

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁸
H01M 8/04 (2006.01) (45) 공고일자 2006년01월24일
(11) 등록번호 10-0544835
(24) 등록일자 2006년01월13일

(21) 출원번호	10-1999-7004162	(65) 공개번호	10-2000-0053196
(22) 출원일자	1999년05월11일	(43) 공개일자	2000년08월25일
번역문 제출일자	1999년05월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/003935	(87) 국제공개번호	WO 1998/21772
국제출원일자	1997년03월13일	국제공개일자	1998년05월22일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 세르비아 앤 몬테네그로,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/748,701 1996년11월13일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3эм 센터

(72) 발명자 데브마크케이
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

(74) 대리인 나영환
김두규
강승옥

심사관 : 이우식

(54) 미세 기포내의 가압 가스의 저장 및 운송을 위한 물품 및 방법

요약

본 발명의 물품은 미세 기포를 분쇄시킴으로써 요구시에 제어 가능하게 배출될 수 있는 가압된 가스가 충진된 미세 기포를 포함하고 있는 적어도 하나의 저장 수단을 포함한다. 본 발명의 물품은 연료 전지 및 화학적 배터리, 특히 휴대용 전원 응용 장치에서 사용되는 것과 같은 전기 화학적 전원 장치를 제공하기 위해 연료나 산화제 저장 및 운송 시스템으로서 유용하다. 특정 응용 장치는 휴대용 컴퓨터, 캠코더 등에 사용된 재충전 가능한 배터리의 수소/대기 연료 전지 대체품 또는 원격 감지 장치에 전원을 공급하기 위한 연료 소스를 포함한다.

대표도

도 1a

명세서

기술분야

본 발명은 가압된(pressurized) 미세 기포(microbubble)로부터 가스를 저장, 운송 및 배출시키는 물품 및 방법에 관한 것이다. 본 물품은 연료 전지 및 화학적 배터리, 특히 휴대용 전원 응용 장치에서 사용되는 것과 같은 전기 화학적 전원 장치를 제공하기 위해 연료나 산화제 저장 및 운송 시스템으로서 유용하다.

배경기술

가압된 대형 컨테이너나 탱크에 기상 또는 액상 수소 및 산소를 포함하는 가스를 저장하는 기술은 이미 당업자들에게 공지되었다. 이러한 대형 컨테이너는 휴대하기가 용이하지 않고, 특히 극저온으로 저장할 때 안전 취급에 세심한 주의를 요한다.

가압된 탱크는 안전이 문제가 되는 고압력을 견디도록 요구된 탱크나 금속 실린더의 중량으로 인해 낮은 중량 측정 에너지 밀도(low gravimetric energy density)를 갖고, 통제된 운송을 위한 압력 조정기를 필요로 한다.

재충전 가능한 금속 수소화물이나 반응성 화학적 수소화물의 형태로 수소를 저장하는 것 또한 당업자들에게 공지되었다. 대형의 다수 클래스 미세 기포내에 수소를 저장하는 기술은 수소가 가열 및 확산에 의해 클래스 미세 기포 외부로 배출되어 이를 미세 기포가 재충진될 수 있도록 하는 자동 연소 엔진용 연료 운송 시스템으로 발전되었다. 이에 대해서는 미국 특허 제 4,328,768호, 제 4,211,537호 및 제 4,302,217호에 개시되어 있다. 장기간의 시간 동안 41.4M Pa(6000psig)를 초과하는 압력에서 수소로 채워지고 그 수소를 유지할 수 있는 미세 기포의 능력은 Lawrence Livermore 연구소의 1974년 7월 12일자 보고서 번호 UCRL-51609에서 P.C. Souers, P.T. Tsugawa 및 R.R. Stone이 발표한 "Fabrication of the Glass Microballoon Laser Target"; 버지니아주 알렉산드리아에서 1996년 4월 1일에 개최된 the Fuel Cells for Transportation TOPTEC 회의에서 Michael Monsler 및 Charles Hendricks이 발표한 "Glass Microshell Parameters for Safe Economical Storage and Transport of Gaseous Hydrogen"에 개시되어 있다.

상술된 종래의 기술에 개시된 바와 같이, 클래스 미세 기포내의 수소 저장에서, 미세 기포는 수소의 방출이 클래스 미세 기포 벽을 통한 확산에 의해 이루어지도록 하기 위해 250°C 정도 또는 그 이상의 온도로 가열된다. 이로써 미세 기포가 재사용될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 4,328,768호는 연소 엔진에 공급하기 위한 가스를 확산하기 위해 가열되는 수소 가스로 채워진 미세 기포를 개시하고, 미국 특허 제 4,211,537호와 미국 특허 제 4,302,217호는 수소 공급 방법을 개시하고 있다. 안정성의 문제와 수소를 배출시키기 위해 미세 기포를 가열하는데 필요한 에너지 때문에, 이러한 높은 온도는 휴대용 전원 장치(최대 약 3kW)에는 도움이 되지 않는다. 배출의 고속 정지 및 개시는 이 방식의 특징이 아니다.

저장된 수소의 운송 및 배출은 수소를 배출하기 위한 수소화물의 열적 또는 화학적 활성화 또는 클래스 미세 기포 벽을 통해 수소가 외부로 확산하기에 충분한 클래스 미세 기포의 열적 가열을 포함한다(충진 방법과는 반대의 과정).

금속 수소화물은 휴대용 연료 전지 장치에 수소를 공급하기 위한 현재 논의되고 있는 수소 저장 물질이지만, 중량 측정의 에너지 밀도, 고압 저장 또는 고온 방출 및 온도 조절에 의해 제한될 것이다. 고성능 금속 수소화물은 상온 부근에서 동작하는 현재 논의되고 있는 연료 전지와 관련하여 저장 패키지를 포함하여 중량당 200~225 Whr/kg를 제공한다.

반응성 화학적 수소화물은 더 높은 에너지 밀도를 갖지만, 통제된 배출이 문제가 된다. 반응성 화학적 수소화물은 500 Whr/kg에 도달하도록 계획되지만, 수소 방출이 시작되면 쉽게 멈출수가 없기 때문에 항상 실용적이면서 안전한 것은 아니다.

종래의 가스 저장 및 운송 시스템은 안전, 중량, 열 조절, 압력 유지, 압력 제어 및 휴대 가능성이 문제가 된다.

발명의 상세한 설명

간략하게 설명하면, 본 발명은 미세 기포를 분쇄시킴으로써 요구시에 제어 가능하게 배출할 수 있는 가압된 가스가 충진된 미세 기포를 포함하는 적어도 하나의 저장 수단을 포함하는 장치를 제공한다. 바람직하게, 저장 수단으로는 접착제나 접착성 또는 접착화 가능한 표면이나 층을 갖는 시트와 같은 지지체 또는 다공성 망(web)과 같은 캐리어가 가능하다. 또한, 미세 기포 함유 다공성 망(web)도 가능하다. 다른 실시예에서, 저장 수단으로는 가스 투과 가능 또는 가스 투과 불가능 홀더, 엔벨로프(envelope) 또는 백(bag)이 가능하거나, 캐리어(carrier) 위의 복수의 소형 엔벨로프 또는 캐리어가 없는 복수의 소형 엔벨로프가 가능하다. 홀더, 엔벨로프 또는 백의 미세 기포는 결합, 억제 또는 자유롭게 흐를 수 있다. 바람직하게, 가스는 수소와 같은 잔여 가스나, 산소와 같은 산화 가스이다.

다른 특징에서, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 제어된 레이트로 가스를 운송하는 방법을 제공한다;

- 요구시에 배출될 수 있는 가압된 가스가 충진된 미세 기포를 지지하는 적어도 하나의 저장 수단을 포함하는 물품을 제공하는 단계와.
- 분쇄에 의해 제어된 레이트로 미세 기포로부터 가스를 방출하기 위한 수단에 가압된 가스가 충진된 미세 기포가 놓이게 하는 단계.

바람직하게, 가스를 배출하기 위한 수단은 미세 기포를 분쇄하기 위해 압력 또는 장력 스트레칭, 전단(剪斷) 또는 스트레칭과 같은 기계적인 수단, 복사 가열, 전도 가열 또는 대류(convective)와 같은 열적 수단 또는 고주파음에 의한 분해와 같은 음향 수단이다. 다른 기계적인 수단은 내부 압력이 미세 기포를 파열하도록 미세 기포에 스트레스를 가하기 위한 압전 구동 미니 해머의 사용을 포함한다.

또 다른 특징에서, 본 발명은 다음을 포함하는 제어된 레이트로 가스를 운송하기 위한 장치를 제공한다;

- 요구시에 배출 가능한 가압 가스가 충진된 미세 기포를 지지하는 적어도 하나의 저장 수단을 포함하는 물품과,
- 분쇄에 의해 미세 기포로부터 가스를 배출시키는 수단과,
- 부하에 의해 결정된 레이트로 가스를 제공하기 위한 피드백 및 제어 수단.

바람직한 실시예에서, 본 발명의 물품은 원통형(35mm의 둘 끝)으로 감길 수 있고 교체 가능한 카트리지 등으로 패키지 될 수 있다. 패키지내의 방출 슬롯은 분쇄 수단의 일부가 될 수 있다.

또 다른 특징으로, 추가 지지체를 포함하거나 포함하지 않은 채로 다수의 소형 엔벨로프(envelope)내에 자유롭게 흐르는 덩어리(bulk) 형태로 패키지(package)된 미세 기포를 제공하고, 가스를 방출하기 위해 이들을 부수는 것은 본 발명의 기술 사상내에 포함된다. 일부 응용에서, 지지체에 미세 기포가 충진된 엔벨로프를 부착하는 것이 바람직하다. 엔벨로프는 가스에 대해서는 다공성이지만 미세 기포에는 다공성이 아니며, 부서진 미세 기포의 처분을 용이하게 하기 위한 컨테이너로서 사용할 수 있다. 이러한 다공성 엔벨로프는 가스의 운송을 용이하게 한다.

추가의 특징으로, 엔벨로프 또는 백(bag)과 같은 단일의 대형 저장 수단내에 자유롭게 흐르는 덩어리(bulk) 형태로 패키지된 미세 기포를 제공하고, 미세 기포가 백의 고정된 단부의 틈이나 구멍을 통해 분산되도록 이들을 부수어 가스를 배출시키는 것 또한 본 발명의 기술사상내에 포함되는 것이다. 패키지는 다공성일 수 있고, 가스의 운반뿐만 아니라 미세 기포의 취급 및 처분을 용이하게 하기 위한 분쇄 수단을 포함할 수도 있다.

