



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0116905  
(43) 공개일자 2015년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 3/02 (2006.01) B01J 19/32 (2006.01)  
F01K 13/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C01B 3/02 (2013.01)  
B01J 19/32 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7026590(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2008년04월24일  
심사청구일자 2015년09월24일  
(62) 원출원 특허 10-2009-7024516  
원출원일자(국제) 2008년04월24일  
심사청구일자 2013년04월17일  
(85) 번역문제출일자 2015년09월24일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/061455  
(87) 국제공개번호 WO 2008/134451  
국제공개일자 2008년11월06일  
(30) 우선권주장  
60/913,556 2007년04월24일 미국(US)  
(뒷면에 계속)

(71) 출원인  
블랙라이트 파워 인코포레이티드  
미합중국 뉴저지주 08512 크랜버리 올드 트랜톤  
로드 493  
(72) 발명자  
밀스, 란델, 엘.  
미국 뉴저지 08540 프린스턴 로즈데일 로드 27  
(74) 대리인  
김해중

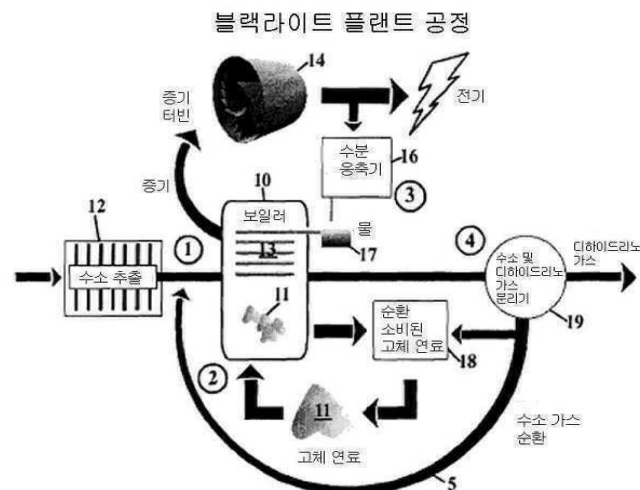
전체 청구항 수 : 총 44 항

(54) 발명의 명칭 수소-촉매 반응기

(57) 요약

신규 수소종 및 새로운 형태의 수소를 포함하는 물질의 조성물을 형성하는, 원자 수소의 촉매작용을 위한 반응 셀, 수소 원자 공급원, 촉매를 형성하는 원소 또는 원소들을 포함하는 적어도 하나의 반응물 및 적어도 하나의 기타 원소와의 반응 혼합물을 포함하는 수소 촉매의 공급원이 제공되며, 이에 의해, 공급원으로부터 촉매가 형성되고 원자 수소의 촉매작용이 원자 수소의 촉매 작용 중 수소 1 몰당 약 300 kJ이 넘는 에너지를 방출한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류

**F01K 13/00** (2013.01)

(30) 우선권주장

|            |             |        |
|------------|-------------|--------|
| 60/952,305 | 2007년07월27일 | 미국(US) |
| 60/954,426 | 2007년08월07일 | 미국(US) |
| 60/935,373 | 2007년08월09일 | 미국(US) |
| 60/955,465 | 2007년08월13일 | 미국(US) |
| 60/956,821 | 2007년08월20일 | 미국(US) |
| 60/957,540 | 2007년08월23일 | 미국(US) |
| 60/972,342 | 2007년09월14일 | 미국(US) |
| 60/974,191 | 2007년09월21일 | 미국(US) |
| 60/975,330 | 2007년09월26일 | 미국(US) |
| 60/976,004 | 2007년09월28일 | 미국(US) |
| 60/978,435 | 2007년10월09일 | 미국(US) |
| 60/987,552 | 2007년11월13일 | 미국(US) |
| 60/987,946 | 2007년11월14일 | 미국(US) |
| 60/989,677 | 2007년11월21일 | 미국(US) |
| 60/991,434 | 2007년11월30일 | 미국(US) |
| 60/991,974 | 2007년12월03일 | 미국(US) |
| 60/992,601 | 2007년12월05일 | 미국(US) |
| 61/012,717 | 2007년12월10일 | 미국(US) |
| 61/014,860 | 2007년12월19일 | 미국(US) |
| 61/016,790 | 2007년12월26일 | 미국(US) |
| 61/020,023 | 2008년01월09일 | 미국(US) |
| 61/021,205 | 2008년01월15일 | 미국(US) |
| 61/021,808 | 2008년01월17일 | 미국(US) |
| 61/022,112 | 2008년01월18일 | 미국(US) |
| 61/022,949 | 2008년01월23일 | 미국(US) |
| 61/023,297 | 2008년01월24일 | 미국(US) |
| 61/023,687 | 2008년01월25일 | 미국(US) |
| 61/024,730 | 2008년01월30일 | 미국(US) |
| 61/025,520 | 2008년02월01일 | 미국(US) |
| 61/028,605 | 2008년02월14일 | 미국(US) |
| 61/030,468 | 2008년02월21일 | 미국(US) |
| 61/064,453 | 2008년03월06일 | 미국(US) |
| 61/064,723 | 2008년03월21일 | 미국(US) |
| 61/071,191 | 2008년04월17일 | 미국(US) |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하이드리노 및 하이드리노를 포함하는 물질의 조성물을 형성하도록 원자 수소의 촉매작용을 위한 반응 셀;

대기압보다 낮거나, 같거나, 또는 큰 범위의 압력을 함유하도록 제작 및 배열된 반응 용기;

진공 펌프;

상기 반응 용기와 연통하는 원자 수소 공급원;

촉매를 형성하는 원소나 원소들을 포함하는 적어도 하나의 반응물 및 적어도 하나의 다른 원소와의 고체 연료 반응 혼합물을 포함하는 상기 반응 용기와 연통함으로써, 이로부터 촉매가 형성되는 수소 촉매의 공급원; 및

반응이 상온에서 자발적이지 않은 경우 상기 용기를 가열하여 반응 용기 내 촉매의 형성을 개시함으로써, 상기 원자 수소의 촉매작용이 원자 수소의 촉매작용 동안 수소 1몰 당 300 kJ보다 큰 양의 에너지를 방출하는 히터를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

하이드리노 및 하이드리노를 포함하는 물질의 조성물, 수소 촉매의 공급원 및 원자 수소의 공급원을 포함하는 물질의 조성을 형성하기 위해 원자 수소의 촉매작용을 위한 에너지 셀을 포함하고, 상기 수소 촉매의 공급원은 수소 및 적어도 하나의 다른 원소를 갖는 적어도 하나의 반응물을 포함하고,

방출된 에너지는 생성물의 화학양론 또는 원소 조성을 갖는 화합물 형성의 표준 엔탈피와 상기 적어도 하나의 반응물의 형성 에너지 사이의 차이보다 큰 전력 공급원.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

수소 촉매의 공급원은 수소 및 적어도 하나의 다른 원소를 갖는 적어도 하나의 반응물을 포함하고,

방출된 에너지는 생성물로부터 적어도 하나의 반응물을 재생하는데 필요한 이론적 표준 엔탈피보다 크고, 여기서, 어떤 반응된 수소를 되돌리기 위한 에너지는 표준값인 전력 공급원.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

방출된 에너지는 생성물의 화학양론 또는 원소 조성을 갖는 화합물 형성의 표준 엔탈피와 반응물 형성 에너지 사이의 차이보다 큰, 수소 및 적어도 하나의 다른 원소의 반응물을 포함하는 전력을 발생시키기 위한 전력 공급원,

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

방출된 에너지는 생성물로부터 반응물을 재생하는데 필요한 이론적 표준 엔탈피보다 크고, 어떤 반응된 수소를 되돌리기 위한 에너지는 수소의 연소를 위한 표준값인, 수소 및 적어도 하나의 다른 원소의 반응물을 포함하는 전력을 발생시키기 위한 전력 공급원.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 촉매는 수소 원자로부터  $27.2 \text{ eV} \pm 0.5 \text{ eV}$  및  $\frac{27.2}{2} \text{ eV} \pm 0.5 \text{ eV}$  중의 하나의 정수 단위의 에너지를 수용할 수 있는 전력 공급원.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매는 하나의 원자 또는 이온(M)을 포함하고, 여기서, 원자 또는 이온(M) 각각으로부터 연속 에너지 준위의 t 전자의 이온화는 t 전자의 이온화 에너지의 합이  $m \times 27.2 \text{ eV}$  및  $m \times \frac{27.2}{2} \text{ eV}$  (여기서, m 은 정수임) 중의 하나가 되는 것인 전력 공급원.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

촉매 원자(M)는 원자 Li, K, 및 Cs 군 중의 적어도 하나인 전력 공급원.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 촉매의 공급원은 촉매 원자의 2원자 분자를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 반응 혼합물은 Li, K, Cs, 및 H 군 중의 하나를 포함하는 원자 촉매 및 원자 수소의 공급원으로서 적어도 제 1 반응물을 포함하고;

상기 반응 혼합물은 적어도 하나의 다른 반응물을 추가로 포함하고, 원자 수소 및 원자 촉매는 적어도 하나의 1 차 및 적어도 하나의 다른 반응물의 반응에 의해 형성되는 전력 공급원.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 촉매의 공급원은 MH 를 포함하고, 여기서, M 은 촉매 원자여서 원자 촉매는 적어도 하나의 다른 원소를 포함하는 종과의 반응에 의해 공급원로부터 형성되는 전력 공급원.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 촉매는 이원자 분자 MH 를 포함하고,

M-H 결합의 파손 + 원자 M 각각으로부터 연속 에너지 준위로의 t 전자의 이온화는, 결합 에너지와 t 전자의 이온화 에너지의 합이  $m \times 27.2 \text{ eV}$  및  $m \times \frac{27.2}{2} \text{ eV}$  (여기서, m 은 정수임) 중의 하나가 되는 것인 전력 공급원.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 촉매의 공급원은 수소 및 다른 원소를 포함하는 2원자 분자를 발생시키는 반응을 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 촉매는 수소 및 수소 이외의 다른 원소를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 촉매 및 반응물 원자 수소의 공급원은 수소 및 다른 원소의 2원자 분자를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 16

제15항에 있어서,

상기 촉매는 분자 AlH, BiH, ClH, CoH, GeH, InH, NaH, RuH, SbH, SeH, SiH, 및 SnH 중 적어도 하나를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 17

제1항에 있어서,

상기 촉매의 원소(들), 다른 원소, 및 촉매와 동일한 조성을 갖지만 촉매와는 물리적 상태가 상이한 물질의 조성물 중 적어도 하나를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 18

제1항에 있어서,

상기 촉매의 공급원은 수소 및 수소 이외의 다른 원소를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 19

제1항에 있어서,

상기 반응 혼합물은 촉매 또는 촉매와 원자 수소의 공급원 또는 원자 수소 (H)의 공급원을 포함하고, 촉매 및 원자 수소 중 적어도 하나는 반응 혼합물의 적어도 하나의 종 또는 2개 이상의 반응 혼합물종 사이의 화학 반응에 의해 방출되는 전력 공급원.

#### 청구항 20

제19항에 있어서,

상기 촉매 원자(M)는 Li, K, Cs, 및 Na 군 중 적어도 하나를 포함하고 촉매는 원자 Li, K, 및 Cs, 및 분자 NaH 인 전력 공급원.

#### 청구항 21

제20항에 있어서,

상기 반응 혼합물은 MAIH<sub>4</sub>, M<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, MBH<sub>4</sub>, M, M<sub>3</sub>N, M<sub>2</sub>NH, MNH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, MNO<sub>3</sub>, M/Ni, M/Ta, M/Pd, M/Te, M/C, M/Si, 및 M/Sn 군의 합금 또는 화합물 중 적어도 하나와 해리제(dissociator)를 포함하며, M는 Li, Na, K, 또는 Cs인 전력 공급원.

#### 청구항 22

제21항에 있어서,

상기 촉매의 공급원은 NaH 촉매의 공급원을 포함하고, 여기서, NaH 의 공급원은 Na 및 수소 공급원의 합금인 전력 공급원.

#### 청구항 23

제22항에 있어서,

상기 고체 연료 반응 혼합물은 NaH 촉매를 형성하기 위해 NaH 의 공급원과 반응하는 하나 이상의 화합물을 포함하고;

NaH 촉매의 공급원 및 반응 혼합물 중 적어도 하나는 Na, NaH, 알칼리 또는 알칼리토 수산화물, 알루미늄 수산화물, 알칼리 금속, 알칼리토금속, NaOH 도핑된 R-Ni, NaOH, Na<sub>2</sub>O, 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 그리고 NaNH<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>NH, Na<sub>3</sub>N, Na, NaH, NH<sub>3</sub>, 금속, 금속 수소화물, 란타넘 금속, 란타넘 금속 수소화물, 란타넘, 란타넘 수소화물, H<sub>2</sub>, 및 해리제의 군 중 적어도 하나의 종 중 적어도 하나를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 24

제23항에 있어서,

상기 반응 혼합물은 NaH 분자 및 NaH 분자의 공급원 중 적어도 하나를 포함하고 NaH 분자는 
$$\text{결합 에너지} = \frac{13.6 \text{ eV}}{(1/p)^2}$$
 (여기서, p 는 1 초과인 정수)에 의해 주어진 H 상태를 형성하기 위해 촉매로서 쓰이고;

NaH 분자의 공급원은 하기:

- (a) Na 금속, 원자 Na, 수소의 공급원, 원자 수소, 및 NaH(s);
- (b) 환원제, 및 수소의 공급원을 포함하는 NaH 를 형성하기 위해 NaOH 및 반응물을 포함하는 R-Ni 중의 적어도 하나를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 25

제23항에 있어서,

원자 나트륨 및 분자 NaH 중 하나는 Na 의 금속, 이온 또는 분자형과 적어도 하나의 다른 화합물 또는 원소 사이의 반응에 의해 제공되고;

상기 Na 또는 NaH 의 공급원은 금속 Na, NaNH<sub>2</sub>, NaOH, NaX (X 는 할라이드임), 및 NaH(s) 중 적어도 하나이고;

다른 원소는 H, 치환제, 또는 환원제인 전력 공급원.

#### 청구항 26

제23항에 있어서,

상기 반응 혼합물은

- (1) 나트륨의 공급원;
- (2) 지지체 물질;
- (3) 수소의 공급원;
- (4) 치환제, 및
- (5) 환원제 중 적어도 하나를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 27

제26항에 있어서,

나트륨의 공급원은 Na, NaH, NaNH<sub>2</sub>, NaOH, NaOH 코팅된 R-Ni, NaX (X 는 할라이드임), 및 NaX 코팅된 R-Ni 을 포함하며,

상기 환원제는 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타넘원소, 전이금속, Ti, 알루미늄, B, 금속 합금, AlHg, NaPb, NaAl, LiAl, 그리고 금속의 공급원 단독 또는 2차 환원제와 결합된 금속 공급원, 알칼리 토 할라이드, 전이 금속 할라이드, 란타넘원소 할라이드, 알루미늄 할라이드, 금속, LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, 또는 NaAlH<sub>4</sub>, 그리고 알칼리 또는 알칼리 토금속 및 산화제, AlX<sub>3</sub>, MgX<sub>2</sub>, LaX<sub>3</sub>, CeX<sub>3</sub>, 및 TiX<sub>n</sub>(여기서, X는 R-Ni의 Al 금속간과, 할라이드임) 중 적어도 하나를 포함하고,

상기 수소의 공급원은 H<sub>2</sub> 기체 및 해리제 및 수소화물을 포함하며,

상기 치환제는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알칼리 금속 수소화물, 및 알칼리 토금속 수소화물 중 적어도 하나를 포함하며,

상기 지지체는 R-Ni, Al, Sn, 감마, 베타, 또는 알파 알루미늄, 알루미늄에이트, 나트륨 알루미늄에이트, 알루미늄 나노입자, 다공성  $Al_2O_3$ , Pt, Ru, 또는 Pd/ $Al_2O_3$ , 카본, Pt 또는 Pd/C, 무기 화합물,  $Na_2CO_3$ , 란탄계 산화물,  $M_2O_3$  (M = La), Si, 실리카, 실리케이트, 제올라이트, Y 제올라이트 분말, 란탄계 원소, 전이 금속, 금속 알로이, 알칼리 및 Na 과의 알칼리 토 알로이, 희토 금속,  $SiO_2-Al_2O_3$  또는  $SiO_2$  지지된 Ni, 및 다른 지지된 금속, 알루미늄 지지된 백금, 팔라듐, 및 루테튬 중 적어도 하나 중 적어도 하나를 포함하고,

상기 해리제는 Raney 니켈 (R-Ni), 귀금속, 및 지지체 상의 귀금속 중 적어도 하나를 포함하고, 여기서, 상기 귀금속은 Pt, Pd, Ru, Ir, 및 Rh 일 수 있고, 상기 지지체는 Ti, Nb,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  및 이의 조합물 중 적어도 하나일 수 있고;

카본 상의 Pt 또는 Pd, 수소 풍부한 촉매, 니켈 섬유 매트, Pd 시트, Ti 스펀지, Ti 또는 Ni 스펀지 또는 매트 상에 전기도금된 Pt 또는 Pd, TiH, Pt 블랙, 및 Pd 블랙, 내화 금속, 몰리브덴 및 텅스텐, 전이 금속, 니켈 및 티타늄, 내부 전이 금속, 니오븀 및 지르코늄, 및 내화 금속, 텅스텐 또는 몰리브덴, 및 분리 물질이 고온에서 유지될 수 있는 전력 공급원.

### 청구항 28

하이드리노 및 하이드리노를 포함하는 물질의 조성물을 형성하는, 원자 수소의 촉매 작용을 위한 반응 셀;

대기압보다 낮거나, 같거나, 또는 큰 범위의 압력을 함유하도록 제작 및 배열된 반응 용기;

진공 펌프;

상기 반응 용기와 연통하는 원자 수소 공급원;

반응 용기와 연통하는 수소 촉매 M의 공급원(이에 의해 촉매로부터 각 연속 에너지 준위로 t 전자가 이온화되며, 상기 t 전자의 이온화 에너지 합은  $m \times 27.2 eV$  및  $m \times \frac{27.2}{2} eV$  중 하나이고, 여기서, m은 정수임);

만약 촉매가 아직 존재하지 않는 경우, 촉매 공급원으로부터 촉매를 형성하는 반응 혼합물; 및

반응이 상온에서 자발적이지 않은 경우 상기 용기를 가열하여 반응 용기 내에 촉매의 형성을 위한 반응 및 하이드리노 반응 중 적어도 어느 하나를 개시함으로써, 상기 촉매화된 원자 수소가 원자 수소의 촉매 작용 동안 수소 1몰 당 300kJ보다 큰 양의 에너지를 방출하는 히터를 포함하는 전력 공급원,

### 청구항 29

제28항에 있어서,

상기 촉매 원자 M 은 원자 Li, K, 및 Cs의 군 중 적어도 하나인 전력 공급원.

### 청구항 30

하이드리노 및 하이드리노를 포함하는 물질의 조성물을 형성하는, 원자 수소의 촉매작용을 위한 반응 셀;

대기압보다 낮거나, 같거나, 또는 큰 범위의 압력을 함유하도록 제작 및 배열된 반응 용기;

진공 펌프;

상기 반응 용기와 연통하는 원자 수소 공급원;

상기 반응 용기와 연통하는 원자 Li, K 및 Cs 촉매의 군 중 적어도 어느 하나의 공급원;

만약 촉매가 아직 존재하지 않는 경우, 원자 촉매 공급원으로부터 원자 촉매를 형성하는 반응 혼합물; 및

반응이 상온에서 자발적이지 않은 경우 상기 용기를 가열하여 반응 용기 내에 원자 Li, K 및 Cs 촉매 중 적어도 하나의 형성을 개시함으로써, H와의 촉매 반응이 상기 원자 수소의 촉매 작용 동안 수소 1몰 당 300kJ 보다 큰

양의 에너지를 방출하도록 하는 히터를 포함하는 전력 공급원.

### 청구항 31

하이드리노 및 하이드리노를 포함하는 물질의 조성물로의 원자 수소의 촉매작용을 위한 반응 셀;

대기압보다 낮거나, 같거나, 또는 큰 범위의 압력을 함유하도록 제작 및 배열된 반응 용기;

진공 펌프;

MH를 포함하는 상기 반응 용기와 연통하는 수소 촉매 공급원(이에 의해 M-H 결합의 파괴뿐만 아니라 원자 M으로부터 각 연속 에너지 준위로의 t 전자의 이온화가 일어나고, 상기 결합 에너지 및 t 전자의 이온화 에너지의 합

은  $m \times 27.2 eV$  및  $m \times \frac{27.2}{2} eV$  중 하나이며, 여기서, m은 정수임);

만약 분자 MH가 아직 존재하지 않는 경우, 분자 MH의 공급원으로부터 분자 MH를 형성하는 반응 혼합물; 및

반응이 상온에서 자발적이지 않은 경우 상기 용기를 가열하여 반응 용기 내에 분자 MH의 형성을 개시함으로써, 이에 의해 분자 MH는 수소 촉매로 기능하고, 수소 원자의 촉매작용 동안에 수소 1몰당 300 kJ보다 큰 양의 에너지를 방출하는 H 반응물의 공급원으로 기능하도록 하는 히터를 포함하는 전력 공급원.

### 청구항 32

제31항에 있어서,

상기 반응 용기와 통하도록 공급원으로부터 원자 수소의 공급원을 추가로 포함하는 전력 공급원.

### 청구항 33

제32항에 있어서,

상기 MH는 AlH, BiH, ClH, CoH, GeH, InH, NaH, RuH, SbH, SeH, SiH, 및 SnH 군 중 적어도 하나를 포함하는 전력 공급원.

### 청구항 34

하이드리노 및 하이드리노를 포함하는 물질의 조성물을 형성하는, 원자 수소의 촉매작용을 위한 반응 셀;

대기압보다 낮거나, 같거나, 또는 큰 범위의 압력을 함유하도록 제작 및 배열된 반응 용기;

진공 펌프;

상기 반응 용기와 연통하는 분자 NaH 촉매 공급원;

만약 분자 NaH가 아직 존재하지 않는 경우, 분자 NaH의 공급원으로부터 분자 NaH를 형성하는 반응 혼합물; 및

반응이 상온에서 자발적이지 않은 경우 상기 용기를 가열하여 반응 용기 내에 분자 NaH의 형성을 개시함으로써, 이에 의해 분자 NaH는 수소 촉매로 기능하고, 수소 원자의 촉매작용 동안에 수소 1몰당 300 kJ보다 큰 양의 에너지를 방출하는 H 반응물의 공급원으로 기능하도록 하는 히터를 포함하는 전력 공급원.

### 청구항 35

제34항에 있어서,

상기 반응 용기와 통하는 공급원으로부터 원자 수소의 공급원을 추가로 포함하는 전력 공급원.

### 청구항 36

제34항에 있어서,

상기 반응 혼합물은 0.5 wt% NaOH 를 포함하는 R-Ni 를 포함하고, 금속간 Al은 환원제로서 기능하는 전력 공급원.

### 청구항 37



제 1 항에 있어서,

하이드리노 및 하이드리노를 포함하는 물질의 조성물은

(a) 적어도 하나의 중성, 양성 또는 음성의 증가된 결합 에너지의 수소종으로서, 그 결합 에너지가

(i) 대응하는 일반적인 수소종의 결합 에너지보다 크거나,

(ii) 일반적인 수소종의 결합 에너지가 대기조건에서 열 에너지보다 작거나 또는 음성이기 때문에, 대응하는 일반적인 수소종이 불안정하거나 또는 관측되지 않는 임의의 수소종의 결합 에너지보다 큰 결합 에너지를 갖는 상기 수소종; 및

(b) 적어도 하나의 다른 원소를 포함하는 전력 공급원.

### 청구항 38

제 37 항에 있어서,

상기 증가된 결합 에너지의 수소종은

(a) 일반적인 수소화물 이온의 결합 에너지(0.8 eV)보다 큰 결합 에너지를 갖는 수소화물 이온,

(b) 13.6 eV 보다 큰 결합 에너지를 갖는 수소 원자;

(c) 15.3 eV 보다 큰 1차 결합 에너지를 갖는 수소 분자; 및

(d) 16.3 eV 보다 큰 결합 에너지를 갖는 분자 수소 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 전력 공급원.

### 청구항 39

제 38 항에 있어서,

화합물은, 증가된 결합 에너지의 수소종이

(a)  $\frac{13.6}{\left(\frac{1}{p}\right)^2}$  eV의 결합 에너지를 가지는 수소 원자, 여기서 p는 정수임

(b) p = 2 부터 23까지에 대해 일반적인 수소화물 이온의 결합 에너지(0.8 eV)보다 큰 결합 에너지를 갖는 증가된 결합 에너지의 수소화물 이온(H<sup>-</sup>), 여기서, 상기 결합 에너지는

$$\text{결합 에너지} = \frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[ \frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} - \frac{\pi\mu_e e^2 \hbar^2}{m_e^2} \left( \frac{1}{a_H^3} + \frac{2^2}{a_0^3 \left[ \frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^3} \right)$$

이고, (여기서, p는 1보다 큰 정수이고, s=1/2이며,

$$\mu_e = \frac{m_e m_p}{\sqrt{\frac{1}{2} + m_p}}$$

$\pi$ 는 파이이고, h는 플랑크 상수 바이며,  $\mu_0$ 는 진공 투과도이고,  $m_e$ 는 전자의 질량이며,  $\mu_e$ 는 해 주어진 감소된 전자 질량이고, 여기서  $m_p$ 는 양자의 질량이고,  $a_H$ 는 수소 원자의 반지름이며,  $a_0$ 는 보어(Bohr) 반지름이고, e는 기본 전하이고, P=24에 대한 일반적인 수소화물 이온의 것보다 적음), 상기 수소화물 이온은 3, 6.6, 11.2, 16.7, 22.8, 29.3, 36.1, 42.8, 49.4, 55.5, 61.0, 65.6, 69.2, 71.6, 72.4, 71.6, 68.8, 64.0, 56.8, 47.1, 34.7, 19.3, 및 0.69 eV의 결합 에너지를 가지며,

(c) 증가된 결합 에너지 수소종  $H_s^+(1/p)$  ;

(d)  $\frac{22.6}{\left(\frac{1}{p}\right)^2}$  eV (여기서, p는 정수임)의 결합 에너지를 갖는, 증가된 결합 에너지의 수소종 트리하이드리노 분자 이온,  $H_3^+(1/p)$  ;

(e)  $\frac{15.3}{\left(\frac{1}{p}\right)^2}$  eV의 결합에너지를 갖는 증가된 결합 에너지의 수소 분자; 및

(f)  $\left(\frac{1}{p}\right)^{\frac{16.3}{2}} eV$  의 결합 에너지를 갖는 증가된 결합 에너지의 수소 분자 이온;

(g)  $H_n$ ,  $H_n^-$  및  $H_n^+$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 증가된 결합 에너지의 수소중(여기서 n는 양의 정수이며, 단 H가 양의 전하를 가질 때 1보다 큼)

으로 이루어진 군으로부터 선택되는 증가된 결합 에너지의 수소중인 것을 특징으로 하는 전력 공급원.

#### 청구항 40

제1항에 있어서,

상기 촉매는

$m \cdot 27.2 \pm 0.5 \text{ eV}$  (여기서, M 은 정수 또는  $m/2 \cdot 27.2 \pm 0.5 \text{ eV}$  이고, M 은 1 초과의 정수임)의 순(net) 엔탈피를 제공하는 화학적 또는 물리적 공정 중 적어도 하나를 포함하며,

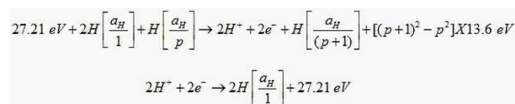
촉매 시스템은, t 전자의 이온화 에너지의 합이  $m \cdot 27.2 \pm 0.5 \text{ eV}$  (여기서, m은 정수) 또는  $m/2 \cdot 27.2 \pm 0.5 \text{ eV}$ (여기서 m은 1보다 큰 정수, t 는 정수이고 m는 400 보다 작음)가 되도록, 원자, 이온, 분자, 및 이온성 또는 분자성 화합물과 같은 참여 종으로부터 연속 에너지 준위로의 t 전자의 이온화에 의해 제공되고;

상기 촉매 시스템은 참여 이온 사이에서 t 전자의 전달에 의해 제공되어 하나의 이온으로부터 다른 이온으로의 t 전자의 전달은 반응의 순 엔탈피를 제공하여, 전자 공여 이온의 이온화 에너지 - 전자 수용 이온의 이온화 에너지의 합은  $m \cdot 27.2 \pm 0.5 \text{ eV}$  (여기서, M 은 정수임) 또는  $m/2 \cdot 27.2 \pm 0.5 \text{ eV}$  (여기서, m은 1 보다 큰 정수이고, t 는 정수이고 m은 400보다 작음)이며;

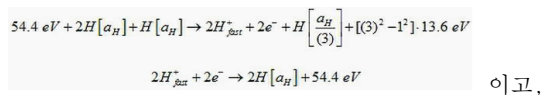
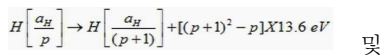
원자 수소의 촉매 시스템은  $m \cdot 27.2 \pm 0.5 \text{ eV}$  (여기서, m은 정수임) 또는  $m/2 \cdot 27.2 \pm 0.5 \text{ eV}$  (여기서, m은

1 보다 큰 정수임)의 순 엔탈피를 제공할 수 있고  $\left(\frac{1}{p}\right)^{\frac{22.6}{2}} eV$  (여기서, p 는 정수임)의 결합 에너지를 갖는 수소 원자를 형성할 수 있고, 여기서, 상기 순 엔탈피는 촉매의 분자 결합의 파괴, 및 t 전자의 결합 에너지 및 이온화 에너지의 합이  $m \cdot 27.2 \pm 0.5 \text{ eV}$  (여기서, m은 정수) 또는  $m/2 \cdot 27.2 \pm 0.5 \text{ eV}$ (여기서, m은 1보다 큰 정수)가 되는, 파괴된 분자 각각의 원자로부터 연속 에너지 준위로의 t 전자의 이온화에 의해 제공되며,

27.21 eV 및 54.4 eV 중 적어도 하나를 흡수하고  $2H^+$  로 이온화되어 (p) 에너지 준위로부터 하기 중의 적어도 하나에 의해 주어지는 (p + 1) 및 (p + 2) 에너지 준위 중의 적어도 하나로의 원자 수소의 전달을 촉진하는 2개의 수소 원자:



여기서, 전체 반응은



여기서, 전체 반응은  $H[a_H] \rightarrow H\left[\frac{a_H}{(3)}\right] + [(3)^2 - 1^2] \cdot 13.6 \text{ eV}$  이며,

촉매 불균화 반응에서 하이드리노를 포함하고, 여기서, 저에너지 수소 원자인 하이드리노가 촉매로서 작용하는 것은, 하이드리노(hydrino) 원자의 각각의 준안정한 여기, 공명 여기, 및 이온화 에너지가  $m \times 27.2 \text{ eV}$ 이기 때문인 전력 공급원.

#### 청구항 41

제40항에 있어서,

촉매 조합물은 Li, Be, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Kr, Rb, Sr, Nb, Mo, Pd, Sn, Te, Cs, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Pb, Pt, Kr,  $2K^+$ ,  $He^+$ ,  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Sr^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mo^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $He^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Xe^+$ ,  $Ar^{2+}$  및  $H^+$ , 그리고  $Ne^+$  및  $H^+$  군으로부터 선택된 적어도 하나의 원자 또는 이온과 조합하여 AlH, BiH, ClH, CoH, GeH, InH, NaH, RuH, SbH, SeH, SiH, SnH, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 및 NO<sub>3</sub>의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 분자를 포함하는 전력 공급원.

#### 청구항 42

제 24 항에 있어서,

p는 2 에서 137까지의 정수인 전력 공급원,

#### 청구항 43

제 27 항에 있어서,

X는 Br 또는 I인 전력 공급원.

#### 청구항 44

제 27 항에 있어서,

M은 La, Sm, Dy, Pr, Tb, Gd, 및 Er 의 군으로부터 선택되는 전력 공급원.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 수소-촉매 반응기에 관한 것이다.

### 배경 기술

관련 출원에 대한 상호 참조

본 출원인은 하기의 이점을 청구하고 상기 출원에 개시된 것은 그 전체가 참조로서 본원에 포함된다:

(1) Application No. 60/913,556 filed on April 24, 2007; (2) Application No. 60/952,305 filed on July 27, 2007; (3) Application No. 60/954,426 filed on August 7, 2007; (4) Application No. 60/935,373 filed on August 9, 2007; (5) Application No. 60/955,465 filed on August 13, 2007; (6) Application No. 60/956,821 filed on August 20, 2007; (7) Application No. 60/957,540 filed on August 23, 2007; (8) Application No. 60/972,342 filed on September 14, 2007; (9) Application No. 60/974,191 filed on September 21, 2007; (10) Application No. 60/975,330 filed on September 26, 2007; (11) Application No. 60/976,004 filed on September 28, 2007; (12) Application No. 60/978,435 filed on October 9, 2007; (13) Application No. 60/987,552 filed on November 13, 2007; (14) Application No. 60/987,946 filed on November 14, 2007; (15) Application No. 60/989,677 filed on November 21, 2007; (16) Application No. 60/991,434 filed on November 30, 2007; (17) Application No. 60/991,974 filed on December 3, 2007; (18) Application No. 60/992,601 filed on December 5, 2007; (19) Application No. 61/012,717 filed on December 10, 2007; (20) Application No. 61/014,860 filed on December 19, 2007; (21) Application No. 61/016,790 filed on December 26, 2007; (22) Application No. 61/020,023 filed on January 9, 2008; (23) Application No. 61/021,205 filed on January 15, 2008; (24) Application No. 61/021,808 filed on January 17, 2008; (25) Application No. 61/022,112 filed on January 18, 2008; (26) Application No. 61/022,949 filed on January 23, 2008; (27) Application No. 61/023,297 filed on January 24, 2008; (28) Application No. 61/023,687 filed on January 25, 2008; (29) Application No. 61/024,730 filed on January 30, 2008; (30) Application No. 61/025,520 filed on February 1, 2008; (31) Application No. 61/028,605 filed on

February 14, 2008; (32) Application No. 61/030,468 filed on February 21, 2008; (33) Application No. 61/064,453 filed on March 6, 2008; (34) Application No. 61/xxx,xxx filed on March 21, 2008, 및 (35) Application No. 61/xxx,xxx filed on April 17, 2008.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005]

본 명세서에 참조로 포함되어 있는 논문, R. Mills, J. He, Z. Chang, W. Good, Y. Lu, B. Dhandapani, "Catalysis of Atomic Hydrogen to Novel Hydrogen Species  $H^-(1/4)$  and  $H_2(1/4)$  as a New Power Source", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 32, No. 12, (2007), pp. 2573-2584에 개시되어 있는 바와 같이, 광범위한 조사기법으로부터 얻어진 데이터들은 강하고 일관성 있게 수소가 한때 이전에 가능할 것으로 생각했었던 저에너지 상태로 존재할 수 있음을 제안하고 있다. 예측된 반응은 안정한 수소 원자로부터 에너지를 받아들일 수 있는 촉매까지 공진, 비방사성 에너지를 전달하는 것을 포함한다. 생성물은 수소 원자의 리드베리(Rydberg) 분수 상태인  $H(1/p)$ 이고, 여기서,  $n = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \dots, \frac{1}{p}$  ( $p \leq 137$ 이 정수임)이 수소 여기 상태를 위한 리드베리 방정식에서 잘 알려진 변수인  $n$ =정수를 대체한다.  $He^+$ ,  $Ar^+$  및  $K$ 는 촉매로서 기능할 것으로 예측되는데, 왜냐하면 이들의 화학 또는 물리적 공정의 엔탈피 변화가 수소 원자의 포텐셜 에너지인 27.2eV의 정수배와 같아서, 촉매 조건(catalyst criterion)을 충족시키기 때문이다. 에너지 준위에 관한 닫힌 형태(closed-form) 방정식에 근거한 특정 예측들을 시험하였다. 예를 들면, 두 개의  $H(1/p)$ 은 반응하여, 촉매화되지 않은 수소 원자를 포함하는  $H_2$ 의  $p^2$ 배의 진동 및 회전 에너지를 갖는  $H_2(1/p)$ 을 형성할 수 있다. 대기압 전자빔 여기 아르곤-수소 플라즈마로부터 145-300 nm 영역에서 회전선들이 관찰되었다. 수소의  $4^2$ 배의 전례가 없는 에너지 간격(spacing)이 핵간 거리가  $H_2$ 의 (1/4)임을 입증하였고, 임을 확인하였다.

[0006]

예측된 알칼리 촉매  $K$ 의 생성물은, 신규 알칼리 할리도(X) 수소화물 화합물인  $KH^*X$ 를 형성할 수 있는  $H^-(1/4)$ , 및 결정 내에 포획될 수 있는  $H_2(1/4)$ 이다. 외부 테트라메틸실란(TMS) 대비 신규 화합물  $KH^*Cl$ 의  $1H$  MAS NMR 스펙트럼은 -35.9 ppm의 절대적 공진 시프트(shift)에 해당하는 -4.4 ppm에서의 크고 분명한 업필드(upfield) 공진을 보여주었는데, 이는  $p=4$ 인  $H^-(1/p)$ 의 이론적 예측치와 일치하였다. 예측된 오르토 및 파라- $H_2(1/4)$ 의 주 파수는  $H^-(1/4)$ 에 할당된 -4.6 ppm NMR 피크를 갖는  $KH^*I$ 의 고해상도 FTIR 스펙트럼에서  $1943\text{ cm}^{-1}$  및  $2012\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다.  $1943/2012\text{ cm}^{-1}$ -강도 비율은 특징적인 3:1의 오르토:파라-피크-강도 비율과 일치했고,  $69\text{ cm}^{-1}$ 의 오르토-파라 스플릿팅(splitting)은 예측된 것과 일치하였다. NMR에 의해  $H^-(1/4)$ 를 갖는  $KH^*Cl$ 은 아르곤-수소 플라즈마에서 관찰된 바와 같이, 간극  $H_2(1/4)$ 의 유사한 방출을 여기하는 12.5 KeV 전자선에 흔히 존재하였다.  $K$  촉매 및 원자 수소의 공급원으로서 각각  $KNO_3$  및 레이니 니켈(Raney nickel)이 사용되어 대응하는 발열반응을 생성하였다. 상기 에너지 밸런스는, 수소와 대기 산소 간의 연소로 인하여, 가장 강렬하다고 알려진  $KNO_3$  화학반응의 경우, 예상한 것의 약 300배인  $\Delta H = -17,925\text{ kcal/mole } KNO_3$ 였고, 이론적 최대 엔탈피인  $-57.8\text{ kcal/mole } H_2$ 의 60배가 넘는  $-3585\text{ kcal/mole } H_2$ 였다. 생성열로부터 계산된,  $KNO_3$ 의 물, 칼륨 금속 및  $NH_3$ 로의 환원과정은 단지  $-14.2\text{ kcal/mole } H_2$ 를 방출하였는데, 이는 관측된 열이나 수소 연소를 설명할 수가 없다. 하지만, 상기 결과들은 연소의 100배 이상의 생성 엔탈피를 갖는  $H^-(1/4)$  및  $H_2(1/4)$ 의 형성과 일치한다.

### 과제의 해결 수단

[0007]

실시예들에 있어서, 본 발명은 저에너지 수소종 및 화합물을 형성하는 전력 공급원 및 반응기를 포함한다. 본 발명은 촉매 및 원자 수소를 제공하는 촉매 반응 혼합물을 추가로 포함한다. 바람직한 원자 촉매는 리튬, 칼륨, 및 세슘 원자이다. 바람직한 분자 촉매는  $NaH$ 이다.

[0008]

하이드리노(Hydrino)

[0009]

\*다음과 같이 주어진 결합 에너지

$$\text{Binding Energy} = \frac{13.6 \text{ eV}}{(1/p)^2} \quad (1)$$

(p는 1보다 큰 정수로서, 바람직하게는 2 내지 137이다)를 갖는 수소 원자는 다음 문헌에 개시되어 있다:

R. L. Mills, "The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics", October 2007 Edition, (posted at <http://www.blacklightpower.com/theory/book.shtml>); BlackLight Power, Inc., 493 Old Trenton Road, Cranbury, NJ, 08512 (posted at [www.blacklightpower.com](http://www.blacklightpower.com))에 의해 제공된, R. Mills, The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics, May 2006 Edition, BlackLight Power, Inc., Cranbury, NewJersey, ("06 Mills GUT"); BlackLight Power, Inc., 493 Old Trenton Road, Cranbury, NJ, 08512에 의해 제공된, R.Mills, The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics, January 2004 Edition, BlackLight Power, Inc., Cranbury, NewJersey, ("04 Mills GUT"); BlackLight Power, Inc., 493 Old Trenton Road, Cranbury, NJ, 08512에 의해 제공된, R. Mills, The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics, September 2003 Edition, BlackLight Power, Inc., Cranbury, NewJersey, ("03 Mills GUT"); BlackLight Power, Inc., 493 Old Trenton Road, Cranbury, NJ, 08512에 의해 제공된, R.Mills, The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics, September 2002 Edition, BlackLight Power, Inc., Cranbury, NewJersey, ("02 Mills GUT"); BlackLight Power, Inc., 493 Old Trenton Road, Cranbury, NJ, 08512에 의해 제공된, R. Mills, The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics, September 2001 Edition, BlackLight Power, Inc., Cranbury, NewJersey, Distributed by Amazon.com ("01 Mills GUT"); BlackLight Power, Inc., 493 Old Trenton Road, Cranbury, NJ, 08512에 의해 제공된, R. Mills, The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics, January 2000 Edition, BlackLight Power, Inc., Cranbury, NewJersey, Distributed by Amazon.com ("00 Mills GUT"); R. L. Mills, "Physical Solutions of the Nature of the Atom, Photon, and Their Interactions to Form Excited and Predicted Hydrino States," Physics Essay, inpress; R. L. Mills, "Exact Classical Quantum Mechanical Solution for Atomic Helium which Predicts Conjugate Parameters from a Unique Solution for the First Time," Physics Essays, inpress; R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, "Excessive Balmer Line Broadening of Water-Vapor Capacitively-Coupled RF Discharge Plasmas," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, (2008), 802-815; R. L. Mills, J. He, M. Nansteel, B. Dhandapani, "Catalysis of Atomic Hydrogen to New Hydrides as a New Power Source," ; R. L. Mills, H. Zea, J. He, B. Dhandapani, "Water Bath Calorimetry on a Catalytic Reaction of Atomic Hydrogen,"; J. Phillips, C. K. Chen, R. L. Mills, "Evidence of Catalytic Production of Hot Hydrogen in RF-Generated Hydrogen/Argon Plasmas,"; R. L. Mills, J. He, Y. Lu, M. Nansteel, Z. Chang, B. Dhandapani, "Comprehensive Identification and Potential Applications of New States of Hydrogen," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 32(14), (2007), 2988-3009; R. L. Mills, J. He, Z. Chang, W. Good, Y. Lu, B. Dhandapani, "Catalysis of Atomic Hydrogen to Novel Hydrogen Species  $H^-(1/4)$  and  $H_2(1/4)$  as a New Power Source," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 32(13), (2007), pp. 2573-2584; R. L. Mills, "Maxwell's Equations and QED: Which is Fact and Which is Fiction," Physics Essays, Vol. 19, (2006), 225-262; R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, Evidence of an energy transfer reaction between atomic hydrogen and argon II or helium II as the source of excessively hot H atoms in radio-frequency plasmas, J. Plasma Physics, Vol. 72, No. 4, (2006), 469-484; R. L. Mills, "Exact Classical Quantum Mechanical Solutions for One- through Twenty-Electron Atoms," Physics Essays, Vol. 18, (2005), 321-361; R. L. Mills, P. C. Ray, R. M. Mayo, M. Nansteel, B. Dhandapani, J. Phillips, "Spectroscopic Study of Unique Line Broadening and Inversion in Low Pressure Microwave Generated Water Plasmas," J. Plasma Physics, Vol. 71, No 6, (2005), 877-888; R. L. Mills, "The Fallacy of Feynman's Argument on the Stability of the Hydrogen Atom According to Quantum Mechanics," Ann. Fund. Louis de Broglie, Vol. 30, No. 2, (2005), pp. 129-151; R. L. Mills, B. Dhandapani, J. He, "Highly Stable Amorphous Silicon Hydride from a Helium Plasma Reaction," Materials Chemistry and Physics, 94/2-3, (2005), 298-307; R. L. Mills, J. He, Z. Chang, W. Good, Y. Lu, B. Dhandapani, "Catalysis of Atomic Hydrogen to Novel Hydrides as a New Power Source," Prepr. Pap.Am. Chem. Soc. Conf., Div. Fuel Chem., Vol. 50, No. 2, (2005); R. L. Mills, J. Sankar, A. Voigt, J. He, P. Ray, B. Dhandapani, "Role of Atomic Hydrogen Density and Energy in Low Power CVD Synthesis of Diamond Films," Thin Solid Films, 478, (2005) 77-90; R. L. Mills, "The Nature of the Chemical Bond Revisited and an Alternative Maxwellian Approach,"

Physics Essays, Vol. 17, (2004), 342-389; R. L. Mills, P. Ray, "Stationary Inverted Lyman Population and a Very Stable Novel Hydride Formed by a Catalytic Reaction of Atomic Hydrogen and Certain Catalysts," J. Opt. Mat., 27, (2004), 181-186; W. Good, P. Jansson, M. Nansteel, J. He, A. Voigt, "Spectroscopic and NMR Identification of Novel Hydride Ions in Fractional Quantum Energy States Formed by an Exothermic Reaction of Atomic Hydrogen with Certain Catalysts," European Physical Journal: Applied Physics, 28, (2004), 83-104; J. Phillips, R. L. Mills, X. Chen, "Water Bath Calorimetric Study of Excess Heat in 'Resonance Transfer' Plasmas," J. Appl. Phys., Vol. 96, No. 6, (2004) 3095-3102; R. L. Mills, Y. Lu, M. Nansteel, J. He, A. Voigt, W. Good, B. Dhandapani, "Energetic Catalyst-Hydrogen Plasma Reaction as a Potential New Energy Source," Division of Fuel Chemistry, Session: Advances in Hydrogen Energy, Prepr. Pap.Am. Chem. Soc. Conf., Vol. 49, No. 2, (2004); R. L. Mills, J. Sankar, A. Voigt, J. He, B. Dhandapani, "Synthesis of HDLC Films from Solid Carbon," J. Materials Science, J. Mater. Sci. 39 (2004) 3309-3318; R. L. Mills, Y. Lu, M. Nansteel, J. He, A. Voigt, B. Dhandapani, "Energetic Catalyst-Hydrogen Plasma Reaction as a Potential New Energy Source," Division of Fuel Chemistry, Session: Chemistry of Solid, Liquid, and Gaseous Fuels, Prepr. Pap.Am. Chem. Soc. Conf., Vol. 49, No. 1, (2004); R. L. Mills, "Classical Quantum Mechanics," Physics Essays, Vol. 16, (2003), 433-498; R. L. Mills, P. Ray, M. Nansteel, J. He, X. Chen, A. Voigt, B. Dhandapani, "Characterization of an Energetic Catalyst-Hydrogen Plasma Reaction as a Potential New Energy Source," Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr., Vol. 48, No. 2, (2003); R. L. Mills, J. Sankar, A. Voigt, J. He, B. Dhandapani, "Spectroscopic Characterization of the Atomic Hydrogen Energies and Densities and Carbon Species During Helium-Hydrogen-Methane Plasma CVD Synthesis of Diamond Films," Chemistry of Materials, Vol. 15, (2003), pp. 1313-1321; R. L. Mills, P. Ray, "Extreme Ultraviolet Spectroscopy of Helium-Hydrogen Plasma," J. Phys. D, Applied Physics, Vol. 36, (2003), pp. 1535-1542; R. L. Mills, X. Chen, P. Ray, J. He, B. Dhandapani, "Plasma Power Source Based on a Catalytic Reaction of Atomic Hydrogen Measured by Water Bath Calorimetry," Thermochemica Acta, Vol. 406/1-2, (2003), pp. 35-53; R. L. Mills, B. Dhandapani, J. He, "Highly Stable Amorphous Silicon Hydride," Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 80, No. 1, (2003), pp. 1-20; R. L. Mills, P. Ray, R. M. Mayo, "The Potential for a Hydrogen Water-Plasma Laser," Applied Physics Letters, Vol. 82, No. 11, (2003), pp. 1679-1681; R. L. Mills, P. Ray, "Stationary Inverted Lyman Population Formed from Incandescently Heated Hydrogen Gas with Certain Catalysts," J. Phys. D, Applied Physics, Vol. 36, (2003), pp. 1504-1509; R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, J. He, "Comparison of Excessive Balmer  $\alpha$  Line Broadening of Inductively and Capacitively Coupled RF, Microwave, and Glow Discharge Hydrogen Plasmas with Certain Catalysts," IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 31, No. (2003), pp. 338-355; R. L. Mills, P. Ray, R. M. Mayo, "CW HI Laser Based on a Stationary Inverted Lyman Population Formed from Incandescently Heated Hydrogen Gas with Certain Group I Catalysts," IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 31, No. 2, (2003), pp. 236-247; R. L. Mills, P. Ray, J. Dong, M. Nansteel, B. Dhandapani, J. He, "Spectral Emission of Fractional-Principal-Quantum-Energy-Level Atomic and Molecular Hydrogen," Vibrational Spectroscopy, Vol. 31, No. 2, (2003), pp. 195-213; H. Conrads, R. L. Mills, Th. Wrubel, "Emission in the Deep Vacuum Ultraviolet from a Plasma Formed by Incandescently Heating Hydrogen Gas with Trace Amounts of Potassium Carbonate," Plasma Sources Science and Technology, Vol. 12, (2003), pp. 389-395; R. L. Mills, J. He, P. Ray, B. Dhandapani, X. Chen, "Synthesis and Characterization of a Highly Stable Amorphous Silicon Hydride as the Product of a Catalytic Helium-Hydrogen Plasma Reaction," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 28, No. 12, (2003), pp. 1401-1424; R. L. Mills, P. Ray, "A Comprehensive Study of Spectra of the Bound-Free Hyperfine Levels of Novel Hydride Ion  $\text{H}^{-}(1/2)$ , Hydrogen, Nitrogen, and Air," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 28, No. 8, (2003), pp. 825-871; R. L. Mills, M. Nansteel, and P. Ray, "Excessively Bright Hydrogen-Strontium Plasma Light Source Due to Energy Resonance of Strontium with Hydrogen," J. Plasma Physics, Vol. 69, (2003), pp. 131-158; R. L. Mills, "Highly Stable Novel Inorganic Hydrides," J. New Materials for Electrochemical Systems, Vol. 6, (2003), pp. 45-54; R. L. Mills, P. Ray, "Substantial Changes in the Characteristics of a Microwave Plasma Due to Combining Argon and Hydrogen," New Journal of Physics, www.njp.org, Vol. 4, (2002), pp. 22.1-22.17; R. M. Mayo, R. L. Mills, M. Nansteel, "Direct Plasmadynamic Conversion of Plasma Thermal Power to Electricity,"

