



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103213944 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201310078400. X

(22) 申请日 2006. 06. 12

(30) 优先权数据

60/689, 539 2005. 06. 13 US

(62) 分案原申请数据

200680029332. 6 2006. 06. 12

(73) 专利权人 法商 BIC 公司

地址 法国克利希

(72) 发明人 安德鲁·J·库瑞罗

佛洛伊德·菲尔班克斯

康士坦士·R·斯蒂芬

安东尼·史格洛依 迈克尔·居里娄

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有

限公司 11270

代理人 武晨燕 迟姗

(51) Int. Cl.

C01B 3/02(2006. 01)

审查员 周洋

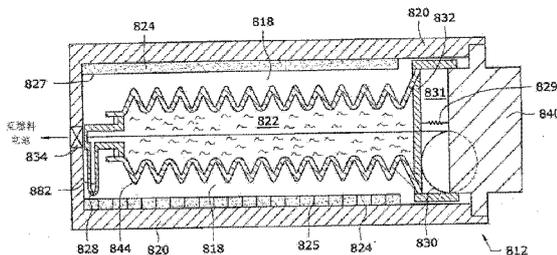
权利要求书1页 说明书18页 附图13页

(54) 发明名称

生成氢的燃料电池盒

(57) 摘要

一种气体生成装置 (10), 包括一容纳固体燃料成分 (24) 的反应室 (18) 和一通过一流体通道如管, 喷嘴或阀引入反应室的液体燃料成分 (22)。液体燃料箱固体燃料的流动是自调节的。还公开了气体生成装置的其他实施方式。



1. 一种气体生成装置,包括:

容纳燃料的反应室,其中该燃料反应以形成氢气,其中该氢气传输到燃料电池并且其中该气体生成装置还包括第二燃料电池,其中所述第二燃料电池与反应室接触,其中第二燃料电池是阳极侧面向反应室而阴极侧面向环境大气的燃料电池。

2. 权利要求 1 的气体生成装置,其中可移动的盖选择性地覆盖该第二燃料电池的阴极侧。

生成氢的燃料电池盒

[0001] 本申请是申请号为 200680029332.6、申请日为 2006 年 6 月 12 日、发明名称为“生成氢的燃料电池盒”的 PCT 国际发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求题为“生成氢的燃料电池盒”，于 2005 年 6 月 13 日提交的申请号为 60/689,539 的美国临时专利申请的优先权，并且是题为“生成氢的燃料电池盒”，于 2005 年 2 月 25 日提交的申请号为 11/067,167 的同时待审的专利申请的部分继续申请。这些专利申请中公开的内容在此经引用全文并入本申请。

背景技术

[0004] 本发明一般涉及用于燃料电池的燃料源。特别地，本发明涉及用于根据需要产生燃料气的燃料电池的燃料盒。

[0005] 燃料电池是一种将反应物，如燃料和氧化物的化学能直接转换成直流 (DC) 电的设备。对于越来越多的应用场合来说，燃料电池比常规的发电装置如矿物燃料的燃烧以及便携式的电能存贮装置如锂离子电池具有更高的效率。

[0006] 一般来讲，燃料电池技术中包括有多种不同类型的燃料电池，如碱性燃料电池、聚合物电解型燃料电池、磷酸型燃料电池、熔融型碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池以及酶燃料电池。现今更重要的燃料电池可大致划分为几种类型，即：(i) 采用压缩的氢 (H₂) 作为燃料的燃料电池；(ii) 质子交换膜 (PEM) 燃料电池，其采用的是醇类如甲醇 (CH₃OH)、金属氢化物如硼氢化钠 (NaBH₄)、碳氢化合物或者是其它能转换成氢燃料的燃料；(iii) 能够直接消耗非氢燃料的 PEM 燃料电池或者是直接氧化燃料电池；以及 (iv) 能在很高的温度下直接将碳氢化合物燃料转换成电力的固体氧化物燃料电池 (SOFC)。

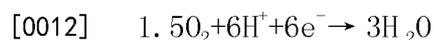
[0007] 压缩的氢通常处于高压状态，因此其操作非常困难。此外，其通常需要很大的贮备盒，因此对于消费类电子设备而言无法做到足够小。常规的转换型燃料电池需要转换剂以及其它的蒸发和辅助系统来将燃料转换成氢从而与燃料电池中的氧化剂反应。最新的进展使转换剂或转换型燃料电池很有希望用于消费类电子设备。最常用的直接氧化燃料电池是直接甲醇燃料电池或 DMFC。其它的直接氧化燃料电池包括直接乙醇燃料电池和直接原碳酸二甲酯燃料电池。以甲醇直接与氧化剂在燃料电池中进行反应的 DMFC 有望在消费类电子设备中作为电源应用。SOFC 在高热下转换碳氢化合物燃料如丁烷而产生电力。SOFC 需要在 1000°C 范围内的相对高温来使燃料电池反应发生。

[0008] 用来生成电力的化学对每一类燃料电池来说都是不同的。对于 DMFC 来说，每一个电极处的化学 - 电学反应以及直接甲醇燃料电池的总反应可描述如下：

[0009] 阳极的半反应：



[0011] 阴极的半反应：



[0013] 总燃料电池的反应：

[0014] $\text{CH}_3\text{OH} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

[0015] 由于氢离子 (H^+) 穿过 PEM 从阳极迁移到阴极, 并且由于自由电子 (e^-) 不能穿过 PEM, 因此电子流过外部电路, 从而通过外部电路产生电流。该外部电路可用来给许多有用的消费类电子设备提供电力, 如移动电话或蜂窝电话、计算器、个人数字助理、膝上电脑以及动力工具等。

[0016] 美国专利 US5, 992, 008 和 US5, 945, 231 均对 DMFC 进行了描述, 这两篇专利以引用的方式全文并入这里。通常来讲, PEM 由聚合物制成, 如 DuPont 公司的 Nafion[®] 或者是其它合适的膜, 前者是厚度范围约在 0.05mm 到 0.50mm 之间的全氟化磺酸聚合物。阳极通常由用聚四氟乙烯处理的碳纸制成, 其上支撑并沉积有很薄的一层催化剂, 如铂-钌。阴极通常是气体扩散电极, 其中有铂颗粒粘接到该膜的一侧上。

[0017] 在化学金属氢化物燃料电池中, 通常重新形成硼氢化钠并反应如下:

[0018] $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{热或催化剂}) \rightarrow 4(\text{H}_2) + (\text{NaBO}_2)$

[0019] 阳极的半反应:

[0020] $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

[0021] 阴极的半反应:

[0022] $2(2\text{H}^+ + 2\text{e}^-) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

[0023] 适合于该反应的催化剂包括铂和钌以及其它的金属。硼氢化钠转换中产生的氢燃料在燃料电池中与氧化剂如 O_2 进行反应, 产生电 (或者是电子流), 副产品水。该过程中还会产生副产品硼酸钠 (NaBO_2)。硼氢化钠燃料电池在美国专利 US4, 261, 956 中进行了描述, 其以引用的方式并入这里。

[0024] 燃料电池的一个最重要的特征是燃料的储存。另一重要特征是对从燃料盒运出燃料至燃料电池进行调节。为了能够应用于商业, 燃料电池如 DMFC 或 PEM 体系应当能够存储足够的燃料以满足消费者的正常使用。例如, 对于移动电话或蜂窝电话, 笔记本电脑以及个人数字助理 (PDA) 来说, 燃料电池至少应能给这些设备提供像当前所使用电池那样长的电力, 并且越长越好。此外, 燃料电池应具有更换方便或者可再填充的燃料罐, 从而减少或避免现今充电电池那样长时间的充电。

[0025] 已知的氢气产生器的一个缺点是一旦反应开始, 气体生成器盒不能控制反应。因此, 反应将继续进行, 直到反应物供给耗尽或手动切断反应物的供给。

[0026] 因此, 就需要提供一种氢气产生装置, 能够自调节进入反应室中的至少一种反应物的流动。

发明内容

[0027] 本发明的一方面涉及的是一种气体生成装置, 其包括一个容纳固体燃料成分的反应室和一个容纳流体燃料成分的贮液器。提供了一条将流体燃料成分引入反应室中的液体通道。对流体燃料成分的引入响应反应室中的压力而进行。

[0028] 本发明的另一方面涉及的是一种气体生成装置, 其中液体反应物向反应室中的流动是自调节的。

附图说明

[0029] 当参考结合附图来阅读以下的详细说明时,将更容易理解本发明的这些以及其他特征、方面和优点,附图中的相同标记代表相同的部件。

[0030] 图 1 是根据本发明的气体生成装置的截面示意图;

[0031] 图 2 是图 1 中的气体生成装置的替代实施方式的截面示意图;

[0032] 图 3 是根据本发明的气体生成装置的替代实施方式的截面示意图;

[0033] 图 4 是图 3 中的气体生成装置的替代实施方式的截面示意图;

[0034] 图 5 是根据本发明的另一气体生成装置的替代实施方式的截面示意图,该装置采用了一个被吸收卷覆盖的流动管道;

[0035] 图 6 是图 5 中的气体生成装置吸收卷的替代实施方式的截面示意图;

[0036] 图 7 是根据本发明的气体生成装置的另一替代实施方式的截面示意图,该装置具有一个可膨胀本体;

[0037] 图 8 是图 7 中所示的气体生成装置的截面示意图,其中可膨胀本体处于膨胀的形状;

[0038] 图 9 是根据本发明的气体生成装置的另一替代实施方式的截面示意图,该装置具有溶液贮液器和包括阻隔元件的分隔反应室;

[0039] 图 10 是图 9 中所示的气体生成装置的截面示意图,其中阻隔元件伸进反应室内;

[0040] 图 11 是根据本发明的气体生成装置的另一替代实施方式的截面示意图,该装置具有一个带有多个不同直径的流动通道的多支管;

[0041] 图 12 是根据本发明的气体生成装置的另一替代实施方式的截面示意图,该装置具有一个带有多个压力启动阀的多支管;

[0042] 图 13 是根据本发明的气体生成装置的另一替代实施方式的截面示意图,其中液体流动成分室为一个加载了弹簧的可形变囊,且图 13A 是一种替代的液体导管透视图;以及

[0043] 图 14 是根据本发明的气体生成装置的另一替代实施方式的截面示意图,该装置具有一个小孔压力调节管,将流体燃料成分贮液器与一个固体燃料片相连。

具体实施方式

[0044] 如附图及下面内容所详细描述的那样,本发明涉及燃料源,其存贮了燃料电池的燃料如甲醇和水、甲醇/水的混合物、不同浓度的甲醇/水的混合物、纯的甲醇、和/或描述于美国专利 5,364,977 和 6,512,005B2 中的甲基笼形包合物,这两篇专利在此经引用而全文并入。甲醇以及其他醇类可用在许多类型的燃料电池中,如 DMFC,酶燃料电池,转换型燃料电池等。燃料源可包含其它类型的燃料电池燃料,如乙醇或醇类;金属氢氧化物如硼氢化钠;其他的能够转换成氢的化学物质,或者是其它可提高燃料电池性能或效率的化学物质。燃料还包括氢氧化钾(KOH)电解液,其能与金属燃料电池或碱性燃料电池一起使用,并能储存在燃料源中。对于金属燃料电池来说,燃料为载有锌颗粒的流体形式,其中的锌颗粒浸在 KOH 电解质反应溶液中,并且电池腔中的阳极是由锌颗粒所形成的颗粒阳极。KOH 电解质溶液在名称为“Method of Using Fuel Cell System Configured to Provide Power to One of more Loads”公开日为 2003 年 4 月 24 日的美国专利申请 US2003/0077493 中有描述,其全文在这里以引用的方式并入。燃料还包括甲醇、过氧化氢和硫酸的混合物,其

流过硅片上形成的催化剂从而发生燃料电池反应。并且,燃料还包括甲醇、硼氢化钠、电解液以及其它化合物的调和或混合物,例如在美国专利 6, 554, 877、6, 562, 497 和 6, 758, 871 中所描述的,这些专利文献的全文在这里以引用的形式并入。此外,燃料还包括美国专利 6, 773, 470 中描述的那些能部分溶解在溶剂中并部分悬浮于溶剂中的那些燃料,以及美国已公开专利申请 US2002/0076602 中描述的那些其中包含有液态燃料和固体燃料的那些燃料。在题为“Fuels for Hydrogen-Generating Cartridges”、于 2005 年 6 月 13 日提交的序列号为 60, 689, 572 的美国临时申请中也公开了适合的燃料。这些专利文献的全文在这里以引用的形式并入。

[0045] 燃料还包括金属氢化物,如上述的硼氢化钠 (NaBH_4) 和水。燃料还包括碳氢化合物燃料,其包括但不限于,在名称为“Liquid Hereto-Interface Fuel Cell Device”、公开日为 2003 年 5 月 22 日的美国已公开专利申请 US2003/0096150 中所描述的丁烷、煤油、酒精和天然气,该文献在此以引用的方式全文并入。燃料还包括能与燃料进行反应的液态氧化剂。因此,本发明并不限于某一类型的含在燃料源中或燃料电池系统中使用的燃料、电解质溶液、氧化剂溶液或者液体或固体。这里所用的术语“燃料”包括所有的能用于燃料电池中或燃料源中进行反应的燃料,并且其包括但不限于上面所有合适的燃料、电解质溶液、氧化剂溶液、气体、液体、固体和 / 或化学物质以及它们的混合物。

[0046] 这里所用的术语“燃料源”包括但不限于可抛弃式盒、可再填充 / 重复使用的盒、容器、可置于电子设备内部的盒、可拆除的盒、置于电子设备外部的盒、燃料筒 (tanks)、燃料再填充筒、其它的能够保存燃料的容器以及与燃料筒和容器相连的管子。尽管以下对盒的描述是结合本发明的实施例进行的,但需要注意的是这些实施例也可用于其它的燃料源,并且本发明并不限于某一特定类型的燃料源。

[0047] 本发明的燃料源也可用作存储不在燃料电池使用的燃料。这些应用包括但不限于,为在硅芯片上构建的微燃气涡轮发动机存储氢和氢燃料,这在发表在 The Industrial Physicist (2001 年 12 月 / 2002 年 1 月), 第 20-25 页中的“Here Come the Microengines,” 的一文中进行了讨论。在本申请中使用的术语“燃料电池”也可包括微型发动机。其他应用可包括储存用于内部燃烧发动机的传统燃料和碳氢化合物,如用于口袋型点火器及点火枪的丁烷和液态丙烷。