많은 응용에서, 가스 충진된 미세 기포 처리의 편리, 요구시에 100% 분쇄의 보장 및 처분의 편리는 미세 기포가 지지체에 고정될 때 용이하게 된다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 미세 기포는 취급 또는 선적시의 상호 마모에 의한 임의의 파열로부터 미세 기포를 보호하는 캐리어내에 고정되거나 삽입(enmesh)된다.

본 명세서에서,

"점접성", "접착성" 또는 "접착화 가능한"이라는 용어는 예를 들어, 바, 나이프, 커튼, 담금 또는 스프레이 코팅에 의해 표면에 제공될 수 있고 미세 기포를 결합시키거나 결합하도록 할 수 있는 물질을 설명하는데 사용된다.

"캐리어"라는 용어는 분쇄 수단에 미세 기포를 운송하기 위한 운송 수단을 의미한다. 일부 예에서는 지지체를 포함한다.

"저장 수단"이라는 용어는 가스 충진된 미세 기포용 홀더(holder)를 의미하는 것으로, 홀더로는 그 안에 또는 그 위에 가스 충진된 미세 기포를 구속하기 위한 지지체 또는 자유롭게 흐르는 가스 충진된 미세 기포용의 외장(enclosure)일 수 있다.

"지지체"라는 용어는 미세 기포용 기판 또는 망(web)형 저장 수단을 의미한다.

"망(web)"은 다공성 또는 비다공성의 시트(sheet)형 구조체를 의미한다.

본 발명은 상온에서 동작하는 수소/대기 연료 전지를 제공할 때, 잠재적으로 4중량%의 수소(또는 다른 가스에 대해서는 비례적으로 더 높음) 또는 700 Whr/kg를 초과하는 안전한 높은 중량 측정의 에너지 밀도 포맷으로 전기 화학적 또는 화학적 반응 물질을 제공한다는 장점을 갖는다. 가스의 공급은 쉽고, 반복적으로 정지 및 재개되며, 가스 충진된 미세 기포를 포함하는 물품은 다년의 저장 수명을 갖는다.

본 발명의 저장, 운송 및 배출 물품을 사용하는 연료 공급 장치는 연료, 저장 및 운송에서의 큰 안전 마진, 주변 온도 부근의 동작 온도 및 고속 재충전을 제공한다. 이 물품은 연료 전지 또는 열화학 발전기와 같은 휴대용 전원 장치에 연료를 공급하는데 유용하다.

수소용 탱크 또는 수소화물 저장 수단과 비교하면, 본 발명의 캐리어 상의 가압 미세 기포(pressurized microbubble-on-carrier) 운송 시스템은 더 가벼운 중량과 휴대용 전원 장치의 더 안정한 취급 및 재충전을 제공한다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 파열된 글래스 미세 기포(모래)와 캐리어[예를 들어, 폴리에틸렌 텔레프탈레이트(PET)]는 환경 친화적인 처분과 재생을 제공한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 분쇄 수단을 통해 통과하는 테이프 포맷내의 본 발명의 장치를 도시한 도면.

도 1a는 캐리어의 양 표면의 가스 충진된 미세 기포를 갖는 도 1의 테이프의 확대도를 도시한 도면.

도 1b는 미세 기포가 섬유질의 매트릭스에 의해 접착되고 지지되는 본 발명의 장치의 확대도를 도시한 도면.

도 1c는 임의의 지지체의 다른 또는 한 표면에 접착된 가스 충진된 미세 기포를 포함하는 엔벨로프를 갖는 본 발명의 장치를 도시한 도면.

도 1d는 임의의 지지체의 양 표면 또는 다른 표면에 접착될 수 있는 가스 충진된 미세 기포를 포함하는 엔벨로프를 갖는 본 발명의 장치를 도시한 도면.

도 2는 본 발명의 롤-업 장치를 내장한 원통형을 갖는 본 발명의 패키지된 포맷을 도시한 도면.

도 3은 부하에 의해 요구된 레이트로, 연료를 공급하기 위한 피드백 빛 제어 시스템의 개략도를 도시한 도면.

도 4a는 기판에 접착된 가스 충진된 미세 기포의 스캐닝 전자 마이크로그래프 SEM(150X, 45°시계)를 도시한 도면.

도 4b는 도 4a의 샘플의 SEM(300X, 일반 경사각)을 도시한 도면.

도 5는 가스 충진된 미세 기포의 SEM(200X)을 도시한 도면.

도 6은 캐리어의 양면에 부착되고 얇은 접착 등각 층으로 코팅된 가스 충진된 미세 기포의 스캐닝 전자 마이크로그래프 (500X)를 도시한 도면.

도 7은 지지체의 서로 및 양면에 부착된 가스 충진된 미세 기포의 복수층의 에지 뷰의 SEM(300X)을 도시한 도면.

도 8a는 미세 기포용 출구 포트 및 운송 과열 수단을 갖는 부피에서 자유 흐름 미세 기포의 패키지의 사시도(일부 절단).

도 8b는 자유 흐름 미세 기포의 운송 및 과열을 위한 대안의 패키지 수단(일부 절단)의 사시도.

실시예

본 발명의 장치는 전기적 또는 열적 전원을 발생하는 전기 화학적 및 화학적 장치에 연료나 산화 가스의 저장, 운송 및 제어된 방출을 제공하는 것이다. 또한 본 발명은 망(web)식 형태나 층 구조의 장치를 만드는 과정에 관한 것이다.

바람직한 실시예에서, 수용 수단과 가스 충진된 미세 기포는 시트형 포맷이고, 원통형으로 롤업(roll up)되어 가스 저장 및 운송 시스템의 전체 부피 측정(volumetric) 및 중량 측정(gravimetric)된 밀도를 최대화한다.

또 다른 바람직한 실시예에서, 가스 충진된 미세 기포는 가스에 대해 다공성이나 비다공성이 있는 적어도 하나의 엔벨로프, 백 또는 튜브에 포함될 수 있다. 선택적으로, 엔벨로프, 백 또는 튜브는 기계적, 열적 또는 음향 수단과 같은 분쇄 수단을 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 분쇄 수단은 수용 수단 외부에 위치된다.

본 발명의 저장부는 산화 가스를 고압으로 채울 공동 미세 기포로 구성된다.

미세 기포의 중요한 특성은 형태, 크기 또는 부피 및 크기 분포, 벽 두께, 밀도, 어스펙트 비(구의 벽 두께에 대한 평균 직경의 비율), 물질 구성 성분, 온도의 함수인 충진 목적을 위한 가스에 대한 이러한 물질들의 침투성(permeability) 및 물질 강도를 포함한다.

미세 기포는 임의의 형태를 가질 수 있지만, 바람직하게는 최대의 내부 압력을 견딜 수 있도록 구 형태를 갖는다. 다른 형태들은 구, 원통형, 반구 또는 반원통형, 피라미드형 등 입방체에서 폴리린(buckminsterfullerene)에 이르는 임의의 수의 면으로 된 3차원의 다각형을 포함한다.

미세 기포는 크기의 분포(distribution)을 가질 수 있다(즉, 부피 또는 평균 직경). 분포는 입자 크기 특성 함수 예를 들어, 가우시안, 로렌츠 또는 로그-정규(log-normal) 등에 의해 표현될 수 있거나, 단일형(unimodal)(한 사이즈의 미세 기포들만으로 됨을 의미), 이중형(bimodal), 삼중형(trimodal) 또는 다중형(multimodal)일 수 있다. 이중형, 삼중형 또는 다중형의 크기 분포는 팩킹(packing) 효율이 증가될 수 있기 때문에, 단일형 분포보다 바람직하다.

바람직하게는, 미세 기포는 1~1000 μm , 더 바람직하게는 5~200 μm 의 범위의 평균 직경(최대 치수)을 가질 수 있다. 바람직하게는 미세 기포는 50~5,000,000 입방 마이크로 미터의 범위의 평균 부피를 가질 수 있다.

미세 기포 껍질은 티타늄과 팔라디움과 같은 세라믹, 금속일 수 있지만 글래스가 바람직하다. 기계적인 압력이나 다른 수단이 제공될 때, 부서지기 쉬운 껍질이 바람직하다. 바람직하게는, 껍질은 사용 온도에서 포함된 가스에 무시할 수 있을 정도의 투과성을 갖고, 충진 온도에서는 높은 투과성을 갖는다. 껍질의 평균 두께는 0.01~20 μm 이고, 더 바람직하게는 0.1~2.0 μm 의 범위내에 있을 수 있다. 껍질의 공동 구멍은 모든 가스를 포함할 수 있지만, 수소나 산소가 바람직하고,

69~138.0 MPa(100~20,000 psi)의 압력임이 바람직하며, 더 바람직하게는 6.9~69.0 MPa(1000~10,000 psi)의 범위 내의 압력이 바람직하다. 가스 충진된 미세 기포는 미국 특허 제 2,797,201호, 제 2,892,508호, 제 3,030,215호, 제 3,184,899호 및 제 3,365,315호에 개시된 방법에 따라 제조된다.

일반적으로, 바람직한 실시예에서, 높은 글래스 장력 강도(예를 들어, 483,000 kPa)나 낮은 어스펙트 비(벽 두께대 직경)으로 된 미세 기포를 사용하는 것은 더 높은 압력을 가할 수 있도록 하는데, 어스펙트 비가 낮을수록 가스 함유량을 증가시킬 수 있고 더 얇은 껍질의 경우 더 낮은 압력을 내부에 보유할 수 있기 때문이다. 저온에서 높은 가스 침투력을 가진 껍질의 사용은 사용온도에서 가스 압력을 증가시키는 것을 용이하게 하여 충진된 미세 기포의 단위 부피당 가스 밀도를 증가시키는 것을 쉽게 한다. 이상 기체 법칙으로부터, 껍질의 적절한 가스 침투력에 의하여 가능한 한 낮은 충진 온도를 가지는 경우, 충진한 후 사용온도로 냉각시킬 때 내부 압력의 하강이 최소화될 것을 쉽게 이해할 수 있다. 유사하게, 더 많은 효과적인 부착 방법에 의해 지지체상의 미세 기포의 팩킹 밀도를 최적화하거나 미세 기포의 직경을 제어하거나 또는 이 두가지 모두의 방법을 사용하여 가스 로딩/loading)을 증가시킬 수 있다.