IEEE Transactions on Plasma Science, October, (2002), Vol. 30, No. 5, pp. 2066-2073; R. L. Mills, M. Nansteel, P. Ray, "Bright Hydrogen-Light Source due to a Resonant Energy Transfer with Strontium and Argon Ions," New Journal of Physics, Vol. 4, (2002), pp. 70.1-70.28; R. M. Mayo, R. L. Mills, M. Nansteel, "On the Potential of Direct and MHD Conversion of Power from a Novel Plasma Source to Electricity for Microdistributed Power Applications," IEEE Transactions on Plasma Science, August, (2002), Vol. 30, No. 4, pp. 1568-1578; R. M. Mayo, R. L. Mills, "Direct Plasmadynamic Conversion of Plasma Thermal Power to Electricity for Microdistributed Power Applications," 40th Annual Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ, June 10-13, (2002), pp. 1-4; R. L. Mills, E. Dayalan, P. Ray, B. Dhandapani, J. He, "Highly Stable Novel Inorganic Hydrides from Aqueous Electrolysis and Plasma Electrolysis," Electrochimica Acta, Vol. 47, No. 24, (2002), pp. 3909-3926; R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, R. M. Mayo, J. He, "Comparison of Excessive Balmer  $\alpha$  Line Broadening of Glow Discharge and Microwave Hydrogen Plasmas with Certain Catalysts," J. of Applied Physics, Vol. 92, No. 12, (2002), pp. 7008-7022; R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, M. Nansteel, X. Chen, J. He, "New Power Source from Fractional Quantum Energy Levels of Atomic Hydrogen that Surpasses Internal Combustion," J. Mol. Struct., Vol. 643, No. 13, (2002), pp. 43-54; R. L. Mills, J. Dong, W. Good, P. Ray, J. He, B. Dhandapani, "Measurement of Energy Balances of Noble Gas-Hydrogen Discharge Plasmas Using Calvet Calorimetry," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 9, (2002), pp. 967-978; R. L. Mills, P. Ray, "Spectroscopic Identification of a Novel Catalytic Reaction of Rubidium Ion with Atomic Hydrogen and the Hydride Ion Product," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 9, (2002), pp. 927-935; R. L. Mills, A. Voigt, P. Ray, M. Nansteel, B. Dhandapani, "Measurement of Hydrogen Balmer Line Broadening and Thermal Power Balances of Noble Gas-Hydrogen Discharge Plasmas," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 6, (2002), pp. 671-685; R. L. Mills, N. Greenig, S. Hicks, "Optically Measured Power Balances of Glow Discharges of Mixtures of Argon, Hydrogen, and Potassium, Rubidium, Cesium, or Strontium Vapor," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 6, (2002), pp. 651-670; R. L. Mills, "The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 5, (2002), pp. 565-590; R. L. Mills, P. Ray, "Vibrational Spectral Emission of Fractional-Principal-Quantum-Energy-Level Hydrogen Molecular Ion," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 5, (2002), pp. 533-564; R. L. Mills and M. Nansteel, P. Ray, "Argon-Hydrogen-Strontium Discharge Light Source," IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 30, No. 2, (2002), pp. 639-653; R. L. Mills, P. Ray, "Spectral Emission of Fractional Quantum Energy Levels of Atomic Hydrogen from a Helium-Hydrogen Plasma and the Implications for Dark Matter," Int. J. Hydrogen Energy, (2002), Vol. 27, No. 3, pp. 301-322; R. L. Mills, P. Ray, "Spectroscopic Identification of a Novel Catalytic Reaction of Potassium and Atomic Hydrogen and the Hydride Ion Product," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 2, (2002), pp. 183-192; R. L. Mills, E. Dayalan, "Novel Alkali and Alkaline Earth Hydrides for High Voltage and High Energy Density Batteries," Proceedings of the 17<sup>th</sup> Annual Battery Conference on Applications and Advances, California State University, Long Beach, CA, (January 15-18, 2002), pp. 1-6; R. L. Mills, W. Good, A. Voigt, Jinqian Dong, "Minimum Heat of Formation of Potassium Iodo Hydride," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 11, (2001), pp. 1199-1208; R. L. Mills, "The Nature of Free Electrons in Superfluid Helium—a Test of Quantum Mechanics and a Basis to Review its Foundations and Make a Comparison to Classical Theory," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 10, (2001), pp. 1059-1096; R. L. Mills, "Spectroscopic Identification of a Novel Catalytic Reaction of Atomic Hydrogen and the Hydride Ion Product," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 10, (2001), pp. 1041-1058; R. L. Mills, B. Dhandapani, M. Nansteel, J. He, A. Voigt, "Identification of Compounds Containing Novel Hydride Ions by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 9, (2001), pp. 965-979; R. L. Mills, T. Onuma, and Y. Lu, "Formation of a Hydrogen Plasma from an Incandescently Heated Hydrogen-Catalyst Gas Mixture with an Anomalous Afterglow Duration," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 7, July, (2001), pp. 749-762; R. L. Mills, "Observation of Extreme Ultraviolet Emission from Hydrogen-KI Plasmas Produced by a Hollow Cathode Discharge," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 6, (2001), pp. 579-592; R. L. Mills, B. Dhandapani, M. Nansteel, J. He, T. Shannon, A. Echezuria, "Synthesis and Characterization of Novel Hydride Compounds," Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 4, (2001), pp. 339-367; R. L. Mills,



"Temporal Behavior of Light-Emission in the Visible Spectral Range from a Ti-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H-Cell," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 4, (2001), pp. 327-332; R. L. Mills, M. Nansteel, and Y. Lu, "Observation of Extreme Ultraviolet Hydrogen Emission from Incandescently Heated Hydrogen Gas with Strontium that Produced an Anomalous Optically Measured Power Balance," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 4, (2001), pp. 309-326; R. L. Mills, "BlackLight Power Technology A New Clean Hydrogen Energy Source with the Potential for Direct Conversion to Electricity," Proceedings of the National Hydrogen Association, 12th Annual U.S. Hydrogen Meeting and Exposition, Hydrogen : The Common Thread, The Washington Hilton and Towers, Washington DC, (March 6-8, 2001), pp. 671-697; R. L. Mills, "The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics," Global Foundation, Inc. Orbis Scientiae entitled The Role of Attractive and Repulsive Gravitational Forces in Cosmic Acceleration of Particles The Origin of the Cosmic Gamma Ray Bursts, (29th Conference on High Energy Physics and Cosmology Since 1964) Dr. Behram N. Kursunoglu, Chairman, December 14-17, 2000, Lago Mar Resort, Fort Lauderdale, FL, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 243-258; R. L. Mills, B. Dhandapani, N. Greenig, J. He, "Synthesis and Characterization of Potassium IodoHydride," Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 25, Issue 12, December, (2000), pp. 1185-1203; R. L. Mills, "The Hydrogen Atom Revisited," Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 25, Issue 12, December, (2000), pp. 1171-1183; R. L. Mills, "BlackLight Power Technology- A New Clean Energy Source with the Potential for Direct Conversion to Electricity," Global Foundation International Conference on "Global Warming and Energy Policy," Dr. Behram N. Kursunoglu, Chairman, Fort Lauderdale, FL, November 26-28, 2000, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 187-202; R. L. Mills, J. Dong, Y. Lu, "Observation of Extreme Ultraviolet Hydrogen Emission from Incandescently Heated Hydrogen Gas with Certain Catalysts," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 25, (2000), pp. 919-943; R. L. Mills, "Novel Inorganic Hydride," Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 25, (2000), pp. 669-683; R. L. Mills, "Novel Hydrogen Compounds from a Potassium Carbonate Electrolytic Cell," Fusion Technol., Vol. 37, No "Fractional Quantum Energy Levels of Hydrogen," Fusion Technology, Vol. 28, No.4, November, (1995), pp. 1697-1719; R. L. Mills, W. Good, R. Shaubach, "Dihydrino Molecule Identification," Fusion Technol., Vol. 25, (1994), 103; R. L. Mills and S. Kneizys, Fusion Technol. Vol. 20, (1991), 65; 및 종래에 공개된 PCT 출원번호. WO 90/13126; WO 92/10838; WO 94/29873; WO 96/42085; WO 99/05735; WO 99/26078; WO 99/34322; WO 99/35698; WO 00/07931; WO 00/07932; WO 01/095944; WO 01/18948; WO 01/21300; WO 01/22472; WO 01/70627; WO 02/087291; WO 02/088020; WO 02/16956; WO 03/093173; WO 03/066516; WO 04/092058; WO 05/041368; WO 05/067678; WO 2005/116630; WO 2007/051078; 및 WO 2007/053486; 및 종래 미국 특허번호 제6,024,935호 및 제7,188,033호. 이들에 개시된 내용은 모두 본 명세서에 참조(이하, "Mills 선행 문헌")로서 포함되어 있다.

[0013] 이온화 에너지로도 알려져 있는 원자, 이온 또는 분자의 결합 에너지는 원자, 이온 또는 분자로부터 하나의 전자를 제거하는데 필요한 에너지이다. 수식 (1)에 주어진 결합 에너지를 갖는 수소 원자는 이하에서 하이드리노 원자(hydrio atom) 또는 하이드리노(hydrino)라고 지칭한다. 반지름이  $\frac{a_H}{p}$  (여기서,  $a_H$ 는 일반적인 수소 원자의 반지름이고  $p$ 는 정수임)인 하이드리노에 대한 표시는  $H\left[\frac{a_H}{p}\right]$  이다. 반지름  $a_H$ 를 갖는 수소 원자는 이하에서 "일반적인 수소 원자" 또는 "정상적인 수소 원자"라고 지칭한다. 일반적인 수소 원자는 결합 에너지가 13.6eV인 것을 특징으로 한다.

[0014] 하이드리노는 일반적인 수소 원자를 대략

[0015]  $m \cdot 27.2\text{eV}$  (2)

[0016] (여기서,  $m$ 은 정수임)의 반응의 순(net) 엔탈피를 갖는 촉매와 반응시킴으로써 형성된다. 이 촉매는 Mills의 기출원된 특허출원에서 에너지 홀 또는 에너지 홀의 공급원이라고 지칭되었다. 촉매작용의 속도는 반응의 순 엔탈피가  $m \cdot 27.2\text{eV}$ 에 보다 가까워질수록 증가한다고 여겨진다.  $m \cdot 27.2\text{eV}$ 의  $\pm 10\%$ , 바람직하게는  $\pm 5\%$  내의 반응의 순 엔탈피를 갖는 촉매가 대부분의 적용에 적합하다고 밝혀졌다.

[0017] 이러한 촉매작용은 수소 원자의 크기,  $r_n = na_H$ 가 적당히 감소함에 따라 수소 원자로부터 에너지를 방출한다. 예를 들면,  $H(n=1)$ 의  $H(n=1/2)$ 로의 촉매작용은 40.8 eV를 방출하며, 수소 반지름은  $a_H$ 에서  $1/2 a_H$ 로 줄어든다. 촉매 시스템은,  $t$ 개의 전자의 이온화 에너지의 합이 대략  $m \cdot 27.2\text{eV}$  ( $m$ 은 정수임)가 되도록, 하나의 원자로부터



t개의 전자가 이온화되어 각각 연속체(continuum) 에너지 준위에 제공된다.

상기 하나의 촉매 시스템은 리튬 금속을 포함한다. 리튬의 1차 및 2차 이온화 에너지는 각각 5.39172eV 및 75.64018eV이다[1]. 그리고 Li이  $Li^{2+}$ 로 되는 2가 이온화(t=2) 반응은 81.0319eV의 순 반응 엔탈피를 가지며, 이는 수식 (2)에서 m=3인 것과 동일하다.

$$81.0319 \text{ eV} + Li(m) + H\left[\frac{a_H}{p}\right] \rightarrow Li^{2+} + 2e^- + H\left[\frac{a_H}{(p+3)}\right] + [(p+3)^2 - p^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (3)$$

$$Li^{2+} + 2e^- \rightarrow Li(m) + 81.0319 \text{ eV} \quad (4)$$

그리고, 전체 반응은 아래와 같다:

$$H\left[\frac{a_H}{p}\right] \rightarrow H\left[\frac{a_H}{(p+3)}\right] + [(p+3)^2 - p^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (5)$$

또다른 실시예에 있어서, 촉매 시스템은 세슘을 포함한다. 세슘의 1차 및 2차 이온화 에너지는 각각 3.89390eV 및 23.15745eV이다. 그리고, Cs가  $Cs^{2+}$ 로 되는 2가 이온화(t=2) 반응은 27.05135eV의 순 반응 엔탈피를 가지며, 이는 수식 (2)에서 m=1인 것과 동일하다.

$$27.05135 \text{ eV} + Cs(m) + H\left[\frac{a_H}{p}\right] \rightarrow Cs^{2+} + 2e^- + H\left[\frac{a_H}{(p+1)}\right] + [(p+1)^2 - p^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (6)$$

$$Cs^{2+} + 2e^- \rightarrow Cs(m) + 27.05135 \text{ eV} \quad (7)$$

그리고, 전체 반응은 다음과 같다:

$$H\left[\frac{a_H}{p}\right] \rightarrow H\left[\frac{a_H}{(p+1)}\right] + [(p+1)^2 - p^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (8)$$

또다른 촉매 시스템은 칼륨 금속을 포함한다. 칼륨의 1차, 2차, 및 3차 이온화 에너지는 4.34066eV, 31.63eV, 및 45.806eV이다[1]. 그리고, K가  $K^{3+}$ 로 되는 3가 이온화(t=3) 반응은 81.7767eV의 순 반응 엔탈피를 가지며, 이는 수식 (2)에서 m=3인 것과 동일하다.

$$81.7767 \text{ eV} + K(m) + H\left[\frac{a_H}{p}\right] \rightarrow K^{3+} + 3e^- + H\left[\frac{a_H}{(p+3)}\right] + [(p+3)^2 - p^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (9)$$

$$K^{3+} + 3e^- \rightarrow K(m) + 81.7426 \text{ eV} \quad (10)$$

그리고, 상기 전체 반응은 다음과 같다:

$$H\left[\frac{a_H}{p}\right] \rightarrow H\left[\frac{a_H}{(p+3)}\right] + [(p+3)^2 - p^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (11)$$

전력 공급원과 마찬가지로, 촉매작용 중에 방출되는 에너지는 촉매에 흡수되는 에너지보다 훨씬 크다. 상기 방출 에너지는 통상적인 화학 반응에 비해 크다. 예를 들면, 수소 및 산소 기체가 연소되어 물을 형성할 때,



알려진 물 형성 엔탈피는 수소 원자 당  $\Delta H_f = -286 \text{ kJ/mole}$  또는 1.48 eV 이다. 반면, 촉매작용을 거치는 각 (n=1) 일반적인 수소 원자는 40.8 eV의 순 엔탈피를 방출한다. 더욱이, 추가적인 촉매 전이가 일어날 수 있다:

$n = \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \rightarrow \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \rightarrow \frac{1}{5}, \dots$  등. 일단 촉매작용이 시작되면, 하이드리노는 추가로 불균형(disproportionation)이라 불리는 과정에서 자가촉매작용을 한다. 상기 메커니즘은 무기 이온 촉매작용의 메커니즘과 유사하다. 하지만, 하이드리노 촉매작용은 엔탈피가  $m \cdot 27.2 \text{ eV}$ 에 더 잘 매치되므로 무기 이온 촉매작용에 비해 반응 속도가 빠르다.

[0037]

[0038]

본 발명의 추가 촉매작용 생성물

[0039]

본 발명의 하이드리노 수소화물 이온은 전자 공급원이 하이드리노, 즉 약  $\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$  (여기서, n은 1/p이고, p는 1보다 큰 정수임)의 결합 에너지를 갖는 수소 원자와 반응함으로써 형성될 수 있다. 상기 하이드리노 수소화물 이온은  $H^-(n=1/p)$  또는  $H^-(1/p)$ 로 표현된다.

[0040]

$$H\left[\frac{a_H}{p}\right] + e^- \rightarrow H^-(n=1/p) \quad (13)$$

[0041]

$$H\left[\frac{a_H}{p}\right] + e^- \rightarrow H^-(1/p) \quad (14)$$

[0042]

하이드리노 수소화물 이온은 일반적인 수소 핵과 약 0.8 eV의 결합 에너지를 갖는 두 개의 전자를 포함하는 일반적인 수소화물 이온과 구분된다. 후자는 이하에서 "일반적인 수소화물 이온" 또는 "정상적인 수소화물 이온"이라고 지칭된다. 하이드리노 수소화물 이온은 프로테움(proteum), 듀테륨(deuterium) 또는 트리튬(tritium)을 포함하는 수소 핵 및, 수식 (15)에 따른 결합 에너지에서 두 개의 구별할 수 없는 전자를 포함한다.

[0043]

신규 하이드리노 수소화물 이온의 결합 에너지는 하기 식에 의해 표현될 수 있다.

[0044]

$$Binding \text{ Energy} = \frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[ \frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} - \frac{\pi\mu_0 e^2 \hbar^2}{m_e^2} \left( \frac{1}{a_H^2} + \frac{2^2}{a_0^2 \left[ \frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^3} \right) \quad (15)$$

[0045]

여기서, p는 1보다 큰 정수이고, s=1/2이며,  $\pi$ 는 파이이고, h는 플랑크 상수 바이며,  $\mu_0$ 는 진공 투과도이고,

$\mu_e = \frac{m_e m_p}{\frac{m_e}{\sqrt{2}} + m_p}$ 에 의해 주어진 감소된 전자 질량이고, 여기서, mp는 양자의 질량이고,  $a_H$ 는 수소 원자의 반지름이며,  $a_0$ 는 보어(Bohr) 반지름이고, e는 기본 전하이다. 상기 반지름들은 하기에 의해 주어진다.

[0046]

$$* \quad r_2 = r_1 = a_0 (1 + \sqrt{s(s+1)}); \quad s = \frac{1}{2} \quad (16)$$

[0047]

p의 함수(여기서, p는 정수임)로서의 하이드리노 수소화물 이온  $H^-(n=1/p)$ 의 결합 에너지가 표 1에 나타나 있다.

표 1

수소 (15)에 따른 p로 수소화물 이온의 라디칼은 수소화물 이온 n=(nm<sup>2</sup>/a)와 p로

| 수소화물 이온                 | r <sub>i</sub> (a <sub>0</sub> ) <sup>a</sup> | 결합 에너지(eV) <sup>b</sup> | 파장 (nm) |
|-------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|---------|
| H <sup>+</sup> (n=1)    | 1.8660                                        | 0.7542                  | 1644    |
| H <sup>+</sup> (n=1/2)  | 0.9330                                        | 3.047                   | 406.9   |
| H <sup>+</sup> (n=1/3)  | 0.6220                                        | 6.610                   | 187.6   |
| H <sup>+</sup> (n=1/4)  | 0.4665                                        | 11.23                   | 110.4   |
| H <sup>+</sup> (n=1/5)  | 0.3732                                        | 16.70                   | 74.23   |
| ≈ 10 <sup>2</sup> K     | 0.3110                                        | 22.81                   | 54.35   |
| H <sup>+</sup> (n=1/7)  | 0.2666                                        | 29.34                   | 42.25   |
| H <sup>+</sup> (n=1/8)  | 0.2333                                        | 36.09                   | 34.46   |
| H <sup>+</sup> (n=1/9)  | 0.2073                                        | 42.84                   | 28.94   |
| H <sup>+</sup> (n=1/10) | 0.1866                                        | 49.38                   | 25.11   |
| H <sup>+</sup> (n=1/11) | 0.1696                                        | 55.50                   | 22.34   |
| H <sup>+</sup> (n=1/12) | 0.1555                                        | 60.98                   | 20.33   |
| H <sup>+</sup> (n=1/13) | 0.1435                                        | 65.63                   | 18.89   |
| H <sup>+</sup> (n=1/14) | 0.1333                                        | 69.22                   | 17.91   |
| H <sup>+</sup> (n=1/15) | 0.1244                                        | 71.55                   | 17.33   |
| H <sup>+</sup> (n=1/16) | 0.1166                                        | 72.40                   | 17.12   |
| H <sup>+</sup> (n=1/17) | 0.1096                                        | 71.56                   | 17.33   |
| H <sup>+</sup> (n=1/18) | 0.1037                                        | 68.83                   | 18.01   |
| H <sup>+</sup> (n=1/19) | 0.0982                                        | 63.98                   | 19.38   |
| H <sup>+</sup> (n=1/20) | 0.0933                                        | 56.81                   | 21.82   |
| ≈ 27.2 eV               | 0.0889                                        | 47.11                   | 26.32   |
| H <sup>+</sup> (n=1/22) | 0.0848                                        | 34.66                   | 35.76   |
| H <sup>+</sup> (n=1/23) | 0.0811                                        | 19.26                   | 64.36   |
| +pe                     | 0.0778                                        | 0.6945                  | 1785    |
| a: 수식 (16)              |                                               |                         |         |
| b: 수식 (15)              |                                               |                         |         |

[0048]

[0049]

본 발명에 따르면, p=2 내지 23인 경우 일반적인 수소화물 이온(약 0.8eV)의 결합보다는 크고, p=24(H<sup>-</sup>)인 경우 보다는 작은, 수식(15-16)에 따른 결합 에너지를 갖는 하이드리노 수소화물 이온(H<sup>-</sup>)이 제공된다. 수식 (15-16)의 p=2 내지 p=24의 경우, 상기 수소화물 이온의 결합 에너지는 각각 3, 6.6, 11.2, 16.7, 22.8, 29.3, 36.1, 42.8, 49.4, 55.5, 61.0, 65.6, 69.2, 71.6, 72.4, 71.6, 68.8, 64.0, 56.8, 47.1, 34.7, 19.3 및 0.69eV이다. 또한, 상기 신규 수소화물 이온을 포함하는 조성물이 제공된다.

[0050]

하이드리노 이온은 일반적인 수소 핵 및 약 0.8eV의 결합 에너지를 갖는 2개의 전자를 포함하는 일반적인 수소 이온과 구별된다. 후자는 이하에서 "일반적인 수소 이온" 또는 "정상적인 수소 이온"으로 지칭된다. 하이드리노 수소화물 이온은 프로테움, 듀테륨, 또는 트리튬을 포함하는 수소 핵 및 수식 (15-16)에 따른 결합 에너지에서 2개의 구별할 수 없는 전자를 포함한다.

[0051]

하나 이상의 하이드리노 수화물 이온 및 하나 이상의 다른 원소를 포함하는 신규 화합물이 제공된다. 상기 화합물은 하이드리노 수소화물 화합물로 지칭된다.

[0052]

일반적인 수소종은 다음의 결합 에너지: (A) 수소화물 이온, 0.754eV ("일반적인 수소화물 이온"); (b) 수소 원자("일반적인 수소 원자"), 13.6eV; (c) 이원자 수소 분자, 15.3eV ("일반적인 수소 분자"); (d) 수소 분자 이온, 16.3eV ("일반적인 수소 분자 이온"); 및 (e) H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 22.6eV ("일반적인 삼수소(trihydrogen)를 갖는 것을 특징으로 한다. 본 명세서에서, 수소 형태와 관련하여, "정상적인(normal)"및 "일반적인(ordinary)"은 동의어이다.

[0053]

본 발명의 다른 실시예에 따르면, (a) 약  $\frac{13.6 \text{ eV}}{\left(\frac{1}{p}\right)^2}$  (여기서, p는 정수로서, 바람직하게는 2 내지 137의 정수임)의 결합 에너지, 바람직하게는 ±10%, 보다 바람직하게는 ±5% 내의 결합 에너지를 갖는 수소 원자; (b) 약

[0054]

$$Binding \text{ Energy} = \frac{h^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[ \frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} - \frac{\pi\mu_e e^2 h^2}{m_e^2} \left[ \frac{1}{a_H^2} + \frac{2^2}{a_0^2 \left[ \frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^3} \right]$$

[0055]

의 결합 에너지(여기서, p는 정수로서, 바람직하게는 2 내지 24의 정수임), 바람직하게는 ±10%, 보다 바람직

하계는  $\pm 5\%$  내의 결합 에너지를 갖는 수소화물 이온( $H^-$ ); (c)  $H_4^+(1/p)$ ; (d) 약  $\left(\frac{1}{p}\right)^{\frac{22.6}{2}} eV$  (여기서, P는 정수로서, 바람직하게는 2 내지 137의 정수임)의 결합 에너지, 바람직하게는  $\pm 10\%$ , 보다 바람직하게는  $\pm 5\%$  내의 결합 에너지를 갖는 트리하이드리노(trihydrido) 분자 이온,  $H_3^+(1/p)$ ; (e) 약  $\left(\frac{1}{p}\right)^{\frac{15.3}{2}} eV$  (여기서, P는 정수로서, 바람직하게는 2 내지 137의 정수임)의 결합 에너지, 바람직하게는  $\pm 10\%$ , 보다 바람직하게는  $\pm 5\%$  내의 결합 에너지를 갖는 디하이드리노(dihydrido) 분자 이온; (f) 약  $\left(\frac{1}{p}\right)^{\frac{16.3}{2}} eV$  (여기서, P는 정수로서, 바람직하게는 2 내지 137의 정수임)의 결합 에너지, 바람직하게는  $\pm 10\%$ , 보다 바람직하게는  $\pm 5\%$  내의 결합 에너지를 갖는 디하이드리노(dihydrido) 분자 이온과 같은 적어도 하나 의 결합 에너지가 증가된 수소종을 포함하는 화합물이 제공된다.

[0056] 본 발명의 다른 바람직한 실시예에 따르면, (a)

$$E_T = -p^2 \left\{ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_H} (4\ln 3 - 1 - 2\ln 3) \left[ 1 + p \sqrt{\frac{2\ln \left( \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a_H^2} \right)}{m_e c^2}} \right] - \frac{1}{2} h \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right\}$$

$$= -p^2 16.13392 eV - p^2 0.118755 eV \quad (17)$$

[0057]

[0058] (여기서, p는 정수이고, h는 플랑크 상수 바이며,  $m_e$ 는 전자의 질량이고, c는 진공에서의 광속이며,  $\mu$ 는 감소된 핵의 질량이고, k는 미리 계산된 조화력 상수(harmonic force constant)임[2])의 총 에너지, 바람직하게는  $\pm 10\%$ , 보다 바람직하게는  $\pm 5\%$  내의 총에너지를 갖는 디하이드리노 분자 이온 및 (b)

$$E_T = -p^2 \left\{ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \left[ \left( 2\sqrt{2} - \sqrt{2} + \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \ln \frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{2}-1} - \sqrt{2} \right] \left[ 1 + p \sqrt{\frac{2\ln \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \right)}{m_e c^2}} \right] - \frac{1}{2} h \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right\}$$

$$= -p^2 31.351 eV - p^2 0.326469 eV \quad (18)$$

[0059]

[0060] (여기서, p는 정수이고,  $a_0$ 는 보어 반지름임)의 총 에너지, 바람직하게는  $\pm 10\%$ , 보다 바람직하게는  $\pm 5\%$  내의 총에너지를 갖는 디하이드리노 분자 이온과 같은 적어도 하나의 결합 에너지가 증가된 수소종을 포함하는 화합물이 제공된다.

[0061] 상기 화합물이 음전하를 띠는 결합 에너지가 증가된 수소종을 포함하는 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화합물은 양성자, 일반적인  $H_2^+$ , 일반적인  $H_3^+$ 와 같은 하나 이상의 양이온(cation)을 추가로 포함한다.

[0062] 적어도 하나 이상의, 결합 에너지가 증가된 수소화물 이온을 포함하는 화합물을 제조하기 위한 방법이 제공된다. 상기 화합물은 이후 "하이드리노 수소화물 화합물"로 지칭된다. 상기 방법은 수소 원자를 약  $\frac{m}{2} \cdot 27 eV$  (여기서, m은 1보다 큰 정수로서, 바람직하게는 400보다 작은 정수임)의 순 반응 엔탈피를 갖는 촉매와

반응시켜, 약  $\left(\frac{1}{p}\right)^{\frac{13.6}{2}} eV$  (여기서, p는 정수로서, 바람직하게는 2 내지 137의 정수임)의 결합 에너지를 갖는 결합 에너지가 증가된 수소 원자를 생성하는 단계를 포함한다.

[0063] 상기 촉매작용의 추가 생성물은 에너지이다. 결합 에너지가 증가된 수소 원자는 전자 공급원과 반응하여, 결합 에너지가 증가된 수소화물 이온을 생성할 수 있다. 상기 결합 에너지가 증가된 수소화물 이온은 하나 이상의 양이온과 반응하여 적어도 하나 이상의 결합 에너지가 증가된 수소화물 이온을 포함하는 화합물을 생성할 수 있다.

[0064] 신규 수소종 및 원자 수소의 촉매작용에 의해 형성된 새로운 형태의 수소를 포함하는 물질의 조성물이 "Mills

선행 문헌"에 개시되어 있다. 상기 신규 물질의 수소 조성물은 다음을 포함한다:

- [0065] (a) 다음과 같은 결합 에너지를 갖는, 적어도 하나 이상의 중성, 양성, 또는 음성 수소종(이하, "결합 에너지가 증가된 수소종")
- [0066] (i) 대응하는 일반적인 수소종의 결합 에너지보다 더 큰 결합 에너지, 또는
- [0067] (ii) 일반적인 수소종의 결합 에너지가 주변 조건(표준 온도 및 압력, STP)의 열적 에너지보다 더 작거나 음이기 때문에, 대응하는 일반적인 수소종이 불안정하거나 또는 관측되지 않는 임의의 수소종의 결합 에너지보다 더 큰 결합 에너지; 및
- [0068] (b) 적어도 하나 이상의 다른 원소. 본 발명의 화합물들은 이하 "결합 에너지가 증가된 수소 화합물"이라고 지칭된다.
- [0069] 여기서, "다른 원소"는 결합 에너지가 증가된 수소종 외의 다른 원소를 의미한다. 따라서, 다른 원소가 일반적인 수소종 또는 수소 이외의 다른 임의의 원소일 수 있다. 한 화합물 군에서는, 다른 원소 및 결합 에너지가 증가된 수소종이 중성이다. 다른 화합물 군에서는, 다른 원소가 밸런싱 전하를 제공하여 중성 화합물을 형성하도록 하기 위해서, 다른 원소 및 결합 에너지가 증가된 수소종이 대전된다. 전자의 화합물 군은 분자 및 배위 결합을 특징으로 하고; 후자의 군은 이온 결합을 특징으로 한다.
- [0070] 또한, 다음을 포함하는 신규 화합물 및 분자 이온이 제공된다:
- [0071] (a) 하기의 총 에너지를 갖는 적어도 하나 이상의 중성, 양성, 또는 음성 수소종(이하, "결합 에너지가 증가된 수소종")
- [0072] \*(i) 대응하는 일반적인 수소종의 총 에너지보다 더 큰 결합 에너지, 또는
- [0073] (ii) 일반적인 수소종의 총 에너지가 주변 조건(표준 온도 및 압력, STP)의 열적 에너지보다 더 작거나 음이기 때문에, 대응하는 일반적인 수소종이 불안정하거나 또는 관측되지 않는 임의의 수소종의 총 에너지보다 더 큰 총 에너지; 및
- [0074] (b) 적어도 하나의 다른 원소.
- [0075] 수소종의 총 에너지는 수소종으로부터 모든 전자를 제거하기 위한 에너지의 합이다. 본 발명에 따른 수소종은 대응하는 일반적인 수소종의 총 에너지보다 더 큰 총 에너지를 갖는다. 총 에너지가 증가된 수소종의 몇몇 실시예가 대응되는 일반적인 수소종의 제1 전자 결합 에너지보다 더 작은 제1 전자 결합 에너지를 가질 수도 있지만, 본 발명에 따른 총 에너지가 증가된 수소종은 또한 "결합 에너지가 증가된 수소종"이라고 지칭된다. 예를 들면,  $p=24$ 인 경우, 수식 (15-16)의 수소화물 이온은 일반적인 수소화물 이온의 제1 결합 에너지보다 더 작은 제1 결합 에너지를 갖는 반면에,  $p=24$ 인 경우, 수식 (15-16)의 수소화물 이온의 총 에너지는 대응하는 일반적인 수소화물 이온의 총 에너지보다 훨씬 크다.
- [0076] 또한, 다음을 포함하는 신규 화합물 및 분자 이온이 제공된다:
- [0077] (a) 다음과 같은 결합 에너지를 갖는 복수의 중성, 양성, 또는 음성 수소종(이하, "결합 에너지가 증가된 수소종")
- [0078] (i) 대응하는 일반적인 수소종의 결합 에너지보다 더 큰 결합 에너지, 또는
- [0079] (ii) 일반적인 수소종의 결합 에너지가 주변 조건의 열적 에너지보다 더 작거나 또는 음이기 때문에, 대응하는 일반적인 수소종이 불안정하거나 또는 관측되지 않는 임의의 수소종의 결합 에너지보다 더 큰 결합 에너지; 및
- [0080] (b) 선택적인 하나의 다른 원소. 본 발명의 화합물은 이하 "결합 에너지가 증가된 수소 화합물"이라고 지칭된다.
- [0081] \*결합 에너지가 증가된 수소종은 하나 이상의 하이드리노 원자를 하나 이상의 전자, 하이드리노 원자, 적어도 하나 이상의 상기 결합 에너지가 증가된 수소종을 포함하는 화합물, 및 적어도 하나 이상의 다른 원자, 분자, 또는 결합 에너지가 증가된 수소종 이외의 이온과 반응시킴으로써 형성될 수 있다.
- [0082] 또한, 다음을 포함하는 신규 화합물 및 분자 이온이 제공된다.
- [0083] (a) 다음과 같은 총 에너지를 갖는 복수의 중성, 양성, 또는 음성 수소종(이하, "결합 에너지가 증가된 수소종")

- [0084] (i) 일반적인 분자 수소의 총 에너지보다 더 큰 총 에너지, 또는
- [0085] (ii) 일반적인 수소종의 총 에너지가 주변 조건의 열적 에너지보다 더 작거나 음이기 때문에 대응하는 일반적인 수소종이 불안정하거나 또는 관측되지 않는 임의의 수소종의 총 에너지보다 더 큰 총 에너지; 및
- [0086] (b) 선택적인 하나의 다른 원소. 본 발명의 화합물은 이하 "결합 에너지가 증가된 수소 화합물"이라고 지칭된다.
- [0087] 일 실시예에 있어서, (a)  $p=2$  내지 23인 경우 일반적인 수소 이온의 결합 에너지(약 0.8 eV)보다 더 크고,  $p=24$  인 경우보다는 작은, 수식 (15-16)에 따른 결합 에너지를 갖는 수소화물 이온("결합 에너지가 증가된 수소화물 이온" 또는 "하이드리노 수소화물 이온"); (b) 일반적인 수소 원자의 결합 에너지(약 13.6 eV)보다 더 큰 결합 에너지를 갖는 수소 원자 ("결합 에너지가 증가된 수소 원자" 또는 "하이드리노"); (c) 약 15.3 eV 보다 더 큰 제1 결합 에너지를 갖는 수소 분자("결합 에너지가 증가된 수소 분자" 또는 "디하이드리노(dihydrino)"); 및 (d) 약 16.3 eV보다 더 큰 결합 에너지를 갖는 분자 수소 이온("결합 에너지가 증가된 분자 수소 이온" 또는 "디하이드리노 분자 이온")으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 결합 에너지가 증가된 수소 종을 포함하는 화합물이 제공된다.
- [0088] \*결합 에너지가 증가된 종의 특징 및 확인
- [0089] 수소 원자 및 특정 촉매 간의 공진 에너지 전달 메커니즘(rt-plasma)에 바탕을 둔, 새로운 전력 공급원이 될 수 있는 새로운 화학적 발생 또는 보조 플라즈마 공급원이 개발되어왔다. 생성물들은  $H^-(1/4)$  및  $H_2(1/4)$ 와 같이 보다 안정적인 수소화물 및 분자 수소종이다. 상기 공급원은 수소 분해자(dissociator) 및 촉매를 백열등으로 가열함으로써 작동하여, 수소 원자 및 기체 촉매를 각각 제공하고, 상기 촉매가 수소 원자와 반응하여 플라즈마를 생성한다. Mills 등[3-10]에 의해, 수소 원자의 포텐셜 에너지인 27.2 eV의 정수배에서 단독 또는 다중으로 이온화하는 수소 원자 및 특정 원자화 원소 또는 특정 기체 이온으로부터, 낮은 온도(예를 들어,  $10^3$  K) 및 매우 낮은 장의 세기(field strength)에서 강한 극자외선(EUV)이 관측되었다는 것은 의외였다. 수많은 독립된 실험관측 결과들은, 전형적인 "바닥"( $n=1$ ) 상태보다 더 낮은 에너지에서 양자 분수 상태에 있는 수소를 화학적 중간체로 생성하는 신규한 수소 원자의 반응으로부터 rt-플라즈마가 기인함을 확증한다. 전력이 방출되고 [3, 9, 11-13], 최종 반응 생성물은 신규 수소화물 화합물 [3, 14-16] 또는 저에너지 분자 수소[17]이다. 이를 뒷받침하는 데이터에는 EUV 분광학 [3-10, 13, 17-22, 25, 27-28], 촉매 및 수소화물 이온 생성물로부터의 특징적 방출 [3, 5, 7, 21-22, 27-28], 저에너지 수소 방출 [12-13, 18-20], 화학적으로 형성된 플라즈마 [3-10, 21-22, 27-28], 상당한 ( $>100$  eV) 발머  $\alpha$  선폭 증대(broadening) [3-5, 7, 9-10, 12, 18-19, 21, 23-28], H선의 밀도 반전 [3, 21, 27-29], 상승된 전자 온도 [19, 23-25], 변칙의 플라즈마 잔광(afterglow) 지속 [3, 8], 전력 발생 [3, 9, 11-13], 및 신규 화합물의 분석 [3, 14-16]을 포함한다.
- [0090] 이전에 제공된 이론 [6, 18-20, 30]은 전자의 구조를 푸는 맥스웰의 방정식에 기초하고 있다. 익숙한 리드베리 방정식(수식 (19))은 수식 (20)의  $n>1$ 인 수소 여기 상태를 위해 생겨난다.
- $$E_n = -\frac{e^2}{n^2 8\pi\epsilon_0 a_H} = -\frac{13.598 \text{ eV}}{n^2} \quad (19)$$
- [0091]
- $$n = 1, 2, 3, \dots \quad (20)$$
- [0092]
- [0093] 추가 결과는 수소 원자가, 수소 원자의 포텐셜 에너지, 즉  $m \cdot 27.2$  eV(여기서,  $m$ 은 정수임)의 정수배의 순 엔탈피를 갖는 반응을 제공하는 특정 원자, 엑시머(excimer), 및 이온과 촉매 반응을 할 수 있다는 것이다. 상기 반응은 분수 주양자수에 해당하는 비반응 수소 원자보다 에너지가 낮은, 하이드리노로 불리는 수소 원자를 형성하는 비방사성 에너지 전달을 포함한다. 즉, 수소 여기 상태의 경우,  $n = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \dots, \frac{1}{p}$  ( $p$ 는 정수임)
- [0094] 이 리드베리 방정식에서 널리 알려진 변수인  $n$ =정수를 대체한다.  $n=1$ 인 수소 상태 및  $n = 1/\text{정수인}$  수소 상태는 비방사성이지만, 비방사성 에너지 전달을 통하여 두 개의 비방사성 상태, 즉  $n=1$  내지  $n=1/2$ 간의 전이가 가능하다. 따라서, 촉매는  $m \cdot 27.2$  eV의 양성 순 반응 엔탈피(즉, 그것은 공진적으로 수소 원자로부터의 비방사성 에너지 전달을 받아들이고 주변으로 에너지를 방출하여 분수 양자 에너지 준위로의 전자 전이에 영향을 준다)를 제공한다. 상기 비방사성 에너지 전달의 결과로서, 수소 원자는 불안정해지고, 수식 (19) 및 (21)에 의해 주어진 주에너지 준위를 갖는 저에너지 비방사성 상태에 도달할 때까지 추가적으로 에너지를 방출한다.



수소 분자 결합 형성과 같이 광자 없이 발생하고 충돌을 필요로 하는 과정들은 흔하다[31]. 또한, 일부 시판중인 인광체(phosphor)들은 다극 결합(multipole coupling)을 포함하는 공진 비방사성 에너지 전달에 기초하고 있다.

두 개의 H(1/p)은 반응하여 H<sub>2</sub>(1/p)을 형성할 수 있다. 수소 분자 이온 및 분자 전하 및 전류 밀도 작용, 결합 거리, 및 에너지는 종래에 놀랄만한 정확성으로 풀렸다[30, 33]. 비방사의 제한(constraint)을 갖는 타원 배위(ellipsoidal coordinate)에 있는 라플라시안(Laplacian)을 이용하여, 장형 타원체(prolate spheroid) 분자 오비탈의 각 포커스(focus)에 +pe의 중심장(central field)을 갖는 수소 분자의 총 에너지는 다음과 같다:

$$E_T = -p^2 \left\{ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0} \left[ \left( 2\sqrt{2} - \sqrt{2} + \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \ln \frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{2}-1} - \sqrt{2} \right] + p \left[ \frac{2h}{m_e c^2} \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} - \frac{1}{2} h \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right] \right\}$$

$$= -p^2 31.351 \text{ eV} - p^3 0.326469 \text{ eV}$$

(22)

(여기서, p는 정수이고, h는 플랑크 상수 바이며, m<sub>e</sub>는 전자의 질량이고, C는 진공에서의 광속이며, μ는 감소된 핵의 질량이며, k는 기초 상수[30, 33]만을 갖는 닫힌 형태 방정식에서 미리 계산된 조화력 상수이고, a<sub>0</sub>는 보어 반지름이다). 분수-리드베리-상태 분자 수소 H<sub>2</sub>(1/p)의 진동 및 회전 에너지는 H<sub>2</sub>의 p<sup>2</sup>배이다. 따라서, 수소-형태 분자 H<sub>2</sub>(1/p)의 v=0에서 v=1로의 전이의 경우, 진동 에너지 E<sub>vib</sub>는

$$E_{vib} = P 20.515902 \text{ eV} \quad (23)$$

(여기서, H<sub>2</sub>가 v=0에서 v=1로의 전이되는 경우의 실험적 진동 에너지인 E<sub>H<sub>2</sub></sub>(v=0→v=1)는 뷰틀러(Beutler)[34] 및 헤르쯔버그(Herzberg)[35]에 의해 주어짐)이다. 수소-형태 분자 H<sub>2</sub>(1/p)가 J에서 J+1로 전이되는 경우의 회전 에너지, E<sub>rot</sub> [30, 33]는

$$E_{rot} = E_{J+1} - E_J = \frac{h^2}{I} [J+1] = p^2 (J+1) 0.01509 \text{ eV} \quad (24)$$

(여기서, I는 관성 모멘트이고, H<sub>2</sub>가 J=0에서 J=1로 전이되는 경우의 실험적 회전 에너지는 아트킨스(Atkins)[36]에 의해 주어짐)이다. 회전 에너지의 p<sup>2</sup> 의존성은 핵간 거리의 역(inverse) p 의존성 및 대응하는 I에 대한 충격으로부터 유래한다. H<sub>2</sub>(1/p)의 예측된 핵간 거리 2c'는 다음과 같다:

$$2c' = \frac{a_0 \sqrt{2}}{p} \quad (25)$$

회전 에너지는 잘 확립된 이론[37]을 이용하여 I 및 핵간 거리를 매우 정확하게 측정하게 해준다.

Ar<sup>+</sup>은 이온화 에너지가 약 27.2eV이기 때문에 촉매로서 기능할 수 있다. Ar<sup>+</sup>에서 Ar<sup>2+</sup>로의 촉매 반응은 H(1/2)를 형성하며, 이는 추가로 촉매이자 반응물로 기능하여 H(1/4)를 형성한다[19-20, 30]. 따라서, 흐름에 의존적으로 H(1/4)가 관측될 것으로 예측되는데, H<sub>2</sub>(1/4)의 형성시 중간체의 축적을 요하기 때문이다. 상기 메커니즘은 흐르는 플라즈마 기체를 이용한 실험에 의해 시험되었다. 12.5 keV 전자선에 의해 여기된 고압 아르곤-수소 플라즈마의 경우, 중성 분자 방출이 예상되었다. H<sub>2</sub>(1/4)의 경우, 회전선이 예상되었고, 150-250 nm 영역에서 발견되었다. 수식 (25)에 의해 주어진 H<sub>2</sub>의 1/4의 핵간 거리에 해당하는 수식 (23-24)에 의해 예측된 것과 스펙트럼선을 비교하였다. 수식 (23-24)에서 p=4인 경우, H<sub>2</sub>(1/4)의 v=1→v=0 진동-회전 시리즈에 대한 예측된 에너지는 다음과 같다:

$$E_{vib-rot} = p^2 E_{vib, H} (v=0 \rightarrow v=1) \pm p^2 (J+1) E_{rot, H}$$

$$= 8.254432 \text{ eV} \pm (J+1) 0.24144 \text{ eV} \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (26)$$

- [0107]  $\text{He}^+$ 는  $2 \cdot 2.27\text{eV}$ 인  $54.417\text{eV}$ 에서 이온화하기 때문에, 또한 화학적 또는 물리적 과정의 엔탈피 변화가  $27.2\text{eV}$ 의 정수배와 동일해야 한다는 촉매조건을 충족한다.  $\text{He}^+$ 의 촉매 반응의 생성물인  $\text{H}(1/3)$ 은 추가로 촉매로 작용하여  $\text{H}(1/4)$  및  $\text{H}(1/2)$ [19-20, 30]을 형성할 수 있고, 이는 다른 상태인  $\text{H}(1/p)$ 로 전이를 일으킬 수 있다.  $q \cdot 13.6 \text{ eV}$ (여기서,  $q=1,2,3,4,6,7,8$  또는 11임)의 에너지를 갖는 신규한 방출선이, 헬륨의 2% 수소와의 마이크로파 방전시 기록된 극자외선(EUV) 분광기에 의해 이전에 관찰되었다[18-20]. 상기 선들은 수식 (19) 및 (21)에 의해 주어진 수소 원자의 분수 리드베리 상태인  $\text{H}(1/p)$ 과 일치하였다.
- [0108] 회전선은 대기압 전자빔으로 여기된 아르곤-수소 플라스마로부터  $145\text{-}300 \text{ nm}$  영역에서 관측되었다. 상기 전계가 없는 수소의  $4^2$  배의 에너지 간격이 핵간 거리를  $\text{H}_2$ 의  $1/4$ 배로 확장하였고,  $\text{H}_2(1/4)$ 임을 확인하였다(수식 (23-26)).  $\text{H}_2(1/p)$  기체는 고-진공( $10^{-6}$  Torr)이 가능한 액체 질소 냉온트랩(cryotrap)을 이용하여, 헬륨-수소 플라스마 기체를 액화시킴으로써, 분리되었고, 질량 분광학(MS)에 의해 규명되었다. 상기 응축성 기체는 MS에 의해  $\text{H}_2$ 보다 이온화 에너지가 높았다[17]. 촉매작용-플라스마 기체의 액화로부터 뿐만 아니라 대응하는 수소화물 이온  $\text{H}^-(1/4)$ 를 함유하는 수소화물의 화학적 분해로부터 얻어진  $\text{H}_2(1/4)$  기체가  $1\text{H}$  NMR에 의해  $\text{H}_2$ 는 4.63에서 확인된데 비해 2.18 ppm에서 업필드가 시프트된 단일 피크로서 확인되었다. 아르곤-수소 플라스마를 유지한 전자빔으로부터 그리고 침입형(interstitial)  $\text{H}_2(1/4)$ 과 함께  $\text{H}^-(1/4)$ 을 함유하는 고체 시료의 푸리에 변환 자외선(FTIR) 분광분석법으로부터 진동-회전 방출에 관한 연구에 의해  $\text{H}_2(1/4)$ 이 추가로 규명되었다.
- [0109] 저장기 열량측정법(calorimetry)을 이용하여, 수식 (19) 및 (21)에 의해 주어진 상태를 형성하는 반응으로 인해 rt-플라스마에서 측정가능한 전력이 발생하는지 여부를 결정하였다. 구체적으로, 에벤슨(Evenson) 마이크로파 공동(cavity)을 이용하여 생성된  $\text{He}/\text{H}_2(10\%)(500 \text{ mTorr})$ ,  $\text{Ar}/\text{H}_2(10\%)(500 \text{ mTorr})$  및  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})(500 \text{ 및 } 200 \text{ mTorr})$  플라스마는, 기체 흐름, 압력 및 마이크로파 작동 조건과 동일한 조건하에서  $\text{He}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Kr}/\text{H}_2(10\%)$ 와 같은 비 rt-플라스마보다 5% 높은 열을 생성하였다. rt-플라스마의 초과 전력 밀도는 약  $10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$ 였다. 독특한 진공 자외선(VUV)외에도, 이러한 rt-플라스마에 관한 초기 연구들은 수소 발머 계열선의 급격한 선폭 증대[3-5, 7, 9-10, 12, 18-19, 21, 23-28] 및 물 플라스마의 경우, 수소 여기 상태의 밀도 반전을 포함하는 기타 독특한 특징들이 존재함을 입증하였다. 현재 및 과거 결과들은 rt-플라스마에서 발생하는 아직 알려지지 않은 발열 화학반응이 존재한다는 것과 일치한다.
- [0110]  $\text{Sr}^+$ 에서  $\text{Sr}^{3+}$ 로의 이온화 에너지가  $2 \cdot 27.2 \text{ eV}$ 의 순 반응 엔탈피를 갖기 때문에,  $\text{Sr}^+$ 는 단독 또는  $\text{Ar}^+$  촉매와 함께 촉매로서 기능할 수 있다. rt-플라스마가 텅스텐 필라멘트에서 발생한 수소 원자 및 가열에 의해 증발한 스트론튬으로부터 낮은 온도(예를 들어,  $103 \text{ K}$ )에서, 낮은 장(low field) ( $1\text{V}/\text{cm}$ )을 가지고 형성되었다고 종래 보고된 바 있다[4-5, 7, 9-10]. 아르곤의 첨가에 따라 증가하여, 강한 VUV 방출이 관측되었으나, 나트륨, 마그네슘 또는 바륨이 스트론튬을 대체하거나 수소, 아르곤 또는 스트론튬 단독을 첨가했을 때는 증가하지 않았다. 전형적인 리드베리 계열  $\text{Ar I}$  및  $\text{Ar II}$  선이 없이,  $45.6 \text{ nm}$ 에서  $\text{Ar}^{2+}$ 의 연속체 상태에서부터 특징적인 방출이 관찰되었는데, 이는 수소 원자로부터  $\text{Ar}^+$ 까지  $27.2 \text{ eV}$ 의 공진 비방사성 에너지가 전달되었음을 확증하였다. 예측된  $\text{Sr}^{3+}$  방출선들은 rt-플라스마 메커니즘을 뒷받침하는 스트론튬-수소 플라스마로부터 또한 관측되었다[5, 7]. 매우 빠른  $\text{H}(25 \text{ eV})$ 에 해당되는  $\text{H}$  발머  $\alpha$ 선의 시간-의존적 선폭 증대가 관측되었다.  $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 초과 전력이 부가 촉매로  $\text{Ar}^+$ 를  $\text{Sr}^+$ 에 첨가하였을 때 형성된 rt-플라스마 상에서 열량적으로 측정되었다.
- [0111]  $14, 24 \text{ eV}$ , 및  $23\text{-}45 \text{ eV}$ 의 평균 수소 원자 온도에 해당하는 발머  $\alpha$ 선의 현저한 선폭증대가 스트론튬 및 아르곤-스트론튬 rt-플라스마의 경우 관측되었고, 스트론튬-수소, 헬륨-수소, 아르곤-수소, 스트론튬-헬륨-수소, 및 스트론튬-아르곤-수소의 방전을 각각 순수한 수소, 제논-수소, 및 마그네슘-수소에 대한  $\sim 3 \text{ eV}$ 와 비교하였다. 동일한 광출력을 얻기 위하여, 수소-나트륨, 수소-마그네슘, 및 수소-바륨 혼합물은 수소-스트론튬 혼합물의 전력의 각각 4000, 7000, 및 6500 배를 요구하였고, 아르곤의 첨가시 약 2배 만큼 상기 비율이 증가하였다. 수소-스트론튬 혼합물의 경우, 수소 단독 및 나트륨-수소 혼합물의 경우가  $250 \text{ V}$ , 수소-마그네슘 및 수소-바륨 혼합물의 경우가 약  $140\text{-}150 \text{ V}$ 와 비교하여 볼 때, 약  $2 \text{ V}$ 의 매우 낮은 전압에서 글로 방전(glow discharge) 플라스마를 형성하였다 [4-5, 7]. 이러한 전압은 너무 낮아서 적용 장(field)이 높은 가속화 이온을 포함하는 통상적인 메커니즘에는 적용할 수 없다. 낮은 전압의 EUV 및 가시광선 공급원이 유용하다[10].
- [0112] 일반적으로, 수소 원자로부터 촉매로  $m \cdot 27.2 \text{ eV}$ 의 에너지가 전달되면,  $\text{H}$  원자의 중심장 상호작용이  $m$  배 만큼



증가하고, 전자는 수소 원자 반지름  $a_H$ 로부터  $\frac{a_H}{1+m}$ 의 반지름까지  $m$  준위 이하로 떨어진다.  $K$ 가  $K3+$ 로 되면서 수소 원자의 포텐셜 에너지의 3배, 즉  $3 \cdot 27.2$  eV만큼의 순 엔탈피를 갖는 반응을 제공하기 때문에,  $K$ 는 촉매로 기능하여 촉매작용을 겪는 각 일반적인 수소 원자들이 총 204 eV를 방출하게 할 수 있다[3]. 그리고 나서,  $K$ 는 생성물인  $H(1/4)$ 과 반응하여 낮은 상태의  $H(1/7)$ 을 형성하거나, 불균형이라 불리는 공정에서 하이드리노만을 포함하는 다음과 같은 추가적인 촉매 전이가 일어날 수 있다:  $\frac{1}{4} \rightarrow \frac{1}{5}, \frac{1}{5} \rightarrow \frac{1}{6}, \frac{1}{6} \rightarrow \frac{1}{7}$ . 등. 포텐셜 에너지의 다극 확대(multipole expansion)에 대응하는 하이드리노의 이온화 에너지 및 준안정 공진 상태(metastable resonant state)가 이전에 주어진 바와 같이[19-20, 30],  $m \cdot 27.2$  eV (수식 (10) 및 (21))이기 때문에, 촉매작용이 시작되면 하이드리노는 추가로 더 낮은 상태로의 전이를 자가촉매한다. 이 메커니즘은 무기 이온 촉매작용의 메커니즘과 유사하다. 제1 하이드리노 원자로부터 제2 하이드리노 원자로  $m \cdot 27.2$  eV의 에너지가 전달되면 제1 원자의 중심장이  $m$  배만큼 증가하고 전자가 반지름  $\frac{a_H}{p}$ 에서 반지름  $\frac{a_H}{p+m}$ 로  $m$  준위 아래로 떨어진다. 촉매 생성물  $H(1/p)$ 는 또한 전자와 반응하여 다음의 결합 에너지  $EB$ 를 갖는 신규 수소화물 이온  $H^-(1/p)$ 을 형성할 수 있다[3, 14, 16, 21, 30]

$$E_B = \frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[ \frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} - \frac{\pi \mu_e e^2 \hbar^2}{m_e^2} \left( \frac{1}{a_H^3} + \frac{2^2}{a_0^3 \left[ \frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^3} \right) \quad (27)$$

(여기서,  $p$ 는 1보다 큰 정수이고,  $S=1/2$ 이며,  $h$ 는 플랑크 상수 바이고,  $\mu_0$ 는 진공 투과도이고,  $m_e$ 는 전자 질량

$$\mu_e = \frac{m_e m_p}{\frac{m_e}{\sqrt{3}} + m_p}$$

이며,  $\mu_e$ 는 (여기서,  $m_p$ 는 양자의 질량이고,  $a_H$ 는 수소 원자의 반지름이며,  $a_0$ 는 보어 반지름이고,  $e$ 는 기본 전하임)에서 주어진 감소된 전자 질량임). 이온 반지름은  $r_1 = \frac{a_0}{p} (1 + \sqrt{s(s+1)})$ ;  $s = \frac{1}{2}$  이다. 수식 (27)로부터, 계산된 수소화물 이온의 이온화 에너지는 0.75418 eV이고, 리케(Lykke)[38]에 의한 실험값은  $6082.99 \pm 0.15$  cm $^{-1}$ (0.75418 eV)이다.

