



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101093894 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 18

(21) 申请号 200710105368. 4

16 行至 31 行, 第 5 页第 4 行至第 10 行, 附图 1 — 3.

(22) 申请日 2007. 04. 10

审查员 谷得龙

(30) 优先权数据

60/790681 2006. 04. 10 US

11/726491 2007. 03. 22 US

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 S · J · 埃克霍夫 D · W · 尼尔森

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公
司 72001

代理人 温宏艳 韦欣华

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006. 01)

H01M 8/24 (2006. 01)

H01M 8/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0002839A1 A1, 2006. 01. 05, 说明书
第 8 — 9 段, 第 22 段 .

WO 2005/051839 A2, 2005. 06. 09, 说明书第
35、62、74 段 .

CN 1575258 A, 2005. 02. 02, 说明书第 3 页第

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 8 页

(54) 发明名称

硅化物做燃料的发电机及其相关方法

(57) 摘要

本发明涉及硅化物做燃料的发电机及其相关方法。本发明的实施方案涉及这样的发动机, 该发动机包括一个或多个燃料电池和燃料, 其中该燃料包括碱金属硅化物。

1. 一种发电机,包括:
在外壳内的至少一个燃料腔;
位于所述外壳内的空气入口;
安装在所述外壳内的一个或多个燃料电池;
腔体,其从所述一个或多个燃料电池延伸到所述至少一个燃料腔;
多孔膜,其对于水汽和氢气而言是可透的,位于所述燃料腔和所述一个或多个燃料电池之间;
封闭在所述至少一个燃料腔中的燃料,其中该燃料包括碱金属硅化物;和
其中除了由所述燃料电池产生的水以及在所述发电机外面的大气中存在的水分子之外,所述发电机是无水的。
2. 权利要求 1 的发电机,其中所述碱金属硅化物包括硅和选自锂、钠、钾、铷、铯和钫中的一种或多种碱金属。
3. 权利要求 1 的发电机,其中所述碱金属硅化物包括硅和钠的化合物。
4. 权利要求 1 的发电机,其中所述碱金属硅化物包括钠钾合金和硅。
5. 权利要求 1 的发电机,其中所述碱金属硅化物包括粉末。
6. 权利要求 1 的发电机,其中所述碱金属硅化物包括凝胶。
7. 权利要求 1 的发电机,还包括将所述燃料与该一个或多个燃料电池隔开的一个或多个阀。
8. 一种使用权利要求 1 的发电机的方法,该方法包括:
使硅化物碱金属燃料和水发生反应,充分地产生氢;和
使氢与一个或多个燃料电池接触,充分地产生电产品以及副产物水和热。
9. 权利要求 8 的方法,其中反应包括接触。

硅化物做燃料的发电机及其相关方法

[0001] 发明优先权

[0002] 本非临时申请根据 35U. S. C. § 119(e) 而要求 2006 年 4 月 10 日提交的序列号为 No. 60/790, 681 的美国临时专利申请的优先权, 在这里结合它作为参考。

技术领域

[0003] 本发明的实施方案涉及硅化物做燃料的氢发生器和发电机。更具体而言, 本发明的实施方案涉及碱金属硅化物做燃料的发电机。

背景技术

[0004] 燃料电池例如 PEM 燃料电池利用简单的化学反应将氢和氧化合成水, 在该过程中产生电流。通常, 可以通过燃料例如氢化铝锂和水汽之间的化学反应来产生氢。在阳极, 氢分子被铂催化剂离子化, 并放出电子。质子交换膜 (PEM) 使质子可以流过, 但是电子就不行。结果, 氢离子流过 PEM 到达阴极, 而电子流过外部电路。随着电子经过外部电路, 它们可以通过给电装置例如电马达、电灯或者电路供电而做有用功。在阴极, 电子和氢离子与氧结合形成水。该反应的副产物是水和热。

[0005] 现在发电机中使用的燃料例如金属氢化物具有较差的能量密度。用纯碱金属作为燃料理论上可以提高燃料的能量密度, 但是会自燃, 并且难以处理和储存。传统的燃料需要容积大和 / 或可靠性高的储存容器, 这在很多应用中也是出于安全的考虑。

发明内容

[0006] 本发明的实施方案涉及包括一个或多个燃料电池和燃料的发电机, 其中该燃料包括碱金属硅化物。实施方案还涉及燃料电池, 该燃料电池包括阴极集电器、电耦接到阴极集电器的阴极、与燃料接触的阳极。该燃料包括碱金属硅化物。该燃料电池还包括电耦接到阳极的阳极集电器以及和阴极和阳极都接触并隔开阴极和阳极的电解质膜。

[0007] 实施方案还涉及氢发生器, 该氢发生器包括密封有碱金属硅化物的燃料腔体和形成至少一部分腔体壁。当该碱金属硅化物与通过该膜的水接触时, 就产生氢。还记载了制造发电机的方法。

附图说明

[0008] 图 1 示出根据一些实施方案的本发明发电机的横截面示意图, 所述发电机没有与发电机的空气入口结合的透氧不透水汽的膜。

[0009] 图 2 示出根据一些实施方案的本发明发电机的横截面示意图, 所述发电机具有与发电机的空气入口结合的透氧不透水汽的膜。

[0010] 图 3A 示出根据一些实施方案的在图 1 中所示发电机的一角的横截面示意图, 示出空气入口和燃料电池阴极之间的保水带 (water retention zone)。

[0011] 图 3B 示出根据一些实施方案的在图 2 中所示发电机的一角的横截面示意图, 示出

空气入口和燃料电池阴极之间的保水带。

[0012] 图 4 示出根据一些实施方案的燃料电池的示意图。

[0013] 图 5 示出根据一些实施方案的本发明发电机的功率输出与时间关系的曲线图。

[0014] 图 6 示出根据一些实施方案的水汽从一个位置到另一个位置的摩尔流量的示意图。

[0015] 图 7 示出根据一些实施方案的结合多个燃料电池的本发明圆柱形发电机的俯视图。

[0016] 图 8 示出根据一些实施方案的燃料电池的截面侧视图。

[0017] 图 9a、9b 和 9c 示出根据一些实施方案在燃料电池中使用的栅格状阀的三个位置。

[0018] 图 10 示出根据一些实施方案利用图 9a、9b 和 9c 的阀的圆柱形燃料电池。

[0019] 图 11 示出根据一些实施方案利用碱金属硅化物燃料的燃料电池系统的示意图。

[0020] 图 12 示出根据一些实施方案使用发电机的方法。

[0021] 图 13 示出根据一些实施方案制造发电机的方法。

具体实施方式

[0022] 在下面的说明中,参考形成本文一部分的附图,附图中示出了可以实践的说明性具体实施方案。充分详细地描述这些实施方案以使本领域技术人员可以实践本发明,并且可以理解,可以利用其它的实施方案,并且可以在不偏离本发明范围的情况下进行结构、逻辑和电变化。因此,下面的描述不是限制的意思,并且本发明的范围由所附的权利要求限定。

[0023] 为了提高采用燃料电池的发电机中所使用的燃料的能量密度,碱金属硅化物可以与水或者水汽发生反应而产生氢。碱金属硅化物的一些例子是非自燃性的,并且和纯碱金属相比可以更容易利用和处理。

[0024] 该燃料可以包括一种或者多种碱金属硅化物,并且例如可以和氢混合。碱金属硅化物是包括碱金属和硅的化合物。碱金属的例子可以是锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、铯 (Cs) 和钫 (Fr)。保持一种或多种碱金属原子与一种或多种硅原子键合的键可以包括例如共价键、离子键或者金属引力。一种碱金属硅化物的例子是 Na_xSi_y , 其中 x 和 y 是表示形成稳定配合物 (complex) 的 Na 和 Si 原子的可能组合的整数。其它的例子可以是具有硅的 NaK 合金。具体的示例性化合物可以是 M-SG 粉,例如 Stage II Na-SG,从 SiGNa Chemistry 购买,LLC,530E. 76th Street, Suite9E, New York, NY10021。例如,碱金属硅化物可以是粉状或者凝胶状。该示例性的化合物由于它们在空气中不会点燃或者氧化,所以在开放的大气环境下容易处理。而且,该化合物在合理的时间范围内不会降解。该碱金属硅化物快速而高效地和水或者水汽反应产生氢气。而且,不需要催化剂来产生氢气。碱金属硅化物燃料可以和此处公开的任何实施方案一起使用。

[0025] 电子发电机可以通过水汽和碱金属硅化物燃料的反应在内部产生氢气,该氢气在燃料电池处和来自空气中的大气的氧发生反应产生电能。氢和氧的反应还产生水分子作为燃料电池的副产物。这样产生的水可以作为水汽从燃料电池无源扩散到包含燃料物质的燃料腔或者腔体,在那里,它和燃料物质发生反应产生氢气。产生的电能可以用于给连接到发电机的大的或者小的装置供电,这取决于发电机的大小。本发明实施方案的发电机对于给

