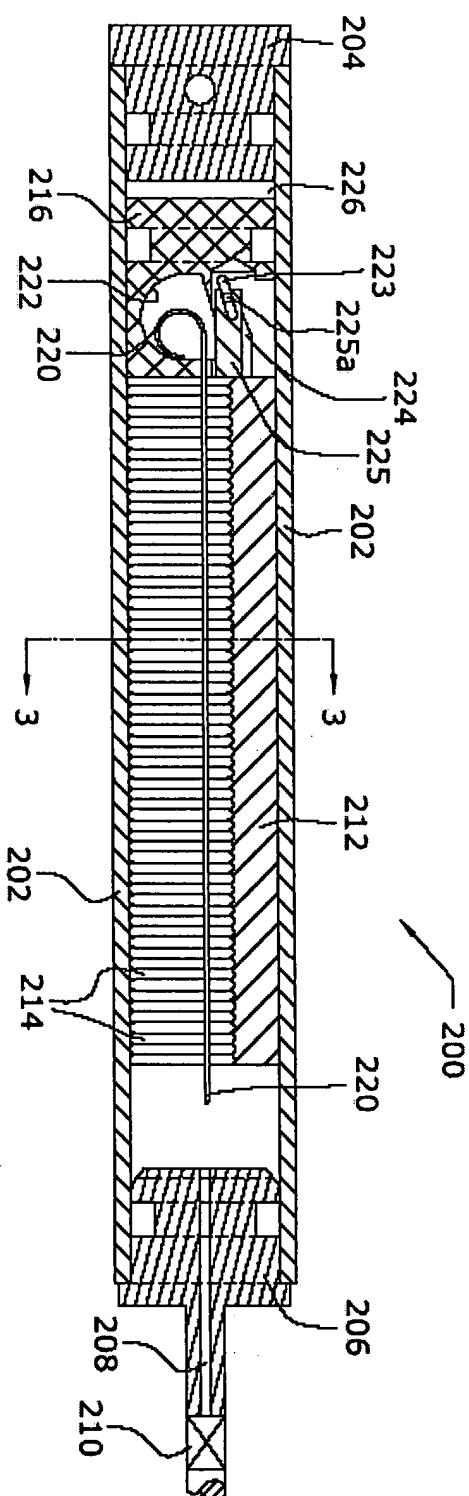


Fig. 2

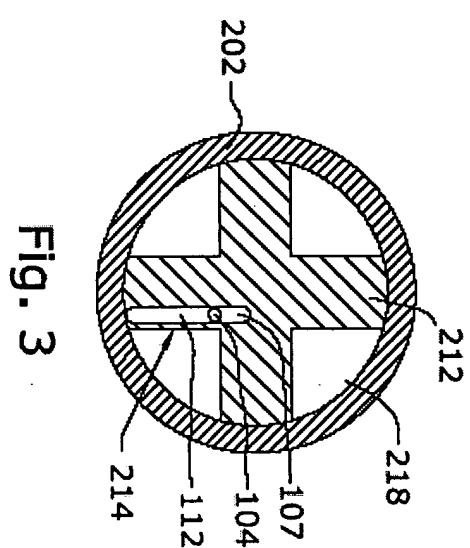


Fig. 3

**COMPOSIÇÃO E APARELHO DE GERAÇÃO DE GÁS**

A presente invenção aumenta a quantidade de hidrogênio produzido ou liberado das reações entre um combustível de hidreto de metal e reagente líquido. A presente invenção 5 também diminui o volume de um cartucho de geração de hidrogênio pela redução do pH do reagente líquido.