



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 36 245 T2** 2007.06.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 958 628 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 36 245.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/03935**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 915 045.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/021772**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.03.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.05.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 8/04** (2006.01)

H01M 8/06 (2006.01)

H01M 8/00 (2006.01)

F17C 1/00 (2006.01)

F17C 7/00 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

748701 13.11.1996 US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining and Manufacturing Company,
St. Paul, Minn., US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

DEBE, K., Mark, Saint Paul, MN 55133-3427, US

(54) Bezeichnung: **LAGERUNG UND ABGABE VON UNTER DRUCK STEHENDEN GASEN IN MIKROBLASEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft einen Gegenstand und ein Verfahren zum Speichern, Abgeben und Freisetzen von Gasen aus unter Druck stehenden Mikrobblasen. Der Gegenstand ist als Speicher- und Abgabesystem für Brennstoffe oder Oxidationsmittel zur Versorgung elektrochemischer Leistungsvorrichtungen, wie Brennstoffzellen und chemischen Batterien, insbesondere denjenigen, die in tragbaren Leistungseinrichtungen verwendet werden, nützlich.

[0002] Im Fachgebiet ist es bekannt, Gase, einschließlich gasförmigen oder flüssigen Wasserstoffs und Sauerstoffs, in Druckbehältern oder -tanks für Massengut aufzubewahren. Derartige Behälter für Massengut lassen sich nicht einfach transportieren und verlangen erhebliche Sorgfalt beim sicheren Umgang, insbesondere bei der kryogenen Speicherung.

[0003] Drucktanks weisen aufgrund des Gewichts des Tanks oder des Metallzylinders, die für die Beständigkeit gegenüber hohen Drücken erforderlich sind, wenn Sicherheit ein ausschlaggebender Faktor ist, eine niedrige gravimetrische Energiedichte auf und verlangen zur gesteuerten Abgabe einen Druckregler.

[0004] Im Fachgebiet ist es ebenfalls bekannt, Wasserstoff in Form von aufladbaren Metallhydriden oder reaktiven chemischen Hydriden zu speichern. Die Speicherung von Wasserstoff in losen Chargen aus Glasmikrobblasen wurde ebenfalls als ein Brennstoffabgabesystem für Verbrennungsmotoren in Kraftfahrzeugen vorgeschlagen, wobei der Wasserstoff durch Erwärmen freigesetzt wird und aus den Glasmikrobblasen hinausdiffundiert, sodass diese erneut befüllt werden können. Siehe US-Patent Nr. 4,328,768, 4,211,537 und 4,302,217. Die Fähigkeit von Glasmikrobblasen, mit Wasserstoff gefüllt zu werden und diesen bei Drücken von mehr als 41,4 MPa (6000 psig) über längere Zeiträume einschließen zu können, wurde von P.C. Souers, R.T. Tsugawa und R.R. Stone, "Fabrication of the Glass Microballoon Laser Target," Bericht Nummer UCRL-5 1609, Lawrence Livermore Laboratory, 12. Juli 1974, und Michael Monsler und Charles Hendricks, "Glass Microshell Parameters for Safe Economical Storage and Transport of Gaseous Hydrogen," vorgelegt am 1. April 1996 anlässlich der Konferenz Fuel Cells for Transportation TOPTEC, Alexandria, VA, offenbart.

[0005] Wie im vorstehend genannten Stand der Technik offenbart, werden die Mikrobblasen bei der Speicherung von Wasserstoff in Glasmikrobblasen als Schüttgut auf Temperaturen in der Größenordnung von 250 °C oder mehr erwärmt, um die Freisetzung des Wasserstoffs durch Diffusion durch die Wände der Glasmikrobblasen zu bewirken. Diese sollen wiederverwendbar sein. Siehe beispielsweise US-Patent Nr. 4,328,768, das mit Wasserstoffgas gefüllte Mikrobblasen offenbart, die erwärmt werden, damit Gas zur Versorgung eines Verbrennungsmotors herausdiffundiert; US-Patent Nr. 4,211,537 und US-Patent Nr. 4,302,217, die Verfahren zur Versorgung mit Wasserstoff offenbaren. Diese hohen Temperaturen sind sowohl aus Sicherheitsgründen als auch aufgrund der zum Erwärmen der Mikrobblasen erforderlichen Energie, damit eine Freisetzung stattfindet, nicht für tragbare Leistungseinrichtungen (bis zu 3 kW) günstig. Ein schnelles Beenden und ein schneller Beginn der Freisetzung ist kein Merkmal dieses Ansatzes.

[0006] Zur Abgabe und Freisetzung von gespeichertem Wasserstoff gehört die thermische oder chemische Aktivierung der Hydride zur Freisetzung von Wasserstoff oder das thermische Erwärmen der Glasmikrobblasen, das ausreicht, um das Herausdiffundieren des Wasserstoffs durch die Wände der Glasmikrobblasen (der umgekehrte Vorgang zum Befüllen) zu ermöglichen.

[0007] Metallhydride sind moderne Wasserstoffspeichermaterialien zur Versorgung von tragbaren Brennstoffzellenvorrichtungen mit Wasserstoff, können jedoch durch die gravimetrische Energiedichte, Aufnahme bei hohem Druck oder Freisetzen bei hoher Temperatur und thermisches Management begrenzt sein. In Verbindung mit modernen Brennstoffzellen, die nahe der Umgebungstemperatur betrieben werden, bieten Hochleistungs-Metallhydride derzeit 200–225 Wh/kg, einschließlich Verpackung des Aufnahmemittels.

[0008] Reaktive chemische Hydride weisen höhere Energiedichten auf, deren gesteuerte Freigabe ist jedoch problematisch. Es wird angenommen, dass reaktive chemische Hydride 500 Wh/kg erreichen können, dies ist jedoch nicht immer praktisch oder sicher, da die Entwicklung von Wasserstoff, wenn sie einmal angefangen hat, nicht leicht zu stoppen ist.

[0009] Sicherheitsprobleme, Gewicht, thermisches Management, Druckspeicherung und Steuerung sowie Tragbarkeit stellen Probleme bei herkömmlichen Speicher- und Abgabesystemen für Gase dar.

[0010] Die vorliegende Erfindung ist durch die Merkmale in den Ansprüchen definiert und stellt einen Gegen-

stand bereit, der mindestens ein Aufnahmemittel aufweist, das mit Druckgas gefüllte Mikroblasen aufweist, wobei das Gas bei Bedarf durch Zerschneiden der Mikroblasen gesteuert freisetzbar ist. Das Aufnahmemittel kann ein Träger, wie eine bogenförmige Auflage oder eine poröse Bahn mit einer haftfähigen oder klebrigen oder klebrig machbaren Oberfläche oder Schicht sein. Es kann auch eine mit Mikroblasen beladene poröse Bahn sein. In einer anderen Ausführungsform kann das Aufnahmemittel ein gasdurchlässiger oder gasundurchlässiger Halter, Umschlag oder eine derartige Tasche sein oder es kann mehrere kleine Umschläge auf einem oder ohne Träger sein. Die Mikroblasen in dem Halter, dem Umschlag oder der Tasche können gebunden oder festgehalten sein. Das Gas ist vorzugsweise ein reduzierendes Gas, wie Wasserstoff, oder ein oxidierendes Gas, wie Sauerstoff.

[0011] In einem anderen Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Abgabe eines Gases mit einer gesteuerten Geschwindigkeit bereit, aufweisend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines wie vorstehend definierten Gegenstands, der mindestens ein Aufnahmemittel aufweist, das mit Druckgas gefüllte Mikroblasen trägt, wobei das Gas bei Bedarf freisetzbar ist, und
- b) Aussetzen der mit Druckgas gefüllten Mikroblasen an Mittel zur Freisetzung des Gases aus den Mikroblasen mit einer gesteuerten Geschwindigkeit durch Zerschneiden.

[0012] Das Mittel zur Freisetzung des Gases ist vorzugsweise ein mechanisches Mittel, wie Zerkleinern durch Druck- oder Zugbelastung, Scherbeanspruchung oder Dehnen, ein thermisches Mittel, wie Strahlungswärme, Leitungswärme oder Konvektion, oder ein akustisches Mittel, wie Ultraschallbehandlung, um ein Zerschneiden der Mikroblasen zu verursachen. Zu weiteren mechanischen Mitteln gehören piezoelektrisch angetriebene Minihämmer, die die Mikroblasen belasten, sodass deren Innendruck zu einem Bersten der Mikroblasen führt.

[0013] In noch einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung eine Vorrichtung zur Abgabe von Gas mit einer gesteuerten Geschwindigkeit bereit, umfassend:

- a) einen wie vorstehend definierten Gegenstand, der mindestens ein Aufnahmemittel aufweist, das mit Druckgas gefüllte Mikroblasen trägt, wobei das Gas bei Bedarf freisetzbar ist,
- b) ein Mittel zum Verursachen der Freisetzung des Gases aus den Mikroblasen durch Zerschneiden und
- c) ein Rückmeldungs- und Steuermittel zum Zuführen von Gas mit einer Geschwindigkeit, die von der Last bestimmt wird.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform kann ein erfindungsgemäßer Gegenstand zu einer zylindrischen Form (wie eine Rolle 35-mm-Diafilm) zusammengerollt und derart in einer austauschbaren Patrone verpackt werden. Ein Ausgabeschlitz in der Verpackung kann Teil des Zerschneidmittels sein.

[0015] In noch einem weiteren Aspekt fällt auch die Bereitstellung lose gepackter Mikroblasen in zahlreichen kleinen Umschlägen mit oder ohne zusätzliche Unterlage und das anschließende Zerschneiden zur Freisetzung des Gases in den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung. In einigen Anwendungsformen kann es wünschenswert sein, die mit Mikroblasen gefüllten Umschläge auf einer Unterlage zu befestigen. Die Umschläge können dem Gas, aber nicht den Mikroblasen gegenüber porös sein und können als ein Behälter dienen, der sich nach dem Zerschneiden der Mikroblasen einfach entsorgen lässt. Derartige poröse Umschläge erleichtern die Abgabe des Gases.

[0016] In noch einem weiteren Aspekt fällt auch die Bereitstellung von lose gepackten Mikroblasen in einer einzigen großen Behältereinrichtung, wie einem Umschlag oder einer Tasche, und deren anschließendes Zerschneiden, während sie durch eine Öffnung oder ein Loch an einem bestimmten Ende der Tasche verteilt werden, wodurch das Gas freigesetzt wird, in den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung. Die Verpackung kann porös sein und kann das Zerschneidmittel vollständig enthalten, um so eine problemlose Handhabung und Entsorgung der Mikroblasen sowie eine problemlose Abgabe des Gases zu ermöglichen.

[0017] In zahlreichen Anwendungen wird die problemlose Handhabung gasgefüllter Mikroblasen, die Gewährleistung eines vollständigen Zerschneidens bei Bedarf und die problemlose Entsorgung erleichtert, wenn die Mikroblasen auf einer Unterlage befestigt sind. In der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Mikroblasen auf einem Träger befestigt oder darin eingeschlossen, der die Mikroblasen auch vor einem spontanen Zerschneiden aufgrund von Aneinandereiben bei der Handhabung oder der Verwendung schützt.

[0018] In dieser Anmeldung:

beschreibt "haftfähig", "klebrig" oder "klebrig machbar" eine Substanz, die mittels beispielsweise eines Rakels, eines Messers, eines Vorhangs, Eintauchen oder Sprühen auf eine Oberfläche aufgetragen werden kann und

die im Stande ist, Mikroblasen zu binden oder binden zu können;
 bedeutet "Träger" eine Transporteinrichtung, die Mikroblasen zu einem Zerklebungsmittel führt. In einigen Fällen umfasst er auch eine Unterlage;
 bezieht sich "Aufnahmemittel" auf einen Halter für gasgefüllte Mikroblasen; der Halter kann eine Unterlage zum Festhalten der gasgefüllten Mikroblasen darin oder darauf sein; oder der Halter kann eine Hülle für rieselfähige gasgefüllte Mikroblasen sein;
 bedeutet "Unterlage" ein Substrat oder ein bahnförmiges Aufnahmemittel für Mikroblasen und
 bedeutet "Bahn" eine bogenförmige Struktur, die porös oder nicht porös sein kann.