본 발명의 지지체는 가스 충진된 미세 기포를 지지하거나 포함 또는 수용할 수 있는 모든 물질이다. 바람직하게는 지지체는 유연하고 다공성(porous)이며, 가스 충진된 미세 기포의 최적의 팩킹 효율을 발생시키는 소정의 형태, 치수 및 밀도를 갖는다. 바람직한 지지체는 얇고 낮은 밀도의 공중합체 망(web), 고체 또는 구멍 뚫린 것들을 포함한다.

실시예에서, 지지체는 접착 가능한 물질을 포함할 수 있고, 바람직하게는 그것의 하나 이상의 면 위에 치밀하게 팩킹된 미세 기포의 얇은 층이 접착될 수 있는 테이프와 같은 시트(sheet) 형태를 포함할 수 있다. 대표적인 접착 가능한 물질은 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌과 같은 공중합체를 포함한다.

미세 기포의 얇은 층은 일실시예에서 1~10, 또는 그 이상의 단일형(unimodal) 크기의 미세 기포의 단일층들에 포함되고, 또 다른 실시예에서, 미세 기포의 평균 직경의 약 1~10배와 동일한 두께를 갖는 다중형 크기의 미세 기포의 혼합층에 포함될 수 있다.

추가의 실시예에서, 에멀션(emulsion)의 열감지 접착층은 망(web)상에 코팅되어 건조되도록 된다. 그후에, 망(web)은 코팅된 층이 접착성을 갖도록 충분한 온도로 가열될 수 있고 비접착성의 상태로 냉각되기 전에 미세 기포에 접촉하도록 한다. 미세 기포의 매우 낮은 질량에 의해 이들은 접착층에 쉽게 고정될 수 있다. 또 다른 실시예에서, 아크릴 폐인트 스프레이와 같은 공중합체 스프레이 코팅을 포함하는 용해제가 망(web)에 제공될 수 있고 미세 기포와 접촉하기 전에 부분적으로 건조되도록 한다. 그후에, 또 다른 스프레이 코팅이 망(web)에 미세기포들이 접착되는 것을 돋거나 미세 기포의 제2 층의 부가를 위한 접착면을 제공하도록 미세 기포의 제1 층위에 인가될 수 있다. 이 과정은 미세 기포의 소정의 부하가 달성될 때까지 반복될 수 있다.

또 다른 실시예에서, 지지체는 당업자에게는 잘 알려진 압력 민감성(pressure sensitive) 접착제(PSA)로 접착층에 코팅될 수 있다. 가스 충진된 미세 기포는 약간의 압력을 사용하여 이러한 지지체에 접착될 수 있다. 이후에 껍질이 분쇄되는 것을 방해할 정도로 접착층을 지나치게 두껍게 하여 미세 기포를 둘러싸는 것은 피함이 바람직하다.

또 다른 실시예에서, 예를 들어 미국 특허 제 5,071,610호, 제 5,328,758호 및 국제 특허 출원 제 WO 95/17247호에 개시된 바와 같이 지지체는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)과 같은 미세 섬유로 된 폴리올레핀과 대용 폴리올레핀과 같은 다공성 망(web)과; 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 또는 폴리비닐할라이드를 포함하는 부문 마이크로섬유; 폴리아라미드, 폴리올레핀 또는 폴리아크리로니트릴과 같은 습식 섬유 펄프일 수 있다.

미세 기포가 로딩된 망(web) 또는 지지체의 준비 동안 미세 기포 껍질을 분쇄하기에 충분한 기계적 압력을 피하여진다. 바람직하게는 망(web)은 기계적이거나 다른 분쇄 수단이 껍질을 파열하기 위해 인가될 때 캐리어로부터 가스가 배출될 수 있도록 충분한 다공성을 갖는다.

망(web)상에 코팅된 가스 충진된 미세 기포에 관련되고 기계적인 분쇄 수단을 사용하는 모든 실시예에서, 기판 망(web)은 미세 기포를 분쇄하는 것에 대해 단단한 면을 제공하기 위해 압력에 버틸 수 있는 것이 바람직하다. 사출 성형된 PET 필름 중 이들과 유사한 강도 특성을 갖는 망(web) 물질이 바람직하다.

단위 영역당 지지체의 중량에 대한 가스 중량의 비율이 가능한한 크도록 지지체 망(web) 두께 및/또는 밀도가, 적절한 강도 및 취급 가능성을 가지는 범위에서, 가능한한 작도록 제조되는 것이 바람직하다.

유사하게, 미세 기포의 다중층을 제공하기 위한 망(web)이나 미세 기포에 제공된 접착제 또는 접착성(또는 접착성을 가지도록 할 수 있는) 코팅이나 바인더의 양은, 망(web)의 단위 영역당 포함된 가스의 중량%를 가능한한 크게 유지하도록 가능한한 적절한 접착성을 제공하면서도 적은 양이어야 한다. 예를 들어, 수소, 클래스 미세 기포, 바인더 및 기판을 포함하는 바람직한 미세 기포가 로딩된 캐리어는 5중량%의 수소, 45중량%의 클래스, 18중량%의 바인더 및 32중량%의 기판을 가질 수 있다. 10중량%의 수소의 비율은 캐리어의 단위 면적당 임이 바람직하고, 기판과 바인더의 단위 면적당 중량을 최소화시키고 미세 기포내에 포함된 가스 압력을 최대화시킴으로써 얻을 수 있다.

도 1에 도시된 바와 같이, 가스 충진된 미세 기포(도시 생략)를 포함하는 물품(10)은 미세 기포를 분쇄시키고 가스를 방출하는 적어도 하나의 수단(21, 23)을 통과할 수 있다. 분쇄 수단(21, 23)은 예를 들어, 미세 기포를 분쇄하는데 용이하도록 거칠기와 강도를 가질 수 있는 코팅된 표면을 가진 기계적으로 구동되는 롤러일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 분쇄 수단(21, 23)은 물품(10)과 근접하게 접촉하는 한 쌍의 가열된 표면이 인장력으로 껍질을 파열하고 가스를 방출하도록 충분히 미세 기포를 가열하여 스트레스를 유발시키는 것과 같은 열적 수단일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 분쇄 수단(21, 23)은 분쇄를 야기하는 미세 기포의 껍질내로 충분한 음향 에너지와 결합하도록 적절한 주파수의 접속된 음향파와 같은 음향 수단일 수 있다.

도 1에 도시된 바와 같이, 바람직한 실시예에서, 물품(10)은 접착성이 있을 수도 있고 없을 수도 있는 저밀도 유연성(flexible)의 캐리어(13)이고, 접착층(14)으로 양면이 코팅된 지지체(12)를 포함할 수도 있으며 이 유연성의 캐리어(13)는 가스 충진된 미세 기포(16)로 코팅된다. 가스 충진된 미세 기포(16)는 단일층(17)일 수도 있고 17과 19에 의해 표시된 바와 같이 하나 이상의 층일 수도 있다. 가열될 때, 캐리어(13)는 접착성이 있을 수도 있지만, 실온에서는 접착성이 없을 수도 있다. 접선(18)으로 표시된 바와 같이, 분쇄기 롤러(도시 생략)의 형태로 가능한 분쇄 수단이 사용될 수 있고, 롤러(18, 18) 사이의 간격이 좁아질 때, 압력과 전단 응력(shear)이 증가되어 공동 미세 기포(16)내의 가스는 미세 기포의 껍질을 분쇄 시킴으로써 방출된다.

더 바람직한 실시예에서, 공동 미세 기포(16)는 대략 직경이 10~100 마이크로미터인 69,000 kPa(10,000 psig)까지의 압력에서 수소로 채워진 글래스 벽의 미세 기포이다.

도 1b는 바람직하게는 테이프의 형태로 섬유성의 매트릭스(15)에 의해 접착되고 지지되는 가스 충진된 미세 기포(16)를 포함하는 본 발명의 물품(10')을 도시한다. 가스 충진된 미세 기포의 일부는 서로 서로 접착될 수 있음을 알 수 있다.

도 1c 및 도 1d는 가스 충진된 미세 기포를 패키징하기 위한 물품(10")의 또 다른 실시예를 도시하며, 본 발명의 기술적 범위를 본 도면에 제한하고자 하는 것은 아니다. 도 1c에 도시된 실시예에서, 하나 또는 다수의 팩키지(22)는 미세 기포에 대한 지지체와 수용 수단으로서 동작한다. 도 1d에 도시된 또 다른 실시예에서는, 팩키지(22)가 지지체(11)에 접착된 것을 도시한다. 바람직하게는 그 안에 미세 기포를 포함하는 팩키지(22)는 물품(10' 또는 10")이 분쇄 수단(21, 23)을 통해 지나갈 때 미세 기포로부터 방출된 가스에 대해 투과성을 가질 수 있지만, 분쇄된 미세 기포 껍질 잔여물에 대해서는 투과성이 아닐 수 있다. 바람직하게는, 팩키지(22)는 파열되지 않지만 가스가 방출된 후 처분하기 쉽도록 껍질 잔여물을 포함하는 본래의 모습으로 남는다. 유용한 팩키지 물질들은 폴리올레핀, 확장된 TEFLON, 폴리(비닐 아세ти아트), 폴리(비닐 클로라이드) 또는 셀룰로오즈와 같은 다공성 중합체, 또는 최소 미세 기포보다 더 작은 기공을 갖는 종이 등을 포함한다.

가스 충진된 미세 기포를 지지체에 부착하거나 또는 지지체내에서 내장하기 위해서 다양한 방법이 사용될 수 있다. 가열 결합과 습식 결합 방법은 아래의 실시예 3 및 실시예 4에 설명된다.

얇은 결합 층(바인더(binder)라고도 칭함)을 형성하기 위한 다수의 방법이 압력 민감성 접착제의 얇은 층을 포함하는 가볍고, 굴절성이 있으며, 단단한 기판에 미세 기포를 부착하고, 단위체(monomer)를 부착하여 광 또는 열적 치유(curing) 처리하며 기판의 반응성(reactive) 치유를 위해 사용될 수 있다. 미세 기포의 표면과 추가적으로 반응하여 결합(bond)을 형성할 수 있는 결합층 또는 표면 코팅이 기판 위에 제공될 수 있다.