예측된 분수 주양자수  $p=4$ 를 갖는 하이드리노 수소화물로 불리는 매우 안정적인 신규 수소화물 이온  $H^-(1/p)$ 을 형성하는 수소 원자와  $K$  간의 공진 에너지 전달을 포함하여, 활발한 촉매 반응의 실질적인 증거들이 이전에 보고되었다[3]. 특징적인 방출이  $K3+$ 로부터 관측되었는데, 이는 수소 원자로부터  $K$ 까지  $3 \cdot 27.2$  eV의 공진 비방사성 에너지가 전달되었음을 확인시켜주었다. 수식 (27)로부터,  $H^-(1/4)$ 의 결합 에너지  $EB$ 는 다음과 같다:

$$EB = 11.232 \text{ eV} \quad (\lambda_{vac} = 1103.8 \text{ \AA}) \quad (28)$$

생성물인 수소화물 이온  $H^-(1/4)$ 은 예측된 결합 에너지 11.2 eV에 대응하는 110 nm에서 분광학적으로 관측되었다[3, 21].

업필드-시프트 NMR 피크는, 일반적인 수소화물 이온에 비해 감소된 반지름을 가지며, 양자의 반자성 차폐(diamagnetic shielding)가 증가한 저에너지 상태의 수소가 존재한다는 직접적 증거이다.  $H^-(1/p)$ 에 대한 총 이론적 시프트  $\frac{\Delta B_F}{B}$ 는  $H^-(1/1)$ 의 시프트 및 낮은 전자 에너지 상태로 인한 공현도의 합으로 주어진다:

$$\frac{\Delta B_F}{B} = -\mu_0 \frac{e^2}{12 m_e a_0 (1 + \sqrt{s(s+1)})} (1 + \alpha 2 \pi p) = -(29.9 + 1.37 p) \text{ ppm} \quad (29)$$

(여기서,  $p=\text{정수}>1$ ). 대응하는 알칼리 수소화물 및 알칼리 하이드리노 수소화물( $H^-(1/p)$  포함)은 1H MAS NMR에 의해 규명되었고, 이론값과 비교되었다. 예측된 피크와 관측된 피크가 일치함은 테스트의 정확성을 말해준다.

외부 테트라메틸실란(TMS) 대비 신규 화합물  $KH \cdot Cl$ 의 1H MAS NMR 스펙트럼은 -35.9 ppm의 절대 공진 시프트에 해당하는 -4.4 ppm에서의 크며 분명한 업필드 공진을 나타내었는데, 이는 이론적 예측치인  $P=4$  [3,14-16]와 일치하였다. 이 결과는 강한 수소 리만(Lyman) 방출하는 rt-플라즈마, 고정적 반전된 리만 밀도, 초과 잔광

(afterglow) 지속(duration), 매우 활동적인 수소 원자, 촉매작용으로 인한 특징적인 알칼리-이온 방출, 예측된 신규 스펙트럼선, 및 통상적인 화학[3]을 넘어서 전력의 측정으로부터 얻은 이전의 관측들을 확장하였으며, 이는  $H^-(1/p)$ 로 명명된 보다 안정적인 수소화물 이온을 형성하는 원자 수소의 촉매반응에 대한 예측과 일치하였다.  $KH*Cl$ 의 이론 및 실험적 시프트를 비교하는 것이 형성 중 내재하는 강한 발열을 갖는 저-에너지 수소의 직접적 증거이기 때문에, 임의의 알려진 설명[39]을 제거하기 위하여 적외선 (FTIR) 분광법에 의한 추가적인 분석을 반복하였다.

[0122]

기본 분석 결과[14, 16], 이러한 화합물들을 알칼리 금속, 할로젠 및 수소를 함유한 것으로 확인되었고, 이 조성물 중 업필드-시프트 수소화물 NMR 피크를 갖는 알려진 수소화물 화합물은 문헌에 발견되지 않았다. 알칼리 수소화물과 혼합되거나 단독의 일반적인 알칼리 수소화물은 다운-필드 시프트 피크[3, 14-16]를 나타낸다. 문헌에서, 업필드 NMR 피크의 가능한 공급원으로서  $H^-(1/p)$ 의 대안으로 쓰일 수 있는 것은 U 중심의 H(U centered H)에 한정된다.  $KCl$ 에서  $Cl^-$ 을  $H^-$ 로 치환함으로써 생긴  $503\text{ cm}^{-1}$ 에서의 강하고 특징적인 적외선 회전 밴드는 업필드-시프트 NMR 피크의 공급원으로서 U 중심의 H를 제거할 수 있게 하였다[39].

[0123]

추가 규명으로서, 하이드리노 수소화물  $KH*I$ 의 X-선 광전자 스펙트럼(XPS)을 수행하여, 수식 (28)에 의해 주어진 예측된  $H^-(1/4)$ 의 결합 에너지가 관찰되는지 여부를 결정하였고, 90일간 아르곤 중에서 보관하기 전과 후에  $H^-(1/4)$ 를 갖는 상기 결정들의 FTIR 분석을 수행하여, 수식 (24)에 의해 주어지는 예측된 회전 에너지를 갖는 침입형(interstitial)  $H_2(1/4)$ 를 탐색하였다. 매우 작은 수소 분자의 자유 회전에 의한 오르토-파라 스플리팅(splittiing)을 갖는 에너지 상태에서 단일 회전 피크를 확인하는 것은 다른 가능성 있는 과정이 없기 때문에 확실한 존재 증거라고 할 수 있을 것이다[39].

[0124]

$H_2(1/4)$ 의 회전 방출은  $H^-(1/4)$ 에 해당하는 피크를 갖는  $KH*I$ 의 결정에서 관측되었고,  $H_2(1/4)$ 의 진동-회전 방출은  $H_2(1/4)$ 의 충돌 여기(excitation)로 인한 1% 수소를 갖는  $12.5\text{ keV}$ -전자선 유지 아르곤 플라즈마로부터 관찰되었으며,  $KH*Cl$ 의 격자 내에 포획된  $H_2(1/4)$ , 또는  $H^-(1/4)$ 로부터 형성된  $H_2(1/4)$  또는 전자 충격(bombardment)을 통해 H의 K 촉매작용으로부터 본래 장소에서 형성된  $H_2(1/4)$ 은 기체가 검출가능한 방출( $<10^{-5}\text{ Torr}$ )[39]을 생성할 수 있는 압력 이하에서,  $12.5\text{ keV}$  전자총을 이용하여 결정의 전자빔 여기상의 윈도우리스(windowless) EUV 분광기에 의해 조사하였다.  $H_2(1/4)$ 의 회전 에너지 또한 상기 기술에 의해 확인되었다. 광범위한 조사기법으로부터 얻은 일관된 결과들은 수소가 이전에 가능하다고 생각되어졌던  $H^-(1/4)$  및  $H_2(1/4)$ 의 형태의 저에너지 상태로 존재할 수 있다는 분명한 증거를 제공한다. 일 실시예에서, Li 촉매 반응 및 NaH 촉매 반응의 생성물은  $H^-(1/4)$  및  $H_2(1/4)$ 이고, NaH의 경우 추가적으로  $H^-(1/3)$  및  $H_2(1/3)$ 이다. 본 발명은 이들의 확인 및 EUV 분광기, 촉매 및 수소화물 이온 생성물로부터의 특징적인 방출, 저에너지 수소 방출, 화학적으로 형성된 플라즈마, 독특한 발머  $\alpha$  선폭증대, H선의 밀도 반전, 높아진 전자 온도, 변칙의 플라즈마 잔광(afterglow) 지속, 전력 발생, 및 신규 화합물의 분석에 의해 대응하는 활동적 발열 반응을 제공한다. 중  $H^-(1/p)$  및  $H_2(1/p)$ 의 바람직한 확인기법은  $H^-(1/p)$  및  $H_2(1/p)$ 의 NMR, 결정 내 포획된  $H_2(1/p)$ 의 FTIR,  $H^-(1/p)$ 의 XPS,  $H^-(1/p)$ 의 TOF-SIMS,  $H_2(1/p)$ 의 전자빔 여기 방출 분광법, 결정 격자 내에 포획된  $H_2(1/p)$ 의 전자빔 방출 분광법, 및  $H^-(1/p)$ 을 포함하는 신규 화합물의 TOF-SIMS 확인이다. 왕성한 촉매작용 및 전력 밸런스를 위한 바람직한 규명 기법은 선폭증대(line broadening), 플라즈마 형성, 및 열량측정법이다. 바람직하게는,  $H^-(1/p)$  및  $H_2(1/p)$ 는 각각  $H^-(1/4)$  및  $H_2(1/4)$ 이다.

### 발명의 효과

[0125]

본 발명은 연료를 재활용하거나 재생하기 위한 수소-촉매 반응기를 제공한다.

### 도면의 간단한 설명

[0126]

도 1는 본 발명에 따른 에너지 반응기 및 발전장치(power plant)의 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 연료를 재활용하거나 재생하기 위한 에너지 반응기 및 발전장치의 개략도이다.

도 3는 본 발명에 따른 전력 반응기의 개략도이다.

도 4는 본 발명에 따른 방전 전력 및 플라즈마 셀 및 반응기의 개략도이다.

도 5은 리튬-아르곤-수소 및 리튬-수소 rt-플라즈마를 형성하는 필라멘트 기체 셀을 포함하는 실험 기구이다.

도 6는 하이드리노를 형성하는 NaH 촉매 반응의 에너지 밸런스를 측정하기 위해 사용된 반응 셀의 개략도 및 수류 열량계(water flow calorimetry)의 절단면이다. 구성은 다음과 같다: 1-출입부/배출부 서미스터(thermistor); 2-고온밸브; 3-세라믹 섬유 히터; 4-구리 수냉 코일; 5-반응기; 6-절연체; 7-셀 열전대(thermocouple), 및 8-수류 챔버.

도 7은 하이드리노를 형성하는 NaH 촉매 반응의 에너지 밸런스를 측정하기 위해 사용된 수류 열량계의 개략도이다.

도 8은 반응 혼합물 (i) R-Ni, Li, LiNH<sub>2</sub>, 및 LiBr 또는 LiI 또는 (ii) Pt/Ti 해리제, Na, NaH, 및 반응물과 같은 NaCl 또는 NaBr을 포함하는 LiH\*Br, LiH\*I, NaH\*Cl 및 NaH\*Br을 합성하는 스테인레스 스틸 기체 셀의 개략도이다. 구성은 다음과 같다: 101-스테인레스 스틸 셀; 117-셀의 내부 공동(cavity); 118-높은 진공 콘플랫 플랜지(conflat flange); 119-메이팅 블랭크(mating blank) 콘플랫 플랜지; 102-스테인레스 스틸 튜브 진공선 및 기체 공급선; 103-가마 또는 상부 절연체 뚜껑, 104-고온 절연체로 감싼 히터 커버; 108-Pt/Ti 해리제; 109-반응물; 110-고진공 터보 펌프; 112-압력 게이지; 111-진공 펌프 밸브; 113-밸브; 114-밸브; 115-조절장치, 및 116-수소 탱크

도 9는 (A) 리튬-아르곤-수소 rt-플라즈마의 초기 방출시 및 (B) 작동 70시간에의 방출시 고해상도 시각 분광기로 기록된 656.3 nm 발머  $\alpha$  선폭을 보여준다. 리튬선 및 유일한 H선의 현저한 증대(broadening)가 >40 eV의 평균 수소 원자 온도 및 90% 이상의 분수 밀도에 해당하는 시간에 대하여 관찰되었다.

도 10은 (A) 리튬-수소-플라즈마의 초기 방출시 및 (B) 작동 70시간에의 방출시에 고해상도( $\pm 0.006$  nm) 시각 분광기로 기록된 656.3 nm 발머  $\alpha$  선폭을 보여준다. 리튬선 및 유일한 H 선폭 증대(broadening)는 시간이 지남에 따라 관측되었지만, 아르곤-수소 기체(95/5%)를 갖는 경우에 비해 감소하였다.

도 11은 0.1도/분의 주사 속도에서의 NaH의 DSC(100-750 °C) 결과를 보여준다. 넓은 발열 피크가 47 KJ/mole에 해당하는 350 내지 420 °C에서 관측되었으며, 57 KJ/mole의 대응되는 엔탈피를 갖는 상기 온도 범위에서 나트륨 수소화물 분해와 일치한다. 640 내지 825 °C의 영역에서 NaH 촉매를 형성하는 조건하에서 커다란 발열이 관찰되었는데, 이는 H의 경우 가장 큰 발열 반응인 수소의 연소 엔탈피, 즉 -241.8 KJ/mole H<sub>2</sub>보다 큰 적어도 -354 KJ/mole H<sub>2</sub>에 해당하는 것이다.

도 12는 0.1 도/분의 주사 속도에서 MgH<sub>2</sub>의 DSC(100-750 °C)의 결과를 보여준다. 두 개의 뾰족한 흡열 피크가 관측되었다. 68.81 KJ/mole MgH<sub>2</sub>에 해당하는 351.75 °C에 중심을 둔 제1 피크는 74.4 KJ/mole MgH<sub>2</sub>의 분해 에너지와 일치한다. 6.65 KJ/mole MgH<sub>2</sub>에 해당하는 647.66 °C에 있는 제2 피크는 Mg(m)의 알려진 녹는점인 650 °C 및 용합 엔탈피 8.48 KJ/mole MgH<sub>2</sub>와 일치한다. 따라서, 상기 예측된 행동은 대조군, 비촉매 수소화물의 분해의 경우에서 관찰되었다.

도 13은 진공 시험용 셀 및 저항성 가열장치를 갖는 캘리브레이션 작동(calibration run)을 위한 온도 대 시간을 보여준다.

도 14는 진공 시험용 셀 및 저항성 가열장치를 갖는 캘리브레이션 작동(calibration run)을 위한 전력 대 시간을 보여준다. 입력 및 출력 전력 곡선들의 수치적분(numerical integration)은 저항성 입력의 96.4%의 흐름의 출력 냉각과의 결합에 해당하는 292.2 KJ의 출력 에너지 및 303.1 KJ의 입력 에너지를 나타낸다.

도 15는 촉매 물질, 1g Li, 0.5g LiNH<sub>2</sub>, 10g LiBr, 및 15g Pd/Al2O3를 포함하는 시약을 함유하는 셀와 하이드리노 반응시 시간에 따른 셀 온도를 나타낸다. 상기 반응은 120초도 되지 않아 19.1 KJ의 에너지를 방출하여 160

W를 초과하는 시스템-반응-보정된 피크 전력을 발생시켰다.

도 16은 촉매 물질, 1 g Li, 0.5 g LiNH<sub>2</sub>, 10 g LiBr, 및 15 g Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 시약을 함유하는 셀와 하이드리노 반응에서 시간에 따른 냉각력을 나타낸다. 적용된 캘리브레이션 보정을 갖는 입력 및 출력 전력 곡선의 수치적분은 19.1 kJ의 초과 에너지에 해당하는 227.2 kJ의 출력 에너지 및 208.1 kJ의 입력 에너지를 생산하였다.

도 17은 출발물질로서 R-Ni, 15 g R-Ni/Al 알로이 분말, 및 3.28 g의 Na를 포함하는 시약을 함유하는 셀와 R-Ni 제어 전력 시험시 시간에 따른 셀의 온도를 나타낸다.

도 18은 출발물질로서 R-Ni, 15 g R-Ni/Al 알로이 분말, 및 3.28 g의 Na를 포함하는 시약을 함유하는 셀와 제어 전력 시험시 시간에 따른 냉각력을 나타낸다. 에너지 밸런스는 384 kJ의 출력 에너지 및 385 kJ의 입력 에너지를 생산하는 입력 및 출력 전력 곡선의 캘리브레이션-보정 수치적분으로 얻어졌다.

도 19는 촉매 물질, 15 g NaOH-도프(doped) R-Ni 2800, 및 3.28 g의 Na를 포함하는 시약을 함유하는 셀와 하이드리노 반응시 시간에 따른 셀의 온도를 나타낸다. 상기 반응은 90초도 되지 않아 36 KJ의 에너지를 방출하여 0.5 W를 초과하는 시스템-반응-보정된 피크 전력을 발생시켰다.

도 20은 촉매 물질, 15 g NaOH-도프 R-Ni 2800, 및 3.28 g의 Na를 포함하는 시약을 함유하는 셀와 하이드리노 반응시 시간에 따른 냉각력을 나타낸다. 적용된 캘리브레이션 보정을 갖는 입력 및 출력 전력 곡선의 수치적분은 36 kJ의 초과 에너지에 해당하는 185.1 kJ의 출력 에너지 및 149.1 kJ의 입력 에너지를 생산하였다.

도 21은 촉매 물질, 15 g NaOH-도프 R-Ni 2400을 포함하는 시약을 함유하는 셀와 하이드리노 반응시 시간에 따른 셀의 온도를 나타낸다. 상기 세포 온도는 60초에 60℃에서 205℃로 급격하게 뛰었으며, 상기 반응은 짧은 시간에 11.7 KJ의 에너지를 방출하여 0.25 W를 초과하는 시스템-반응-보정된 피크 전력을 발생시켰다.

도 22는 촉매 물질, 15 g NaOH-도프 R-Ni 2400을 포함하는 시약을 함유하는 셀와 하이드리노 반응시 시간에 따른 냉각력을 나타낸다. 캘리브레이션 보정이 적용된 입력 및 출력 전력 곡선의 수치적분은 195.7 kJ의 출력 에너지 및 11.7 kJ의 초과 에너지에 해당하는 184.0 kJ의 입력 에너지를 생산하였다.

도 23은 LiBr의 양성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=0-100)을 나타낸다.

도 24는 LiH\*Br 결정의 양성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=0-100)을 나타낸다.

도 25는 LiBr의 음성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=0-100)을 나타낸다.

도 26은 LiH\*Br 결정의 음성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=0-100)을 나타낸다. 주요 수소화물, LiHBr<sup>-</sup>, 및 Li<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sup>-</sup> 피크가 독특하게도 관측되었다.

도 27은 LiI의 양성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=0-200)을 나타낸다.

도 28은 LiH\*I 결정의 양성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=0-200)을 나타낸다. LiH<sup>+</sup>, Li<sub>2</sub>H<sub>2</sub>I<sup>+</sup>, Li<sub>4</sub>H<sub>2</sub>I<sup>+</sup>, 및 Li<sub>6</sub>H<sub>2</sub>I<sup>+</sup>는 LiH\*I 결정의 양이온 스펙트럼에서만 관측되었다.

도 29는 LiI의 음성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=0-180)을 나타낸다.

도 30은 LiH\*I 결정의 음성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=0-180)을 나타낸다. 주요 수화물인 LiHI<sup>-</sup>, 및 Li<sub>2</sub>H<sub>2</sub>I<sup>-</sup> 및 NaHI<sup>-</sup> 피크가 독특하게도 관측되었다.

도 31은 15 kJ의 초과열의 생성을 수반하는 NaH\*-코팅된 Pt/Ti의 음성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=20-30)을 나타낸다. 하이드리노 수소화물 화합물 NaHx<sup>-</sup>가 관측되었다.

도 32는 50 ℃에서 48시간 이상 반응시킨 R-Ni의 양성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=0-100)을 나타낸다. 표면상의 주요 이온은 표면의 NaOH 도핑과 일치하는 Na<sup>+</sup>였다. 또한, Al<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup>, 및 Fe<sup>+</sup>와 같은 R-Ni 2400의 기타 주원소 이온들이 관측되었다.

도 33은 50 ℃에서 48 시간 이상 반응시킨 R-Ni의 음성 TOF-SIMS 스펙트럼(m/e=0-180)을 나타낸다. 나트륨 하

이드리노 수소화물 및 상기 이온과 NaOH가 결합된, 주요 수소화물인  $\text{NaH}^-$  및  $\text{NaH}_3\text{NaOH}^-$  뿐만 아니라 NaOH, NaO, OH 및 O-와 결합된 나트륨 하이드리노 수소화물  $\text{NaH}_x^-$ 에 해당하는 기타 독특한 이온들이 관측되었다.

도 34의 (A), (B)는 외부 TMS 대비  $^1\text{H}$  MAS NMR 스펙트럼을 나타낸다.

(A)  $\text{LiH}^*\text{Br}$ 은 각각  $\text{H}^-(1/4)$  및  $\text{H}_2(1/4)$ 에 해당하는 넓은 -2.5 ppm 업필드-시프트 피크 및 1.13 ppm에서의 피크를 나타내며,

(B)  $\text{LiH}^*\text{I}$ 는 각각  $\text{H}^-(1/4)$ 에 해당하는 넓은 -2.09 ppm 업필드-시프트 피크 및  $\text{H}_2(1/4)$  및  $\text{H}_2$ 에 해당하는 1.06 ppm 및 4.38 ppm에서의 피크를 나타낸다.

도 35의 (A), (B)는 외부 TMS 대비  $^1\text{H}$  MAS NMR 스펙트럼을 나타낸다.

(A)  $\text{KH}^*\text{Cl}$ 은 필수적으로 자유 이온의 환경에 대응하는 매우 뾰족한 -4.46 ppm 업필드-시프트 피크를 나타내며,

(B)  $\text{KH}^*\text{I}$ 는  $\text{LiH}^*\text{Br}$  및  $\text{LiH}^*\text{I}$ 의 경우와 유사한 -2.31 ppm 업필드-시프트 피크를 나타낸다. 양 스펙트럼은 또한  $\text{H}_2(1/4)$ 에 해당하는 1.13 ppm 피크를 가지고 있었다.

도 36의 (A), (B)는 할로젠화물(Halide)의 비분극성 및 이에 대응하는  $\text{H}^-(1/4)$ 에 대한 비반응성에 근거하여, 분자 중에 대한  $\text{LiH}^*\text{X}$ 의 H 함량 선택성을 보이는, 외부 TMS 대비  $^1\text{H}$  MAS NMR 스펙트럼을 나타낸다. (A) 비분극화 불소를 포함하는  $\text{LiH}^*\text{F}$ 는  $\text{H}_2$ 에 해당하는 4.31 ppm에서의 피크 및  $\text{H}_2(1/4)$ 에 해당하는 1.16 ppm에서의 피크( $\text{H}^-(1/4)$  이온 피크는 없음)를 나타내며, (B) 비분극화 염소를 포함하는  $\text{LiH}^*\text{Cl}$ 은  $\text{H}_2$ 에 해당하는 4.28 ppm에서의 피크 및  $\text{H}_2(1/4)$ 에 해당하는 1.2 ppm에서의 피크( $\text{H}^-(1/4)$  이온 피크는 없음)를 나타낸다.

도 37은 각각  $\text{H}^-(1/4)$ ,  $\text{H}_2(1/4)$ , 및  $\text{H}_2$ 에 해당하는 -3.58 ppm 업필드-시프트 피크, 1.13 ppm에서의 피크, 및 4.3 ppm에서의 피크를 보여주는 외부 TMS 대비  $\text{NaH}^*\text{Br}$ 의  $^1\text{H}$  MAS NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 38의 (A), (B)는  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2(1/4)$ , 및  $\text{H}^-(1/4)$ 의 상대적 강도에 수소 첨가가 미치는 영향을 보여준다. 수소 첨가는  $\text{H}^-(1/4)$  피크를 증가시키고  $\text{H}_2(1/4)$ 는 감소시킨 반면,  $\text{H}_2$ 는 증가시켰다. (A) 수소 첨가로 합성된  $\text{NaH}^*\text{Cl}$ 은  $\text{H}^-(1/4)$ 에 해당하는 -4 ppm 업필드-시프트 피크,  $\text{H}_2(1/4)$ 에 해당하는 1.1 ppm 피크, 및  $\text{H}_2$ 에 해당하는 주된 4 ppm 피크를 나타내고, (B) 수소 첨가없이 합성된  $\text{NaH}^*\text{Cl}$ 은  $\text{H}^-(1/4)$ 에 해당하는 -4 ppm 업필드-시프트 피크,  $\text{H}_2(1/4)$ 에 해당하는 주된 1.0 ppm 피크, 및  $\text{H}_2$ 에 해당하는 작은 4.1 ppm 피크를 나타낸다.

도 39는 NaCl 및 유일한 수소 공급원인 고체산  $\text{KHSO}_4$ 의 반응으로부터 생성된  $\text{NaH}^*\text{Cl}$ 의 외부 TMS 대비  $^1\text{H}$  MAS NMR 스펙트럼을 나타내며, 상기  $\text{NaH}^*\text{Cl}$ 은 -3.97 ppm에서  $\text{H}^-(1/4)$  피크 및  $\text{H}^-(1/3)$ 에 해당하는 -3.15 ppm에서의 업필드-시프트 피크를 나타낸다.  $\text{H}_2(1/4)$  및  $\text{H}_2(1/3)$ 에 대응하는 피크들은 각각 1.15 ppm 및 1.7 ppm에서 나타난다. 상기 양 분수 수소 상태는 존재하였고, 수소 기체 및 해리제(dissociator)를 첨가하지 않고 H 공급원으로서 고체산을 이용하여  $\text{NaH}^*\text{Cl}$ 을 합성했기 때문에, 4.3 ppm에서  $\text{H}_2$  피크가 존재하지 않았다. (SB=축 밴드).

도 40의 (A), (B)는 XPS 조사 스펙트럼을 나타낸다( $E_b = 0$  eV 내지 1200 eV). (A) LiBr. (B)  $\text{LiH}^*\text{Br}$ .

도 41은  $\text{LiH}^*\text{Br}$  및 대조군 LiBr(대시표시)의 고해상도 XPS 스펙트럼의 0-85 eV 결합 에너지 영역을 나타낸다. 알려진 원소나 기타 주요 원소의 피크에 해당하지 않는 9.5 eV 및 12.3 eV에서의 추가 피크를 갖는다는 점에서  $\text{LiH}^*\text{Br}$ 의 XPS 스펙트럼은 LiBr과는 다르다. 상기 피크들은 두 가지 다른 화학적 환경에 있는  $\text{H}^-(1/4)$ 과 일치한다.

도 42의 (A), (B)는 XPS 조사 스펙트럼( $E_b = 0$  eV 내지 1200 eV)을 나타낸다. (A) NaBr. (B)  $\text{NaH}^*\text{Br}$ .

도 43은  $\text{NaH}^*\text{Br}$  및 대조군 NaBr(대시표시)의 고해상도 XPS 스펙트럼의 0-40 eV 결합 에너지 영역을 나타낸다.

알려진 원소나 기타 주요 원소의 피크에 해당하지 않는 9.5 eV 및 12.3 eV에서의 추가 피크를 갖는다는 점에서 NaH\*Br의 XPS 스펙트럼은 NaBr과는 다르다. 상기 피크들은 두 가지 다른 화학적 환경에 있는  $\text{H}^-(1/4)$ 과 일치한다.

도 44의 (A), (B)는 XPS 조사 스펙트럼을 나타낸다( $E_b = 0$  eV 내지 1200 eV). (A) Pt/Ti. (B) 15 kJ의 초과열의 생성을 수반하는 NaH\*-코팅된 Pt/Ti.

도 45의 (A), (B)는 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸다( $E_b = 0$  eV 내지 100 eV). (A) Pt/Ti. (B) 15 kJ의 초과열의 생성을 수반하는 NaH\*-코팅된 Pt/Ti. NaH\*-코팅된 Pt/Ti 상에서  $\text{Pt}4f_{7/2}$ ,  $\text{Pt}4f_{5/2}$ , 및  $\text{O}2s$  피크는 각각 70.7 eV, 74 eV, 및 23 eV에서 관측되었고, Pt/Ti의 경우 최외곽(valence) 밴드가 유일하게 관측되었다. Na 2p 및 Na 2s 피크들은 NaH\*-코팅된 Pt/Ti 상에서 31 eV 및 64 eV에서 관측되었고, Pt/Ti의 경우 최외곽 밴드가 유일하게 관측되었다.

도 46의 (A), (B)는 고해상도 XPS 스펙트럼( $E_b = 0$  eV 내지 50 eV)을 나타낸다. (A) Pt/Ti. (B) 15 kJ의 초과열의 생성을 수반하는 NaH\*-코팅된 Pt/Ti. 알려진 원소나 기타 주요 원소 피크에 해당하지 않는 6 eV, 10.8 eV 및 12.8 eV에서의 추가 피크를 갖는다는 점에서 NaH\*-코팅된 Pt/Ti의 XPS 스펙트럼은 Pt/Ti와는 다르다. 상기 10.8 eV 및 12.8 eV 피크들은 두 가지 다른 화학적 환경에 있는  $\text{H}^-(1/4)$ 와 일치하고, 6 eV 피크는  $\text{H}^-(1/3)$ 과 일치하고 이에 해당되었다. 따라서, 분수 수소 상태, 1/3 및 1/4는 수식 (27)에 의해 예측된 바와 같이 존재하였다.

도 47은 주원소 피크가 확인된 NaH\*-코팅된 Si의 XPS 조사 스펙트럼( $E_b = 0$  eV 내지 120 eV)을 나타낸다.

도 48은 알려진 원소나 기타 주요 원소 피크에 해당하지 않는 6 eV, 10.8 eV 및 12.8 eV에서의 피크를 갖는, NaH\*-코팅된 Si의 XPS 조사 스펙트럼( $E_b = 0$  eV 내지 120 eV)을 나타낸다. 상기 10.8 eV 및 12.8 eV 피크들은 두 가지 다른 화학적 환경에 있는  $\text{H}^-(1/4)$ 과 일치하고, 6 eV 피크는  $\text{H}^-(1/3)$ 과 일치하고 이에 해당되었다. 따라서, 분수 수소 상태, 1/3 및 1/4는 수식 (27)에 의해 예측된 바와 같이 도 42B에서 나타난 NaH\*-코팅된 Pt/Ti의 결과와 일치하게 존재하였다.

도 49의 (A), (B)는 고해상도( $0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) FTIR 스펙트럼( $490\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ )을 나타낸다. (A) LiBr. (B) -2.5 ppm NMR 피크에 유지된 동적 진공(dynamic vacuum) 하에서  $>600^\circ\text{C}$ 로 가열된  $\text{H}^-(1/4)$ 에 해당하는 NMR 피크를 갖는 LiH\*Br. 3314, 3259, 2079(넓음), 1567, 및  $1541 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 아마이드(amide) 피크 및 3172(넓음), 1953, 및  $1578 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 이미드(imide) 피크들은 제거되었다; 따라서, 그들은 유지된 -2.5 ppm NMR 피크의 공급원은 아니었다.  $^1\text{H}$  MAS NMR 스펙트럼 내의 -2.5 ppm은  $\text{H}^-(1/4)$ 에 해당하였다. 나아가,  $1989 \text{ cm}^{-1}$ 에 FTIR 피크는 임의의 알려진 화합물에 해당할 수 없었지만, 파라  $\text{H}_2(1/4)$ 의 예측된 주파수와 일치하였다.

도 50은  $\text{H}_2(1/4)$ 가 함유된 전자빔 여기 CsCl의 150-350 nm 스펙트럼을 보여준다. 평평하게 배치된 일련의 선들은 220-300 nm 영역에서 관측되었으며, 이는  $\text{H}_2(1/4)$ 의 P 가지(branch)의 간격 및 강도 프로파일과 일치하였다.

도 51은  $\text{H}_2(1/4)$ 가 함유된 NaH\*Cl로 코팅된 전자빔 여기 실리콘 웨이퍼의 100-550 nm의 스펙트럼을 나타낸다. 평평하게 배치된 일련의 선들은 220-300 nm 영역에서 관측되었으며, 이는  $\text{H}_2(1/4)$ 의 P 가지(branch)의 간격 및 강도 프로파일과 일치하였다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

수소 촉매 반응기

본 발명에 따른 에너지 및 저에너지 수소종을 생성하기 위한 수소 촉매 반응기(50)가 도 1A에 나타나 있으며, 에너지 반응 혼합물(54), 열 교환기(60), 및 스팀 발생기(62)와 터빈(70)과 같은 전력 변환기를 함유하는 용기(vessel)(52)를 포함한다. 일 실시예에 있어서, 촉매작용은 공급원(56)에서 나온 수소 원자를 촉매(58)와 반응시켜 저에너지 수소 "하이드리노"를 형성하고 전력을 생성하는 단계를 포함한다. 열교환기(60)는 수소 및 촉매로 구성된 반응 혼합물이 반응하여 저에너지 수소를 형성할 때, 촉매작용에 의해 방출된 열을 흡수한다. 열교



환기는 교환기(60)로부터 열을 흡수하여 스팀을 생성하는 스팀 발생기(62)와 열을 교환한다. 에너지 반응기(50)는, 스팀 발생기(62)로부터 스팀을 받고나서, 기계력(mechanical power)을, 스팀 에너지를 전기 에너지로 변환하는 전력 발생기(80)로 공급하는 터빈을 추가로 포함하며, 상기 전기 에너지는 일을 생성하거나 분해를 위한 로드(90)에 전달된다.

[0129]

일 실시예에 있어서, 에너지 반응 혼합물(54)은 공급 경로(supply passage)(42)를 통해 공급된 고체 연료와 같은 에너지 방출 물질(56)을 포함한다. 상기 반응 혼합물은 수소 동위원소 원자의 공급원이나 분자 수소 동위원소의 공급원, 및 공진적으로 대략  $m \cdot 27.2$  eV를 제거하여 저에너지 수소 원자를 형성하는 촉매(58)의 공급원을 포함하며, 여기서,  $m$ 은 정수, 바람직하게는 400보다 작은 정수이고, 상기 저에너지 상태의 수소로의 반응은 수소를 촉매와 접촉시킴으로써 일어난다. 상기 촉매는 용융(molten), 액체, 기체 또는 고체 상태일 수 있다. 촉매작용은 열과 같은 형태로 에너지를 방출하고 저에너지 수소 동위원소 원자, 분자, 수소화물 이온, 및 저에너지 수소 화합물 중 적어도 어느 하나를 형성한다. 따라서, 전력 셀은 또한 저에너지 수소 화학반응기를 포함한다.

[0130]

수소 공급원은 수소 기체, 열 해리를 포함하는 물의 해리, 물의 전기분해, 수소화물로부터 얻어지는 수소, 또는 금속-수소 용액으로부터 얻어지는 수소일 수 있다. 또다른 실시예에 있어서, 에너지 방출 물질(56) 중 수소 분자는 혼합물(54)의 수소 분자 해리 촉매에 의해 수소 원자로 해리된다. 상기 해리 촉매는 수소, 듀테륨, 트리튬 원자 및/또는 분자를 흡수할 수 있으며, 예를 들면 원소, 화합물, 알로이, 또는 팔라듐 및 백금과 같은 귀금속, 몰리브덴 및 텅스텐과 같은 내화 금속(refractory metal), 니켈, 티타늄과 같은 전이 금속, 니오븀 및 지르코늄과 같은 내부 전이 금속, 및 Mills 선행 문헌에 언급된 기타 물질을 포함한다. 바람직하게는, 상기 해리제는 Pt, Pd, Ru, Ir, Re 또는 Rh 또는  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  상의 Ni, 또는 이의 조합과 같은 귀금속처럼 높은 표면적을 갖는다.

[0131]

일 실시예에 있어서, 원자나 이온으로부터  $t$  전자의 이온화 에너지의 합이 대략  $m \cdot 27.2$  eV (여기서,  $t$ 와  $m$ 은 각각 정수이다)인 연속 에너지 준위까지의  $t$  전자의 이온화에 의해 촉매가 제공된다. 촉매는 또한 참여 이온 사이에  $t$  전자를 전달함으로써 제공될 수 있다. 하나의 이온으로부터 또 다른 이온으로의  $t$  전자의 전달은 반응의 순 엔탈피를 제공하여, 이로써 전자를 주는 이온의  $t$  이온화 에너지에서 전자를 받는 이온의  $t$  전자의 이온화 에너지를 뺀 값이  $m \cdot 27.2$  eV (여기서,  $t$ 와  $m$ 은 각각 정수이다)이 된다. 또다른 바람직한 실시예에 있어서, 촉매는 수소에 결합한 M 원자를 갖는 NaH와 같은 MH를 포함하고, M-H 결합 에너지 및  $t$  전자의 이온화 에너지의 합으로  $m \cdot 27.2$  eV이 제공된다.

[0132]

바람직한 실시예에 있어서, 촉매 소소는 촉매 공급 경로(41)를 통해 공급되는 촉매 물질(58)을 포함하고, 일반적으로 대략  $\pm 1$  eV의 순 엔탈피를 제공한다. 상기 촉매는 명세서에 제시된 것과 본 명세서에 참조로 포함된 Mills 선행 문헌(예를 들면, PCT/US90/01998의 표 4 및 PCT/US94/02219의 25-46, 80-108 페이지)에 기재된 원자, 이온, 분자, 및 하이드리노를 포함한다. 실시예에 있어서, 상기 촉매는 AlH, BiH, ClH, CoH, GeH, InH, NaH, RuH, SbH, SeH, SiH, SnH,  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$  및  $NO_3$ 의 분자 및 Li, Be, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Kr, Rb, Sr, Nb, Mo, Pd, Sn, Te, Cs, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Pb, Pt, Kr,  $2K^+$ ,  $He^+$ ,  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Sr^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mo^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $He^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Xe^+$ ,  $Ar^{2+}$  및  $H^+$ 의 원자 및 이온, 및  $Ne^+$  및  $H^+$ 의 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 종을 포함할 수 있다.

[0133]

수소 촉매 반응기 및 전기력 시스템

[0134]

전력 시스템의 일 실시예에 있어서, 열 교환 매체를 갖는 열 교환기에 의해 열이 제거된다. 상기 열 교환기는 수벽(water wall)일 수 있으며, 상기 매체는 물일 수 있다. 열은 스페이스 및 가열 공정을 위해 직접 전달될 수 있다. 대안적으로, 물과 같은 상기 열 교환 매체는 스팀 전환과 같은 상 변화를 겪는다. 이러한 전환은 스팀 발생기에서 일어날 수 있다. 스팀은 스팀 터빈 및 발생기와 같은 열 엔진에서 전기를 발생시키는데 사용될 수 있다.

[0135]

본 발명에 따른 연료를 재활용 또는 재생하기 위한 수소 촉매 에너지 및 저에너지 수소종 생성 반응기(5)의 일 실시예가 도 2A에 나타나 있으며, 이는 고체 연료 혼합물(11), 수소 공급원(12), 스팀 파이프 및 스팀 발생기(13), 터빈과 같은 전력 변환기, 물 응축기(16), 물-보충 공급원(17), 고체연료 재활용기(18), 및 수소-디하이드리노 기체 분리기(19)를 함유하는 보일러(10)를 포함한다. 단계 1에서, 촉매 및 수소 공급원을 포함하는 고체 연료는 반응하여 하이드리노 및 저에너지 수소 생성물을 형성한다. 단계 2에서, 사용된 연료는 재처리되어 보일러(10)에 재공급되고, 화력 발전을 유지한다. 보일러(10)에서 생성된 열은 파이프 및 스팀 발생기(13)에서

스팀을 형성하고 터빈(14)으로 전달되어 이번에는 발전기를 가동함으로써 전기를 발생시킨다. 단계 3에서, 물이 수냉각기(16)에 의해 응축된다. 물 손실이 물 공급원(17)에 의해 이루어져 사이클이 완료되고 열-전기력 전환이 유지된다. 단계 4에서, 하이드리노 수소화물 화합물 및 디하이드리노 기체와 같은 저에너지 수소 생성물이 제거될 수 있고, 미반응 수소는 연료 재활용기(18) 또는 수소 공급원(12)으로 되돌아가 사용된 연료에 다시 첨가되어 재활용된 연료를 보충한다. 상기 기체 생성물 및 반응하지 않은 수소는 수소-디하이드리노 기체 분리기(19)에 의해 분리될 수 있다. 임의의 생성물인 하이드리노 수소화물 화합물은 고체-연료 재활용기(18)를 이용하여 분리되고 제거될 수 있다. 상기 공정은 고체 연료가 되돌아온 보일러 내부 또는 보일러 외부에서 수행될 수 있다. 따라서, 상기 시스템은 사용된 연료 제거, 재생, 및 재-공급을 달성하기 위하여 반응물 및 생성물을 움직이는 적어도 하나 이상의 기체 및 물질 이동장치를 추가로 포함할 수 있다. 하이드리노 형성에 사용된 수소를 보충하기 위한 수소가 연료 재생 중 공급원(12)로부터 첨가되고, 이는 재활용 소비되지 않은 수소를 포함할 수 있다. 상기 재활용된 연료는 화력 생산을 유지하여 전력 발전장치가 전기를 생산하게 한다.

[0136] 바람직한 실시예에 있어서, 반응 혼합물은 원자 또는 분자 촉매 및 추가로 반응하여 하이드리노를 형성하는 수소 원자의 반응물을 생성할 수 있고, 촉매 및 원자 수소의 생성에 의해 형성된 생성물 종은 적어도 상기 생성물을 수소와 반응시키는 단계에 의해 재생될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 반응기는, 반응물이 연속적으로 공급되고 부산물이 제거되고 재생되며 반응기로 되돌아가는 유동화 반응기 섹션을 추가로 포함할 수 있는 무빙 베드 반응기를 포함한다. 일 실시예에 있어서, 하이드리노 수소화물 화합물 또는 디하이드리노 분자와 같은 저에너지 수소 생성물은 반응물이 재생됨에 따라 회수된다. 나아가, 하이드리노 수소화물 이온은 기타 화합물을 형성하거나 반응물의 재생 동안에 디하이드리노 분자로 전환될 수 있다.

[0137] \*전력 시스템은 반응 셀보다 낮은 온도로 표면 온도를 조절하는 온도 조절 수단에 의해 촉매 증기 압력을 유지하는 촉매 응축기 수단을 추가로 포함할 수 있다. 상기 표면 온도는 바람직한 수치로 유지되어 바람직한 촉매의 증기압을 제공한다. 일 실시예에 있어서, 촉매 응축기 수단은 셀 내 튜브 그리드(grid)이다. 열 교환기의 일 실시예에 있어서, 열 교환 매체의 유속은 주 열 교환기보다 낮은 바람직한 온도에서 응축기를 유지하는 속도로 조절될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 응축기가 보다 낮고 바람직한 온도가 되도록 하기 위하여, 작동 매체는 물이고, 상기 유속은 수벽보다 냉각기에서 더 높다. 작동 매체의 각 흐름은 스페이스 및 열공정 또는 스팀으로의 전환을 위해 전달되도록 재결합될 수 있다.

[0138] 본 에너지 발명은 명세서에 참조로 포함된 Mills 선행 문헌에 추가로 설명되어 있다. 본 발명의 셀은 이전에 기재된 것을 포함하고, 추가로 본 명세서에 개시된 촉매, 반응 혼합물, 방법, 및 시스템을 포함한다. 본 발명의 전해셀 에너지 반응기, 플라스마 전기분해 반응기, 기체 방출 에너지 반응기, 배리어 전극 반응기, RF 플라스마 반응기, 가압 기체 에너지 반응기, 기체 방전 에너지 반응기, 마이크로파 셀 에너지 반응기, 및 글로우 방전 셀 및 마이크로파 및/또는 RF 플라스마 반응기의 조합은 다음을 포함한다: 수소 공급원; 촉매의 고체, 용융, 액체 및 기체 공급원 중 하나; 수소 및 촉매를 함유하는 용기, 여기서, 저에너지 수소를 형성하는 반응이 수소를 촉매와 접촉시키거나 MH 촉매의 반응에 의해 일어남. 전력 변환을 위하여, 각 셀 형태는 열 엔진, 스팀 또는 기체 터빈 시스템, 스테링 엔진 또는 열이온 또는 화력 변환기와 같은 기술분야에서 숙련자에게 알려진 변환기 뿐만 아니라, Mills 선행 문헌에 기재된 열 에너지 또는 플라스마를 기계력 또는 전기력으로 변환하는 임의의 변환기와 접속될 수 있다.

[0139] 추가의 플라스마 변환기는 Mills 선행 문헌에 개시된 자기 거울 자기유체 전력 변환기, 플라스마 전력 변환기(plasmadynamic power converter), 자이로트론(gyrotion), 양자 군집(photon bunching) 마이크로파 전력 변환기, 전하 표류(charge drift power) 또는 광전기 변환기를 포함한다.

[0140] 일 실시예에 있어서, 셀은 Mills 선행 문헌에 제시된 바와 같이 적어도 하나 이상의 내부 연소 엔진의 실린더를 포함한다.

[0141] 수소 기체 셀 및 고체 연료 반응기

[0142] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하이드리노 및 전력을 생성하기 위한 반응기는 수소 기체 셀의 형태를 취할 수 있다. 본 발명의 기체 셀 수소 반응기는 도 3A에 나타나 있다. 반응물인 하이드리노는 촉매와의 촉매작용에 의해 제공된다. 촉매작용은 기체상에서 또는 고체나 액체 상태에서 일어날 수 있다.

[0143] 도 3A의 반응기는 진공 또는 대기압보다 압력을 포함할 수 있는 챔버(200)를 갖는 반응 용기(207)를 포함한다. 챔버(200)와 연결된 수소 공급원(201)은 수소 공급 경로(242)를 통하여 수소를 챔버로 전달한다. 조절장치(222)는 수소 공급 경로(242)를 통해 용기로 들어가는 수소의 압력 및 흐름을 조절하도록 위치한다. 압력 센서



(223)은 용기 내 압력을 모니터링한다. 진공 펌프(256)는 진공관(257)을 통해 챔버의 공기를 제거하는데 사용된다.

[0144] 일 실시예에 있어서, 촉매작용은 기체상에서 일어난다. 촉매는 셀 온도를 높은 온도에 유지시킴으로써 기체화되고, 변질아 촉매의 공기압을 결정한다. 원자 및/또는 분자 수소 반응물은 또한 임의의 압력 범위일 수 있는 원하는 압력에서 유지된다. 일 실시예에 있어서, 상기 압력은 공기압보다 낮은, 바람직하게는 약 10 mTorr 내지 약 100 mTorr의 범위이다. 또다른 실시예에 있어서, 상기 압력은 금속 공급원과 같은 촉매 공급원 및 금속 수소화물과 같은 대응하는 수소화물의 혼합물을, 희망하는 작동 온도에 유지되는 셀 내에 유지시킴으로써 결정된다.

[0145] 하이드리노 원자를 발생시키기 위한 촉매 공급원(250)은 촉매 저장기(295) 내에 놓여질 수 있고, 가열에 의해 기체 촉매가 형성될 수 있다. 반응 용기(207)는 촉매 저장기(295)에서 반응 챔버(200)까지의 기체 촉매의 통로를 위한 촉매 공급 경로(241)를 갖는다. 대안적으로, 촉매는 상기 용기 내부에 보트와 같이 내화학성 개방형 용기 내에 배치될 수 있다.

[0146] 수소 공급원은 수소 기체 및 분자 수소일 수 있다. 수소는 분자 수소 해리 촉매에 의해 수소 원자로 해리될 수 있다. 상기 해리 촉매 또는 해리제는, 예를 들면, 레이니니켈(R-Ni), 유가 금속 또는 귀금속, 지지체 상의 유가 금속 또는 귀금속을 포함한다. 상기 유가 또는 귀금속은 Pt, Pd, Ru, Ir, 및 Rh일 수 있고, 상기 지지체는 Ti, Nb,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  및 이의 조합 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 추가 해리제는 수소 스푼오버(spillover) 촉매, 니켈 섬유 매트, Pd 시트, Ti 스폰지, Ti 또는 Ni 스폰지 또는 매트위에 전기도금된 Pt 또는 Pd, TiH, Pt 블랙, 및 Pd 블랙, 몰리브덴 및 텅스텐과 같은 내화 금속, 니켈 및 티타늄과 같은 전이 금속, 이전 Mills 선행 문헌에 언급된 기타 상기 물질들을 포함할 수 있는 탄소 상의 Pt 또는 Pd이다. 바람직한 실시예에 있어서, 상기 수소는 Pt 또는 Pd 상에서 해리된다. 상기 Pt 또는 Pd는 티타늄 또는  $Al_2O_3$ 와 같은 지지물질 상에 코팅될 수 있다. 또 다른 실시예에 있어서, 상기 해리제는 텅스텐 또는 몰리브덴과 같은 내화 금속이고, 상기 해리물질은 3A의 단면도에 나타난 바와 같이 가열 코일의 형태를 취할 수 있는 온도 조절 수단(230)에 의해 상승된 온도에서 유지될 수 있다. 상기 가열 코일은 전력 공급원(225)에 의해 동력을 공급받는다. 바람직하게는, 상기 해리물질은 셀의 작업 온도에서 유지된다. 해리제는 보다 효과적으로 해리시키기 위하여 셀 온도 이상의 온도에서 추가로 작동될 수 있고, 상기 상승 온도는 촉매가 해리제 상에서 응축되는 것을 방지할 수 있다. 수소 분해 장치는 또한 공급장치 (285)에 의해 전력을 공급받는 280과 같이 뜨거운 필라멘트에 의해 제공될 수 있다.