[0048] 已知的适合的氢产生装置在以下共有且共同审查的美国专利申请中进行了描述: 提交于 2003 年 10 月 6 日的 10/679, 756, 提交于 2004 年 5 月 26 日的 10/854, 540, 提交于 2005 年 2 月 25 日的 11/067, 167, 以及提交于 2005 年 2 月 25 日的 11/066, 573。这些文献中公开的内容在此经引用而全文并入。

[0049] 本发明的气体生成装置可包括一个反应室,其可包括一个可选择的第一反应物, 以及一个容纳第二反应物的贮液器。该第一和第二反应物可以是金属氢化物,例如硼氢化钠, 和水。两种反应物均可作为气体、液体、溶液或固体形式。优选地,存储在反应室内的第一反应物为固体金属氢氧化物或金属硼氢化物,而第二反应物是水,其可选择地混有添加剂和催化剂。反应物中之一包括甲基笼形包合物,其主要包括包合或局限在其他化合物内的甲醇。本发明的水和金属氢氧化物发生反应产生氢气,其可被燃料电池消耗而产生电。其他的适合的反应物或试剂在下面讨论,且公开于上面并入的 ‘540 申请中。

[0050] 并且,气体生成装置可包括一能够控制第二反应物从贮液器输送到反应室的装置

或系统。反应室和 / 或贮液器内的操作条件, 优选为反应室内部的压力, 能够控制贮液器中的第二反应物输送到反应室中。例如, 贮液器中的第二反应物可在反应室内部压力小于既定值, 优选小于贮液器中压力, 更优选小于贮液器中压力既定值时被引入反应室中。优选的是从贮液器到反应室的第二反应物的流动是自调节的。因此, 当反应室达到既定压力时, 优选达到高于贮液器内压力的既定压力时, 可停止由贮液器到反应室的第二反应物的流动, 从而停止氢气的产生。类似的, 当反应室的压力减小到低于贮液器中压力时, 优选低于贮液器中压力既定值时, 第二反应物可从贮液器流经反应室。贮液器中的第二反应物可通过已知的方法引入反应室, 这些方法包括但不限于抽吸, 渗透作用, 毛细管作用, 压力差, 阀, 或它们的组合。

[0051] 参见图 1, 这里示出了燃料源系统 10。系统 10 包括一个气体生成装置 12, 其具有通过一个燃料管道 16 和一个阀 34 连接到燃料电池 (未示出) 的形式。优选地, 燃料管道 16 在气体生成装置 12 中开始, 并且将阀 34 布置在其侧壁 21b 上。燃料管道 16 优选为一个总长度略短于气体生成装置 12 的长度的柔性管。

[0052] 气体生成装置 12 在其侧壁内优选包括三个独立的室: 一个流体燃料成分贮液器 44, 一个反应室 18, 以及一个空室 45, 反应室 18 密封滑动地置于贮液器 44 和空室 45 之间。贮液器 44 优选为一个在侧壁 21a 和反应室 18 的第一侧壁 20a 之间形成的空间。然而贮液器 44 也可包括一个囊或类似的液体容器。在贮液器 44 中盛有优选为水和 / 或添加剂 / 催化剂的流体燃料成分 22。这里还进一步讨论了其他适合的流体燃料成分和添加剂。尽管流体燃料成分 22 可以是受压的, 但优选的是不受压的。空室 45 优选为位于反应室 18 相反侧的空间。适合的燃料或反应物的添加剂 / 催化剂包括但不限于, 防冻剂 (如甲醇, 乙醇, 丙醇和其他醇类), 催化剂 (如氯化钴和其他已知催化剂), pH 值调节剂 (如酸类, 例如硫酸和其他常见酸)。

[0053] 反应室 18 优选包括四个侧壁 20a-d, 它们是由液体难以渗透的材料制成, 例如由不锈钢或塑料制成。反应室 18 由如 O- 环或垫圈的可变形元件 38 密封在装置侧壁内。反应室 18 通过偏动弹簧 30 连接到后装置侧壁 21b 上。偏动弹簧 30 可采用任何现有技术已知的适合的弹簧, 其提供将反应室 18 偏压向贮液器 44 的力。弹簧 30 可由受压的气体或液体如丁烷, 丙烷或异丙烷代替, 并且当弹簧 30 被用于降低内建的局部真空时, 空室 45 可向环境敞开。

[0054] 固体燃料成分 24 位于反应室 18 内。固体燃料成分 24 优选为 NaBH_4 片。然而, 细粒状、颗粒状、或其他形式的固体材料也是适合的。这里进一步讨论了其他适合的固体燃料成分。可在固体燃料 NaBH_4 中加入添加剂和其他试剂和化学品以改进其与液体反应物的接触。

[0055] 燃料管道 16 的连接点 17 在反应室 18 的后侧壁 20c 处形成。连接点 17 可以仅为通过后侧壁 20c 的孔, 优选位于后侧壁 20c 的顶部或靠近顶部处。在这种情况下, 燃料管道 16 优选用粘合剂固定地连接到或连接在连接点 17 内。然而, 连接点 17 也可包括一个喷嘴, 燃料管道 16 可压合到其上, 接着可选择地采用粘合剂或类似材料加以固定。并且, 也可选择性地, 在连接点 17 的面对反应室的一侧固定气体能透过, 而液体不能透过的膜 32。膜 32 防止液体或副产物通过燃料管道 16 传输到燃料电池中。可与膜 32 组合使用过滤器或泡沫来挡住液体或副产物并减少阻塞。膜 32 可由任何本领域技术人员已

知的液体不能透过的而气体能透过的材料形成。这样的材料可包括但不限于带有烷烃基团的憎水材料。更具体的例子包括但不限于：聚乙烯组合物，聚四氟乙烯，聚丙烯，丙交酯和乙交酯的共聚物(VICRY[®])，冻干的硬脑脊膜，或它们的组合。气体能透过的膜 30 也可包括覆盖在多孔元件上的气体能透过的 / 液体不能透过的膜。这种膜的例子有 CELGARD[®]和 GORE-TEX[®]其他的用于本发明中的气体能透过的而液体不能透过的膜包括但不限于，具 SURBENT[®]聚偏氟乙烯 (PVDF)，孔尺寸为约 0.1 μm 至约 0.45 μm ，可由 Millipore Corporation 获得。SURBENT[®] PVDF 的孔尺寸调节着系统中存在的水的量。在本发明中还可使用的材料如具有 0.2 μm 水 (hydro) 的电子排放型材料，其可由 W. L. Gore & Associates, Inc. 获得。并且，在本发明中也可使用由 GenPore 获得的 0.25 英寸直径的孔尺寸约 10 μm 的杆或 2 英寸直径的厚度约 0.3 μm 的盘，以及可由 Applied Porous Technologies Inc. 获得的孔尺寸小于约 10 μm 的烧结的和 / 或陶瓷的多孔材料。再用，取自贝尔实验室 (Bell Labs) 的纳米草 (nanograss) 材料也可用于过滤液体。纳米草通过向特殊加工类似草刃的硅表面上施加电荷来控制微小液滴的行为。或者，也可在本发明中使用在共有且共同待审的美国专利申请 10/356,793 中公开的气体能透过的而液体不能透过的材料，该申请在此经引用而全文并入。这样的膜 32 可用于这里讨论的任何实施方式中。

[0056] 一个液体引入阀 26 被置于相对的反应室侧壁 20a 中。优选为止回阀的液体引入阀 26 控制着由贮液器 44 到反应室 18 中的流体燃料成分 22 的传送。阀 26 可以是任何现有技术已知的压力 - 打开的单向阀，例如止回阀，或具有压力响应振动膜的阀，这些阀在阈值压力达到时打开。阀 26 优选在反应室 18 内包括一个喷嘴 28 来使流体燃料成分 22 散布在反应室 18 内。本领域技术人员应当能认识到阀 26 也可如图 2 中所示那样被省略。在这种与图 1 所示的实施方式的其他方面均相同的实施方式中，一个小直径的孔 28a 起到将流体燃料成分 22 散布在反应室 18 内的压力触发的喷嘴的作用。孔 28a 优选位于室 18 的底部以尽可能减少气体向贮液器 44 中的迁移。或者，固体燃料成分 24 也可位于与孔 28a 相邻的位置以尽可能减少气体向贮液器 44 中的迁移。

[0057] 当燃料电池需要氢气时，如图 1 中所示的开 / 关或截止阀 36 打开。开 / 关阀 36 可以是任何现有技术中已知的阀，包括但不限于电磁阀，止回阀等，并可由使用者手动打开或通过控制燃料电池的控制器打开。为产生用于燃料电池燃料的气体，流体燃料成分 22 被输送到反应室 18 内与固体燃料成分 24 反应。气体生成装置 12 自动地进行这一操作。弹簧 30 用一恒定的力 F 将反应室 18 推向贮液器 44。与贮液器 44 的流体静力学压力 H_P 相结合的力 F 在阀 26 的贮液器 44 侧上产生一个总贮液器压力 P_{22} 。当开 / 关阀 36 打开时，反应室 18 内的反应室压力 P_{18} 随着气体的产生从高到低进行着动态循环，然后通过燃料管道 16 传输。当总的贮液器压力 P_{22} 大于反应室压力 P_{18} 时，阀 26 打开，流体燃料成分 22 流入反应室 18 中，而反应室 18 向侧壁 21a 移动。当总的贮液器压力 P_{22} 和反应室压力 P_{18} 之间的差落入阀 26 的触发点之下时，阀 26 关闭，反应室 18 停止移动，气体在其中累积。当反应室压力 P_{18} 达到触发压力 TP 时，燃料阀 34 打开，燃料气开始流出反应室 18。当足够的燃料气被转移出反应室 18 时，燃料阀 26 打开，并且另外的流体燃料成分 22 进入反应室 18 中，而与此同时，气体仍通过燃料管道 16 输送出反应室 18。最后，反应室压力 P_{18} 降低到触发压力 TP 之下以维持燃料传输阀 34 打开。这使得燃料气在反应室 18 中累积而最终关闭液

体传输阀 26。这一循环总结于下表 1 中。

[0058] 表 1 :当阀 36 打开时的气体生成装置的压力循环
[0059]

压力平衡	流体传输阀 26 的状态	燃料传输阀 34 的状态	反应室 18 的运动
$P_{22} > P_{18}$	打开	打开	向贮液器 22
$P_{22} = P_{18}$	关闭	关闭	无
$P_{22} \leq P_{18}$	关闭	打开	无
$P_{22} > P_{18}$	打开	打开	向贮液器 22
$P_{22} > P_{18}$	打开	关闭	向贮液器 22

[0060] 图 3 示出了另一燃料源 210 的实施方式,包括一个气体生成装置 212,其中,与上面讨论的流体燃料成分 22 类似,流体燃料成分 222 保持在贮液器 244 中,并输送到反应室 218,反应室 218 包括固体燃料成分 224,固体燃料成分 224 与上面讨论的固体燃料成分 24 类似。在该实施方式中,反应室 218 从三个侧壁 220a-c 形成。反应室 218 的底部用固体燃料载体 225 密封,其可滑动地贴合于侧壁 220b,220c 之间。固体燃料载体 225 由可为 O-环,垫圈等可变形元件 238 在开口处密封。尽管固体燃料载体 225 优选由硬质材料如不锈钢或塑料形成,但固体燃料载体 225 自身也可由适合的密封可变形材料形成。载体 225 包括一个开放容器部分,其中填充了固体燃料成分 224,例如硼氢化钠的片或颗粒。

[0061] 载体 225 通过偏动弹簧 230 而偏压入反应室 218,偏动弹簧 30 可采用任何现有技术已知适合的弹簧。偏动弹簧 30 固定地安装在基板 231 上,例如是燃料源 210 的侧壁,燃料电池,或其他类似的平台,且偏动弹簧 230 提供了恒定的力施加于载体 225 上。

[0062] 一个曲柄臂 242 固定地连接到载体 225 的底部。曲柄臂 242 从载体 225 的底部开始延伸,通过贮液器 244 中的密封开口,最后以位于贮液器 244 和反应室 218 界面上的塞子 240 或在此处形成的流体传输孔 226 而终止。尽管曲柄臂 242 可由任何不与流体燃料成分 222 反应的硬质材料制成,但塞子 240 优选包括一层由可变形材料如橡胶或硅树脂形成的能够封住孔 226 的外涂层。

[0063] 通过顶部侧壁 220a,流体传输孔 226 将流体燃料成分贮液器 244 和反应室 218 相连。与上面讨论过的图 1 中的实施方式类似,流体传输孔 226 朝向反应室 218 内的末端优选形成一个喷嘴 228,这样通过流体传输孔 226 的任何流体燃料成分可分散在反应室 218 内。在顶部侧壁 220a 上还配置了一个燃料传输阀 234,该阀将反应室连接至燃料管道 216。与上面讨论的阀 34 类似,燃料传输阀 234 优选为一个压力触发阀,例如止回阀,并可选择地由气体能透过而液体不能透过的膜 232 覆盖,这种膜可以是现有技术已知的任何膜。

[0064] 与上面图 1 的实施方式类似,气体生成装置 212 是优选通过装置 212 内的压力以及力之间的平衡来进行自动控制或循环的。由于在反应室 218 内燃料气的产生以及通过燃料传输阀 234 而将燃料气传输给燃料电池(未示出),反应室压力 P_{218} 发生着动态变化。弹

簧 230 向载体 225 提供恒定的向上的力 F 。当来自 P_{218} 的力大于 F 时,载体 225 向下推,从而使曲柄臂 242 也向下运动。最终,由于高的 P_{218} ,载体 225 将运动到足够远处从而推动塞子 240 关闭流体燃料成分向反应室 218 中的流动。燃料传输阀 234 只有在 P_{218} 大于触发压力 TP 时才打开。

[0065] 优选地,反应室 218 中充满了燃料或惰性气体,这样载体 225 的初始状态是在向下的位置并且弹簧 30 是被压缩的。或者,使用者可采用已知的机械装置(例如拉拔标签,滑片等)来手动解除塞子 240 的密封,或在连接到燃料电池时自动地移除塞子 240,这样就不需要初始压力。

[0066] 在一种实施方式中,流体燃料成分 222 储存在囊(未示出)中,贮液器 224 受到压缩气体、液化气体、压缩泡沫或加载弹簧的挤压,这样流体成分 222 可在贮液器 224 处于任何方向时离开贮液器 224。