微型装置供电尤其有用,例如电连接到包括一个或多个燃料电池的发电机的阳极和阴极的无线传感器、手机或者其它手持电子装置。

[0026] 该硅化物燃料还可以用于氢发生器,独立于发电机或者和发电机形成一体。氢发生器的例子可以是封入腔体的硅燃料,至少一部分该腔体包括渗透膜。例如该膜可透水和氢。来自环境中的水可以透过该膜并和吸湿性硅化物发生反应产生氢。例如,该过程可以是无需调节的或者通过阀调节压力的。例如氢可以接触一个或者多个燃料电池以完成发电机。

[0027] 图 1 和 2 示出用于执行本发明工艺的可选发电机装置的横截面图。如图 1 和图 2 所示,电子发电机 10 包括外壳 36、安装在外壳 36 中的至少一个燃料电池 14、和外壳 36 一起安装的用于保存燃料物质 44 的至少一个燃料腔 12 以及在外壳 36 内部从该至少一个燃料电池 14 延伸到燃料腔 12 的腔体 24。腔体 24 允许氢气从燃料腔 12 流入到燃料电池 14,并且允许水汽从燃料电池 14 流入到燃料腔 12。燃料电池 14 由氢气和来自空气的氧气的反应产生电和燃料电池水。大气中的氧通过至少一个空气入口 20 进入外壳 36。然后氧气进入到燃料电池 14,在燃料电池 14 中,它和氢气发生反应,而产生电和水分子。在此使用的燃料电池称为质子交换膜 (PEM) 型燃料电池,还称为聚合物电解质膜。

[0028] 从图 4 可以看出,典型的 PEM 燃料电池包括电解质膜 42,该电解质膜 42 位于该膜一侧的负电极或者阴极 16 和该膜另一侧的正电极或者阳极 18 之间。在典型的氢—氧 PEM 燃料电池行为中,氢燃料(例如氢气)通过流场板达到阳极,而氧被引导至燃料电池的阴极。在阳极,氢分解成带正电荷的氢离子(质子)和带负电荷的电子。电解质膜仅允许带正电荷的离子通过它到达阴极。反之,带负电荷的电子必须通过外电路到达阴极,而产生电流。在阴极,电子和带正电荷的氢离子与氧结合形成水分子。

[0029] 在该发电机内,在燃料电池的阳极 18 侧,可以提供起始氢气冲洗(flush)从而从发电机内部除去剩余的空气。这个起始的氢气冲洗有双重目的,因为它还在燃料电池与大气中的氧发生反应,在燃料电池阴极 16 产生起始量的电能和产生起始量的燃料电池水。这种起始量的燃料电池水然后再回收并与燃料物质 44 发生反应。可选择地,本发明的过程可以通过发电机外部大气湿气的水分子通过空气入口 20 渗透到发电机中来启动。还可以给发电机添加起始量的非燃料电池水,该量远低于燃料电池产生的燃料电池水的量,从而与燃料物质 44 发生反应并启动产生氢气。这种起动水可以例如通过燃料腔 12 中的开口例如入口 46 添加到发电机,或者通过其它合适的装置例如通过空气入口 20 添加到发电机。但是,本发明的过程和装置设计为在没有外部提供的水供给的情况下工作,即该系统除了燃料电池产生的水和发电机外部的大气中存在的水分子之外是无水的。没有结合的或者连接的供水系统,例如水箱或者水池,从而提供和氢燃料物质发生反应的水。这与传统的系统相比,带来发电机能量密度和比能的大量提高。因此,该发电机可以有连续、自调节的过程,因为氢—氧反应正好产生相应于产生的电能的所需水,其中使用化学计量量的再循环水和燃料。

[0030] 该过程还可以是被动的,在没有主动控制阀或泵的情况下运转。更具体而言,一旦在燃料电池 14 形成水作为氢—氧反应的副产物,产生的水就通过燃料电池 14 被动地扩散回到腔体 24 和燃料腔 12。这种被动的扩散部分由于一个或多个保水带 22 而和部分由于腔体 24 内的低湿度而成为可能。提供图 1 和 2 所示发电机的一角的视图的图 3A 和 3B 突出

了保水带 22。在这里使用时,如图 3A 和 3B 所示,保水带 22 包括从空气入口 20 延伸到每个燃料电池阴极 16 的沟槽。保水带 22 存在于产生燃料电池水的每个燃料电池 14。由于保水带 22 的几何形状,阻止了燃料电池产生的水分子到空气入口外部的扩散水损失,因而在燃料电池阴极 16 维持高的水汽浓度。保水带 22 使产生的水分子积聚在阴极 16,在阴极 16 和空气入口 20 之间产生高湿度区域,而不是将水分子损失到周围的空气中。这种摩尔流速可以参考图 6 通过下面的等式用更多的特征来说明:

$$[0031] \quad J_A = \frac{D_{AB} * (P_{A1} - P_{A2})}{R * T * (Z_2 - Z_1)}$$

[0032] 水汽从阴极 16 输送到周围的空气和氧从周围的空气输送到阴极 16 都是扩散控制的过程。A 的摩尔流量或者摩尔流速是 J_A ,其中 A 是所需的物种,例如水或氧。水或氧的摩尔流量是扩散系数 D_{AB} ,在点 1 和点 2 之间的分压差 $(P_{A1} - P_{A2})$,气体常数 R,以 K 计的温度 T,点 1 和点 2 之间的距离 $(Z_2 - Z_1)$ 的函数。而且,流量限定为单位面积,单位是 $\frac{kgA}{m^2 \text{ sec}}$ (A 的千克数,每 $m^2 \text{ sec}$)。

[0033] 扩散系数是物种的流量与其浓度梯度的比例常数。扩散系数 D_{AB} 是指物种 A 在物种 B 中的扩散系数。在现在的情况下,它是指水汽在空气中的扩散系数,或者氧在空气中的扩散系数。大的扩散系数将得到大的流量值,小的扩散系数将得到小的流量值。在室温和通常的室内湿度下,氧在空气中的扩散系数是大约 $0.21 \text{ cm}^2/\text{sec}$,而在室温和湿度下,水汽在空气中的扩散系数是大约 $0.24 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

[0034] 分压是气体混合物中一种成分引起的该混合物总压力的分数。大的分压差将产生相对大的物种流量,而小的分压差将产生相对小的流量。保水带设计为产生小的分压差,例如是大气氧的分压大约 10% 到 20%,从而获得所需电能值所要求的氧流量。

[0035] 气体常数是波耳兹曼常数和阿伏加德罗数值的乘积。开尔文温度影响关注的该物种的流量。高温会减小流量,而低温会增加流量。因此,气体的扩散以及延伸到它们的分压差可以通过调节沟槽的几何形状来控制。

[0036] 参考图 6,为了控制点 1 和点 2 之间的气体扩散,可以改变隔开该两点的沟槽的几何形状。例如,如果隔开点 1 和点 2 的沟槽面积增加,点 1 和点 2 之间的扩散就增加,并且相反,如果该面积减小,扩散就减少。点 1 和点 2 之间的距离就不同,增加点 1 和点 2 之间的距离导致减少的扩散,减少点 1 和点 2 之间的距离导致更多的扩散到空气入口 20 外。

[0037] 如图 1 和 2 可以看出,本发明的发电机设计为使足够的氧从环境空气通过空气入口 20 扩散到阴极 16,而只有小的压降,例如是大气氧压的 10% 到 20%。如果在高压下工作,发电机将具有高的透氢损失,因而缩短寿命。

[0038] 将氢和氧转化为水的化学反应 $(2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O})$ 每消耗 1 摩尔氧,就产生 2 摩尔水。而且,水汽在空气中的扩散和氧在空气中的扩散相似。因此,水汽的分压差必须是氧的分压差的大约两倍,以保持平衡。因此,具有上述比例的本发明的发电机保持湿润的环境,而不是散失产生的水分子到发电机外部的大气中。

[0039] 在腔体 24 中,在燃料电池 14 的阳极 18 侧,由于燃料物质 44 的吸湿性而吸收湿气,从而存在相对低湿度的区域。因此,在阴极 16 的水产生和保持会产生使水分子以水汽的形式通过燃料电池 14 往回扩散入腔体 24 并到达燃料腔 12 的湿气浓度梯度和气压差。然后

这种水汽和燃料物质 44 发生反应,产生氢气。产生的氢气然后将穿过腔体 24 并到达与氧发生反应的燃料电池阳极 18,从而再次产生水分子。这种循环将任选地继续,直到耗尽所有的燃料物质 44。

[0040] 在发电机工作期间,更多产生的水汽将扩散回该腔体,而不是损失到空气入口外部。而且,燃料电池输出直接依赖于氧和氢反应物到燃料电池的流动,因此依赖于燃料腔的水汽的流动。因此,燃料电池输出与保水带面积与其长度的比成正比。在本发明的实施方案中,对于单个燃料电池来说,单位功率的带面积与带长度的比可以从大约 0.01cm/mW 到大约 0.05cm/mW 的功率输出。如果结合多个燃料电池,将这个单位功率的带面积与带长度的比除以共用该反应物的燃料电池的数量。