[0019] Die vorliegende Erfindung hat den Vorteil, dass sie zur Versorgung einer Wasserstoff/Luft-Brennstoffzelle, die bei Umgebungstemperatur betrieben wird, einen elektrochemischen oder chemischen Reaktanten in einem sicheren Format mit hoher gravimetrischer Energiedichte, potenziell 4 Gewichtsprozent Wasserstoff und proportional höher bei anderen Gasen, oder 700 Wh/kg bereitstellt. Die Versorgung mit Gas kann einfach und wiederholt angehalten und wieder begonnen werden und der Gegenstand, der die gasgefüllten Mikroblasen enthält, kann eine Haltbarkeit von Jahren aufweisen.

[0020] Brennstoffversorgungssystem, die die erfindungsgemäßen Speicher-, Abgabe- und Freisetzungssysteme nutzen, ermöglichen große Sicherheitsspannen für Brennstoff, Speicher und Abgabe, eine Betriebstemperatur nahe der Umgebungstemperatur und eine schnelle Aufladung. Diese Gegenstände sind insbesondere bei der Versorgung von tragbaren Leistungsvorrichtungen, wie einer Brennstoffzelle oder einem thermochemischen Generator, mit Brennstoff nützlich.

[0021] Im Vergleich zu Tank- oder Hydridspeichereinrichtungen für Wasserstoff bietet das erfindungsgemäße Abgabesystem aus unter Druck stehenden Mikroblasen auf einem Träger ein geringeres Gewicht und eine sicherere Handhabung und Aufladung einer tragbaren Leistungsvorrichtung. In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform bieten zerkleinerte Glasmikroblasen (Sand) und ein Träger (z.B. Polyethylenterephthalat (PET)) günstige umweltgerechte Entsorgung oder Recycling.

[0022] [Fig. 1](#) zeigt einen erfindungsgemäßen Gegenstand in Bandformat, der durch das Zerklebungsmittel geführt wird.

[0023] [Fig. 1a](#) zeigt eine vergrößerte Ansicht des Bands aus [Fig. 1](#) mit gasgefüllten Mikroblasen auf beiden Oberflächen eines Trägers.

[0024] [Fig. 1b](#) zeigt eine vergrößerte Ansicht eines nicht erfindungsgemäßen Gegenstands, wobei die Mikroblasen auf eine Fasermatrix angeheftet und von dieser gestützt werden.

[0025] [Fig. 1c](#) zeigt einen erfindungsgemäßen Gegenstand mit Umschlägen, die gasgefüllte Mikroblasen enthalten, welche aneinander und an einer Oberfläche einer fakultativen Unterlage befestigt sind.

[0026] [Fig. 1d](#) zeigt einen erfindungsgemäßen Gegenstand mit Umschlägen, die gasgefüllte Mikroblasen enthalten, welche aneinander und an beiden Oberflächen einer fakultativen Unterlage befestigt werden können.

[0027] [Fig. 2](#) zeigt ein verpacktes erfindungsgemäßes Format mit einer zylindrischen Form, in dem ein aufgerollter erfindungsgemäßer Gegenstand enthalten ist.

[0028] [Fig. 3](#) zeigt skizzenhaft ein Rückmeldungs- und Steuersystem zur Versorgung mit Brennstoff mit einer Geschwindigkeit, die von der Last bestimmt wird.

[0029] [Fig. 4a](#) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) (150 ×, 45° Ansicht) gasgefüllter Mikroblasen, die auf einem Substrat befestigt sind.

[0030] [Fig. 4b](#) zeigt eine REM (300 ×, Ansicht mit senkrechtem Einfall) der Probe aus [Fig. 4a](#).

[0031] [Fig. 5](#) ist eine REM (200 ×) gasgefüllter Mikroblasen.

[0032] [Fig. 6](#) ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (500 ×) gasgefüllter Mikroblasen, die an beiden Seiten eines Trägers befestigt und mit einer dünnen konformen Haftschrift überzogen sind.

[0033] [Fig. 7](#) ist eine REM (300 ×) einer Kantenansicht mehrerer Schichten gasgefüllter Mikroblasen, die aneinander und an beiden Seiten einer Unterlage befestigt sind.

[0034] [Fig. 8a](#) zeigt eine perspektivische Ansicht (wobei ein Teil herausgeschnitten ist) einer Verpackung für rieselfähige Mikroblasen mit einer Auslassöffnung und einem Abgabe- und Zerkleinerungsmittel für die Mikroblase; diese Verpackung fällt nicht in den Schutzzumfang der Ansprüche.

[0035] [Fig. 8b](#) zeigt eine perspektivische Ansicht (wobei ein Teil herausgeschnitten ist) der Abgabe und des Zerkleinerens rieselfähiger Mikroblasen; diese Verpackungseinrichtung fällt nicht in den Schutzzumfang der Ansprüche.

[0036] Der erfindungsgemäße Gegenstand stellt die Speicherung, Abgabe und gesteuerte Freigabe von Brennstoff- oder Oxidationsgasen an elektrochemische und chemische Vorrichtungen, die elektrische oder Wärmeenergie erzeugen, bereit. Diese Erfindung betrifft auch die Verfahren zur Herstellung des Gegenstands in einem bahnförmigen Format oder in einer Schichtstruktur.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform liegen das Aufnahmemittel und die gasgefüllten Mikroblasen in einem bogenförmigen Format vor und sind zu einer zylindrischen Form zusammengerollt, um so die volumetrische und gravimetrische Gesamtdichte des Gasspeicher- und -abgabesystems zu maximieren.

[0038] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die gasgefüllten Mikroblasen in mindestens einem Umschlag, mindestens einer Tasche oder mindestens einem Schlauch enthalten sein, der gegenüber dem Gas porös oder nicht porös sein kann. Der Umschlag, die Tasche oder der Schlauch können fakultativ ein Zerkleinerungsmittel, wie ein mechanisches, thermisches oder akustisches Mittel, enthalten. In anderen Ausführungsformen kann sich das Zerkleinerungsmittel außerhalb des Aufnahmemittels befinden.

[0039] Der Speicherabschnitt dieser Erfindung besteht aus hohlen Mikroblasen, die mit oxidierbaren oder oxidierenden Gasen unter hohem Druck befüllt sind.

[0040] Zu wichtigen Eigenschaften der Mikroblasen gehören deren Formen, Größen oder Volumen oder Größenverteilungen, Wanddicke, Dichte, Aspektverhältnis (Verhältnis von mittlerem Durchmesser zur Wanddicke der Kugeln), Materialzusammensetzung, Durchlässigkeit dieser Materialien gegenüber Gasen in Abhängigkeit von der Temperatur für Füllzwecke und Materialfestigkeit.

[0041] Die Mikroblasen können willkürliche Formen aufweisen, sind aber vorzugsweise kugelförmig, um so bei maximalen Innendrücken beständig zu sein. Zu anderen Formen gehören alle geometrischen dreidimensionalen Polygone mit willkürlicher Seitenzahl, von Würfeln bis Buckminster-Fullerenen zu Kugeln, Zylindern, Halbkugeln oder Halbzylindern, Pyramiden und dergleichen.

[0042] Die Mikroblasen können verteilte Größen (d. h. Volumina oder durchschnittliche Durchmesser) aufweisen. Die Verteilung kann mittels einer Funktion zur Beschreibung der Teilchengröße, z.B. gaußsch, lorentzisch oder log-normal, beschrieben oder sie kann eingipflig (das bedeutet nur eine Größe Mikroblasen), zweigipflig, dreigipflig oder mehrgipflig sein. Eine zweigipflige, dreigipflige oder mehrgipflige Größenverteilung ist gegenüber einer eingipfligen Verteilung bevorzugt, da die Verpackungseffizienz erhöht werden kann.

[0043] Die Mikroblasen können vorzugsweise durchschnittliche Durchmesser (maximal Abmessung) im Bereich von 1 bis 1000 µm, vorzugsweise 5 bis 200 µm, aufweisen. Die Mikroblasen können vorzugsweise durchschnittliche Volumina im Bereich von 50 Kubikmikrometern bis 5 Millionen Kubikmikrometern aufweisen.

[0044] Die Mikroblasenhüllen, die in der Erfindung nützlich sind, können keramisch oder aus Metall, wie Ti und Pd, sein, vorzugsweise sind sie jedoch aus Glas. Hüllen, die spröde sind und nach Einwirken von mechanischem Druck oder einem anderen Mittel zerbrechen, sind bevorzugt. Die Hüllen weisen vorzugsweise eine vernachlässigbare Permeabilität gegenüber dem darin enthaltenen Gas bei der Verwendungstemperatur und eine hohe Permeabilität bei der Befüllungstemperatur auf. Die durchschnittliche Dicke der Hüllen kann im Bereich von 0,01 µm bis 20 µm, mehr bevorzugt 0,1 µm bis 2,0 µm liegen. Der Hohlraum der Hüllen kann jedes Gas umfassen, vorzugsweise Wasserstoff oder Sauerstoff, und vorzugsweise weist das Gas einen Druck im Bereich von 0,69 bis 138,0 MPa (100 bis 20.000 psi), mehr bevorzugt 6,9 bis 69,0 MPa (1000 bis 10.000 psi), auf. Gasgefüllte Mikroblasen können gemäß den Herstellungsverfahren hergestellt werden, die in US-Patent Nr. 2,797,201, 2,892,508, 3,030,215, 3,184,899 und 3,365,315 offenbart sind.

[0045] Im Allgemeinen erlaubt die Verwendung von Mikroblasen mit höherer Zugfestigkeit von Glas (z.B. 483.000 kPa) oder geringerem Aspektverhältnis (Durchmesser zu Wanddicke) eine höhere Druckbeaufschlagung in bevorzugten Ausführungsformen, da der Gasgehalt mit geringeren Aspektverhältnissen zunimmt und dünnere Hüllen weniger druckbeständig sind. Die Verwendung von Hüllen mit höheren Gasdurchlässigkeiten bei niedrigerer Temperatur kann die Erhöhung des Gasdrucks bei Verwendungstemperaturen und damit die Erhöhung der Gasdichte pro Volumeneinheit der gefüllten Mikroblase erleichtern. Aufgrund der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase ist offensichtlich, dass ein Abfall des Innendrucks nach dem Befüllen durch Abkühlen auf Verwendungstemperatur auf ein Minimum beschränkt werden kann, wenn die Befüllungstemperatur so niedrig wie möglich ist, wobei auf eine ausreichende Gasdurchlässigkeit der Hüllen zu achten ist. Analog kann durch die Optimierung der Packungsdichte der Mikroblasen auf einer Unterlage mittels eines effizienteren Abladeverfahrens oder mittels der Steuerung der Mikroblasendurchmesser oder beides die Gasbeladung erhöht werden.

[0046] Die erfindungsgemäße Unterlage kann aus jedem Material hergestellt sein, das gasgefüllte Mikroblasen tragen, einschließen oder enthalten kann. Die Unterlage ist vorzugsweise flexibel und porös und weist eine wünschenswerte Form, Größe und Dichte auf, um eine optimale Packungseffizienz der gasgefüllten Mikroblasen zu erzeugen. Zu bevorzugten Unterlagen gehören dünne polymere Bahnen mit niedriger Dichte, entweder massiv oder perforiert.

[0047] In einer Ausführungsform kann die Unterlage ein klebrig machbares Material, vorzugsweise in Bogenform, wie ein Band, umfassen, auf das auf eine oder mehrere Oberflächen davon eine dünne Schicht dicht gepackter Mikroblasen angehaftet werden kann. Zu repräsentativen klebrig machbaren Materialien gehören Polymere, wie Polyolefin, beispielsweise Polyethylen.

[0048] Eine dünne Schicht Mikroblasen kann in einer Ausführungsform 1 bis 10 oder mehr Einzelschichten aus Mikroblasen mit eingipfliger Größe oder in einer anderen Ausführungsform eine gemischte Schicht aus Mikroblasen mit mehrgipfliger Größe mit einer Dicke von etwa dem 1–10fachen des durchschnittlichen Durchmessers der Mikroblasen umfassen.