지지체는 단일 물질 즉, 코팅층을 갖고 있지 않을 연화가 가능하고 미세 기포의 표면과 반응성 결합을 이루는 것이 가능하다. 평평한 테이프 형태와 다른 캐리어 형태도 본 발명에서 구상될 수 있지만, 최소의 구동 전원 요구로 최대 미세 기포 파손을 발생시키면서, 방출 장치에 미세 기포로 코팅된 표면 영역을 전달하는 비율을 최대화하는 것이 바람직하다.

폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀과 같은 폴리에틸렌 텔레프탈레이트(PET)보다 더 낮은 밀도로 된 다공성 지지체와 같은 지지체의 다른 한 형태가 사용될 수 있다. 기판은 구멍이 뚫릴 수도 있고, 바람직한 직경은 미세 기포의 약 90%보다 더 작을 수도 있다.

개념적으로, 부풀린(blown) 미세 섬유 공정에서 비기판형 망(web)을 형성하기 위하여 인가되는 중합 필라멘트와 같은 연 결용의 인대형 구조물의 네트워크에 의해 결합 지지되는 미세 기포를 구상하는 것이 또한 가능하다. 미세 기포는 비접착 기판 표면 위에 단일층으로 분포될 수 있고, 미세 기포와 접속하면서 냉각되고 고체화되어 이 미세 기포들을 함께 연결하게 되는 녹여 부풀려진(meltblown) 미세 섬유의 스프레이에 상부로부터 노출된다. 중합 섬유는 치유 가능한(광적, 열적 등) 시스템으로부터 생성되고 유사한 방식으로 제공된다.

도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 물품(10)의 롤(20)은 선택적으로 디스펜서(26)에 팩킹된다. 물품(10)은 사프트(24)를 둘러싸고 롤(20)(예를 들어, 35 mm의 광그래픽 필름의 롤)로 감아져서 대체 가능한 카트리지(28)를 형성한다. 롤(20)을 위한 디스펜서(26)는 플라스틱, 금속 또는 종이를 포함하는 임의의 적절한 물질로 선택될 수 있다. 디스펜서(26)의 출구 포트는 미세 기포를 스크래칭할 수 있는 연마용 표면과 같은 분쇄 수단을 포함하는 슬롯(25)일 수 있어서, 물품(10)이 거기를 통과하여 당겨질 때 미세 기포를 파열되도록 한다.

사용에서, 카트리지(28)는 분쇄 수단(도시 생략)을 지나 이동할 때 감기지 않은 롤(20)을 위한 모터 구동 수단을 갖는 가스 밀봉 수취 수단(gas-tight receiving means)(도시 생략)에 들어 맞는다. 가스 밀봉 수취 수단은 전기화학적 전원 장치에 방출된 가스를 전달하는 수단을 내장할 수도 있다.

실시예에서, 전원 발생 장치, 예를 들어 연료 전지는 전원 발생 장치에 내장된 분쇄 및 방출 기구(mechanism)를 가질 수 있고, 가스가 외부로 빠져나갈 수 없도록 가스 밀봉 셰일(seal)들을 갖는 연료 카트리지를 대체 가능하게 받아들이는 수단을 가질 수 있다. 연료 카트리지 테이프가 모두 소모될 때, 1차 전지의 사용과 비슷한 방식으로 제거되어 새 카트리지로 대체될 수 있다.

도 3은 본 발명의 장치를 전진시키기 위해 모터 구동을 사용함으로써 부하(36)에 의해 요구되는 전기 화학적 전원 장치(34)로 제어된 비율(rate)로 가스를 공급하기 위한 피드백 및 제어 시스템(30)을 도시한다. 전기 화학적 전원 장치(34)는 전기 소비 부하(36)에 대응하는 전압과 전류를 공급한다. 전압이나 전류(감지 레지스터(R35)를 통한) 또는 이들의 곱(전력)과 같은 두개의 결합은 부하 감지 장치(38)에 의해 검출될 수 있어서, 부하(36)가 얼마의 가스를 요구하는지를 결정하기 위하여 참조 신호(37)와 비교된다. 부하 감지 장치(38)의 마이크로프로세서부는 부하(36)에 의해 요구된 연료 공급 비율의 상대적 변화량을 계산할 수 있다. 부하 감지 장치(38)의 출력은 한 쌍의 파열 롤러일 수 있는 분쇄/방출 기구(32)를 통해 미세 기포 물품(10, 10', 10'')를 이동시키는 구동 모터(42)로 제공된 전원을 조절하는 모터 제어기 회로(40)를 제어한다. 이는 부하(36)에 의해 요구된 비율로 전기 화학적 전원 장치(34)에 가스를 공급한다. 또 다른 실시예에서 유사한 방식으로, 부하 감지 장치(38)에 의해 발생된 제어 신호는 음향적으로, 열적 또는 다른 분쇄-방출 수단(32)에 공급된 전원을 제어하기 위해 사용될 수 있다. 구동 모터(42)를 동작시키기 위한 전원, 제어 회로(40)와 부하 감지 장치(38)의 전자 회로로 성분 및/또는 분쇄 방출 수단(32)은 전기 화학적 전원 장치(34)로부터 부가적으로 이끌어낼 수 있고 부하(36)의 일부로서 표시된다. 작은 배터리 전압 분배기 회로는 참조 신호(37)를 공급할 수 있다. 가시용 배터리와 회로(44)가 초기에 구동 모터(42)를 개시시키기 위해 전류를 공급할 수 있고 전기 화학적 전원 장치(34)가 부하(36)에 전원을 전송하기 시작할 때, 제어 기 회로(40)로부터의 신호에 의해 전원 회로로부터 전자적으로 제거될 수 있다. 이와는 달리, 초기 개시 에너지를 제공하는 회로(44)의 배터리를 충전하기 위해 부하(36)의 일부로서 충전 회로를 둘 수 있다.

시트형의 장치뿐만 아니라, 본 발명의 일부 실시예는 도 8a 및 도 8b에 도시된 바와 같이, 자유롭게 흐르는 덩어리(free flowing bulk) 형태로 팩키지된 미세 기포에 관한 것이다.

도 8a는 본 발명에서 사용된 덩어리 내에서 자유롭게 흐르는 미세 기포(66)의 팩키지(50)의 한 실시예를 도시한다. 미세 기포(66)는, 가스 밀봉 셰일들(53, 55) 양단부의 나사홈(52, 56), 나사홈(도시되지 않음)을 가지는 커버(51) 및 나사홈(62)을 가지는 하단부(61)를 포함하는 중앙 하우징부(60)에 수용된다. 밀봉된 회전 동작 피드스루(feedthrough)(57)를 통해 연장되는 회전 가능한 상부 샤프트(54)를 포함하는 제거 가능한 커버(51)는 도시된 바와 같이 맞물림 수단(56, 56')이나 기타 회전 동작을 전송하기 위해 분해 가능하게 서로 접속한 장치를 짹지워 연결시킴으로써 하부 샤프트부(64)와 결합될 수 있다. 커버(51), 피스톤(63) 및 스프링(58)은 미세 기포(66)로 중앙 하우징부(60)를 재충전하기 위해 제거될 수 있다. 하부 샤프트(64)는 압력 피스톤을 통해 미끄러지고 회전 블레이드(65)로 보호된다. 분쇄 수단으로 동작하는 스크린(68)을 통해 미세 기포(66)에 압력을 가하도록 회전 블레이드(65)에 미세 기포(66)를 연속적으로 공급하는 스프링(58)에 의해 압력 피스톤(63)에 하방 압력이 가해지게 된다. 스크린(68)은 적어도 미세 기포(66)의 크기의 약 95%보다 더 적은 망 크기로 제공된다. 블레이드(65)는 미세 기포(66)가 트랩되도록 스크린에 대하여 경사져 있고, 분쇄가 일어나도록 스크린(68)에 이들을 밀어붙인다. 미세 기포(66)로부터의 파편은 제거 가능한 하부(61)로 떨어져서 모이고 바람직한 하부(61)의 부피는 최소 미세 기포(66)의 초기 부피의 적어도 약 10%이다. 출구 포트(67)는 팩키지(50)내의 어디에나 위치될 수 있고 도 8a에 도시된 바와 같이 중앙 하우징부(60)에 위치할 수 있다. 미세 기포(66)의 파열에 따라 생성된 가스는 출구 포트(67)를 통해 방

출되고, 적절하게 제거가능하거나 대체가능한 필터 매체를 포함할 수 있는 필터 하우징(69)을 통해 여과된다. 특히, 필터 매체(도시 생략)는 미세 기포 형성과 충진 과정으로부터 나올 수 있는 모든 바람직하지 않은 가스의 선택적인 흡수를 위해 활성 카본을 포함할 수 있다. 예를 들어, 혼합 가스로부터 황 함유 발포제를 추출하여 필요 가스만을 남기도록 할 수 있다. 필요 가스는 이때 전기 화학적 전원 장치로 전송될 수 있다.

도 8b는 본 발명의 팩키지(70)의 또 다른 실시예이다. 미세 기포(76)는, 기계적으로 구동된 회전 수단(75)이 위치된 출구 포트(71)로 연속적으로 미세 기포(76)를 공급하기 위해 (72)이 상부로 가하여질 수 있는 압력 커버(73)를 갖는 홈통형 하우징(74)에 수용된다. 회전 수단(75)은 제어된 비율로 분쇄 수단(77,78)에 미세 기포(76)를 전송한다. 분쇄 수단(77,78)은 미세 기포(76)를 분쇄하기 위해 기계적, 열적 또는 음향 장치일 수 있다. 미세 기포 파편(79)은 수용 수단(도시 생략)으로 떨어질 수 있다. 방출된 가스는 전기 화학적 전원 장치로 적절한 필터 수단(도시 생략)을 통해 운송될 수 있다. 주위로 가스가 새어나가는 것을 방지하기 위해 도 8a에 도시된 바와 같이 적절한 가스 밀봉 셀과 동작 결합 수단이 사용될 수 있다.