[0041] 如果保水带 22 的几何形状太受限制从而无法使充足的氧扩散到燃料电池 14,发电机将以降低的功率工作。具体而言,在带面积与长度比大于 0.05cm² 面积 /1cm 长度时,过多的水汽将扩散到空气入口外部,在带面积与长度比小于 0.01cm² 面积 /1cm 长度时,到达燃料电池的氧会不足从而无法高效地工作。对于在从燃料电池到燃料腔延伸的外壳内的腔体的几何形状也是一样的,该燃料腔允许从燃料腔到燃料电池的氢气流进入,并且允许从燃料电池到燃料腔的水气流进入。

[0042] 在另一个实施方案中,发电机 10 可以还包括至少一个阀 26,用于调节从燃料腔 12 到燃料电池 14 的流动氢气,还用于调节从燃料电池 14 到燃料腔 12 的水汽的通道。如图 1 和 2 所示,阀 26 位于燃料腔 12 和燃料电池 14 之间的腔体 24 内。在本发明的实施方案中,阀 26 包括气动阀,该气动阀由所述腔体 24 内的气压控制,气动调节水汽到燃料腔 12 的传导率 (conductance)。阀 26 可以包括气动驱动的柔软膜片 30,该柔软膜片 30 的周边可以在支撑物 50 处固定到发电机外壳 36;设置为与膜片 30 相对的阀盘 28;以及连接阀盘 28 和膜片 30 的棒状连接器。当阀盘 28 与密封件 38 接触时,阀 26 处于封闭的位置,防止水汽到达燃料腔 12。可选择地,当阀盘和密封件 38 隔开时,阀处于打开的位置,使水汽可以到达燃料腔 12 并使产生的氢气可以到达燃料电池 14。密封件 38 可以包括一部分外壳 36。支撑物 50 可以还包括一部分外壳 36。如图 1 和 2 所示,一个或多个燃料电池 14 可以通过支撑物 50 安装在外壳内。

[0043] 阀的元件部分的尺寸可以非常小,但是可以根据阀的特定应用而改变。膜片厚度和直径可以根据所需的功率输出而在特定的范围内。在本发明的一个实施方案中,膜片 30 可以包括直径从大约 1cm 到大约 3cm、从大约 1cm 到大约 2cm 的薄圆盘。阀盘 28 可以具有从大约 0.2 到大约 1cm、从大约 0.2cm 到大约 0.5cm 的直径。在本发明的实施方案中,棒状连接器可以包括螺丝或者螺栓,但是将膜片 30 连接到阀盘 28 的任何其它手段都合适,这样使得阀可以在开口和闭合位置之间变换。

[0044] 阀的驱动可以通过作用在膜片 30 上的内部气压来控制。随着该装置的内部气压由于产生氢气而上升,膜片 30 将弯曲或略向外推。这使得连接器向密封件 38 推阀盘 28,闭合阀并防止额外的水汽流到燃料腔 12。由于阀闭合,氢的产生停止。这样还防止内部气压进一步上升。随着氢耗尽,例如被燃料电池 14 耗尽,内部气压下降,使阀盘 28 与密封件 38 脱离并且打开阀。因此,以氢气消耗的速度自动地产生氢气。

[0045] 在本发明的实施方案中,通过气动阀 26 保持固定的压力使发电机 10 工作。发电机 10 应当能以更小的功率输出在低压环境下工作,并且以全功率输出高到在理论上无限

的环境压力下工作。在本发明的实施方案中,在处于闭合位置时,装置的内部 H_2 压力是从大约 0kPa 到大约 1000kPa。当燃料电池不使用氢气时,该阀将完全关闭,并且将打开满足氢气消耗速度所需的量。在本发明的实施方案中,发电机的内部压力一直保持大约 100kPa,其中当压力下降到大约 10kPa 以下时,阀将略微打开直到内部压力上升到大于或等于大约 500kPa,使阀闭合。对于小型应用例如便携式电子装置或者无线传感器,工作压力可以是大约 0.5atm(大约 50kPa) 到大约 2atm(大约 202kPa)。

[0046] 通常,通过利用气动阀 26 维持固定的压力使发电机 10 工作,通常是大于环境几 psi。发电机 10 可以以更小的功率输出在低于环境压力的情况下工作,并且以全功率输出在高到在理论上无限的环境压力下工作。

[0047] 例如,在使用时,发电机 10 可以在从大约 -40°C 到大约 85°C 、从大约 -20°C 到大约 50°C 、从大约 0°C 到大约 50°C 和从大约 20°C 到大约 50°C 的工作温度操作。

[0048] 对于本发明的目的,术语“水汽”不包括蒸汽。而“水汽”和“蒸汽”都由水形成,各具有非常不同的性能和使用。例如,机车可以用蒸汽驱动,但是在潮湿空气中存在的水汽的作用下不会工作,和本发明一样。就其本身,“水汽”是可以在任何温度下在水体包括冰的上方自然形成的独立水分子的气体,或者是可以在环境空气中自然存在的独立水分子的气体。它具有低分压,因此包含相对少的水分子,除非加热形成它的水。另一方面,“蒸汽”由通过加热水到沸腾后产生的微小热水滴组成。蒸汽比 15°C 下的水汽包含的水分子多大约 100 倍,以高压高速自然膨胀,并且大量的水可以沸腾并以蒸汽的形式跑出去。水汽存在于每天的空气中,并且比蒸汽或者液态水包含数量少得多的水分子,并且通过自然扩散而非常缓慢地移动。只有非常少量的水可以以水汽的形式传输。举例说明,一滴水在室温下通常需要一小时来蒸发,而一整壶水可以在大约二十分钟内沸腾为蒸汽。而且,蒸汽驱动的发电机将需要用来产生蒸汽的水供给或者水源。相反,本发明通过省略这种水源而提供对现有技术的改进。因此,本发明的装置和方法设计为利用水汽在低工作温度下工作,而不利用蒸汽在高工作温度下工作。

[0049] 如图 1 和 2 所示,发电机 10 可以还包括与空气入口 20 结合的节流器(restriction)32,来调节大气氧和大气水分子扩散到发电机中。这种节流器还有助于由于对在阴极 16 产生的水汽扩散的阻抗而增加燃料电池阴极 16 的湿度。这种增加的湿度改善燃料电池的工作。该节流器可以包括充分地透过大气氧气,但是非常不透过水汽的疏水性膜,该膜充分地阻断燃料电池水流入大气。用于具有所需性能的这种可透氧、不可透水汽的膜的适当材料包括含氟聚合物材料 and 不含氟聚合物材料,该含氟聚合物材料包括象氟化乙烯丙烯(FEP)、全氟烷氧基(perfluoroalkoxy),该不含氟聚合物材料包括象取向聚丙烯(OPP)、低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和环状烯烃共聚物(COC)。可透氧、不可透水汽的膜材料可以由例如氟化乙烯丙烯制成。而且,对于一些实施方案,仅仅是该膜不能使足够的氧渗透到阴极。因此,可以在该节流器 32 中设置小开口 48(参见图 2),以使外部环境氧和大气水分子进入到腔体中,从而扩散到燃料电池的一个或多个阴极。但是,这种开口也导致一些水汽扩散到发电机 10 外部。所需的开口尺寸是功率水平、扩散路径长度和所需分压降的函数。这种开口的尺寸可以是尺寸非常小,并且可以包括占该膜整个表面积的大约 0.001% 到大约 1%。

[0050] 在燃料腔 12 内的充足的非流体物质可以包括粉状、颗粒状或者小球状的材料,并

且可以是碱金属硅化物。碱金属硅化物是包括碱金属和硅的化合物。碱金属的例子可以是锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、铯 (Cs) 和钫 (Fr)。保持一种或多种碱金属原子与一种或多种硅原子键合的键可以包括例如共价键、离子键或者金属引力。碱金属硅化物的例子是 Na_xSi_y , 其中 x 和 y 是表示形成稳定配合物的 Na 和 Si 原子的可能组合的整数。其它例子可以是具有硅的 NaK 合金。具体举例的化合物可以是 M-SG 粉, 例如 Stage IINa-SG, 从 SiGNaChemistry 购买, LLC, 530E. 76th Street, Suite9E, New York, NY10021。例如, 碱金属硅化物可以是粉状或者凝胶状。所举例的化合物由于它们在空气中不会点燃或者氧化, 所以在开放的大气环境下容易处理。而且, 该化合物在合理的时间范围内不会降解。该碱金属硅化物快速而高效地和水或者水汽反应产生氢气。而且, 不需要催化剂来产生氢气。碱金属硅化物燃料可以和此处公开的任何实施方案一起使用。