[0049] In einer weiteren Ausführungsform kann eine wärmeempfindliche klebrig machbare Schicht einer Emulsion auf eine Bahn aufgetragen und zum Trocknen stehen gelassen werden. Danach kann die Bahn auf eine Temperatur erwärmt werden, die ausreicht, um ein Klebrigwerden der beschichteten Schicht zu verursachen, und vor dem Abkühlen auf einen nicht klebrigen Zustand mit den Mikroblasen in Berührung gebracht werden. Die sehr geringe Masse der Mikroblasen ermöglicht ihnen, schnell an der klebrig gemachten Schicht anzukleben. In noch einer Ausführungsform kann ein Lösungsmittel, das ein polymeres Sprühbeschichtungsmittel, wie eine Acrylsprühfarbe, enthält, auf die Bahn aufgetragen und teilweise getrocknet werden, ehe es mit den Mikroblasen in Berührung gebracht wird. Danach kann ein weiteres Sprühbeschichtungsmittel auf die erste Schicht Mikroblasen aufgetragen werden, entweder, um deren Anhaften auf der Bahn zu unterstützen oder um eine klebrig gemachte Oberfläche für das Hinzufügen einer zweiten Schicht Mikroblasen bereitzustellen. Dieses Verfahren kann wiederholt werden, bis die gewünschte Beladung mit Mikroblasen erreicht ist.

[0050] In einer anderen Ausführungsform kann die Unterlage mit einer Klebstoffschicht, vorzugsweise einem Haftkleber (PSA), beschichtet werden, wobei die PSA im Fachgebiet gut bekannt sind. Gasgefüllte Mikroblasen können unter leichtem Druck auf derartige Unterlagen angehaftet werden. Es ist wünschenswert, ein Verkapseln der Mikroblasen mit einer zu dicken Haftschrift zu vermeiden, sodass das anschließende Zerbrechen der Hülle nicht behindert wird.

[0051] In noch einer weiteren Ausführungsform kann die Unterlage ein Polymer sein, einschließlich einer porösen Bahn, wie Polyolefin und substituierte Polyolefine mit vorgebildeter Faserstruktur, wie Polytetrafluorethylen (PTFE); geblasene Mikrofasern, einschließlich Polyolefin, Polyester, Polyamid, Polyurethan oder Polyvinylhalogenid; nass gelegte Fasermassen, wie Polyaramid, Polyolefin oder Polyacrylnitril, in welche Unterlagen gasgefüllte Mikroblasen eingearbeitet werden können, wie beispielsweise in US-Patent Nr. 5,071,610, 5,328,758 und der Internationalen Anmeldung Nr. WO 95/17247 offenbart, die hierin durch Bezugnahme eingeschlossen sind.

[0052] Während der Herstellung der mit Mikroblasen beladenen Bahnen oder Unterlagen ist mechanischer Druck, der ausreicht, um die Mikroblasenhülle zu zerbrechen, zu vermeiden. Die Bahnen weisen vorzugsweise eine Porosität auf, die ausreicht, um das Entweichen des Gases aus dem Träger zu ermöglichen, wenn mechanische oder andere Zerbrechmittel zum Bersten der Hüllen angelegt werden.

[0053] In all diesen Ausführungsformen, die sich auf gasgefüllte Mikroblasen beziehen, die auf eine Bahn aufgetragen sind und bei denen mechanische Zerkleinerungsmittel verwendet werden, ist es wünschenswert, dass die Substratbahn gegenüber Komprimieren beständig ist, sodass eine harte Oberfläche bereitgestellt wird, auf der die Mikroblasen zerbrochen werden können. Bahnmaterialien mit Härteeigenschaften, die ähnlich der von extrudierten PET-Folien sind, sind bevorzugt.

[0054] Ferner ist bevorzugt, dass die Dicke und/oder Dichte der Unterlagenbahn so gering wie möglich (um ausreichende Festigkeit und Handhabbarkeit zu bieten) gehalten wird, sodass das Verhältnis von Gasgewicht zu Unterlagengewicht pro Flächeneinheit so groß wie möglich ist.

[0055] Analog sollte die Menge an Klebstoff oder klebrigen oder klebrig machenden Beschichtungen oder Bindemitteln, die auf die Bahn oder die Mikroblasen aufgetragen werden, um mehrere Schichten mit Mikroblasen bereitzustellen, so gering wie möglich gehalten werden, wobei auf ausreichende Haftfähigkeit zu achten ist, sodass das prozentuale Gewicht des Gases pro Flächeneinheit der Bahn so groß wie möglich ist. Beispielsweise kann ein bevorzugter mit Mikroblasen beladener Träger, der Wasserstoff, Glasmikroblasen, Bindemittel und Substrate umfasst, anteilige Gewichtsprozente von 5 Prozent Wasserstoff, 45 Prozent Glas, 18 Prozent Bindemittel und 32 Prozent Substrat aufweisen. Ferner ist ein Verhältnis von 10 Gewichtsprozent Wasserstoff pro Flächeneinheit Träger bevorzugt und kann dadurch erhalten werden, dass sowohl das Gewicht pro Flächeneinheit des Substrats und des Bindemittels minimiert und der Gasdruck der Mikroblasen maximiert wird.

[0056] Wie aus [Fig. 1](#) hervorgeht, kann ein Gegenstand (10), der gasgefüllte Mikroblasen (nicht dargestellt) umfasst, durch mindestens ein Mittel (21, 23) zum Zerkleineren der Mikroblasen und zum Freisetzen eines Gases geführt werden. Das Zerkleinerungsmittel (21, 23) kann mechanisch angetrieben Walzen darstellen, deren Oberflächen fakultativ eine Rauheit und Härte, beispielsweise aufgrund einer Beschichtung, aufweisen können, die das Zerkleineren der Mikroblasen erleichtert. In einer Ausführungsform kann das Zerkleinerungsmittel (21, 23) ein thermisches Mittel sein, wie ein Paar erwärmte Oberflächen, die die Mikrokapseln in enger Berührung mit dem Gegenstand (10) ausreichend erwärmen, um so eine Belastung zu verursachen, die zu einem Bersten der Hüllen und dem Freisetzen von Gas führt. In noch weiteren Ausführungsformen kann das Zerkleinerungsmittel (21, 23) ein akustisches Mittel sein, wie fokussierte Schallwellen mit geeigneten Frequenzen, um ausreichend akustische Energie in die Hüllen der Mikroblasen zu übertragen, dass deren Sprengen verursacht wird.

[0057] In einer in [Fig. 1a](#) dargestellten bevorzugten Ausführungsform ist der Gegenstand (10) ein flexibler Träger (13) mit niedriger Dichte, der klebrig oder nicht klebrig sein kann und der fakultativ eine Unterlage (12) umfasst, die an beiden Seiten mit einer Schicht Klebstoff (14) beschichtet ist, wobei der flexible Träger (13) mit gasgefüllten Mikroblasen (16) überschichtet ist. Die gasgefüllten Mikroblasen (16) können in einer einzigen Schicht (17) oder in mehr als einer einzigen Schicht, dargestellt durch (17) und (19), vorhanden sein. Beim Erwärmen kann der Träger (13) klebrig, bei Raumtemperatur jedoch nicht klebrig sein. Wie durch die gestrichelten Linien (18) angedeutet, kann ein mögliches Zerkleinerungsmittel in Form von Zerkleinerungswalzen (nicht dargestellt) verwendet werden und mit kleiner werdendem Spalt zwischen den Walzen (18, 18) wird Gas in den hohlen Mikroblasen (16) freigesetzt, während die Mikroblasenhüllen unter der zunehmenden Druck- und Scherkraft zerbrechen.

[0058] In einer mehr bevorzugten Ausführungsform sind die hohlen Mikroblasen (16) Mikroblasen mit Glaswand und einem Durchmesser von etwa 10–100 Mikrometern, die mit Wasserstoff mit Drücken von bis zu 69.000 kPa (10.000 psig) gefüllt sind.

[0059] [Fig. 1b](#) zeigt einen erfindungsgemäßen Gegenstand 10', vorzugsweise in Bandformat, der gasgefüllte Mikroblasen (16) umfasst, die auf einer Fasermatrix (15) anhaften und von dieser gestützt werden. Es ist offensichtlich, dass einige der gasgefüllten Mikroblasen aneinander haften können.

[0060] [Fig. 1c](#) und [Fig. 1d](#) zeigen alternative Ausführungsformen des Gegenstands 10'', wobei eine Beschränkung nicht beabsichtigt ist, zum Verpacken von gasgefüllten Mikroblasen. In einer in [Fig. 1c](#) dargestellten Ausführungsform dienen eine oder mehrere Verpackungen (22) als Unterlage und Aufnahmemittel für die Mikroblasen. In einer in [Fig. 1d](#) dargestellten Ausführungsform werden Verpackungen (22) gezeigt, die an der Unterlage (11) anhaften. Die Verpackungen (22), die darin Mikroblasen enthalten, können vorzugsweise dem Gas gegenüber, das aus den Mikroblasen freigesetzt wird, wenn der Gegenstand (10') oder (10'') durch das Zerkleinerungsmittel (21, 23) geführt wird, aber nicht den Resten der zerbrochenen Mikroblasenhüllen gegenüber porös sein. Die Verpackungen (22) bersten vorzugsweise nicht, sondern bleiben intakt und halten die Hüllenreste fest, um die Entsorgung nach dem Freisetzen des Gases zu erleichtern. Zu nützlichen Verpackungsmaterialien gehören poröse polymere Materialien, wie Polyolefin, expandiertes TEFLON, Poly(vinylacetat), Po-

ly(vinylchlorid) oder Cellulose, oder Papier mit Poren, die kleiner sind als die kleinsten Mikroblasen.

[0061] Zum Binden oder Einarbeiten der gasgefüllten Mikroblasen auf oder in die Unterlage stehen eine Vielfalt von Verfahren zur Verfügung. Wärmebindungs- und Nassbindungsverfahren werden nachstehend in Beispiel 3 und 4 besprochen.

[0062] Zur Ausbildung einer dünnen Bindeschicht (auch Bindemittel genannt) können eine Vielzahl von Verfahren zum Befestigen der Mikroblasen an einem leichten, flexiblen, harten Substrat, einschließlich dünner Schichten Haftkleber, zum Ablegen von Monomeren und fotochemischer oder thermischer Härtung der Monomere, und zur reaktiven Härtung mit dem Substrat verwendet werden. Eine Bindungsschicht kann auf das Substrat aufgetragen werden, die zusätzlich unter Ausbildung einer Bindung mit der Mikroblasenoberfläche oder der Oberflächenbeschichtung reagieren kann.

[0063] Es ist auch denkbar, dass die Unterlage homogen sein kann, d. h. keine Beschichtung aufweist, aber erweichbar oder reaktiv an die Oberfläche der Mikroblasen bindbar sein kann. Trägergeometrien, die von planaren Bandformen abweichen, sind erfindungsgemäß ebenfalls denkbar, dabei sind aber diejenigen bevorzugt, die die Abgabegeschwindigkeit der mit Mikroblasen beschichteten Oberfläche an die Freisetzungsvorrichtung maximieren, während gleichzeitig ein maximales Zerschneiden der Mikroblasen mit den geringstmöglichen Betriebsleistungsanforderungen erreicht wird.

[0064] Andere Unterlagenarten, z.B. poröse Unterlagen mit Dichten, die niedriger sind als Polyethylenterephthalat (PET), wie Polyolefin, einschließlich Polyethylen und Polypropylen, können ebenfalls verwendet werden. Das Substrat kann mit Löchern perforiert sein, deren Durchmesser vorzugsweise kleiner sein kann als etwa 90 Prozent der Mikroblasen.

[0065] Konzeptionell ist es auch möglich, sich Mikroblasen vorzustellen, die durch ein Netz von verbundenen Bändern, wie Polymerfäden, zusammengehalten werden, die in einem Verfahren zum Blasen von Mikrofasern unter Ausbildung einer substratlosen Bahn auf eine Schicht Mikroblasen aufgetragen werden. Die Mikroblasen können in einer einzigen Schicht auf der Oberfläche eines nicht klebrigen Substrats verteilt und dann von oben einem Sprühstoß schmelzgeblasener Mikrofasern ausgesetzt werden, die nach In-Berührung-Kommen mit den Mikroblasen abkühlen und sich verfestigen und diese miteinander verbinden. Die Polymerfasern können auch aus einem härtbaren (fotochemisch, Wärme, sonstiges) System erzeugt und auf ähnliche Weise aufgetragen werden.