[0147] 일 실시예에 있어서, 수소 해리가 일어나서 해리된 수소 원자는 기체 촉매와 접촉하여 하이드리노 원자를 생성한다. 촉매 증기압은 전력 공급장치(272)로부터 전력을 공급받는 촉매 저장기 히터(298)로 촉매 저장기(295)의 온도를 조절함으로써 원하는 압력에 유지된다. 촉매가 반응기 내부의 보트에 함유되면, 촉매 증기압은 보트의 전력 공급원을 조절함으로써 촉매 보트의 온도를 조절하여 원하는 수치로 유지된다. 셀 온도는 전력 공급장치(225)에 의해 전력을 공급받는 히팅 코일(230)에 의해 원하는 작동 온도에서 조절될 수 있다. 셀(투과 셀라 불림)은 내부 반응 챔버(200) 및 외부 수소 저장기(290)를 추가로 포함하여, 수소가 두 개의 챔버를 분리하는 벽(291)을 통한 수소 확산에 의해 셀에 공급될 수 있다. 벽의 온도는 확산 속도를 조절하기 위하여 히터로 조절될 수 있다. 확산 속도는 수소 저장기 내 수소 압력을 조절함으로써 추가로 조절될 수 있다.

[0148] 촉매압력을 원하는 수준에 유지하기 위해서, 수소 소스처럼 투과를 갖는 셀이 밀봉될 수 있다. 대안적으로, 셀은 각 주입부 또는 배출부에 고온 밸브를 추가로 포함하여 반응 기체 혼합물과 접촉하는 밸브가 원하는 온도에 유지된다. 셀은 저에너지 수소종 및/또는 결합 에너지가 증가된 수소 화합물을 선택적으로 수집하는 게터(getter) 또는 트랩(trap)(225)을 추가로 포함할 수 있으며, 디하이드리노 기체 생성물을 방출하기 위한 선택적 밸브(206)을 추가로 포함할 수 있다.

[0149] 촉매는 리튬 원자, 칼륨 원자 또는 세슘 원자, NaH 분자 및 하이드리노 원자의 군 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있고, 여기서, 촉매작용은 불균등화반응(disproportion reaction)을 포함한다. 리튬 촉매는 셀 온도를 500-1000℃ 범위에 유지함으로써 기체가 된다. 바람직하게는 상기 셀은 500-750℃ 범위에서 유지된다. 셀 압력은 대기압보다 적은, 바람직하게는 약 10 mTorr 내지 약 100 Torr 범위에 유지될 수 있다. 가장 바람직하게는, 촉매 및 수소 압력 중 적어도 어느 하나는 리튬 및 리튬 수소화물, 칼륨 및 칼륨 수소화물, 나트륨 및 나트륨 수소화물, 및 세슘 및 세슘 수소화물과 같이 촉매 금속 및 대응 수소화물의 혼합물을 원하는 작동 온도에 유지된 셀 내에 유지시킴으로써 결정된다. 기체상 촉매는 금속 또는 리튬 금속 소스로부터의 리튬 원자를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 리튬 촉매는 500-1000℃의 작동 온도 범위에 있는 리튬 금속 및 리튬 수소화물의 혼합물에 의해 결정된 압력, 가장 바람직하게는 500-750℃의 작동 온도 범위에 있는 셀을 갖는 압력에 유지된다.

다른 실시예에 있어서, K, Cs, 및 Na이 Li을 대체하며, 여기서, 촉매는 K 원자, Cs 원자, 및 NaH 분자이다.

[0150] 촉매 저장기 또는 보트, 기체 Na, NaH 촉매 또는 Li, K, 및 Cs 증기와 같은 기체 촉매를 포함하는 기체 셀 반응기의 일 실시예는 셀 증기의 공급원인 저장기 또는 보트 내의 증기에 비해 셀 내 과열(super-heated) 조건에 유지된다. 일 실시예에 있어서, 과열된 증기는 수소 해리제 또는 infra에 개시된 금속 및 금속 수소화물 분자 중 적어도 어느 하나의 해리제 상의 촉매의 응축을 감소시킨다. 저장기 또는 보트로부터의 촉매로서 Li를 포함하는 일 실시예에 있어서, 상기 저장기 또는 보트는 Li이 증발하는 온도에 유지된다. H<sub>2</sub>는 저장기 온도에서 LiH가 급격한 물분율을 형성할 때의 압력보다 낮은 압력에서 유지된다. 이러한 조건을 달성하는 상기 압력 및 온도는 주어진 등온선에서의 H<sub>2</sub> 압력 대 LiH 물분율의 도 6.1[40]과 같이 뮐러(Mueller) 등의 데이터 직선으로부터 결정될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 해리제를 함유하는 셀 반응 챔버는 Li이 벽이나 해리제 상에 응축되지 않는 높은 온도에서 작동된다. H<sub>2</sub>는 촉매 전달 속도를 증가시키기 위해 저장기로부터 셀로 흐를 수 있다. 촉매 저장기로부터 셀까지 흐른 후 셀을 빠져나가는 흐름은 하이드리노 생성물을 제거하여 하이드리노가 반응을 억제하는 것을 예방하는 수단이다. 다른 실시예에 있어서, K, Cs 및 Na가 Li을 대체하는데, 여기서, 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0151] 수소는 수소 공급원으로부터 반응에 공급된다. 바람직하게는, 수소는 수소 저장기로부터 투과막에 의해 공급된다. 수소 저장기의 압력은 10 Torr 내지 10,000 Torr의 범위, 바람직하게는 100 Torr 내지 1000 Torr, 가장 바람직하게는 대략 대기압일 수 있다. 셀은 약 100℃ 내지 3000℃의 온도, 바람직하게는 약 100℃ 내지 1500℃, 가장 바람직하게는 약 500℃ 내지 800℃의 온도에서 작동될 수 있다.

[0152] 수소 공급원은 첨가된 수소화물의 분해로부터일 수 있다. 투과막에 의해 H<sub>2</sub>를 공급하는 셀 디자인은 H 원자가 높은 온도에서 투과해나가는 밀봉된 용기 내에 위치한 내부 금속 수소화물을 포함하는 것이다. 상기 용기는 Pd, Ni, Ti 또는 Nb를 포함할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 수소화물은 수소화물 또는 포함하는 Nb 튜브와 같이 밀봉된 튜브에 위치하며, 스웨이저락(Swagelok)과 같은 밀봉장치로 양 끝이 밀봉된다. 상기 밀봉된 케이스에서, 수소화물은 알칼리(alkaline) 또는 알칼리 토류(alkaline earth) 수소화물일 수 있다. 또는, 내부-수소화물-시약 케이스와 마찬가지로, 수소화물은 소금물 수소화물(saline hydride), 티타늄 수소화물, 바나듐, 니오븀 및 탄탈 수소화물, 지르코늄 및 하프늄 수소화물, 희토 수소화물, 이트륨 및 스칸듐 수소화물, 전이금속 수소화물, 금속간(intermetallic) 수소화물 및 W. M. Mueller 등[40]에 의해 제시된 알로이의 군 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0153] 일 실시예에 있어서, 각 수소화물 분해 온도에 근거할 때, 수소화물 및 작동온도 ±200℃는 하기의 리스트 중 적어도 어느 하나이다:

[0154] 800℃의 작동 온도를 갖는 희토 수소화물; 700℃의 작동 온도를 갖는 란탄 수소화물; 750℃의 작동 온도를 갖는 가돌리늄 수소화물; 750℃의 작동 온도를 갖는 네오디뮴 수소화물; 800℃의 작동 온도를 갖는 이트륨 수소화물; 800℃의 작동 온도를 갖는 스칸듐 수소화물; 850-900℃의 작동 온도를 갖는 이테르븀 수소화물; 약 450℃의 작동 온도를 갖는 티타늄 수소화물; 약 950℃의 작동 온도를 갖는 세륨 수소화물; 약 700℃의 작동 온도를 갖는 프라세오디뮴 수소화물; 약 600℃의 작동 온도를 갖는 지르코늄-티타늄 (50%/50%) 수소화물; 약 450℃의 작동 온도를 갖는 Rb/RbH 또는 K/KH와 같은 알칼리 금속/알칼리 금속 수소화물 혼합물; 및 약 900-1000℃의 작동 온도를 갖는 Ba/BaH<sub>2</sub>와 같은 알칼리토금속/알칼리 토금속 수소화물 혼합물.

[0155] 기체 상태의 금속은 이원자 공유 분자를 포함한다. 본 발명의 목적은 K 및 Cs 뿐만 아니라 Li과 같은 원자 촉매를 제공하는 것이다. 따라서, 반응기는 금속 분자("MM") 및 금속 수소화물 분자("MH") 중 적어도 어느 하나의 해리제를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 촉매 공급원, H<sub>2</sub> 공급원, 및 MM, MH 및 HH의 해리제(여기서, M은 원자 촉매임)는 예를 들어 온도 및 반응물 농도의 원하는 셀 조건에서 작동하기 위해 일치된다. 일 실시예에 있어서, H<sub>2</sub> 수소화물 공급원이 사용되는 경우, 이의 분해 온도가 원하는 촉매의 증기압을 생성하는 온도의 범위 내이다. 수소 공급원이 수소 저장기로부터 반응 챔버까지 투과되는 경우, 연속 작동을 위한 바람직한 촉매 공급원은 Sr 및 Li인데, 이들의 각 증기압이 투과가 일어나기 위한 온도에서 0.01 내지 100 Torr의 원하는 범위 내에 있기 때문이다. 투과 셀의 다른 실시예에 있어서, 셀은 투과를 허용하는 높은 온도에서 작동된 후, 상기 셀 온도가 원하는 압력에서 휘발성 촉매의 증기압을 유지하는 온도까지 내려간다.

[0156] 기체 셀의 일 실시예에 있어서, 해리제는 공급원으로부터 촉매 및 H를 생성하는 수단을 포함한다. Ti 또는 Pd 상의 Pt, 단독 또는 Ti와 같은 기질상의 이리듐 또는 로듐과 같은 표면 촉매는 또한 촉매 및 원자 수소가 조합

된 분자의 해리체로서 기능한다. 바람직하게는, 상기 해리체는  $Pt/Al_2O_3$  or  $Pd/Al_2O_3$ 와 같은 높은 표면적을 갖는다.

[0157]  $H_2$  공급원은 또한  $H_2$  기체를 흡수할 수 있다. 이 경우, 압력이 관측되고 조절된다. 이는 각각 K 또는 Cs 금속 및  $LiNH_2$ 와 같은 촉매 및 촉매 공급원으로 가능한데, 이들은 고온 밸브의 사용을 허용하는 낮은 온도에서 휘발하기 때문이다.  $LiNH_2$ 은 또한 Li 셀의 필요한 작동 온도를 낮추고, 부식이 적어 필라멘트가 수소 해리체로 작용하는 플라즈마 및 필라멘트 셀의 케이스 내부를 통해 주입하는 것을 이용하여 장기 수명(long-duration) 작업을 허용한다.

[0158] \*촉매로서 NaH를 갖는 기체 셀 수소 반응기의 추가의 실시예는 반응기 셀 내에 해리체 및 저장기 내에 Na를 갖는 필라멘트를 포함한다.  $H_2$ 는 저장기를 통해 주요 챔버로 흘러들어갈 수 있다. 전력은 기체 유속,  $H_2$  압력 및 Na 증기압을 조절함으로써 조절된다. 후자는 저장기 온도를 조절함으로써 조절될 수 있다. 또 다른 실시예에 있어서, 하이드리노 반응은 외부 히터로 가열함으로써 개시되며, H 원자는 해리체에 의해 공급된다.

[0159] 본 발명은 또한 디하이드리노 분자 및 하이드리노 수소화물 화합물과 같은 본 발명의 결합 에너지가 증가된 수소 화합물을 생성하기 위한 그 외의 반응기에 관한 것이다. 촉매작용의 추가 생성물은 플라즈마, 빛 및 전력이다. 상기 반응기는 이후, "수소 반응기" 또는 "수소 셀"로 지칭된다. 상기 수소 반응기는 하이드리노를 만들기 위한 셀을 포함한다. 하이드리노를 만들기 위한 셀은 예를 들면, 기체 셀, 기체 방전 셀, 플라즈마 토치 셀 또는 마이크로파 전력 셀의 형태를 취할 수 있다. 이러한 예시적인 셀들은 Mills 선행 문헌에 개시되어 있고, 참조로 포함되어 있다. 이러한 각 셀은 수소 원자 공급원; 하이드리노를 만들기 위한 고체, 용융 또는 기체 촉매 중 적어도 어느 하나; 및 하이드리노를 만들기 위한 수소 및 촉매를 반응시키기 위한 용기를 포함한다. 본 명세서에 사용 및 고찰된 바와 같이, 용어 "수소"는 달리 특정하지 않는 한 프로테움( $^1H$ ) 뿐만 아니라 중수소(deuterium)( $^2H$ ) 및 삼중수소(tritium)( $^3H$ )를 포함한다.

[0160]

수소 기체 방전 전력 및 플라즈마 셀 및 반응기

[0162]

본 발명의 수소 기체 방전 전력 및 플라즈마 셀 및 반응기는 도 4A에 나타나있다. 도 4A의 수소 기체 방전 전력 및 플라즈마 셀 및 반응기는 챔버(300)를 갖는 수소 기체로 채워진 글로우 방전 진공 용기(355)를 포함하는 기체 방전 셀(307)을 포함한다. 수소 공급원(322)은 수소 공급 경로(342)에 의한 조절 밸브(325)를 통해 챔버(300)로 수소를 공급한다. 촉매는 셀 챔버(300) 내에 함유된다. 전압 및 전류 공급원(330)은 전류가 양극(305) 및 음극(320) 사이를 통과하게 한다. 상기 전류는 가역적일 수 있다.

[0163]

일 실시예에 있어서, 양극(305)의 물질은 Fe, Dy, Be 또는 Pd와 같은 촉매 공급원일 수 있다. 수소 기체 방전 전력 및 플라즈마 셀 및 반응기의 또 다른 실시예에 있어서, 용기(313)의 벽은 전도성이고 전극(305)을 대체하는 양극으로서 작용하고, 음극(320)은 스테인레스 스틸 중공 음극과 같이 가운데가 뚫려있을 수 있다. 방전은 촉매 공급원을 촉매로 증발시킬 수 있다. 수소 분자는 방전에 의해 해리되어 하이드리노 및 에너지를 생성하기 위한 수소 원자를 형성할 수 있다. 추가의 해리가 챔버 내 수소 해리체에 의해 일어날 수 있다.

[0164]

기체상에서 촉매가 일어나는 수소 기체 방전 전력 및 플라즈마 셀 및 반응기의 또다른 실시예는 조절가능한 기체 촉매를 이용한다. 하이드리노로 변환되기 위한 기체 수소 원자는 수소 분자 기체의 방전에 의해 제공된다. 기체 방전 셀(307)는 촉매 저장기(395)에서부터 반응 챔버(300)까지의 기체 촉매(350)의 통과를 위한 촉매 공급 경로(341)를 갖는다. 상기 촉매 저장기(395)는 반응 챔버(300)에 기체 촉매를 공급하기 위한 전력 공급원(372)을 갖는 촉매 저장기 히터(392)에 의해 가열된다. 전원공급 장치(372)에 의해 히터(392)를 조정하여 촉매 저장기(395)의 온도를 조절함으로써 촉매 증기압이 조절된다. 반응기는 또한 선택적 통풍 밸브(venting valve)(301)를 추가로 포함한다. 스테인레스 스틸, 텅스텐 또는 세라믹 보트와 같이 내화학적이고, 기체 방전 셀의 내부에 위치하는 개방 컨테이너는 촉매를 포함할 수 있다. 촉매보트 내 촉매는 관련 전원공급장치를 사용하는 보트 히터로 가열되어 기체촉매를 반응챔버로 제공할 수 있다. 대안적으로, 글로우 기체방전 셀은 보트 내의 촉매가 승화, 비등 또는 증발되어 기체상이 되도록 상승된 온도에서 작동된다. 촉매가 셀 내에서 응축되는 것을 막기 위하여, 상기 온도는 촉매 공급원, 촉매 저장기(395) 또는 촉매보트의 온도 이상으로 유지된다.

[0165]

바람직한 일 실시예에 있어서, 촉매작용이 기체상에서 일어나고, 리튬이 촉매이며, 리튬 금속과 같은 리튬 원자

공급원 또는  $\text{LiNH}_2$ 와 같은 리튬 화합물이 셀 온도를 약 300-1000℃의 범위로 유지함으로써 기체화된다. 보다 바람직하게는 셀가 약 500-750℃의 범위로 유지된다. 원자 및/또는 분자 수소 반응물은 대기압보다 낮은 압력, 바람직하게는 약 10 mTorr 내지 약 100 Torr의 범위로 유지된다. 가장 바람직하게는, 상기 압력은 리튬 금속 및 리튬 수소화물의 혼합물을 원하는 작동 온도에 유지된 셀내에 유지함으로써 결정된다. 상기 작동 온도 범위는 바람직하게는 300-1000℃의 범위이고, 가장 바람직하게는 상기 압력은 약 300-750℃의 작동 온도에 있는 셀로 달성된다. 상기 셀은 전원공급장치(385)에 의해 전력이 공급되는 도 4의 (380)과 같은 히팅 코일에 의해 원하는 작동 온도로 조절될 수 있다. 두 개의 챔버를 분리하는 벽(313)을 통해 수소를 확산시킴으로써 세포에 수소가 공급될 수 있도록 셀은 내부 반응 챔버(300) 및 외부 수소 저장기(390)를 추가로 포함할 수 있다. 상기 벽의 온도는 확산 속도를 조절하는 히터로 조절될 수 있다. 확산 속도는 수소 저장기 내의 수소 압력을 조절함으로써 추가로 조절될 수 있다.

[0166] 본 발명의 플라즈마 셀의 일 실시예는 Li 및  $\text{LiNH}_2$ 와 같은 반응물을 재생시킨다. 일 실시예에 있어서, 수식 (32) 및 (37)에 의해 주어진 반응이 일어나 하이드리노 생산으로 인해 방출된 상당한 초과량의 에너지를 갖는 하이드리노 반응물, Li 및 H를 생성한다. 그리고 나서, 생성물이 수소 공급원에 의해 수소화된다.  $\text{LiH}$ 가 형성되는 경우, 저에너지 수소 촉매 반응물을 생성하는 일 반응이 수식 (66)에 나타나 있다. 이는 수소 플라즈마 셀 내의 양극 영역에서와 같이 플라즈마 셀 내의 반응 영역 내에 위치한 반응물로 달성될 수 있다. 상기 반응은  $\text{LiH} + e^- \rightarrow \text{Li}$  및  $\text{H}^-$  (30)일 수 있고, 그 후,  $\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}^- \rightarrow \text{Li} + \text{LiNH}_2$  (31) 반응이 어느 정도 일어나  $\text{Li} + \text{LiNH}_2$ 의 정상 상태(steady-state) 수준을 유지할 수 있다. 상기 압력, 전자 밀도, 및 에너지는 하이드리노 반응물인  $\text{Li} + \text{LiNH}_2$ 을 생성하기 위하여 최대 또는 원하는 정도의 반응을 달성하도록 조절될 수 있다.

[0167] 일 실시예에 있어서, 상기 혼합물은 플라즈마 반응 동안 교반 또는 혼합된다. 본 발명의 플라즈마 재생 시스템 및 방법의 추가 실시예에 있어서, 셀은 가열된 평-바닥 스테인레스 스틸 플라즈마 챔버를 포함한다.  $\text{LiH}$  및  $\text{Li}_2\text{NH}$ 는 용융된 Li 혼합물을 포함한다. 스테인레스 스틸은 자성이 없기 때문에, 평-바닥 플라즈마 반응기에 설치된 교반 모터에 의해 구동되는 스테인레스 스틸이 코팅된 교반바로 액체 혼합물이 교반될 수 있다. Li-금속 혼합물은 양극으로 작용할 수 있다.  $\text{LiH}$ 의 Li로의 환원 및  $\text{H}^- + \text{Li}_2\text{NH}$ 의 Li 및  $\text{LiNH}_2$ 로의 추가 반응은 생성물의 XRD 및 FTIR에 의해 감지될 수 있다. Li,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NH}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiX}$ ,  $\text{NH}_4\text{X}$ (Xisahalide),  $\text{NH}_3$ , 및  $\text{H}_2$ 의 군의 중을 포함하는 반응 혼합물을 갖는 시스템의 또 다른 실시예에 있어서, 하나 이상의 시약의 첨가 및 플라즈마 재생에 의해 상기 반응물 중 적어도 어느 하나가 재생된다. 플라즈마는  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2$ . 와 같은 기체 중 어느 하나일 수 있다. 플라즈마는 그 자리에(반응 셀 내에) 또는 반응 셀과 연통하는 외부 셀 내에 유지될 수 있다. 다른 실시예에 있어서, K, Cs, 및 Na는 Li를 대체하며, 여기서, 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0168] 촉매 압력을 원하는 수준으로 유지하기 위해서, 수소 공급원처럼 투과를 갖는 셀가 밀봉될 수 있다. 대안적으로, 반응 기체 혼합물과 접촉하는 밸브가 원하는 온도에서 유지되도록 각 출입부 또는 배출부에 고온 밸브를 추가로 포함한다.

[0169] 플라즈마 셀 온도는 셀을 절연시키고 히터(380)로 보충적 히터 전력을 공급함으로써 광범위하게 독립적으로 조절될 수 있다. 따라서, 촉매 증기압은 플라즈마 전력과 독립적으로 조절될 수 있다.

[0170] 방전 전압은 약 100 내지 10,000 볼트의 범위이다. 전류는 원하는 볼트에서 임의의 원하는 범위 내에 있을 수 있다. 나아가, 플라즈마는 본 명세서에 참조로 포함된 PCT/US04/10608 (발명의 명칭: "Pulsed Plasma Power Cell and Novel Spectral Lines")과 같은 Mills 선행 문헌에 개시된 바와 같이 펄스형일 수 있다.

[0171] 질화붕소(Boron nitride)는 플라즈마 셀의 피드 스루(feed-through)를 포함할 수 있는데, 상기 물질이 Li 증기에 안정적이기 때문이다. 결정질 또는 투명 알루미나(alumina)가 본 발명의 다른 안정적인 피드 스루 물질이다.

[0172]

[0173] 고체 연료 및 수소 촉매 반응기

[0174] 기체 상태의 금속은 이원자 공유 분자를 포함한다. 본 발명의 목적은 K 및 Cs 뿐만 아니라 Li과 같은 원자촉매 및 분자촉매 NaH를 제공하는 것이다. 따라서, 고체-연료의 일 실시예에 있어서, 반응물은 알로이, 복합체 또는 금속 촉매 M과 가역적으로 형성하고 분해되거나 반응하여 Li과 같은 기체촉매를 제공하는 복합체의 공급원을 포



함한다. 또 다른 실시예에 있어서, 촉매 공급원 및 수소 원자 공급원 중 적어도 어느 하나는 반응하여 촉매 및 원자 수소 중 적어도 어느 하나를 형성하는 적어도 하나의 반응물을 추가로 포함한다. 일 실시예에 있어서, 공급원은  $\text{LiNH}_2$ 와 같은 아마이드 중 적어도 어느 하나,  $\text{Li}_2\text{NH}$ 와 같은 이미드,  $\text{Li}_3\text{N}$ 와 같은 질화물(nitride), 및  $\text{NH}_3$ 를 갖는 촉매 금속 중 적어도 어느 하나를 포함한다. 상기 및 기타 실시예들은 infra.에 주어져 있는데, 여기서, 추가적으로 K, Cs, 및 Na는 Li를 대체할 수 있고, 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0175]

본 발명은 대기압보다 낮거나, 동등하거나 높은 압력을 포함하도록 제작되고 배열된 반응 용기를 포함하는 에너지 반응기, 용기와 연통하는, 화학적으로 수소 원자를 생성하기 위한 수소 원자 공급원, 용기와 연통하는, 리튬 원자, 세슘 원자, 칼륨 원자 및 NaH 분자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 촉매 공급원을 포함하고, 추가로 저에너지 수소화물과 결합하거나 반응하기 위한 이온 화합물의 공급원과 같이 계터를 포함할 수 있다. 촉매 및 반응물 수소원자의 공급원은 연속적으로 또는 배치(batch)식으로 셀 내부 또는 외부에서 재생되는 고체 연료를 포함할 수 있으며, 여기서, H 촉매작용이 일어나고 하이드리노가 형성되도록 물리적 공정이나 화학적 반응이 공급원으로부터 촉매 및 H를 생성한다. 따라서, 본 발명의 하이드리노 반응물의 실시예는 고체 연료를 포함하고, 바람직한 실시예는 재생될 수 있는 고체 연료를 포함한다. 고체 연료는 스페이스 및 공정 가열, 전기 생성, 동력 분야, 추진제(propellant), 및 당해 기술분야에서 기술을 가진 자에게 잘 알려진 기타 적용분야 범위의 다양한 분야에 사용될 수 있다.

[0176]

도 3 및 4에 나타난 바와 같은 본 발명의 기체 셀 또는 플라스마 셀은 공급원으로부터 촉매 및 H를 형성하기 위한 수단을 포함한다. 고체-연료 실시예에 있어서, 셀은 화학적 또는 물리적 공정을 개시할 때 촉매 및 H를 제공하기 위하여 반응물을 추가로 포함한다. 상기 공정은 가열 또는 플라스마 반응과 같은 수단에 의해 개시된다. 바람직하게는, 하이드리노 생성을 유지하기 위한 외부 전력의 요구도는 하이드리노를 생성하는 H 촉매 반응의 큰 전력에 비하면 낮거나 거의 없다. 반응물은 반응 및 재생을 위한 순 방출 에너지로 재생될 수 있다.

[0177]

다른 실시예에 있어서, 도 3에 나타나 있는 반응기는 고체 연료 반응기를 포함하며, 여기서, 반응 혼합물은 촉매공급원 및 수소 공급원을 포함한다. 상기 반응 혼합물은 반응물의 흐름을 공급함으로써 그리고 대응 생성물 혼합물로부터 생성물을 제거함으로써 재생될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 반응 용기(207)는 진공 또는 대기압과 같거나 대기압보다 큰 압력을 함유할 수 있는 챔버(200)를 갖는다. 기체 시약(221)처럼 적어도 하나 이상의 시약 공급원이 챔버와 연통하고 있고, 적어도 하나 이상의 시약 공급 경로(242)를 통하여 챔버로 시약을 전달한다. 제어기(222)는 시약의 압력과 시약 공급 경로(242)를 통한 용기로의 시약의 흐름을 조절하기 위해 배치된다. 진공 펌프(256)는 진공 라인(257)을 통해 챔버를 비우기 위해 사용된다. 대안적으로, 라인(257)은 반응기로부터 물질을 제거하는 생성물 경로 라인과 같은 적어도 어느 하나의 배출부를 대표한다. 상기 반응기는 고체 연료 화학 및 하이드리노 형성 촉매 반응을 개시하는 원하는 온도로 반응물을 올리기를 위한 히터(230)와 같은 열 공급원을 추가로 포함한다. 일 실시예에 있어서, 온도는 약 50 내지 1000℃의 범위, 바람직하게는 약 100-600℃의 범위이고, 적어도 Li/N-알로이 시스템을 포함하는 반응물의 경우, 원하는 온도는 100-500℃의 범위이다.

[0178]

셀은 수소 기체의 수소 원자를 형성하는 수소 기체 공급원 및 해리제를 추가로 포함할 수 있다. 용기는 리튬 원자와 같은 원자 촉매 공급원 및 수소 원자 공급원 중 적어도 하나 이상을 생성하기 위한 용기와 연통하는 수소 공급원(221)를 추가로 포함할 수 있다. 수소 공급원은 수소 기체일 수 있다.  $\text{H}_2$  기체는 수소 저장기(290)로부터 수소 라인(242)에 의해 또는 투과에 의해 공급될 수 있다. 예시적인 재생 반응에 있어서, 리튬 원자 및 원자 수소의 공급원은 수식 (66-71)에 따른 수소 첨가에 의해 재생될 수 있다. 대안적인 재생 반응의 제1단계는 수식 (69)에 주어질 수 있다.

[0179]

일 실시예에 있어서, 셀 크기 및 물질은 높은 작동 온도가 기록되는 그런 것이다. 셀은 바람직한 작동 온도를 달성하기 위하여 전력 배출부에 맞추어 적절히 제작될 수 있다. 셀 제작을 위한 고온 물질은 니오븀 및 하스탈로이(Hastalloy)와 같은 고온 스테인레스 스틸이다.  $\text{H}_2$  공급원은  $\text{LiNH}_2$ 와 반응하지 않지만 매우 높은 온도에서 H만을 방출하는 내부 금속 수소화물일 수 있다. 또한, 수소화물이  $\text{LiNH}_2$ 와 반응하는 경우, 셀 내 열린 또는 닫힌 용기 내에 둬으로써 Li 및  $\text{LiNH}_2$ 와 같은 시약과 분리될 수 있다. 투과에 의해  $\text{H}_2$ 를 공급하는 셀 설계는 수소 원자가 고온에서 투과해나가는 밀봉된 용기내에 배치된 내부 금속 수소화물을 포함하는 것이다.

[0180]

반응기는, 크기와 같은 물리적 특성의 차이에 의해 기계적으로 분리하는 체와 같이 생성 혼합물의 성분들을 분리하는 수단을 추가로 포함할 수 있다. 반응기는 상 변화 또는 반응 차이에 근거하여 하나 이상의 성분을 분리

하는 수단을 추가로 포함할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 상 변화는 히터를 이용하여 용융시키는 것을 포함하며, 액체는 중력 여과, 압화 기체를 이용한 여과, 및 원심분리와 같이 기술분야에 공지된 수단들에 의해 고체로부터 분리된다. 상기 반응은 수소화물 분해와 같은 분해를 포함할 수 있으며, 상기 분리는 각각 대응 금속을 녹인 후, 이를 분리함으로써 또는 기계적으로 수소화물을 분리함으로써 수행될 수 있다. 후자는 체거르기에 의해 달성될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상변화 또는 반응은 바람직한 반응물 또는 중간체를 생성할 수 있다. 실시예에 있어서, 임의의 바람직한 분리 단계를 포함하는 재생은 반응기 내부 또는 외부에서 일어날 수 있다.

[0181] 화학 반응기

[0182] \*본 발명의 화학 반응기는 MX(여기서, M은 알칼리 금속이고, X는 할로겐화물임)와 같은 무기 화합물의 공급원을 추가로 포함한다. 수소화물에 추가로, 무기 화합물은 알칼리 또는 수산화물, 산화물, 탄산염, 황산염, 인산염, 붕산염, 및 규산염과 같은 알칼리토 염(기타 적합한 무기 화합물은 본 명세서에 참조로 포함된, D. R. Lide, CRC Hand book of Chemistry and Physics, 86th Edition, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, (2005-6), pp.4-45 to 4-97에 제시되어 있음)일 수 있다. 무기 화합물은 생성물 축적 및 이로 인한 역반응을 막음으로써 전력을 생산하거나 또는 기타 생성물 억제에 있어 게터로 추가로 작용할 수 있다. 바람직한 Li 화학적-타입의 전력 셀은 약 760 Torr H<sub>2</sub> 및 약 700°C에서 작동하는 수소 셀 내에 Li, LiNH<sub>2</sub>, LiBr 또는 LiI 및 R-Ni를 포함한다. 바람직한 NaH 화학적-타입의 전력 셀은 약 760 Torr H<sub>2</sub> 및 약 700°C에서 작동하는 수소 셀 내에 Na, NaX (X는 할로겐화물, 바람직하게는 Br 또는 I임) 및 R-Ni를 포함한다. 셀은 중 적어도 어느 하나를 추가로 포함할 수 있다. 바람직한 K 화학적-타입 전력 셀은 약 760 Torr H<sub>2</sub> 및 약 700°C에서 작동하는 수소 셀 내에 K, KI, 및 Ni 스크린 또는 R-Ni 해리제를 포함한다. 일 실시예에 있어서, 상기 H<sub>2</sub> 압력 범위는 약 1 Torr 내지 10<sup>5</sup> Torr이다. 바람직하게는 수소는 약 760-1000 Torr 범위에 유지된다. LiHBr 및 LiHI와 같은 LiHX는 일반적으로 약 450-550°C의 온도 범위에서 합성되지만, 존재하는 LiH과 보다 낮은 온도(~350°C)에서 작동될 수 있다. NaHBr 및 NaHI와 같은 NaHX는 일반적으로 약 450-550°C의 온도 범위에서 합성된다. KHI와 같은 KHX는 약 450-550°C의 온도 범위에서 합성된다. NaHX 및 KHX 반응기의 실시예에 있어서, NaH 및 K는 촉매 저장기와 같은 공급원으로부터 공급되는데, 여기서, 셀 온도는 촉매 저장기보다 높은 수준에서 유지된다. 바람직하게는, 셀은 약 300-500°C의 온도 범위에서 유지되고, 상기 저장기는 약 50 내지 200°C 이하의 온도 범위에서 유지된다.

[0183] 촉매로서 NaH를 갖는 수소 반응기의 또 다른 실시예는 전력 및 NaHX(여기서, H는 결합 에너지가 증가된 수소이고, X는 할로겐화물임)와 같은 결합 에너지가 증가된 수소 화합물의 생성을 위한 플라즈마 토치를 포함한다. NaF, NaCl, NaBr, NaI 중 적어도 어느 하나는 H<sub>2</sub> 또는 He/H<sub>2</sub> 또는 Ar/H<sub>2</sub>와 같은 희가스(noble gas)/수소 혼합물과 같은 플라즈마 기체 내에 분무될 수 있다.

[0184] 일반 고체 연료 화학

[0185] 본 발명의 반응 혼합물은 촉매 또는 촉매 공급원 및 수소 원자 또는 원자 수소 (H) 공급원을 포함하며, 이때 상기 촉매와 수소 원자 중 적어도 하나는 하나 이상의 반응 혼합물 중 또는 둘 이상의 반응 혼합물 중 간의 화학 반응에 의해 방출된다. 바람직하게는, 상기 반응은 가역적이다. 바람직하게는, 상기 방출된 에너지는 촉매와 반응물 수소의 형성 반응의 엔탈피보다 더 크고, 상기 반응 혼합물의 반응물이 재생되어 재순환되는 경우, 바람직하게는, 식 (1)에 의해 주어진 생성물 H 상태의 큰 형성 에너지로 말미암아 반응과 재생의 사이클에 걸쳐 순 에너지를 방출한다. 상기 종은 원소, 알로이 또는 화합물 예컨대 분자 또는 유기 화합물 중 하나 이상일 수 있고, 이때 각각은 상기 반응기 내의 반응물 또는 생성물 중 하나 이상일 수 있다. 한 실시양태에서, 상기 종은 수소와 촉매 중 적어도 하나와 함께 알로이 또는 화합물 예컨대 분자 또는 유기 화합물을 형성할 수 있다. 상기 하나 이상의 반응 혼합물 종은 하나 이상의 반응 생성물 종을 형성하여, H 또는 유리 촉매의 방출 에너지가 상기 반응 생성물 종의 형성이 없는 경우보다 상대적으로 낮아지게 된다. 상기 반응물이 촉매 및 원자 수소를 제공하여 식 (1)로 주어지는 에너지 준위를 갖는 상태를 형성하는 실시양태에서, 상기 반응물은 고체, 액체(용융 상태를 포함함) 및 기체 반응물 중 하나 이상을 포함한다. 상기 촉매 및 원자 수소를 형성하여 식 (1)로 주어진 에너지 준위를 갖는 상태를 형성하기 위한 반응은 상기 고체, 액체(용융 상태를 포함함) 및 기체 상 중 하나 이상에서 일어난다. 본원에 제시된 예시적인 고체-연료 반응은 확실히 제한적인 것으로 의미되지 않으나, 추가적인 시약을 포함하는 다른 반응 역시 본 발명의 범위 내에 든다는 점에서 그러하다.

[0186] 한 실시양태에서, 상기 반응 생성물 종은 상기 촉매 및 수소 또는 이들의 공급원 중 하나 이상의 알로이 또는

화합물이다. 한 실시양태에서, 상기 반응 혼합물 중은 촉매 수소화물이고 상기 반응 생성물 중은 비교적 낮은 수소 함량을 갖는 촉매 알로이 또는 화합물이다. 상기 촉매의 수소화물로부터 H를 방출하는 에너지는 하나 이상의 또 다른 중 예컨대 원소 또는 제 1 화합물과 함께 알로이 또는 제 2 화합물의 형성으로 낮아질 수 있다. 한 실시양태에서, 상기 촉매는 Li, K, Cs 및 NaH 분자 중 하나이고, 상기 수소화물은 LiH, KH, CsH 및 NaH 중 하나이고, 상기 하나 이상의 다른 원소는 M(촉매), Al, B, Si, C, N, Sn, Te, P, S, Ni, Ta, Pt 및 Pd의 군 중에서 선택된다. 상기 제 1 및 제 2 화합물은 H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>X(X는 반대이온 예컨대 할라이드이고, 다른 음이온은 문헌[D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, (2005-6), pp.4-45 to 4-97]에 주어져 있으며, 이를 본원에 참고로 인용한다), MX, MNO<sub>3</sub>, MAIH<sub>4</sub>, M<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, MBH<sub>4</sub>, M<sub>3</sub>N, M<sub>2</sub>NH 및 MNH<sub>2</sub>의 군 중에서 하나일 수 있고, 이때 M은 촉매일 수 있는 알칼리 금속이다. 또 다른 실시양태에서, 상기 촉매 원소 외 다른 하나 이상의 원소를 포함하는 수소화물은 가역적 분해에 의해 H를 방출한다.

[0187]

하나 이상의 반응 혼합물 중은 하나 이상의 반응 생성물 중을 형성하여 유리 촉매 방출 에너지가 반응 생성물 중의 형성이 없는 경우보다 상대적으로 낮아지게 할 수 있다. 반응 중 예컨대 알로이 또는 화합물은 가역적 반응 또는 분해에 의해 유리 촉매를 방출할 수 있다. 또한, 상기 유리 촉매를, 하나 이상의 다른 중 예컨대 원소 또는 제 1 화합물을 사용하여 촉매 공급원의 가역적 반응에 의해 형성하여 알로이 또는 제 2 화합물과 같은 중을 형성할 수 있다. 상기 원소 또는 알로이는 M(촉매 원자), H, Al, B, Si, C, N, Sn, Te, P, S, Ni, Ta, Pt 및 Pd 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 제 1 및 제 2 화합물은 H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 NH<sub>4</sub>X의 군 중에서 하나일 수 있으며, 이때 M은 촉매일 수 있는 알칼리 금속이다. 상기 촉매는 Li, K 및 Cs 원자, 및 NaH 분자 중에서 하나일 수 있다. 상기 촉매 공급원은 M-M 예컨대 LiLi, KK, CsCs 및 NaNa일 수 있다. H 공급원은 MH 예컨대 LiH, KH, CsH 또는 NaH일 수 있다.

[0188]

Li 촉매는 알로이화되거나 또는 반응하여 하나 이상의 다른 원소 또는 화합물을 갖는 화합물을 형성하여 LiH로부터 H, 또는 LiH 및 LiLi 분자들로부터 Li 방출에 대한 에너지 장벽을 낮출 수 있다. 또한, 상기 알로이 또는 화합물은 추가적인 반응 종파의 분해 또는 반응에 의해 H 또는 Li를 방출할 수 있다. 상기 알로이 또는 화합물은 LiAlH<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, LiBH<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>N, Li<sub>2</sub>NH, LiNH<sub>2</sub>, LiX 및 LiNO<sub>3</sub>의 군 중에서 하나 이상일 수 있다. 상기 알로이 또는 화합물은 Li/Ni, Li/Ta, Li/Pd, Li/Te, Li/C, Li/Si 및 Li/Sn 중에서 하나 이상일 수 있으며, 이때 Li와 상기 알로이 또는 화합물 중 임의의 다른 원소 간의 당량비 변화에 따라 Li 및 H를 최적으로 방출할 수 있고, 이는 그 후 촉매 반응 동안 반응하여 비교적 낮은 에너지 상태의 수소를 형성한다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 상기 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0189]

한 실시양태에서, 상기 알로이 또는 화합물은 화학식 M<sub>x</sub>E<sub>y</sub>를 가지며, 이때 M은 촉매 예컨대 Li, K 또는 Cs이거나 또는 Na이고, E는 다른 원소이고, x 및 y는 당량비를 나타낸다. M 및 E<sub>y</sub>는 임의의 바람직한 몰 비일 수 있다. 한 실시양태에서, x는 1 내지 50 범위이고, y는 1 내지 50 범위이고, 바람직하게는 x는 1 내지 10 범위이고, y는 1 내지 10 범위이다.

[0190]

또 다른 실시양태에서, 상기 알로이 또는 화합물은 화학식 M<sub>x</sub>E<sub>y</sub>E<sub>z</sub>를 가지며, 이때 M은 촉매 예컨대 Li, K 또는 Cs이거나 또는 Na이고, E<sub>y</sub>는 제 1 다른 원소이고, E<sub>z</sub>는 제 2 다른 원소이고, x, y 및 z는 당량비를 나타낸다. M, E<sub>y</sub> 및 E<sub>z</sub>는 임의의 바람직한 몰 비일 수 있다. 한 실시양태에서, x는 1 내지 50 범위이고, y는 1 내지 50 범위이고, z는 1 내지 50 범위이며, 바람직하게는 x는 1 내지 10 범위이고, y는 1 내지 10 범위이고, z는 1 내지 10 범위이다. 바람직한 실시양태에서, E<sub>y</sub> 및 E<sub>z</sub>는 H, N, C, Si 및 Sn의 군에서 선택된다. 상기 알로이 또는 화합물은 Li<sub>x</sub>C<sub>y</sub>Si<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>Si<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Si<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>C<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Sn<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> 및 Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>H<sub>z</sub> 중에서 하나 이상일 수 있다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 상기 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0191]

또 다른 실시양태에서, 상기 알로이 또는 화합물은 화학식 M<sub>x</sub>E<sub>w</sub>E<sub>y</sub>E<sub>z</sub>를 가지며, 이때 M은 촉매 예컨대 Li, K 또는 Cs이거나 또는 Na이고, E<sub>w</sub>는 제 1 다른 원소이고, E<sub>y</sub>는 제 2 다른 원소이고, E<sub>z</sub>는 제 3 다른 원소이고, x, w, y 및 z는 당량비를 나타낸다. M, E<sub>w</sub>, E<sub>y</sub> 및 E<sub>z</sub>는 임의의 바람직한 몰 비일 수 있다. 한 실시양태에서, x는 1 내지 50 범위이고, w는 1 내지 50 범위이고, y는 1 내지 50 범위이고, z는 1 내지 50 범위이며, 바람직하게는 x는 1 내지 10 범위이고, w는 1 내지 10 범위이고, y는 1 내지 10 범위이고, z는 1 내지 10 범위이다. 바람직한 실

시양태에서,  $E_w$ ,  $E_y$  및  $E_z$ 는 H, N, C, Si 및 Sn의 군에서 선택된다. 상기 알로이 또는 화합물은  $Li_xH_wC_ySi_z$ ,  $Li_xH_wSn_ySi_z$ ,  $Li_xH_wN_ySi_z$ ,  $Li_xH_wSn_yC_z$ ,  $Li_xH_wN_ySn_z$  및  $Li_xH_wC_yN_z$  중에서 하나 이상일 수 있다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 상기 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.  $M_xE_wE_yE_z$ 와 같은 종은 예시적인 것으로 제한적인 것으로 의미되지 않는바, 추가적인 원소들을 포함하는 다른 종 역시 본 발명의 범위 내에 든다는 점에서 그러하다.

[0192]

한 실시양태에서, 상기 반응은 수소 원자 공급원 및 Li 촉매 공급원을 함유한다. 상기 반응은 수소 해리제,  $H_2$ , 수소 원자 공급원, Li, LiH,  $LiNO_3$ ,  $LiNH_2$ ,  $Li_2NH$ ,  $Li_3N$ , LiX,  $NH_3$ ,  $LiBH_4$ ,  $LiAlH_4$ ,  $Li_3AlH_6$ ,  $NH_3$  및  $NH_4X$ 의 군 중에서 하나 이상의 종을 함유하며, 이때 X는 할라이드 및 CRC[41]에 제시된 것과 같은 반대이온이다. 상기 반응물의 중량%는 임의의 바람직한 몰 범위일 수 있다. 상기 반응물은 볼 밀(ball mill)을 사용하여 잘 혼합될 수 있다.

[0193]

한 실시양태에서, 상기 반응 혼합물은 촉매 공급원 및 H 공급원을 포함한다. 한 실시양태에서, 상기 반응 혼합물은 Li 촉매 및 원자 수소를 형성하기 위해 반응을 수행하는 반응물을 추가로 포함한다. 상기 반응물은  $H_2$ , 하이드리노 촉매,  $MNH_2$ ,  $M_2NH$ ,  $M_3N$ ,  $NH_3$ , LiX,  $NH_4X$ (X는 할라이드와 같은 반대 이온이다),  $MNO_3$ ,  $MAIH_4$ ,  $M_3AlH_6$  및  $MBH_4$ 의 군 중에서 하나 이상을 포함할 수 있으며, 이때 M은 촉매일 수 있는 알칼리 금속이다. 상기 반응 혼합물은 Li, LiH,  $LiNO_3$ ,  $LiNO$ ,  $LiNO_2$ ,  $Li_3N$ ,  $Li_2NH$ ,  $LiNH_2$ , LiX,  $NH_3$ ,  $LiBH_4$ ,  $LiAlH_4$ ,  $Li_3AlH_6$ , LiOH,  $Li_2S$ , LiHS,  $LiFeSi$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $LiHCO_3$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $LiHSO_4$ ,  $Li_3PO_4$ ,  $Li_2HPO_4$ ,  $LiH_2PO_4$ ,  $Li_2MoO_4$ ,  $LiNbO_3$ ,  $Li_2B_4O_7$ (리튬 테트라 보레이트),  $LiBO_2$ ,  $Li_2WO_4$ ,  $LiAlCl_4$ ,  $LiGaCl_4$ ,  $Li_2CrO_4$ ,  $Li_2Cr_2O_7$ ,  $Li_2TiO_3$ ,  $LiZrO_3$ ,  $LiAlO_2$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiGaO_2$ ,  $Li_2GeO_3$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $Li_4SiO_4$ ,  $Li_2SiO_3$ ,  $LiTaO_3$ ,  $LiCuCl_4$ ,  $LiPdCl_4$ ,  $LiVO_3$ ,  $LiIO_3$ ,  $LiFeO_2$ ,  $LiIO_4$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiScO_n$ ,  $LiTiO_n$ ,  $LiVO_n$ ,  $LiCrO_n$ ,  $LiCr_2O_n$ ,  $LiMn_2O_n$ ,  $LiFeO_n$ ,  $LiCoO_n$ ,  $LiNiO_n$ ,  $LiNi_2O_n$ ,  $LiCuO_n$  및  $LiZnO_n$ (여기서, n은 1, 2, 3 또는 4), 산화음이온(oxyanion), 강산의 산화음이온, 산화제, 분자 산화제 예컨대  $V_2O_3$ ,  $I_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $Re_2O_7$ ,  $CrO_3$ ,  $RuO_2$ , AgO, PdO,  $PdO_2$ , PtO,  $PtO_2$  및  $NH_4X$ (여기서, X는 니트레이트 또는 CRC[41]에 제시된 다른 적당한 음이온임), 및 환원제의 군 중에서 선택되는 시약을 포함할 수 있다. 각각의 경우, 상기 혼합물은 수소 또는 수소 공급원을 추가로 포함한다. 다른 실시양태에서, 다른 해리제가 사용되거나 사용되지 않을 수 있으며, 이때 수소 원자 및 임의로는 촉매 원자가 상기 혼합물 종의 반응에 의해 화학적으로 생성된다. 추가의 실시양태에서, 상기 반응물 촉매는 상기 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.

[0194]

상기 반응 혼합물은 또한 산 예컨대  $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $H_3PO_3$  및  $H_3PO_4$  또는 산 공급원 예컨대 무수 산을 더 포함할 수 있다. 상기 후자는  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $Cl_2O_7$ ,  $PO_2$ ,  $P_2O_3$  및  $P_2O_5$ 의 군 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0195]

한 실시양태에서, 상기 반응 혼합물은 반응물 촉매를 더 포함하여 저-에너지-수소 촉매 또는 저-에너지-수소 촉매 공급원 및 수소 원자 또는 수소 원자 공급원으로 작용하는 반응물을 생성한다. 적합한 반응물 촉매는 산, 염기, 할라이드 이온, 금속 이온 및 자유 라디칼 공급원 군 중에서 하나 이상을 포함한다. 상기 반응물 촉매는 약-염기-촉매 예컨대  $Li_2SO_4$ , 약-산 촉매 예컨대 고체 산 예컨대  $LiHSO_4$ , 금속 이온 공급원 예컨대 각각  $Ti^{3+}$  및  $Al^{3+}$  이온을 제공하는  $TiCl_3$  또는  $AlCl_3$ , 자유 라디칼 공급원 예컨대  $CoX_2$ (여기서, X는 Cl과 같은 할라이드이고, 이때  $Co^{2+}$ 는  $O_2$ 와 반응하여  $O_2^-$  라디칼을 형성할 수 있음), 금속 예컨대 바람직하게는 약 1 몰% 농도의 Ni, Fe 및 Co,  $X^-$  이온 공급원(X는 할라이드) 예컨대 LiX-로부터의  $Cl^-$  또는  $F^-$ , 자유 라디칼 개시제/전파제 공급원 예컨대 퍼옥사이드, 아조-군 화합물 및 UV 광의 군 중에서 하나 이상일 수 있다.

[0196]

한 실시양태에서, 저-에너지 수소에 대한 반응 혼합물은 수소 공급원, 촉매 공급원, 및 촉매를 이온화시켜 수소 원자로부터 에너지를 공진적으로 수용함으로써 식 (1)에 의해 주어진 에너지를 갖는 하이드리노를 형성함에 따른 상기 촉매로부터의 하나 이상의 하이드리노 게터(getter) 및 전자 게터를 포함한다. 하이드리노 게터는 저-에너지 수소와 결합하여 보통 수소로의 역 반응을 방지할 수 있다. 한 실시양태에서, 상기 반응 혼합물은 하이드리노 게터 예컨대 LiX 또는  $Li_2X$ (X는 할라이드 또는 다른 음이온 예컨대 CRC[41]로부터의 음이온임)를 포함한다.