[0051] 如图 1 和 2 所示, 燃料腔 12 可以以多孔水汽膜 34 作为边界。连接到外壳 36 并和燃料腔 12 毗邻的这个膜 34 必须透水汽, 因而使水汽可以进入燃料腔 12 并和燃料物质发生反应以产生氢气。它还必须可以透氢气, 从而使产生的氢气可以进入腔体 24 和回到燃料电池 14。用于具有这种二象性的这种水汽膜 34 的适当材料非排它性地包括多孔聚合物, 该多孔聚合物包含含氟聚合物, 所述含氟聚合物膨胀聚四氟乙烯 (ePTFE) 层压体例如膨胀 Teflon[®]。ePTFE 层压体的例子包括由 Delaware 的 W.L. Gore&Associate 公司制造的 GORE-TEX[®] 以及由 Delaware 的 BHA technologies 制造的 eVENT[®]。

[0052] 参考图 2, 尤其是与图 1 的发电机相比具有表面积更大的空气入口的本发明备选发电机的横截面示意图。类似地, 在这个实施方案中, 充分透大气氧气但不充分透水汽的疏水性膜 32 可以放在空气入口 20 处。但是, 为了使来自大气中的天然空气湿气的水分子进入, 可以在膜 32 中打开小开口 48 (例如大约 0.008cm^2)。这种开口 48 也将使外部氧可以扩散到燃料电池阴极。在本发明的实施方案中, 在相对湿度至少是大约 5% 的环境中, 本发明的发电机将工作得最好, 其中性能将随着湿度的增加而提高。

[0053] 图 2 的实施方案还包括气动阀 26, 该气动阀 26 可以包括网状膜片 30 和透水、不透氢的膜 40, 该膜 40 与阀 26 的网状膜片 30 并置在一起。该网状膜片 30 可透水汽并且由例如聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合材料形成, 或者由例如不锈钢的金属形成。用于这种透水的膜 40 的合适的透水材料包括例如全氟磺酸盐离聚物的全氟化聚合物。还合适的是环氧化物和氯丁二烯橡胶。透水膜可以包括可以从 Delaware 的 EI DuPont de Nemour&Co. 买到商标为 Nafion[®] 的全氟磺酸盐离聚物膜。可以使用 Nafion[®], 因为它具有氟化骨干, 这使它非常稳定, 磺酸侧链得到高离子传导性。透水、不透氢的膜 40 使水汽可以扩散到燃料腔 12, 而水汽不穿过电解质膜 42。它为水汽提供大面积的通道从而渗透到燃料腔中, 并且可以使燃料电池 14 在比水仅仅通过燃料电池本身回收时更高的电流密度下工作。类似的材料形成至少一个燃料电池 14 的电解质膜 42。

[0054] 因此, 从图 2 可以看出, 这个发电机 10 提供燃料电池产生的水分子从燃料电池阴极 16 传输到燃料腔 12 的双重路径。具体而言, 在图 2 的实施方案中, 氢气和大气氧在燃料电池 14 中发生反应导致在燃料电池阴极 16 产生燃料电池水, 因而产生电能。这种产生的燃料电池水保持在保水带 22 中, 并且可以通过燃料电池 14 扩散回去, 或者通过从保水带 22 扩散以及通过网状膜片 30 和透水膜 40 渗透, 从而再进入腔体 24。

[0055] 图 7 所示的是具有多个燃料电池的本发明的圆柱形发电机 10 的顶视图。如图 7 所

示,多个燃料电池 14 位于发电机 10 圆周的周围。本发明的发电机 10 还可以包括入口 46,通过该入口 46,可以任选地补充燃料物质 44。可选择地,当燃料物质 44 耗尽时,可以和电池组类似方式处置该发电机。每个组装的发电机 10 的元件部分还可以装在合适的中空结构中,例如由合适材料形成的管,象聚对苯二甲酸乙二醇酯(未示出),这种封装物可以在顶部和/或底部表面用合适的盖(未示出)盖上,该盖可以除去并且可以由和该封装物相似或者不同的材料形成。发电机 10 还包括至少一个电连接器,通过该电连接器,装置可以电连接到发电机 10。如图 1 所示,装置 52(示意性地示出,没有按比例画出)通过电连接器 54 和 56 电连接到发电机 10,该电连接器 54 和 56 连接到燃料电池的阴极和阳极。图 7 也示出了电连接器 54 和 56。在结合多个燃料电池的实施方案中,该多个燃料电池可以串联连接,并且可以连接到从发电机外壳 36 突起的单组电连接器 54 和 56。在本发明的实施方案中,发电机 10 包括八个互联的燃料电池。

[0056] 发电机 10 的每个部分和阀 26 可以由合适的聚合材料、金属或其它材料制成,具体由发电机和阀的使用要求确定。材料可以包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。发电机 10 的元件部分的尺寸可以非常小,但是也可以根据发电机 10 的使用而改变。例如,这种无水、微型发电机的外部尺寸可以是大约 1mm 到大约 100mm 长,大约 1mm 到大约 100mm 宽,大约 1 到大约 100mm 深;大约 1mm 到大约 25mm 长,大约 1mm 到大约 25mm 宽,大约 1 到大约 25mm 深。例如,这种无水、微型发电机可以结合一个或多个燃料电池 14,该燃料电池的尺寸可以在大约 0.1mm^2 到大约 5000mm^2 的范围内。本发明的无水、微型发电机还可以包含大约 0.1mm^3 到大约 15625cm^3 体积容量。大型发电机的尺寸可以大到长、宽和深至少为大约 50cm 或者更长、更宽和更深,燃料电池面积大到至少大约 5000cm^2 或者更大,发电机体积大到至少大约 0.125m^3 或者更大。这些尺寸可以较大地变化并且不受限制。发电机每个元件部分的尺寸可以类似地变化,这可以由本领域技术人员以使本发明的发电机按需要工作的方式来确定。

[0057] 已经发现图 1 和 2 所示的每个实施方案在没有提供非燃料电池水源的情况下呈现导电性。图 5 和下面的实施例 1 提供本发明小尺寸、微型发电机的功率输出与时间关系的曲线图的例子。本发明的微型发电机可以产生从大约 1 微瓦到大约 100 毫瓦、从大约 1 微瓦到大约 1000 毫瓦的功率输出,和从大约 0.1W-hr/cc 到大约 10W-hr/cc 的能量密度。本发明的大型发电机可以产生从大约 0.1 瓦到大约 100 瓦的功率输出,和从大约 0.1W-hr/cc 到大约 10W-hr/cc 的能量密度。

[0058] 还应当理解,尽管图 1 和 2 解释的实施方案示出了本发明的发电机装置,但是这种结构不是限制性的。在本发明的范围内包括以基本类型的方式进行的其它设计变型方案,即能用包括碱金属硅化物的氢-氧燃料电池产生有用电流水平的无水发电机。

[0059] 下面的例子用于解释本发明。

[0060] 实施例 1

[0061] 给图 1 所示的发电机提供起始氢气冲洗。起始冲洗从发电机腔体排空空气,并且之后由燃料电池消耗,产生电能和副产物水。随着这种起始氢气冲洗的消耗,在内部持续产生氢气和电能。测量整个时间内发电机的功率输出。图 5 示出结果,它是发电机功率输出与时间关系的曲线图。功率输出初始设置为 50 微瓦,但是之后上升到 170 并且然后上升到 210 微瓦,在 210 微瓦处维持 30 天测试的持续时间。在测试的第一个 20 天,环境实验室空气相对湿度在大约 10 到 20% 之间变化。实验室气温是大约 23°C 。估计在工作的大概第一

天内耗尽起始氢气冲洗。对于这个无水工作,所需的水通过燃料电池本身往回渗透。内部气压稳定在工作功率值的范围内,并且阴极水的量正好是任何功率值的量。由于省去了必须负载的液体水,水再循环得到的可能净增益是系统体积和重量减少的大约 2 倍,减少了成本和复杂性并且更安全。由于在阴极上空气的湿度还获得了更好的 PEM 水合作用。

[0062] 图 8 示出燃料电池发电系统 810,其具有燃料容器 811、网状、打孔的板或层、栅格等等这种类型的阀 812 连接到压敏膜片 813,还具有用于设计为提供电能的燃料电池 814 的大量元件。该元件可以包括阴极电极 816、阴极气体扩散层 815、膜 817、阳极气体扩散层 820 以及阳极电极 818。在本实施例中,燃料电池可以在图 8 中块状结构 810 的一侧(或者图 8 的顶部)。在燃料电池组件 810 的下部可以是燃料容器 811,该燃料容器可以包含大量氢化铝锂或者其它的电池燃料。分压可以使大气氧进入腔体 826。而没有用于大气氮的分压。大气可以是干的和吸入一些水。氧可以在多个元件或者电池 814 的阴极 816 侧进入。质子可以从阳极 818 移到阴极 16。可以有水汽,该水汽具有分压但是通过膜保持该水汽。可以从 H₂ 剥离电子,导致质子从阳极电极 18 通过阳极气体扩散层 820、膜 817 和阴极扩散层 815 到达阴极 816。电子可以构成从阳极 818 通过电阻负载 819 并流到阴极 816 的电流,在阴极 816,电子、质子和氧形成水汽。层 817 可以是透水汽的电解质膜。在阴极,可以是透氧、不透水汽的膜。可以有不同的方法设计燃料电池 814。