본 발명의 장치는 연료 전지 및 화학적 배터리 특히, 휴대용 전원 장치에서 사용되는 것과 같은 전기 화학적 전원 장치에 공급하기 위한 연료 또는 산화제 저장 및 운송 시스템으로서 사용된다. 높은 비 에너지 밀도(specific energy density)(watt-hours/kg)와 연료 소스 안전성이 중요한 응용들에 특히 관련이 있다. 구체적 응용은 예를 들어, 휴대용 컴퓨터, 캠코더 등과 같은 것에 사용되는 재충전 가능한 배터리의 수소/공기 연료 전지 대체품에 대한 것이거나 원격 감지 장치에 전원을 가하기 위한 연료 소스로서 사용을 포함한다.

본 발명의 목적 및 장점은 이하의 실시예에 의해 설명되지만, 실시예에서 인용되는 특정 물질과 그 양은 다른 조건들 및 세부 사항들과 마찬가지로 본 발명을 한정하기 위한 것으로 해석되어서는 안된다.

가설 모델 및 관련 패러미터의 정의

수소/공기 연료 전지를 위한 연료 소스의 예는 수소가 채워진 미세 기포가 로딩된 테이프를 포함한다. 10.2 watts의 평균 전력으로 동작하고 50 watt-hour 연료 소스 능력을 요구하는 연료 전지의 경우를 고려한다.

모델 연료 전지로서, 0.395 A(12.1 watts)에서 30.6 V의 평균 출력을 갖고, 수소(종점(dead-ended), 흐름이 없음)의 17.25 kPa(2.5 psig)에서 동작하고, 전지당 14.5 cm²의 전기 화학적 활성 영역을 갖는 36셀로 구성된 연료 전지 스택(stack)을 고려한다. 이 조건하에서 수소 사용의 비율은 총 전극 면적 곱하기 전류 밀도(36 x 0.395 amps)곱하기 (1/2F)이며, 여기서 F는 패러데이 계수, 즉 96,484 coulombs/mole이다. 2의 계수는 2개의 전자가 각 산화된 수소 분자당 발생되기 때문에 필요하다. 평균 수소 사용율은 초당 7.36×10^{-5} mole이다.

연료 소스에 대한 모델로써, 도 1에 도시된 바와 같은 미세 기포들이 로딩된 테이프는 도 2에 도시된 바와 같은 2.8 cm의 길이와 5.7 cm의 직경으로 된 실린더내에 감긴다. 아래의 표 1은 미세 기포의 100%의 분쇄를 가정하고 이 모델에 대한 수소 운송 시스템 특성을 요약한다. 저장된 수소(23°C에서의 미세 기포내의 41,400kPa)의 양은 1.25mole이다. 7.36×10^{-5} mole/sec의 사용율에서 서비스 시간은 4.8시간이다. 여기서 가정된 모델에 따르면, 64.3 g의 중량을 가지고, 각각 23미터 길이의 H₂/미세 기포(41.4 MPa)가 로딩된 테이프는 733 Whr/kg와 240 Whr/kg의 에너지 밀도로 4.8시간동안 10.2 watt를 공급하기 위하여 연료 전지에서 필요한 사용률로 수소를 공급할 수 있는 용량을 가진다. 에너지 밀도가 수소를 사용하는 장치의 효율에 의존하기 때문에, 테이프 끝의 H₂ 분자 밀도를 특정하는 것이 더욱 구체적이며, 이 모델은 19.4 mole/kg 또는 전체 캐리어 중량에 대한 수소의 3.9중량%이다.

표1. 가설 모델에 대한 테이프 전송 특성의 개요

41.4 MPa에서 43.6 μm 직경의 미세 기포당 수소 분자 = 6.89×10^{-10} moles.

미세 기포 밀도(입방체 팩킹 밀도, 테이프의 양면) = $9.85 \times 10^4 / \text{cm}^2$

테이프 폭 = 8 cm(4.5"통 높이의 70%)

8 cm 폭에 대한 테이프의 cm 진행당 방출되는 H₂ = 5.45×10^{-4} moles/cm

7.36×10^{-5} moles/sec의 평균 발생율에 대한 테이프 속도 = 0.135 cm/sec.

4.8시간동안 10.2 W를 발생하는데 요구되는 테이프의 길이 = 23.0meters

23 m 길이에 대한 1 cm 코어를 감는 테이프의 감는 횟수(권수) = 225

$105\mu\text{m}$ 두께의 테이프의 225 권수에 대한 테이프 률의 직경 = 5.7cm(2.24 in)

중량: 0.0125mm PET, $6\mu\text{m}$ 접착제, 미세 기포 및 H_2 = $31.2\text{g} + 3.68\text{g} + 27.8\text{g} + 2.5\text{g} = 64.3\text{g}$

밀도: 에너지 - 733Whr/kg, 240Whr/L 수소 - 19.4moles/kg

실시예 1. 수소로 글래스 미세 기포를 충진

이하의 실시예는 제품 형태 D32/4500(미네소타주의 세인트 폴에 소재한 3M사로부터 상업적으로 입수가능한)인 ScotchliteTM 글래스 미세 기포를 사용한다. 평균 미세 기포 밀도는 $0.32 \pm 0.02\text{g/cc}$ 이고, 이 미세 기포 평균 직경은 16.1~71.1 마이크로미터 범위에서 95%의 신뢰도로 43.6마이크로미터이다. 부피 밀도는 테스트된 수취된 미세 기포이 무더기에 대해 0.20g/cc 로 추산된다. 분쇄된 미세 기포의 주사 전자 마이크로 그래프(scanning electron micrograph)는 약 1마이크로미터의 벽 두께를 보여준다. 미세 기포는 전처리 없이 사용된다.

미세 기포의 두개의 뮤음은 각각 425°C에서 27.6MPa(400psig)와 39.5MPa(5720psig)로 압력솥(autoclave)에서 수소로 가득차게 된다. 미세 기포 뮤음은 대략 13.8MPa(2000psig)의 증가분으로 압력을 서서히 증가시키고(ramping) 이 증가분 사이의 3시간 동안 425°C에서 온도를 유지한 후 8시간 동안 압력과 온도에 노출된다. 미세 기포의 실리카 벽을 통한 수소의 확산성은 온도의 강한 함수로서 증가되어, P.C. Souers, R.T. Tsugawa 및 R.R.Stone, "Fabrication of the Glass Microballoon Laser Target", Report number UCRL-51609, Lawrence Livermore Laboratory, 1974년 7월 12일; Michael Monsler 및 Charles Hendricks, "Glass Microshell Parameters for Safe Economical Storage and Transport of Gaseous Hydrogen", the Fuel Cell for Transporatation TOPTEC meeting, Alexandria, VA, 1996년 4월 1일자로 발표, 등에 개시된 바와 같이 글래스는 주변 온도(대략 25°C)에서의 비투파성에서 높은 온도에서의 높은 투파성으로 효과적으로 스위칭된다. 이상 기체 법칙에서 주어진 바와 같이 고압력 수소 내의 미세 기포의 냉각은 냉각된 가스의 압력하에서는 수소를 효과적으로 가두게 되는데, 예를 들어 27.6 MPa(4000psig)(425°C)로 처리된 미세 기포는 27°C에서는 $(27.6\text{MPa})x(300\text{K}) / [(273\text{K} + 425\text{C})] = 11.9\text{MPa}$ 로 채워진다. 이와 유사하게, 39.5MPa(425°C)로 충진된 미세 기포는 27°C에서 17.0MPa이다.

미세 기포에 포함된 수소의 양의 하위 한계는 볼 베어링(중량으로)과 3.5그램의 글리세롤(일정한 압력에 대해)과 함께 일반적인 풍선내에 알고 있는 질량의 미세 기포를 배치하고, 풍선을 뮤음으로써 측정된다. 부피는 측정되고(눈금 표시된 실린더의 기름 컬럼의 변위에 의해), 풍선과 내용물은 대부분의 미세 기포를 터뜨리기 위해 138.0MPa로 압력이 가해진다. 방출된 수소는 상압에서 풍선 부피를 증가시키고, 기름 컬럼의 변위에 의해 재측정된다. 27.6MPa(425°C)로 압력이 가해진 미세 기포는 충진된 미세 기포의 0.060g으로부터 수소 11.5cc를 생성하고 39.5MPa(425°C)에서 충진된 미세 기포는 0.040g으로부터 10.0cc를 생성한다. 가스의 양은 모든 미세 기포가 분쇄되지 않고, 특히 강하고, 작은 직경과, 높은 어스 펙트 비(벽 두께/직경)의 미세 기포의 경우 일부의 수소가 글리세롤에 용해되기 때문에, 하위 한계가 있게 된다. 이를 값은 각각 미세 기포의 7.78 millimoles H_2/g (1.56 millimoles/cc)와 미세 기포의 10.1millimoles H_2/g (2.02 millimoles/cc)를 의미한다. 완전하게 충진되고 분쇄된 미세 기포를 가정할 때, 절대적으로 예상된 농도는 각각 2.61millimoles/cc와 3.74millimoles/cc이다. 가압 분쇄 방법에 의해 측정된 값은 예상된 값보다 40%와 46%로 더 적고, 이것은 다수의 미세 기포가 분쇄되지 않고 110MPa의 수력학적(hydraulically) 과잉 압력의 인가를 견딜 수 있다.

충진동안 분쇄 범위의 측정

도 5는 41.4MPa 압력에서 충진된 미세 기포의 표시 샘플의 주사 전자 마이크로 그래프(SEM)를 도시한다. 27.6MPa에서 가압된 미세 기포로부터의 유사한 SEM에서는 분쇄된 흔적이 최소로 나타나지만, 분쇄된 미세 기포의 파편(48)의 명확한 증거가 도 5에서의 41.4MPa에서 가압된 것들중에서 나타난다. 분쇄의 범위는 이하와 같이 추산된다.

충진된 미세 기포의 부피 밀도의 변화는 중량 측정으로 측정된다. 각 뮤음으로부터의 미세 기포의 샘플들은 교정된 부피를 가진 유리병으로 팩킹되고 부피가 더 이상 변화가 없을 때까지 계속 가볍게 두드려져 거의 밀리그램의 1/10까지 측정된다.

5mL와 1mL의 부피에 대해 이렇게 4회 질량이 측정되고, 미충진된 깨끗하고 건조한 유리병과 비교된다. 수소 충진된 그리고 비어있는 미세 기포들의 평균 부피 밀도와 밀도 차이는 425°C에서 27.6MPa로 충진된 미세 기포의 제1 뮤음(11.8g)에 대해 아래의 표 2에서 요약된다.