다. 상기 전자 게터는 촉매로부터 전자를 수용하고 촉매-이온 중간체 예컨대  $\text{Li}^{2+}$  중간체를 안정화시켜 촉매 반응이 빠른 속도로 일어나도록 하는 하나 이상의 기능을 수행할 수 있다. 상기 게터는 하나 이상의 양이온 및 하나의 음이온을 포함하는 무기 화합물일 수 있다. 상기 양이온은  $\text{Li}^+$ 일 수 있다. 상기 음이온은 할라이드 또는 CRC[41]에 주어진 다른 음이온 예컨대  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CoO}_2^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{TiO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  및  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 를 포함하는 군 중에서 하나, 및 상기 반응물 중 다른 음이온일 수 있다. 상기 수소화물 결합제 및/또는 안정제는  $\text{LiX}$ (X는 할라이드)의 군 중에서 하나 이상, 및 상기 반응물을 포함하는 다른 화합물일 수 있다.

[0197] 상기 반응 혼합물 예컨대  $\text{Li}$ ,  $\text{LiNH}_2$  및 X(여기서, X는 상기 수소화물 결합 화합물임)의 실시양태에서, X는  $\text{LiHBr}$ ,  $\text{LiHI}$ , 하이드리노 수소화물 화합물 및 저-에너지 수소 화합물 중에서 하나 이상이다. 한 실시양태에서, 상기 촉매 반응 혼합물은 수소 공급원으로부터의 수소 첨가에 의해 재생된다.

[0198] 한 실시양태에서, 상기 하이드리노 생성물은 안정한 하이드리노 수소화물 화합물을 형성하기 위해 결합할 수 있다. 상기 수소화물 결합제는  $\text{LiX}$ 일 수 있으며, 이때 X는 할라이드 또는 다른 음이온이다. 상기 수소화물 결합제는, TMS의 상위필드 천이(upfield shift)보다 더 큰 NMR 상위필드 천이를 갖는 수소화물과 반응할 수 있다. 상기 결합제는 알칼리 할라이드일 수 있고, 수소화물 결합 생성물은 TMS의 상위필드 천이보다 더 큰 NMR 상위필드 천이를 갖는 알칼리 수소화물일 수 있다. 상기 수소화물은 11 내지 12 eV의 XPS에 의해 결정되는 결합 에너지를 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 상기 촉매 반응의 생성물은 TMS에 대해 약 1 ppm에서 고체 NMR 피크 및 결정질 이온 격자에 포획된 약 250 eV의 결합 에너지를 갖는 수소 분자  $\text{H}_2(1/4)$ 이다. 한 실시양태에서, 생성물  $\text{H}_2(1/4)$ 는 반응기의 이온성 화합물의 결정질 격자에 포획되어 적외선 흡수 선택율이 상기 분자가 IR 활성이 되고 FTIR 피크가 약 1990  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되도록 된다.

[0199] 본 발명의 추가의 Li 원자 공급원은 추가의 Li 알로이 예컨대 Li 및 하나 이상의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, 희토류 금속, 귀금속, 주석, 알루미늄, 다른 III족 및 IV족 금속, 악티나이드, 및 란타네이드를 포함하는 알로이를 포함한다. 몇몇 전형적인 알로이는  $\text{LiBi}$ ,  $\text{LiAg}$ ,  $\text{LiIn}$ ,  $\text{LiMg}$ ,  $\text{LiAl}$ ,  $\text{LiMgSi}$ ,  $\text{LiFeSi}$ ,  $\text{LiZr}$ ,  $\text{LiAlCu}$ ,  $\text{LiAlZr}$ ,  $\text{LiAlMg}$ ,  $\text{LiB}$ ,  $\text{LiCa}$ ,  $\text{LiZn}$ ,  $\text{LiBSi}$ ,  $\text{LiNa}$ ,  $\text{LiCu}$ ,  $\text{LiPt}$ ,  $\text{LiCaNa}$ ,  $\text{LiAlCuMgZr}$ ,  $\text{LiPb}$ ,  $\text{LiCaK}$ ,  $\text{LiV}$ ,  $\text{LiSn}$  및  $\text{LiNi}$ 의 군 중에서 하나 이상의 일원을 포함한다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li을 대체하며, 이때 상기 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0200] 또 다른 실시양태에서, 음이온은 공유 결합된 Li-Li 분자의 Li 원자와 수소-형 결합을 형성할 수 있다. 이 수소-형 결합은, Li 원자가 촉매 원자로 작용하여 하이드리노를 형성할 수 있도록 (원자를 유리시키는) 진공 에너지 하에 존재하는 지점까지 Li-Li 결합을 약화시킬 수 있다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li을 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0201] 한 실시양태에서, 수소 해리제의 기능은 화학 반응에 의해 제공된다. H 원자는 둘 이상의 반응 혼합물 종의 반응에 의하거나 또는 하나 이상의 종의 분해에 의해 생성된다. 한 실시양태에서, Li-Li은  $\text{LiNH}_2$ 와 반응하여 Li 원자, H 원자 및  $\text{Li}_2\text{NH}$ 를 형성한다. 또한,  $\text{LiNO}_3$ 의 분해 또는 반응에 의해 Li 원자를 형성할 수도 있다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li을 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0202] 추가의 실시양태에서, 저-에너지 수소를 형성하기 위한 촉매 또는 촉매 공급원 외에도, 상기 반응 혼합물은 불균일계 촉매를 포함하여 MM 및 MH 예컨대  $\text{LiLi}$  및  $\text{LiH}$ 를 분해함으로써 M 및 H 원자를 제공한다. 불균일계 촉매는 전이 원소, 귀금속, 희토류 및 다른 금속 및 원자들 예컨대 W, Ta, Ni, Pt, Pd, Ti, Al, Fe, Ag, Cr, Cu, Zn, Co 및 Sn의 군 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0203] Li 탄소 알로이의 실시양태에서, 반응 혼합물은 Li-탄소 인터칼레이션(intercalation) 한계보다 과량의 Li을 포함한다. 과량이란 1% 내지 100%, 바람직하게는 1% 내지 10% 범위일 수 있다. 탄소는 활성 탄소상에 Pd 또는 Pt와 같은 수소 해리제를 갖는 수소 스퍼오버(spillover) 촉매를 더 포함할 수 있다. 추가의 실시양태에서, 셀 온도는 Li가 탄소 내로 완전히 인터칼레이션되는 온도보다 더 높다. 셀 온도는 약 100 내지 2000°C, 바람직하게는 200 내지 800°C, 가장 바람직하게는 약 300 내지 700°C 범위일 수 있다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li을 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0204] Li 규소 알로이의 실시양태에서, 셀 온도는 H를 추가로 포함하는 규소 알로이 수소 원자를 방출하게 되는 범

위에 있다. 그 범위는 약 50 내지 1500℃, 바람직하게는 약 100 내지 800℃, 가장 바람직하게는 약 100 내지 500℃ 범위일 수 있다. 수소 압력은 약 0.01 내지 10<sup>5</sup> Torr, 바람직하게는 약 10 내지 5000 Torr, 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 760 Torr 범위일 수 있다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0205] 상기 반응 혼합물, 알로이 및 화합물은 촉매 예컨대 Li 또는 촉매 공급원 예컨대 촉매 수소화물을 다른 원소(들) 또는 화합물(들) 또는 다른 원소(들) 또는 화합물(들)의 공급원 예컨대 다른 원소(들)의 수소화물과 혼합시킴으로써 형성될 수 있다. 촉매 수소화물은 LiH, KH, CsH 또는 NaH일 수 있다. 상기 시약들은 불 밀링에 의해 혼합될 수 있다. 또한, 상기 촉매 알로이는 상기 촉매 및 하나 이상의 다른 원소 또는 화합물을 포함하는 알로이 공급원으로부터 형성될 수 있다.

[0206] 한 실시양태에서, Li/N 시스템이 Li 및 H 원자의 하이드리노 반응물을 형성하기 위한 반응 메커니즘은 다음과 같다.

[0207]  $\text{LiNH}_2 + \text{Li-Li} \rightarrow \text{Li} + \text{H} + \text{Li}_2\text{NH}$  (32)

[0208] 다른 Li-알로이 시스템의 실시양태에서, 상기 반응 메커니즘은 Li/N 시스템의 그것과 유사하며, 이때 다른 알로이 원소(들)가 N을 대체한다. Li와 S, Sn, Si 및 C를 포함하는 반응 혼합물이 관여하는, 하이드리노 반응물, Li 및 H 원자를 형성하기 위한 반응을 수행하기 위한 예시적인 반응 메커니즘은 다음과 같다.

[0209]  $\text{SH} + \text{Li-Li} \rightarrow \text{Li} + \text{H} + \text{LiS}$  (33)

[0210]  $\text{SnH} + \text{Li-Li} \rightarrow \text{Li} + \text{H} + \text{LiSn}$  (34)

[0211]  $\text{SiH} + \text{Li-Li} \rightarrow \text{Li} + \text{H} + \text{LiSi}$ , 및 (35)

[0212]  $\text{CH} + \text{Li-Li} \rightarrow \text{Li} + \text{H} + \text{LiC}$  (36)

[0213] LiS 알로이-촉매 시스템의 바람직한 실시양태는 Li를 Li<sub>2</sub>S와 함께 포함하고 Li를 LiHS와 함께 포함한다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

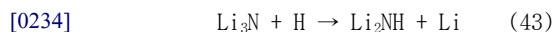
[0214] 1차 Li/N 알로이 반응

[0215] 고체 및 액체 상태에서 리튬은 금속이고, 기체는 공유결합 Li<sub>2</sub> 분자들을 포함한다. 리튬 원자를 생성하기 위해, 고체 연료의 반응 혼합물은 Li/N 알로이 반응물을 포함한다. 반응 혼합물은 Li, LiH, LiNH<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>NH, Li<sub>3</sub>N, NH<sub>3</sub>, 해리제, 수소 공급원 예컨대 H<sub>2</sub> 기체 또는 수소화물, 지지체 및 게터 예컨대 LiX(X는 할라이드)의 군 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 해리제는 바람직하게는 Li에 불활성인 고 표면적 지지체상의 Pt 또는 Pd이다. 이는 탄소 또는 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 Pt 또는 Pd를 포함할 수 있다. 상기 후자의 지지체는 LiAlO<sub>2</sub>와 같은 재료의 보호성 표면 코팅을 포함할 수 있다. Li/N 알로이 또는 Na/N 알로이를 포함하는 반응 혼합물에 대한 바람직한 해리제는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 Pt 또는 Pd, Raney 니켈(R-Ni) 및 탄소상의 Pt 또는 Pd이다. 상기 해리제 지지체가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인 경우, 반응기 온도는 Li와 실질적인 반응을 초래하는 온도 미만으로 유지될 수 있다. 상기 온도는 약 250℃ 내지 600℃ 범위 미만일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, Li는 LiH의 형태이고, 반응 혼합물은 LiNH<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>NH, Li<sub>3</sub>N, NH<sub>3</sub>, 해리제, 수소 공급원 예컨대 H<sub>2</sub> 기체 또는 수소화물, 지지체 및 게터 예컨대 LiX(X는 할라이드) 중에서 하나 이상을 포함하며, 이때 LiH와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응은 실질적으로 흡열반응이다. 다른 실시양태에서, 해리제는 상기 반응 혼합물의 균형과는 관련이 없으며, 이때 해리제는 H 원자들을 통과한다.

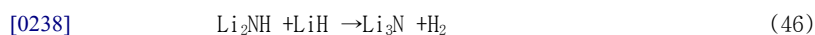
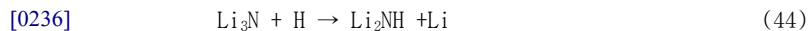
[0216] 두 바람직한 실시양태는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 상의 LiH, LiNH<sub>2</sub> 및 Pd의 제 1 반응 혼합물 및 H<sub>2</sub> 기체를 추가로 포함할 수 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 상의 Li, Li<sub>3</sub>N 및 수소화된 Pd의 제 2 반응 혼합물을 포함한다. 제 1 반응 혼합물은 H<sub>2</sub>의 첨가에 의해 재생될 수 있고, 제 2 반응 혼합물은 H<sub>2</sub>를 제거하고 상기 해리제를 수소화시키거나 또는 H<sub>2</sub>를 재도입시킴으로써 재생될 수 있다. 촉매 및 H를 재생하기 위한 반응뿐만 아니라 상기 재생 반응은 하기에 제시되어 있다.

[0217] 한 실시양태에서, LiNH<sub>2</sub>가 반응 혼합물에 첨가된다. LiNH<sub>2</sub>는 하기의 가역 반응에 따라 수소 원자뿐만 아니라 Li 원자를 생성한다.

- [0218]  $\text{Li}_2 + \text{LiNH}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{Li}_2\text{NH} + \text{H}$  (37)
- [0219]  $\text{Li}_2 + \text{Li}_2\text{NH} \rightarrow \text{Li} + \text{Li}_3\text{N} + \text{H}$  (38)
- [0220] 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 약 2:1의 Li 및 LiNH<sub>2</sub>를 포함한다. 상기 하이드리노 반응 사이클에서, Li-Li와 LiNH<sub>2</sub>가 반응하여 Li 원자, H 원자 및 Li<sub>2</sub>NH를 형성하고, 사이클은 식 (38)에 따라 계속된다. 반응물은 임의의 중량%로 존재할 수 있다.
- [0221] LiNH<sub>2</sub>로부터 Li<sub>2</sub>NH를 형성하는 메커니즘은 암모니아를 형성하는 제 1 단계를 포함하고[42]:
- [0222]  $2\text{LiNH}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{NH}_3$ (39)
- [0223] LiH가 존재하는 경우, 암모니아와 반응하여 H<sub>2</sub>를 방출하고,
- [0224]  $*\text{LiH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{H}_2$ (40)
- [0225] 순 반응은 LiNH<sub>2</sub>의 소비로 H<sub>2</sub>를 형성하고,
- [0226]  $\text{LiNH}_2 + \text{LiH} \rightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2$ (41)
- [0227] Li가 존재하는 경우, 아마이드는 훨씬 더 에너지 효율적인 Li와 암모니아의 역 반응으로 인해 소비되지 않는다:
- [0228]  $\text{Li-Li} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{H} + \text{Li}$  (42)
- [0229] 따라서, 한 실시양태에서, 반응물은 Li와 LiNH<sub>2</sub>의 혼합물을 포함함으로써 식 (37) 내지 (38)에 따른 Li 원자 및 H 원자를 형성한다.
- [0230] Li 촉매 및 원자 수소 공급원으로 작용하는 Li와 LiNH<sub>2</sub>의 반응 혼합물은 재생될 수 있다. 재생 사이클 동안, Li, Li<sub>2</sub>NH 및 Li<sub>3</sub>N와 같은 종을 포함하는 반응 생성물 혼합물은 H와 반응하여 LiH 및 LiNH<sub>2</sub>를 형성할 수 있다. LiH는 688℃의 융점을 갖는 반면, LiNH<sub>2</sub>는 380℃에서 융점을 갖고, Li는 180℃에서 융점을 갖는다. 형성되는 LiNH<sub>2</sub> 액체 및 임의의 Li 액체를 약 380℃에서 LiH로부터 물리적으로 제거한 다음, LiH 고체를 독립적으로 가열하여 Li 및 H<sub>2</sub>를 형성할 수 있다. Li 및 LiNH<sub>2</sub>를 재결합시켜 상기 반응 혼합물을 재생시킬 수 있다. 그리고, LiH 열 분해로부터 과량의 H<sub>2</sub>를 다음 재생 사이클에서 재사용하고, 일부 보충 H<sub>2</sub>가 하이드리노 형성에서 소비된 임의의 H<sub>2</sub>를 대체한다.
- [0231] 바람직한 실시양태에서, 한 반응물을 다른 반응물에 대해 수소화시키거나 탈수소화시키는 경쟁적 반응을 이용하여 수소화 및 비-수소화된 화합물을 포함하는 바람직한 반응 혼합물을 형성한다. 예를 들어, 수소를 적절한 온도 및 압력 조건 하에 첨가하여 식 (37) 및 (38)의 역반응이 LiH를 형성하는 경쟁적 반응을 통해 일어나도록 함으로써 상기 수소화된 생성물이 주로 Li 및 LiNH<sub>2</sub>이도록 한다. 다르게는, Li, Li<sub>2</sub>NH 및 Li<sub>3</sub>N 군의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 수소화하여 수소화물을 형성하고, 미분 동역학에 기초한 선택도를 달성하는 동안 상기 온도 및 압력 범위에서 펌핑함으로써 LiH를 선택적으로 탈수소화시킬 수 있다.
- [0232] 한 실시양태에서, Li를 고 표면에 걸쳐 박막 필름으로 증착하고, 암모니아의 첨가에 의해 LiH와 LiNH<sub>2</sub>의 혼합물을 형성한다. 반응 혼합물은 과량의 Li를 더 포함할 수 있다. Li 및 H 원자를 식 (37) 및 (38)에 따라 형성하고, 후속 반응으로 식 (1)에 의해 주어진 에너지를 갖는 상태를 형성한다. 이어서, H<sub>2</sub>를 첨가한 다음, 가열 및 펌핑함으로써 상기 혼합물을 재생시킬 수 있으며, 여기서, H<sub>2</sub>의 펌핑 및 제거는 선택적이다.
- [0233] 리튬 촉매를 생성하기 위한 본 발명의 가역 시스템은 Li<sub>3</sub>N + H 시스템이고 펌핑에 의해 재생될 수 있다. 상기 반응 혼합물은 Li<sub>3</sub>N, Li<sub>3</sub>N 공급원 예컨대 Li 및 N<sub>2</sub>, H 공급원 예컨대 H<sub>2</sub>, 수소 해리제, LiNH<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>NH, LiH, Li, NH<sub>3</sub> 및 금속 수소화물 중에서 하나 이상을 포함한다. H<sub>2</sub>와 Li<sub>3</sub>N의 반응은 LiH 및 Li<sub>2</sub>NH를 제공하는 반면, Li<sub>3</sub>N과 수소 원자 공급원 예컨대 H<sub>2</sub> 및 해리제 또는 분해반응을 수행하는 수소화물로부터의 H의 반응은 다음과 같다.

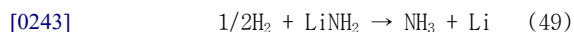


[0235] 이어서, Li 원자 촉매가 추가의 H 원자와 반응하여 하이드리노를 형성할 수 있다. 부 생성물 예컨대 LiH,  $\text{Li}_2\text{NH}$  및  $\text{LiNH}_2$ 는  $\text{H}_2$ 의 반응 용기를 배기시킴으로써  $\text{Li}_3\text{N}$ 으로 전환될 수 있다. 전형적인 Li/N 알로이 반응은 다음과 같다:



[0241]  $\text{Li}_3\text{N}$ , H 공급원 및 수소 해리제는 임의의 바람직한 몰 비로 존재한다. 각각은 0 초과 100% 미만의 몰 비로 존재한다. 바람직하게는, 상기 몰 비는 비슷하다. 한 실시양태에서,  $\text{Li}_3\text{N}$ ;  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NH}$ , LiH, Li 및  $\text{NH}_3$  중 하나 이상; 및 H 공급원 예컨대 금속 수소화물의 몰 비는 비슷하다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

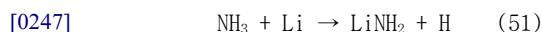
[0242] 한 실시양태에서, 리튬 아마이드와 수소가 반응하여 암모니아와 리튬을 형성한다:



[0244] 상기 반응은  $\text{H}_2$  농도를 증가시킴으로써 Li 형성을 유도할 수 있다. 다르게는, 상기 정반응은 해리제를 사용한 H 원자의 형성을 통해 유도될 수 있다. H 원자에 의한 반응은 다음과 같이 주어진다:



[0246] Li 공급원과 반응하여 Li 촉매를 형성하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물의 실시양태에서, 상기 반응 혼합물은  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NH}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ , Li, LiH,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  및 해리제 군 중에서 하나 이상의 종을 포함한다. 한 실시양태에서, Li 촉매는  $\text{LiNH}_2$ 와 수소, 바람직하게는 반응식 (50)에 주어진 바와 같은 수소 원자의 반응으로부터 생성된다. 반응물들의 비는 임의의 바람직한 양일 수 있다. 바람직하게는, 상기 비는 대략적인 당량비 내지 식 (49) 및 (50)에서와 같은 비이다. 촉매 형성 반응은 반응된 것을 대체하여 하이드리노를 형성하는 H 공급원 예컨대  $\text{H}_2$  기체 첨가반응과 가역적이며, 이때 상기 촉매 반응은 식 (3) 내지 (5)에 의해 주어지고, 리튬 아마이드는 암모니아와 Li의 반응에 의해 형성된다:



[0248] 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다. 바람직한 실시양태에서, 상기 반응 혼합물은 수소 해리제, 수소 원자 공급원, 및 Na 또는 K 및  $\text{NH}_3$ 를 포함한다. 한 실시양태에서, 암모니아는 Na 또는 K와 반응하여 촉매 공급원으로 작용하는  $\text{NaNH}_2$  또는  $\text{KNH}_2$ 를 형성한다. 또 다른 실시양태는 K 촉매 공급원 예컨대 K 금속, 수소 공급원 예컨대  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  및 수소화물 예컨대 금속 수소화물, 및 해리제를 포함한다. 바람직한 수소화물은 해리제로서 작용할 수도 있는 R-Ni를 포함하는 것이다. 또한, 하이드리노 게터 예컨대 KX가 존재할 수 있으며, 이때 X는 바람직하게는 Cl, Br 또는 I와 같은 할라이드이다. 상기 셀은 수소 공급원의 교체로 연속적으로 운행될 수 있다. 상기  $\text{NH}_3$ 는 K-K 예컨대 아마이드, 이미드 또는 니트라이드 중에서 하나 이상으로부터 KN 알로이 화합물의 가역적 형성에 의하거나 또는 K 원자의 방출에 의한 KH의 형성에 의해 K 원자의 공급원으로 작용할 수 있다.

[0249] 추가의 실시양태에서, 상기 반응물은 촉매 예컨대 Li 및 수소 원자 공급원 예컨대  $\text{H}_2$  및 해리제 또는 수소화물 예컨대 수소화된 R-Ni를 포함한다. H는 Li-Li와 반응하여 LiH 및 Li를 형성할 수 있고, 이는 또한 촉매로 작용하여 추가의 H와 반응하여 하이드리노를 형성할 수 있다. 이어서, LiH로부터 방출된  $\text{H}_2$ 를 제거함으로써 Li를

재생시킬 수 있다. LiH 분해에 대한 1 Torr에서의 안정기(plateau) 온도는 약 560℃이다. LiH는 0.5 Torr 및 R-Ni의 알로이 형성 및 소결 온도 미만인 약 500℃에서 분해될 수 있다. 상기 용융된 Li는 R-Ni로부터 분리될 수 있고, R-Ni는 다시 수소화될 수 있고, Li 및 수소화된 R-Ni는 또 다른 반응 사이클로 회수될 수 있다.

[0250]

한 실시양태에서, Li 원자는 표면상에 증착될 수 있다. 상기 표면은 지지체이거나 또는 H 원자의 공급원일 수 있다. 상기 표면은 수소화물 및 수소 해리제 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 표면은 수소화될 수 있는 R-Ni일 수 있다. 상기 증착은 Li 원자 공급원을 함유하는 저장조로부터 제공될 수 있다. Li 공급원은 가열에 의해 제어될 수 있다. 가열시 Li 원자를 제공하는 한 공급원은 Li 금속이다. 상기 표면은 증착 동안 저온 예컨대 실온으로 유지될 수 있다. Li-코팅된 표면을 가열하여 Li와 H를 반응시켜 식 (1)에 의해 주어진 H 상태를 형성할 수 있다. 당해 분야에 널리 알려져 있는 다른 박막 증착 기법은 본 발명의 실시양태를 추가로 포함한다. 이러한 실시양태는 물리적 분무, 전기-분무, 에어로졸, 전기-아크 용접, 크누센(Knudsen) 셀 제어 방출, 디스펜서-캐소드 주입, 플라즈마 증착, 스퍼터링 및 추가의 코팅 방법 및 시스템 예컨대 Li의 미세 분산 용융, Li의 전기도금 및 Li의 화학적 증착을 포함한다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0251]

수소화물 표면상에 증착된 Li의 경우, 펌핑에 의한 가열에 의해 LiH 및 Li를 제거함으로써 재생시킬 수 있고, 상기 수소화물은 H<sub>2</sub>를 도입시킴으로써 다시 수소화될 수 있으며, 상기 셀을 소정의 실시양태에서 배기시킨 후 Li 원자를 상기 재생된 수소화물 위로 다시 증착시킬 수 있다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.

[0252]

Li 및 R-Ni는 임의의 바람직한 몰 비로 존재한다. Li 및 R-Ni 각각은 0 초과 100% 미만의 몰 비로 존재한다. 바람직하게는, Li 및 R-Ni의 몰 비는 비슷하다.

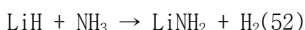
[0253]

바람직한 실시양태에서, 한 반응물을 다른 반응물에 대해 수소화시키거나 탈수소화시키는 경쟁적 반응을 이용하여 수소화 및 비-수소화된 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 달성한다. 예를 들어, LiH 형성이 R-Ni 수소화물 형성보다 열역학적으로 유리하다. 그러나, 저온 예컨대 약 25℃ 내지 100℃ 범위에서 LiH 형성 속도는 매우 낮은 반면, R-Ni 수소화물 형성은 상기 온도 범위에서 적합한 압력 예컨대 약 100 Torr 내지 3000 Torr에서 높은 속도로 이루어진다. 따라서, Li와 수소화된 R-Ni의 반응 혼합물은, 약 400 내지 500℃에서 펌핑하여 LiH를 탈수소화시키고, 상기 용기를 약 25 내지 100℃로 냉각시키고, 바람직한 선택도를 달성하는 기간 동안 수소를 첨가하여 R-Ni를 우선적으로 수소화시키고, 이어서 상기 셀을 배기시켜 과량의 수소를 제거함으로써 LiH 및 R-Ni로부터 재생될 수 있다. 과량의 Li이 존재하거나 또는 과량으로 첨가되는 동안, R-Ni는 선택적으로 단독으로 수소화됨으로써 반복되는 사이클에서 사용될 수 있다. 이는 R-Ni의 선택적 수소화를 이루는 온도 및 압력 범위에서 수소를 첨가하고, 이어서 용기를 가열하여 H 원자 및 Li 원자를 형성하고 후속적으로 하이드리노 반응을 개시하기 전에 과량의 수소를 제거함으로써 달성될 수 있다. 이 과정에서 추가의 수소화물 및 촉매 공급원이 Li 및 R-Ni 대신에 사용될 수 있다. 추가의 실시양태에서, 상기 R-Ni는 승온 및 고압 수소를 사용하여 별개의 제조 단계에서 또는 전기분해를 사용하여 대부분 수소화된다. 전기분해는 염기성 수용액에서 일어날 수 있다. 상기 염기는 수산화물일 수 있다. 상대 전극은 니켈일 수 있다. 이 경우, R-Ni는 적절한 온도, 압력 및 온도 경사 속도에 의해 오랜 기간 동안 H 원자를 제공할 수 있다.

[0254]

LiH는 688℃의 높은 융점을 가지는데, 이는 해리제를 소결시키거나 또는 해리제 금속이 촉매 금속과 알로이를 형성하는 온도보다 높을 수 있다. 예를 들어, LiNi 알로이는 해리제가 R-Ni이고 촉매가 Li인 경우에 약 550℃를 초과하는 온도에서 형성될 수 있다. 따라서, 또 다른 실시양태에서, LiH를 비교적 낮은 융점에서 제거할 수 있는 LiNH<sub>2</sub>로 전환시켜 반응 혼합물을 재생시킬 수 있다. 리튬 수소화물과 암모니아로부터 리튬 아마이드를 형성하는 반응은 다음과 같다:

[0255]



[0256]

이어서, 용융된 LiNH<sub>2</sub>가 380℃의 융점에서 회수될 수 있다. LiNH<sub>2</sub>는 분해반응에 의해 Li로 전환될 수 있다.

[0257]

용융된 LiNH<sub>2</sub>의 회수를 포함하는 한 실시양태에서, 기체 압력을 LiNH<sub>2</sub>를 포함하는 혼합물에 적용하여 고체 성분들로부터 그의 분리 속도를 증가시킨다. 분리 망 또는 반-투과 막이 상기 고체 성분들을 존속시킬 수 있다. 기체는 불활성 기체 예컨대 희가스 또는 분해 생성물 예컨대 LiNH<sub>2</sub>의 분해를 제한하는 질소일 수 있다. 용융된 Li는 또한 기체 압력을 사용하여 분리될 수 있다. 해리제로부터 임의의 잔류물을 세정하기 위해, 기체 흐름을 사용할 수 있다. 희가스와 같은 불활성 기체가 바람직하다. 잔류물 Li가 R-Ni와 같은 해리제에 부착되는



경우, 상기 잔류물은 역시 R-Ni를 재생시킬 수 있는 염기성 수용액으로 세척함으로써 제거될 수 있다. 다르게는, Li를 수소화하여 LiH 및 R-Ni의 고체 및 존재하는 임의의 추가적인 고체 화합물을 체질과 같은 방법에 의해 기계적으로 분리할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, R-Ni와 같은 해리제 및 다른 반응물들을 물리적으로 분리해낼 수 있지만, 수소 원자가 반응 혼합물의 균형에 작용할 수 있도록 근접하게 유지될 수도 있다. 반응 혼합물과 해리제의 균형은, 예를 들어 개방 병치된 보트 내에 놓일 수 있다. 다른 실시양태에서, 반응기는 해리제 및 반응 혼합물의 균형을 독립적으로 함유하는 다중 구획을 추가로 포함한다. 각 구획의 분리막은 해리제 구획에서 형성된 수소 원자가 반응 혼합물의 균형 구획으로 흐르면서 화학적 분리를 유지하도록 한다. 상기 분리막은 금속 망이거나, 또는 금속성일 수 있는 반투과성 불활성 막일 수 있다. 내용물은 반응기의 작동 중에 기계적으로 혼합될 수 있다. 반응 혼합물과 그 생성물의 분리된 균형은 제거되고 반응 용기 외부에서 재가공되어 해리제로부터 독립적으로 회수되거나, 또는 반응기 내에서 독립적으로 재가공될 수 있다.

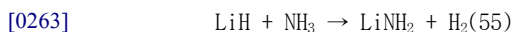
[0258] 시스템이 Li 원자 촉매 및 H 원자를 생성하는 다른 실시양태는 Li, 암모니아 및 LiH를 포함한다. Li 원자 촉매 및 H 원자는  $\text{Li}_2$ 와  $\text{NH}_3$ 의 반응에 의해 생성될 수 있다:



[0260]  $\text{LiNH}_2$ 는 하기 반응식에서  $\text{NH}_3$ 의 공급원이다:



[0262] 바람직한 실시양태에서, Li는 큰 표면적을 갖는 지지체상에 분산되어 암모니아와 반응한다. 암모니아는 또한 LiH와 반응하여  $\text{LiNH}_2$ 를 생성한다:



[0264] 그리고,  $\text{H}_2$ 는  $\text{Li}_2\text{NH}$ 와 반응하여  $\text{LiNH}_2$ 를 재생시킬 수 있다:



[0266] 또 다른 실시양태에서, 반응물은  $\text{LiNH}_2$ 와 해리제의 혼합물을 포함한다. 리튬 원자를 형성하는 반응은 다음과 같다:



[0268] 이어서, Li는 추가의 H와 반응하여 하이드리노를 형성할 수 있다.

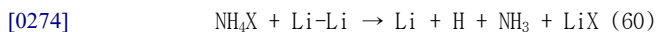
[0269] Li 원자 촉매 및 H 원자를 생성하는 시스템의 다른 실시양태는 Li 및  $\text{LiBH}_4$  또는  $\text{NH}_4\text{X}$ (X는 할라이드와 같은 음이온임)을 포함한다. Li 원자 촉매 및 H 원자는  $\text{Li}_2$ 와  $\text{LiBH}_4$ 의 반응에 의해 생성될 수 있다:



[0271]  $\text{NH}_4\text{X}$ 는  $\text{LiNH}_2$  및  $\text{H}_2$ 를 생성할 수 있다:

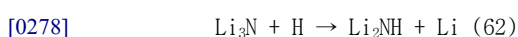


[0273] 이어서, Li 원자는 식 (32) 및 (37)에 따라 생성될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, Li 원자와 H의 하이드리노 반응물을 형성하기 위한 Li/N 시스템에 대한 반응 메커니즘은 다음과 같다:



[0275] 상기 식에서, X는 반대 이온, 바람직하게는 할라이드이다.

[0276] Li 원자 촉매는  $\text{Li}_2\text{NH}$  또는  $\text{Li}_3\text{N}$ 와  $\text{H}_2$ 의 해리에 의해 형성된 H 원자의 반응에 의해 생성될 수 있다:

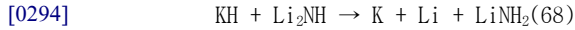
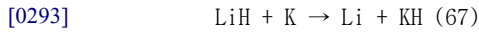




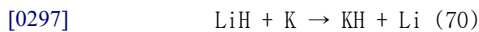
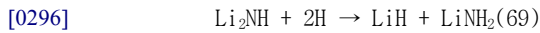
- [0279] 추가의 실시양태에서, 반응 혼합물은 Li 외의 금속 예컨대 Mg, Ca, Sr, Ba, Zn 및 Th의 질화물을 포함한다. 반응 혼합물은 Li와 치환되거나 또는 Li와 혼합된 금속 화합물을 형성하는 금속을 포함할 수 있다. 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이 금속의 군에서 선택될 수 있다. 화합물은 N 예컨대 아미드, 이미드 및 니트라이드를 더 포함할 수 있다.
- [0280] 한 실시양태에서, Li 촉매는 음이온 교환 반응 예컨대 할라이드(X) 교환 반응에 의해 화학적으로 생성된다. 예를 들어, Li 금속 및 Li-Li 분자 중에서 하나 이상이 할라이드 화합물과 반응하여 Li 원자 및 LiX를 형성한다. 다르게는, LiX가 금속 M과 반응하여 Li 원자 및 MX를 형성한다. 한 실시양태에서, 리튬 금속은 란타넘계 원소 할라이드와 반응하여 Li 및 LiX(여기서, X는 할라이드)를 형성한다. 한 예는 CeBr<sub>3</sub>와 Li<sub>2</sub>이 반응하여 Li 및 LiBr을 형성한다. 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.
- [0281] 또 다른 실시양태에서, 반응 혼합물은 하버(Haber) 과정[43]의 반응물 및 생성물을 더 포함한다. 생성물은 NH<sub>x</sub>(x=0,1,2,3,4)일 수 있다. 이들 생성물은 Li 또는 Li를 포함하는 화합물과 반응하여 Li 원자 및 H 원자를 형성할 수 있다. 예를 들어, Li-Li이 NH<sub>x</sub>와 반응하여 Li 및 가능하게는 H를 형성할 수 있다:
- [0282] 
$$\text{Li-Li} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Li} + \text{LiNH}_2 + \text{H} \quad (63)$$
- [0283] 
$$\text{Li-Li} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{Li} \quad (64)$$
- [0284] 
$$\text{Li-Li} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{H} \quad (65)$$
- [0285] 다른 실시양태에서는, K, Cs 및 Na가 Li를 대체하며, 이때 촉매는 K 원자, Cs 원자 및 NaH 분자이다.
- [0286] 하나 이상의 개별적인 화합물의 녹는점보다 더 낮은 온도에서 녹는 화합물들의 혼합물을 사용할 수 있다. 바람직하게는, Li 및 LiNH<sub>2</sub>와 같은 반응물들을 혼합한 용융염인 공융(eutectic) 혼합물을 형성할 수 있다.
- [0287] 반응 혼합물의 화학은 반응물의 물리적 상태 및 용매 또는 첨가되는 용질 또는 알로이 종의 존재 또는 부재에 따라 매우 실질적으로 변할 수 있다. 물리적 상태를 변화시키기 위한 본 발명의 목적은 반응 속도를 제어하고 열역학을 변경하여 H 공급원으로부터의 H 첨가에 의해 지속가능한 저 에너지 수소 반응을 달성하는 것이다. 반응물 예컨대 Li 및 LiNH<sub>2</sub>, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 및 이들의 혼합물을 포함하는 Li/N 알로이 시스템이 용매로 작용할 수 있다. 예를 들어, 과량의 Li가 LiNH<sub>2</sub>를 위한 용융 용매로 작용하여, 고체-상태 혼합물과는 상대적으로 상이한 반응 역학 및 열역학을 갖게 되는 용매화된 Li 및 LiNH<sub>2</sub> 반응물을 포함할 수 있다. 상기 전자의 효과, 즉 저 에너지 수소 반응 역학의 제어는, 용질 및 용매의 특성 예컨대 온도, 농도 및 몰 비를 제어함으로써 조정될 수 있다. 촉매 원자 및 수소 원자를 생성시키는 반응 다음으로, 상기 후자의 효과는 초기 반응물을 재생시키는 데 사용될 수 있다. 이는 상기 생성물이 수소화 반응에 의해 직접 재생될 수 있는 경로이다.
- [0288] 반응물의 재생이 용매 또는 첨가 용질 또는 알로이 종에 의해 촉진되는 한 실시양태는 리튬 금속을 포함하며, 이때 Li의 수소화가 완료되지 않아 Li가 용매 및 반응물에 존재하게 된다. Li 용매에서, 하기의 재생 반응이 공급원으로부터의 H 첨가에 의해 일어나 LiH를 형성할 수 있다:
- [0289] 
$$\text{LiH} + \text{Li}_2\text{NH} \rightarrow 2\text{Li} + \text{LiNH}_2 \quad (66)$$
- [0290] Li 및 LiNH<sub>2</sub>와 같은 반응물을 포함하는 Li/N 알로이 시스템의 경우, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 이들의 혼합물이 용매로 작용할 수 있다. 한 실시양태에서, 용매는 LiH에서 Li로의 반응을 감소시키고 H 방출과 함께 불안정한 용매 수소화물을 형성할 수 있도록 선택된다. 바람직하게는, 상기 용매는 Li+를 감소시킬 수 있으면서 낮은 열 안정성을 갖는 상응하는 수소화물을 갖는 Li(과량), Na, K, Rb, Cs 및 Ba의 군 중에서 하나 이상일 수 있다. 727°C의 높은 융점을 갖는 Ba의 경우에서와 같이 용매의 융점이 목적하는 것보다 더 높은 경우, 상기 용매는 다른 용매 예컨대 금속과 혼합되어 공융 혼합물을 포함하는 것과 같은 비교적 낮은 융점을 갖는 용매를 형성할 수 있다. 한 실시양태에서, 하나 이상의 알칼리 토금속을 하나 이상의 알칼리 금속과 혼합하여 융점을 낮추고, Li+ 감소 가능성을 높이고, 상응하는 용매 수소화물의 안정성을 감소시킬 수 있다.
- [0291] 반응물의 재생이 용매 또는 첨가 용질 또는 알로이 종에 의해 촉진되는 또 다른 실시양태는 칼륨 금속을 포함한다. LiH와 LiNH<sub>2</sub>의 혼합물 중의 칼륨 금속은 LiH에서 Li로의 반응을 감소시키고 KH를 형성할 수 있다. KH는

중간 온도 예컨대 300℃에서 열적으로 불안정하기 때문에, 이는  $\text{Li}_2\text{NH}$ 에서 Li 및  $\text{LiNH}_2$ 로의 수소화 반응을 추가로 촉진할 수 있다.

[0292] 따라서, K는 식 (66)으로 주어진 반응을 촉매할 수 있다. 반응 단계는 다음과 같다:



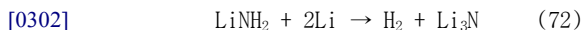
[0295] 여기서, H는 H가 저 에너지 수소 생성에 의해 소모되는 속도로 첨가된다. 다르게는, K가 LiH로부터 Li 및 H를 촉매적으로 생성하며, 이때  $\text{LiNH}_2$ 가  $\text{Li}_2\text{NH}$ 의 수소화 반응으로부터 직접 형성된다. 반응 단계는 다음과 같다:



[0299] 수소화물(KH)의 바람직한 불안정성 조건 외에도, 아마이드( $\text{KNH}_2$ ) 또한 불안정하여 리튬 아마이드와 칼륨 아마이드의 교환은 열역학적으로 바람직하지 않다. K 외에, Na가 또한 LiH를 감소시킬 수 있고 비교적 낮은 증기 압력을 갖기 때문에 금속 용매로 바람직하다. 적합한 금속 용매의 다른 예로는 Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Sn이 있다. 상기 용매는 금속 혼합물 예컨대 둘 이상의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직한 용매는 380℃ 초과에서 Li(과량) 및 Na이며, 이는 Li가 상기 온도 초과에서 Na 중에서 혼화성이기 때문이다.

[0300] 또 다른 실시양태에서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 식 (70) 및 (71)에 따라 재생 촉매로 작용한다. 한 실시양태에서,  $\text{LiNH}_2$ 는  $\text{LiNH}_2$ 를 용융시킴으로써 LiH/ $\text{LiNH}_2$  혼합물로부터 먼저 제거된다. 이어서, 금속 M을 첨가하여 LiH의 Li으로의 전환을 촉매할 수 있다. M은 종류에 의해 선택적으로 제거될 수 있다. Na, K, Rb 및 Cs는, 비교적 낮은 온도에서 분해하고 열적으로 분해하는 아마이드를 형성하는 수소화물을 형성하며, 따라서 또 다른 실시양태에서는, 하나 이상인, 식 (67) 내지 (71)로 주어지는 K에 대한 상응하는 반응에 따라 LiH의 Li 및 H로의 촉매적 전환을 위한 반응물로 작용할 수 있다. 또한, 몇몇 알칼리 토금속 예컨대 Sr은 매우 안정한 수소화물을 형성할 수 있고, LiH와 알칼리 토금속이 반응하여 안정한 알칼리 토 수소화물을 형성하는 것에 의해 LiH를 Li로 전환시키도록 작용할 수 있다. 승온에서 작동시킴으로써, 주로 Li으로 존재하는 리튬 함유물에 의한 분해를 통해 알칼리 토 수소화물로부터 수소가 공급될 수 있다. 반응 혼합물은 Li,  $\text{LiNH}_2$ , X 및 해리제를 포함할 수 있으며, 이때 X는 리튬 화합물 예컨대 LiH,  $\text{Li}_2\text{NH}$  및  $\text{Li}_3\text{N}$ , 및 안정한 수소화물을 형성하여 LiH로부터 Li를 생성하는 소량의 알칼리 토금속을 갖는다. 수소 공급원은  $\text{H}_2$  기체일 수 있다. 작동 온도는 H를 이용할 수 있을 만큼 충분해야 한다.

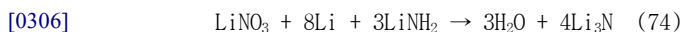
[0301] 한 실시양태에서,  $\text{LiNO}_3$ 는 일련의 커플링 반응에서 Li와 H의 공급원  $\text{LiNH}_2$ 를 생성하도록 작용할 수 있다. Li,  $\text{LiNH}_2$  및  $\text{LiNO}_3$ 를 포함하는 촉매 반응 혼합물의 실시양태를 고려한다. Li와  $\text{LiNH}_2$ 이 반응하여  $\text{Li}_3\text{N}$ 을 형성하고  $\text{H}_2$ 를 방출하는 반응은 다음과 같다:



[0303] 방출된  $\text{H}_2$ (식 (72))와  $\text{LiNO}_3$ 이 균형된  $\text{H}_2$  환원 반응으로 물 및 리튬 아마이드를 형성하는 반응은 다음과 같다:

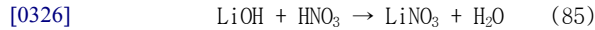


[0305] 이어서, 반응식 (72)는 생성된  $\text{LiNH}_2$  및 나머지와 Li와 함께 진행될 수 있고, 식 (72) 및 (73)으로 제시된 커플링 반응은 Li이 완전히 소진될 때까지 일어날 수 있다. 전체 반응은 다음과 같이 주어진다:

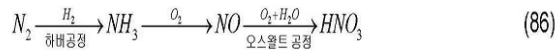


[0307] 물은 응축과 같은 방법에 의해 동역학적으로 제거되거나 또는 게터와 반응하여 Li,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NH}$  및  $\text{Li}_3\text{N}$ 과 같은 종과의 반응을 방지할 수 있다.

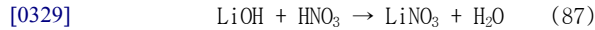
- [0308] 예시적인 Li 촉매 반응물의 재생
- [0309] 본 발명은 또한 반응 혼합물을 생성하거나 재생하여 반응 동안 형성되는 임의의 부 생성물로부터 식 (1)로 주어지는 상태를 형성하는 방법 및 시스템을 포함한다. 예를 들어, 에너지 반응기의 실시양태에서, 촉매 반응물 혼합물 예컨대 Li, LiNH<sub>2</sub> 및 LiNO<sub>3</sub>은 코튼(Cotton) 및 윌킨슨(Wilkinson)[43]에 의해 주어진 바와 같은 당해 분야 숙련자들에게 공지된 방법에 의해 임의의 부 생성물 예컨대 LiOH 및 Li<sub>2</sub>O로부터 재생된다. 부 생성물을 포함하는 반응물 혼합물의 성분들은 액체 또는 고체일 수 있다. 상기 혼합물은 원하는 온도로 가열 또는 냉각되고, 상기 생성물은 당해 분야 숙련자들에게 공지된 수단에 의해 물리적으로 분리된다. 한 실시양태에서, LiOH 및 Li<sub>2</sub>O는 고체이고, Li, LiNH<sub>2</sub> 및 LiNO<sub>3</sub>은 액체이며, 상기 고체 성분들은 상기 액체 성분들로부터 분리된다. LiOH 및 Li<sub>2</sub>O는 고온에서 H<sub>2</sub>와의 환원에 의하거나 또는 용융된 화합물들 또는 이들을 함유하는 혼합물의 전기분해에 의해 리튬 금속으로 전환될 수 있다. 전기분해 셀은 LiOH, Li<sub>2</sub>O, LiCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> 및 NaCl 중에서 하나 이상을 포함하는 공용 염을 포함할 수 있다. 전기 분해 셀은 BeO 또는 BN 용기와 같은 Li에 의한 공격에 저항성을 갖는 재료로 구성된다. Li 생성물은 증류에 의해 정제될 수 있다. LiNH<sub>2</sub>는 예컨대 Li을 질소와 반응시킨 후 수소 환원시키는 것과 같은 당해 분야에 공지된 수단에 의해 형성된다. 다르게는, LiNH<sub>2</sub>는 Li와 NH<sub>3</sub>의 반응에 의해 직접적으로 형성될 수 있다.
- [0310] 초기 반응 혼합물이 Li, LiNH<sub>2</sub> 및 LiNO<sub>3</sub> 중에서 하나 이상을 포함하는 경우, Li 금속은 전기분해와 같은 방법에 의해 재생될 수 있고, LiNO<sub>3</sub>은 Li 금속으로부터 생성될 수 있다. 어려운 질소 고정 단계를 제거하는 하나의 중요한 단계는 심지어 실온에서도 Li 금속과 N<sub>2</sub>를 반응시켜 Li<sub>3</sub>N을 형성하는 것이다. Li<sub>3</sub>N은 H<sub>2</sub>와 반응하여 Li<sub>2</sub>NH 및 LiNH<sub>2</sub>를 형성할 수 있다. Li<sub>3</sub>N은 산소 공급원과 반응하여 LiNO<sub>3</sub>를 형성할 수 있다. 한 실시양태에서, Li<sub>3</sub>N은 리튬(Li), 리튬 니트라이드(Li<sub>3</sub>N), 산소(O<sub>2</sub>), 산소 공급원, 리튬 이미드(Li<sub>2</sub>NH) 및 리튬 아마이드(LiNH<sub>2</sub>) 중에서 하나 이상의 반응물 또는 중간체를 포함하는 리튬 니트레이트(LiNO<sub>3</sub>)의 합성에 사용된다.
- [0311] 한 실시양태에서, 산화 반응은 다음과 같다:
- [0312] 
$$\text{LiNH}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (75)$$
- [0313] 
$$\text{Li}_2\text{NH} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{LiNO}_3 + \text{LiOH} \quad (76)$$
- [0314] 
$$\text{Li}_3\text{N} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{LiNO}_3 + \text{Li}_2\text{O} \quad (77)$$
- [0315] 리튬 니트레이트는 하기 반응에 의해 NO<sub>2</sub>, NO 및 O<sub>2</sub> 중에서 하나 이상을 사용하여 Li<sub>2</sub>O 및 LiOH로부터 재생될 수 있다:
- [0316] 
$$3\text{Li}_2\text{O} + 6\text{NO}_2 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 6\text{LiNO}_3 \quad (78)$$
- [0317] 
$$\text{Li}_2\text{O} + 3\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{LiNO}_3 + \text{NO} \quad (79)$$
- [0318] 
$$\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \quad (80)$$
- [0319] 
$$\text{LiOH} + \text{NO}_2 + \text{NO} \rightarrow 2\text{LiNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{공업적 과정}) \quad (81)$$
- [0320] 
$$2\text{LiOH} + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{LiNO}_3 + \text{LiNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (82)$$
- [0321] 리튬 산화물은 스틱과의 반응에 의해 리튬 수산화물로 전환될 수 있다:
- [0322] 
$$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} \quad (83)$$
- [0323] 한 실시양태에서, Li<sub>2</sub>O는 LiOH로 전환된 다음 식 (81)에 따라 NO<sub>2</sub> 및 NO와 반응한다.
- [0324] 리튬 산화물 및 리튬 수산화물 둘 다는 질산 처리시키고 건조시켜 리튬 니트레이트로 전환시킬 수 있다:
- [0325] 
$$\text{Li}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (84)$$



[0327]  $\text{LiNO}_3$ 는 리튬 산화물 또는 리튬 수산화물을 질산으로 처리하여 제조될 수 있다. 코튼 및 월킨슨에 의해 제시된 바와 같이, 질산 또한 공지된 공업적 방법 예컨대 하버(Haber) 공정에 이은 오스왈트(Ostwald) 공정[43]에 의해, 그리고 이어서 NO의 수화 및 산화에 의해 생성될 수 있다. 한 실시양태에서, 예시적인 단계 순서는 다음과 같다:



[0328]



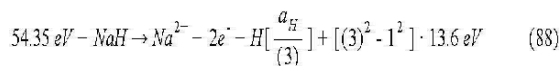
[0330] 특히, 몇몇 산화물을 함유하는 α-철과 같은 촉매를 사용하여 승온 및 승압에서  $\text{N}_2$  및  $\text{H}_2$ 로부터  $\text{NH}_3$ 를 생성하는데 상기 하버 공정이 사용될 수 있다. 암모니아를 사용하여 Li로부터  $\text{LiNH}_2$ 를 형성할 수 있다. 뜨거운 백금 또는 백금-로듐 촉매와 같은 촉매에서 암모니아를 NO로 산화시키기 위해 상기 오스왈트 공정이 사용될 수 있다. 상기 NO는 산소 및 물과 추가로 반응하여 질산을 형성할 수 있으며, 이는 리튬 산화물 또는 리튬 수산화물과 반응하여 리튬 니트레이트를 형성할 수 있다. 이어서, 결정질 리튬 니트레이트가 건조에 의해 수득된다. 또 다른 실시양태에서, NO 및  $\text{NO}_2$ 가 리튬 산화물 및 리튬 수산화물 중에서 하나 이상과 직접적으로 반응하여 리튬 니트레이트를 형성한다. 이어서, 재생된 Li,  $\text{LiNH}_2$  및  $\text{LiNO}_3$ 가 바람직한 물 비로 상기 반응기로 회수된다.