[0066] Wie aus [Fig. 2](#) hervorgeht, ist eine Rolle (20) des erfindungsgemäßen Gegenstands (10) fakultativ in einem Spender (26) verpackt. Der Gegenstand (10) ist um eine Achse (24) zu einer Rolle (20) gewunden (wie beispielsweise eine Rolle 35-mm-Diafilm), wodurch eine austauschbare Patrone (28) ausgebildet wird. Der fakultative Spender (26) für die Rolle (20) kann aus jedem geeigneten Material, einschließlich Kunststoff, Metall oder Papier, hergestellt sein. Eine Auslassöffnung am Spender (26) kann ein Schlitz (25) sein, der ein Zerschneidmittel, wie eine Reibfläche, umfasst, die im Stande ist, die Mikroblasen zu kratzen, wodurch deren Aufplatzen beim Durchziehen des Gegenstands (10) verursacht wird.

[0067] Während der Verwendung passt die Patrone (28) in ein gasdichtes Einsetzmittel (nicht dargestellt) mit einer motorgetriebenen Einrichtung zum Abrollen der Rolle (20), während diese an dem Zerschneidmittel (nicht dargestellt) vorbeigeführt wird. Das gasdichte Einsetzmittel kann auch eine Einrichtung zum Führen des freigesetzten Gases zu einer elektrochemischen Leistungsvorrichtung enthalten.

[0068] In einer Ausführungsform kann eine Leistung erzeugende Vorrichtung, z.B. eine Brennstoffzelle, einen Zerschneid- und Freisetzung-Mechanismus, der darin enthalten ist, sowie eine Einrichtung zur austauschbaren Aufnahme der Brennstoffpatrone mit gasdichten Dichtungen, sodass Gas nicht in die Umgebung entweichen kann, aufweisen. Wenn das Band in der Brennstoffpatrone aufgebraucht ist, wird es entfernt und ähnlich wie bei der Verwendung einer Primärbatterie durch eine neue Patrone ersetzt.

[0069] [Fig. 3](#) zeigt ein Rückmeldungs- und Steuersystem (30) zur Versorgung einer elektrochemischen Leistungsvorrichtung (34) mit Gasen mit einer gesteuerten Geschwindigkeit, die von der Last (36) bestimmt wird, unter Verwendung eines Motorantriebs, der einen erfindungsgemäßen Gegenstand vorwärts transportiert. Die elektrochemische Leistungsvorrichtung (34) erzeugt eine Spannung und einen Strom als Reaktion auf eine Strom verbrauchende Last (36). Die Spannung oder der Strom (über einen Fühlerwiderstand (R35)) oder eine Kombination dieser beiden, wie deren Produkt (Leistung), kann von einer Lastfühler Vorrichtung (38) erfasst und mit einem Bezugssignal (37) verglichen werden, um zu bestimmen, ob die Last mehr oder weniger Gas

verlangt. Ein Mikroprozessorabschnitt auf der Lastfühlervorrichtung (38) kann die entsprechende Veränderung der Geschwindigkeit der Brennstoffversorgung, die aufgrund der Last (36) erforderlich ist, berechnen. Der Ausgang der Lastfühlervorrichtung (38) steuert den Motorsteuerungsschaltkreis (40), der die Leistung regelt, die am Antriebsmotor (42) anliegt, welcher den Mikroblasengegenstand (10, 10', 10'') über den Zerkleinerungsmechanismus (32) antreibt, der ein Paar Zerkleinerungswalzen darstellen kann. Dadurch wird die elektrochemische Leistungsvorrichtung (34) mit einer Geschwindigkeit, die von der Last (36) bestimmt wird, mit Gas versorgt. In einer anderen Ausführungsform und auf ähnliche Weise kann das Steuerungssignal, das von der Lastfühlervorrichtung (38) erzeugt wird, zur Steuerung der Leistung verwendet werden, die an ein verwendetes akustisches, thermisches oder sonstiges Zerkleinerungs-/Freisetzungsmittel (32) angelegt wird. Die Leistung für den Betrieb des Antriebsmotors (42), der elektronischen Komponenten des Steuerungsschaltkreises (40) und der Lastfühlervorrichtung (38) und/oder des Zerkleinerungs-/Freisetzungsmittels (32) lassen sich indirekt von der elektrochemischen Leistungsvorrichtung (34) ableiten und als Teil der Last (36) darstellen. Ein kleiner Schaltkreis zum Teilen der Batteriespannung kann das Bezugssignal (37) liefern. Eine Anlasserbatterie und ein Schaltkreis (44) können den Strom für das Anlassen des Antriebsmotors (42) liefern und anschließend durch ein Signal des Steuerungsschaltkreises (40) elektronisch aus dem Leistungsschaltkreis entfernt werden, sobald die elektrochemische Leistungsvorrichtung (34) die Last (36) mit Strom versorgt. Alternativ kann auch ein Ladeschaltkreis zum Laden der Batterie des Schaltkreises (44), die die Anlassenergie liefert, Teil der Last (36) sein.

[0070] Neben bogenförmigen Gegenständen betreffen einige Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung Mikroblasen, die als rieselfähiges Schüttgut verpackt sind, wie in [Fig. 8a](#) und [Fig. 8b](#) dargestellt.

[0071] [Fig. 8a](#) zeigt eine Ausführungsform einer Verpackung (50) rieselfähiger Mikroblasen (66) als Schüttgut, die in der vorliegenden Erfindung nützlich ist. Mikroblasen (66) sind in einem zentralen Gehäuseabschnitt (60) untergebracht, der gasdichte Dichtungen (53, 55) und Gewinde (52, 62') an beiden seiner Enden, einen Deckel (51) mit Gewinde (nicht dargestellt) und einen unteren Abschnitt (61) mit Gewinde (62) umfasst. Der abnehmbare Deckel (51), der eine drehbare obere Spindel (54) umfasst, welche sich durch eine hermetisch abgedichtete Durchführung (57) mit Drehbewegung erstreckt, kann durch eine gepaarte Sicherungsvorrichtung (56, 56') oder jeder anderen geeigneten auseinandernehmbaren Verbindungsvorrichtung zur Übertragung von Drehbewegungen wie dargestellt mit einem unteren Spindelabschnitt (64) gekoppelt werden. Der Deckel (51), ein Kolben (63) und eine Feder (58) können entfernt werden, um das erneute Beschicken des zentralen Gehäuseabschnitts (60) mit Mikroblasen (66) zu ermöglichen. Die untere Spindel (64) ist durch den Ausstoßkolben (63) geschoben und an einem Drehflügel (65) befestigt. Von der Feder (58) wird ein nach unten gerichteter Druck auf den Ausstoßkolben (63) ausgeübt, um laufend Mikroblasen (66) zum Drehflügel (65) zu fördern, der die Mikroblasen (66) durch ein Netz (68) treibt, das als Zerkleinerungsmittel dient. Das Netz (68) wird mit einer Maschenweite bereitgestellt, die kleiner als mindestens 95 Prozent der Größe der Mikroblasen (66). Der Flügel (65) ist in Bezug auf das Netz (68) geneigt, um Mikroblasen (66) festzuhalten und durch das Netz (68) zu treiben, damit diese zerbrechen. Die Reste der Mikroblasen (66) fällt in den abnehmbaren unteren Abschnitt (61) und wird dort gesammelt, wobei das Volumen des unteren Abschnitts (61) vorteilhaft mindestens 10 Prozent des ursprünglichen Volumens der Mikroblasen (66) beträgt. Eine Auslassöffnung (67) kann an einem beliebigen Ort der Verpackung (50) angeordnet sein und ist in [Fig. 8a](#) im zentralen Gehäuseabschnitt (60) dargestellt. Das Gas, das beim Bersten der Mikroblasen (66) erzeugt wird, entweicht durch die Auslassöffnung (67) und wird in einem Filtergehäuse (69), das kann jedes geeignete entfernbare oder austauschbare Filtermedium enthalten kann, gefiltert. Insbesondere kann das Filtermedium (nicht dargestellt) Aktivkohle für die selektive Sorption jedes oder aller unerwünschten Gase, wie sie bei den Verfahren zum Ausbilden und Befüllen der Mikroblasen entstehen können, umfassen. So können beispielsweise schwefelhaltige Blasmittel aus einer Gasmischung extrahiert werden, sodass nur noch das gewünschte Gas übrig ist. Das gewünschte Gas kann dann an eine elektrochemische Leistungsvorrichtung abgegeben werden.

[0072] [Fig. 8b](#) zeigt eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verpackung (70).

[0073] Mikroblasen (76) sind in einem trogartigen Gehäuse (74) mit einer Druckabdeckung (73) untergebracht, auf die ein Druck (72) für die ununterbrochene Förderung von Mikroblasen (76) zu einer Auslassöffnung (71), in der ein mechanisch angetriebenes Rotationsmittel (75) angeordnet ist, ausgeübt werden kann. Das Rotationsmittel (75) gibt die Mikroblasen (76) mit einer gesteuerten Geschwindigkeit an das Zerkleinerungsmittel (77, 78) ab. Das Zerkleinerungsmittel (77, 78) kann eine mechanische, thermische oder akustische Vorrichtung zum Zerkleineren der Mikroblasen (76) sein. Die Mikroblasenreste (79) können in ein Aufnahmemittel (nicht dargestellt) fallen. Das freigesetzte Gas kann durch ein geeignetes Filtermittel (nicht dargestellt) an eine elektrochemische Leistungsvorrichtung abgegeben werden. Es ist offensichtlich, dass geeignete Gasdichtungen und bewegungsübertragende Mittel analog zu denjenigen, die unter [Fig. 8a](#) beschrieben sind, verwendet werden, um zu

verhindern, dass das Gas in die Umwelt entweicht.

[0074] Der erfindungsgemäße Gegenstand ist als Speicher- und Abgabesystem für Brennstoffe oder Oxidationsmittel zur Versorgung elektrochemischer Leistungsvorrichtungen, wie Brennstoffzellen und chemischen Batterien, insbesondere denjenigen, die in tragbaren Leistungseinrichtungen verwendet werden, nützlich. Anwendungen, bei denen die spezifische Energiedichte, die Wattstunden/kg hoch sein müssen und die Sicherheit der Brennstoffquelle entscheidend ist, sind besonders relevant. Zu spezifischen Anwendungen gehören beispielsweise die Verwendung als Brennstoffquelle als Ersatz für eine Wasserstoff/Luft-Brennstoffzelle von aufladbaren Batterien, die in tragbaren Computern, Camcordern und dergleichen verwendet werden, oder zur Versorgung von Fernfühlvorrichtungen.

[0075] Ziele und Vorteile dieser Erfindung sind weiter anhand der nachfolgenden Beispiele erklärt, wobei jedoch keines der spezifischen Materialien oder deren Menge, die in den Beispielen genannt werden, sowie keine anderen Bedingungen und Einzelheiten als unnötige Begrenzung der Erfindung ausgelegt werden sollen.

Hypothetisches Modell und Definition der relevanten Parameter

[0076] Ein Beispiel für eine Brennstoffquelle einer Wasserstoff/Luft-Brennstoffzelle umfasst ein Band, das mit Mikroblassen beladen ist, welche mit Wasserstoff gefüllt sind. Dabei wird eine Brennstoffzelle angenommen, die mit einer durchschnittlichen Leistung von 10,2 Watt betrieben wird und eine Kapazität der Brennstoffquelle von 50 Watt-Stunden erfordert.