표2

수소로 충진된 미세 기포의 밀도(1ml 부피) = $0.2111 \pm 0.0009 \text{ g/cm}^3$

수취된 그대로의(as-received) D32/4500 미세 기포의 밀도(1ml 부피) = $0.2017 \pm 0.0020 \text{ g/cm}^3$

차 밀도(1ml 부피) = $0.0096 \pm 0.0029 \text{ g/cm}^3$

수소로 충진된 미세 기포의 밀도(5ml 부피) = $0.2064 \pm 0.0002 \text{ g/cm}^3$

수취된 그대로의 D32/4500 미세 기포의 밀도(5ml 부피) = $0.1982 \pm 0.0002 \text{ g/cm}^3$

차 밀도(5ml 부피) = $0.0082 \pm 0.0004 \text{ g/cm}^3$

평균 차 밀도 = $0.0089 \pm 0.0033 \text{ g/cm}^3$

분쇄 범위의 정량적 추산은 이하와 같이 미세 기포의 알고 있는 충진 압력과 평균 내부 부피로부터 계산된 예상 밀도와 위의 평균 차 밀도를 비교함으로써 얻어진다.

1입방 센티미터당 미세 기포의 내부 부피는 실제(true) D32/4500 미세 기포의 평균 밀도(ASTM D2840-84로부터), $\rho_t = 0.32 \pm 0.02 \text{ g/cc}$, 소다 석회 봉규산염 클래스의 밀도 $\rho_g = 2.5 \text{ g/cc}$ 및 미세 기포 팩킹 비율(fraction)로부터 추산된다. 내부 부피는 평균 미세 기포의 외부 부피($\rho_g - \rho_t$) / ($\rho_g - \rho_{\text{air}}$)의 87.2%이다. 62.5%의 미세 기포 팩킹 비율은 부피 밀도(0.202g/cc)와 실제 밀도(0.32g/cc)의 비율이다. 팩킹 비율과 평균 미세 기포의 내부 부피 비율의 곱은 상대적 내부 부피 비율, 또는 5.5%로 얻어진다.

미세 기포의 내부의 55% 부피 비율내에 포함된 11.9MPa(117 대기압)의 압력과 300°K에서, 미세 기포의 1입방 센티미터 당 수소의 계산된 분자수는 $(117)(0.55)/24,617 = 0.00261 \text{ moles/cc}$ 이고, 5.23mg/cc의 수소 질량을 나타낸다. 8.9mg/cc의 관찰된 차 질량은 확실히 그보다 더 크다. 이는 분쇄된 미세 기포의 비율이 작기 때문인 것으로 보이며 전체 미세 기포의 간극내에 끼어 들어가는 파편은 부피가 아니라 질량을 추가시키기 때문이다. 만일 단이 부피당 f의 비율로 미세 기포가 분쇄되면, 파편들이 부피의 증가를 가져오지 않는다고 가정하면 감지되는 부피 밀도가 이 파편에 의해 증가된다. 그러므로, $0.32 \text{ fg/cc} = (8.9 \text{ mg/cc} - 5.74 \text{ mg/cc})$ 의 관계는 $f = 0.009$ 또는 미세 기포의 1.0%가 이 충진 압력에서 분쇄됨을 나타낸다.

39.4MPa(425°C)에서 충진된 D32/4500 미세 기포의 30g 뮤음에 대한 대응되는 값들은 아래의 표 3에 주어진다.

표 3

충진된 미세 기포의 중량 측정의 차 밀도 = $0.0281 \pm 0.0002 \text{ g/cm}^3$

17.0MPa(300K)에 대한 계산된 차 밀도 = 0.00747

감지되는 밀도의 증가로 나타나는

분쇄된 미세 기포의 비율 $f = 0.064$ 또는 6.4%

실시예 2. 바인더가 인가된 스프레이를 사용하여 테이프 상에 수소 충진된 미세 기포를 코팅.

실시예 1에서의 것들과 유사한 클래스 미세 기포는 425°C에서 44.7MPa의 압력으로 실시예 1과 동일한 절차를 사용하여 수소로 가득채워 진다. 이는 27°C에서 21.0MPa로 미세 기포를 코팅하도록 된 것이다. 충진된 미세 기포의 다중층은 투명한 아크릴 페인트 스프레이(No. 02000 SparayonTM from Sherwin Williams, Inc)를 사용하여 PET로된 7cm의 폭 및 12.5마이크로미터 두께의 망(web)의 양면에 다음과 같이 코팅된다. 스프레이 용기는 망(web)과 25~30cm의 거리를 두고, 약 30cm의 거리에 대해 대략 10cm/sec의 속도로 그 길이에 대해 평행하게 이동된다. 스프레이한 후 즉시, 수소 충진된 미세 기포는 망(web) 표면을 완전히 커버하도록 스프레이된 망(web)상에 자유롭게 뿌리는 반면에, 미세 기포를 주위로 빨리 되튀도록 하고 완전한 층을 형성하도록 하부로부터 망(web)을 흔든다. 아크릴 코팅이 건조하도록 약 30초 후에, 절차는 미세 기포의 제1 층상에 미세 기포의 제2층을 부착하는 것을 반복한다. 마지막으로 아크릴 스프레이의 제3 코팅은 전체 바인더로 동작하도록 미세 기포의 제2 층의 상면에 추가된다. 이 과정은 이때 망의 다른 30cm 상에서 반복된다.

도 7은 실시예의 이중으로 코팅된 PET의 절단 예지의 일반적인 스캐닝 전자 마이크로그래프를 도시한다.

코팅된 미세 기포의 단위 영역당 평균 질량은, 이렇게 코팅된 망 부분들의 측정된 면적 밀도를, 클래스 미세 기포가 없으나 동일한 양의 아크릴 스프레이 바인더가 인가되도록 제어된 부분들과 비교하여 결정된다. 결과는 1.23mg/cm²이다. 표 4의 데이터는 실시예의 코팅된 테이프 샘플의 모든 특성을 요약하며, 표 1에서 사용된 에너지 밀도 용도, 동일한 연료 전지 성능 계수를 가정한다. 미세 기포가 코팅된 망(web)의 단위 면적당 포함된 수소의 일반적인 양은 2.52×10^{-5} moles/cm²이다.

실시예의 미세 기포가 로딩된 테이프의 에너지 밀도는, 41.4MPa로 미세 기포 충진 압력을 증가시키고 캐리어 지지체와 바인더의 무게를 감소시키는 것에 의해 표 1에서의 가설적인 예의 경우와 부합하도록 증가될 수 있다. 테이프 특성에서 필요한 변화는 아래의 표 4의 "개선된 실시예 2"의 데이터에 도시된다.

표 4. 충진 압력은 높고 캐리어 무게는 낮은, 실시예 2와 개선된 실시예에서 미세 기포가 로딩된 테이프의 측정된 특성의 비교.

측정된 테이프 특성	실시예 2(21.0MPa)	개선된 실시예 2(41.4MPa)
충진된 미세 기포의 부피 밀도	0.2262 g/cm ³	0.2262 g/cm ³
21.0MPa이나 41.4MPa에서 충진된 미세 기포의 cm ³ 당 H ₂ 의 분자	4.64×10^{-3} mol/cm ³	9.13×10^{-3} mol/cm ³
21.0MPa이나 41.4MPa에서 충진된 미세 기포의 그램당 H ₂ 의 분자	2.05×10^{-3} mol/g	4.03×10^{-3} mol/g
양면이 코팅된 캐리어의 cm ³ 당 미세 기포로딩 밀도	1.23 mg/cm ²	1.23 mg/cm ²
캐리어의 cm ³ 당 H ₂ 의 분자	2.52×10^{-5} mol/cm ³	4.96×10^{-5} mol/cm ³
95%의 분쇄에 대한 8cm 폭의 테이프의 cm ³ 전진 당 방출된 h ₂	1.92×10^{-4} mol/cm	3.78×10^{-4} mol/cm
7.36 x 10^{-5} mol/sec의 평균 발생률에 대한 테이프 속도	0.383 cm/sec	0.195 cm/sec
4.8시간동안 10.2watt가 발생하기 위한 테이프 길이	66.2meters	33.7meters
전체 테이프 길이에 대한 요소 중량 비율 캐리어 기판 바인더 글래스 미세 기포 수소	90.1g(0.0125mm) 33.9g 62.5g 2.67g(1.4% by wt)	22.5g(0.0061mm) 12.5g(75%less/area) 31.25g 2.67g(3.9% by wt)
테이프 두께	0.015cm	0.014cm
수소의 분자 밀도	7.06 mol/kg	19.06 mol/kg
비 에너지 밀도(연료 전지 실시예에 대한)	259 Whr/kg	710 Whr/kg
부피 측정의 에너지 밀도(연료 전지 실시예에 대한)	62 Whr/liter	121 Whr/liter

실시예 3. 접착 가능층을 사용하는 테이프 기판상의 글래스 미세 기포의 코팅.

세 가지 형태의 수성 에멀젼(emulsion) 코팅층 PET 기판이 글래스 미세 기포의 단일 층을 결합하는 방법들을 평가하는데 사용된다. 코팅 A는 Philadelphia, PA에 소재한 Rohm and Haas Co.에 의해 제조된 자기 가교 결합 아크릴 에멀젼인 RhoplexTM HA-8이다. 코팅 B는 Allentown, PA에 소재한 Air Products and Chemicals, Inc의 비닐 아세테이트-에틸렌 에멀젼인 AirflexTM 426이다. 코팅 C는 AirflexTM 460 및 그에 관련된 물질이다. 다양한 크기의 Meyer 바와 다양한 농도의 세 개의 에멀젼을 갖는 0.025mm 두께의 PET 상의 핸드스프레드(handspread)가 제조되고 공기 건조(air dry)된다. 코팅 중량이 측정되고 주어진 세트의 코팅 조건(Meyer 바와 물속에서의 퍼센트 에멀젼 농도)의 설정에 대한 필름 두께를 결정하기 위해 주사 전자 현미경을 사용하여 분석된다. 두 가지 방법, 즉 가열 결합 방법 및 습식 결합 방법은 코팅된 PET 기판에 미세 기포의 단일층의 부착을 평가하는데 사용된다.