[0331] 추가의 예시적인 재생 반응에서, 반응기의 실시양태는 Li,  $\text{LiNH}_2$  및  $\text{LiCoO}_2$ 의 반응물을 포함한다.  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , 및 Co 및 이의 저급 산화물이 부 생성물이다. 상기 반응물은  $\text{LiOH}$  및  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 Li로의 전기분해에 의해 재생될 수 있다.  $\text{LiNH}_2$ 는 Li와  $\text{NH}_3$  또는  $\text{N}_2$ 의 반응에 이어서  $\text{H}_2$ 와의 반응에 의해 재생될 수 있다.  $\text{CoO}_2$  및 이의 저급 산화물은 산소와의 반응에 의해 재생될 수 있다.  $\text{LiCoO}_2$ 는 Li와  $\text{CoO}_2$ 의 반응에 의해 형성될 수 있다. 이어서, Li,  $\text{LiNH}_2$  및  $\text{LiCoO}_2$ 가 배치(batch)식 또는 연속 재생 공정에서 셀로 회수된다.  $\text{LiIO}_3$  또는  $\text{LiIO}_4$ 가 상기 혼합물의 시약인 경우,  $\text{IO}_3^-$  및/또는  $\text{IO}_4^-$ 가 염기와의 요오드 또는 요오드화 반응에 의해 재생될 수 있고, 추가로 목적하는 음이온으로 전기분해되어,  $\text{LiIO}_3$  또는  $\text{LiIO}_4$ 로 침출되고, 건조되고, 탈수될 수 있다.

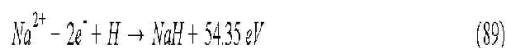
[0332] NaH 분자 촉매

[0333] 추가의 실시양태에서, MH(여기서, H는 수소이고, M은 또 다른 원소임)와 같이 수소를 포함하는 화합물이 수소 공급원 및 촉매 공급원으로 작용한다. 한 실시양태에서는, M-H 결합의 파괴와 M 원자로부터 t 전자들의 이온화에 의해 상기 결합 에너지와 t 전자들의 이온화 에너지의 합이 대략  $m \square 27.2 \text{ eV}$  및  $m \square \frac{27.2}{2} \text{ eV}$  (여기서, m은 정수임) 중에서 하나가 되도록 하는 연속 에너지 준위로 촉매 시스템을 제공한다.

[0334] 하나의 이러한 촉매 시스템은 나트륨을 포함한다. NaH의 결합 에너지는 1.9245 eV이다[44]. Na의 제 1 및 제 2 이온화 에너지는 각각 5.13908 eV 및 47.2864 eV이다[1]. 이들 에너지를 기초로, NaH의 결합 에너지 + Na의  $\text{Na}^{2+}$ 에 대한 이중 이온화 에너지(t=2)는 식 (2)에서 m=2인 경우와 등가인 54.35 eV( $2 \times 27.2 \text{ eV}$ )가 되기 때문에, NaH 분자는 촉매 및 H 공급원으로 작용할 수 있다. 상기 촉매 반응은 하기 식으로 주어진다:



[0335]



[0336]

[0337] 그리고, 전체 반응은 다음과 같다:

$$H \rightarrow H\left[\frac{a_H}{(3)}\right] + [(3)^2 - 1^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (90)$$

참고문헌 [30]의 제5장 및 참고문헌 [20]에 제시된 바와 같이, 수소 원자  $H(1/p)$  ( $p=1,2,3,\dots,137$ )는 또한 식 (1)로 주어지는 저 에너지 상태로 전이될 수 있으며, 이때 한 원자의 전이는, 포텐셜 에너지가 반대로 변함과 동시에  $m \cdot 27.2 \text{ eV}$ 를 공진적 및 비방사적으로 수용하는 제 2 원자에 의해 촉매된다.  $m \cdot 27.2 \text{ eV}$ 의  $H(1/p')$ 으로의 공진 전달에 의해 유도된  $H(1/p)$ 의  $H(1/(p+m))$ 로의 전이에 대한 전체적인 일반식은 다음과 같이 표시된다:

$$H(1/p') + H(1/p) \rightarrow H^+ + e^- + H(1/(p+m)) + [2pm + m^2 - p^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (91)$$

높은 수소 농도의 경우,  $H(1/3)$  ( $p=3$ )의 H 촉매( $p=1$ ;  $m=1$ )에 의한  $H(1/4)$  ( $p+m=4$ )로의 전이는 빠를 수 있다:

$$H(1/3) \xrightarrow{H} H(1/4) + 81.6 \text{ eV} \quad (92)$$

할라이드에서의  $H^-(1/4)$ 의 안정한 결합 및 이의 다른 반응 중에 대한 이온화 안정성으로 인해,  $2H(1/4) \rightarrow H_2(1/4)$  및  $H^-(1/4) + H^+ \rightarrow H_2(1/4)$  반응에 의해 형성되는  $H^-(1/4)$  및 이에 상응하는 분자는 수소 촉매의 바람직한 생성물이다.

NaH의 결합 에너지, Na에서  $Na^{2+}$ 로의 이중 이온화 에너지( $t=2$ ) 및 H의 포텐셜 에너지의 합이 식 (2)에서  $m=3$ 인 경우와 등가인  $81.56 \text{ eV}$  ( $3 \cdot 27.2 \text{ eV}$ )이기 때문에, NaH 촉매 반응은 조화로운 반응일 수 있다. 촉매 반응은 다음과 같이 주어진다:

$$81.56 \text{ eV} + NaH + H \rightarrow Na^{2+} + 2e^- + H_{fast}^+ + e^- + H\left[\frac{a_H}{(4)}\right] + [(4)^2 - 1^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (93)$$

$$Na^{2+} + 2e^- + H + H_{fast}^+ + e^- \rightarrow NaH + H + 81.56 \text{ eV} \quad (94)$$

그리고, 전체 반응은 다음과 같다:

$$H \rightarrow H\left[\frac{a_H}{(4)}\right] + [(4)^2 - 1^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (95)$$

여기서,  $H_{fast}^+$ 은 운동 에너지가  $13.6 \text{ eV}$  이상인 빠른 수소 원자이다.

한 실시양태에서, 상기 반응 혼합물은 NaH 분자 및 수소 공급원 중 하나 이상을 포함한다. NaH 분자는 촉매로 작용하여 식 (1)로 주어지는 H 상태를 형성할 수 있다. NaH 분자 공급원은 Na 금속, 수소 공급원, 바람직하게는 수소 원자 및 NaH(들) 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 수소 공급원은  $H_2$  기체 및 해리제 및 수소화물 중 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 해리제 및 수소화물은 R-Ni일 수 있다. 바람직하게는, 상기 해리제는 또한 Pt/Ti, Pt/ $Al_2O_3$  및 Pd/ $Al_2O_3$  분말일 수 있다. 고체 NaH는 NaH 분자, H 원자 및 Na 원자의 하나 이상의 공급원일 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 나트륨 원자 및 NaH 분자 중 하나가 금속, 이온 또는 Na의 분자 형태 및 하나 이상의 다른 화합물 또는 원소 간의 반응에 의해 제공된다. Na 또는 NaH의 공급원은 금속 Na, Na를 포함하는 무기 화합물 예컨대 NaOH, 및 기타 적합한 Na 화합물 예컨대  $NaNH_2$ ,  $Na_2CO_3$  및  $Na_2O$ (이들은 CRC[41]에 제공되어 있음), NaX(X는 할라이드) 및 NaH(들) 중에서 하나 이상일 수 있다. 다른 원소는 H, 치환제 또는 환원제일 수 있다. 상기 반응 혼합물은 (1) 나트륨 공급원 예컨대 Na(m), NaH,  $NaNH_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2O$ , NaOH, NaOH 도핑된 R-Ni, NaX(X는 할라이드), 및 NaX 도핑된 R-Ni, (2) 수소 공급원 예컨대  $H_2$  기체 및 해리제 및 수소화물, (3) 치환제 예컨대 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 바람직하게는 Li, 및 (4) 환원제 예컨대 금속 예컨대 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타네이드, 전이금속 예컨대 Ti, 알루미늄, B, 금속 알로이 예컨대 AlHg, NaPb, NaAl, LiAl 및 금속 단독 또는 환원제 예컨대 알칼리 토 할라이드, 전이 금속 할라이드, 란타네이드 할라이드 및 알루미늄 할



라이드와의 조합의 공급원 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 알칼리 금속 환원제는 Na이다. 다른 적합한 환원제는 금속 수소화물 예컨대  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  또는  $\text{NaAlH}_4$ 를 포함한다. 바람직하게는, 환원제는 NaOH와 반응하여 NaH 분자 및 Na 생성물 예컨대 Na, NaH(들) 및  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 형성한다. NaH 공급원은 NaOH 및 반응물 예컨대 환원제를 포함하여 NaH 촉매 예컨대 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 또는 R-Ni의 Al 금속간 화합물을 형성하는 R-Ni일 수 있다. 추가의 예시적인 반응물은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 산화제 예컨대  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{MgX}_2$ ,  $\text{LaX}_3$ ,  $\text{CeX}_3$  및  $\text{TiX}_n$ (여기서, X는 할라이드, 바람직하게는 Br 또는 I임)이다. 또한, 상기 반응 혼합물은 게터 또는 분산제 예컨대 R-Ni와 같은 해리제 내로 도핑될 수 있는  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  및  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  중에서 하나 이상을 포함하는 또 다른 화합물을 포함할 수 있다. 상기 반응 혼합물은 지지체를 추가로 포함할 수 있으며, 이때 상기 지지체는 상기 혼합물 중 하나 이상의 반응물로 도핑될 수 있다. 상기 지지체는 바람직하게는 상기 반응 혼합물로부터 NaH 촉매의 생성에 바람직한 큰 표면적을 가질 수 있다. 상기 지지체는 R-Ni, Al, Sn,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  예컨대 감마, 베타 또는 알파 알루미늄, 나트륨 알루미늄에이트(코튼[45]에 따르면, 베타-알루미늄은 다른 이온들을 갖고,  $\text{Na}^+$ 를 제공하며, 이상적인 조성물  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 가짐), Si, 실리카, 실리케이트, 제올라이트, 란타네원소, 전이 금속, 금속 알로이 예컨대 Na과의 알칼리 및 알칼리 토 알로이, 희토류 금속,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  또는  $\text{SiO}_2$  담지된 Ni, 및 다른 담지된 금속 예컨대 알루미늄 담지된 백금, 팔라듐 또는 루테튬 중에서 하나 이상으로 이루어진 군 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 지지체는 큰 표면적을 가지며, 고-표면적(HSA) 물질 예컨대 R-Ni, 제올라이트, 실리케이트, 알루미늄에이트, 알루미늄, 알루미늄 나노입자, 다공성  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt, Ru 또는 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 탄소, Pt 또는 Pd/C, 무기 화합물 예컨대  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 실리카 및 제올라이트 물질, 바람직하게는 Y 제올라이트 분말을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 지지체(및 존재하는 경우 상기 해리제의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  지지체)는 란타네원소와 같은 환원제와 반응하여 표면-개질된 지지체를 형성한다. 한 실시양태에서, 표면 Al은 란타네원소와 치환되어 란타네원소-치환된 지지체를 형성한다. 이 지지체는 NaH 분자 공급원 예컨대 NaOH에 의해 도핑되고, 환원제 예컨대 란타네원소와 반응할 수 있다. 상기 란타네원소-치환된 지지체와 란타네원소와의 후속 반응은 그것을 실질적으로 변화시키지 않을 것이며, 상기 표면에 도핑된 NaOH는 환원제 란타네원소와 반응하여 NaH 촉매로 환원될 수 있다.

[0352] 반응 혼합물이 NaH 촉매 공급원을 포함하는 한 실시양태에서, NaH 공급원은 Na의 알로이 및 수소 공급원일 수 있다. 상기 알로이는 나트륨 금속의 알로이와 같이 하나 이상의 당해 분야에 공지된 것 및 하나 이상의 다른 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 전이 금속, Al, Sn, Bi, Ag, In, Pb, Hg, Si, Zr, B, Pt, Pd 또는 기타 금속을 포함할 수 있고, H 공급원은  $\text{H}_2$  또는 수소화물일 수 있다.

[0353] 시약들 예컨대 NaH 분자 공급원, 나트륨 공급원, NaH 공급원, 수소 공급원, 치환제 및 환원제는 임의의 바람직한 물 비로 존재한다. 각각은 0 초과 100% 미만의 물 비로 존재한다. 바람직하게는, 상기 물 비는 비슷하다.

[0354] 바람직한 실시양태는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말상에 NaH와 Pd의 반응 혼합물을 포함하며, 이때 상기 반응 혼합물은  $\text{H}_2$ 의 첨가에 의해 재생될 수 있다.

[0355] 한 실시양태에서, Na 원자는 표면에 증착된다. 상기 표면은 NaH 분자를 형성하기 위한 지지체 또는 H 원자 공급원일 수 있다. 상기 표면은 수소화물, 및 수소화될 수 있는 수소 해리제 예컨대 Pt, Ru 또는 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 표면적은 크다. 상기 증착은 Na 원자 공급원을 함유하는 저장조로부터 형성될 수 있다. 상기 Na 공급원은 가열에 의해 제어될 수 있다. 가열시 Na 원자를 제공하는 하나의 공급원은 Na 금속이다. 상기 표면은 증착 동안 저온 예컨대 실온으로 유지될 수 있다. 상기 Na-코팅된 표면을 가열하여 Na와 H를 반응시킴으로써 NaH를 형성할 수 있고, 또한 NaH 분자를 반응시켜 식 (1)로 주어지는 H 상태를 형성할 수 있다. 당해 분야에 공지되어 있는 다른 박막 증착 기법은 본 발명의 실시양태를 추가로 포함한다. 이러한 실시양태는 물리적 분무, 전기-분무, 에어로졸, 전기-아크 용접, 크누센 셀 제어 방출, 디스펜서-캐소드 주입, 플라즈마 증착, 스퍼터링 및 추가의 코팅 방법 및 시스템 예컨대 Na의 미세 분산 용융, Na의 전기도금 및 Na의 화학적 증착을 포함한다. Na 금속은 고-표면적 물질, 바람직하게는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 탄소, 실리카, 알루미늄, R-Ni 및 Pt, Ru 또는 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상에 분산시켜 활성을 증가시킴으로써 또 다른 시약 예컨대 H 또는 H 공급원과의 반응시 NaH를 형성할 수 있다. 다른 분산 물질은 코튼[46] 등에 제시된 바와 같이 당해 분야에 공지되어 있다.

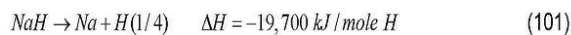
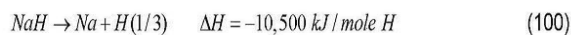
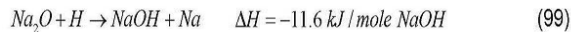


- [0356] 한 실시양태에서, 환원제 또는 NaH 공급원 예컨대 Na 및 NaOH를 포함하는 하나 이상의 반응물은 에어로졸화 반응을 수행하여 상응하는 반응물 증기를 생성하고 반응시킴으로써 NaH 촉매를 형성한다. Na 및 NaOH는 셀 내에서 반응하여 NaH 촉매를 형성할 수 있으며, 이때 하나 이상의 종은 에어로졸화 반응을 수행한다. 상기 에어로졸화된 종은 상기 셀 내로 옮기고 반응시켜 NaH 촉매를 형성할 수 있다. 상기 에어로졸화된 종을 나르기 위한 수단은 캐리어(carrier) 기체일 수 있다. 상기 반응물의 에어로졸화는, 기계적 교반기 및 상기 반응물을 셀 내로 운반하여 NaH 촉매를 형성하기 위한 캐리어 기체 예컨대 희가스를 사용하여 달성될 수 있다. 한 실시양태에서, NaH 공급원 및 반응물로 작용할 수 있는 Na는 하전되어 전기적으로 분산됨으로써 에어로졸화된다. 상기 반응물 예컨대 Na 및 NaOH 중 하나 이상은 캐리어 기체 중에서 기계적으로 에어로졸화될 수 있거나 또는 초음파 에어로졸화 처리될 수 있다. 상기 반응물을 오리피스에 관통시켜 증기를 형성할 수도 있다. 다르게는, 상기 반응물을 매우 높은 온도로 국지적으로 가열 증발시키거나 승화시켜 증기를 형성할 수도 있다. 상기 반응물은 수소 공급원을 더 포함할 수 있다. 상기 수소는 Na와 반응하여 NaH 촉매를 형성할 수 있다. Na는 증기 형태일 수 있다. 셀은 해리제를 포함함으로써 H<sub>2</sub>로부터 수소 원자를 형성할 수 있다. 당해 분야에 공지되어 있는 에어로졸화를 달성하는 다른 수단은 본 발명의 일부이다.
- [0357] 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 Na 또는 Na 공급원, NaH 또는 NaH의 공급원, 금속 수소화물 또는 금속 수소화물의 공급원, 반응물 또는 반응물의 공급원을 포함하는 군 중에서 하나 이상의 종을 포함함으로써 금속 수소화물, 수소 해리제 및 수소 공급원을 형성한다. 반응 혼합물은 지지체를 더 포함할 수 있다. 금속 수소화물을 형성하기 위한 반응물은 란타게원소, 바람직하게는 La 또는 Gd를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, La는 NaH와 가역적으로 반응하여 LaH<sub>n</sub>(n=1,2,3)을 형성할 수 있다. 한 실시양태에서, 상기 수소화물 교환 반응은 NaH 촉매를 형성한다. 상기 가역적인 일반 반응은 다음과 같이 주어질 수 있다:
- [0358] 
$$\text{MaH} + \text{M} \rightarrow \text{Na} + \text{MH} \quad (96)$$
- [0359] 식 (96)으로 주어진 반응은 표 2에 제공된 다른 MH-형 촉매에도 적용된다. 상기 반응은 수소 형성 과정이고, 해리하여 수소 원자를 형성하고, Na와 반응하여 NaH 촉매를 형성할 수 있다. 상기 해리제는 바람직하게는 Pt, Pd 또는 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말, Pt/Ti 및 R-Ni 중에서 하나 이상이다. 바람직하게는, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 해리제 지지체는 Al이 La로 치환된 하나 이상의 표면을 포함하거나 또는 Pt, Pd 또는 Ru/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 포함하며, 이때 M은 란타게원소이다. 상기 해리제는 나머지 반응 혼합물로부터 분리될 수 있으며, 이때 상기 분리막은 H원자를 통과시킨다.
- [0360] 바람직한 실시양태는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 NaH, La 및 Pd의 반응 혼합물을 포함하며, 이때 상기 반응 혼합물은, 한 실시양태에서, H<sub>2</sub>를 첨가하고, 체질에 의해 NaH와 란타게원소 수소화물을 분리하고, 란타게원소 수소화물을 가열하여 La를 형성하고, La 및 NaH를 혼합함으로써 재생될 수 있다. 다르게는, 상기 재생은 Na를 용융시키고 액체를 제거하여 Na와 란타게원소 수소화물을 분리하고, 란타게원소 수소화물을 가열하여 La를 형성하고, Na를 NaH로 수소화하고, La 및 NaH를 혼합하는 단계를 포함한다. 상기 혼합은 볼 밀링에 의할 수 있다.
- [0361] 한 실시양태에서, 고-표면적 물질 예컨대 R-Ni는 NaX(X=F, Cl, Br, I)로 도핑될 수 있다. 도핑된 R-Ni는, 할라이드를 치환시켜 Na 및 NaH 중에서 하나 이상을 형성시키는 시약과 반응한다. 한 실시양태에서, 상기 반응물은 하나 이상의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 바람직하게는 K, Rb 및 Cs 중에서 하나 이상이다. 또 다른 실시양태에서, 상기 반응물은 알칼리 또는 알칼리 토 수소화물, 바람직하게는 KH, RbH, CsH, MgH<sub>2</sub> 및 CaH<sub>2</sub> 중 하나 이상이다. 상기 반응물은 알칼리 금속 및 알칼리 토 수소화물 둘 다일 수 있다. 상기 가역적인 일반 반응은 다음과 같이 주어질 수 있다:
- [0362] 
$$\text{NaX} + \text{MH} \rightarrow \text{NaH} + \text{MX} \quad (97)$$
- [0363] NaH 촉매를 형성하기 위한 NaOH 촉매 반응
- [0364] NaOH 및 Na로부터 Na<sub>2</sub>O 및 NaH로의 반응은 다음과 같다:
- [0365] 
$$\text{NaOH} + 2\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{NaH} \quad (98)$$
- [0366] 상기 발열 반응은 NaH(g)의 형성을 유도할 수 있다. 따라서, Na 금속은 촉매 NaH(g)를 형성하기 위한 환원제로 작용할 수 있다. NaH 공급원과 유사하게 높은 발열적 환원 반응을 제공하는 적합한 환원제의 다른 예는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 예컨대 Mg 및 Ca 중 하나 이상, 금속 할라이드 예컨대 LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> 또는 NaAlH<sub>4</sub>,

B, Al, 전이 금속 예컨대 Ti, 란타게원소 예컨대 La, Sm, Dy, Pr, Tb, Gd 및 Er, 바람직하게는 La, Tb 및 Sm이다. 바람직하게는, 상기 반응 혼합물은 NaH 촉매 공급원을 포함하는 NaOH와 같은 도판트를 갖는 고-표면적 물질(HSA 물질)을 포함한다. 바람직하게는, 고 표면적을 갖는 물질 위의 도판트의 촉매로의 전환을 달성한다. 상기 전환은 환원 반응에 의해 일어날 수 있다. 상기 환원제는 기체 스트림으로 제공될 수 있다. 바람직하게는, Na가 기체 스트림으로서 반응기 내로 흐른다. 바람직한 환원제 외에도, Na, 다른 바람직한 환원제로는 다른 알칼리 금속, Ti, 란타게원소 또는 Al이 있다. 바람직하게는, 상기 반응 혼합물은 HSA 물질, 바람직하게는 R-Ni 내로 도핑된 NaOH를 포함하며, 이때 상기 환원제는 Na 또는 금속간 Al이다. 상기 반응 혼합물은 H 공급원 예컨대 수소화물 또는 H<sub>2</sub> 기체 및 해리제를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 H 공급원은 수소화된 R-Ni이다.

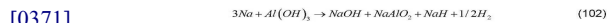
[0367] 한 실시양태에서, 상기 반응 온도는 란타게원소와 같은 환원제가 R-Ni와 같은 촉매 공급원과 함께 알로이를 형성하는 온도보다 낮게 유지된다. 란타늄의 경우, 바람직하게는 상기 반응 온도는, 가서(Gasser) 및 케피프(Kefif)에 의해 밝혀진 바와 같이, Ni과 La의 알로이 온도인 532℃를 초과하지 않는다. 또한, 상기 반응 온도는 100℃ 내지 450℃ 범위와 같은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 R-Ni의 반응이 상당한 정도로 발생하는 온도보다 낮게 유지된다.

[0368] 한 실시양태에서, 식 (98)로 주어진 바와 같이 반응 생성물로 형성되어 NaH 촉매를 생성하는 Na<sub>2</sub>O가 수소 공급원과 반응하여, NaH 촉매 공급원으로 추가로 작용할 수 있는 NaOH를 형성할 수 있다. 한 실시양태에서, 수소 원자의 존재 하에서 식 (98)로부터 NaOH로의 재생 반응은 다음과 같다:

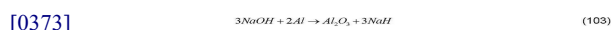


[0369]

[0370] 따라서, 소량의 NaOH 및 Na, 및 수소 원자 공급원 또는 수소 원자는 NaH 촉매의 촉매 공급원으로 작용하고, 차례로 식 (98) 내지 (101)로 주어진 바와 같은 재생 반응의 다중 사이클을 통해 고 수율의 하이드리노를 형성한다. 한 실시양태에서, 식 (102)로 주어지는 반응으로부터, Al(OH)<sub>3</sub>는 NaOH와 NaH의 공급원으로 작용할 수 있으며, 이때 Na 및 H에 의해 식 (98) 내지 (101)로 주어진 반응을 수행하여 하이드리노를 형성한다.



[0372] 한 실시양태에서, 금속간 Al은 환원제로 작용하여 NaH 촉매를 형성한다. 나머지 반응은 다음과 같다:



[0374] 이러한 발열 반응은 NaH(g)의 형성을 유도하여 식 (88) 내지 (92)로 주어지는 매우 발열적인 반응을 유도할 수 있으며, 이때 NaH의 재생은 수소 원자의 존재 하에 Na로부터 이루어진다.

[0375] 두 가지 바람직한 실시양태는 약 0.5중량% NaOH를 포함하는 Na와 R-Ni의 제 1 반응 혼합물(이때 Na가 환원제로 작용함) 및 약 0.5중량% NaOH를 포함하는 R-Ni의 제 2 반응 혼합물(이때 금속간 Al이 환원제로 작용함)을 포함한다. 상기 반응 혼합물은, H 공급원 및 환원제로 작용할 수 있는 NaOH 및 NaH를 첨가함으로써 재생될 수 있다.

[0376] 에너지 반응기의 한 실시양태에서, NaH 공급원 예컨대 NaOH는 수소 공급원 예컨대 수소화물 및 수소 기체 및 해리제 중 하나 이상의 첨가에 의해 재생된다. 수소화물 및 해리제는 수소화된 R-Ni일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, NaH 공급원 예컨대 NaOH도핑된 R-Ni는 재수소화, NaH의 첨가 및 NaOH의 첨가 중 하나 이상에 의해 재생되며, 이때 상기 첨가는 물리적 혼합에 의할 수 있다. 상기 혼합은 예컨대 불 밀링과 같은 수단에 의해 기계적으로 수행될 수 있다.

[0377] 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 또한 NaOH 또는 Na<sub>2</sub>O와 반응하여 매우 안정한 산화물 및 NaH를 형성하는 산화물-형성 반응물을 더 포함한다. 이러한 반응물은 세륨, 마그네슘, 란타게원소, 티탄 또는 알루미늄 또는 이들의 화합물 예컨대 AlX<sub>3</sub>, MgX<sub>2</sub>, LaX<sub>3</sub>, CeX<sub>3</sub> 및 TiXn(여기서, X는 할라이드, 바람직하게는 Br 또는 I임) 및 환원용 화합물 예컨대 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함한다. 한 실시양태에서, NaH 촉매 공급원은 그 표면에

NaOH와 같은 나트륨 화합물을 포함하는 R-Ni를 포함한다. 이어서, NaOH와 산화물-형성 반응물 예컨대  $AlX_3$ ,  $MgX_2$ ,  $LaX_3$ ,  $CeX_3$  및  $TiX_n$ , 및 알칼리 금속 M과의 반응은 각각 NaH, MX 및  $Al_2O_3$ , MgO,  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$  및  $Ti_2O_3$ 를 형성한다.

[0378] 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 NaOH 도핑된 R-Ni, 및 Na 및 NaH 분자 중에서 하나 이상을 형성하기 위해 첨가되는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함한다. Na는  $H_2$  기체와 같은 공급원 또는 R-Ni와 같은 수소화물과 더 반응하여 NaH 촉매를 형성할 수 있다. NaH의 후속적인 촉매 반응은 식 (1)로 주어지는 H 상태를 형성한다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 M의 첨가는 하기 반응들에 의해  $Na^+$ 를 Na로 환원시킬 수 있다:

[0379]  $NaOH + M \rightarrow MOH + Na$  (104)

[0380]  $2NaOH + M \rightarrow M(OH)_2 + 2Na$  (105)

[0381] M은 또한 NaOH와 반응하여 H 및 Na를 형성할 수 있다:

[0382]  $2NaOH + M \rightarrow Na_2O + H_2 + MO$  (106)

[0383]  $Na_2O + M \rightarrow M_2O + 2Na$  (107)

[0384] 이어서, 촉매 NaH는 하기 반응:

[0385]  $Na + H \rightarrow NaH$  (108)

[0386] 에 의해 식 (106)에 주어진 바와 같은 반응으로부터 및 R-Ni로부터 H 및 임의의 첨가된 H 공급원과 반응함으로써 형성될 수 있다. Na는 NaH의 추가 공급원이기 때문에 바람직한 환원제이다.

[0387] 수소는 NaOH를 환원시키고 NaH 촉매를 형성하기 위해 첨가될 수 있다:

[0388]  $NaOH + H_2 \rightarrow NaH + H_2O$  (109)

[0389] R-Ni에서의 H는 NaOH를 Na 금속 및 펌핑에 의해 제거될 수 있는 물로 환원시킬 수 있다.

[0390] 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 NaH 공급원과 반응하여 NaH 촉매를 형성하는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 상기 공급원은 NaOH일 수 있다. 상기 화합물은  $LiNH_2$ ,  $Li_2NH$  및  $Li_3N$  중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 반응 혼합물은  $H_2$ 와 같은 수소 공급원을 더 포함할 수 있다. 실시양태에서, 수산화 나트륨과 리튬 아마이드가 NaH 및 수산화 리튬을 형성하는 반응은 다음과 같다:

[0391]  $NaOH + LiNH_2 \rightarrow LiOH + NaH + 1/2N_2 + LiH$  (110)

[0392] 수산화 나트륨과 리튬 이미드가 NaH 및 수산화 리튬을 형성하는 반응은 다음과 같다:

[0393]  $NaOH + Li_2OH \rightarrow Li_2O + NaH + 1/2N_2 + 1/2H_2$  (111)

[0394] 그리고, 수산화 나트륨과 리튬 니트라이드가 NaH 및 리튬 산화물을 형성하는 반응은 다음과 같다:

[0395]  $NaOH + Li_3N \rightarrow Li_2O + NaH + 1/2N_2 + Li$  (112)

[0396] NaH 촉매를 형성하기 위한 알칼리 토 수산화물 촉매 반응

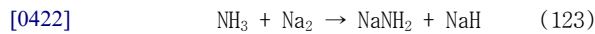
[0397] 한 실시양태에서, H 공급원을 Na 공급원에 제공하여 촉매 NaH를 형성한다. Na 공급원은 금속일 수 있다. H 공급원은 수산화물일 수 있다. 수산화물은 알칼리, 알칼리 토 수산화물, 전이 금속 수산화물 및  $Al(OH)_3$  중 하나 이상일 수 있다. 한 실시양태에서, Na는 수산화물과 반응하여 그 상응하는 산화물 및 NaH 촉매를 형성한다. 수산화물이  $Mg(OH)_2$ 인 실시양태에서, 생성물은 MgO이다. 수산화물이  $Ca(OH)_2$ 인 실시양태에서, 생성물은 CaO이다. 알칼리 토 산화물은 물과 반응하여 코튼에 제시된 바와 같은 수산화물을 재생시킬 수 있다[48]. 수산화물은 여과 및 원심분리와 같은 수단에 의해 침전물로 수집될 수 있다.

[0398] 예를 들어, 한 실시양태에서, NaH 촉매 형성 반응 및  $Mg(OH)_2$  재생 사이클은 하기 반응으로 주어진다:

[0399]  $3Na + Mg(OH)_2 \rightarrow 2NaH + MgO + Na_2O$  (113)

- [0400]  $*MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$  (114)
- [0401] 한 실시양태에서, NaH 촉매 형성 반응 및  $Ca(OH)_2$  재생 사이클은 하기 반응으로 주어진다:
- [0402]  $4Na + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaH + CaO + Na_2O$  (115)
- [0403]  $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$  (116)
- [0404] NaH 촉매를 형성하기 위한 Na/N 알로이 반응
- [0405] 고체 및 액체 상태에서 나트륨은 금속이고, 기체는 공유  $Na_2$  분자들을 포함한다. NaH 촉매를 생성하기 위해, 고체 연료의 반응 혼합물은 Na/N 알로이 반응물을 포함한다. 한 실시양태에서, 반응 혼합물, 고체-연료 반응 및 재생 반응은 Li/N 시스템의 그것들을 포함하며, 이때 Na가 Li를 대신하고, 상기 촉매는 분자 NaH이고, 단 상기 고체 연료 반응은 원자 Li 및 H보다 오히려 분자 NaH를 생성한다. 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 NaH 공급원과 반응하여 NaH 촉매를 형성하는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 반응 혼합물은 Na, NaH,  $NaNH_2$ ,  $Na_2NH$ ,  $Na_3N$ ,  $NH_3$ , 해리제, 수소 공급원 예컨대  $H_2$  기체 또는 수소화물, 지지체 및 게터 예컨대 NaX(X는 할라이드)의 군 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 해리제는 바람직하게는 Pt, Ru 또는 Pd/ $Al_2O_3$  분말이다. 고온 작동의 경우, 상기 해리제는 Na에 적당히 불활성인 고 표면적 지지체상의 Pt 또는 Pd를 포함할 수 있다. 상기 해리제는 탄소 또는 Pd/ $Al_2O_3$ 상의 Pt 또는 Pd일 수 있다. 상기 후자의 지지체는  $NaAlO_2$ 와 같은 물질의 보호성 표면 코팅을 포함할 수 있다. 반응물은 임의의 중량%로 존재할 수 있다.
- [0406] 바람직한 실시양태는  $Al_2O_3$ 상에 Na 또는 NaH,  $NaNH_2$  및 Pd의 반응 혼합물을 포함하며, 이때 상기 반응 혼합물은  $H_2$ 의 첨가에 의해 재생될 수 있다.
- [0407] 한 실시양태에서,  $NaNH_2$ 가 반응 혼합물에 첨가된다.  $NaNH_2$ 는 하기 가역 반응에 따라 NaH를 생성한다:
- [0408]  $Na_2 + NaNH_2 \rightarrow NaH + Na_2NH$  (117)
- [0409] 및
- [0410]  $2NaH + NaNH_2 \rightarrow NaH(g) + Na_2NH + H_2$  (118)
- [0411] 하이드리노 반응 사이클에서, Na-Na 및  $NaNH_2$ 가 반응하여 NaH 분자 및  $Na_2NH$ 를 형성하고, NaH는 하이드리노 및 Na를 형성한다. 따라서, 상기 반응은 하기 반응에 따르면 가역적이다:
- [0412]  $Na_2NH + H_2 \rightarrow NaNH_2 + NaH$  (119)
- [0413] 및
- [0414]  $Na_2NH + Na + H \rightarrow NaNH_2 + Na_2$  (120)
- [0415] 한 실시양태에서, 식 (119)의 NaH는 분자이기 때문에 이 반응은 촉매를 생성하는 또 다른 반응이다.
- [0416] 나트륨 아마이드와 수소가 암모니아 및 나트륨 수소화물을 형성하는 반응은 다음과 같다:
- [0417]  $H_2 + NaNH_2 \rightarrow NH_3 + NaH$  (121)
- [0418] 한 실시양태에서, 상기 반응은 가역적이다. 상기 반응은  $H_2$  농도를 증가시킴으로써 NaH를 형성하도록 유도될 수 있다. 다르게는, 상기 정반응은 해리제를 사용하여 H 원자의 형성을 통해 유도될 수 있다. 반응은 다음과 같이 주어진다:
- [0419]  $2H + NaNH_2 \rightarrow NH_3 + NaH$  (122)
- [0420] 발열 반응은 NaH(g)의 형성을 유도할 수 있다.
- [0421] 한 실시양태에서, NaH 촉매는  $NaNH_2$ 와 수소, 바람직하게는 식 (121) 및 (122)에 주어진 바와 같은 수소 원자의 반응으로부터 생성된다. 반응물들의 비는 임의의 바람직한 양일 수 있다. 바람직하게는, 상기 비는 식 (121)

및 (122)의 그것에 대한 대략적인 당량비이다. 촉매를 형성하기 위한 반응은 H 공급원 예컨대 H<sub>2</sub> 기체 또는 수소화물을 첨가하여 반응된 것을 보충함으로써 가역적이고, 이때 상기 촉매 반응은 식 (88) 내지 (95)에 주어졌으며, 나트륨 아마이드는 암모니아와 Na의 반응에 의한 추가적인 NaH 촉매에 의해 형성된다:



[0423] 한 실시양태에서, HSA 물질은 NaNH<sub>2</sub>로 도핑된다. 도핑된 HSA 물질은 아마이드 기를 치환시켜 Na 및 NaH 중 하나 이상을 형성하게 되는 반응물과 반응한다. 한 실시양태에서, 상기 반응물은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 바람직하게는 Li이다. 또 다른 실시양태에서, 상기 반응물은 알칼리 또는 알칼리 토 수소화물, 바람직하게는 LiH이다. 상기 반응물은 알칼리 금속 및 알칼리 토 수소화물 둘 다일 수 있다. H 공급원 예컨대 H 기체는 또한 반응 혼합물의 임의의 다른 반응물 예컨대 수소화물, HSA 물질 및 치환용 시약에 의해 제공되는 것에 더하여 제공될 수 있다.

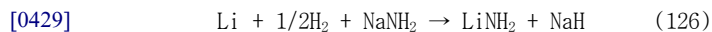
[0424] 한 실시양태에서, 나트륨 아마이드는 리튬과 반응하여 리튬 아마이드, 이미드 또는 니트라이드 및 Na 또는 NaH 촉매를 형성한다. 나트륨 아마이드와 리튬이 리튬 이미드와 NaH를 형성하는 반응은 다음과 같다:



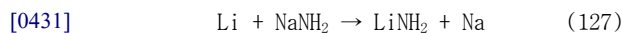
[0426] 나트륨 아마이드와 리튬 수소화물이 리튬 아마이드와 NaH를 형성하는 반응은 다음과 같다:



[0428] 나트륨 아마이드, 리튬 및 수소가 리튬 아마이드와 NaH를 형성하는 반응은 다음과 같다:



[0430] 한 실시양태에서, 상기 혼합물의 반응은 Na를 형성하고, 상기 반응물은 또한 Na와 반응하여 촉매 NaH를 다음과 같은 반응에 의해 형성하는 H 공급원을 더 포함한다:



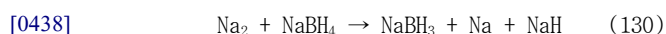
[0432] 및



[0435] 한 실시양태에서, 상기 반응물은 NaNH<sub>2</sub>, NaNH<sub>2</sub>의 아마이드 기를 치환시키기 위한 반응물 예컨대 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 바람직하게는 Li를 포함하고, 또한 H 공급원 예컨대 MH(M=Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr 및 Ba), H<sub>2</sub> 및 수소 해리제, 및 수소화물을 포함할 수 있다.

[0436] 상기 반응 혼합물의 시약 예컨대 M, MH, NaH, NaNH<sub>2</sub>, HSA 물질, 수소화물 및 해리제는 임의의 바람직한 물 비로 존재한다. M, MH, NaNH<sub>2</sub> 및 해리제 각각은 0 초과 100% 미만의 물 비로 존재하고, 바람직하게는 상기 물 비는 비슷하다.

[0437] 분자 촉매 NaH를 생성하기 위한 시스템의 다른 실시양태는 Na 및 NaBH<sub>4</sub> 또는 NH<sub>4</sub>X(X는 할라이드와 같은 음이온임)를 포함한다. 분자 NaH 촉매는 Na<sub>2</sub>와 NaBH<sub>4</sub>의 반응에 의해 생성될 수 있다:



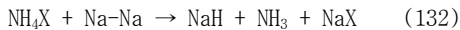
[0439] NH<sub>4</sub>X는 NaNH<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>를 생성할 수 있다:



[0441] 이어서, NaH 촉매가 식 (117) 내지 (129)의 반응에 따라 생성될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, Na/N 시스템이 하이드리노 촉매 NaH를 형성하기 위한 반응 메커니즘은 다음과 같다:



[0442]



[0443]

NH 촉매 반응물의 제조 및 재생

[0444]

한 실시양태에서, NaH 분자 또는 Na 및 수소화된 R-Ni는 Li-계 반응물 시스템에 대해 개시된 시스템 및 방법 후의 시스템 및 방법에 의해 재생될 수 있다. 한 실시양태에서, Na는 NaH로부터 방출된 H<sub>2</sub>를 배기시킴으로써 고체 NaH로부터 재생될 수 있다. NaH 분해에 대한 약 1 Torr에서의 안정기 온도는 약 500℃이다. NaH는 약 1 Torr 및 R-Ni의 알로이 형성 및 소결 온도 미만인 약 500℃에서 분해될 수 있다. 상기 용융된 Na는 R-Ni로부터 분리될 수 있고, R-Ni는 다시 수소화될 수 있고, Na 및 수소화된 R-Ni는 또 다른 반응 사이클로 회수될 수 있다. 수소화물 표면에 증착된 Na의 경우, 펌핑에 의한 가열에 의해 Na를 제거함으로써 재생될 수 있고, 상기 수소화물은 H<sub>2</sub>를 도입시킴으로써 다시 수소화될 수 있으며, 상기 셀을 소정의 실시양태에서 배기시킨 후 Na 원자를 상기 재생된 수소화물 위로 다시 증착시킬 수 있다.

[0445]

바람직한 실시양태에서, 한 반응물을 다른 반응물에 대해 수소화시키거나 탈수소화시키는 경쟁적 반응을 이용하여 수소화 및 비-수소화된 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 형성한다. 예를 들어, NaH 고체의 형성은 R-Ni 수소화물의 형성보다 열역학적으로 유리하다. 그러나, 저온 예컨대 약 25℃ 내지 100℃ 범위에서 NaH 형성 속도는 낮은 반면, R-Ni 수소화물 형성은 상기 온도 범위에서 적합한 압력 예컨대 약 100 Torr 내지 3000 Torr에서 높은 속도로 이루어진다. 따라서, Na와 수소화된 R-Ni의 반응 혼합물은 약 400 내지 500℃에서 펌핑하여 NaH를 탈수소화시키고, 상기 용기를 약 25 내지 100℃로 냉각시키고, 바람직한 선택도를 달성하는 기간 동안 수소를 첨가하여 R-Ni를 우선적으로 수소화시키고, 이어서 상기 셀을 배기시켜 과량의 수소를 제거함으로써 NaH 고체 및 R-Ni로부터 재생될 수 있다. 과량의 Na가 존재하거나 또는 과량으로 첨가되는 동안, R-Ni는 선택적으로 단독으로 수소화함으로써 반복되는 사이클에서 사용될 수 있다. 이는 R-Ni의 선택적 수소화를 달성하는 온도 및 압력 범위에서 수소를 첨가하고, 이어서 용기를 가열하여 H 원자 및 NaH 분자를 형성하고 후속적인 반응으로 식 (1)로 주어지는 H 상태를 획득하기 전에 과량의 수소를 제거함으로써 달성될 수 있다. 다르게는, Na 및 수소 공급원 예컨대 R-Ni를 포함하는 반응 혼합물을 수소화하여 수소화물을 형성할 수 있고, 미분 동역학에 기초한 선택도를 달성하는 동안 상기 온도 및 압력 범위에서 펌핑함으로써 NaH 고체를 선택적으로 탈수소화시킬 수 있다.

[0446]

분말 반응물 예컨대 촉매 및 환원제의 분말 공급원을 갖는 한 실시양태에서, 상기 환원제 분말은 촉매 공급원 분말과 혼합된다. 예를 들어, NaH 촉매를 제공하는 NaOH도핑된 R-Ni는 각각 금속 또는 금속 수소화물 분말 예컨대 란타넘계 원소 또는 NaH와 혼합된다. 고체 물질 예컨대 해리체, 지지체, 또는 상기 반응 혼합물 중에서 하나 이상의 다른 층으로 도핑되거나 코팅되는 HSA 물질을 갖는 반응 혼합물의 실시양태에서, 상기 혼합은 불 밀링 또는 초기 습윤법에 의해 달성될 수 있다. 한 실시양태에서, 상기 표면은, 상기 표면을 NaOH 또는 NaX(X는 상대 음이온 예컨대 할라이드임)와 같은 종의 용액 내로 침윤시킨 다음에 건조시킴으로써 코팅될 수 있다. 다르게는, 당해 분야에 널리 공지되어 있는 바와 같이 R-Ni를 에칭시키는 데 사용되는 것과 동일한 과정[49]을 사용하여 농축된 (탈산소화된) NaOH에 의해 에칭시킴으로써 NaOH를 Ni/Al 알로이 또는 R-Ni 내로 혼입될 수 있다. 한 실시양태에서, NaOH와 같은 층으로 도핑된 R-Ni와 같은 HSA 물질은 Na와 같은 환원제와 반응하여, 하이드리노를 형성하는 NaH 촉매를 형성한다. 이어서, 과량의 환원제 예컨대 Na는 바람직하게는 승온에서 진공 하에 증발에 의해 생성물로부터 제거될 수 있다. 반응물은 응축시켜 재순환시킬 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 환원제 및 생성물 중 중에서 하나 이상은, 운반 매질 예컨대 기체 또는 액체 예컨대 용매를 사용하여 제거되고, 제거된 층은 상기 운반 매질로부터 분리된다. 상기 층은 침전, 여과 또는 원심분리와 같이 당해 분야에 널리 공지되어 있는 수단에 의해 분리될 수 있다. 상기 층은 직접적으로 재순환되거나 추가로 반응하여 재순환에 적합한 화학적 형태를 취할 수 있다. 또한, 상기 NaOH는 H 환원에 의해 또는 수증기 기체 스트림과의 반응에 의해 재생될 수 있다. 상기 전자의 경우, 과량의 Na가 바람직하게는 승온에서 진공 하에 증발에 의해 제거될 수 있다. 다르게는, 물과 같은 적합한 용매로 세척함으로써 상기 반응 생성물을 제거할 수 있고, 상기 HSA 물질을 건조시킬 수 있고, 상기 초기 반응물을 첨가할 수 있다. 독립적으로, 상기 생성물은 당해 분야 숙련자들에게 공지되어 있는 방법에 의해 원래의 반응물로 재생될 수 있다. 또는, R-Ni의 세척으로 분리된 NaOH와 같은 반응 생성물을 R-Ni를 에칭시키는 공정에 사용하여 그것을 재생시킬 수 있다. HSA 물질과 반응하는 반응물을 포함하는 한 실시양태에서, 생성물 예컨대 산화물을 묶은 산과 같은 용매로 처리하여 상기 생성물을 제거할 수 있다. 이어서, HSA 물질을 재-도핑 및 재사용하면서 제거된 생성물을 공지된 방법에 의해 재생할 수도 있다.

[0447]

코튼[48]에 제시된 바와 같이 당해 분야 숙련자들에게 공지되어 있는 방법 및 시스템을 사용하여, 환원제 예컨대



대 알칼리 금속을 그 상응하는 화합물, 바람직하게는 NaOH 또는  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 생성물로부터 재생시킬 수 있다. 한 방법은 혼합물 예컨대 공용 혼합물에서의 전기분해를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 반응 생성물은 적어도 몇몇 산화물 예컨대 란타넘계원소 금속 산화물(예컨대  $\text{La}_2\text{O}_3$ )을 포함할 수 있다. 수산화물 또는 산화물을 염산과 같은 약산에 용해시켜 NaCl 또는  $\text{LaCl}_3$ 와 같은 상응하는 염을 형성할 수 있다. 상기 기체들은 저압에서 스트림 흐름일 수 있다. 상기 염을 생성물 환원제 예컨대 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 처리하여 원래의 환원제를 형성할 수 있다. 한 실시양태에서, 제 2 환원제는 알칼리 토금속, 바람직하게는 Ca이며, 이때 NaCl 또는  $\text{LaCl}_3$ 가 Na 또는 La 금속으로 환원된다. 당해 분야 숙련자들에게 공지된 방법은 코튼[48]에 제시되어 있으며, 그 전 개시내용을 본원에 참고로 인용한다. 추가의  $\text{CaCl}_2$  생성물 역시 회수되고 재순환된다. 다른 실시양태에서, 상기 산화물은 고온에서  $\text{H}_2$ 에 의해 환원된다.

[0448]

$\text{NaAlH}_4$ 가 환원제인 한 실시양태에서, 생성물은 R-Ni 생성물로부터 분리될 필요가 없는 Na 및 Al을 포함한다. R-Ni는 분리 없이 촉매 공급원으로서 재생된다. 재생은 NaOH의 첨가에 의할 수 있다. NaOH는 건조시켜 재사용하기 위한[50] R-Ni의 Al을 부분적으로 에칭[49]시킬 수 있다. 다르게는, Na 및 Al은 상기 반응 생성물 혼합물로부터 동일계 내에서 반응하거나 분리되고, 코튼[51]에 의하거나 또는 회수된 NaH와 Al이  $\text{NaAlH}_4$ 를 형성하는 반응에 의해 제시된 바와 같이  $\text{H}_2$ 와 반응하여  $\text{NaAlH}_4$ 를 형성한다.

[0449]

R-Ni는 NaH 촉매의 공급원으로서 NaOH를 갖는 바람직한 HSA 물질이다. 한 실시양태에서, 제조업자로부터 입수한 Na 함량은 R-Ni 그램당 약 0.01 mg 내지 100 mg, 바람직하게는 R-Ni 그램당 약 0.1 mg 내지 10 mg, 가장 바람직하게는 R-Ni 그램당 약 1 mg 내지 10 mg이다. R-Ni 또는 Ni의 알로이는 또한 조촉매(promoter) 예컨대 Zn, Mo, Fe 및 Cr 중에서 하나 이상을 더 포함할 수 있다. R-Ni 또는 알로이는 더블유.알. 그레이스 데이비드슨 라니(W.R. Grace Davidson Raney) 2400, Raney 2800, Raney 2813, Raney 3201 및 Raney 4200, 바람직하게는 2400이거나, 또는 이들 물질의 에칭 또는 Na-도핑된 실시양태 중에서 하나 이상일 수 있다. R-Ni의 NaOH 함량은 약 1.01 내지 1000배 범위의 배수로 증가될 수 있다. 고체 NaOH는 볼 밀링과 같은 수단에 의해 혼합함으로써 첨가될 수 있거나, 또는 용액 중에 용해되어 바람직한 농도 또는 pH를 달성할 수 있다. 용액을 R-Ni에 첨가하고 물을 증발시켜 도핑을 달성할 수 있다. 도핑은 R-Ni의 그램당 약 0.1  $\mu\text{g}$  내지 100 mg, 바람직하게는 R-Ni의 그램당 약 1  $\mu\text{g}$  내지 100  $\mu\text{g}$ , 가장 바람직하게는 R-Ni의 그램당 약 5  $\mu\text{g}$  내지 50  $\mu\text{g}$  범위일 수 있다. 한 실시양태에서, 0.1 g의 NaOH를 100 ml의 증류수에 용해시키고, 10 ml의 NaOH를 500 g의 비-디캔팅 R-Ni(더블유.알. 그레이스 케미칼 캄파니로부터 입수가능하며, Na의 초기 총 함량이 약 0.1중량%인 로트 #2800/05310)에 첨가한다. 이어서, 혼합물을 건조시킨다. 건조는 65시간 동안 진공 하에서 50°C로 가열함으로써 달성될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 도핑은 R-Ni와 함께 NaOH 예컨대 R-Ni의 그램당 약 1 내지 10 mg의 NaOH를 볼 밀링함으로써 달성될 수 있다.

[0450]

R-Ni는 표준 R-Ni 건조 과정[50]에 따라 건조될 수 있다. R-Ni는 진공 하에 약 10 내지 500°C의 온도 범위에서 디캔팅 및 건조될 수 있고, 바람직하게는 50°C에서 건조된다. 지속 기간은 약 1시간 내지 200시간, 바람직하게는 약 65시간 범위일 수 있다. 한 실시양태에서, 건조된 R-Ni의 H 함량은 약 1 ml 내지 100 ml H/g R-Ni, 바람직하게는 약 10 내지 50 ml H/g R-Ni(여기서, ml 기체는 STP 상태임) 범위이다. 건조 중 및 그 후의 건조 온도, 시간, 진공 압력 및 기체(존재하는 경우, 예컨대 He, Ar 또는  $\text{H}_2$ )의 흐름을 제어하여 건조 및 바람직한 H 함량을 달성한다.