[0077] Als Brennstoffzellenmodell wird ein Brennstoffzellenspeicher, bestehend aus 36 Zellen mit einer elektrochemisch aktiven Fläche pro Zelle von $14,5 \text{ cm}^2$, angenommen, der bei 17,25 kPa (2,5 psig) Wasserstoff (Endspeisung, d. h. kein Fluss) betrieben wird und eine durchschnittliche Ausgangsleistung von 30,6 Volt bei 0,395 Ampere (12,1 Watt) erzeugt. Die Geschwindigkeit des Wasserstoffverbrauchs unter diesen Bedingungen ergibt sich aus der Gesamtfläche der Elektrode multipliziert mit der Stromdichte ($36 \times 0,395 \text{ Ampere}$) multipliziert mit $(1/2 F)$, wobei F für Faraday, 96,484 Coulomb/Mol, steht. Der Faktor 2 ist notwendig, da für jedes oxidierte Wasserstoffmolekül 2 Elektronen freigesetzt werden. Somit beträgt die durchschnittliche Geschwindigkeit des Wasserstoffverbrauchs $7,36 \times 10^{-5} \text{ Mol Wasserstoff pro Sekunde}$.

[0078] Als Modell für die Brennstoffquelle wird das mit Mikroblassen beladene Band, das in [Fig. 1](#) dargestellt ist, zu einem Zylinder zusammengerollt, wie in [Fig. 2](#) dargestellt, der 8 cm hoch ist und einen Durchmesser von 5,7 cm aufweist. In Tabelle I sind nachstehend die Eigenschaften des Wasserstoffabgabesystems dieses Modells unter der Annahme eines vollständigen Zerbrechens zusammengefasst. Die Menge an gespeichertem Wasserstoff (41.400 kPa in Mikroblassen bei 23 °C) beträgt 1,25 Mol. Die Nutzungszeit bei einer Verbrauchsgeschwindigkeit von $7,36 \times 10^{-5} \text{ Mol/s}$ beträgt 4,8 Stunden. Wie angedeutet wiegt jede 23 Meter lange Rolle, die mit H_2 /Mikroblassen (41,4 MPa) beladen ist, unter den Annahmen des Modells 64,3 g und hat eine Kapazität für die Abgabe von Wasserstoff mit der für die Brennstoffzelle erforderlichen Verbrauchsgeschwindigkeit, die einer Energiedichte von 733 Wh/kg und 240 Wh/l 4,8 Stunden lang 10,2 Watt zur Verfügung stellt. Da die Energiedichte vom Wirkungsgrad der Wasserstoff verwendenden Vorrichtung abhängig ist, ist die Angabe der molaren H_2 -Dichte der Bandrolle genauer und beträgt in diesem Modell 19,4 Mol/kg oder 3,9 Gewichtsprozent Wasserstoff bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers.

Tabelle I. Zusammenfassung der Wasserstoffabgabeeigenschaften des hypothetischen Modells

[0079] Mol Wasserstoff pro Mikroblass mit 43,6 µm Durchmesser bei 41,4 MPa = $6,89 \times 10^{-10} \text{ Mol}$.

[0080] Mikroblassendichte (räumliche Packungsdichte, beide Seiten des Bands) = $9,85 \times 10^4/\text{cm}^2$
Bandbreite = 8 cm (70 Prozent der Behälterhöhe von 4,5 Inch)

Pro cm Bandvorschub freigesetztes H_2 bei einer Breite von 8 cm = $5,45 \times 10^{-4} \text{ Mol/cm}$

Bandgeschwindigkeit für eine durchschnittliche Erzeugungsgeschwindigkeit von $7,36 \times 10^{-5} \text{ Mol/s}$ = 0,135 cm/s

Für die Erzeugung von 10,2 W über 4,8 Stunden erforderliche Länge des Bands = 23,0 Meter

Anzahl der Bandwicklung um einen Kern von 1 cm für eine Länge von 23 m = 225

Durchmesser der Bandrolle bei 225 Bandwicklungen eines 105 µm dicken Bands = 5,7 cm (2,24 Inch)

Gewicht: 0,0125 mm PET, 6 µm Klebstoff, Mikroblassen und H_2 = 31,2 g + 3,68 g + 27,8 g + 2,5 g = 64,3 g

Dichten: Energie – 733 Wh/kg, 240 Wh/l Wasserstoff – 19,4 Mol/kg

Beispiel 1. Befüllen der Glasmikroblasen mit Wasserstoff

[0081] In allen nachstehenden Beispielen werden Scotchlite™ Glasmikroblasen, Produkttyp D32/4500 (im Handel erhältlich von 3M, St. Paul, MN) verwendet. Die durchschnittliche Mikroblasendichte betrug $0,32 \pm 0,02$ g/cc, der durchschnittliche Mikroblasendurchmesser betrug 43,6 Mikrometer mit einer 95-prozentigen Vertrauensgrenze von 16,1 bis 71,1 Mikrometern. Die Schüttdichte wurde für die geprüfte Charge unveränderte Mikroblasen mit 0,20 g/cc ermittelt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der zerbrochenen Mikroblasen zeigen Wanddicken von ungefähr einem Mikrometer. Die Mikroblasen wurden ohne jegliche Vorbehandlung verwendet.

[0082] Zwei Chargen Mikroblasen wurden in einem Autoklav bis 27,6 MPa (4000 psig) bzw. 39,5 MPa (5720 psig) bei 425 °C mit Wasserstoff gefüllt. Die Mikroblasenchargen wurden nach dem langsamen Erhöhen des Drucks in Schritten von 13,8 MPa (2000 psig) und 3-stündigem Halten der Temperatur auf 425 °C zwischen zwei Schritten acht Stunden lang diesen Drücken und Temperaturen ausgesetzt. Die Diffusionskonstante von Wasserstoff durch die Siliziumdioxidwände der Mikroblasen erhöhte sich in Abhängigkeit von der Temperatur, sodass sich das Glas effektiv von bei Umgebungstemperaturen (etwa 25 °C) undurchlässig zu bei hohen Temperaturen hoch durchlässig verändert, wie bei P.C. Souers, R.T. Tsugawa und R.R. Stone, "Fabrication of the Glass Microballoon Laser Target," Bericht Nummer UCRL-51609 1609, Lawrence Livermore Laboratory, 12. Juli 1974, und Michael Monsler und Charles Hendricks, "Glass Microshell Parameters for Safe Economical Storage and Transport of Gaseous Hydrogen," vorgelegt am 1. April 1996 anlässlich der Konferenz Fuel Cells for Transportation TOPTEC, Alexandria, VA, offenbart. Beim Abkühlen der Mikroblasen in unter hohem Druck stehenden Wasserstoff wurde Letzterer wirksam beim Druck des abgekühlten Gases eingeschlossen, der durch die thermische Zustandsgleichung idealer Gase gegeben ist, d. h. die bei 27,6 MPa (4000 psig) (425 °C) behandelten Mikroblasen wurden bei 27 °C mit $(27,6 \text{ MPa}) \times (300 \text{ K}) / [(273 \text{ K} + 425 \text{ C})] = 11,9 \text{ MPa}$ gefüllt. Analog enthielten die bei 39,5 MPa (425 °C) behandelten Mikroblasen bei 27 °C 17,0 MPa.

[0083] Ein unterer Grenzwert der Wasserstoffmenge, die in den Mikroblasen enthalten ist, wurde gemessen, indem eine bekannte Masse Mikroblasen zusammen mit einem Kugellager (Gewicht) und 3,5 Gramm Glycerol (gleichmäßiger Druck) in einen Ballon eingebracht und der Ballon verschlossen wurde. Das Volumen wurde (durch Verdrängung einer Ölsäule in einem Messzylinder) gemessen und der Ballon mit seinem Inhalt anschließend einem Druck von 138,0 MPa ausgesetzt, um die meisten Mikroblasen zu bersten. Der freigesetzte Wasserstoff erhöhte das Ballonvolumen bei Atmosphärendruck, was erneut durch Verdrängung in der Ölsäule gemessen wurde. Die mit 27,6 MPa (425 °C) beaufschlagten Mikroblasen produzierten 11,5 cc Wasserstoff aus 0,060 g gefüllten Mikroblasen und die mit 39,5 MPa (425 °C) beaufschlagten Mikroblasen produzierten 10,0 cc aus 0,040 g. Diese Gasmengen stellten untere Grenzwerte da, da nicht alle Mikroblasen zerbrochen wurden, insbesondere nicht die starken Mikroblasen mit kleinem Durchmesser und hohem Aspektverhältnis (Durchmesser/Wanddicke) und sich ein Teil des Wasserstoffs in Glycerol gelöst hatte. Diese Werte bedeuten 7,78 Millimol H₂/g (1,56 Millimol/cc) Mikroblasen bzw. 10,1 Millimol H₂/g (2,02 Millimol/cc) Mikroblasen. Die absoluten erwarteten Konzentration betragen unter der Annahme, dass die Mikroblasen vollständig befüllt und zerbrochen werden, 2,61 Millimol/cc bzw. 3,74 Millimol/cc. Die Werte, die mit dem Verfahren durch Zerbrechen unter Druck gemessen wurden, waren 40 Prozent bzw. 46 Prozent niedriger als die Erwartungswerte, was den Schluss zulässt, dass viele der Mikroblasen hydraulisch angelegtem Überdrücken von 110 MPa ohne Zerbrechen widerstehen können.

Schätzung des Zerstörungsausmaßes durch Befüllen

[0084] [Fig. 5](#) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer repräsentativen Probe Mikroblasen (46), die bei einem Druck von 41,4 MPa befüllt wurden. Ähnliche REM von mit 27,6 MPa beaufschlagten Mikroblasen zeigen nur geringe Zerstörungsanzeichen, bei den mit 41,4 MPa beaufschlagten Mikroblasen sind aber in [Fig. 5](#) eindeutige Anzeichen von Resten (48) zerbrochener Mikroblasen erkennbar. Das Ausmaß der Zerstörung wurde wie nachstehend beschrieben geschätzt.

[0085] Die Veränderung der Schüttdichte der gefüllten Mikroblasen wurde gravimetrisch gemessen. Proben der Mikroblasen aus jeder Charge wurden in Glasfläschchen mit kalibrierten Volumina gepackt, wiederholt aufgestoßen, bis keine weiteren Volumenänderungen mehr beobachtet wurden, und dann deren Masse auf das nächste zehntel Milligramm genau bestimmt.

[0086] Die Masse von Volumen zu 5 ml und zu 1 ml wurden derart jeweils viermal bestimmt und mit den sauberen, trockenen nicht befüllten Fläschchen verglichen. Die durchschnittliche Schüttdichte der mit Wasserstoff gefüllten und leeren Mikroblasen sowie der Dichteunterschied sind nachstehend in Tabelle II für die erste Char-

ge (11,8 g) bei 425 °C mit 27,6 MPa beaufschlagten Mikroblasen zusammengefasst.

Tabelle II.

Dichte der mit Wasserstoff gefüllten Mikroblasen (Volumen 1 ml)	= 0,2111 ± 0,0009 g/cm ³
Dichte der unveränderten D32/4500-Mikroblasen (Volumen 1 ml)	= 0,2017 ± 0,0020 g/cm ³
Dichteunterschied (Volumen 1 ml)	= 0,0096 ± 0,0029 g/cm ³
Dichte der mit Wasserstoff gefüllten Mikroblasen (Volumen 5 ml)	= 0,2064 ± 0,0002 g/cm ³
Dichte der unveränderten D32/4500-Mikroblasen (Volumen 5 ml)	= 0,1982 ± 0,0002 g/cm ³
Dichteunterschied (Volumen 5 ml)	= 0,0082 ± 0,0004 g/cm ³
Durchschnittlicher Dichteunterschied	= 0,0089 ± 0,0033 g/cm ³

[0087] Die quantitative Schätzung des Zerstörungsausmaßes wurde durch einen Vergleich des vorstehend genannten durchschnittlichen Dichteunterschieds mit der erwarteten Dichte erhalten, die auf der Grundlage des bekannten Befüllungsdrucks und des durchschnittlichen Innenvolumens der Mikroblasen wie folgt ermittelt wurde:

Das Innenvolumen der Mikroblasen pro Kubikzentimeter wurde ausgehend von der durchschnittlichen wahren Dichte der D32/4500-Mikroblasen (gemäß ASTM D2840-84) von $\rho_t = 0,32 \pm 0,02$ g/cc, der Dichte von Natronkalk-Borsilikat-Glas, $\rho_g = 2,5$ g/cc, und dem Packungsanteil der Mikroblasen geschätzt. Das Innenvolumen betrug 87,2 Prozent des durchschnittlichen Außenvolumens der Mikroblasen $(\rho_g - \rho_t)/(\rho_g - \rho_{air})$. Der Packungsanteil der Mikroblasen, 62,5 Prozent, war das Verhältnis der Schüttdichte (0,202 g/cc) zur wahren Dichte (0,32 g/cc). Der Packungsanteil multipliziert mit dem Anteil des durchschnittlichen Innenvolumens der Mikroblasen ergab den relativen Anteil des Innenvolumens oder 55 Prozent.