가열 결합 미세 기포 방법

제1 방법으로는, 핸드스프레드의 조각들은 에멀젼이 점착성이 있게 될 때까지(약 60~90°C) 뜨거운 플레이트상의 유리 그릇에서 가열되며, 이때 글래스 미세 기포들이 에멀젼 위에 쏟아 부어지고, 에멀젼 표면을 완전히 덮도록 접시를 부드럽게 손으로 흔든다. 이 접시는 열원으로부터 제거되고 냉각된 후, 과잉의 미세 기포는 손가락으로 PET 시트를 훈들거나 떼어냄으로써 PET로부터 제거된다. 에멀젼 코팅된 PET상에 유지되는 미세 기포는 표면이 손가락으로 털어내어지고, 미세 기포가 제거되지 않도록 단단하게 부착된다. 아래의 표 5는 6개의 코팅에 대한 제1 방법에 의하여 제공된 미세 기포의 대량 로딩에 대한 결과를 요약한다.

표 5. PET에 미세 기포의 단일층을 부착하기 위한 가열 결합 방법

샘플 #, 코팅 형 & Meter 바	% 물속의 에멀젼	코팅 중량 mg/cm ²	코팅 두께 microns	접촉 온도 °C	로딩된 미세 기포 mg/cm ²	미세 기포 층	
						유효 두께 microns	미세 기포 단일층 비율*
3-1 A 7S	100	0.71	20	99	0.51	25.4	0.58
3-2 B 12	25	0.26	8.5	92	0.71	35.5	0.81
3-3 B 7B	100	0.90	25	99	0.71	35.5	0.81
3-4 B 3S	25	0.22	7.3	80	0.65	32.5	0.75
3-5 C 3B	25	0.09	1.6	80	0.69	34.5	0.79
3-6 C 7B	100	1.06	17.5	99	0.58	29.0	0.67

*이 표시는 43.6 μm의 평균 구 직경으로 나누어진 유효 층 두께이다.

미세 기포의 알고 있는 부피 밀도와 표 5의 로딩된 질량 데이터로부터, 계산된 유효 층 두께가 결정되고, 그리고 그로부터 단일층 팩킹 비율이 결정된다(표 5). 도 4a 및 도 4b는 두개의 시각(viewing angle)과 배율에서 표 5의 샘플 3-3으로부터 미세 기포 코팅된 PET의 대표적인 SEM 마이크로그래프를 도시하는데, 단일층 팩킹은 시각적으로 표 5에서 계산된 값에 부합된다. 5개의 다른 샘플로부터의 마이크로그래프는 유사하다. 도 4b에 도시된 샘플 3-3의 일부는 모든 크기의 미세 기포를 카운트하여 대략 1.2×10^5 미세기포 갯수/cm²이다. 이는 정확한 치수의, 입방체 팩킹된 구의 단일층에 대해 계산된 $9.9 \times 10^4/cm^2$ 보다 약간 더 크다.

표 5의 데이터와 도 4a 및 도 4b는 미세 기포가 대략 2~25마이크로미터의 범위내 두께의 가열 접착화된 에멀젼 층과 단순히 접촉하는 것에 의해 충분하게 높은 단일층 팩킹 밀도로 적합하게 부착됨을 보여준다. 예상치 못한 결과로서, 미세 기포의 낮은 질량은 접착층과 접촉된 바닥의 점에서만 적절한 부착이 되도록 한다. 에멀젼 층은 가능한 한 작은 로딩 질량을 갖도록 글래스 미세 기포를 기판에 접착하는데 가능한 한 적은 접착제를 사용하는 것이 바람직하다. 이는 또한 유출(release) 단계동안 미세 기포의 최대 수를 분쇄시키기에 용이하도록 하는 관점으로 볼 때 바람직한 두께이다. 너무 두껍거나 부드러운 결합층은 미세 기포에 쿠션을 줄 수 있는 것으로 생각되고, 완전한 분쇄를 방지할 수 있다. 양면에 에멀젼으로 코팅된 망(web)의 양면에 미세 기포를 부착하는 것은 수소 밀도를 최적으로 하기 때문에 바람직한 구성이다.

도 6에 도시된 바와 같이 지지체에 대해 가열 결합(47)된 가스 충진된 미세 기포(45)는 아크릴 스프레이의 얇은 표면 굴곡을 따르는 접착층(49)으로 오버코팅(overcoating)된다.

습식 결합 미세 기포 방법

미세 기포는 코팅이 건조되기 전에 Meyer 바를 코팅한 후 즉시 코팅된 에멀젼에 공급된다. 과잉의 미세 기포를 제거하기 위해 기판을 건조시키고 흔든 후, 미세 기포의 로딩 질량은 표 6에 도시된 샘플들에 대해 결정된다. 수취된 상태대로의 에멀젼을, 접착성을 얻기 위해 충분히 천천히 건조되도록 희석시키는 것이 필요함이 발견되었다. 일반적으로, 코팅된 PET 기판상의 미세 기포의 분포 균일도와 접착성이 가열 결합보다는 열약함이 관찰된다. 미세 기포총 팩킹 비율에 의해 나타나 어지는 대로, 캐스트(cast)층이 건조됨으로써 고르지 않은 덮힘(coverage)과 미세 기포의 층층이 쌓임에 의해 샘플형 3-7 및 3-8은 미세 기포의 단일층보다 더 많은 층을 유효히 가지게 된다. 초과된 미세 기포는 단단하게 지지되지 않는다.

표 6. 습식 결합 미세 기포 접착 방법

샘플 #, 코팅형 & Meyer 바	% 물속의 에멀젼	코팅 중량 mg/cm ²	미세 기포 로딩 mg/cm ²	미세 기포 총	
				효과적인 두께 microns	미세 기포 단일층 비율
3-7 C 7B	50	1.06	1.23	61.5	1.4
3-8 B 7B	50	0.45	1.06	53	1.2
3-9 A 7B	50	0.36	0.69	34.5	0.79

실시예 4. 저 중량 기판상의 수소 충진된 미세 기포의 이중층

15.2cm의 폭의 대략 0.0125mm 두께의 PET가 감긴 약 39.7m가 분당 6.1m로 RhoplexTMHA-8 에멀젼의 50중량%의 용해제로 양면에 그라비어(gravure) 코팅되었다. 두개의 연속적인 코팅에 대한 측정된 건조된 에멀젼 코팅 중량은 0.17mg/cm²과 0.13mg/cm²이다. 이들은 3.5~4.5 마이크로미터의 접착층 두께에 대응한다. 폴리에틸렌 라이너가 완화(release)층으로 사용되며, PET와 함께 감겨 있다.

이중 코팅된 PET의 7.6cm x 30.5cm 스트립은 대략 80°C로 가열된, TeflonTM으로 코팅된 A1 팬에 놓여 진다. 170MPa(300°K)에서 수소 충진된 미세 기포가 가열된 샘플의 상면상에 부어지고 전체 표면을 커버하게 되도록 부드럽게 브러싱(brushing)된다. 샘플은 돌려지고 미세 기포가 다른 면에 부착되어 냉각된다. 과다한 미세 기포는 손가락으로 시트를 흔들거나 뜯어냄으로써 제거된다.

미세 기포와 에멀젼이 코팅된 PET 베이스의 측정된 질량 로딩은 3.19mg/cm²이고, 미세 기포만은 0.934mg/cm²이다. 18.7 millimoles/g(또는 3.74 millimoles/cm²)의 미세 기포의 17.0MPa(300°K에서)내의 계산된 수소 농도는 테이프의 1.75×10^{-5} moles/cm² 또는 5.48 moles/kg의 테이프상에 대한 수소 로딩을 의미한다. 실시예 1에서의 연료 전지 모델에서, H₂의 39.1 Whr/mole이 소비되고, 이 로딩은 209 Whr/kg의 내재적인 중량 측정 밀도를 나타낸다. 표 1에 제시된 바와 같이 밀도를 증가시키는 가장 쉬운 방법은 더 높은 압력으로 미세 기포를 가득 채우는 것이다. 300°K의 41.4MPa에서, 에너지 밀도는 510Whr/kg이다. 이러한 압력은 다중 단계 충진 처리와 저 충진 온도를 사용하여 얻어질 수 있다. 저 밀도 지지체(PET와 접착층)를 사용하는 것을 정확히 에너지 밀도를 증가시키는데 도움을 준다.

실시예 5. 250°C에서의 미세 기포의 충진

상기 실시예에서 사용된 바와 같이 동일한 타입의 글래스(glass) 미세 기포 20그램은 8시간동안 254°C에서와 27.7MPa에서의 압력을 내에서 가열됨으로써 의해 수소로 가득 채워진다. 미세 기포를 분쇄시킴에 따라 방출된 수소는 예상된 양과 잘 부합하며 237cc/g으로 측정된다. 이는 250°C가 수소로 글래스 미세 기포를 채우기 위한 적합한 온도임을 나타낸다.

실시예 6. 테이프 상의 미세 기포의 분쇄

2.54cm의 직경과 8cm의 길이로 된 한 쌍의 고체 알루미늄 실린더는 금속과 플레이트사이에서 서로 평행하게 장치된다. 실린더는 500 그레이드(grade)의 411Q 타입 습식형이나 건조형 TRI-M-ITE 샌드 페이퍼(sand paper)(3M Co.)로 싸여 진다. 실리더의 단부 사이에 부착된 두개의 작은 스프링은 서로를 향해 끌어당겨서 실린더 사이의 접촉 라인에서 샌드페이퍼에는 압력이 가해진다. 두개의 스프링에 의해 제공된 힘은 몇백 그램의 중량과 동일하게 추산된다. 실시예 2에서 제조된 코팅된 망(web)의 7cm의 폭의 스트립은 실린더 사이에서 손으로 끌어내어 지고, 기계적인 전단 응력(shear)과 압력의 결합에 의해 글래스 미세 기포를 분쇄한다. 실린더를 통해서 통과하는 테이프 영역의 SEM 실험은 약 90%의 분쇄를 보여준다.

이렇게 방출된 수소는 전기 에너지의 생성을 위한 연료 전지의 양극에 직접 공급될 수 있다. 가스가 산화제인 응용에서는, 연료 전지의 음극에 연결된다.