[0063] 阀 812 可以定位为调节水防止相对于图 8 中组件 810 的取向而下行,但是不防止 H₂ 上行。水可以是在阴极产生的产物。可以有元件或电池 814 数量的不透气层,以防水或水汽通过,而允许质子通过电池移动。当水汽遇到来自容器 811 的燃料时,就会产生氢。

[0064] 图 9a、9b 和 9c 示出在本发明燃料电池设计中阀的动作。图 9a 中的阀可以打开。膜片 913 可以将阀 912 移到打开位置,另一方面,如图 9c 所示将阀 912 移到闭合位置。该阀可以具有部分打开的位置,如图 9b 所示。阀 912 可以具有两个网状、栅格或板状部件 921 和 922。这些部件可以是其它的形式或者设计以影响在这里所述的动作。部件 921 可以相对于燃料电池组件或系统 810 静止。部件 22 可以位于部件 921 上或者和它相邻。这些部件 921 和 922 可以是其中具有大量开口 923 的板等等。该开口可以是例如以对称的图案布置在两个板 921 和 922 中的小矩形的形式。板 922 盖在板 921 上,开口 923 可以对准,使得物质可以流过该对板 921 和 922,如图 9a 所示。板 922 可以相对于板 921 向左移,并且开口 923 将变为部分闭合,如图 9b 所示。如果板 922 再向左移,在板 921 和 922 重叠彼此的开口的部分,开口 923 可以为闭合,如图 9c 所示。

[0065] 板 922 可以通过压敏的膜片 913 移动。如果最接近板 922 的体积 926 中电池组件部分的物质的压力升高,如图 9a、9b 和 9c 所示,然后膜片 913 会从接近板 922 的腔体积 926 凸出。连接在膜片 913 的大致中心 924 的可以是连接到板 922 的联动装置 925。当由于压力而在中心 924 凸出(到图的左侧)时,联动装置 925 会同样将板 922 向(图中的)左推,以响应提高的压力而减少流过该板的物质或气体流。如果压力提高得更多,那么膜片 913 会进一步向外膨胀到它停止,因而使板 922 自己的不开口区域重叠板 921 的开口 923,并且板 921 自己的不开口区域重叠板 922 的开口,并有效地阻止物质(例如水汽)流通过板 921 和 922。随着板 922 附近的腔 926 内压力减小,那么膜片 913 可能开始回到凸出更少的状态,并且通过联动装置 925 推动板 922,使得两个板 921 和 922 的一部分开口 923 不被遮盖或者未闭合。腔 926 内的压力进一步减小将导致膜片 913 返回到其初始的开口位置,

因而移动板 922,使板 921 和 922 的开口 923 对准,因而板中没有开口 923 被任何板有效地遮掩。而且,随着腔 926 的压力增加,阀 912 开始闭合,并且随着腔 926 的压力下降,阀 912 开始打开。因此,流过阀 912 的流量将决定于腔 926 的压力。这个方法可以通过阀调节来自腔 926 的气体流量或体积。

[0066] 图 9a、9b 和 9c 所示的阀机构可以设计为如图 10 所示圆柱形燃料电池装置 1030。该机构还可以设计为具有一些其它形状的燃料电池发电机组件。在图 10 中,燃料体积或者供给可以在圆柱形的中心。在电池 1014 和燃料供给容器或者腔 1011 之间可以是圆柱形滑阀 1012。该阀可以是栅格、网状、打孔材料等等的两个圆柱形套筒,该套筒同轴并彼此相邻。圆柱形阀的部件 1021 和 1022 可以彼此相对滑动以打开和闭合阀 1012(就像图 9a—9c 中的部件 921 和 922)。在周边滑阀 1012 外部可以是一个或多个燃料电池 1014(和图 8 的燃料电池 814 类似)。

[0067] 用于操作圆柱形阀 1012 的膜片 1013 可以位于圆柱形腔 1026 的端部并连接到阀 1012 的部件 1021 或 1022。膜片 1013 可以对腔 1026 内的压力敏感,如果压力增加,阀 1012 的一个部件 1021 和 1022 将通过相连的膜片 1013 相对于另一个移动,从而闭合阀 1012,并且如果压力下降,然后阀 1012 将至少逐步打开,因而监测流到一个或多个燃料电池 1014 的水汽量。本发明的燃料电池组件 810 和 1030 的示意性例子的相同设计和操作可以应用于其它形状的燃料电池组件。

[0068] 燃料电池组件 810、910 和 1030 的腔 826、926 和 1026 可以密封,并且燃料可以通过具有可移动盖 1027 的开口添加,盖 1027 与燃料腔 1011 相邻或者是燃料腔 1011 的一部分,当盖在适当的位置时密封腔 1026。

[0069] 燃料电池 1014 可以具有位于负电极或阴极 16 和正电极或阳极 1018 之间的电解质膜 1017。氢燃料(即氢气)可以通过流场板 1021 和 1022 引导到阳极 1018,而氧引导到燃料电池的阴极 1016。在阳极 1018,氢可以剥离为正的氢离子(质子)和负电子。电解质膜可以仅允许质子通过它到阴极 1016。相反电子可以作为电流通过外部电路 1019 引导到阴极 1016。在阴极 1016,电子和质子可以和氧结合形成水分子。

[0070] 一旦水作为燃料电池 1014 的氧—氢反应的副产物形成,产生的水就通过燃料电池被动地扩散回到腔体 1026 中,到达燃料腔或者容器 1011。在燃料电池 1014 阳极 1018 侧的腔体 1026 内,由于燃料容器 1011 内燃料物质的湿气吸收性,会存在相对低湿度的区域。因此,在阴极 1016 保持的水会产生水汽浓度梯度和气压差,使水分子以水汽的形式通过燃料电池 1014 扩散回腔体 1026 中并到达燃料腔 1012。这种水汽会和容器 1011 的燃料发生反应并产生氢气。产生的氢气然后穿过腔体 1026 并到达燃料电池阳极 1018,在那里,它和氧发生反应,从而再次产生水分子。这种循环会持续直到腔 1011 中所有的燃料耗尽。

[0071] 燃料电池发电系统 1030 会利用阀 1012 调节水汽从燃料电池 1014 到容器 1011 的通道,并调节从燃料容器 1011 产生氢气。阀 1012 可以位于燃料容器 1011 和燃料电池 1014 之间的腔体 1026 内。阀 1012 可以通过腔体 1026 内的气压控制的气动阀,在那里,气动调节它以控制水汽运送到燃料容器 1011。阀 1012 可以是可滑动、具有开口的板 1022,该板 1022 与具有类似开口 1023 的另一个板 1021 相邻,在闭合或打开阀 1012 时,它们彼此重叠,这在说明书另外的地方已经说明。当阀 1012 处于闭合位置时,它可以防止水汽到达燃料容器 1011。可选择地,当阀 1012 处于打开位置时,它可以允许水汽到达燃料容器 1011,

并使产生的氢气可以到达燃料电池 1014。在本说明书中以单数形式提到的燃料电池 1014 同样还指一个以上的燃料电池。

[0072] 阀 1012 的启动可以由作用在膜片 1013 上的内部压力控制。随着腔体 1026 的内部气压由于产生氢气而上升时,膜片 1013 会弯曲或者略微推出。这会使得联动装置(linkage)1025 推动可滑动的阀板 1022,并相对于板 1021 移动它,闭合阀 1012 并防止附加的水汽流到燃料容器 1011。随着阀 1012 闭合,会停止氢的产生。这种位置还防止内部气压进一步上升。随着氢的消耗,例如被燃料电池 1014 消耗,内部气压会下降,使膜片 1013 可以回到更松弛的状态并打开阀 1012。滑阀 1012 板 1022 从完全打开到完全闭合可以移动大约一毫米。它会消耗膜或膜片 1013 上大约 4psi (27kPa) 到 6psi (42kPa) 的压力从而完全闭合阀 1012。因此,会以氢气消耗的速度自动地产生氢气。