[0067] 另外, P_{218} 优选高于阀 234 的 TP 。当连接到燃料电池时,气体从反应室 218 中传输出,从而降低 P_{218} 。最终,足够的气体被传输,这样来自弹簧 230 的 F 将克服来自 P_{218} 的力,并将载体 225 向上推,从而通过曲柄臂 242 从流体传输孔 226 中拔出塞子 240。然后流体 222 通过喷嘴 228 喷洒入反应室 218 中。然而,在 P_{218} 降低到 TP 下以前,气体不断从反应室 218 中通过阀 234 输出。当阀关闭时,反应室 218 中的压力再次累积,直到来自 P_{218} 的力克服来自弹簧 230 的 F ,塞子 240 再次塞住流体传输孔 226 为止。这一循环总结在表 2 中。

[0068] 表 2:当阀 36 打开时的气体生成装置的压力循环

[0069]

力平衡	流体传输孔 226 的状态	燃料传输阀 234 的状态	载体 225 的运动
$F < P_{218}$	关闭	打开	无
$F = P_{218}$	关闭	打开	无
$F > P_{218}$	打开	打开	无
$F > P_{218}$	打开	打开	朝向反应室 218
$F > P_{218}$	打开	关闭	朝向反应室 218
$F < P_{218}$	打开	关闭	朝向基座 231

[0070] 另一个用于控制反应室 218 压力的装置在图 3 所示的侧壁 220b 上设置了第二燃料电池 214'。第二燃料电池 214' 消耗掉过量的氢以在截止阀 236 关闭时尽可能降低 P_{218} 压力。如图所示,第二燃料电池 214' 位于侧壁 220b 上,其阳极侧 211 面向反应室 218 而与其中的氢气接触,而其阴极侧 209 面向环境大气而与氧接触。优选地提供一个可活动的盖门 213 在气体生成装置操作期间盖住阴极侧,以在主燃料电池(未示出)有需要时,防止空气抵达燃料电池 214' 而导致氢未被第二燃料电池 214' 消耗。当使用者或控制器打开阀 236 时,移动门 213 以盖住第二燃料电池 214'。当使用者或控制器关闭阀 236 时,(或当压

力 P_{218} 超过阈值时), 移动门 213 允许空气与阴极侧接触消耗过量的氢。图中示意出提供了一个电子能量消耗组织, 例如电阻器 215, 发光二极管, 或类似的电消耗和 / 或耗散电路以消耗由燃料电池 214' 产生的电。第二燃料电池 214' 和盖 213 可用于本发明中的任何一种实施方式中。

[0071] 图 4 示出了与上面讨论的图 3 中类似的气体生成装置 212。然而, 在该实施方式中, 采用的不是直接连接到载体 225 上的曲柄臂, 而是一个以铰链方式连接到载体 225 底部和曲柄轮 246 上的轴 247。一个偏动弹簧 230 的一侧固定地连接至曲柄轮 246, 另一侧固定地连接至固体基座 231。偏动弹簧 230 提供了顺时针方向推动曲柄轮 246 的恒定的力 F 。

[0072] 一个曲柄臂 242 在曲柄轮 246 的下端固定地连接至曲柄轮 246。曲柄臂 242 的上端以铰链形式连接至连接点 239 处的管 241, 该管含有一个可滑动塞子 240。管 241 的另一端以铰链形式连接于位于流体传输孔 226 上的进入点 237。塞子 240 可以是任何材料或形状的, 只要能够在管 241 中任意移动并塞住孔 226 即可。

[0073] 当曲柄轮 246 转动时, 曲柄臂 242 在垂直平面内运动。当曲柄轮 246 顺时针转动时, 曲柄臂 242 向下运动靠近底座 231。曲柄臂 242 的这种向下的运动拉动管 241 从而连接点 239 位于进入点 237 之下。当管 241 以这种方式取向时, 塞子 240 滑向连接点 239, 而从孔 226 中拔出。当曲柄轮 246 逆时针方向转动时, 曲柄臂 242 向上运动离开底座 231。管 241 再次倾斜, 使连接点 239 位于进入点 237 之上。当管 241 以这种方式取向时, 塞子 240 滑向连接点 237, 从而塞住孔 226。

[0074] 与图 3 中所示的实施方式相同, 该过程优选通过气体生成装置 212 中的压力以及力平衡来自动控制。例如, 反应室 218 优选最初为充满的, 这样由反应室 218 内的 P_{218} 导致的力将载体 225 向下推至足够远处从而曲柄臂 242 使管 241 倾斜到塞子 240 滑向进入点 237 并塞住孔 226 的程度。并且, 由于 P_{218} 在 TP 之上, 所以阀 234 在连接到燃料电池时打开, 燃料气流出反应室 218。此时, 反应室 218 中的气体的生成减慢, 并最终停止, 使 P_{218} 降低。 P_{218} 最终降低至由 P_{218} 产生的力不足以克服 F 的程度, 该 F 使曲柄轮 246 顺时针转动。这种运动通过曲柄臂 242 使管 241 倾斜从而塞子 240 滑向连接点 239, 进而从流体传输孔 226 中拔出, 这使得流体燃料成分 222 可通过喷嘴 228 流入反应室 218 中。气体再次在反应室 218 中产生。气体通过阀 234 从反应室 218 中除去, 除去的速率优选低于气体持续在反应室 218 中生成的速率, 这样 P_{218} 持续增加。如果 P_{218} 低于 TP, 则阀 234 关闭, 这使得气体在反应室 218 内累积。这种压力和力的循环总结于表 3 中。

[0075] 表 3: 当阀 36 打开时的气体生成装置的压力循环

[0076]

力平衡	流体传输孔 226 的状态	燃料传输阀 234 的状态	轮 246 的旋转
$F < P_{218}$	关闭	打开	无
$F = P_{218}$	关闭	打开	无
$F > P_{218}$	打开	打开	CCW
$F > P_{218}$	打开	关闭	CCW
$F < P_{218}$	打开	关闭	CW

[0077] 图 5 示出了另一气体生成装置 312, 其具有一个由侧壁 320 限定的反应室 318, 这与在图 1-4 中描述的那些类似。一个燃料传输阀 334 如止回阀横穿一个侧壁 320, 使在反应室 318 内形成的燃料气可穿过侧壁而进入燃料管道 316, 该管道与上面图 3 和 4 中描述的管道类似。

[0078] 一个流体传输管 350 通过侧壁, 优选通过上部侧壁进入反应室 318。流体传输管一端连接至盛有流体燃料成分 (未示出) 的贮液器。该流体燃料成分优选与上面描述的流体燃料成分类似。

[0079] 流体传输管 350 延伸至反应室 318 内。在流体传输管 350 的自由端沿流体传输管 350 长度方向形成了数个流动通道孔 352。流体燃料成分通过流体传输管 350 传输, 这样流体燃料成分就可流出流动通道孔 352。

[0080] 覆盖于流动通道孔 352 之上的是一层由固体燃料成分 324 和能快速吸收流体燃料成分并牵引其穿过固体燃料成分 324 的材料 354 形成的覆盖物。优选地, 固体燃料成分 324 为颗粒状, 这样液体燃料成分能够从中充分穿过。优选地, 材料 354 能够吸收液体, 但允许气体穿过该材料。这种材料的一个例子是含有聚丙烯酸钠晶体的纸制软毛, 例如常用于尿布中的材料。其他的例子包括但不限于填料和泡沫。在示于图 6 的一个实施方式中, 在流体传输管 350 周围缠绕了数层固体燃料成分 324a, 324b 和材料 354a, 354b。然而, 也可只使用少到少至一层的层数。当流体燃料成分被牵引着穿过固体燃料成分时, 燃料气将形成并通过材料 354 进入反应室 318 中。并且, 流体可首先与填料或泡沫接触, 然后通过毛细作用传输至固体燃料。

[0081] 聚丙烯酸钠晶体与水形成凝胶, 而水凝胶可与金属氢化物反应, 这在题为“Fuel Compositions for Fuel Cells and Gas-Generators Utilizing Same”, 提交于 2006 年 3 月 15 日的共有且共同待审的美国专利申请 60/782, 632 中进行了公开。该 ‘632 申请在此经引用而全文并入。

[0082] 优选在流体传输管 350 内设置一个流体控制阀 326 以控制流体燃料成分通过流动通道 352 的流动。流体控制阀 326 优选为压力触发阀, 应反应室 318 中的压力 P_{318} 而打开和关闭。一个压力传输管 356 使得在反应室 318 中形成的燃料气中的一小部分暴露于流体控制阀。当 P_{318} 高于流体控制阀 326 的触发压力时, 流体控制阀 326 关闭并切断流体燃料成分通过流体传输管 350 的流动。当 P_{318} 低于流体控制阀 326 的触发压力时, 流体控制阀

326 打开并允许更多的流体燃料成分进入流体传输管 350。

[0083] 类似的,燃料传输阀 334 的操作也由 P_{318} 控制。当 P_{318} 高于流体传输阀 334 的触发压力 TP 时,燃料传输阀 334 打开并允许燃料气通过燃料管道 316 流入燃料电池。当 P_{318} 低于流体传输阀 334 的触发压力 TP 时,燃料传输阀 334 关闭并允许燃料气在反应室内建立。如上面讨论的实施方式,反应室优选在出厂时即已充满,这样就可直接开始气体的制造。

[0084] 图 7 和 8 示出了燃料源 410 的气体生成装置 410 的另一实施方式。在该实施方式中,反应室 418 由一个可膨胀的囊 458 定义。膨胀的囊 458 可由任何能够膨胀以及在外力下进行收缩的材料制成。例如,可膨胀的囊 458 可以是由橡胶或乳胶制成的类似气球的结构。或者,可膨胀的囊 458 可以由塑料材料制成,这种塑料材料可在囊空之际经加热而恢复其原始构形,例如 PET。

[0085] 可膨胀的囊 458 优选悬浮于气体生成装置 412 的中心附近并位于支撑件 460 之上。可膨胀的囊 458 还密封地包围在由支撑件 460 伸出的填充了固体燃料成分如硼氢化钠的笼 462 之外。优选地,固体燃料成分为颗粒状,但也可使用固体片状或条状。笼 462 可由任何对固体燃料成分和在可膨胀的囊 458 内盛放的液体燃料成分 422 为惰性的材料制成。例如笼 462 可由不锈钢或塑料制成。在笼 462 中形成孔 464,这样液体燃料成分 422 就可进入笼而与固体燃料成分接触。液体燃料成分 422 与上面的实施方式中讨论的液体燃料成分类似。

[0086] 可膨胀的囊 458 的第二端连接至燃料管道 416,其具有将在反应室 418 中形成的燃料气传输至燃料电池的形式。燃料管道 416 类似于上面在图 3-6 中所示的实施方式中讨论的燃料管道。一个燃料传输阀 434,优选为压力触发的阀例如止回阀经设置而控制燃料气从反应室 418 的向外流动。

[0087] 操作中,可膨胀的囊 458 最初是处于坍塌的形式,如图 7 中所示。当坍塌时,液体燃料成分 422 与笼 462 接触。于是,液体燃料成分 422 可流经孔 464 而与固体燃料成分反应。燃料气如氢得以生成。燃料气在反应室 418 中累积,可膨胀的囊 458 发生膨胀。当反应室 418 中的 RCP 超过燃料传输阀 434 的触发压力 TP 时,燃料传输阀 434 打开并允许燃料气从反应室 418 向燃料电池进行传输。当可膨胀的囊 458 达到其临界尺寸时,如图 8 中所示,所有的液体燃料成分 422 均聚集在可膨胀的囊 458 的底部,而不再与笼 462 中的固体燃料成分接触。这样,在液体燃料成分 422 和固体燃料成分之间的后续反应将不再发生,直到有足够的气体被传输出反应室 418 而到达燃料电池。也可选择地包括一个单向安全阀 430,例如通过将燃料气排放到大气中来预防可膨胀的囊 458 产生过压。本领域技术人员应当能认识到,气体生成装置 412 可在任何方向工作。

[0088] 图 9 和 10 示出了燃料源 510 的气体生成装置 512 的另一种实施方式,其中燃料源 510 设计成通过燃料管道 516 而连接至燃料电池(未示出)。气体生成装置 512 包括两个形成于侧壁 520 内的室,一个加压的液体燃料成分室 544 和一个反应室 518。侧壁 520 优选对如水或含添加剂的水的液体燃料成分 522 为惰性的材料形成,液体燃料成分 522 盛放在加压的液体燃料成分室 544 内,而固体燃料成分 524 如硼氢化钠盛放在反应室 518 内。一个流体传输管道 588 连接着加压的液体燃料成分室 544 和反应室 518。如上面讨论的实施方式,一个燃料传输阀 534,优选为一个压力触发的阀如止回阀,以及一个位于阀 534 下游的开/关阀 36(未示出)允许燃料从反应室 518 传输至燃料管道 516,进而到燃料电池。

[0089] 一个由弹簧偏压的活塞 584 最初密封可滑动地位于加压的液体燃料成分室 544 的顶部或靠近顶部处。优选地, 活塞 584 用润滑密封材料 586 如凡士林油密封, 当然也可使用其他的密封件例如 O- 环或垫圈。偏动弹簧 530 在活塞 584 上提供持续的力 F , 这样液体燃料成分 522 就受到恒定的向反应室 518 的力。与上面的讨论类似, 弹簧 530 可用加压的材料例如液态 / 气态烃, 如丁烷, 丙烷或异丙烷替代。

[0090] 如下面讨论的, 一个柔性流体管 582 与流体传输管道 588 流体连接, 并截至于反应室 518 内的喷嘴或开口 528。流体燃料成分 522 选择地通过柔性流体管 582 进入反应室 518。柔性流体管 582 穿过网状活塞 580 或与其接触。网状活塞 580 由一个偏动弹簧 572 偏压向燃料成分 524。偏动弹簧 572 在网状活塞 580 上提供持续的力以将其压向燃料管道 516 方向的燃料成分 524 内。网状活塞 580 通过弹簧 572 与固体燃料成分 524 保持接触, 固体燃料成分 524 优选由颗粒形成, 颗粒尺寸足够大而不会穿过网状活塞 580, 经由弹簧 572。然而, 当流体燃料成分 522 通过喷嘴 528 流入反应室 518 而与固体燃料 524 反应时, 如图 10 所示, 形成了燃料气和浆 590 如硼酸水溶液。浆 590 可流过活塞 580 的网而在网状活塞 580 的下部累积。弹簧 572 然后持续将活塞 580 推进未反应的固体燃料成分 524 部分。这样, 流出喷嘴 528 的流体燃料成分持续与新鲜的相对无副产品的固体燃料成分 524 接触。