[0088] Bei 300 °K und einem Druck von 11,9 MPa (117 Atmosphären) in dem 55-Prozent-Volumenanteil des Inneren der Mikroblasen betrug die berechnete Anzahl Mol Wasserstoff pro Kubikzentimeter Mikroblasen $(117)(0,55)/24.617 = 0,00261$ Mol/cc, was eine Wasserstoffmasse von 5,23 mg/cc bedeutet. Der beobachtete Massenunterschied (oben) von 8,9 mg/cc war signifikant größer. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich ein geringer Anteil zerbrochener Mikroblasen, deren Fragmente in den Zwischenräumen zwischen den nicht zerstörten Mikroblasen festsitzen, was eine Masseerhöhung, jedoch keine Volumenerhöhung ergibt. Wenn ein Anteil f der Mikroblasen pro Volumeneinheit zerstört würde, würde die offensichtliche Schüttdichte unter der Annahme, dass die Stücke keine Volumenerhöhung ergeben, um diesen Anteil steigen. Somit ergab $0,32 f$ g/cc = $(8,9 \text{ mg/cc} - 5,74 \text{ mg/cc}) f = 0,009$ oder 1,0 Prozent der Mikroblasen wurden bei diesem Fülldruck zerstört.

[0089] Die entsprechenden Werte für die 30-g-Charge D32/4500-Mikroblasen, die mit 39,4 MPa (425 °C) beaufschlagt wurde, geht nachstehend aus Tabelle III hervor.

Tabelle III.

Gravimetrischer Dichteunterschied der gefüllten Mikroblasen	= 0,0281 ± 0,0002 g/cm ³
Berechneter Dichteunterschied für 17,0 MPa (300 K)	= 0,00747
Anteil f zerstörter Mikroblasen, dargestellt durch eine erhöhte offensichtliche Dichte	= 0,064 oder 6,4 %

Beispiel 2. Auftragen von mit Wasserstoff gefüllten Mikroblasen auf Band mithilfe eines durch Sprühen aufgetragenen Bindemittels

[0090] Glasmikroblasen, die denjenigen aus Beispiel 1 ähnlich sind, wurden unter Verwendung eines Verfahrens, das dem aus Beispiel 1 ähnlich ist, bis zu einem Druck von 44,7 MPa bei 425 °C mit Wasserstoff gefüllt. Damit beträgt die nominelle Ladung der Mikroblasen bei 27 °C 21,0 MPa. Mehrere Schichten gefüllte Mikroblasen wurden wie folgt unter Verwendung einer klaren Acrylsprühfarbe (Nr. 02000 Sprayon™ von Sherwin Williams, Inc.) auf beide Seiten einer 12,5 Mikrometer dicken und 7 cm breiten Bahn aus PET aufgetragen: Die Sprühdose wurde in einem Abstand von 25–30 cm über der Bahn gehalten und parallel zu deren Länge mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 10 cm/s über eine Distanz von ungefähr 30 cm bewegt. Sofort nach dem Sprühen wurden die mit Wasserstoff gefüllten Mikroblasen großzügig auf der besprühten Bahn verteilt, sodass die Bahnoberfläche vollständig bedeckt war, während die Bahn von unten vibriert wurde, um eine schnelle Bewegung der Mikroblasen und die Ausbildung einer vollständigen Schicht zu verursachen. Nach einem Zeitraum von ungefähr 30 Sekunden zum Trocknen der Acrylbeschichtung wurde das Verfahren wiederholt, um eine zweite Schicht Mikroblasen auf die erste Schicht Mikroblasen abzulegen.

[0091] Schließlich wurde ein dritter Überzug Acrylspray auf die zweite Schicht Mikroblasen gegeben, um als Bindemittel zu wirken. Dieses Verfahren wurde dann an vier weiteren 30 cm Abschnitten der Bahn wiederholt.

[0092] [Fig. 7](#) zeigt eine typische rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Schnittkante einer doppelt beschichteten PET-Bahn dieses Beispiels.

[0093] Die durchschnittliche Masse pro Flächeneinheit beschichtete Mikroblasen wurde durch einen Vergleich der gemessenen Flächendichten der derart beschichteten Bahnabschnitte mit Kontrollabschnitten ermittelt, auf die dieselbe Mengen Acrylsprühbindemittel, aber keine Mikroblasen aufgetragen worden waren. Das Ergebnis war 1,23 mg/cm². Die Daten in Tabelle IV fassen alle Eigenschaften der beschichteten Bandproben dieses Beispiels zusammen, wobei für die Energiedichte dieselben Leistungsfaktoren für die Brennstoffzelle wie in Tabelle I verwendet angenommen wurden. Die Nennmenge Wasserstoff, die pro Flächeneinheit mit Mikroblasen beschichtete Bahn enthalten war, betrug $2,52 \times 10^{-5}$ Mol/cm².

[0094] Die Energiedichte des mit Mikroblasen beladenen Bands in diesem Beispiel kann durch sowohl Erhöhen des Befüllungsdrucks der Mikroblasen auf 41,4 MPa als auch Reduktion des Gewichts von Trägerunterlage und Bindemittel derart erhöht werden, dass sie dem hypothetischen Beispiel aus Tabelle I entspricht. Die erforderlichen Änderungen der Bandeigenschaften gehen nachstehend aus den Daten für "Verbessertes Beispiel 2" in Tabelle IV hervor.

Tabelle IV. Vergleich der gemessenen Eigenschaften des mit Mikroblasen beladenen Bands aus Beispiel 2 und dem verbesserten Beispiel mit höherem Befüllungsdruck und niedrigerem Trägergewicht.		
Gemessene Bandedigenschaften	Beispiel 2 (21,0 MPa)	Verbessertes Beispiel 2 (41,4 MPa)
Schüttdichte bei gefüllten Mikroblasen	0,2262 g/cm	0,2262 g/cm
Mol H ₂ pro cm gefüllte Mikroblasen bei 21,0 MPa oder 41,4 MPa	4,64 x 10 ⁻⁴ Mol/cm	9,13 x 10 ⁻⁴ Mol/cm
Mol H ₂ pro Gramm Mikroblasen bei 21,0 MPa oder 41,4 MPa	2,05 x 10 ⁻⁴ Mol/g	4,03 x 10 ⁻⁴ Mol/g
Dichte der Beladung mit Mikroblasen pro cm Träger, beidseitige Beschichtung	1,23 mg/cm	1,23 mg/cm
Mol H ₂ pro cm Träger	2,52 x 10 ⁻⁵ Mol/cm	4,96 x 10 ⁻⁵ Mol/cm
Freigesetztes H ₂ pro cm Vorschub eines 8 cm breiten Bands bei 95%igem Zerberechen	1,92 x 10 ⁻⁴ Mol/cm	3,78 x 10 ⁻⁴ Mol/cm
Bandgeschwindigkeit für eine durchschnittliche Erzeugungsgeschwindigkeit von 7,36 x 10 ⁻⁵ Mol/s	0,383 cm/s	0,195 cm/s
Bandlänge für die Erzeugung von 10,2 Watt über 4,8 Stunden	66,2 Meter	33,7 Meter
Gewichtsanteile der Komponenten bei gesamter Bandlänge		
• Trägersubstrat	90,1 g (0,0125 mm)	22,5 g (0,0061 mm)
• Bindemittel	33,9 g	12,5 g (75 % weniger/Fläche)
• Glasmikroblasen	62,5 g	31,25 g
• Wasserstoff	2,67 g (1,4 Gew.-%)	2,67 g (3,9 Gew.-%)
Banddicke	0,015 cm	0,014 cm
Molare Dichte von Wasserstoff	7,06 Mol/kg	19,06 Mol/kg
Spezifische Energiedichte (Beispiel Brennstoffzelle)	259 Wh/kg	710 Wh/kg
Volumetrische Energiedichte (Beispiel Brennstoffzelle)	62 Wh/Liter	121 Wh/Liter

Beispiel 3. Beschichten von Glasmikroblasen auf Bandsubstrat unter Verwendung einer klebrig machbaren Schicht

[0095] Zur Beurteilung der Möglichkeiten, eine einzige Schicht Glasmikroblasen auf einem PET-Substrat zu bilden wurden drei Arten Emulsionsbeschichtung auf Wasserbasis verwendet. Beschichtung A war Rhoplex™ HA-8, eine selbstvernetzende Acrylemulsion von Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA. Beschichtung B war Airflex™ 426, eine Vinylacetat-Ethylen-Emulsion von Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA. Beschichtung C war Airflex™ 460, ein verwandtes Material. Mit Meyer-Rakeln unterschiedlicher Größe und verschiedenen Konzentrationen der drei Emulsionen wurde händische Aufstriche auf 0,025 mm dickem PET hergestellt und an der Luft trocknen gelassen. Die Beschichtungsgewichte wurden gemessen und ausgewählte Proben rasterelektronenmikroskopisch beschrieben, um die Foliendicke bei einem bestimmten Satz Beschichtungsbedingungen (Meyer-Rakel und prozentuale Emulsionskonzentration in Wasser) zu ermitteln. Zur Beurteilung der Haftung von Einzelschichten aus Mikroblasen auf beschichteten PET-Substraten wurden zwei Verfahren verwendet: ein Wärmebindungs- und ein Nassbindungsverfahren.

Wärmebindungsverfahren für Mikroblasen

[0096] Beim ersten Verfahren wurden Stücke der händischen Aufstriche in einer Glasschale auf einer Heizplatte mit der Emulsionsseite nach oben erwärmt, bis die Emulsion klebrig wurde (etwa 60–90 °C), zu welchem Zeitpunkt die Glasmikroblasen auf die Emulsion gegossen und die Schale vorsichtig von Hand geschüttelt wurde, um die Emulsionsoberfläche zu bedecken. Die Schale wurde von der Wärmequelle entfernt und nach dem Abkühlen wurden überschüssige Mikroblasen von dem PET durch Schütteln oder durch Anschnippen des PET-Bogens mit den Fingern entfernt. Die auf dem emulsionsbeschichteten PET verbleibenden Mikroblasen waren fest gebunden, da die Oberfläche mit den Fingern gerieben werden konnte, ohne dass Mikroblasen entfernt wurden. In Tabelle V sind nachstehend die Massebeladungen der mittels des ersten Verfahrens aufgetragenen Mikroblasen für sechs Beschichtungen zusammengefasst.

Tabelle V. Wärmebindungsansatz zum Befestigen einer Einzelschicht Mikroblasen auf PET

Probenr. Beschich- tungstyp & Einzel- schicht Meyer	% Emul- sion in Wasser	Beschich- tungs- gewicht, mg/cm ²	Beschich- tungsdicke, Mikron	Kontakt- temp., °C	Beladung mit Mikro- blasen, mg/cm ²	Mikroblasenschicht	
						Wirksame Dicke, Mikron	Anteil Mikroblasen- einzelschicht*
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

* Wirksame Schichtdicke dividiert mit einem mittleren Kugeldurchmesser von 43,6 µm.

[0097] Die berechnete wirksame Dicke wurde anhand der bekannten Schüttdichte der Mikroblasen und der Daten zur Massebeladung aus Tabelle V ermittelt (Tabelle V) und daraus der Anteil der Einzelschichtpackung. [Fig. 4a](#) und [Fig. 4b](#) zeigen repräsentative REM des mit Mikroblasen beschichteten PET aus Probe 3-3 in Tabelle V mit zwei Betrachtungswinkeln und Vergrößerungen, in denen eine Einzelschichtpackung dargestellt ist, die visuell mit den Rechenwerten aus Tabelle V übereinstimmt. Aufnahmen der anderen fünf Proben waren ähnlich. Der in [Fig. 4b](#) dargestellte Abschnitt der Probe 3-3 wies ungefähr $1,2 \times 10^5$ Mikroblasen/cm² auf, wobei

alle Größen der Mikroblasen gezählt wurden. Dies war etwas größer als der Rechenwert $9,9 \times 10^4/\text{cm}^2$, der für eine Einzelschicht kubisch gepackter Kugeln mit identischem Durchmesser berechnet wurde.