본 발명의 다양한 변경과 변화는 본 발명의 범주와 사상에 벗어남이 없이 종래 기술의 당업자에게는 명백하며, 이상의 실시예에 부당히 한정되지는 않음이 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

가압된 가스가 충진된 미세 기포들을 포함하는 적어도 하나의 수용(containment) 수단을 포함하는 물품에 있어서, 상기 가스는 상기 미세 기포들을 분쇄시킴으로써 요구시에 제어 가능하게 방출될 수 있는 것인, 물품.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 수용 수단은 지지체 상의 접착층, 다공성 망(web), 홀더(holder), 엔VELO프(envelope), 및 백(bag) 중 적어도 하나를 포함하는 물품.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 물품은 전기 화학적 전원 장치에 수소나 산소를 제공하기 위한 것인, 물품.

청구항 5.

제어된 레이트(rate)로 가스를 운송하는 방법에 있어서,

- a) 제1항 또는 제2항의 물품을 제공하는 단계와,
- b) 상기 가압된 가스가 충진된 미세 기포들을, 제어된 레이트로 분쇄에 의하여 상기 미세 기포들로부터 상기 가스를 제어 가능하게 방출하는 수단에서 처리되도록 하는 단계를 포함하는 가스 운송 방법.

청구항 6.

제어된 레이트(rate)로 가스를 운송하는 장치에 있어서,

- a) 제1항 또는 제2항의 물품과,
- b) 분쇄에 의하여 상기 미세 기포들로부터 상기 가스의 방출을 일으키는 수단과,
- c) 부하에 의해 결정되는 제어된 레이트(rate)로 전기 화학적 전원 디바이스(electrochemical power device)에 가스를 방출하기 위한 피드백 및 제어 수단을 포함하는 가스 운송 장치.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

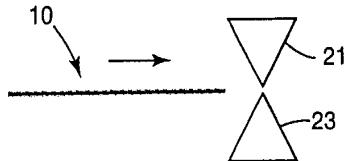
삭제

청구항 14.

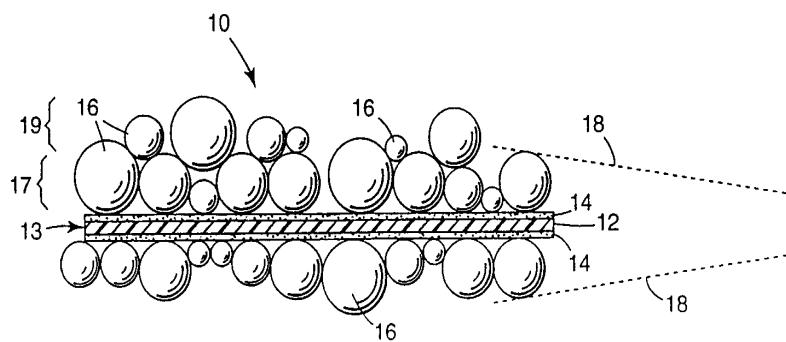
삭제

도면

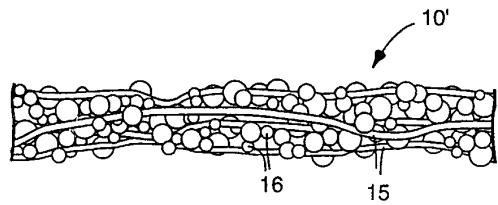
도면1



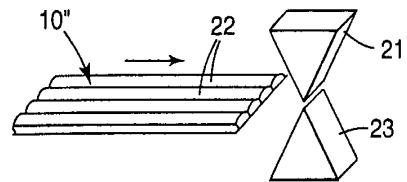
도면1a



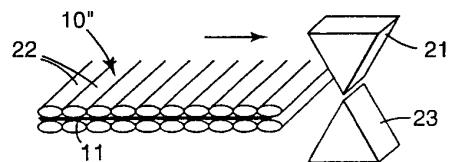
도면1b



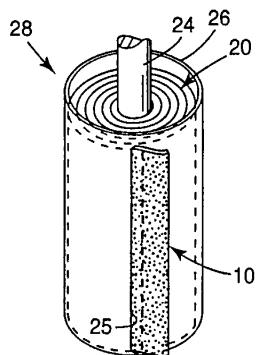
도면1c



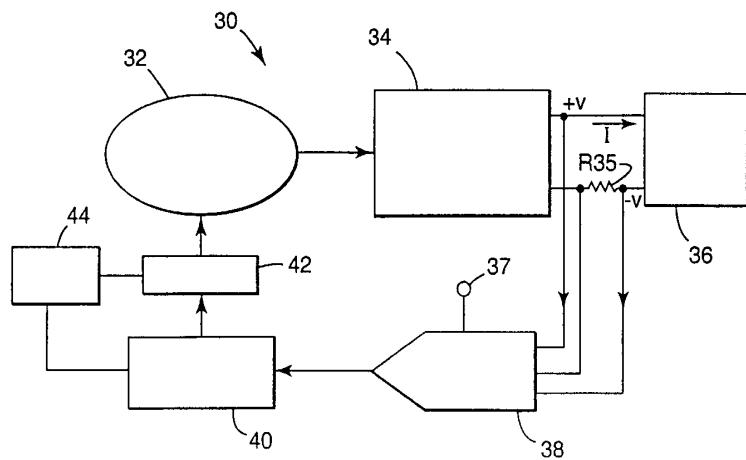
도면1d



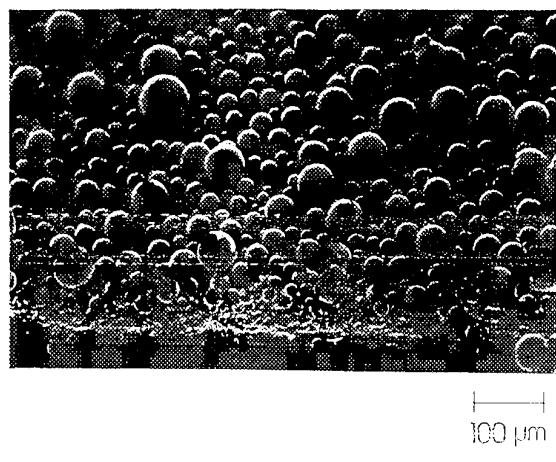
도면2



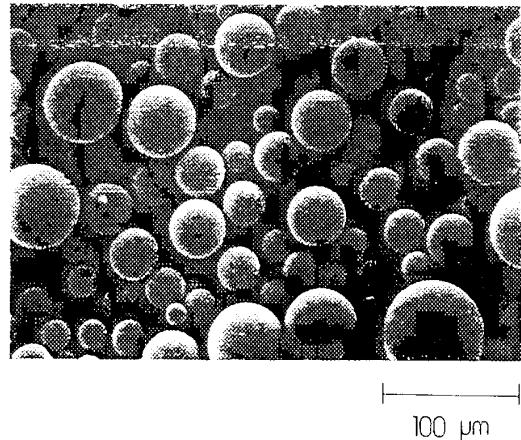
도면3



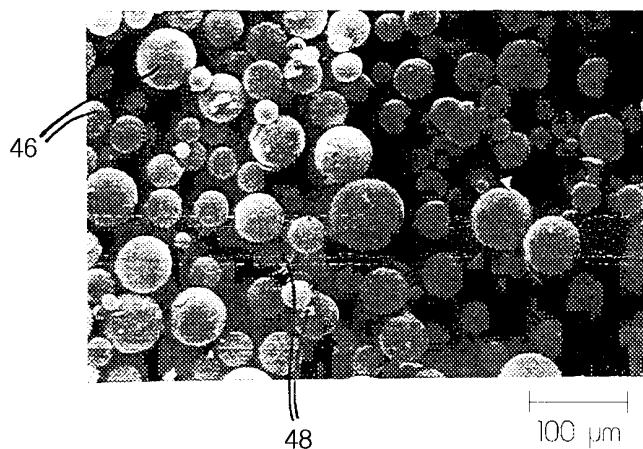
도면4a



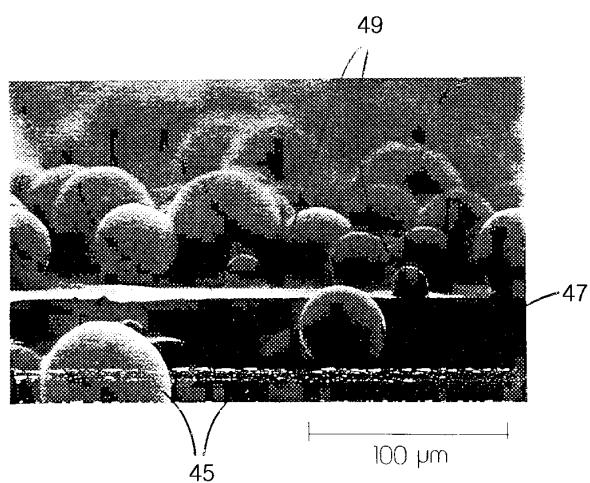
도면4b



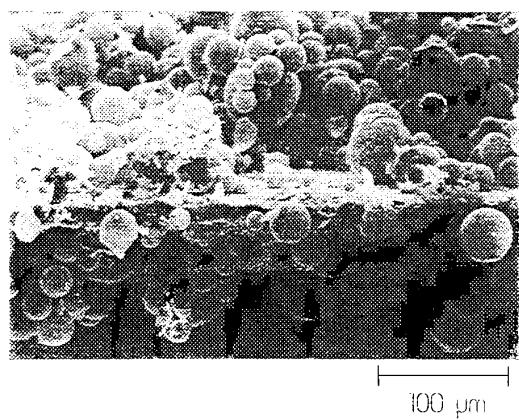
도면5



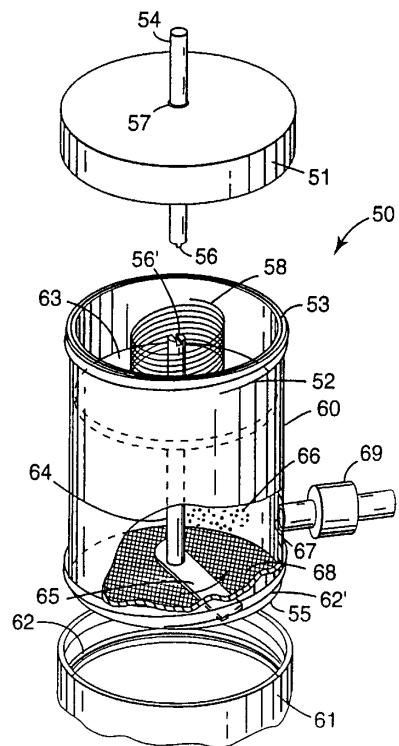
도면6



도면7



도면8a



도면8b