[0091] 与上面讨论的实施方式类似, 该气体生成装置 512 也是自调节的。位于网状活塞 580 之下的振动膜 574, 一个选择的弹簧 573, 以及阀 526 暴露于反应室 518 内的压力 P_{518} 。一个流体管道 575 通过振动膜 574 而形成, 并将流体管道 588 流体连接至柔性管 582。随着压力在反应室 518 中的建立, 最终达到振动膜 574 的触发压力 TP 。当达到振动膜 574 的触发压力 TP 时, 振动膜 574 发生形变而关闭阀 526 (未示出), 从而阻断流体燃料成分进入反应室 518。燃料气流出燃料传输阀 534, 直到 P_{518} 降至 TP 以下, 此时振动膜 574 再次打开, 通过向反应室 518 中引入额外的流体燃料成分 522 而再次开始燃料气的生成。弹簧 573 辅助振动膜 574 恢复到打开位置。阀 526 可以是任何能够随振动膜 574 达到 P_{518} , 而打开或关闭的阀, 例如止回阀。

[0092] 图 11 示出了气体生成装置 612 的另一种实施方式, 该装置设置成通过燃料管道 616 而连接至燃料电池 (未示出)。在该实施方式中, 一个反应室 618 含有一定量的固体燃料成分 624, 优选为颗粒或粉末的形式。反应室 618 包括两个相对的侧壁 620, 是由与上面讨论的侧壁 20 类似的坚固的、不反应的材料制成。然而, 反应室 618 的底部 680 优选由多孔的不反应的材料制成, 例如网或具有通孔的片状材料。玻璃纤维是许多适合用作底部 680 的材料中的一种。底部 680 的孔尺寸大小不足以使固体燃料成分 624 的单个颗粒穿过。

[0093] 反应室 618 的顶部 632 优选由气体能透过, 而液体不能透过的膜 32 形成, 这在上面图 1 中进行过描述。适合的膜的例子包括 **CELGARD**[®] 和 **GORE-TEX**[®]。一个燃料气贮存器 619 置于临近顶部膜 632 处来接受在反应室 618 中产生的通过该膜的燃料气。一个阀 634, 如止回阀控制着燃料气从燃料气贮存器 619 流出至燃料管道 616。阀 634 可以为现有技术已知的任何类型的阀, 其与上面图 1 中描述的阀 34 的设计和功类似。

[0094] 一个多支管 679 置于靠近底部 680 处。优选地, 在多支管 679 中形成数个流动通道 652a-f。本领域技术人员将认识到, 流动通道的数目将随许多因素而改变, 这些因素包括燃料类型, 燃料电池类型, 以及由燃料电池驱动的设备。优选地, 流动通道的数目在 2- 约 100 的范围, 更优选的在约 50- 约 75。

[0095] 流动通道 652a-f 流体连接至供料管 650, 流体燃料成分 (未示出) 由贮液器 (未示出) 通过该供料管而提供。流体通过供料管 650 的最初的流动优选通过控制器 (未示出) 来控制, 该控制器发出需要额外燃料的信号, 并打开位于流体贮存器阀和供料管 650 之间的阀 (未示出)。或者, 用户可扳动开关打开该阀使流体开始流动。多支管 679 具有在任何时候只允许一个流动通道 652a-f 接受来自供料管 650 的流体燃料成分的形式, 这样固体燃料成分 624 的不同区域相继进行反应。换句话说, 如果流体燃料成分流经流动通道 652a, 则流动通道 652b-f 则不含流体燃料成分, 这样位于未使用的流动通道 652b-f 之上的固体燃料成分 624 就保持干燥和未反应状态。

[0096] 这种对流动通道 652a-f 的顺次使用在部分程度上是优选通过为各流动通道提供不同于其他流动通道的直径而达成的。优选地, 流动通道 652a 具有最大的直径, 而沿流动方向各顺序连接的流动通道具有略微减小的直径。换句话说, 流动通道 652b 的直径大于流动通道 652c 的直径, 以此类推。已知流体会选择最低阻力的通道流动。由于下游的下一个具有较窄直径的流动通道会限制流体的流动, 因此流体倾向于流经最大可能的通道。例如, 如果存在流经流动通道 652a 或流通通道 652b 的流动通道, 则大多数流体会选择流经流动通道 652a。

[0097] 这种流体流经最大可能通道的倾向可选择性地得以增大, 这可通过将供料管 650 设置成具有阶梯状的构造达成, 即供料管 650 直径在即将达到下一流动通道 652 之前略微地增大。例如, 随着供料管 650 在相对较宽的流动通道 652a 附近变得相对较窄时, 供料管 650 中的流体将流入流动通道 652a 而非继续沿供料管 650 流动。

[0098] 随着流体燃料成分通过流动通道 652a 流进反应室 618, 流体燃料成分与固体燃料 624 发生反应。例如, 当固体燃料成分 624 是硼氢化钠, 液体燃料成分是水或掺杂的水时, 将生成氢气和硼酸盐水溶液的浆。如果浆未从流动通道 652a 的口部除去, 则浆将会变得像水泥那样硬。这种变硬的浆最终将完全阻塞流体通道 652a。由于流体通道 652a 此时已被阻塞, 所以供料管 650 中的流体将流向另一可能通道, 流通通道 652b。尽管一些流体可流经流动通道 652b, 但可以认为该流量在流动通道 652b 被变硬的浆阻塞之前不足以流入任何其他剩余的流动通道 652c-f 中。该过程持续进行直到所有的流动通道 652a-f 均被阻塞和/或所有的固体燃料成分 624 均被消耗位置。

[0099] 可选择地, 在每个流动通道 652a-f 的入口处设置一个第二网 681。第二网 681 具有非常小的孔尺寸, 这样流体可通过而任何可逃离反应室 618 的浆将被捕捉, 从而不会污染流体燃料成分或阻塞供料管 650。本领域技术人员应该认识到, 也可改变流动通道 652 的其他水力参数从而操控流体选择特定流动通道的倾斜, 这些参数如流动通道的高度, 此时顺次位于下游的各通道高度可高于前面的流动通道。可使用水力参数的任何组合。

[0100] 参见图 12, 示出了允许进入连续流动通道 752a-f 的气体生成装置 712 的另一构型。在该与图 11 中所示的实施方式类似的实施方式中, 由一些列阀 753a-e 控制对下游流动通道 752b-f 的进入。阀 753a-e 优选为压力触发的阀例如止回阀或隔膜阀。当流体流经供料管 750 时, 所有阀 753a-e 均关闭, 这样流体必须流入流动通道 752a。如上面描述的, 流动通道 752a 将被硬化的浆阻塞。当 752a 被硬化的浆阻塞时, 供料管 750 中流体的压力将增加直到第一阀 753a 打开。现在流体可流入流动通道 752b。优选地, 一旦阀 753a 打开后将不会再次关闭, 例如通过一内设的易碎件而达成, 这是由于一旦新的流动通道打开后, 流

动压力一般会降低之故。本领域技术人员应当认识到,每个阀 753a-e 均可选择地用一个易碎膜来代替。这种阻塞流动通道 752a-f 并打开阀或易碎膜断裂的过程一直持续到所有的流动通道 752a-f 均被阻塞和 / 或所有的固体燃料成分 724 均被消耗为止。

[0101] 参见图 13, 示出了另一气体生成装置 812。与前面的实施方式类似, 在一外壳 820 中容纳一个反应室 818。外壳 820 可由任何能容纳气体生成反应的材料制成, 优选为对反应为惰性的材料, 如塑料或不锈钢。外壳 820 的一端用塞子 840 密封。塞子 840 是由任何能够密封外壳 820 的材料制成, 从而反应中产生的气体或液体燃料成分 822 不会逃逸出外壳 820。外壳 820 的相反一端包括一个阀 834, 通向燃料电池 (未示出) 或一个通向燃料电池 (未示出) 的管道。阀 834 与这里讨论的其他阀类似, 并优选为止回阀或截止阀。

[0102] 固体燃料成分 824 例如硼氢化钠沿外壳 820 的侧壁排列。优选地, 固体燃料成分 824 为粉末或颗粒形式, 但也可以是片状形式。当固体燃料成分 824 以粉末或颗粒形式提供时, 在固体燃料成分 824 上放置一个筛或网 827。网 827 的孔尺寸足够小, 从而允许液体燃料成分 822 进入固体燃料成分 824 中, 而挡住固体燃料成分 824。并且, 固体燃料成分 824 可由间隔物 825 而分成数个部分。间隔物 825 是由能够密封各个部分的材料制成, 这样液体燃料成分 822 将不能从一个间隔物 825 迁移至下一个间隔物。可选择地, 固体燃料成分 824 的颗粒可装入一种缓释材料内, 此情况下, 可使用各种不同的缓释材料, 例如具有各种厚度的水溶性材料。这样, 固体燃料成分 824 中的一些可很快被使用, 而剩余的固体燃料成分 824 将留待稍后使用。

[0103] 液体燃料成分 822 优选为水或水基凝胶, 这与上面讨论的液体燃料成分类似。水基凝胶可通过混合水和亲水性化合物, 如聚丙烯酸钠晶体而形成。在上面和在前面通过引用而并入的 '632 专利申请中已讨论过水凝胶。液体燃料成分 822 含在囊 844 中。囊 844 是由可变形材料制成, 是对液体燃料成分 822 相当惰性的材料如橡胶, 硅树脂或薄壁的塑料。优选地, 囊 844 具有复数个皱褶从而允许囊 844 更容易以可控的方式塌陷。

[0104] 流体管道 882 流体连接至囊 844 并止于喷嘴 828。流体管道 882 和喷嘴 828 提供了引导液体燃料成分 822 进入固体燃料成分 824 中的特定区域如单个部分的流体通道。优选地, 流体管道 882 和喷嘴 828 为相对较小的孔组件, 这样只有少量的液体燃料成分 822 可在任何给定时刻被分配。如图 13A 所示, 当喷嘴 828 在图 13 中显示为单一点喷嘴时, 连接至流体管道 882' 的喷嘴 828' 可包括多个出口, 例如中空的环, 其流体连接至囊 844, 囊 844 在其内形成有复数个孔作为复数个和同步流体出口。

[0105] 弹簧 830 位于与流体管道 882 和喷嘴 828 相反的囊 844 末端。弹簧 830 为一个具有恒定力的弹簧。弹簧 830 可以是任何类型的可提供恒定拉力的弹簧, 例如板簧或时钟弹簧。优选地, 弹簧 830 是用对液体燃料成分 822 基本惰性的材料制成, 如塑料或不锈钢。弹簧 830 的一端延伸通过囊 844 的一端而固定地连接至囊 844 的在流体管道 882 处或靠近该处的相反端。这样, 弹簧 830 就将囊 844 的喷嘴端拉向塞子 840。弹簧 830 的拉动挤压囊 844, 从而迫使液体燃料成分 822 通过流体管道 882 流出喷嘴 828 进而进入到固体燃料成分 824 中。气体在反应室 818 内产生。当反应室 818 内的压力达到一个阈值时, 阀 834 打开, 允许气体传输到燃料电池。或者, 阀 834 为一个截止阀, 可由使用者或控制器打开。当囊 844 排空时, 喷嘴 828 向塞子 840 运动, 这在下面将进一步讨论, 从而保证液体燃料成分 822 被引入到固体燃料成分 824 的新的区域。

[0106] 随着弹簧 830 拉动囊 844, 气体将通过向固体燃料成分 824 中引入液体燃料成分 822 而持续产生。然而, 无间断地产生气体也可能是不希望的。例如, 当截止阀例如阀 834 关闭时, 应当停止氢的产生。这种阀可手动触发, 例如通过使用使用者或通过监控着燃料电池对燃料的使用的控制器来完成。当这种截止阀关闭时, 气体不能传输出外壳 820 而抵达燃料电池。这样, 由产生的气体形成的压力将在反应室 818 或外壳 820 内建立。尽管压力可通过如压力释放的止回阀 (未示出) 或位于外壳 820 侧壁内的如上面讨论的第二燃料电池来释放, 但在截止阀关闭后, 应当停止气体的产生。

[0107] 于是, 气体生成装置 812 优选具有一个压敏套 832, 其具有停止弹簧 830 旋紧的形式。压敏套 832 位于靠近塞子 840 以及靠近弹簧 830 的至少一部分的地方。压敏套 832 优选由硬质材料如塑料, 树脂, 金属等制成, 可容易地随外壳 820 内的压力发生平移。压敏套 832 可滑动地置于外壳 820 内, 并与塞子 840 间隔开以产生一个间隙 831, 从而压敏套 832 可在外壳 820 内自由地平移而进入间隙 831。压敏套 832 通过弹簧 829 偏压离开塞子 840, 这种弹簧可以是现有技术已知的任何类型的弹簧, 例如环绕的压缩弹簧或气体或液体烃。

[0108] 一旦反应室 818 中的压力达到阈值, 由弹簧 829 提供的使压敏套 832 受偏压而离开塞子 840 的力将被克服, 从而使压敏套 832 向塞子 840 平移。这样一来, 压敏套 832 将挤压弹簧 830, 从而防止弹簧 830 进一步弯曲。于是, 弹簧 830 再不能够拉伸囊 844, 从而不会有额外的液体燃料成分由囊 844 中排出。当气体再次由外壳 820 释放而将压力降低到阈值以下时, 弹簧 829 膨胀, 而压敏套 832 平移回到其原始位置, 从而释放弹簧 830。弹簧 830 可再次对囊 844 的喷嘴端进行拉伸, 从而可产生额外的气体。

[0109] 图 14 中示出了另一种气体生成装置 912。气体生成装置 912 包括一外壳 920, 其与上面讨论的其他气体生成装置中的外壳类似。外壳 920 一般具有的形式为定义出一个盛放固体燃料成分 924 的反应室 918 和一个盛放液体燃料成分 922 的液体燃料成分室 944, 固体燃料成分 924 例如硼氢化钠, 液体燃料成分 922 如水。本领域技术人员应当能认识到, 本申请中讨论的任何的固体或液体燃料成分均适用于本实施方式中。