[0098] Die Daten aus Tabelle V sowie [Fig. 4a](#) und [Fig. 4b](#) zeigen, dass die Mikroblasen durch einfaches In-Berührung-Bringen mit aufgrund von Wärme klebrigen Emulsionsschichten einer Dicke im Bereich von ungefähr 2 Mikrometern bis 25 Mikrometern mit ausreichend hoher Einzelschicht-Packungsdichte ausreichen befestigt waren. Überraschenderweise ergab die geringe Masse der Mikroblasen eine ausreichende Haftung, wobei nur deren unterer Punkt mit der Haftschrift in Berührung war. Es war erwünscht, so wenig Klebstoff wie möglich zum Befestigen der Glasmikroblasen am Substrat zu verwenden, sodass der Anteil der Emulsionsschicht an der Massebeladung so gering wie möglich war. Dies war auch die bevorzugte Dichte vom Gesichtspunkt einer einfachen Zerkleinerung der maximalen Anzahl Mikroblasen während des Freisetzungsschritts. Eine zu dicke oder zu weiche Verbindungsschicht kann offensichtlich die Mikroblasen dämpfen und deren vollständige Zerstörung verhindern. Das Anbringen von Mikroblasen auf beiden Seiten einer Bahn, die auf beiden Seiten mit einer Emulsion beschichtet ist, war eine bevorzugte Konstruktion, da die Wasserstoffdichte dadurch weiter optimiert wurde.

[0099] Wie aus [Fig. 6](#) hervorgeht, wurden mit Gas gefüllte Mikrofasern (45), die unter Wärme an eine Unterlage (47) gebunden wurden, mit einer dünnen konformen Haftschrift (49) aus Acrylspray überzogen.

Nassbindungsverfahren für Mikroblasen

[0100] Die Mikroblasen wurden sofort nach dem Beschichten mit einem Meyer-Rakel und bevor die Beschichtung trocken war auf aufgetragene Emulsionen aufgebracht. Nach dem Trocknen und Schütteln der Substrate zum Entfernen überschüssiger Mikroblasen wurden die Massebeladungen der Mikroblasen der nachstehend in Tabelle VI gezeigten Proben ermittelt. Es erwies sich als notwendig, die erhaltenen und unveränderten Emulsionen zu verdünnen, um das Trocknen so weit zu verlangsamen, dass eine Haftung erreicht wurde. Im Allgemeinen wurde festgestellt, dass die Verteilungseinheitlichkeit und die Haftung der Mikroblasen auf beschichtete PET-Substrate schlechter waren als bei dem Wärmebindungsansatz. Wie durch den Packungsanteil der Mikroblasenschicht angedeutet, wiesen die Proben Typ 3-7 und 3-8 aufgrund der unregelmäßigen Bedeckung und des Aufeinanderstapelns von Mikroblasen beim Trocknen der Schicht tatsächlich mehr als eine Einzelschicht Mikroblasen auf. Diese überschüssigen Mikroblasen wurden nicht so gut festgehalten.

Tabelle VI. Nassbindungsansatz um Befestigen von Mikroblasen					
Probenr. Beschich- tungstyp & Meyer- Rakel	% Emul- sion in Wasser	Beschich- tungs- gewicht, mg/cm ²	Beladung mit Mikro- blasen, mg/cm ²	Effektive Dicke der Mikroblasen- schicht, Mikron	Anteil Mikroblasen einzel- schicht
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

Beispiel 4. Doppelschicht mit Wasserstoff gefüllter Mikroblasen auf einem Substrat mit geringem Gewicht

[0101] Ungefähr 39,7 m einer 15,2 cm breiten Rolle mit 0,0125 mm dickem PET wurden mittels Gravurauftragen auf beiden Seiten mit einer 50-gewichtsprozentigen Lösung der Rhoplex™ HA-8-Emulsion mit 6,1 m pro Minute beschichtet. Die gemessenen trockenen Emulsionsschichtgewichte der beiden aufeinander folgenden Beschichtungen betrugen 0,17 mg/cm² und 0,13 mg/cm². Diese entsprachen Haftschrifticken von 3,5 bis 4,5 Mikrometern. Als Antihafschicht wurde eine Polyethylenunterlage verwendet und zusammen mit dem PET aufgewickelt.

[0102] Ein 7,6 cm × 30,5cm großer Streifen des doppelt beschichteten PET wurde in eine mit Teflon beschichtete Al-Schale gegeben, die auf ungefähr 80 °C erwärmt wurde. Mit Wasserstoff bis 17,0 MPa (300 °K) gefüllte Mikroblasen wurden auf die obere Oberfläche der erwärmten Probe geschüttet und vorsichtig aufgestrichen, um die gesamte Oberfläche zu bedecken. Die Probe wurde umgedreht, die Mikroblasen wurden auf die andere Seite aufgebracht und dann wurde es zum Abkühlen stehen gelassen. Überschüssige Mikroblasen wurden

durch Schütteln oder durch Ansnipsen des Bogens mit den Fingern entfernt.

[0103] Die gemessene Massebeladung von Mikroblasen und Emulsion beschichteter PET-Grundlage betrug $3,19 \text{ mg/cm}^2$ und die von Mikroblasen alleine $0,934 \text{ mg/cm}^2$. Die berechnete Wasserstoffkonzentration in den 17,0-MP-Mikroblasen (bei 300°K) von $18,7 \text{ Millimol/g}$ Mikroblasen (oder $3,74 \text{ Millimol/cm}^3$) bedeutet eine Wasserstoffbeladung des Bands von $1,75 \times 10^5 \text{ Mol/cm}^2$, oder $5,48 \text{ Mol/kg}$, Band. Für das beispielhafte Modell einer Brennstoffzelle aus Beispiel 1 mit einem H_2 -Verbrauch von $39,1 \text{ Wh/Mol}$ bedeutet diese Beladung eine potenzielle gravimetrische Dichte von 209 Wh/kg . Die einfachste Art, diese Dichte auf den in Tabelle I vorgeschlagenen Wert zu erhöhen, ist die Befüllung der Mikroblasen mit einem höheren Druck. Bei $41,4 \text{ MPa}$ und 300°K wäre die Energiedichte 510 Wh/kg . Derartige Drücke könne unter Verwendung eines mehrstufigen Befüllungsverfahrens und geringeren Befüllungstemperaturen erzielt werden. Auch die Verwendung einer Unterlage mit geringerer Dichte (PET- und Klebstoffschicht) würde zu einer Erhöhung der spezifischen Energiedichte beitragen.

Beispiel 5. Befüllen der Mikroblasen bei 250°C

[0104] Zwanzig Gramm derselben Art Glasmikroblasen, wie sich schon in den vorigen Beispielen verwendet wurde, wurden durch 8 Stunden langes Erwärmen in einem Autoklav bei 254°C und $27,7 \text{ MPa}$ mit Wasserstoff gefüllt. Der nach dem Zerschneiden der Mikroblasen freigesetzte Wasserstoff wurde mit 237 scc/g Mikroblasen ermittelt, was hervorragend mit der erwarteten Menge übereinstimmt. Dies zeigt, dass 250°C eine ausreichende Temperatur zum Befüllen der Glasmikroblasen mit Wasserstoff war.

Beispiel 6. Zerschneiden von Mikroblasen auf Band

[0105] Ein Paar massive Aluminiumzylinder mit einem Durchmesser von $2,54 \text{ cm}$ und einer Länge von 8 cm , wurden parallel zueinander zwischen Metallendplatten angebracht. Die Zylinder wurden mit Nass- und Trockenschleifpapier TRI-M-ITE mit Korngröße 500 und vom Typ 411Q (3M Co.) bedeckt. Zwei kleine Federn, die zwischen den Enden der Zylinder angebracht waren, zogen Letztere aufeinander, sodass das Sandpapier an der Berührungstangente zwischen den Zylindern unter Druck stand. Es wurde geschätzt, dass die von den beiden Federn erbrachte Kraft gleich dem Gewicht einiger weniger hundert Gramm war. Ein 7 cm breiter Streifen der in Beispiel 2 hergestellten Bahn wurde von Hand zwischen den Zylindern hindurchgezogen, wodurch die Glasmikroblasen durch eine Kombination aus mechanischer Scherkraft und Druckkraft zerbrochen wurden. Eine REM-Untersuchung der Bandfläche, die zwischen den Zylindern hindurchgeführt wurde, ergab ein Zerschneiden von 90 Prozent.

[0106] Derartig freigesetzter Wasserstoff kann zur Erzeugung elektrischer Energie zur Anode einer Brennstoffzelle geführt werden. In Anwendungen, in denen das Gas ein Oxidationsmittel ist, wird es zur Kathode einer Brennstoffzelle geführt.

Patentansprüche

1. Gegenstand, der mindestens ein Aufnahmemittel aufweist, das mit Druckgas gefüllte Mikroblasen aufweist, wobei das Gas bei Bedarf durch Zerschneiden der Mikroblasen gesteuert freisetzbar ist, wobei das Aufnahmemittel eine Haftschrift auf einem Träger aufweist und wobei die gasgefüllten Mikroblasen an die Haftschrift gebunden sind.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das Gas ein reduzierendes Gas oder ein oxidierendes Gas ist.

3. Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Mikroblasen eine Hülle aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Glasen, Keramiken und Metallen, aufweisen.

4. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Mikroblasen mindestens ein Gas mit einem Druck im Bereich von $0,69$ bis 138 MPa , Hüllen mit durchschnittlichen Dicken im Bereich von $0,01 \text{ }\mu\text{m}$ bis $2,0 \text{ }\mu\text{m}$ und durchschnittlichen Größen im Bereich von 1 bis $1000 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.

5. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Gas durch Zerschneidungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus mechanischen, thermischen und akustischen Mitteln, freigesetzt wird.

6. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, der in Form einer Bandrolle vorliegt.

7. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Versorgung einer elektrochemischen Leistungsvorrichtung mit Wasserstoff oder Sauerstoff.

8. Verfahren zur Abgabe eines Gases mit einer gesteuerten Geschwindigkeit, aufweisend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines Gegenstands nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und
- b) Aussetzen der mit Druckgas gefüllten Mikroblasen an Mittel zur steuerbaren Freisetzung des Gases aus den Mikroblasen mit einer gesteuerten Geschwindigkeit durch Zerschlagen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Gegenstand mindestens einen Halter, einen Umschlag, eine Tasche, eine Haftschiene auf einem Träger oder ein Netz aus Fasern als Aufnahmemittel für die gasgefüllten Mikroblasen aufweist.