[0451]

NaOH와 같은 NaH 촉매 공급원에 의해 도핑된 R-Ni의 한 실시양태에서, Ni/A 알로이으로부터 R-Ni의 제조는 상기 알로이를 NaOH 수용액으로 에칭시키는 단계를 포함한다. NaOH의 농도, 에칭 시간 및 세척 교환을 변화시켜 바람직한 수준의 NaOH 혼입을 달성할 수 있다. 한 실시양태에서, NaOH 용액은 무-산소이다. 물 농도는 약 1 내지 10 M 범위, 바람직하게는 약 5 내지 8 M 범위, 가장 바람직하게는 약 7 M이다. 한 실시양태에서, 상기 알로이를 약 50°C에서 약 2시간 동안 NaOH와 반응시킨다. 이어서, 상기 용액을 물 예컨대 탈이온수에 의해  $\text{Al}(\text{OH})_3$  침전물이 형성될 때까지 희석시킨다. 이 경우, NaOH와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 수용성  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 를 형성하는 반응을 적어도 부분적으로 방지하여 NaOH가 R-Ni 내로 혼입되도록 한다. 상기 혼입은 디캔팅 없이 R-Ni를 건조시킴으로써 달성될 수 있다. 희석된 용액의 pH는 8 내지 14, 바람직하게는 9 내지 12, 가장 바람직하게는 약 10 내지 11 범위일 수 있다. 약 12시간 동안 상기 용액을 통해 아르곤을 발포시킬 수 있고, 이어서 상기 용액을 건조시킬 수 있다.

[0452]

환원제와 촉매 공급원이 하이드리노(식 (1)로 주어지는 상태를 갖는 H)를 형성하는 반응에 이어서, 환원제 및 촉매 공급원을 재생시킨다. 한 실시양태에서, 반응 생성물이 분리된다. 환원제 생성물은 촉매 공급원의 생성물로부터 분리될 수 있다. 환원제 및 촉매 공급원 중 하나 이상이 분말인 한 실시양태에서, 상기 생성물은 입자 크기, 형상, 중량, 밀도, 자력 또는 유전 상수 중 하나 이상에 기초하여 기계적으로 분리된다. 크기 및 형상에서 상당한 차이를 갖는 입자들은 체를 사용하여 기계적으로 분리될 수 있다. 밀도에서 큰 차이를 갖는 입자들은 부력 차에 의해 분리될 수 있다. 유전 상수에서 큰 차이를 갖는 입자들은 정전기적으로 분리될 수 있다. 한 실시양태에서, 임의의 소결작용을 방지시키기 위해 상기 생성물을 분쇄한다. 상기 분쇄는 볼 밀에 의할 수 있다.

[0453]

당해 분야 숙련자들에게 공지된 방법이 통상적인 실험의 적용에 의해 본 발명의 분리에 적용될 수 있다. 일반적으로, 기계적 분리는 4개 군, 즉 얼리(Earle)[52](그 전체 개시내용을 본원에 참고로 인용함)에 기술되어 있는 바와 같이 침강, 원심분리, 여과 및 체질로 분리될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 입자들의 분리는 체질 및 분립기의 사용 중 하나 이상에 의해 달성된다. 입자들의 크기 및 형상은 출발 물질에서 선택하여 바람직한 생성물 분리를 달성할 수 있다.

[0454]

추가 실시양태에서, 상기 환원제는 분말이거나 또는 분말로 전환되고, HSA 물질과 같은 반응 생성물 혼합물의 다른 성분들로부터 기계적으로 분리된다. 실시양태에서, Na, NaH 및 탄탈계원소는 환원제 및 환원제 공급원 중 하나 이상을 포함하고, HSA 물질 성분은 R-Ni이다. 상기 환원제 생성물은, 임의의 미반응된 비-분말 환원제 금속을 수소화물로 전환시키므로써 생성물 혼합물로부터 분리될 수 있다. 상기 금속 수소화물을 분쇄하여 분말을 형성할 수 있다. 이어서, 상기 분말을 입자들의 크기 차이를 기초로 다른 생성물 예컨대 촉매 공급원의 그것으로부터 분리할 수 있다. 상기 분리는, 특정 크기 범위를 선택해서 분리시키는 일련의 체상에서 혼합물을 진탕시켜 행할 수 있다. 다르게는, 또는 체질과 조합하여, 입자들 간의 큰 자화율(magnetic susceptibility) 차이를 기준으로 금속 수소화물 또는 금속 입자들로부터 R-Ni 입자들을 분리한다. 상기 환원된 R-Ni 생성물은 자성일 수 있다. 상기 미반응된 탄탈계원소 금속 및 수소화된 금속 및 임의의 산화물 예컨대  $\text{La}_2\text{O}_3$ 는 각각 약한 상자성체 및 반자성체이다. 상기 생성물 혼합물을 일련의 강한 자석 단독 또는 하나 이상의 체와 조합된 강한 자석에서 진탕하여, R-Ni 생성물 입자들의 상기 자석에 상대적으로 강한 접착 또는 부착 및 두 부류의 입자들의 크기 차이 중 하나 이상에 기초하여 분리할 수 있다. 체가 사용되고 자기장이 인가되는 한 실시양태에서, 상기 후자는 중력에 추가로 힘을 더하여 상기 체를 통해 보다 작은 R-Ni 생성물 입자들을 유인하는 한편, 상기 환원제 생성물의 약한 상자성 또는 반자성은 상대적으로 큰 크기 때문에 체 위에 유지된다. 알칼리 금속은 가열 및 선택적으로는 진공을 적용함으로써 그 상응하는 수소화물로부터 회수될 수 있다. 상기 방출된 수소는 반복적인 반응-재생 사이클의 또 다른 배워 내에서 알칼리 금속과 반응할 수 있다. 여러 단계에서의 상기 사이클에서는 적어도 하나의 배워가 존재할 수 있다. 상기 수소화물 및 임의의 다른 화합물(들)을 분리한 다음에 반응시켜 상기 수소화물로부터의 금속 형성과는 별도로 금속을 형성할 수 있다.

[0455]

한 실시양태에서, 반응 혼합물은, 바람직하게는 반응물이 R-Ni와 같은 HSA 물질의 표면상에 존재하는 경우에 증착 기법에 의해 재생된다. 표면상의 NaH 촉매공급원 및 HSA 물질과 같은 NaH 촉매 형성을 지지하는 물질 중 하나 이상을 포함하는 다른 코팅된 바람직한 반응물을 갖는 추가 실시양태에서, 상기 반응물은 기체 스트림을 R-Ni와 같은 HSA 물질과 반응시킴으로써 제공된다. 상기 증착된 반응물은 Na, NaH,  $\text{Na}_2\text{O}$ , NaOH, Al, Ni, NiO,  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ,  $\beta$ -알루미나,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ (n은 1 내지 1000의 정수, 바람직하게는 11임),  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 및 알파, 베타 및 감마 형태의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 군 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직한 반응물이거나, 또는 바람직한 반응물 일 뿐만 아니라, 기체 스트림의 순서 및 조성 및 화학으로 전환되어 상기 기체 스트림으로부터 반응물을 형성하는 증착된 원소, 화합물, 중간체 및 중은 증착 분야 숙련자들에게 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 알칼리 금속이 직접적으로 증착될 수 있고, Al과 같이 낮은 증기 압력을 갖는 임의의 금속이 상기 기체 할라이드 또는 수소화물로부터 증착될 수 있다. 더욱이, 산화물 생성물 예컨대  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 수소 공급원과 반응하여 수산화물 예컨대 NaOH를 형성할 수 있다. 수소 공급원은 NaOH를 재생시키기 위해 수증기 기체 스트림을 포함할 수 있다. 다르게는, NaOH는  $\text{H}_2$  또는  $\text{H}_2$  공급원을 사용하여 형성될 수 있다. 또한, R-Ni와 같은 HSA 물질의 수소화는 수소 기체를 공급하고, 펌핑과 같은 수단에 의해 과량의 수소를 제거함으로써 달성될 수 있다. NaOH는 수증기 또는 수소 기체와 같은 공급원으로부터 반응된 H의 총 물수를 정밀하게 제어함으로써 화학양론적으로 재생될 수 있다. 이 단계에서 형성된 임의의 추가적인 Na 또는 NaH는 각각 증발, 및 분해 및 증발에 의해 제거될 수 있다. 다르게는, 산화물 또는 수산화물 생성물 예컨대  $\text{Na}_2\text{O}$  또는 과량의 NaOH가 제거될 수 있다. 이는, 증류 또는 증발에 의해 제거될 수 있는 NaI와 같은 할라이드로의 전환에 의해 달성될 수 있다. 상기 증발은 가열에 의해 그리고

승온에서 진공을 유지함으로써 달성될 수 있다. 할라이드로의 전환은 HI와 같은 산과의 반응에 의해 달성될 수 있다. 상기 처리는 상기 산 기체를 포함하는 기체 스트림에 의할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 임의의 과량의 NaOH는 승화에 의해 제거된다. 이는 코튼[53]에 의해 제시된 바와 같이 350 내지 400℃의 온도 범위에서 진공 하에 일어난다. 임의의 증발, 증류, 운반, 기체 스트림 공정 또는 관련된 반응물 공정은 캐리어 기체를 추가로 포함할 수 있다. 캐리어 기체는 불활성 기체 예컨대 회가스일 수 있다. 추가적인 단계는 기계적 혼합 또는 분리를 포함할 수 있다. 예를 들어, NaOH 및 NaH는 또한 각각 불 밀링 및 체질과 같은 방법에 의해 증착되거나 또는 기계적으로 제거될 수 있다.

[0456]

\*환원제가 바람직한 제 1 원소 예컨대 Na 외의 원소인 경우, 다른 원소는 당해 분야에 공지되어 있는 방법을 사용하여 제 2 원소 예컨대 Na에 의해 치환될 수 있다. 하나의 단계는 과량의 환원제의 증발을 포함할 수 있다. 고 표면적 물질 예컨대 R-Ni를 에칭시킬 수 있다. 상기 에칭은 염기, 바람직하게는 NaOH에 의할 수 있다. 상기 에칭된 생성물은 예컨대 디켄팅 및 가능하게는 원심분리에 의해 기계적으로 제거된 물과 같은 실질적으로 임의의 모든 용매에 의해 디켄팅될 수 있다. 상기 에칭된 R-Ni는 진공 하에 건조되고 재순환될 수 있다.

[0457]

추가적인 MH-형 촉매 및 반응

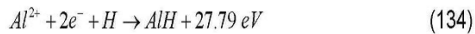
[0458]

MH 유형의 또 다른 촉매 시스템은 알루미늄을 포함한다. AlH의 결합 에너지는 2.98 eV이다[44]. Al의 제 1 및 제 2 이온화 에너지는 각각 5.985768 eV 및 18.82855 eV이다[1]. 이들 에너지를 기초로, AlH의 결합 에너지 + Al의  $Al^{2+}$  로의 이중 이온화( $t=2$ )가 식 (2)에서의  $m=1$ 과 등가인 27.79 eV(27.2 eV)이기 때문에, AlH 분자는 촉매 및 H 공급원으로 작용할 수 있다. 상기 촉매 반응은 다음과 같이 주어진다:

[0459]

$$27.79 \text{ eV} + AlH \rightarrow Al^{2+} + 2e^- + H \left[ \frac{a_H}{(2)} \right] + [(2)^2 - 1^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (133)$$

[0460]



[0461]

그리고, 전체 반응은 다음과 같다:

[0462]

$$H \rightarrow H \left[ \frac{a_H}{(2)} \right] + [(2)^2 - 1^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (135)$$

[0463]

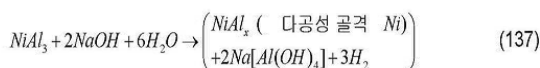
한 실시양태에서, 반응 혼합물은 AlH 분자 및 AlH 분자 공급원 중 하나 이상을 포함한다. AlH 분자 공급원은 Al 금속 및 수소 공급원, 바람직하게는 수소 원자를 포함할 수 있다. 수소 공급원은 수소화물, 바람직하게는 R-Ni일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 촉매 AlH는 Al의 산화물 또는 수산화물과 환원제의 반응에 의해 생성된다. 상기 환원제는 앞서 제시된 NaOH 환원제 중 하나 이상을 포함한다. 한 실시양태에서, H 공급원은 Al 공급원에 제공하여 촉매 AlH를 형성한다. Al 공급원은 금속일 수 있다. H 공급원은 수산화물일 수 있다. 수산화물은 알칼리, 알칼리 토 수산화물, 전이 금속 수산화물 및  $Al(OH)_3$  중 하나 이상일 수 있다.

[0464]

라니 니켈은 하기의 두 반응 단계에 의해 제조될 수 있다:



[0465]



[0466]

$Na[Al(OH)_4]$ 는 농축된 NaOH 중에 쉽게 용해된다. 이는 탈산소화된 물에서 세척시킬 수 있다. 제조된 Ni는 Al (약 10중량%, 변할 수 있음)을 함유하고, 다공성이고, 큰 표면적을 갖는다. 이는 Ni 격자 및  $Ni-AlH_x$  ( $x=1,2,3$ ) 둘 다에서 다량의 H를 함유한다.

[0467]

R-Ni는 또 다른 원소와 반응하여 AlH 분자의 화학적 방출을 야기하고, 이어서 식 (133) 내지 (135)에 제시된 반응에 따른 촉매작용을 진행한다. 한 실시양태에서, AlH 방출은 환원 반응, 에칭 또는 알로이 형성에 의해 유발된다. 하나의 이러한 다른 원소 M은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로서, R-Ni의 Ni 부분과 반응하여  $AlH_x$

성분을 형성함으로써 후속적으로 촉매작용을 경험하는 AlH 분자들을 방출한다. 한 실시양태에서, M은 Al 수산화물 또는 산화물과 반응하여 Al 금속을 형성하고, 이는 또한 H와 반응하여 AlH를 형성할 수 있다. 상기 반응은 가열에 의해 개시될 수 있고, 속도는 온도를 제어함으로써 제어될 수 있다. M(알칼리 금속 또는 알칼리 토 금속) 및 R-Ni는 임의의 바람직한 물 비로 존재한다. 각각의 M 및 R-Ni는 0 초과 및 100% 미만의 물 비로 존재한다. 바람직하게는, M과 R-Ni의 물 비는 비슷하다.

[0468]

한 실시양태에서, Al 원자는 표면에 증착된다. 상기 표면은 AlH 분자들을 형성하기 위한 지지체 또는 H 원자 공급원일 수 있다. 상기 표면은 수소화물 및 수소 해리제 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 표면은 수소화될 수 있는 R-Ni일 수 있다. 상기 증착은 Al 원자들 공급원을 함유하는 저장조로부터 형성될 수 있다. Al 공급원은 가열에 의해 제어될 수 있다. 가열시 Al 원자를 제공하는 한 공급원은 Al 금속이다. 상기 표면은 증착 동안 저온 예컨대 실온으로 유지될 수 있다. Al-코팅된 표면을 가열하여 Al과 H를 반응시켜 AlH를 형성할 수 있고, 또한 AlH 분자를 반응시켜 식 (1)에 의해 주어진 H 상태를 형성할 수 있다. Al 및 다른 원소들 예컨대 하나 이상의 금속 층을 형성하기 위해 당해 분야에 널리 알려져 있는 다른 박막 증착 기법은 본 발명의 실시양태를 추가로 포함한다. 이러한 실시양태는 물리적 분무, 전기-분무, 에어로졸, 전기-아크 용접, 크누센 셀 제어 방출, 디스펜서-캐소드 주입, 플라즈마 증착, 스퍼터링 및 추가의 코팅 방법 및 시스템 예컨대 Al의 미세 분산 용융, Al의 전기도금 및 Al의 화학적 증착을 포함한다.

[0469]

한 실시양태에서, AlH 공급원은 R-Ni 및 당해 분야에 공지된 Al의 다른 Raney 금속 또는 알로이 예컨대 Ni, Cu, Si, Fe, Ru, Co, Pd, Pt 및 다른 원소 및 화합물 중에서 하나 이상을 포함하는 R-Ni 또는 알로이를 포함한다. R-Ni 및 알로이는 또한 조촉매 예컨대 Zn, Mo, Fe 및 Cr 중 하나 이상을 포함할 수 있다. R-Ni 또는 알로이는 더블유.알. Grace Raney 2400, Raney 2800, Raney 2813, Raney 3201, Raney 4200, 또는 이들 물질의 예칭 또는 Na-도핑된 실시양태 중 하나 이상일 수 있다. AlH 촉매 시스템의 또 다른 실시양태에서, 촉매 공급원은 Ni/Al 알로이를 포함하며, 이때 Al 대 Ni 비는 약 10 내지 90%, 바람직하게는 약 10 내지 50%, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 30% 범위이다. 촉매 공급원은 팔라듐 또는 백금을 포함할 수 있고, Raney 금속으로서 Al을 더 포함한다.

[0470]

AlH 공급원은 AlH<sub>3</sub>를 더 포함할 수 있다. AlH<sub>3</sub>는 Ni상에 또는 그와 함께 증착되어 NiAlH<sub>x</sub> 알로이를 형성할 수 있다. 상기 알로이는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 같은 금속의 첨가에 의해 활성화될 수 있다. 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 AlH<sub>3</sub>, R-Ni 및 금속 예컨대 알칼리 금속을 포함한다. 상기 금속은 저장조로부터의 증발에 의하거나 또는 승온에서 R-Ni 상으로 흐르는 공급원으로부터의 중력에 의해 공급될 수 있다. 한 실시양태에서, AlH 분자 또는 Al 및 수소화된 R-Ni는 다른 반응물 시스템용으로 개시된 시스템 및 방법 이후의 시스템 및 방법에 의해 재생될 수 있다. MH 유형의 또 다른 촉매 시스템은 염소를 포함한다. HCl의 결합 에너지는 4.4703 eV이다[44]. Cl의 제 1, 제 2 및 제 3 이온화 에너지는 각각 12.96764 eV, 23.814 eV 및 39.61 eV이다 [1]. 이들 에너지를 기초로, HCl의 결합 에너지 + Cl의 Cl<sup>3+</sup>로의 삼중 이온화(t=3)가 식 (2)에서의 m=3과 등가인 80.86 eV(3·27.2 eV)이기 때문에, HCl은 촉매 및 H 공급원으로 작용할 수 있다. 상기 촉매 반응은 다음과 같이 주어진다:

[0471]

$$80.86 \text{ eV} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^{3+} + 3e^- + \text{H} \left[ \frac{a_H}{(4)} \right] + [(4)^2 - 1^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (138)$$

[0472]

$$\text{Cl}^{3+} + 3e^- + \text{H} \rightarrow \text{HCl} + 80.86 \text{ eV} \quad (139)$$

[0473]

그리고, 전체 반응은 다음과 같다:

[0474]

$$\text{H} \rightarrow \text{H} \left[ \frac{a_H}{(4)} \right] + [(4)^2 - 1^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (140)$$

[0475]

한 실시양태에서, 반응 혼합물은 HCl 또는 HCl 공급원을 포함한다. 공급원은 NH<sub>4</sub>Cl 또는 고체 산 및 염소 예컨대 알칼리 또는 알칼리 토 염화물일 수 있다. 상기 고체 산은 MHSO<sub>4</sub>, MHSO<sub>3</sub>, MH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 및 MHPO<sub>4</sub> 중 하나 이상일 수 있으며, 이때 M은 양이온 예컨대 알칼리 또는 알칼리 토 양이온이다. 다른 이러한 고체 산은 당해 분야 속

런자들에게 공지되어 있다. 한 실시양태에서, 상기 반응물은 이온성 격자 내의 HCl 촉매 예컨대 알칼리 또는 알칼리 토 할라이드, 바람직하게는 염화물 내의 HCl을 포함한다. 한 실시양태에서, 반응 혼합물은  $H_2SO_4$ 와 같은 강산 및 NaCl과 같은 이온성 화합물을 포함한다. 산과 이온성 화합물 예컨대 NaCl의 반응은 결정 격자 내의 HCl을 생성하여 하이드리노 촉매 및 H 공급원으로 작용한다.

[0476]

일반적으로, 결합 에너지와 t 전자들의 이온화 에너지의 합이 대략  $m \cdot 27.2$  eV(여기서, m은 표 2에 제정수임)가 되도록 하는 연속 에너지 준위로, M-H 결합의 파괴에 의해 제공되는 하이드리노를 생성하기 위한 MH 형 수소 촉매 및 t 전자들의 각각의 M 원자로부터의 이온화가 하기 표 2에 주어지 있다. 각각의 MH 촉매는 제 1 컬럼에 제시되어 있고, 상응하는 M-H 결합 에너지는 제 2 컬럼에 제시되어 있다. 제 1 컬럼에 제시된 MH 종의 원자 M은 이온화하여 제 2 컬럼의 결합 에너지와 함께  $m \cdot 27.2$  eV의 순 반응 엔탈피를 제공한다. 촉매의 엔탈피는 제 8 컬럼에 제시되어 있고, 이때 m은 제 9 컬럼에 제시되어 있다. 이온화에 참여하는 전자들은 이온화 포텐셜(이온화 에너지 또는 결합 에너지라고도 함)로 제시되어 있다. 예를 들어, NaH의 결합 에너지, 즉 1.9245 eV[44]는 제 2 컬럼에 제시되어 있다. 원자 또는 이온의 n번째 전자의 이온화 포텐셜은  $IP_n$ 으로 표시되며 CRC[1]에 제시되어 있다. 예를 들어,  $Na + 5.13908 \text{ eV} \rightarrow Na^+ + e^-$  및  $Na + 47.2864 \text{ eV} \rightarrow Na^{2+} + e^-$ . 제 1 이온화 포텐셜, 즉  $IP_1 = 5.13908 \text{ eV}$  및 제 2 이온화 포텐셜, 즉  $IP_2 = 47.2864$ 는 각각 제 2 및 제 3 컬럼에 제시되어 있다. NaH 결합의 파괴에 대한 순 반응 엔탈피 및 Na의 이중 이온화는 각각 제 8 컬럼에 제시된 바와 같이 54.35 eV이고 제 9 컬럼에 제시된 바와 같이 m=2이다. 또한, H는 하기 표 2에 제시된 MH 분자들 각각과 반응하여, 예시적인 식 (92)에 제시된 바와 같이 MH 단독의 촉매 반응 생성물에 대해 상대적으로 1씩 증가하는 양자수 p를 갖는 하이드리노를 형성한다(식 (1)).

[0477]

하기의 표2는 약  $m \cdot 27.2$  eV의 순 반응 엔탈피를 제공할 수 있는 MH 형 수소 촉매를 나타낸 것이다.

표 2

| 촉매  | M-H<br>결합<br>에너지 | $IP_1$   | $IP_2$   | $IP_3$   | $IP_4$  | $IP_5$ | 엔탈피    | m |
|-----|------------------|----------|----------|----------|---------|--------|--------|---|
| AlH | 2.98             | 5.985768 | 18.82855 |          |         |        | 27.79  | 1 |
| BiH | 2.936            | 7.2855   | 16.703   |          |         |        | 26.92  | 1 |
| ClH | 4.4703           | 12.96763 | 23.8136  | 39.61    |         |        | 80.86  | 3 |
| CoH | 2.538            | 7.88101  | 17.084   |          |         |        | 27.50  | 1 |
| GeH | 2.728            | 7.89943  | 15.93461 |          |         |        | 26.56  | 1 |
| InH | 2.520            | 5.78636  | 18.8703  |          |         |        | 27.18  | 1 |
| NaH | 1.925            | 5.139076 | 47.2864  |          |         |        | 54.35  | 2 |
| RuH | 2.311            | 7.36050  | 16.76    |          |         |        | 26.43  | 1 |
| SbH | 2.484            | 8.60839  | 16.63    |          |         |        | 27.72  | 1 |
| SeH | 3.239            | 9.75239  | 21.19    | 30.8204  | 42.9450 |        | 107.95 | 4 |
| SiH | 3.040            | 8.15168  | 16.34584 |          |         |        | 27.54  | 1 |
| SnH | 2.736            | 7.34392  | 14.6322  | 30.50260 |         |        | 55.21  | 2 |

[0478]

MH 형 촉매의 다른 실시양태에서, 반응물은 SbH, SiH, SnH 및 InH의 공급원을 포함한다. 상기 촉매 MH를 제공하는 실시양태에서, 상기 공급원은 M,  $H_2$  공급원 및  $MH_x$  예컨대 Sb, Si, Sn 및 In 및  $H_2$  공급원, 및  $SbH_3$ ,  $SiH_4$ ,  $SnH_4$  및  $InH_3$  중에서 하나 이상을 포함한다.

[0480]

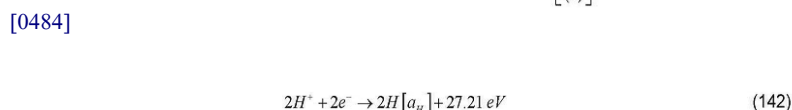
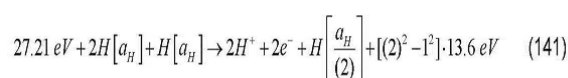
반응 혼합물은 H 공급원 및 촉매 공급원을 더 포함하며, 이때 H 및 촉매의 하나 이상의 공급원은 HCl 촉매를 형성하는 고체 산 또는  $NH_4X$ (여기서, X는 할라이드, 바람직하게는 Cl임)일 수 있다. 바람직하게는, 상기 반응 혼합물은  $NH_4X$ , 고체 산, NaX, LiX, KX, NaH, LiH, KH, Na, Li, K, 지지체, 수소 해리제 및  $H_2$  중에서 하나 이상을 포함할 수 있으며, 여기서, X는 할라이드, 바람직하게는 Cl이다. 상기 고체 산은  $NaHSO_4$ ,  $KHSO_4$ ,  $LiHSO_4$ ,  $NaHCO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $LiHCO_3$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $Li_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $KH_2PO_4$  및  $LiH_2PO_4$ 일 수 있다. 상기 촉매는 NaH, Li, K 및 HCl 중에서 하나 이상일 수 있다. 상기 반응 혼합물은 해리제 및 지지체 중 하나 이상을 더 포함할 수 있다.



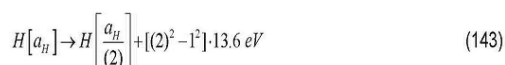
[0481] 당해 분야에 널리 공지되어 있는 다른 박막 증착 기법은 본 발명의 실시양태를 추가로 포함한다. 이러한 실시양태는 물리적 분무, 전기-분무, 에어로졸, 전기-아크 용접, 크누센 셀 제어 방출, 디스펜서-캐소드 주입, 플라즈마 증착, 스퍼터링 및 추가의 코팅 방법 및 시스템 예컨대 M의 미세 분산 용융, M의 전기도금 및 M의 화학적 증착을 포함하며, 여기서, MH는 촉매를 포함한다.

[0482] M 알로이 예컨대 각각 AlH 및 Al을 포함하는 MH 공급원의 경우, 상기 알로이는 H<sub>2</sub> 공급원 예컨대 H<sub>2</sub> 기체에 의해 수소화될 수 있다. H<sub>2</sub>는 반응 중에 상기 알로이에 공급될 수 있거나, 또는 H<sub>2</sub>는 반응 중에 변하는 H 압력과 함께 바람직한 H 함량의 알로이를 형성하도록 공급될 수 있다. 이 경우, 초기 H<sub>2</sub> 압력은 약 제로(0)일 수 있다. 상기 알로이는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 같은 금속의 첨가에 의해 활성화될 수 있다. MH 촉매 및 MH 공급원의 경우, 수소 기체는 약 1 Torr 내지 100 atm, 바람직하게는 약 100 Torr 내지 10 atm, 더욱 바람직하게는 약 500 Torr 내지 2 atm 범위로 유지될 수 있다. 다른 실시양태에서, 수소 공급원은 수소화물 예컨대 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수소화물 또는 전이 금속 수소화물로부터 제공된다.

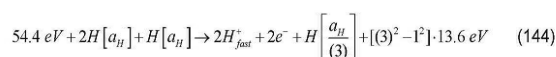
[0483] 고 밀도의 수소 원자는 삼체 충돌(three-body-collision) 반응을 수행하여 하이드리노를 형성하며, 이때 두 개의 추가 H 원자들이 이온화할 때, 하나의 H 원자는 전이하여 식 (1)로 주어지는 상태를 형성한다. 반응은 다음과 같이 주어진다:



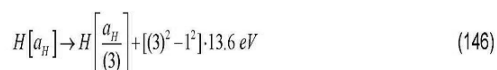
[0484] 그리고, 전체 반응은 다음과 같다:



[0485] \*또 다른 실시양태에서, 상기 반응은 다음과 같이 주어진다:



[0486] 그리고, 전체 반응은 다음과 같다:



[0487] 한 실시양태에서, 고 밀도의 H 원자를 제공하는 물질은 R-Ni이다. H 원자는 R-Ni 내 H의 분해 및 H<sub>2</sub> 공급원 예컨대 셀에 제공된 H<sub>2</sub> 기체로부터 H<sub>2</sub>의 해리 중에서 하나 이상으로부터 제공될 수 있다. R-Ni는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 M과 반응하여 H 원자 층의 생성을 촉진함으로써 촉매작용을 일으킬 수 있다. R-Ni는 금속 M을 증발시킨 다음에 수소를 첨가하여 상기 R-Ni를 재수소화시킴으로써 재생될 수 있다.

[0488] 참고문헌

[0489] 1. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78 th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1997), p. 10-214 to 10-216; hereafter referred to as "CRC".

[0490] 2. R. L. Mills, "The Nature of the Chemical Bond Revisited and an Alternative Maxwellian Approach", Physics Essays, Vol. 17, No. 3, (2004), pp. 342-389. Posted at <http://www.blacklightpower.com/pdf/technical/H2PaperTableFiguresCaptions111303.pdf> which is



incorporated by reference.

- [0496] 3. R. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, W. Good, P. Jansson, M. Nansteel, J. He, A. Voigt, "Spectroscopic and NMR Identification of Novel Hydroxide Ions in Fractional Quantum Energy States Formed by an Exothermic Reaction of Atomic Hydrogen with Certain Catalysts", *European Physical Journal-Applied Physics*, Vol. 28, (2004), pp. 83-104.
- [0497] 4. R. Mills and M. Nansteel, P. Ray, "Argon-Hydrogen-Strontium Discharge Light Source", *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 30, No. 2, (2002), pp. 639-653.
- [0498] 5. R. Mills and M. Nansteel, P. Ray, "Bright Hydrogen-Light Source due to Resonant Energy Transfer with Strontium and Argon Ions", *New Journal of Physics*, Vol. 4, (2002), pp. 70.1-70.28.
- [0499] 6. R. Mills, J. Dong, Y. Lu, "Observation of Extreme Ultraviolet Hydrogen Emission from Incandescently Heated Hydrogen Gas with Certain Catalysts", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 25, (2000), pp. 919-943.
- [0500] 7. R. Mills, M. Nansteel, 및 P. Ray, "Excessively Bright Hydrogen-Strontium Plasma Light Source Due to Energy Resonance of Strontium with Hydrogen", *J. of Plasma Physics*, Vol. 69, (2003), pp. 131-158.
- [0501] \*8. H. Conrads, R. Mills, Th. Wrubel, "Emission in the Deep Vacuum Ultraviolet from Plasma Formed by Incandescently Heating Hydrogen Gas with Trace Amounts of Potassium Carbonate", *Plasma Sources Science and Technology*, Vol. 12, (3003), pp. 389-395.
- [0502] 9. R. L. Mills, J. He, M. Nansteel, B. Dhandapani, "Catalysis of Atomic Hydrogen to New Hydroxide as New Power Source", submitted.
- [0503] 10. R. L. Mills, M. Nansteel, J. He, B. Dhandapani, "Low-Voltage EUV and Visible Light Source Due to Catalysis of Atomic Hydrogen", submitted.
- [0504] 11. J. Phillips, R.L. Mills, X. Chen, "Water Bath Calorimetric Study of Excess Heat in 'Resonance Transfer' Plasmas", *Journal of Applied Physics*, Vol. 96, No. 6, pp. 3095-3102.
- [0505] 12. R. L. Mills, X. Chen, P. Ray, J. He, B. Dhandapani, "Plasma Power Source Based on Catalytic Reaction of Atomic Hydrogen Measured by Water Bath Calorimetry", *Thermochimica Acta*, Vol. 406/1-2, (2003), pp. 35-53.
- [0506] 13. R. L. Mills, Y. Lu, M. Nansteel, J. He, A. Voigt, B. Dhandapani, "Energetic Catalyst-Hydrogen Plasma Reaction as Potential New Energy Source", Division of Fuel Chemistry, Session: Chemistry of Solid, Liquid, 및 Gaseous Fuels, 227th American Chemical Society National Meeting, March 28-April 1, 2004, Anaheim, CA.
- [0507] 14. R. Mills, B. Dhandapani, M. Nansteel, J. He, T. Shannon, A. Echezuria, "Synthesis and Characterization of Novel Hydroxide Compounds", *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 4, (2001), pp. 339-367.
- [0508] 15. R. Mills, B. Dhandapani, M. Nansteel, J. He, A. Voigt, "Identification of Compounds Containing Novel Hydroxide Ions by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 9, (2001), pp. 965-979.
- [0509] 16. R. Mills, B. Dhandapani, N. Greenig, J. He, "Synthesis and Characterization of Potassium Iodo Hydroxide", *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 25, Issue 12, December, (2000), pp. 1185-1203.
- [0510] 17. R. L. Mills, Y. Lu, J. He, M. Nansteel, P. Ray, X. Chen, A. Voigt, B. Dhandapani, "Spectral Identification of New States of Hydrogen", submitted.
- [0511] 18. R. L. Mills, P. Ray, "Extreme Ultraviolet Spectroscopy of Helium-Hydrogen Plasma", *J. Phys. D, Applied Physics*, Vol. 36, (2003), pp. 1535-1542.
- [0512] 19. R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, M. Nansteel, X. Chen, J. He, "New Power Source from Fractional Quantum Energy Levels of Atomic Hydrogen that Surpasses Internal Combustion", *J Mol. Struct.*, Vol.

643, No. 1-3, (2002), pp. 43-54.

- [0513] 20. R. Mills, P. Ray, "Spectral Emission of Fractional Quantum Energy Levels of Atomic Hydrogen from Helium-Hydrogen Plasma and the Implications for Dark Matter", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 3, (2002), pp. 301-322.
- [0514] 21. R. L. Mills, P. Ray, "A Comprehensive Study of Spectra of the Bound-Free Hyperfine Levels of Novel Hydroxide Ion  $\text{H}^-(1/2)$ , Hydrogen, Nitrogen, 및 Air", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 28, No. 8, (2003), pp. 825-871.
- [0515] 22. R. Mills, "Spectroscopic Identification of Novel Catalytic Reaction of Atomic Hydrogen and the Hydroxide Ion Product", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 10, (2001), pp. 1041-1058.
- [0516] 23. R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, R. M. Mayo, J. He, "Comparison of Excessive Balmer Line Broadening of Glow Discharge and Microwave Hydrogen Plasmas with Certain Catalysts", *J. of Applied Physics*, Vol. 92, No. 12, (2002), pp. 7008-7022.
- [0517] 24. R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, J. He, "Comparison of Excessive Balmer Line Broadening of Inductively and Capacitively Coupled RF, Microwave, and Glow Discharge Hydrogen Plasmas with Certain Catalysts", *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 31, No. (2003), pp. 338-355.
- [0518] 25. R. L. Mills, P. Ray, "Substantial Changes in the Characteristics of Microwave Plasma Due to Combining Argon and Hydrogen", *New Journal of Physics*, [www.njp.org](http://www.njp.org), Vol. 4, (2002), pp. 22.1-22.17.
- [0519] 26. J. Phillips, C.Chen, "Evidence of Energetic Reaction Between Helium and Hydrogen Species in RF Generated Plasmas", submitted.
- [0520] 27. R. Mills, P. Ray, R. M. Mayo, "CW HI Laser Based on Stationary Inverted Lyman Population Formed from Incandescently Heated Hydrogen Gas with Certain Group I Catalysts", *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 31, No. 2, (2003), pp. 236-247.
- [0521] 28. R. L. Mills, P. Ray, "Stationary Inverted Lyman Population Formed from Incandescently Heated Hydrogen Gas with Certain Catalysts", *J. Phys. D, Applied Physics*, Vol. 36, (2003), pp. 1504-1509.
- [0522] 29. R. Mills, P. Ray, R. M. Mayo, "The Potential for Hydrogen Water-Plasma Laser", *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 11, (2003), pp. 1679-1681.
- [0523] 30. R. Mills, *The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics* October 2007 Edition, posted at <http://www.blacklightpower.com/theory/bookdownload.shtml>.
- [0524] 31. N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds*, Volume I, Oxford, Clarendon Press, (1950), p.17.
- [0525] 32. M. D. Lamb, *Luminescence Spectroscopy*, Academic Press, London, (1978), p. 68.
- [0526] 33. R. L. Mills, "The Nature of the Chemical Bond Revisited and an Alternative Maxwellian Approach", submitted; posted at <http://www.blacklightpower.com/pdf/technical/H2PaperTableFiguresCaptions111303.pdf>.
- [0527] 34. H. Beutler, *Z. Physical Chem.*, "Die dissoziationswärme des wasserstoffmolekuls , aus einem neuen ultravioletten resonanzbandenzug bestimmt", Vol. 27B, (1934), pp. 287-302.
- [0528] 35. G. Herzberg, L.L. Howe, "The Lyman bands of molecular hydrogen", *Can. J. Phys.*, Vol. 37, (1959), pp. 636-659.
- [0529] 36. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Second Edition, W. H. Freeman, San Francisco, (1982), p. 589.
- [0530] 37. M. Karplus, R. N. Porter, *Atoms and Molecules an Introduction for Students of Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, California, (1970), pp. 447-484.
- [0531] 38. K. R. Lykke, K. K. Murray, W. C. Lineberger, "Threshold photodetachment of  $\text{H}^-$ ", *Phys. Rev. A*, Vol.

43, No. 11, (1991), pp. 6104-6107.

- [0532] 39. R. Mills, J. He, Z. Chang, W. Good, Y. Lu, B. Dhandapani, "Catalysis of Atomic Hydrogen to Novel Hydrogen Species  $H(1/4)$  and  $H_2(1/4)$  as New Power Source", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 32, No. 12, (2007), pp. 2573-2584.
- [0533] 40. W. M. Mueller, J. P. Blackledge, 및 G. G. Libowitz, Metal Hydroxide, Academic Press, New York, (1968), Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Edited by L. Schlapbach, Springer-Verlag, Berlin, 및 Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Edited by L. Schlapbach, Springer-Verlag, Berlin which is incorporate herein by reference.
- [0534] 41. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, (2005-6), pp. 4-45 to 4-97 which is herein incorporated by reference.
- [0535] 42. W. I. F. David, M. O. Jones, D. H. Gregory, C. M. Jewell, S. R. Johnson, A. Walton, P. Edwards, "A Mechanism for Non-stoichiometry in the Lithium Amide/Lithium Imide Hydrogen Storage Reaction," J. Am. Chem. Soc., 129, (2007), 1594-1601.
- [0536] 43. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York, (1972).
- [0537] 44. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, (2005-6), pp. 9-54 to 9-59.
- [0538] 45. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, Advanced 무기 Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999), Chp 6.
- [0539] 46. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, Advanced 무기 Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999), p. 95.
- [0540] 47. J-G. Gasser, B. Kefif, "Electrical resistivity of liquid nickel-lanthanum and nickel-cerium alloys", Physical Review B, Vol. 41, No. 5, (1990), pp. 2776-2783.
- [0541] 48. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, Advanced 무기 Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999).
- [0542] 49. V. R. Choudhary, S. K. Chaudhari, "Leaching of Raney Ni-Al alloy with alkali; kinetics of hydrogen evolution", J. Chem. Tech. Biotech, Vol. 33a, (1983), pp. 339-349.
- [0543] 50. R. R. Cavanagh, R. D. Kelley, J. J. Rush, "Neutron vibrational spectroscopy of hydrogen and deuterium on Raney Nickel", J. Chem. Phys., Vol. 77(3), (1982), pp. 1540-1547.
- [0544] 51. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999), pp. 190-191.
- [0545] 52. R.L. Earle, M.D. Earle, Unit Operations in Food Processing, The New Zealand Institute of Food Science & Technology (Inc.), Web Edition 2004, available at <http://www.nzifst.org.nz/unitoperations/>.
- [0546] 53. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, Advanced 무기 Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999), p. 98.
- [0547] 실험
- [0548] 본 실험 섹션에서 이후에 주어진 방정식 수, 섹션의수, 및 참고문헌의 수는 발명의 개시의 실험 섹션에 기재된 것을 참고로 한다.
- [0549] 요약
- [0550] 조사 기술의 넓은 스펙트럼으로부터의 데이터는, 수소가 이전에 생각할 수 있는 것보다 낮은 에너지 상태에서 존재할 수 있다는 것을 확고하게 일관되게 나타낸다. 예상된 반응은 다른 안정한 수소 원자로부터 에너지 수용 가능 촉매로의 비방출형 공명 에너지 전달을 수반한다. 생성물은  $H(1/p)$ , "하이드리노(hydrino) 원자"로 불리

$$n = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \dots, \frac{1}{p}$$

는 수소 원자의 분수 리드베리(Rydberg) 상태 (여기서,  $n = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \dots, \frac{1}{p}$  ( $p \leq 137$  는 정수임) 는 수소 여기 상태에 대해 리드베리 방정식에서 공지된 파라미터  $n =$  정수를 대신함) 이다. 리튬 원자 및 NaH 분자는 촉매로서 사용되기 때문에, 촉매 기준에 부합한다 - 수소 원자의 포텐셜 에너지, 27.2 eV 의 정수 배수  $m$  (예, Li 에 대해서는  $m = 3$  및 NaH 에 대해서는  $m = 2$ ) 와 같은 엔탈피 변화를 갖는 화학적 또는 물리적 공정. 신규 알칼리 할리도 하이드리노(hydrino) 수소화물 화합물 ( $MH^*X$ ;  $M = Li$  또는  $Na$ ,  $X =$  할라이드) 및 디하이드리노 분자  $H_2(1/4)$  의 상응하는 하이드리노(hydrino) 수소화물 이온  $H^-(1/4)$  의 에너지 준위의 폐쇄형 방정식에 기반을 둔 구체적인 예상을, 화학적으로 발생된 촉매작용 반응물을 사용하여 테스트했다.

[0551]

먼저, Li 촉매를 테스트했다. Li 및  $LiNH_2$  를 리튬 원자 및 원자 수소의 공급원으로서 사용했다. 수류 배치 열량측정법을 사용하여, 1g Li, 0.5g  $LiNH_2$ , 10g LiBr, 및 15g  $Pd/Al_2O_3$  으로부터 측정된 전력은  $\Delta H = -19.1$  kJ 의 에너지 밸런스와 함께 약 160W 였다. 관찰된 에너지 밸런스는 공지의 화학을 기반으로 한 최대 이론의 4.4 배였다. 다음으로, Raney 니켈 (R-Ni) 은, 전력 반응 혼합물이 화학 합성에서 사용될 때 해리제로서 쓰이고, 여기서, LiBr 은 결정에서  $H_2(1/4)$ 를 포획할 뿐만 아니라  $LiH^*X$  를 형성하기 위해 촉매작용 생성물  $H(1/4)$  의 게터(getter)로서 작용했다. ToF-SIMS 는  $LiH^*X$  피크를 보여주었다.  $^1H$  MAS NMR  $LiH^*Br$  및  $LiH^*I$  는, LiX 매트릭스에서  $H^-(1/4)$ 에 부합하는 약 -2.5 ppm 에서 크고 뚜렷한 상위필드 공명을 보여주었다. 1.13 ppm 에서의 NMR 피크는 침입형  $H_2(1/4)$ 에 부합하고, 통상의  $H_2$  의  $4^2$  배의  $H_2(1/4)$ 의 회전 주파수는 FTIR 스펙트럼의 1989  $cm^{-1}$  에서 관찰되었다.  $LiH^*Br$  결정에 대해 기록된 XPS 스펙트럼은 다른 1차 원소 피크의부재를 기반으로 한 어떤 공지의 원소로 할당될 수 없는 약 9.5 eV 및 12.3 eV 에서 피크를 보여주지만, 2가지의 화학 환경에서  $H^-(1/4)$ 의 결합 에너지에 부합했다. 에너지 공정의 한층 더한 서명은, Li 원자가 수소 원자와 함께 존재할 때, 저온(예,  $\approx 10^3 K$ ) 및 약 1-2 V/cm 의 아주 낮은 필드(field) 강도에서 공명 전달, 즉 rt-플라즈마로 불리는 플라즈마의 형성의 관찰이었다. H Balmer  $\alpha$  라인의 시간 의존성 라인 넓어짐(증대)이 아주 빠른 H ( $>40$  eV) 에 대응하여 관찰되었다.

[0552]

NaH 이 독특하게도 동력학을 달성하는 것은, 촉매 반응이 고유의 H 의 방출에 의존하기 때문인데, 상기 H 는  $H(1/4)$ 를 형성하기 위해 추가로 반응하는  $H(1/3)$ 를 형성하기 위해 전달을 부수적으로 겪는다. 고온 시차 주사 열량측정법 (DSC)은 분자 NaH 형성의 양을 증대시키기 위해 아주 느린 온도 경사율( $0.1^\circ C/min$ )에서 헬륨 분위기 하에서 이온성 NaH 에 대해 수행되었다.  $-177$  kJ/mole NaH 의 신규 발열 효과는 온도 범위  $640^\circ C - 825^\circ C$  에서 관찰되었다. 높은 전력을 달성하기 위해, 표면적 약 100  $m^2/g$  을 갖는 R-Ni 는 NaOH 로 표면-코팅되고, Na 금속과 반응하여 NaH 를 형성한다. 수류 배치 열량측정법을 사용하여, 15 g 의 R-Ni 로부터 측정된 전력은, Na 금속과 반응할 때 R-Ni 개시 물질, R-NiAl 알로이로부터  $\Delta H = 0$  kJ 와 비교하여  $\Delta H = -36$  kJ 의 에너지 밸런스와 함께 약 0.5 kW 였다. NaH 반응의 관찰된 에너지 밸런스는  $-1.6 \times 10^4$  kJ/mole  $H_2$  였다,  $-241.8$  kJ/mole  $H_2$  연소 엔탈피의 66배 이상.

[0553]

ToF-SIMS 는 소듐 하이드리노(hydrino) 수소화물,  $NaH_x$ , 피크를 보여주었다.  $NaH^*Br$  및  $NaH^*Cl$  의  $^1H$  MAS NMR 스펙트럼은 각각  $H^-(1/4)$  에 부합하는 -3.6 ppm 및 -4 ppm 에서 크고 뚜렷한 상위필드 공명을 보여주었고 1.1 ppm 에서 NMR 피크는  $H_2(1/4)$ 에 부합했다. NaCl 및 수소의 유일한 공급원인 고체산  $KHSO_4$  의 반응으로부터의  $NaH^*Cl$  은 2개의 분수 수소 상태를 포함했다.  $H^-(1/4)$  NMR 피크는 -3.97 ppm 에서 관찰되었고,  $H^-(1/3)$  피크는 또한 -3.15 ppm 에서 존재했다. 상응하는  $H_2(1/4)$  및  $H_2(1/3)$  피크는 각각 1.15 ppm 및 1.7 ppm 에서 관찰되었다.  $NaH^*Br$  에 대해 기록된 XPS 스펙트럼은  $LiH^*Br$  및  $KH^*I$  으로부터의 결과에 부합하는 약 9.5 eV 및 12.3 eV 에서  $H^-(1/4)$  피크를 보여주었고, 반면에, 소듐 하이드리노(hydrino) 수소화물은 할라이드 피크의 부재에서 6 eV 에서  $H^-(1/3)$  XPS 피크를 추가적으로 갖는 2개의 분수 수소 상태를 보여주었다. 통상의  $H_2$  의  $4^2$  배의 에너지를 갖는 예상된 회전 전달은 또한 12.5 keV 전자 빔을 사용하여 여기된  $H_2(1/4)$ 로부터 관찰되었다.

[0554]

I. 서론

[0555] 밀스(Mills) [1-12] 는 고전적인 원칙을 사용하여 결합된 전자의 구조를 해석했고, 계속해서 쿼크 규모에서 우주까지의 물리 및 화학의 기본적인 현상에 대한 관찰에 부합하는 결과와 함께 Grand Unified Theory of Classical Physics (GUTCP) 로 불리는 원칙을 기반으로 한 단일 이론을 개발했다. 이 논문은 먼저 수소 원자의 낮은 에너지 상태의 존재를 수분하는 GUTCP 의 2개의 특정 예상을 포함하는 2개의 시리즈에 있고, 이는 강력한 신규 에너지 공급원 및 수소 원자의 낮은 에너지 상태로의 전달을 나타내고 있다 [2].

[0556] GUTCP 는 이전에 생각할 수 있는 것보다 낮은 에너지 상태에서 수소를 형성하기 위해 다른 안정한 수소 원자로부터 에너지 수용 가능 측매로의 비방출형 공명 에너지 전달을 수반하는 반응을 예상한다. 구체적으로는, 생성물은 H(1/p), "하이드리노(hydrino) 원자"로 불리는 수소 원자의 분수 리드베리(Rydberg) 상태 (여기서,  $p \leq 137$  는 정수임) 는 수소 여기 상태에 대해 리드베리 방정식에서 공지된 파라미터  $n =$  정수를 대신함) 이다.  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ , Li, K, 및 NaH 이 측매로서 쓰이는 것으로 예상되기 때문에, 측매 기준에 부합한다 - 수소 원자의 포텐셜 에너지, 27.2 eV 의 정수 배와 같은 엔탈피 변화를 갖는 화학적 또는 물리적 공정. 조사 기술의 넓은 스펙트럼으로부터의 데이터는, "작은 수소"에 대해 하이드리노로 불리는 이들 상태 및 디하이드리노 분자로 불리는 상응하는 2원자 분자의 존재를 확고하게 일관되게 지지한다. 종래의 "그라운드(ground)" ( $n = 1$ ) 상태보다 낮은 에너지인 분수 쿼텀 상태에서 수소를 발생하는 수소 원자의 신규 반응의 가능성을 지지하는 이들 이전의 관련 연구 중 일부는 극자외선 (EUV) 분광법, 측매 및 수소화물 이온 생성물로부터의 특징적인 방출, 저에너지 수소 방출, 화학적 형성 플라즈마, Balmer  $\alpha$  라인 증대, H 라인의 반전 분포, 높은 전자 온도, 변칙 플라즈마 잔상 기간, 발전, 및 신규 화합물의 분석을 포함한다 [13-40].

[0557] 최근, 하이드로노스의 존재를 지지하는 어떤 예상치 못한 천체물리적 결과의 발표가 있었다. 1995년에, 밀스(Mills)는, 우주의 팽창은 측정되기 전에 암쿼크의 질량을 정확히 예상한 동일한 방정식으로부터 가속화되고 있다는 GUTCP 예상 [41] 을 발표했다. 우주론자는 놀랍게도, 이는 2000년까지 확인되었다. 밀스(Mills)는 거의 확인할 수 있는 GUTCP 를 기반으로 한 암흑 물질의 본성에 관한 다른 예상을 했다. 최근 증거를 기반으로, Bournaud 등 [42-43] 은, 암흑 물질은 중력 효과에 의한 것을 제외하고 관찰할 수 없는 것에 의해 아무튼 상이하게 행동하는 조밀한 분자 형태의 수소라는 것을 제안했다. 이론적인 모델은, 큰 질량의 은하의 충돌 파편으로부터 형성된 왜성은 비바리온성(nonbaryonic) 암흑 물질이 없어야 된다는 것을 예상했다. 그와 같이, 그의 중력은 별과 별내의 기체와 일치해야 한다. 그와 같은 재순환 은하의 의 관찰된 기체 운동학을 분석하여, 버나드(Bournaud) 등 [42-43] 은, 최근에 충돌을 경험한 큰 질량의 은하 주위의 고리에 놓여 있는 일련의 왜성 은하의 중력 질량을 측정했다. 차가운 암흑 물질 (CDM) 이론의 예상과는 반대로, 그의 결과는, 보이는 물질의 약 2 배로 계산되는 큰 질량의 어두운 성분을 함유한다는 것을 증명한다. 이 바리온성(baryonic) 암흑 물질은 차가운 수소 분자인 것으로 주장되고 있지만, CO 라인의 방출과 같은 종래의 방법에 의해 전혀 추적되지 않는다는 점에서 통상의 수소 분자와는 구별된다. 이들 결과는, 암흑 물질이 디하이드리노 분자라는 예상에 부합한다.