[0110] 一个活塞 980 可滑动地置于外壳 920 中, 将外壳 920 的内部分隔成液体燃料成分室 944 和反应室 918。活塞 980 密封地置于外壳 920 中。这样, 活塞 980 优选不与液体燃料成分 922, 固体燃料成分 924 或它们之间的反应产生的气体反应的可变形的材料制成, 并用增强活塞 980 密封性以及使其做自在滑动运动的胶状材料如凡士林油覆盖。或者, 如图 14 中所示, 活塞 980 可用任何硬质材料制成, 这种材料与上面讨论的可变形材料一样是不反应的, 但包括至少一个密封件 938, 例如橡胶或硅树脂 O 环或凝胶状润滑材料如凡士林油。在反应室 918 内靠近活塞 980 处提供一斜撑 981 或类似结构, 这样活塞 980 就只能朝液体燃料成分室 944 滑动。斜撑 981 优选为塑料或金属的凹盘或凹片, 其边缘锋利, 可抓住或锚定在外壳 920 的侧壁上, 从而防止朝凹度相反的方向运动。

[0111] 外壳 920 的一端用塞子 940 密封, 这样液体燃料成分室 944 就由塞子 940, 外壳 920 和活塞 980 所限定。塞子 940 可由任何能密封外壳 920 而防止反应期间产生的气体或液体燃料成分 922 逃逸出的材料形成, 例如橡胶, 硅树脂等。液体燃料成分 922 优选填满液体燃料成分室 944。并且, 液体燃料成分 922 可由氢或类似的燃料气加压, 这样可增强液体燃料成分 922 从满液体燃料成分室 944 中的流出。加压的气体可容纳于一个弹性囊中, 该囊置于液体燃料成分室 944 内并具有经膨胀而从液体燃料成分室 944 中排出液体燃料成分 922

的形式。可选地,可在外壳 920 的定义液体燃料成分室 944 的侧壁上提供止回阀或压力释放阀(未示出),从而允许空气或其它环境气体进入液体燃料成分室 944 以防止在其内形成真空以及活塞 980 停止运动的可能。

[0112] 在外壳 920 的相反端包括一个第二塞子 935,其与塞子 940 在结构和材料上类似。这样,由第二塞子 935,外壳 920 和活塞 980 定义出了反应室 918。然而,在第二塞子 935 中设置了一个阀 934 以产生通向燃料电池(未示出)的一个流动通道或通向燃料电池(未示出)的一个管道。阀 934 与这里讨论的其他阀类似,优选为截止阀或止回阀,它们具有仅在反应室 918 内的压力达到阈值时才打开的形式。固体燃料成分 924 置于反应室内临近第二塞子 935 的外壳 920 的侧壁上。优选地,固体燃料成分 924 为片状形式,压到或粘贴在外壳 920 的侧壁上而形成环状结构。或者,固体燃料成分 924 也可以是颗粒或粉末形式,并通过网或筛而靠着外壳 920 的侧壁,网或筛的孔尺寸经选择使得固体燃料成分 924 颗粒不能通过这些孔,但允许液体燃料成分 922 通过并与固体燃料成分 924 反应。

[0113] 提供了一个通过活塞 980 的流体传输管 982,其流体连接液体燃料成分室 944 和反应室 918。流体传输管 982 可为任何类型的能传输液体燃料成分 922 至固体燃料成分 924 的管或管道。然而,优选的流体传输管 982 是小孔的硬质管,用基本对液体燃料成分 922,固体燃料成分 924 以及它们之间反应产生的气体为惰性的材料制成。优选地,流体传输管 982 的孔在约 0.001 英寸~约 0.01 英寸之间,更优选地,流体传输管 982 的孔约为 0.005 英寸。

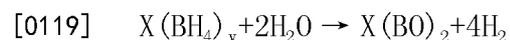
[0114] 流体传输管 982 的长度经选择使得活塞 980 向塞子 940 的运动仅导致从流体传输管 982 端排出流体滴到固体燃料成分 924 上。流体传输管 982 优选具有的长度应足以满足当其位于初始位置时,流体传输管 982 的自由端延伸通过固体燃料成分 924 而到达第二塞子 935 或靠近第二塞子 935 的点。这样,当活塞 980 运动时,流体传输管 982 向新鲜供应的固体燃料成分 924 运动。并且,在一种替代方式下,活塞 980 并不一定运动,比如在液体燃料成分 922 受到填充了液化烃的位于液体燃料成分室 944 中的囊的挤压的情况下。这种情况下,液化的烃将以恒定的压力膨胀而将液体燃料成分 922 从液体燃料成分室 944 中排出。

[0115] 操作中,首先触发液体燃料成分 922 的流动,例如由使用者挤压液体燃料成分 922 或在覆盖流体传输管 982 的自由端(未示出)的密封件上穿孔或将其移开而达成。然后,液体燃料成分 922 流过流体传输管 982 进入反应室,并滴到固体燃料成分 924 上。液体燃料成分 922 和固体燃料成分 924 反应产生氢。当反应室 918 内建立起足够的压力时,止回阀 934 打开允许燃料气流向燃料电池(未示出),或者使用者或控制器打开截止阀 934。如果反应室 918 内的压力进一步增加,则反应室 918 内的压力 P_{918} 最终将达到该压力将活塞 980 推向塞子 940 的水平。然而,反应室 918 内的压力 P_{918} 的进一步增加将最终阻止额外的液体燃料成分 922 流经流体传输管 982,这如同当反应室 918 压力 P_{918} 大于液体燃料成分室内压力 P_{944} 时,由于压力梯度使液体燃料成分 922 不能流入反应室 918。换句话说,液体燃料成分室内压力 P_{944} 需要高于反应室 918 内的压力 P_{918} 至少一个固定值如 X psi。流体传输管 982 优选具有足够的长度使流体流过流体传输管 982,这样 X 如等于 2psi。当反应室 918 内的压力 P_{918} 降低时,例如由于经阀 934 而传输出反应室时,液体燃料成分 922 再次流过流体传输管 982 从而可产生额外的气体。换句话说,只要产生的氢以足以保持反应室 918 内的压力 P_{918} 较低的速率被带出气体生成装置 912,则液体燃料成分 922 将持续传输至反应室 918。

[0116] 用于本发明中的燃料的一些例子包括但不限于元素周期表中 IA-IVA 族的元素的氢氧化物和它们的混合物,例如碱金属或碱土金属氢氧化物,或它们的混合物。其他的化合物,例如碱金属-铝的氢氧化物(铝氧化物)以及碱金属硼氢化物也可被使用。金属氢氧化物的更具体的例子包括但不限于:氢氧化锂,氢氧化锂铝,硼氢化锂,氢氧化钠,硼氢化钠,氢氧化钾,硼氢化钾,氢氧化镁,氢氧化钙,以及它们的盐和/或衍生物。优选的氢氧化物为硼氢化钠,硼氢化镁,硼氢化锂,以及硼氢化钾。优选地,含氢的燃料包括固体形式的 NaBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, 或者包括甲醇的甲醇笼形包合物(MCC)为固体。在固体形式下, NaBH_4 在无水时不会水解,从而改进了燃料盒的保存期限。然而,液体形式的含氢的燃料,例如 NaBH_4 水溶液,也可用于本发明。当使用水溶液形式的 NaBH_4 时,容纳 NaBH_4 水溶液的室还包括稳定剂。稳定剂的例子可包括但不限于甲醛和金属氢氧化物如碱金属氢氧化物。这样的稳定剂的例子在美国专利 6,683,025 中进行了描述,该专利在此经引用而全文并入。优选地,稳定剂为 NaOH 。

[0117] 固体形式的含氢的燃料比液体形式的较为优选。一般而言,固体燃料优于液体燃料是由于液体燃料含有的能量按比例地少于固体燃料,且液体燃料较其相应的固体燃料较不稳定。因此,本发明最为优选的燃料是硼氢化钠粉末或聚集的粉末。

[0118] 根据本发明,流体燃料成分优选能够与含氢的固体燃料成分在选择性的催化剂存在下反应产生氢。优选地,流体燃料成分包括但不限于水,醇,和/或稀释的酸。最常用的流体燃料成分是水。如上面所公开以及在下面的方程式中所显示,水可与含氢的燃料如 NaBH_4 在选择性的催化剂存在下反应产生氢。



[0120] 其中 X 包括但不限于 Na, Mg, Li 和所有的碱金属, y 为整数。

[0121] 流体燃料成分还包括选择性的添加剂,其降低或提高溶液的 pH 值。流体燃料成分的 pH 值可用于确定生成氢的速度。例如,减小流体燃料成分 pH 值的添加剂导致较高的产氢速率。这样的添加剂包括但不限于酸,例如乙酸和硫酸。相反,增加流体燃料成分 pH 值的添加剂可减慢反应速率直到几乎没有氢溢出。本发明的溶液可具有任何小于 7 的 pH 值,例如 pH 值为约 1 ~ 约 6, 优选地为约 3 ~ 约 5。

[0122] 在一些典型的实施方式中,流体燃料成分包括催化剂,该催化剂可通过提高流体燃料成分与燃料成分的反应速率而引发和/或促进氢气生成。这些典型的实施方式中的催化剂包括任何形状或尺寸的能促进期望反应的催化剂。例如,根据催化剂的理想的外表面积,催化剂可小至形成粉末或可大至作为反应室。在一些典型的实施方式中,催化剂是催化剂床。催化剂可位于反应室内或靠近反应室处,只要流体燃料成分或固体燃料成分的至少一部分与催化剂接触即可。

[0123] 本发明的催化剂可包括一种或多种元素周期表 VIII B 族的过渡金属。例如,催化剂可包括过渡金属如铁(Fe),钴(Co),镍(Ni),钌(Ru),铑(Rh),铂(Pt),钯(Pd),锇(Os)和铱(Ir)。此外,IB 族的过渡金属,即铜(Cu),银(Ag)和金(Au),也可作本发明的催化剂。催化剂还可包括其他的过渡金属,包括但不限于钪(Sc),钛(Ti),钒(V),铬(Cr)和锰(Mn)。可用于本发明的过渡金属催化剂描述在美国专利 5,804,329 中,该专利在此引用而全文并入。本发明优选的催化剂是 CoCl_2 。

[0124] 本发明的一些催化剂可由一下通式定义:

[0125] M_aX_b

[0126] 其中 M 为过渡金属的阳离子, X 为阴离子, “a” 和 “b” 为平衡过渡金属复合物电荷的 1-6 的整数。

[0127] 适合的过渡金属阳离子包括但不限于铁, 铁 (II) (Fe^{2+}), 铁 (III) (Fe^{3+}), 钴 (Co^{2+}), 镍 (II) (Ni^{2+}), 镍 (III) (Ni^{3+}), 钌 (III) (Ru^{3+}), 钌 (IV) (Ru^{4+}), 钌 (V) (Ru^{5+}), 钌 (VI) (Ru^{6+}), 钌 (VIII) (Ru^{8+}), 铑 (III) (Rh^{3+}), 铑 (IV) (Rh^{4+}), 铑 (VI) (Rh^{6+}), 钯 (Pd^{2+}), 锇 (III) (Os^{3+}), 锇 (IV) (Os^{4+}), 锇 (V) (Os^{5+}), 锇 (VI) (Os^{6+}), 锇 (VIII) (Os^{8+}), 铱 (III) (Ir^{3+}), 铱 (IV) (Ir^{4+}), 铱 (VI) (Ir^{6+}), 铂 (II) (Pt^{2+}), 铂 (III) (Pt^{3+}), 铂 (IV) (Pt^{4+}), 铂 (VI) (Pt^{6+}), 铜 (I) (Cu^+), 铜 (II) (Cu^{2+}), 银 (I) (Ag^+), 银 (II) (Ag^{2+}), 金 (I) (Au^+), 金 (III) (Au^{3+}), 锌 (Zn^{2+}), 镉 (Cd^{2+}), 汞 (I) (Hg^+), 汞 (II) (Hg^{2+}) 等。

[0128] 适合的阴离子包括但不限于氢离子 (H^+)、氟离子 (F^-)、氯离子 (Cl^-)、溴离子 (Br^-)、碘离子 (I^-)、氧离子 (O^{2-})、硫离子 (S^{2-})、氮离子 (N^{3-})、磷离子 (P^{4-})、次氯根离子 (ClO^-)、亚氯根离子 (ClO_2^-)、氯酸根离子 (ClO_3^-)、过氯酸根离子 (ClO_4^-)、亚硫酸根离子 (SO_3^{2-})、硫酸根离子 (SO_4^{2-})、硫酸氢根离子 (HSO_4^-)、氢氧根离子 (OH^-)、氰根离子 (CN^-)、硫氰酸根离子 (SCN^-)、氧氰酸根离子 (OCN^-)、过氧根离子 (O_2^{2-})、锰酸根离子 (MnO_4^{2-})、过锰酸根离子 (MnO_4^-)、重铬酸根离子 ($Cr_2O_7^{2-}$)、碳酸根离子 (CO_3^{2-})、碳酸氢根离子 (HCO_3^-)、磷酸根离子 (PO_4^{2-})、磷酸氢根离子 (HPO_4^-)、磷酸二氢根离子 ($H_2PO_4^-$)、铝酸根离子 ($Al_2O_4^{2-}$)、砷酸根离子 (AsO_4^{3-})、硝酸根离子 (NO_3^-)、醋酸根离子 (CH_3COO^-)、草酸根离子 ($C_2O_4^{2-}$) 等等。优选的催化剂是氯化钴。

[0129] 在一些典型的实施方式中, 选择性的在流体燃料成分和 / 或反应室内的添加剂是任何能够显著预防流体燃料成分和 / 或固体燃料成分和发生冻结或降低其凝固点的组合物。在一些典型的实施方式中, 添加剂可以为醇基的组合物, 例如防冻剂。本发明优选的添加剂是 CH_3OH 。然而, 如上面所陈述的, 任何可降低流体燃料成分和 / 或固体燃料成分的凝固点的添加剂均可使用。

[0130] 在考虑这里公开的本说明书以及对本发明的实施之后, 本发明的其他实施方式对于本领域技术人员来说将是显而易见的。本说明书和例子仅是对涵盖在后面的权利要求及其等同物中的本发明的真实范围和精神的示例性描述。