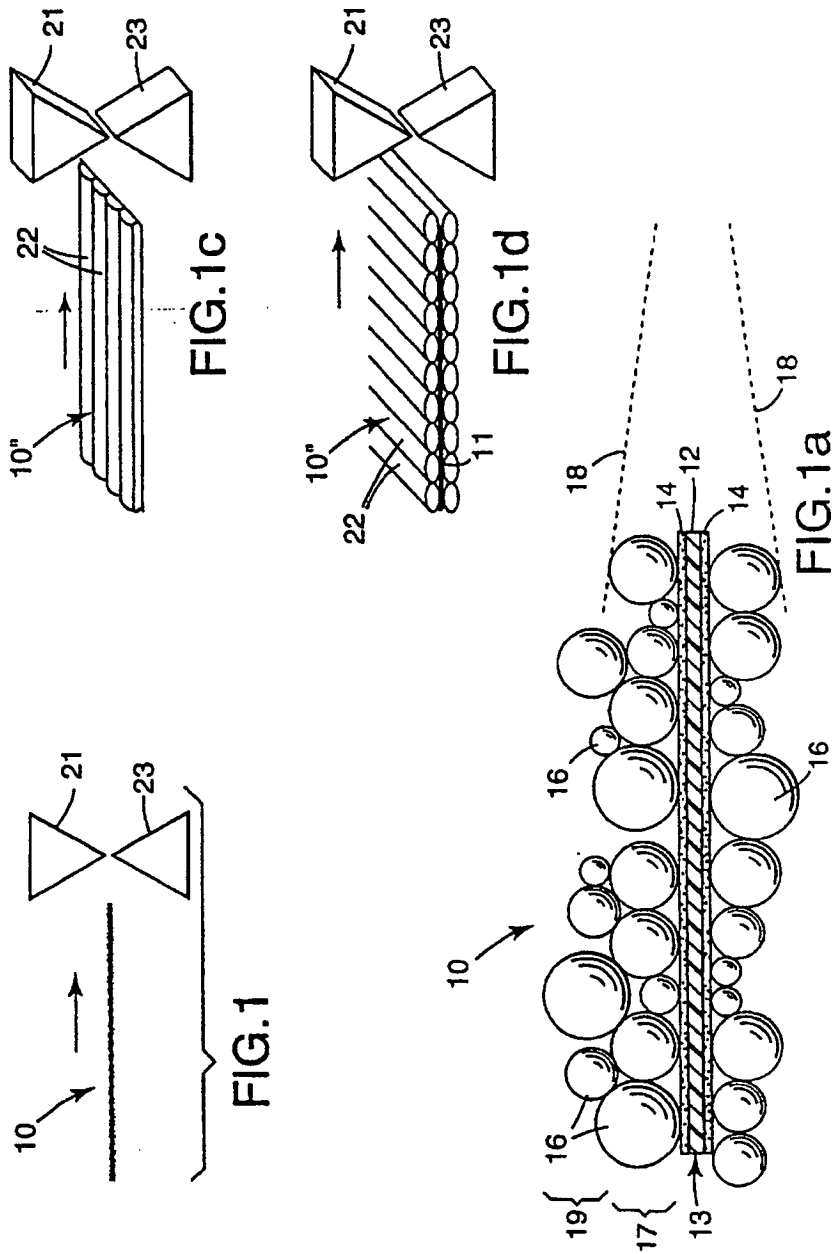
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder Anspruch 9, wobei der Gegenstand ein bindefähiges Material zum Anhaften der Mikroblasen an dem Aufnahmemittel aufweist.

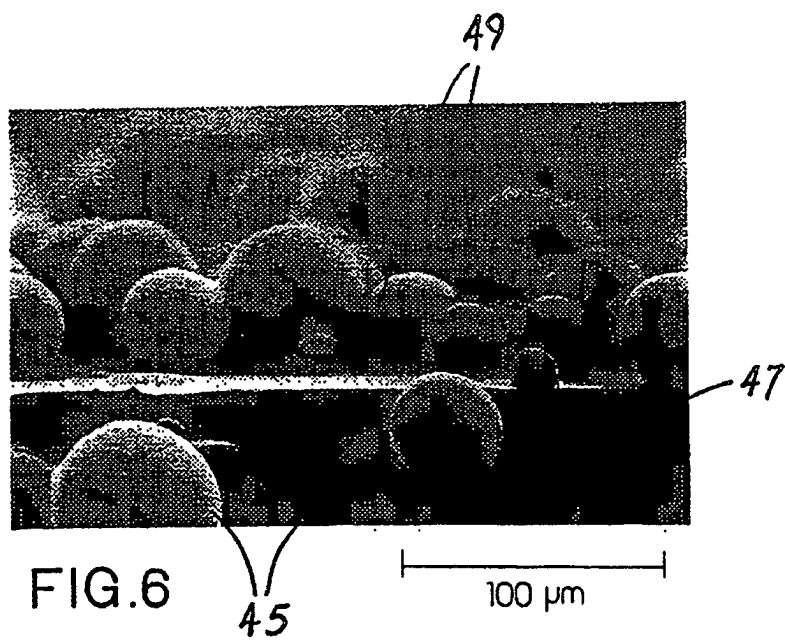
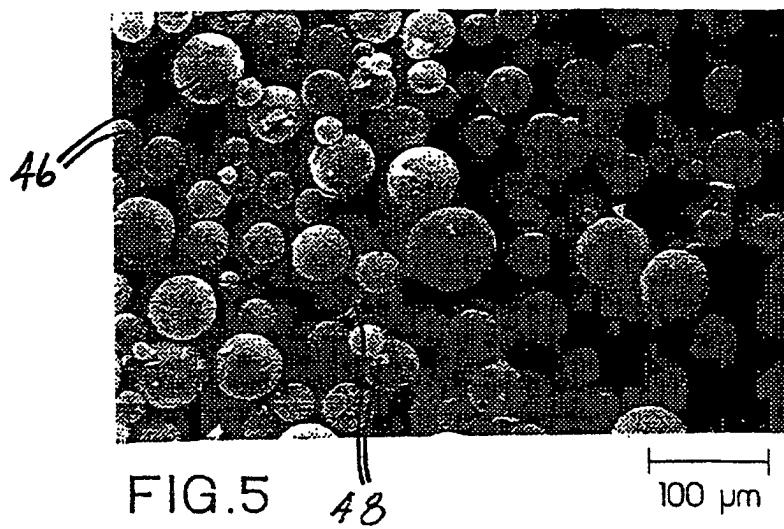
11. Vorrichtung zur Abgabe von Gas mit einer gesteuerten Geschwindigkeit, aufweisend

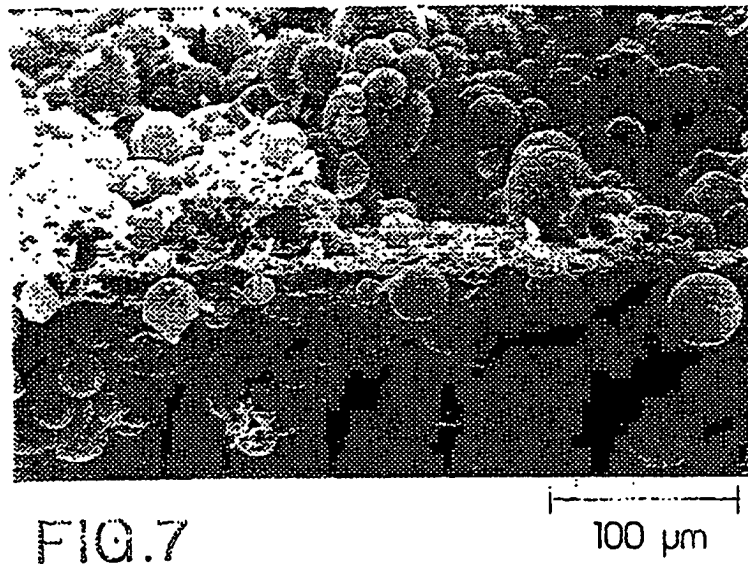
- a) einen Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
- b) ein Mittel zum Verursachen der Freisetzung des Gases aus den Mikroblasen durch Zerschlagen und
- c) ein Rückmeldungs- und Steuermittel zum Freisetzen von Gas an eine elektrochemische Leistungsvorrichtung mit einer gesteuerten Geschwindigkeit, die von der Last bestimmt wird.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen







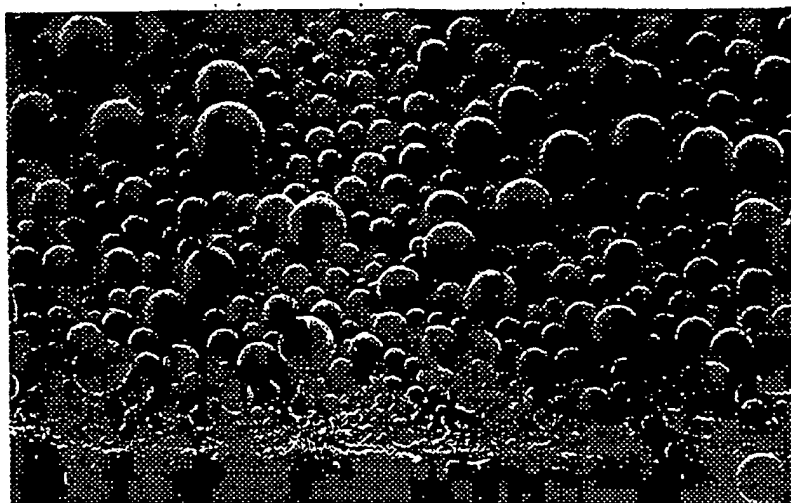


FIG.4a

100 μm

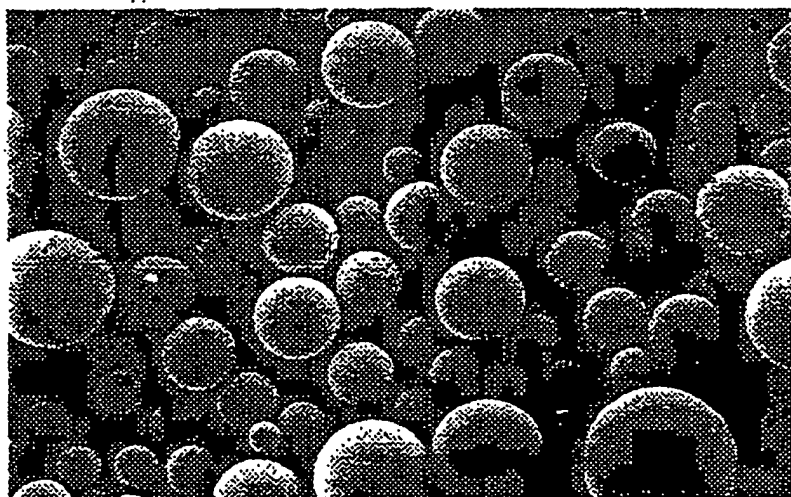


FIG.4b

100 μm

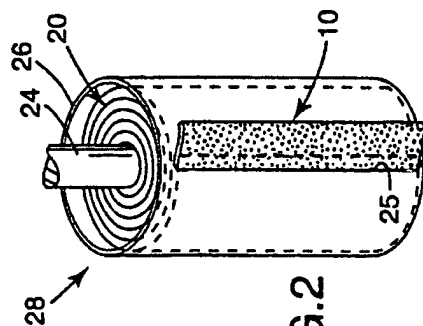


FIG. 2

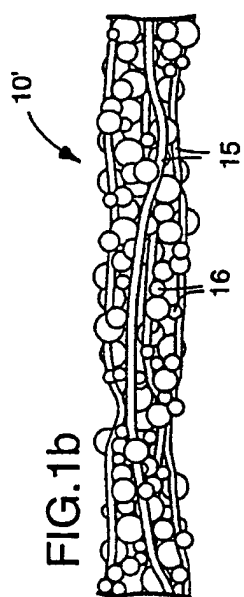


FIG. 1b

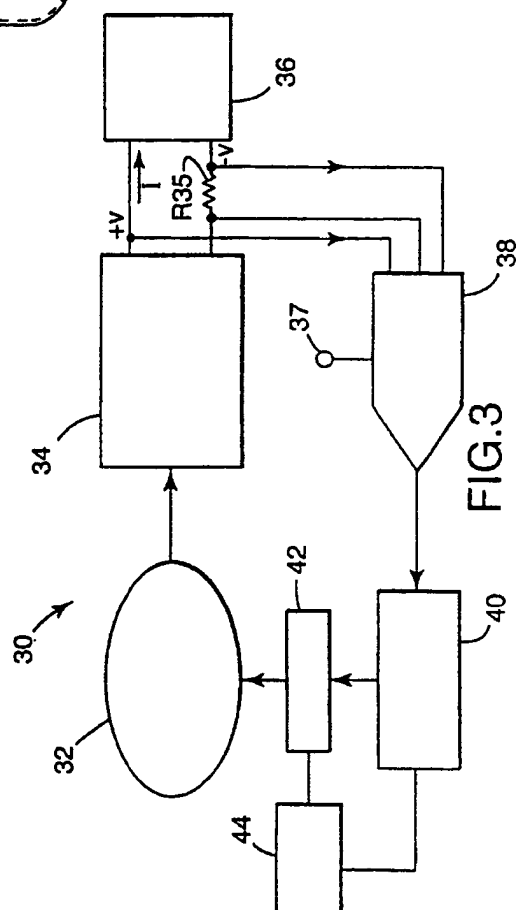


FIG. 3