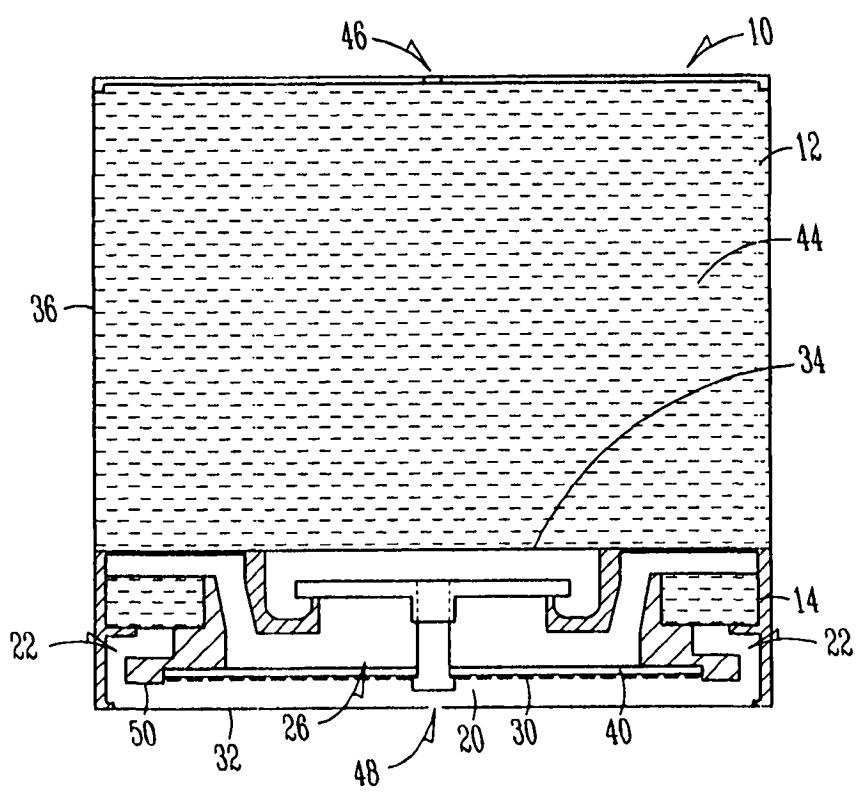
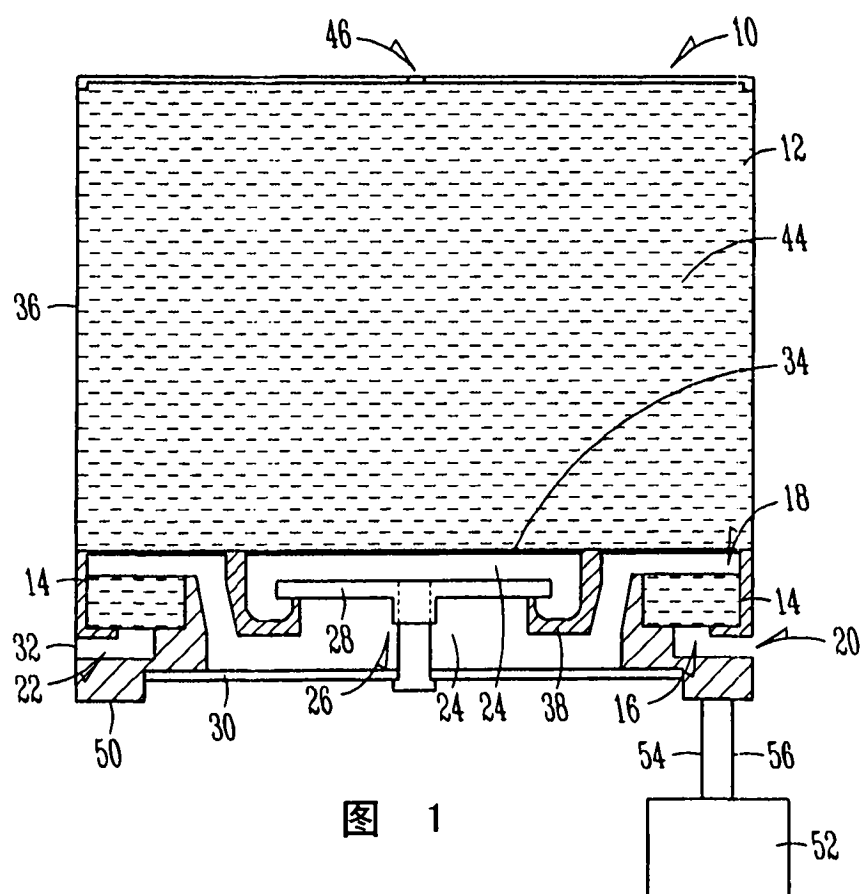
[0073] 图 11 示出根据一些实施方案利用碱金属硅化物燃料的燃料电池系统 1100 的示意图。可以通过与可移动阀板 1118(在放大部分示出)接触的固定阀板 1110 用系统 1100 封入碱金属硅化物燃料 1108。可以操作可移动的阀板 1118 以使燃料 1108 释放到阳极层 1112、燃料电池压体 1114 和阴极层 1116。可移动的阀板 1118 还可以有助于系统 1100 内部的水处理。燃料电池系统 1100 还包括阳极输出电极 1106 和阴极输出电极 1104。柔软膜片 1102 可以用于控制可移动阀板 1118 的移动。柔性膜片 1102 可以响应其中封入燃料 1108 的腔体的内部气压。

[0074] 图 12 示出根据示例性实施方案使用发电机的方法 1200。碱金属硅化物 1202 可以接触或者和水或水汽发生反应 1204,从而充分地产生氢 1206。氢 1206 然后与一个或多个燃料电池接触 1208,从而产生电能 1210 以及副产物水 1212 和热 1214。产生的电能 1210 可以被外部装置存储或利用。副产物水 1212 和热 1214 可以抛弃或者回收用于其它的过程。

[0075] 图 13 示出根据示例性实施方案制造发电机的方法 1300。形成一个或多个燃料电池 1302。形成燃料存储区域为接触该一个或多个燃料电池 1304。碱金属硅化物燃料可以设置在燃料存储区域 1306。

[0076] 尽管已经参考很多实施方案具体示出和说明了本发明,但是本领域技术人员容易理解,可以在不脱离本发明精神和范围的情况下进行各种改变和调整。说明的权利要求将覆盖公开的实施方案、上面已经讨论的可选择的形式及其所有的等价物。

[0077] 根据 37C.F.R. § 1.72(b) 提供摘要以使读者快速地确定技术公开的特性和精神。在摘要将不用于解释或限制权利要求的范围或意思的情况下提交摘要。