[0131] 尽管这里公开的本发明的示例性的实施方式显然达到了本发明的目的, 但应当认识到本领域技术人员可由本发明作出各种改进和提出其他的实施方式。例如, 这里的任何阀均可由电动控制器如微处理器触发。并且, 在那些同时包括止回阀 (34, 234, 334, 434, 534, 634, 834, 934) 和 / 或截止阀 (36, 834, 934) 的实施方式中, 这些阀中的一个或两者均可被省略和 / 或止回阀和截止阀可互换。此外, 任何实施方式中的特征和 / 或元件均可单独或与其他实施方式中的特征和 / 或元件组合使用。因此, 应当理解的是, 后附的权利要求旨在覆盖所有这些在本发明精神和范围内的更改和实施方式。这里讨论的所有出版物, 包括但不限于专利, 专利申请, 文章, 书籍, 均经引用全文并入。

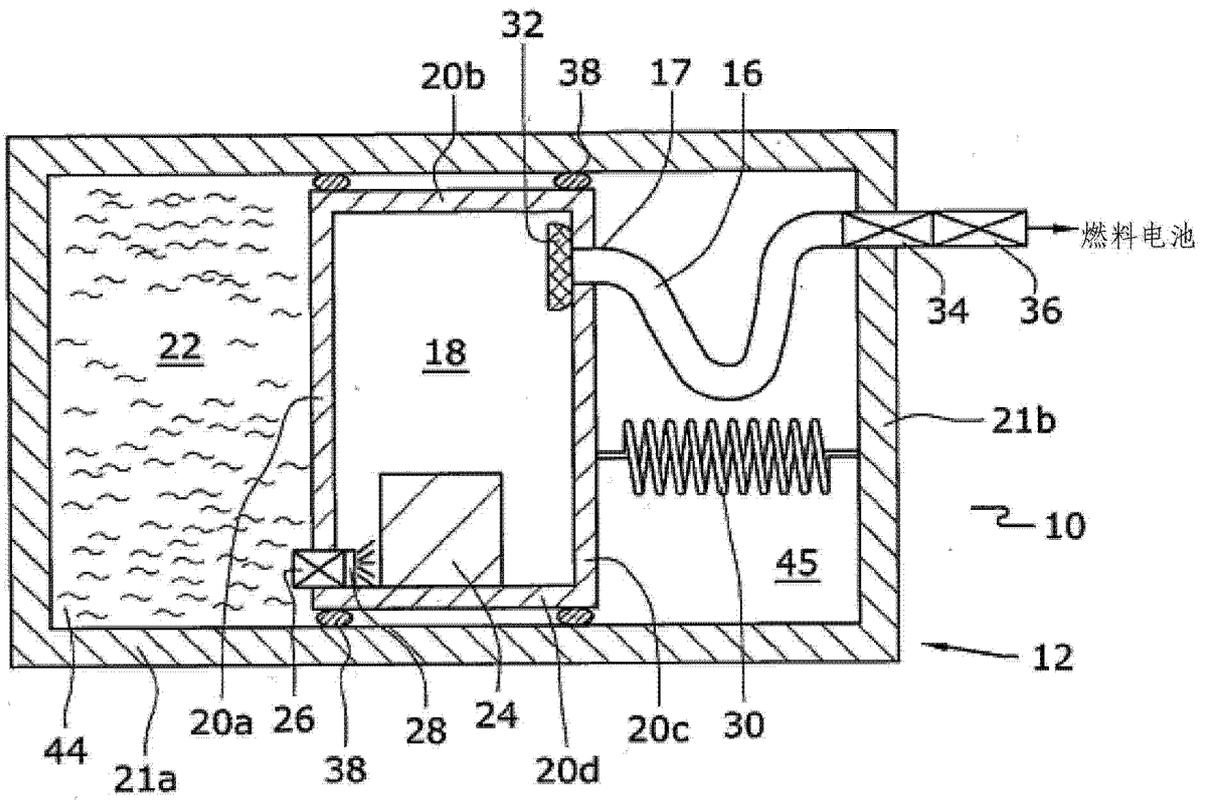


图 1

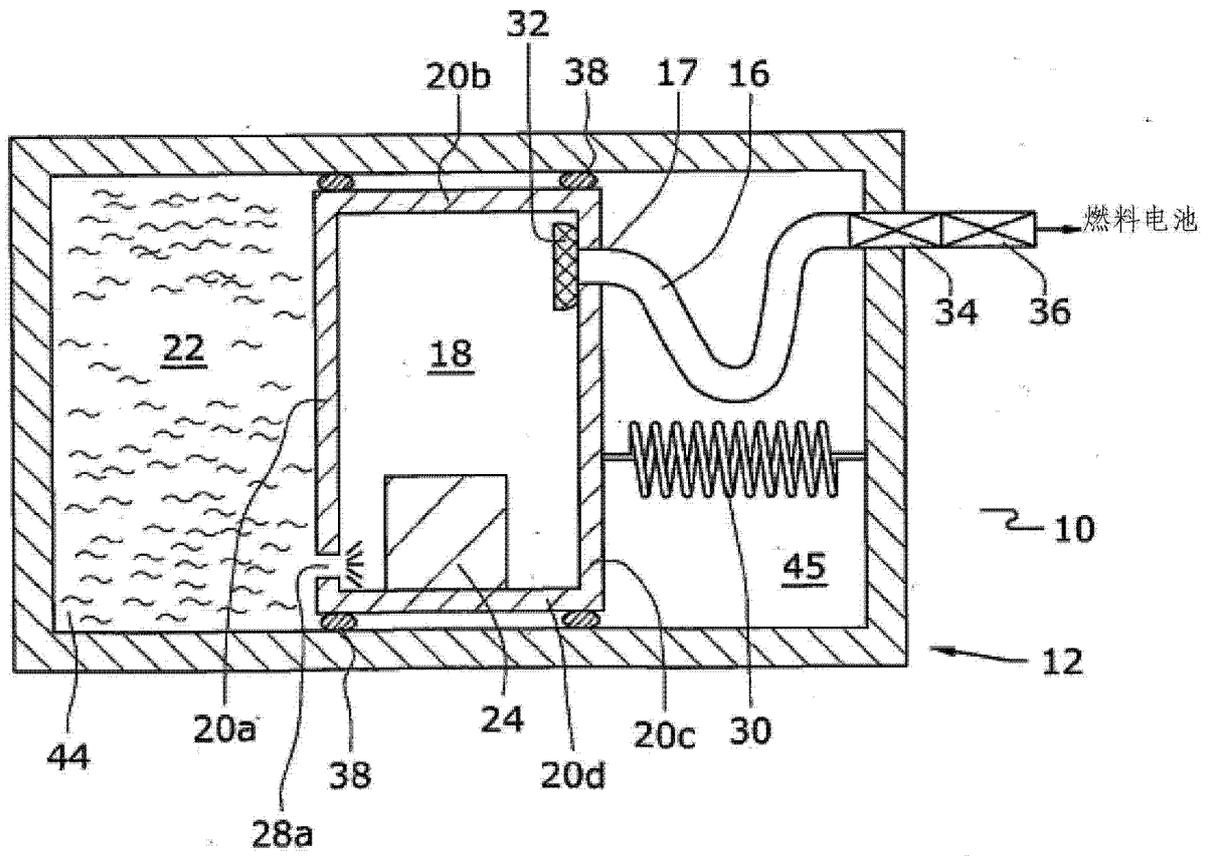


图 2

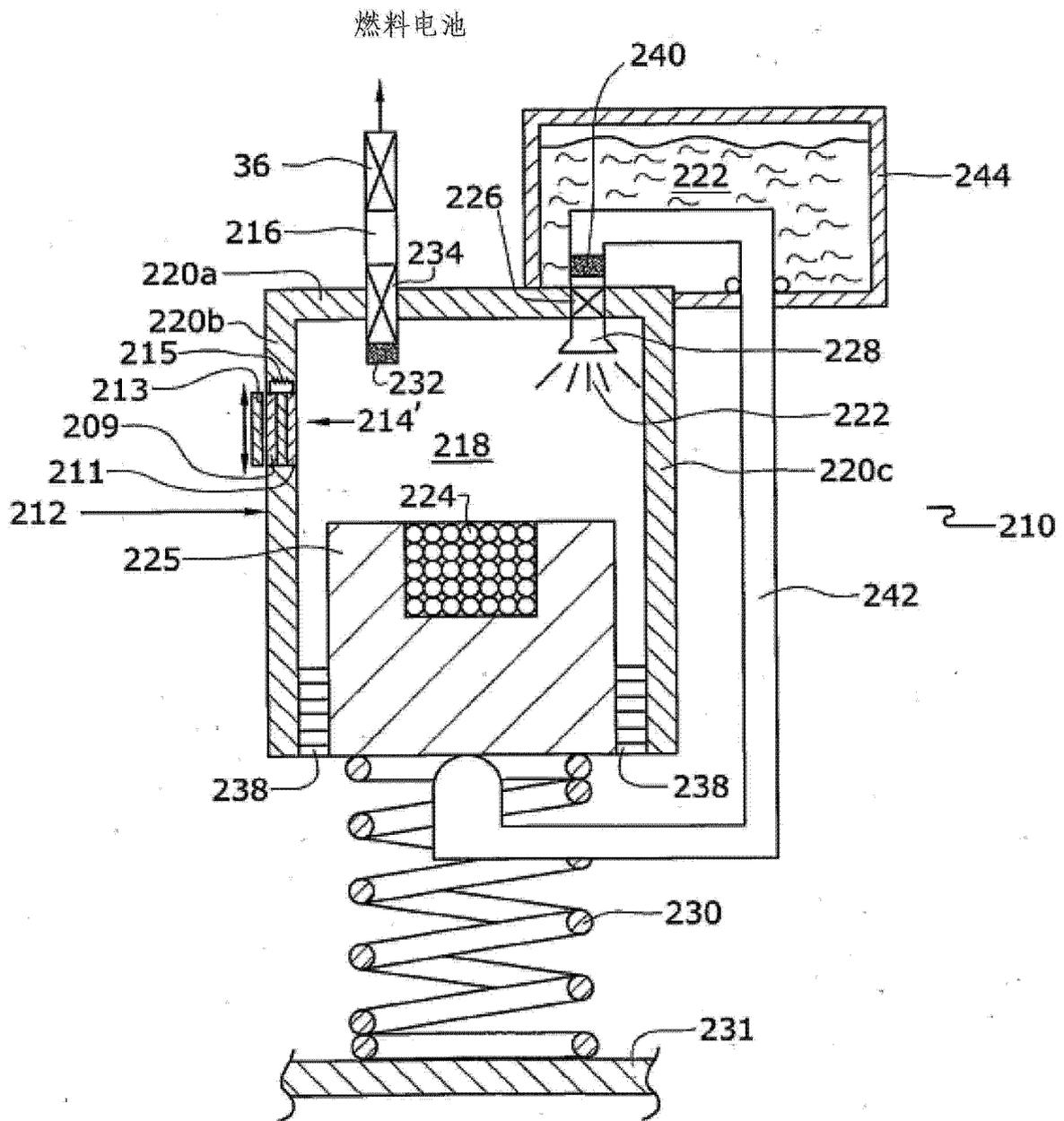


图 3

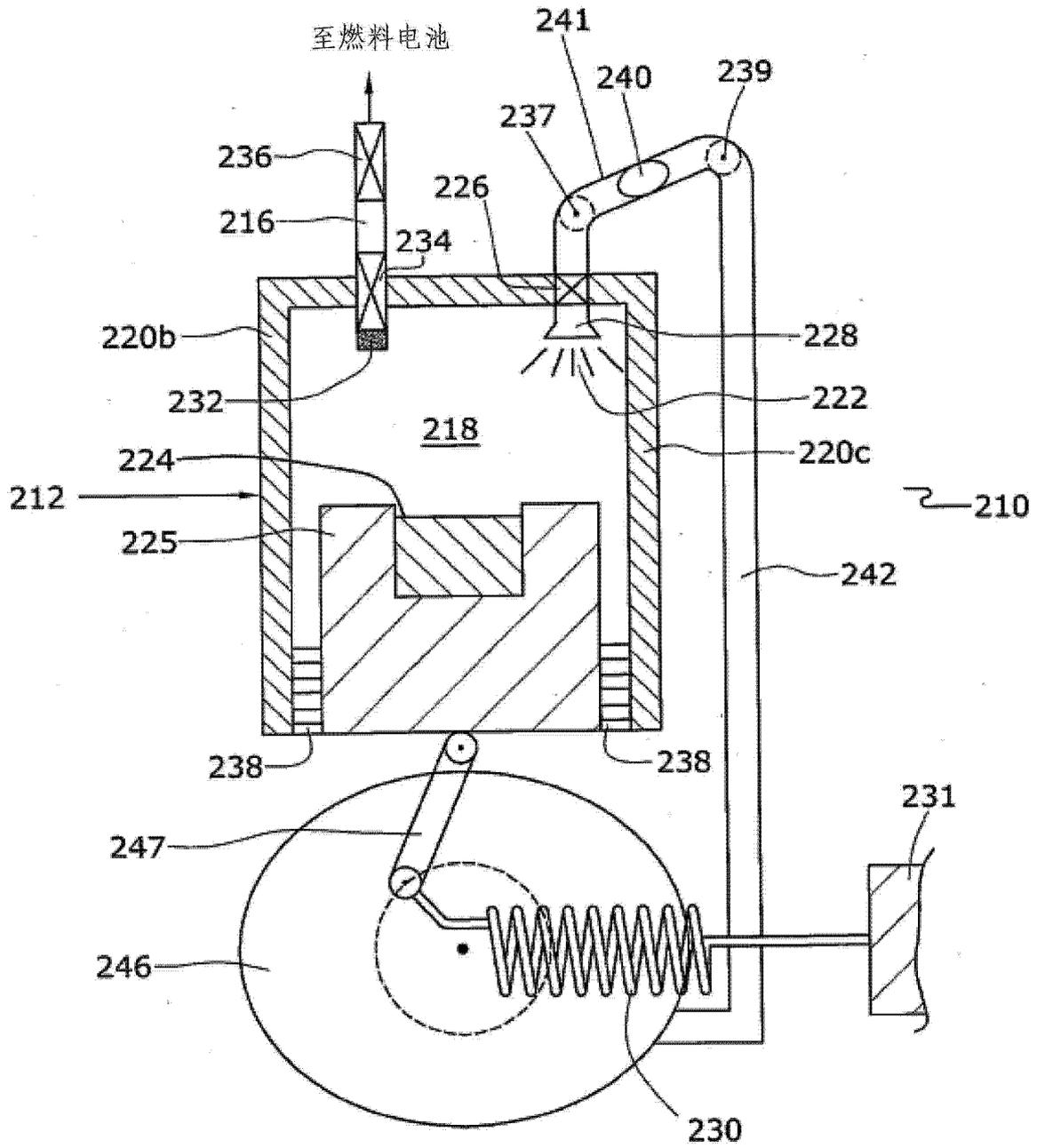


图 4

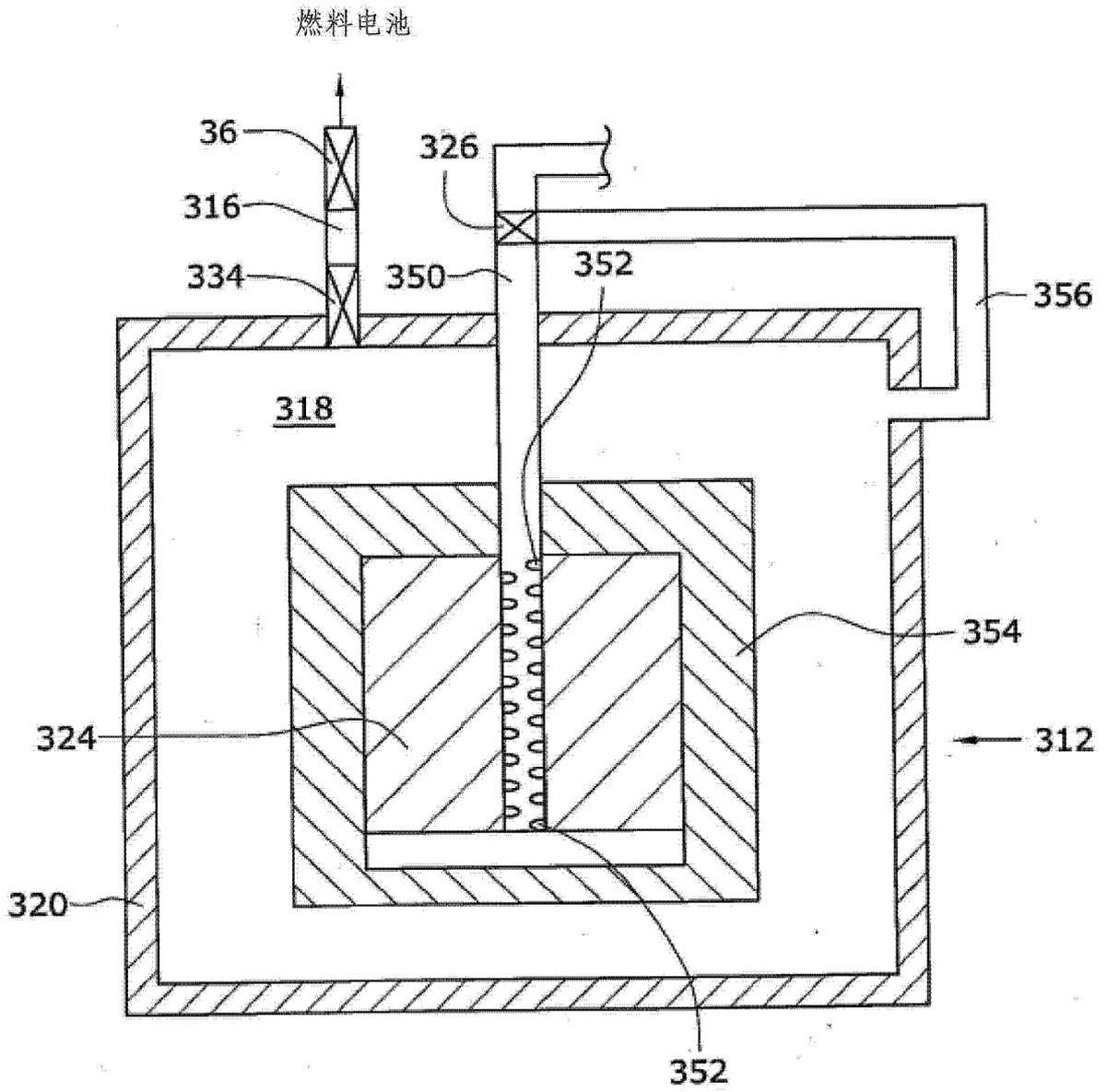


图 5

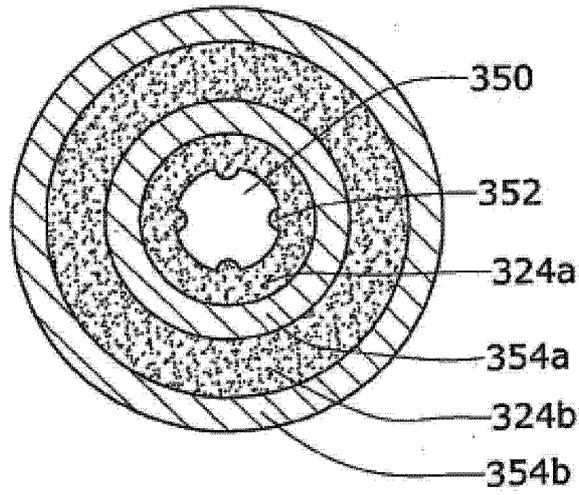


图 6

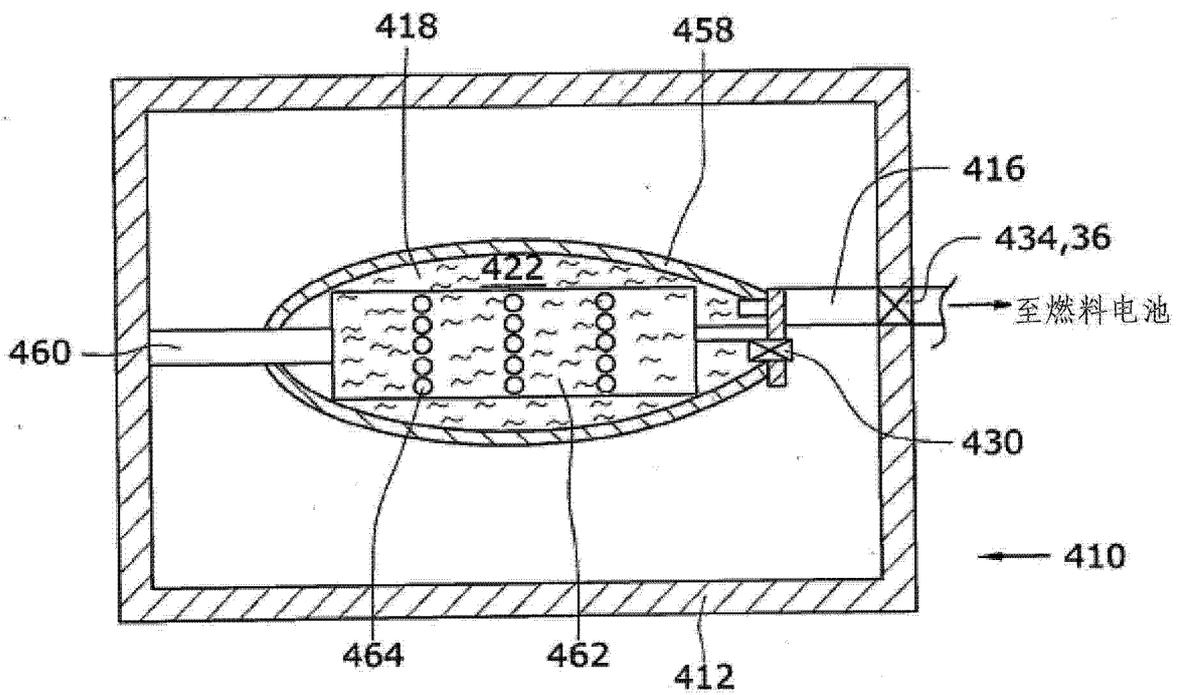


图 7

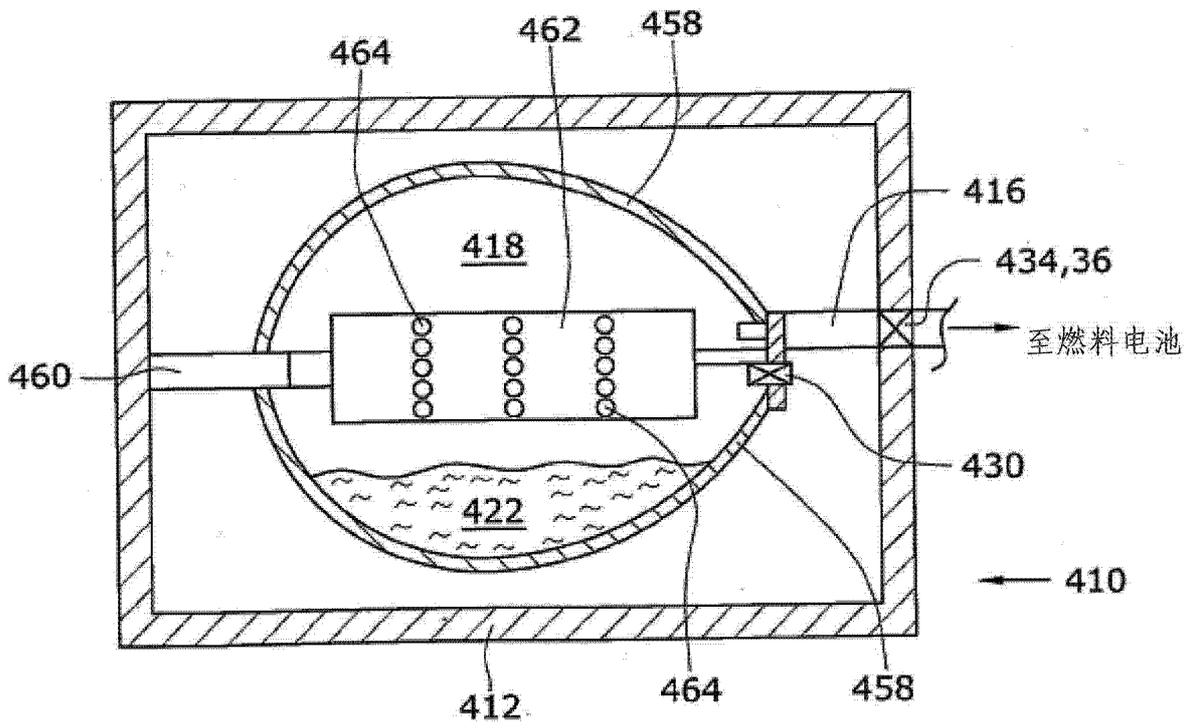