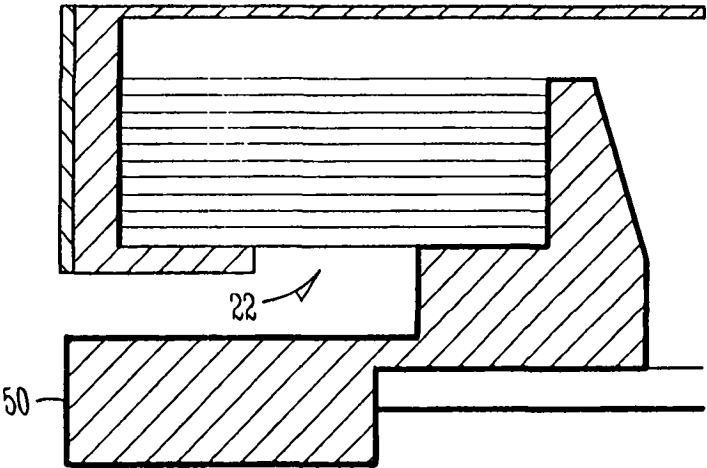


图 3A

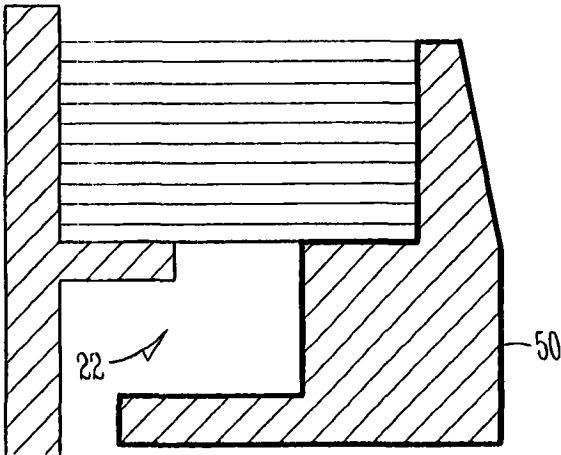


图 3B

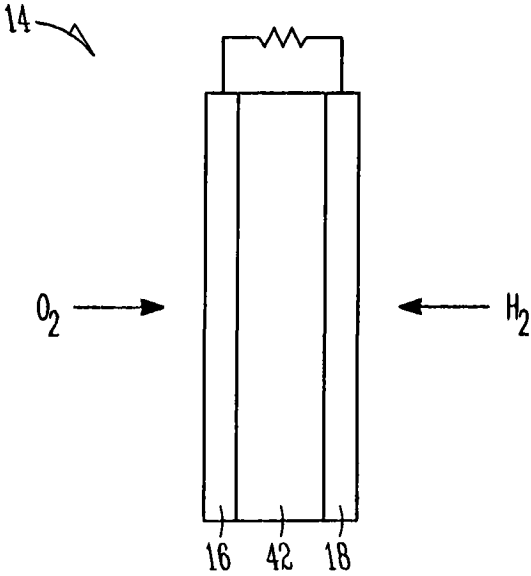


图 4

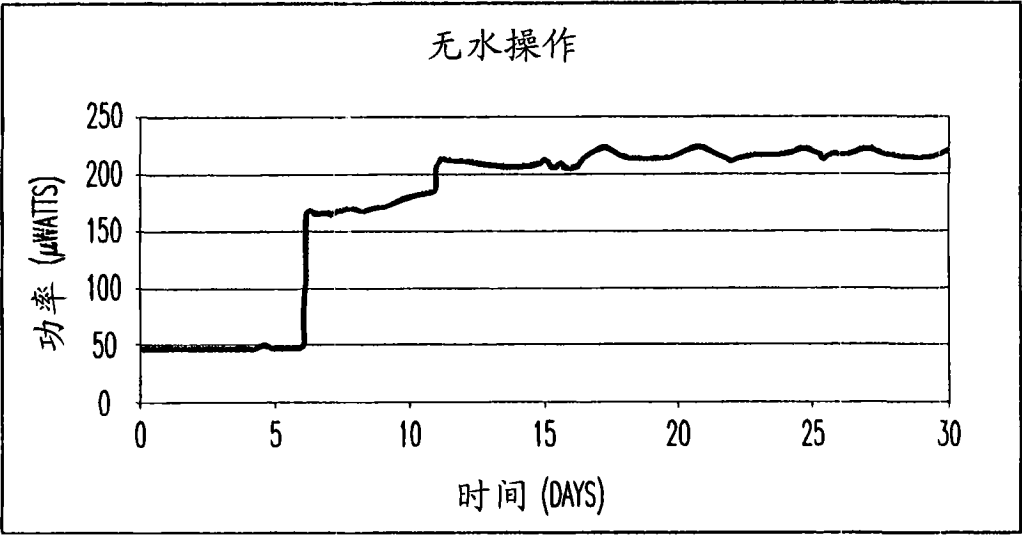


图 5

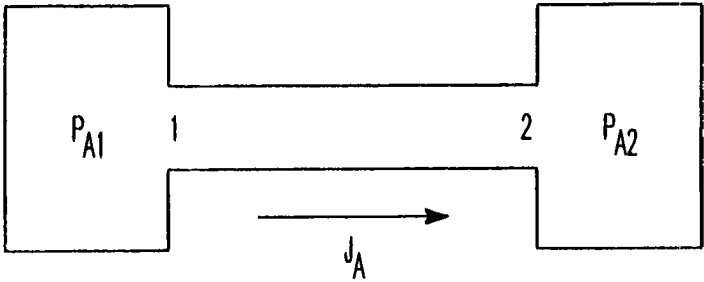


图 6

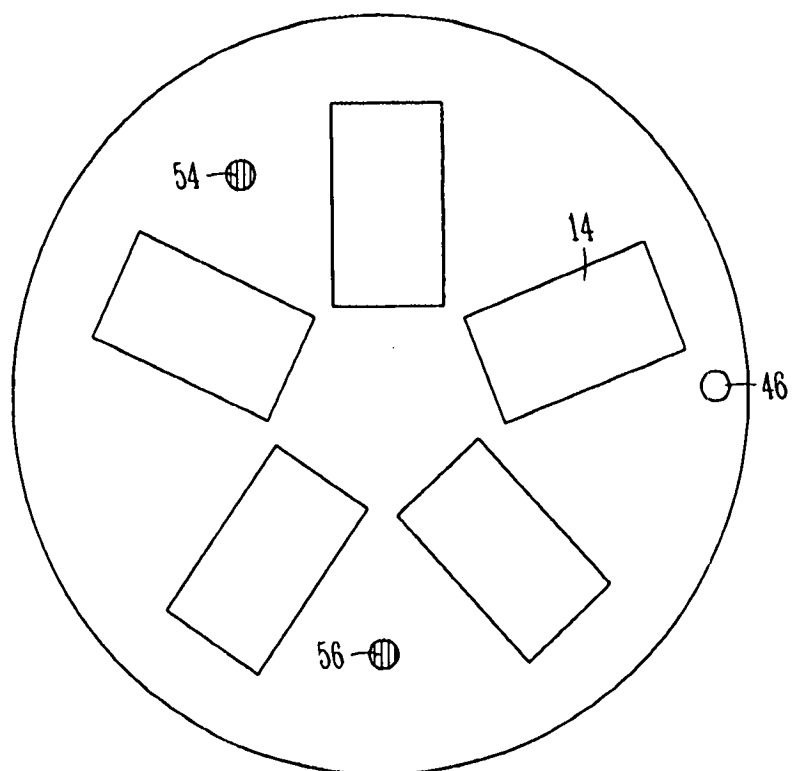


图 7