图 8

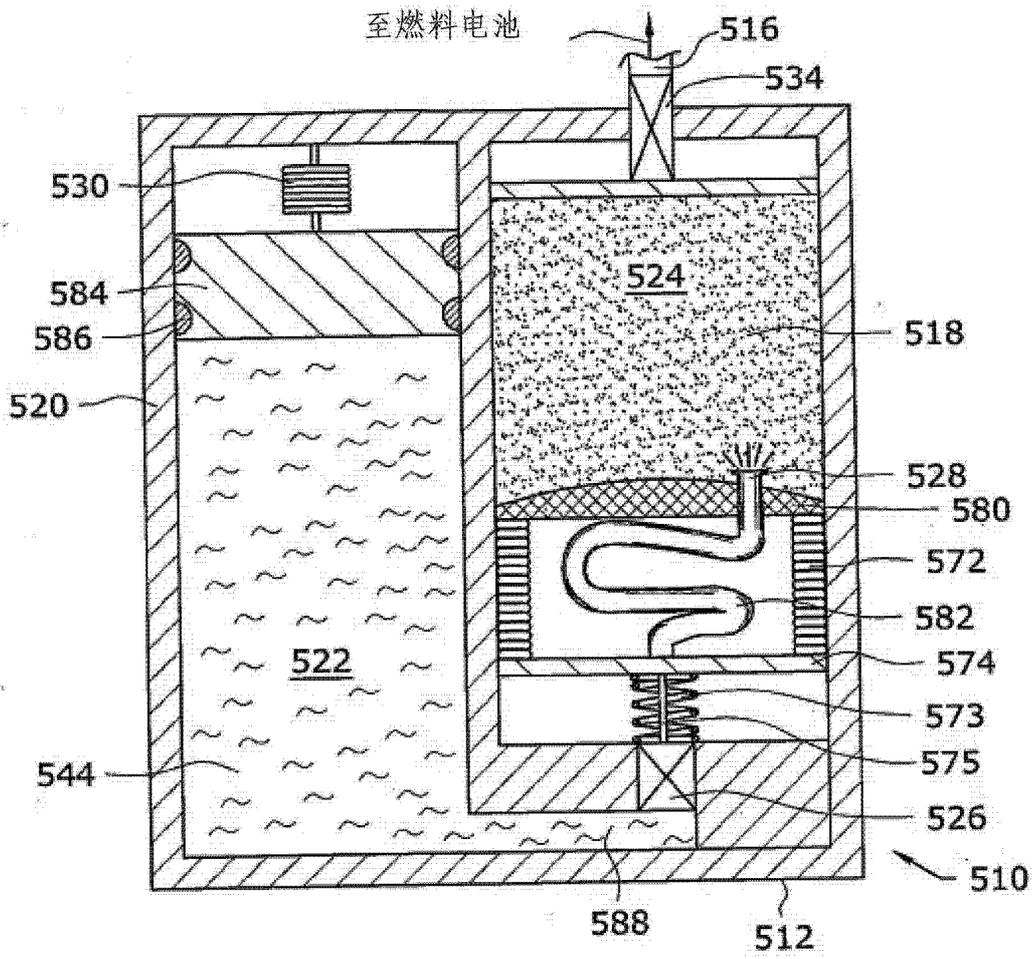


图 9

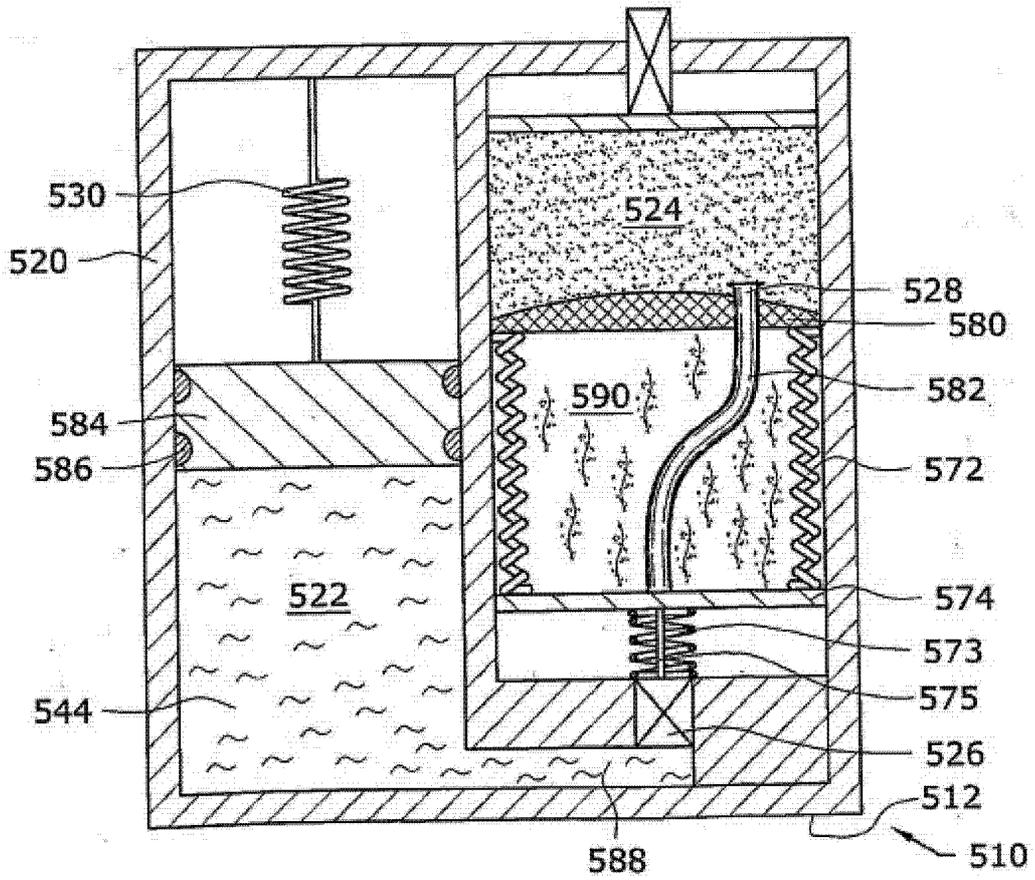


图 10

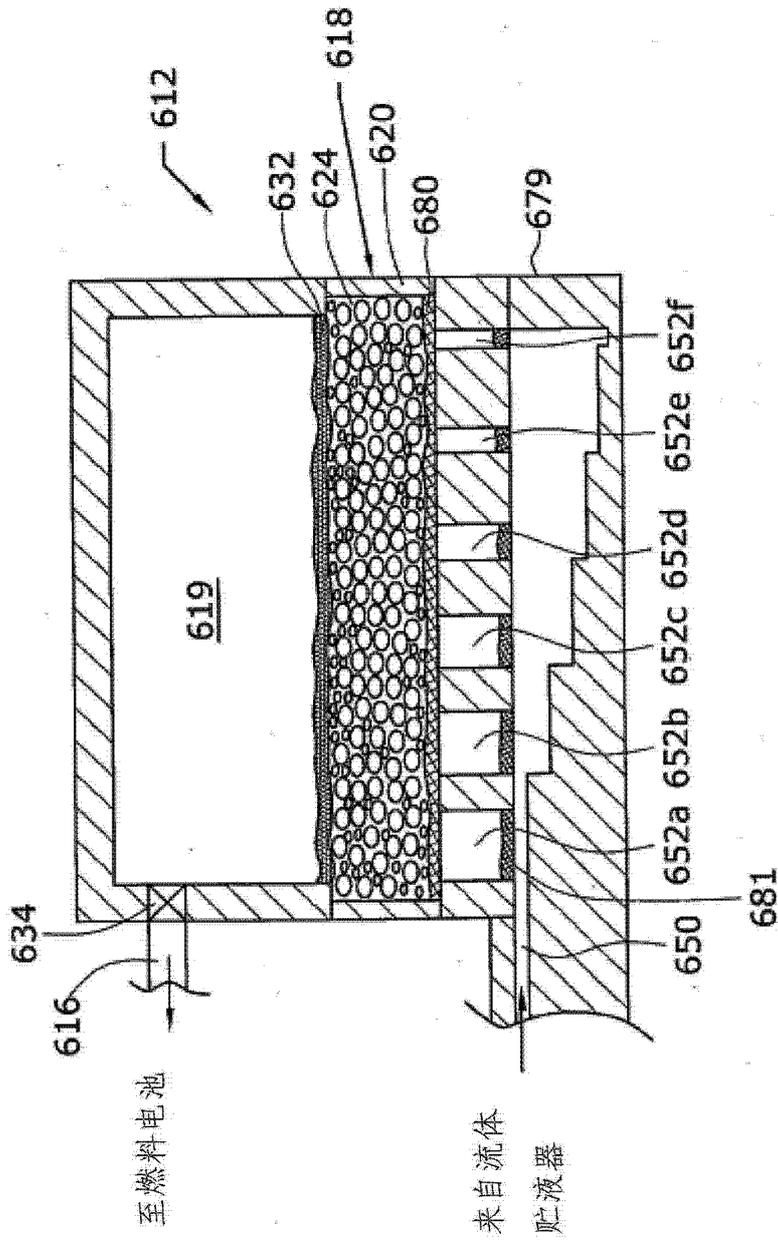


图 11

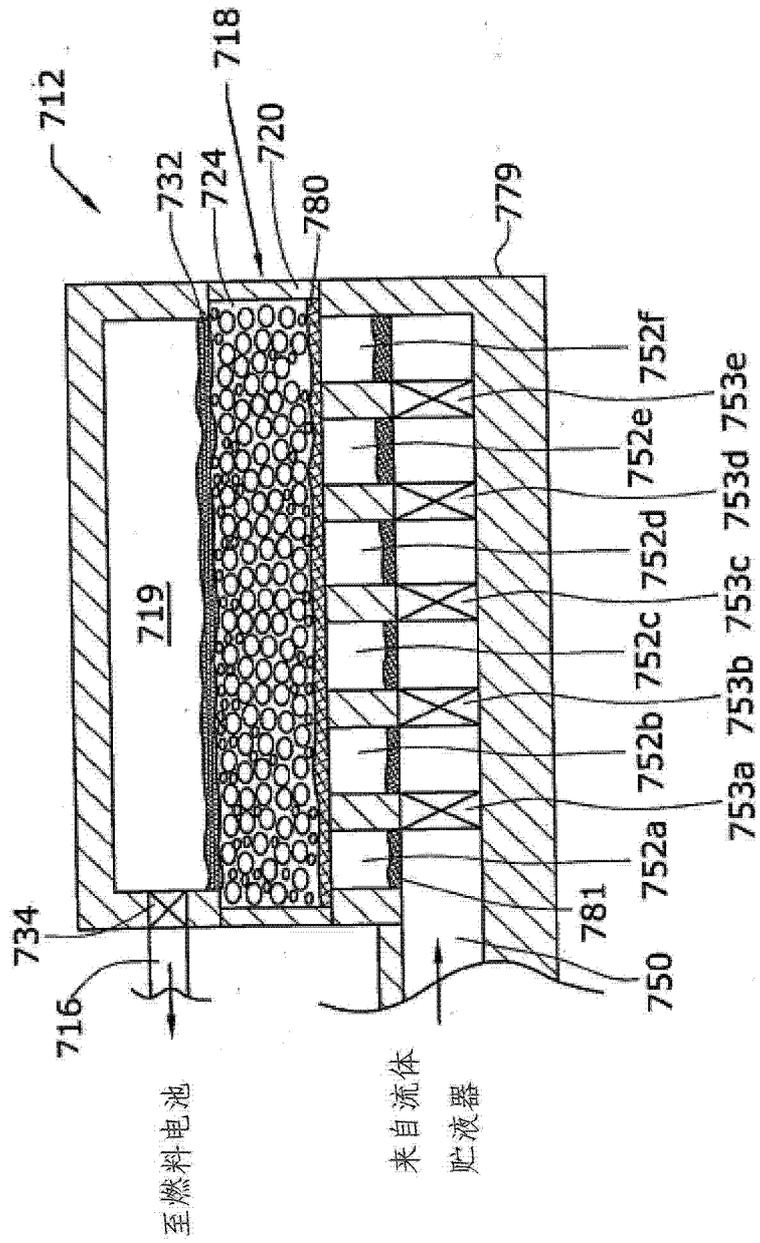


图 12

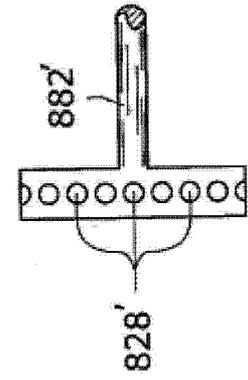
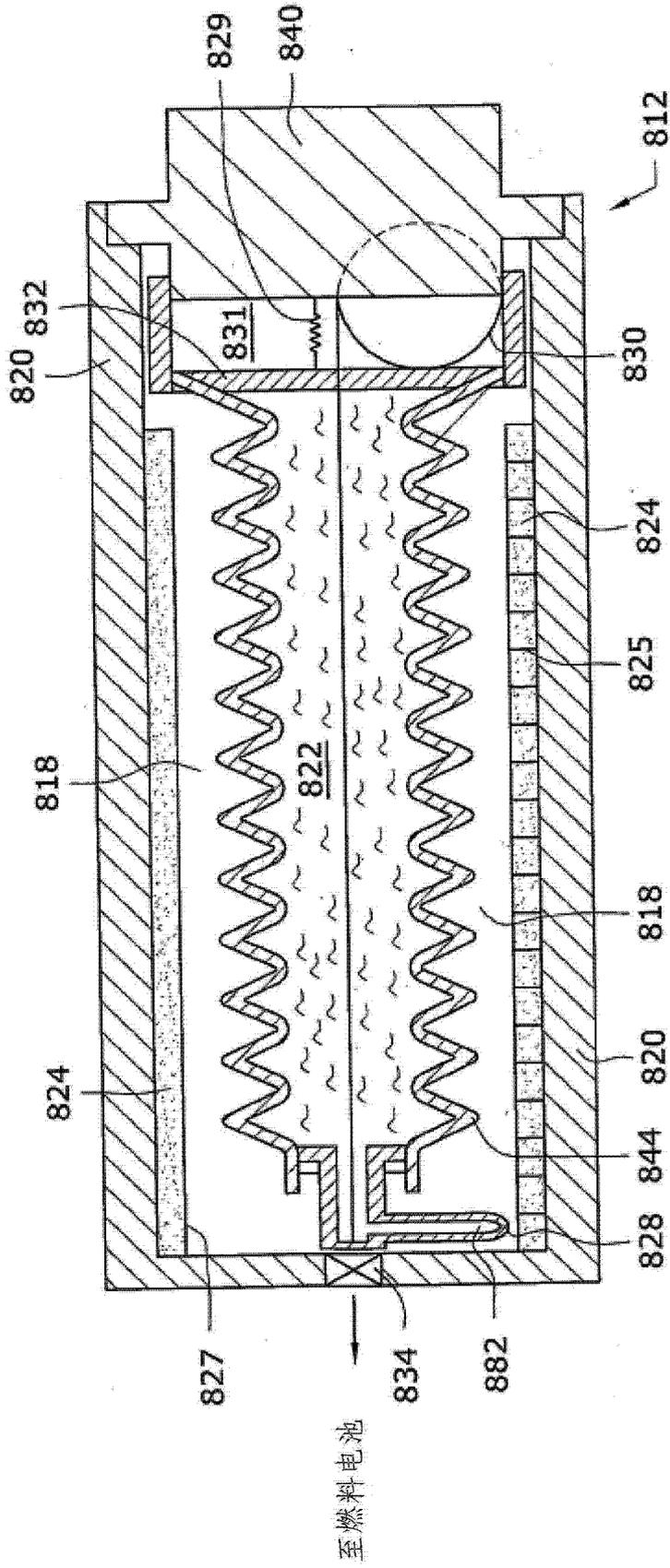


图 13A

图 13

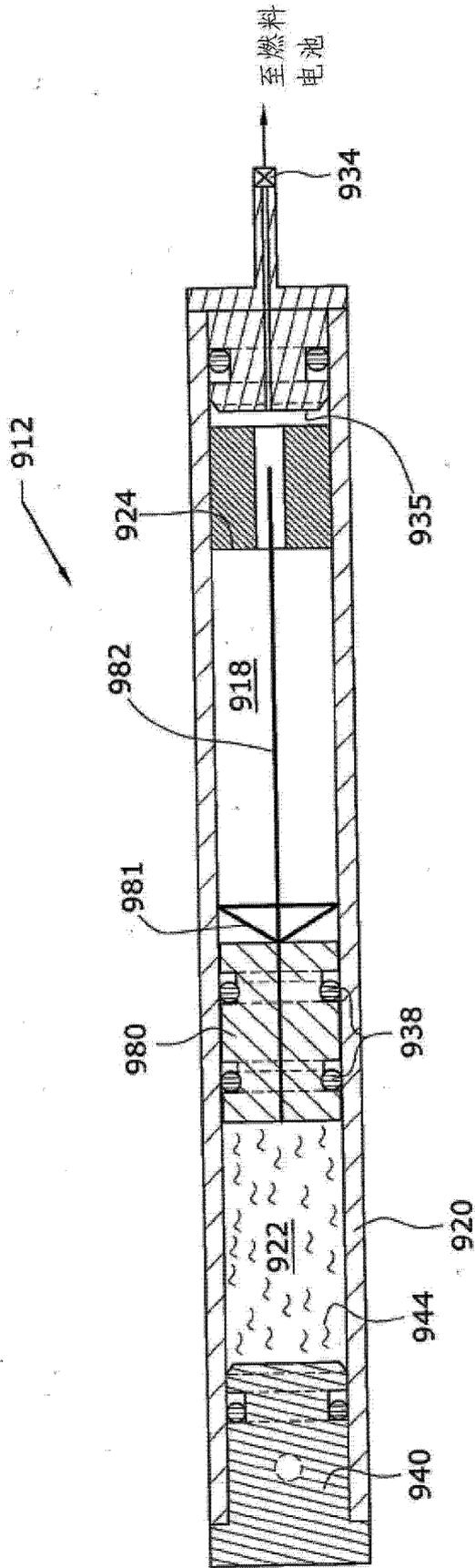


图 14