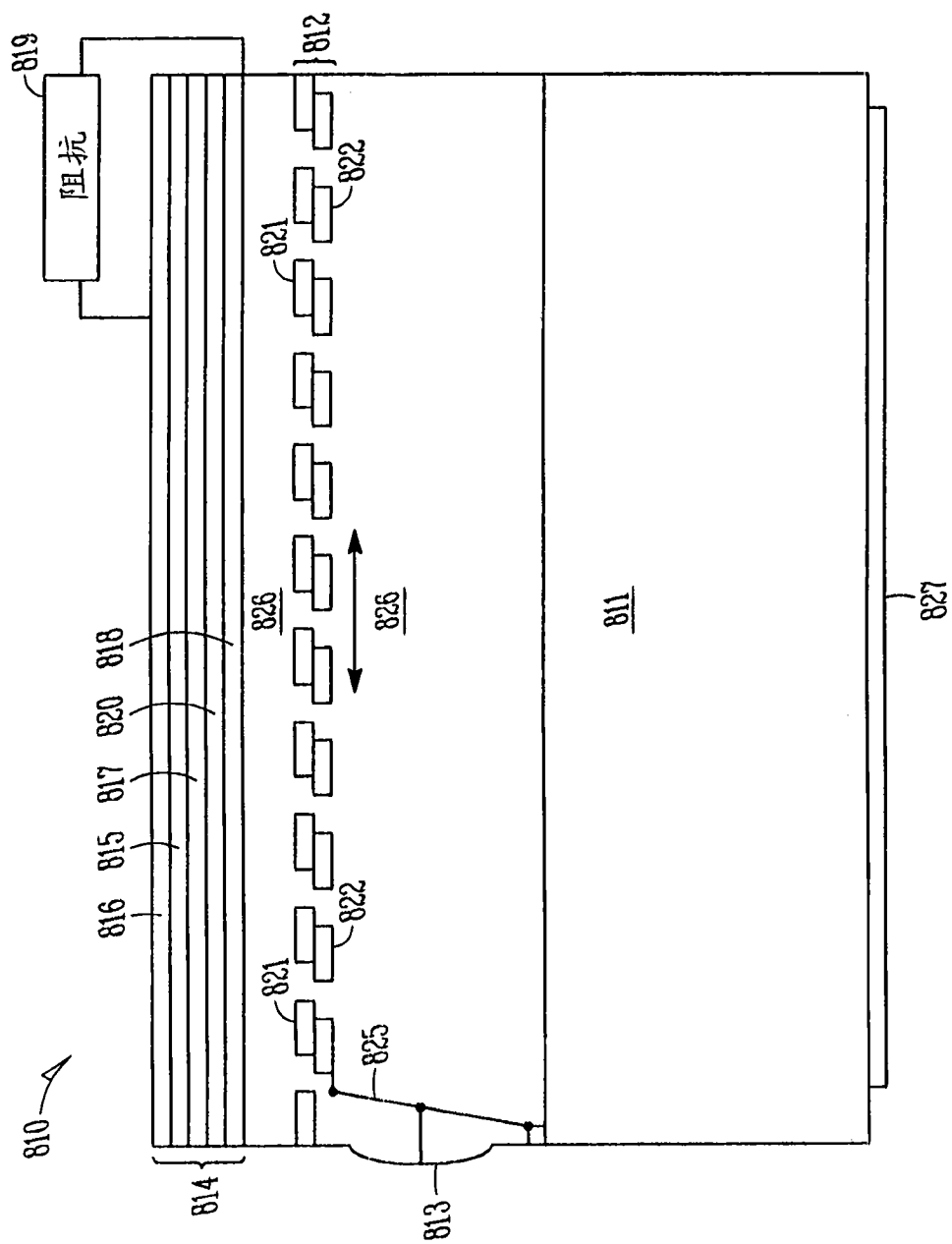


图 8

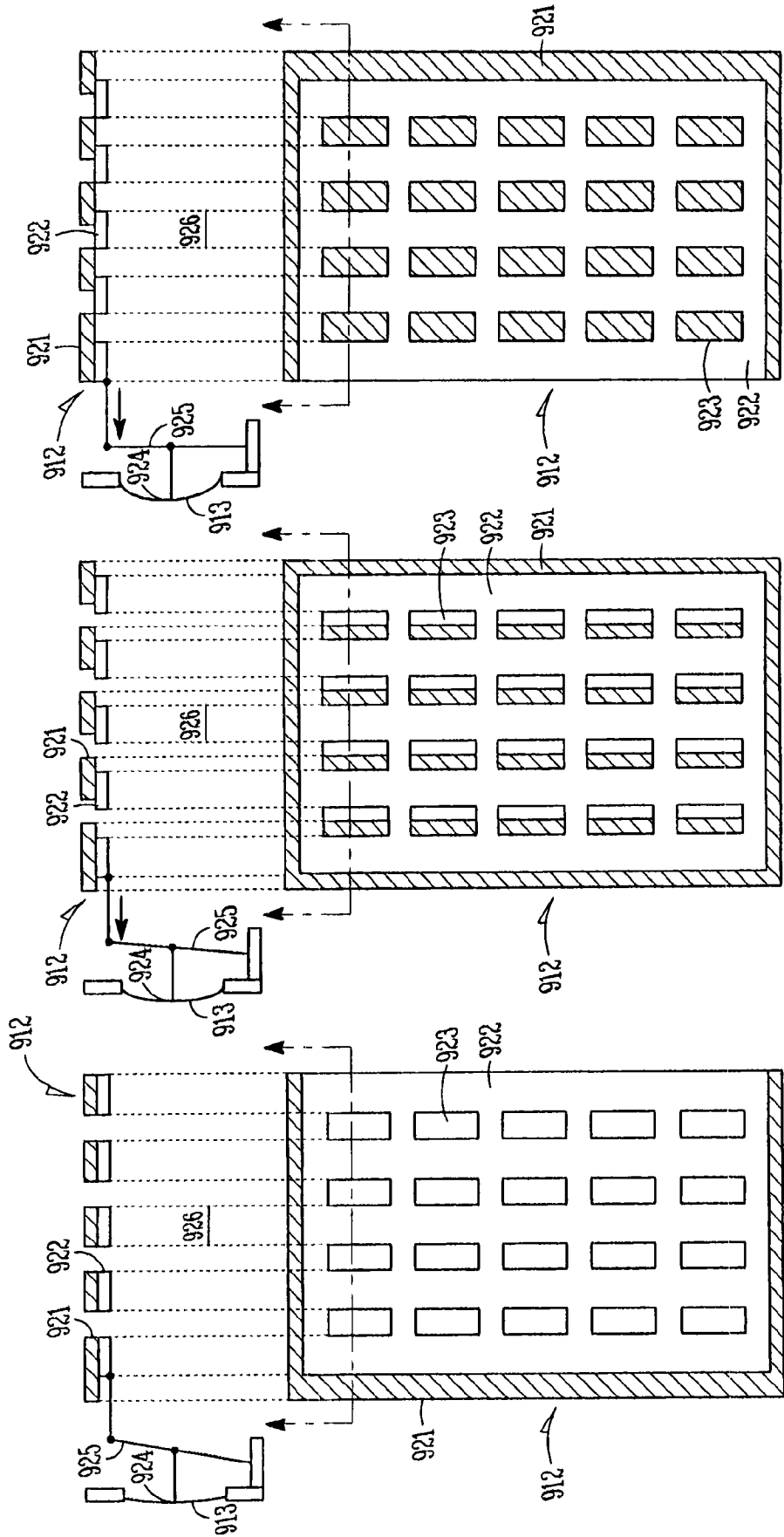


图 9C

图 9B

图 9A

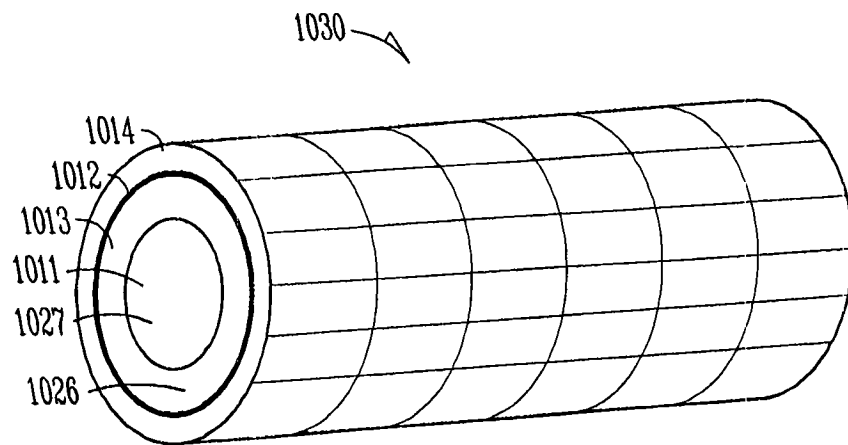


图 10

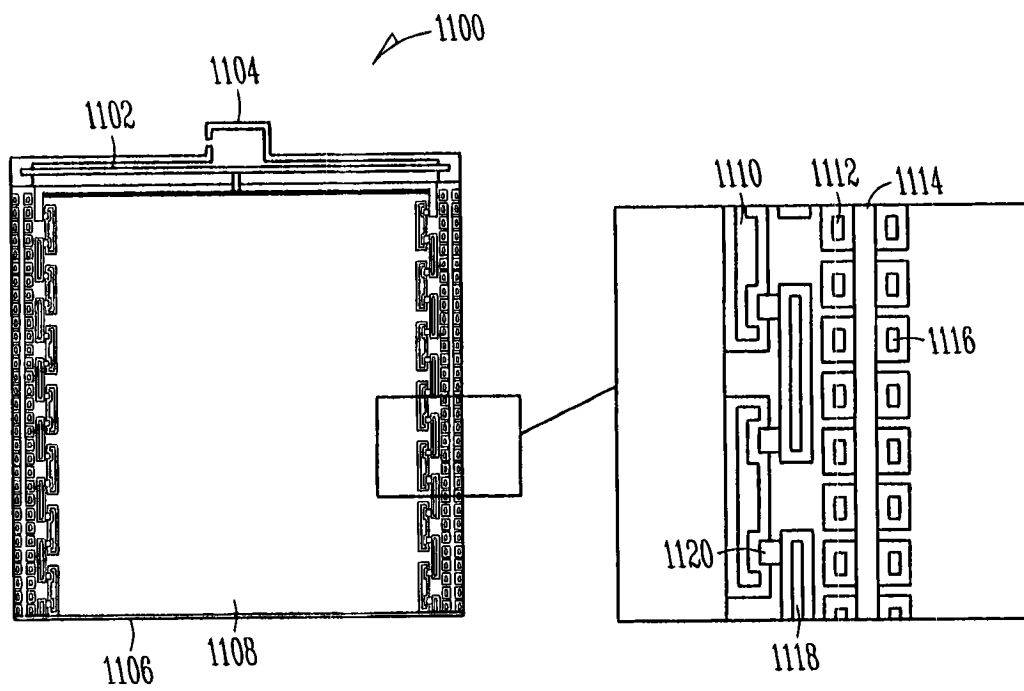


图 11

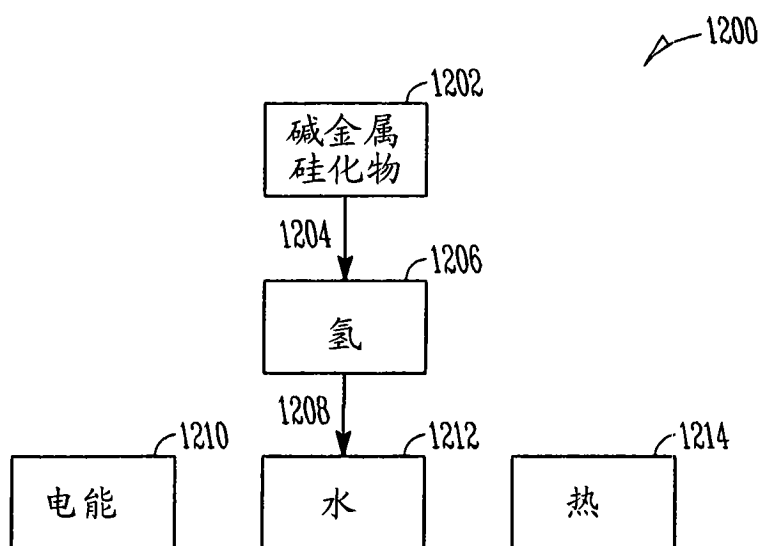


图 12

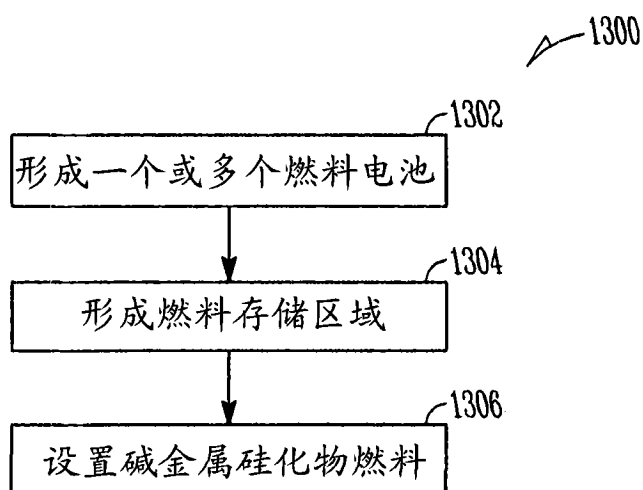


图 13