[0558] 암흑 물질을 함유하는 차가운 성간 구역 상에 기록된 방출 라인은 H(1/p), 방정식 (2a) 및 (2c) [29] 에 의해 주어진 수소 원자의 분수 리드베리(Rydberg) 상태에 부합했다.  $q \cdot 13.6$  eV (여기서,  $q = 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9$ , 또는 11임)의 에너지를 갖는 그와 같은 방출 라인은 또한 2% 수소를 갖는 헬륨의 마이크로파 방전에 대해 기록된 극자외선 (EUV) 분광법에 의해 관찰되었다[27- 29]. 이들  $\text{He}^+$  이 측매 기준 - 27.2 eV 의 정수 배수와 같은 엔탈피 변화를 갖는 화학적 또는 물리적 공정을 완수하는 것은,  $2 \cdot 27.2$  eV 인 54.417 eV 에서 이온화하기 때문이다.  $\text{He}^+$  측매작용 반응의 생성물, H(1/3)은 또한 다른 상태 H(1/p)로 전이하기 위한 측매로서 쓰일 수 있다.

[0559] J. R. 리드베리(Rydberg)는, 수소 원자의 모든 스펙트럼 라인은 완전한 실험식 관계에 의해 주어진다는 것을 보여주었다:

$$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1)$$

[0560] (여기서,  $R = 109,671 \text{ cm}^{-1}$ ,  $n_f = 1, 2, 3, \dots$ ,  $n_i = 2, 3, 4, \dots$  및  $n_i > n_f$  임). Bohr(보어), Schroedinger, 및 Heisenberg 는 각각 리드베르그(Rydberg) 방정식에 따라서 에너지 준위를 제공하는 수소 원자에 대한 이론을 개발했다.

$$E_n = -\frac{e^2}{n^2 8\pi\epsilon_0 a_H} = -\frac{13.598 \text{ eV}}{n^2} \quad (2a)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (2b)$$

(여기서,  $e$  는 기본 전하이고,  $\epsilon_0$  는 진공의 유전율이고,  $a_H$  는 수소 원자의 반경임). 수소 원자의 여기 에너지 상태는 방정식 (2b) 에서  $n > 1$  에 대해 방정식 (2a) 에 의해 주어진다.  $n = 1$  상태는 "순수한" 광자 전이에 대해 "그라운드(ground)" 상태이다 (즉,  $n = 1$  상태는 광자를 흡수할 수 있고, 여기 전자상태로 갈 수 있지만, 광자를 방출할 수 없고 저에너지 전자 상태로 갈 수 없음). 그러나, 그라운드 상태에서부터 저에너지 상태로의 전자 전이는 공명 비방출형 에너지 전달, 예컨대 다중극 커플링 또는 공명 충돌 메커니즘에 의해 가능할 수 있다. 광자없이 일어나고 충돌이 필요한 수소 분자 결합 형성과 같은 공정이 일반적이다 [44]. 또한, 일부 시판 인광체는 다중극 커플링을 수반하는 공명 비방출형 에너지 전달을 기반으로 한다[45].

이전에 보고된 이론[1, 13-40]은, 수소 원자가 어떤 원자, 엑시머, 이온 및 2수소 원자화물(수소 원자의 포텐셜 에너지,  $E_h = 27.2 \text{ eV}$  (여기서,  $E_h$  는 하나의 하트리(Hartree)임)의 정부 배수의 순수 엔탈피를 반응에 제공함)과의 촉매 반응을 겪을 수 있다는 것을 예상한다. 공지의 전자 에너지 준위를 기초로 하여 확인할 수 있는 구체적인 종류 (예,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{HCl}$ , 및  $\text{NaH}$ )는 공정을 촉진하기 위해 수소 원자와 함께 존재하는 것이 필요하다. 상기 반응은 엄청나게 뜨거운 여기 상태 H [13-17, 19-20, 32-39], 및 분수 주양자 수에 해당하는 미반응 수소 원자보다 에너지가 낮은 수소 원자를 형성하기 위해 비방출형 에너지 전달, 그 다음 H 로의  $q \cdot 13.6 \text{ eV}$  방출 또는  $q \cdot 13.6 \text{ eV}$  전달을 수반한다. 즉,

$$n=1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \dots, \frac{1}{p}; \quad p \leq 137 \text{ 는 정수임} \quad (2c)$$

는 수소 여기 상태에 대한 리드베리(Rydberg) 방정식에서 공지의 파라미터  $n =$  정수를 대신한다. 수소의  $n = 1$  상태 및 수소의  $n = 1/\text{정수}$  상태는 비방출형이지만,  $n = 1 \sim n = 1/2$  인 2개의 비방출형 상태 사이의 전이는, 비방출형 에너지 전달을 통해서 가능하다. 따라서, 촉매는  $m \cdot 27.2 \text{ eV}$  의 반응의 순 포지티브 엔탈피를 제공한다 (즉, 이 촉매는 수소 원자로부터 비방출형 에너지 전달을 공명적으로 허용하고, 에너지를 주위로 방출하여 분자 양자 에너지 준위에 대한 전자 전이에 영향을 미친다). 비방출형 에너지 전달의 결과로서, 수소 원자는 불안정하게 되고, 방정식 (2a) 및 (2c) 에 의한 주에너지 준위를 갖는 저에너지 비방출형 상태를 달성할 때까지 에너지를 추가로 방출한다.

촉매 생성물,  $\text{H}(1/p)$  은 결합 에너지  $E_B$  [1, 13-14, 18, 30]을 갖는 신규 수소화물 이온  $\text{H}^-(1/p)$ 를 형성하기 위해 전자와 반응할 수도 있다.

$$E_B = \frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[ \frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} - \frac{\pi\mu_e e^2 \hbar^2}{m_e^2} \left( \frac{1}{a_H^3} + \frac{2^2}{a_0^3 \left[ \frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^3} \right) \quad (3)$$

여기서,  $p =$  정수  $> 1$ ,  $S = 1/2$  이고,  $h$  는 플랑크 상수 바(bar)이고,  $\mu_e$  는 진공의 투과도이고,  $m_e$  는 전자의

$$\mu_e = \frac{m_e m_p}{\sqrt{\frac{3}{4}} + m_p}$$

질량이고,  $\mu_e$  는 (여기서,  $m_p$  는 양성자의 질량임) 로 표시되는 환산 전자 질량,  $a_0$  는 Bohr(보

$$r_1 = \frac{a_0}{p} \left( 1 + \sqrt{s(s+1)} \right)$$

어) 반경이고, 이온 반경은 이다. 방정식 (3)으로부터, 수소 이온의 계산된 이온화는  $0.75418 \text{ eV}$  이고, 리케(Lykke) [46] 에 의해 주어진 실험값은  $6082.99 \pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.75418 \text{ eV}$ )이다.

상위필드 이동된 NMR 피크는 통상의 수소 이온에 대해 감소된 반경을 가지며 양성자의 반자기성 차폐에서 증대를 갖는 저에너지 상태 수소의 존재의 직접적인 증거이다. 이동은 저에너지 상태로 인한 통상의 수소화물 이온



H<sup>-</sup> 및 성분의 합에 의해 주어진다[1, 15]:

$$\frac{\Delta B_T}{B} = -\mu_0 \frac{e^2}{12m_e a_0 (1 + \sqrt{s(s+1)})} (1 + \alpha 2\pi p) = -(29.9 + 1.37p) ppm \quad (4)$$

여기서, H<sup>-</sup>에 대해 p = 0 이고, H<sup>-</sup>(1/p)에 대해 p = 정수 > 1 이며, 는 미세 구조 상수이다.

H(1/p)는 양성자와 반응할 수 있고 두 개의 H(1/p)는 반응하여 H<sub>2</sub>(1/p)<sup>+</sup> 및 H<sub>2</sub>(1/p)을 각각 형성할 수 있다. 수소 분자 이온 및 분자 전하 및 전류 밀도 함수, 결합 거리, 및 에너지는 비방출의 역제를 갖는 타원체 좌표에서 라플라시안(Laplacian)으로부터 설명되었다[1, 6].

$$(\eta - \zeta) R_\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} (R_\zeta \frac{\partial \phi}{\partial \zeta}) + (\zeta - \eta) R_\eta \frac{\partial}{\partial \eta} (R_\eta \frac{\partial \phi}{\partial \eta}) + (\xi - \eta) R_\xi \frac{\partial}{\partial \xi} (R_\xi \frac{\partial \phi}{\partial \xi}) = 0 \quad (5)$$

\*장형 타원체 분자 궤도의 각 축점에서 +pe의 중심장을 갖는 수소 분자 이온의 총에너지 E<sub>T</sub>는 하기이다:

$$E_T = -p^2 \left\{ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_H} (4\ln 3 - 1 - 2\ln 3) \left[ 1 + p \sqrt{\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 (2a_H)^3} \frac{m_e}{m_e c^2}} \right] - \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right\} \quad (6)$$

$$= -p^2 16.13392 \text{ eV} - p^3 0.118755 \text{ eV}$$

여기서, p는 정수이고, c는 진공 중의 빛의 속도이고, μ는 환산 핵질량이고, k는 기본 상수만을 갖는 폐쇄형 방정식에서 이전에 설명된 조화 하중 상수이다[1, 6]. 장형 타원체 분자 궤도의 각 축점에서 +pe의 중심장을 갖는 수소 분자의 총에너지는 하기이다:

$$E_T = -p^2 \left\{ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \left[ \left( 2\sqrt{2} - \sqrt{2} + \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \ln \frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{2}-1} - \sqrt{2} \right] \left[ 1 + p \sqrt{\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} \frac{m_e}{m_e c^2}} \right] - \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right\}$$

$$= -p^2 31.351 \text{ eV} - p^3 0.326469 \text{ eV} \quad (7)$$

수소 분자 H<sub>2</sub>(1/p)의 결합 해리 에너지, E<sub>D</sub>는 상응하는 수소 원자와 E<sub>T</sub>의 총에너지 사이의 차이이다:

$$E_D = E(2H(1/p)) - E_T \quad (8)$$

여기 [47]에서,

$$E(2H(1/p)) = -p^2 27.20 \text{ eV} \quad (9)$$

E<sub>D</sub>는 방정식 (8-9) 및 (7)에 의해 주어진다:

$$E_D = -p^2 27.20 \text{ eV} - E_T$$

$$= -p^2 27.20 \text{ eV} - (-p^2 31.351 \text{ eV} - p^3 0.326469 \text{ eV}) \quad (10)$$

$$= p^2 4.151 \text{ eV} + p^3 0.326469 \text{ eV}$$

참고문헌 [1, 6]으로부터 H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 및 D<sub>2</sub><sup>+</sup>의 계산 및 측정 파라미터는 하기 표3에 주어진다.

표 3

$H_2$ ,  $D_2$ ,  $H_2^+$ , 및  $D_2^+$  의 맥스웰 패래형 계산 및 실험 파라미터

| 파라미터                                  | 계산치                                     | 측정치                                     |
|---------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| $H_2$ 결합 에너지                          | 4.478 eV                                | 4.478 eV                                |
| $D_2$ 결합 에너지                          | 4.556 eV                                | 4.556 eV                                |
| $H_2^+$ 결합 에너지                        | 2.654 eV                                | 2.651 eV                                |
| $D_2^+$ 결합 에너지                        | 2.696 eV                                | 2.691 eV                                |
| $H_2$ 총에너지                            | 31.677 eV                               | 31.675 eV                               |
| $D_2$ 총에너지                            | 31.760 eV                               | 31.760 eV                               |
| $H_2$ 이온화 에너지                         | 15.425 eV                               | 15.426 eV                               |
| $D_2$ 이온화 에너지                         | 15.463 eV                               | 15.466 eV                               |
| $H_2^+$ 이온화 에너지                       | 16.253 eV                               | 16.250 eV                               |
| $D_2^+$ 이온화 에너지                       | 16.299 eV                               | 16.294 eV                               |
| $H_2^+$ 자기 모멘트                        | $9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ | $9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ |
|                                       | $(\mu_B)$                               | $(\mu_B)$                               |
| 절대 $H_2$ 기상 NMR 이동                    | -28.0 ppm                               | -28.0 ppm                               |
| $H_2$ 핵간 거리 <sup>a</sup>              | 0.748 Å                                 | 0.741 Å                                 |
|                                       | $\sqrt{2}a_0$                           |                                         |
| $D_2$ 핵간 거리 <sup>a</sup>              | 0.748 Å                                 | 0.741 Å                                 |
|                                       | $\sqrt{2}a_0$                           |                                         |
| $H_2^+$ 핵간 거리                         | 1.058 Å                                 | 1.06 Å                                  |
|                                       | $2a_0$                                  |                                         |
| $D_2^+$ 핵간 거리 <sup>a</sup>            | 1.058 Å                                 | 1.0589 Å                                |
|                                       | $2a_0$                                  |                                         |
| $H_2$ 진동 에너지                          | 0.517 eV                                | 0.516 eV                                |
| $D_2$ 진동 에너지                          | 0.371 eV                                | 0.371 eV                                |
| $H_2$ $\omega_e x_e$                  | 120.4 $\text{cm}^{-1}$                  | 121.33 $\text{cm}^{-1}$                 |
| $D_2$ $\omega_e x_e$                  | 60.93 $\text{cm}^{-1}$                  | 61.82 $\text{cm}^{-1}$                  |
| $H_2^+$ 진동 에너지                        | 0.270 eV                                | 0.271 eV                                |
| $D_2^+$ 진동 에너지                        | 0.193 eV                                | 0.196 eV                                |
| $H_2$ J=1 ~ J=0 회전 에너지 <sup>a</sup>   | 0.0148 eV                               | 0.01509 eV                              |
| $D_2$ J=1 ~ J=0 회전 에너지 <sup>a</sup>   | 0.00741 eV                              | 0.00755 eV                              |
| $H_2^+$ J=1 ~ J=0 회전 에너지              | 0.00740 eV                              | 0.00739 eV                              |
| $D_2^+$ J=1 ~ J=0 회전 에너지 <sup>a</sup> | 0.00370 eV                              | 0.003723 eV                             |

<sup>a</sup>:  $E_{\text{rot}}$  로 기인한 핵간 거리에서 약간의 감소에 대해 보정되지 않음.

[0588]

[0589]

$H_2(1/p)$ 의 1H NMR 공명은 타원형 좌표에서 분수 반경에 기인한  $H_2$  의 공명으로부터 상위필드인 것으로 예상되고

[1, 6], 여기서, 전자는 핵에 상당히 가깝다. 이전에 유래된  $H_2(1/p)$ 에 대한 예상된 이동,  $\frac{\Delta B_T}{B}$  [1, 6]은  $H_2$  와  $H_2(1/p)$ 에 대한  $p =$  정수  $> 1$  에 의존하는 용어의 이동의 합에 의해 주어진다:

$$\frac{\Delta B_T}{B} = -\mu_0 \left( 4 - \sqrt{2} \ln \frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{2}-1} \right) \frac{e^2}{36a_0 m_e} (1 + \pi \alpha p) \quad (11)$$

$$\frac{\Delta B_T}{B} = -(28.01 + 0.64p) \text{ppm} \quad (12)$$

[0590]

[0591]

여기서,  $H_2$  에 대해  $p = 0$  이다.

[0592]

수소형  $H_2(1/p)$  의  $v = 0 \sim v = 1$  전이에 대한 분자 진동 에너지,  $E_{\text{vib}}$  는 [1, 6] 이다.

[0593]

$$E_{\text{vib}} = p^2 0.55902 \text{ eV} \quad (13)$$

[0594]

여기서,  $p$  는 정수이고,  $v = 0 \sim v = 1$  전이에 대한 실험 진동 에너지, 는 뷰틀러(Beutler) [48] 및 헤르즈버그(Herzberg) [49] 에 의해 주어진다.

[0595]

수소형  $H_2(1/p)$  의  $J \sim J+1$  전이에 대한 회전 에너지,  $E_{\text{rot}}$  는 [1, 6]이다.

$$E_{\text{rot}} = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{I} [J+1] = p^2 (J+1) 0.01509 \text{ eV} \quad (14)$$

[0596]

[0597]

여기서,  $p$  는 정수,  $I$  는 관성 모멘트이고,  $H_2$  의  $J = 0 \sim J = 1$  전이에 대한 실험 회전 에너지는 아트킨

(Atkins)[50]에 의해 주어진다.

[0598] 회전 에너지의  $p^2$  의존은 관성 모멘트  $I$ 에 대한 핵간 거리 및 상응하는 충격의 역  $p$  의존에서 생긴다.  $H_2$  ( $1/p$ )에 대한 예상된 핵간 거리  $2c'$ 는 하기이다:

$$2c' = \frac{a_0 \sqrt{2}}{p} \quad (15)$$

[0600] 수소의 신규 상태의 형성은 아주 왕성이다. 신규 공명 에너지 전달 메카니즘 (rt-플라즈마)를 기반으로 하며 신규 전력 공급원일 수 있는 신규 화학적 발생 또는 증진 플라즈마 공급원이 개발되었다. 하나의 그와 같은 공급원은 수소 원자 및 기상 촉매를 각각 제공하기 위해 수소 해리제 및 촉매를 백열등으로 가열함으로써 작동하고, 그에 따라 촉매는 플라즈마를 생성하기 위해 수소 원자와 반응한다. 놀랍게도, 강한 EUV 방출이, 수소 원자의 포텐셜 에너지, 27.2 eV의 정수배에서 단순히 또는 다양하게 이온화하는 수소 원자 및 어떤 원자화 원소 또는 어떤 기상 이온으로부터 약 1-2 V/cm의 놀라운 저(低)전계 강도뿐만 아니라 저온(예,  $10^3$  K)에서 밀스(Mills) 등 [13-21, 38-39]에 의해 관찰되었다.

[0601]  $K \sim K^{3+}$ 는 반응에 수소 원자의 포텐셜의 3배에 해당하는 순 엔탈피(net enthalpy)를 제공한다. 열적 해리 수소를 갖는 상기 기상 원자의 존재는 정상 방전 리만(Lyman) 밀도와 함께 강한 EUV 방출을 갖는 rt-플라즈마를 형성했다는 것은 이전에 보고되었다[13-21, 38-39]. 다른 비촉매 금속, 예컨대 Mg는 플라즈마를 생성하지 않았다. 18eV의 발머(Balmer)  $\alpha$ ,  $\beta$  및  $\gamma$  라인의 상당한 라인 증대가 관찰되었다. rt-플라즈마로부터의 방출은, 플라즈마에 적용된 전기장이 0 일때에도 일어났다. 종래의 방전 전력 공급원은 존재하지 않기 때문에, 플라즈마의 형성은 왕성한 반응을 필요로 했다. 도플러(Doppler) 선폭 증대의 원인은 관찰자에 대하여 방출체의 상대적인 열적 운동이다. 선폭 증대는 원자 온도의 척도이며, 상당한 증가가 예상되었고, 수소와 함께 촉매,  $Sr^+$  또는  $Ar^+$  뿐만 아니라 K [13-21, 38-39]에 대해 관찰되었다. 종래 설명이 없는 높은 수소 온도의 관찰은, rt-플라즈마가 유리 에너지의 공급원을 가져야 한다는 것을 나타낸다. 왕성한 화학 반응이 더욱 관련된 것은, 증대가 시간 의존성이라는 것을 알았기 때문이었다[13-14, 20]. 따라서, 열동력 밸런스는 열량으로 측정되었다. 반응은 발열이기 때문에,  $20 \text{ mW cm}^{-3}$ 의 초과 전력이 칼베(Calvet) 열량측정법으로 측정되었다 [20]. 추가 실험에서,  $KNO_3$  및 Raney 니켈은 각각 K 촉매 및 원자 수소의 공급원으로서 사용되어 상응하는 발열 반응을 일으켰다. 에너지 밸런스는, 최대 가능한  $H_2$  목록 [14]를 전제로,  $KNO_3$ 의 가장 왕성한 공지의 화학에 대해 기대된 것의 300배인  $\Delta H = -17,925 \text{ kcal/mole } KNO_3$ , 및 대기 중의 산소에 의한 수소의 연소에 기인한  $-57.8 \text{ kcal/mole } H_2$ 의 가정의 최대 엔탈피의 60배 초과인  $\Delta H = -3585 \text{ kcal/mole } H_2$ 였다. 왕성한 촉매 반응의 추가의 실질적인 증거는 아주 안정한 신규 수소화물 이온 및 분자  $H^-(1/4)$  및  $H_2(1/4)$ 를 각각 형성하기 위해 수소 원자와 K 사이의 공명 에너지 전달을 수반하여 상기에 보고되었다 [13-15, 24-26, 30-31]. 특징적인 방출은 예상된 촉매로서 쓰이는 수소원자로부터 K으로  $3 \cdot 27.2 \text{ eV}$ 의 공명 비방출형 에너지 전달을 확인한  $K^{3+}$ 로부터 관찰되었다. 방정식 (3)으로부터,  $H^-(1/4)$ 의 결합 에너지  $E_b$ 는 하기이다:

$$E_b = 11.232 \text{ eV } (\lambda_{ax} = 110.38 \text{ nm}) \quad (16)$$

[0602] 생성물 수소화물 이온  $H^-(1/4)$ 는 11.2 eV의 예상된 결합 에너지에 해당하는 110 nm에서 EUV 분광법으로 관찰되었다 [13-15, 24-26, 30-31].  $H^-(1/4)$ 의 동일함은 그의 결합 에너지의 XPS 측정에 의해 이전에 확인되었다. 8.9 eV 및 10.8 eV에서 추가적인 특징을 가짐으로써 KI와 상이한  $KH \cdot I$ 의 XPS 스펙트럼은 어떤 다른 1차 원소 피크에 대응하지 않고 두 개의 상이한 화학 환경에서  $H^-(1/4)E_b = 11.2 \text{ eV}$ 와 일치했다. 외부의 테트라메틸실란(TMS)에 대한 신규 화합물  $KH \cdot Cl$ 의  $^1H$  MAS NMR 스펙트럼은  $p = 4$ 의 이론적 예상과 일치한 -35.9 ppm의 절대 공명 이동에 해당하는 -4.4 ppm에서 크고 뚜렷한 상위필드 공명을 보여주었다 [13-15, 25-26, 30-31]. 원소 분석은 알칼리 금속, 할로젠 및 수소를 함유하는 이들 화합물을 확인했고, 이 조성물의 비(非)공지 수소화물 화합물은 상위필드 이동 수소화물 NMR 피크를 갖는 문헌에서 발견될 수 있었다. 단독 또는 알칼리 할라이드와 혼합

된 통상의 알칼리 수소화물은 하위필드 이동 피크를 보여주었다 [13-15, 25-26, 30-31]. 상기 문헌으로부터, 상 위필드 NMR 피크의 가능한 공급원으로서  $H^-(1/p)$ 의 대안적인 것의 목록은 kJ 중심에 있는 H 로 한정되었다. 이 는 KCl 에서  $Cl^-$  의  $H^-$  로의 치환에 기인한  $530\text{ cm}^{-1}$  에서 강하고 특징적인 적외선 진동 밴드의 부재에 의해 제 거되었다[51].

[0604]

추가 특징으로서,  $H^-(1/4)$  에 의한  $KH^*I$  결정의 FTIR 분석이 수행되었고, 방정식 (14)에 의해 주어진 예상된 회 전 에너지를 갖는 침입형  $H_2(1/4)$ 가 관찰되었다. 회전 라인은 대기압 전자 빔 여기 아르곤 - 수소 플라스마로 부터 145-300 nm 구역에서 관찰되었다[13-14]. 수소의  $4^2$  배인 전례없는 에너지 간격은  $H_2$  거리의 1/4 로서 핵간 거리를 확립했고,  $H_2(1/4)$ 를 확인했다(방정식 (13-15)). 스펙트럼은 여기된  $v = 1$  진동 상태에서 조밀한 회전 상태의 부재에 대응하는 P 브랜치 도미넌트(branch dominant)와는 비대칭이었다. 이는 높은 회전 에너지 (열에너지의 10배), 회전 여기 상태의 짧은 수명 및 전자빔 회전 여기의 낮은 단면적에 기인하였고, 반면에, 진 동 쌍극자 여기가 허용되었다. 따라서, 단지  $v = 1, J = 0$  상태는 전자빔 여기로부터 상당히 조밀하고, 전이 는  $v = 1 \sim v = 0$  전이 동안에  $AJ > 0$  와 함께 일어났다. NMR 에 의해  $H^-(1/4)$ 을 갖는  $KH^*Cl$  는 12.5 keV 전 자 빔에 부수적이고, 상기 빔은 아르곤-수소 플라스마에서 관찰되는 바와 같이 침입형  $H_2(1/4)$ 의 유사한 방출을 여기했다[13-14]. 구체적으로  $KH^*Cl$  의 격자에 포획된  $H_2(1/4)$ 는, 어떤 기체가 검출가능 방출물( $<10^{-5}$  Torr)을 생성할 수 있는 압력 이하에서 12.5 keV 전자건을 사용하여 결정의 전자빔 여기에 대한 무윈도(windowless) EUV 분광법에 의해 조사되었다.  $H_2(1/4)$  의 회전 에너지는 마찬가지로 이 기술에 의해 확인되었다. 이들 결과로 격렬한 수소 리만(Lyman) 방출, 정상 반전 리만(Lyman) 밀도, 지나친 잔광 지속, 아주 왕성한 수소 원자, 촉매 작용에 기인한 특징적인 알칼리-이온 방출, 예상된 신규 스펙트럼 라인, 및 더욱 안정한 하이드리노 이온 지정  $H^-(1/p)$ 을 형성하기 위해 원자 수소의 촉매 반응을 예상에 부합한 어떤 종래의 화학[13-40]을 넘어서는 전력 측 정을 갖는 왕성한 하이드리노 형성 반응에 의해 형성된 플라스마로부터 이전의 관찰을 확인했다. 이온과 실험 에너지의 비교는 수소의 형성 동안에 불분명한 큰 발열을 갖는 저에너지 수소의 직접적인 증거이기 때문에, 이 들 실험이 추가적으로 예상된 촉매 Li 및 NaH 로 반복될 때의 결과를 이 논문에 보고한다.

[0605]

예상된 수소화물 화합물을 만들어서 사용하고 분석한 촉매 시스템은 리튬 원자를 수반한다. 리튬의 1차 및 2차 이온화 에너지는 각각 5.39172 eV 및 75.64018 eV 이다 [52]. 그때,  $Li - Li^{2+}$  의 이중 이온화 ( $t - 2$ ) 반응은  $3 \cdot 27.2\text{ eV}$  에 해당하는 81.0319 eV 의 반응의 순 엔탈피를 갖는다.

$$81.0319\text{ eV} + Li(m) + H\left[\frac{a_H}{p}\right] \rightarrow Li^{2+} + 2e^- + H\left[\frac{a_H}{(p+3)}\right] + [(p+3)^2 - p^2] \cdot 13.6\text{ eV} \quad (17)$$

$$Li^{2+} + 2e^- \rightarrow Li(m) + 81.0319\text{ eV} \quad (18)$$

[0606]

[0607]

And, 전체 반응 is

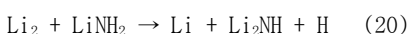
$$H\left[\frac{a_H}{p}\right] \rightarrow H\left[\frac{a_H}{(p+3)}\right] + [(p+3)^2 - p^2] \cdot 13.6\text{ eV} \quad (19)$$

[0608]

[0609]

리튬은 고체 및 액체 상태의 금속이고, 기체는 공유결합  $Li_2$  분자이고[53], 각각은 결합 에너지 110.4 kJ/mole 를 갖는다[54]. 리튬 원자를 산출하기 위해,  $LiNH_2$  는 반응 혼합물에 첨가되었다.  $LiNH_2$  는 역반응 [55-64]에 따라 수소 원자도 산출한다:

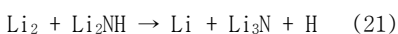
[0610]



[0611]

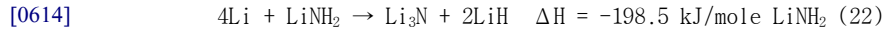
\*및

[0612]



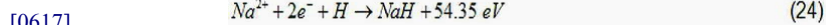
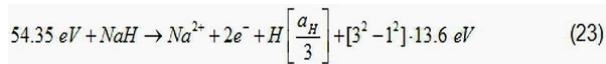
[0613]

리튬 아마이드의 리튬 니트라이드 및 리튬 수소화물로의 반응 에너지는 발명이다[65-66]:

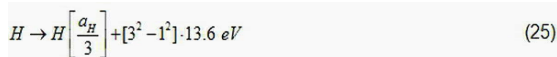


[0615] 따라서, 반응은 상당한 정도로 일어나야 한다. 방정식 (17-19)에 의해 주어진 왕성한 반응의 구체적인 예상은 rt-플라즈마 형성 및 H 라인 증대에 의해 테스트되었다. 발달된 전력은 수류 배치 열량측정법으로 측정되었다. 그 다음, 방정식 (3) 및 (5-15)에 의해 각각 주어진 에너지를 갖는  $\text{H}^-(1/4)$  및  $\text{H}_2(1/4)$ 의 예상된 생성물은 마술각 고체 양성자 핵자기 공명 분광법 (MAS  $^1\text{H}$  NMR), X선 광전자 분광법 (XPS), 비행 시간형 2차 이온 질량 분광법 (ToF-SIMS), 및 푸리에(Fourier) 변환 적외선 분광법 (FTIR)으로 테스트되었다.

[0616] MH (여기서, M 은 수소 이외의 다른 원소임)와 같은 수소를 포함하는 화합물은 수소의 공급원 및 촉매의 공급원으로서 쓰인다. 촉매 반응은 M - H 결합의 파손 + 각 원자 M 으로부터 연속 에너지 준위로의 t 전자의 이온화에 의해 제공되고, 이에 따라 t 전자의 of 결합 에너지 및 이온화 에너지의 합은 약  $m \cdot 27.2 \text{ eV}$  (여기서, M 은 정수임)이다. 하나의 그와 같은 촉매 시스템은 소음을 수반한다. 결합 에너지 NaH 는  $1.9245 \text{ eV}$  이고 [54], Na 의 1차 및 2차 이온화 에너지는 각각  $5.13908 \text{ eV}$  및  $47.2864 \text{ eV}$  이다[52]. 이들 에너지를 기반으로, NaH 분자가 촉매 및 H 공급원으로서 쓰이는 것은, 결합 에너지 NaH  $\text{Na}^- \text{Na}^{2+}$  의 이중 이온화 (t=2)의 결합 에너지가  $54.35 \text{ eV}$  ( $2 \cdot 27.2 \text{ eV}$ ) 이기 때문이다. 촉매 반응은 하기에 의해 주어진다:

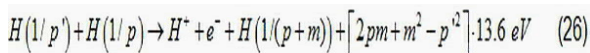


[0618] 그리고, 전체 반응은 하기이다:



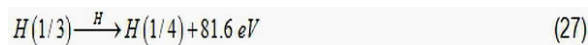
[0619]

[0620] 참고문헌 [1] 의 챕터 5 및 참고문헌 [29]에 주어진 바와 같이, 수소 원자 H(1/p) p = 1,2,3,...137 는 방정식 (2a) 및 (2c)에 의해 주어진 저에너지 상태로의 추가 전이를 겪을 수 있고, 여기서, 하나의 원자의 전이는 포텐셜 에너지에서 부수적인 반대 변화와 함께  $m \cdot 27.2 \text{ eV}$  를 공명으로 비방출형으로 받아들이는 다른 것에 의해 촉진된다.  $m \cdot 27.2 \text{ eV}$  에서 H(1/p') 로의 공명 전달에 의해 유도된 H(1/p) 에서 H(1/(p + m))로의 전이에 대한 전체 일반 방정식은 하기로 나타낸다.



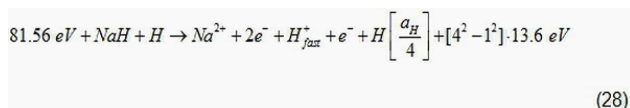
[0621]

[0622] 높은 수소 원자 농도의 경우에, 촉매 (p = 1 ; m = 1)로서 H 에 의한, H(1/3) (p = 3) 에서 H(1/4) (p + m = 4) 로의 전이는 빨라질 수 있다:

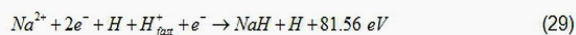


[0623]

[0624] NaH 촉매 반응이 일치될 수 있는 것은, 결합 에너지 NaH, Na -  $\text{Na}^{2+}$  의 이중 이온화(t = 2), 및 H 의 포텐셜 에너지의 합이  $81.56 \text{ eV}$  ( $3 \cdot 27.2 \text{ eV}$ )이기 때문이다.



[0625]



[0626] 그리고, 전체 반응은 하기이다:



[0627]

- [0628] 여기서,  $H_{fast}^+$  는 적어도 13.6 eV 의 운동 에너지를 갖는 빠른 수소 원자이다.  $H^-(1/4)$  는 안정한 할라이도수소 화물을 형성하고, 반응  $2H(1/4) \rightarrow H_2(1/4)$  및  $H^-(1/4) + H^+ \rightarrow H_2(1/4)$  에 의해 형성된 상응하는 분자와 함께 호감 있는 생성물이다[13-15, 24-26, 30-31]. 상응하는 하이드리노(hydrino) 원자  $H(1/4)$  가 관찰과 일치한 바람직한 최종 생성물인 것은,  $p = 4$  양자 상태가 긴 이론 수명을 부여하는 사중극자보다 더 높은 다극성을 갖는다.  $H(1/4)$  는 H 로부터(예, 방정식 (36-38)) 또는 다중 전이를 통해(예, 방정식 (23-27)) 직접 형성될 수 있다. 후자의 경우에, 쌍극자 및 사중극자 전이에 각각 상응하는 양자수  $p = 2$ ;  $\ell = 0$  및  $p = 3$ ;  $\ell = 0, 1, 2$  를 갖는 고-에너지  $H(Mp)$  상태는 이론적으로 허용되는 빠른 전이를 갖는다.
- [0629] 소듐 수소화물은 일반적으로 기상 수소와 금속 소듐의 반응에 의해 형성된 이온 결정성 화합물의 형태이다. 또, 기상 상태에서, 소듐은 결합 에너지 74.8048 kJ/mole 를 갖는 공유결합  $Na_2$  분자를 포함한다[53].  $NaH(s)$  가 헬륨 분위기 하에서 아주 느린 온도 경사율 (0.1 °C/min) 에서 가열되어  $NaH(g)$  를 형성할 때, 방정식 (23-25)에 의해 주어진 예상된 발열 반응은 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 고온에서 관찰된다는 것을 알았다. 높은 전력을 달성하기 위해, 화학 시스템은  $NaH(g)$  의 양 및 형성 속도를 크게 증가시키기 위해 설계되었다. 형성 열로부터 계산된  $NaOH$  및  $Na$  에서  $Na_2O$  및  $NaH(s)$  로의 반응[54, 65]은  $\Delta H = -44.7$  kJ/mole  $NaOH$  를 방출한다:
- [0630]  $NaOH + 2Na \rightarrow Na_2O + NaH(s) \quad \Delta H = -44.7$  kJ/mole  $NaOH$  (31)
- [0631] 이 발열 반응은  $NaH(g)$  를 형성시킬 수 있고 방정식 (23-25)에 의해 주어진 그 발열 반응을 위해 이용되었다. 수소 원자의 존재에서의 재생 반응은 하기와 같다:
- [0632]  $Na_2O + H \rightarrow NaOH + Na \quad \Delta H = -11.6$  kJ/mole  $NaOH$  (32)
- [0633]  $NaH \rightarrow Na + H(1/3) \quad \Delta H = -10,500$  kJ/mole  $H$  (33)
- [0634] 및
- [0635]  $NaH \rightarrow Na + H(1/4) \quad \Delta H = -19,700$  kJ/mole  $H$  (34)
- [0636] 따라서, 소량의  $NaOH$ ,  $Na$ , 및 수소 원자는 방정식 (31-34) 에 의해 주어진 것과 같은 재생 반응의 다중 순환을 통해 하이드리노의 큰 수율의 하이드린을 차례로 형성하는  $NaH$  촉매의 촉매 공급원으로서 쓰인다. 높은 표면적 약 100 m<sup>2</sup>/g 를 가지며 H 를 함유하는 R-Ni 는  $NaOH$  로 표현 코팅되고  $Na$  금속과 반응하여  $NaH(g)$  를 형성했다.  $NaH(g)$  의 형성에서의 에너지 밸런스는 관련된 소량에 기인하여 무시해도 좋을 시기 때문에, 방정식 (23-25)에 의해 주어진 하이드리노(hydrino) 반응에 기인한 에너지 및 전력은 수류 배치 열량측정법으로 명확히 측정되었다. 그 다음, R-Ni 2400 는, 약 0.5 wt%  $NaOH$  을 포함하도록 제조되고, 금속간 화합물의 Al 은 반응물로서 쓰여서 열량측정 동안에  $NaH$  촉매를 형성했다. 형성 열로부터 계산된  $NaOH + Al \rightarrow Al_2O_3 + NaH$  의 반응[65]은  $\Delta H = -189.1$  kJ/mole  $NaOH$  에 의해 발열이다. 밸런스 반응은 하기로 주어진다:
- [0637]  $3NaOH + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 3NaH \quad \Delta H = -189.1$  kJ 1 mole  $NaOH$  (35)
- [0638] 이 발열 반응은  $NaH(g)$  를 형성시킬 수 있고 방정식 (23-25)에 의해 주어진 그 발열 반응을 위해 이용되었고, 여기서,  $NaH$  의 재생은 수소 원자의 존재에서  $Na$  로부터 일어난다. 0.5 wt%  $NaOH$  에 대해, 방정식 (35)에 의해 주어진 발열 반응은 측정 동안에 무수할만한  $\Delta H = -0.024$  kJ 배경 열을 제공했다.
- [0639] 반응 생성물  $H(1/p)$  은 저에너지 상태로의 추가 반응을 겪을 수 있다는 것이 상기 [28-29]에 보고되었다. 예를 들어,  $Ar^+ - Ar^{2+}$  의 촉매 반응은  $H(1/2)$  를 형성하고, 이는 촉매와 반응물 모두로서 추가로 쓰여서  $H(1/4)$  [1, 13-14, 28-29] 및 상응하는 선회 분자  $H_2(1/4)$  (이는 상이한 촉매 [13-14]로 관찰됨)를 형성할 수 있다. 따라서, 참고문헌 [29] 의 방정식 (23-25) 및 표1로부터  $NaH$  촉매의 예상된 생성물은 방정식 (3) 및 (5-15)에 의해 주어진 에너지를 각각 갖는  $H^-(1/3)$  및  $H_2(1/4)$ 이다. 상기 생성물은 MAS <sup>1</sup>H NMR 및 ToF-SIMS 에 의해 테스트되었다.
- [0640] MH 형의 다른 촉매 시스템은 염소를 수반한다.  $HCl$  의 결합 에너지는 4.4703 eV [54] 이다.  $Cl$  의 1차, 2차, 및 3차 이온화 에너지는 각각 12.96764 eV, 23.814 eV, 및 39.61 eV 이다[52]. 이들 에너지를 기반으로,  $HCl$  이 촉매 및 H 공급원으로서 쓰일 수 있는 것은,  $HCl$  의 결합 에너지 +  $Cl$  to  $Cl^{3+}$  의 3중 이온화 ( $t = 3$ ) 가



80.86 eV ( $3 \cdot 27.2$  eV) 이기 때문이다. 촉매 반응은 하기에 의해 주어진다:

$$80.86 \text{ eV} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^{3+} + 3e^- + \text{H} \left[ \frac{a_H}{4} \right] + [4^2 - 1^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (36)$$



그리고, 전체 반응은 하기와 같다:

$$\text{H} \rightarrow \text{H} \left[ \frac{a_H}{4} \right] + [4^2 - 1^2] \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (38)$$

그때, 예상된 생성물은  $\text{H}_2(1/4)$ 이다.

알칼리 클로라이드는 일반적  $\text{H}_2\text{O}$  오염물로부터 Cl 및 H 모두를 함유한다. 따라서, 어떤 HCl 은 결정형 매트릭스에서 침입형으로 형성될 수 있다.  $\text{H}^+$  가  $\text{Li}^+$  를 가장 쉽게 대용할 수 있고 대용은  $\text{Cs}^+$  의 경우일 것 같기 때문에, 알칼리 클로라이드가 촉매작용을 겪는 HCl 를 형성하여 1족 원소의 순서로 증가하는 형성물의 경향을 갖는  $\text{H}_2(1/4)$ 을 형성할 수 있다는 것이 예상되었다. 격자 구조의 상이함에 기인하여,  $\text{MgCl}_2$  는 HCl 촉매를 형성할 수 없고; 따라서, 염소 대조군으로서 쓰인다. 이 조건은 다른 알칼리 토 할라이드 및 전이 금속할라이드, 예컨대  $\text{H}_2(1/4)$ 의 형성용 대조군으로서 쓰일 수 있는 구리의 할라이드에 적용된다. 이러한 세트로부터의 하나의 예외는 적당한 격자에서  $\text{Mg}^{2+}$  인데, 그 이유는,  $\text{Mg}^{2+} - \text{Mg}^{3+}$  의 이온화가 거의  $3 \cdot 27.2$  eV 인 80.1437 eV 이기 때문이다[52]. 이러한 가설은, 촉매 반응이 가능하거나 그렇지 않을 때  $\text{H}_2(1/4)$ 의 예상된 방출이 선택적으로 관찰되는지를 결정하는 목적과 함께, 알칼리 할라이드,  $\text{MgX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), 및  $\text{CuX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )에 대해 전자 빔-여기 방출 분광법에 의해 테스트되었다. NMR 은 방출 결과와 비교될 상응하는 예상된  $\text{H}_2(1/4)$  피크를 찾기 위해 상들 화합물에 대해 기록되었다.

## II. 실험 방법

Rt-플라스마 및 선 넓힘 방법.  $\text{LiNH}_2$  아르곤-수소 (95/5%) 및  $\text{LiNH}_2$  수소 rt-플라스마를 상기 설명한 실험 장치[15-21] (도 1)에서 생성시켰으며, 상기 장치는 기체 입구 및 출구로의 통로를 구비한 마개를 가진 열적으로 절연되는 스테인레스 스틸 셀을 포함한다. 티타늄 필라멘트 (55 cm 길이, 0.5 mm 직경)를 셀 내의 히터 및 수소 해리기로 사용하였다. 1 atm의 아르곤 조건의 글로브 박스 내에서  $\text{LiNH}_2$  (Alfa Aesar사, 99.95%) 1g을 셀의 중앙에 놓았다. 상기 셀을 밀봉하고 글로브 박스에서 꺼내었다. 상기 셀을 50 °C에서 4 시간 동안 유지시키면서 헬륨을 30 sccm의 속도로 1 Torr 압력에서 흘려보내었다. 필라멘트 전력을 매 20분마다 20 W씩 증가시켜 200 W에 도달시켰다. 120 W에서, 필라멘트 온도는 800 내지 1000 °C의 범위인 것으로 추정되었다. 셀의 외벽 온도는 약 700 °C이었다. 그 후, 셀에 1 Torr로 유지되는 아르곤-수소(95/5%)를 5.5 sccm의 속도로 흘려보내거나 또는 이를 흘려보내지 않고 셀을 작동시켰다. 또한, 셀에 아르곤-수소 (95/5%) 대신 수소 기체를 흘려보내면서 작동시켰다. Li 선의 존재를 증명하기 위하여 필라멘트 히터를 이용해  $\text{LiNH}_2$ 를 증발시켰다. 아르곤-수소의 존재 또는 수소 플라스마의 존재는 발머 영역에서 가시 스펙트럼으로 기록된 것에 의해 결정되었으며, 이를 위해 앞서 언급된 80/80  $\mu\text{m}$ 의 입구/출구 슬릿과 3초의 적분시간을 이용하는 CCD 검출기 [15-21]를 구비한 분광기 (Jobin Yvon Horiba 1250 M)를 사용하였다. 아르곤-수소(95/5%)- $\text{LiNH}_2$  또는 티타늄 필라멘트를 갖는 수소- $\text{LiNH}_2$  rt-플라스마로부터 방출된 656.3 nm의 발머계열 선의 폭은 초기 및 시험 중에 정기적으로 측정되었다. 대조군으로서,  $\text{LiNH}_2$ 를 함유하는 기체를 흘려주며 상기 실험이 각각 시행되었다.

시차 주사 열량 측정법 (DSC). 시차 주사 열량 측정계 (DSC) 측정법이 열량계(HT-1000, Setaram사, 프랑스)의 DSC 모드를 이용하여 수행되었다. 두개의 알루미늄 글로브가 시료군 구획과 참조군 구획에 각각 사용되었다. 두개의 글로브는 대기 반응이 제어되도록 하였다. NaH 0.067g을 평면-바닥 Al-23 도가니(Alfa-Aesar사, 15 mm 높이×10 mm 외경×8 mm 내경)에 넣었다. 그 다음, 상기 도가니를 시료군 알루미늄 글로브 셀의 바닥에 놓았다. 참조군으로서, 알루미늄 산화물 시료(Alfa-Aesar사, -400 메쉬 분말, 99.9%)를 시료군과 동일 질량으로 동일 종류의 Al-23 도가니에 넣었다. 모든 시료들은 글로브 박스에서 취급되었다. 각각의 알루미늄 글로브 셀을 글로브 박스 내에서 밀봉하고, 글로브 박스로부터 꺼낸 뒤, 재빨리 열량계에 부착하였다. 이들은 즉시 1 mTorr 이하의 압력으로 감압되었다. 셀은 1 atm의 헬륨으로 다시 채워지고, 재감압된 뒤, 760 Torr의 헬륨으로

다시 채워졌다. 그 다음, 셀을 오븐에 넣고, 이들의 위치를 DSC 장비 내에 고정시켰다. 오븐의 온도를 원하는 출발 온도인 100 °C로 맞추었다. 오븐의 온도를 100 °C 부터 750 °C까지 0.1 °C/분의 속도로 상승시켰다. 대조군으로서 NaH 대신 MgH<sub>2</sub>를 사용하였다. MgH<sub>2</sub> 시료(Alfa-Aesar사, 90%, 잔류 Mg)를 시료군 셀에 첨가하고, 이와 동일한 질량의 알루미늄 산화물(Alfa-Aesar사)을 참조군 셀에 첨가하였다. 모든 시료는 글로브 박스 내에서 취급되었다.

[0650]

물-유량, 배치(batch) 열량계. 약 60 cm<sup>3</sup>의 체적(외경 1.0", 길이 5.0", 및 외벽 두께 0.065")의 원통형 스테인레스 스틸 반응기를 도 2에 나타내었다. 셀에는 길이 2.5" 및 외벽 두께 0.035"를 갖는 내부용접된 원통형 열전대가, 계기(DAS사)에 의해 관독되는 열전대(Type K, Omega사)를 가지는 중앙부에 추가로 구비되었다. 고온 밸브와 함께 밀봉된 셀에 대하여, 중앙으로부터 1/4"인치 떨어진 말단에 용접된 외경 3/8", 두께 0.065"의 튜브를 다음의 시약들을 도입하기 위한 통로로 사용하였다: (i) Li 1g, LiNH<sub>2</sub> 0.5g, LiBr 10g, 및 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15g, (ii) Na 3.28 g, Raney (R-) Ni/Al 알로이 15g, (iii) NaOH 도핑된 R-Ni 15g, 및 (iv) 3 wt% Al(OH)<sub>3</sub> 도핑된 Ni/Al 알로이. 상기 통로를 점용접으로 밀봉하는 경우에는, 외경 1/4" 및 외벽 두께 0.02" SS를 갖는 튜브를 사용하였다. 반응물을 글로브 박스에 적재하고, 밸브를 통로 튜브에 부착하여 셀을 밀봉한 뒤, 셀을 글로브 박스로부터 꺼내 진공 펌프에 연결하였다. 셀을 10 mTorr의 압력까지 감압시켜 수축시켰다. 그 후, 셀을 밸브와 함께 밀봉하거나 남은 튜브를 차단시킨 셀을 1/2" 점용접하여 밀봉하였다.

[0651]

반응기를 도 3에 도시한 원통형 열량계 챔버 내에 설치하였다. 스테인레스 스틸 챔버는 내경 15.2 cm, 외벽 두께 0.305 cm, 및 길이 40.4를 갖도록 하였다. 탈착가능한 스테인레스 스틸 판과 Viton<sup>TM</sup> O링(o-ring)을 사용하여 챔버의 양 말단을 밀봉시켰다. 반응기와 원통형 챔버의 내벽과의 공간은 고온 절연체로 충전되었다. 챔버 내의 기체 조성 및 압력은 반응기와 챔버 간의 열전도도를 조절하여 제어되었다. 챔버의 내부는 1000 Torr의 헬륨으로 1차 충전되어 셀을 실온에 도달하게 한 뒤, 열량 측정 중에 감압시켜 셀의 온도를 증가시켰다. 그리고 나서, 1000 Torr의 헬륨을 첨가하여 고온의 셀로부터 냉각수로의 열전도율을 증가시키고 압력-부피 변화와 관련된 열 변화를 조절하였다. 반응기 및 챔버의 상대적인 치수는 반응기에서 챔버로 흐르는 열이 주로 방사상이 되도록 조절하였다. 챔버의 외부 원통면에 63번 정도 단단히 감아 놓은 내경 6.35 mm의 구리 튜브를 통해 빠르게 흐르는 냉각수를 이용하여 챔버의 열을 식혔다. 반응기 및 챔버는 50 kW의 열 전력 펄스를 1분 동안 안전하게 흡수할 수 있도록 설계되었다. 흡수된 에너지는 열량 측정을 위하여 정해진 방식에 따라 냉각수 흐름에 순차적으로 방출되었다. 냉각수의 온도 상승은 정밀 서미스터 탐침(Omega사, OL-703-PP, 0.01°C)를 이용하여 냉각 코일 입구 및 출구에서 측정되었다. 입구의 물의 온도는 0.01°C 온도 안정성 및 20°C에서 900 W의 냉각 용량을 갖는 항온 수조(Cole Parmer, digital Polystat사, model 12101-41)에 의해 조절되었다. 수조내의 순환에 의해 발생하는 온도 변동을 감소시키기 위하여 절연된 8 리터 용량의 탱크를 수조의 하부에만 설치하였다. 장비 내의 냉각수 흐름은 FMI 모델 QD 가변 유속 양성 치환 실험 펌프에 의해 유지되었다. 냉각수 유속은 고해상도 가변 면적 유량계에 의해 제어되었다. 유량계는 자체적인 유량 선별에 의해 조정되었다. 이차 유속 측정은 유속을 계속적으로 데이터 수집 장치로 내보내는 터빈 유량계(McMillan사, G111 Flometer, 1 %)에 의해 수행되었다. 열량계 챔버는 멜라민 발포 절연체로 채워진 밀폐된 HDPE 탱크 내에 설치되어 장치의 열 손실률을 최소화하였다. 냉각수로의 열 전력 방출을 정밀히 측정하여 측정된 입력 전력과의 비교해 볼 때, 열 손실률이 2 내지 3 %인 것을 알 수 있다.

[0652]

열량계는 조절 시간 동안 작용하는 정밀 히터에 의해 조정되어 히터에 의해 부가되는 총 에너지의 회수 백분율을 결정한다. 에너지 회수율은 해당 시간 동안의 총 출력 전력 P<sub>T</sub>을 적분하여 계산되었다. 상기 전력은 다음식에 의해 계산되었다.

$$P_T = \dot{m} C_p \Delta T \quad (39)$$

[0653]

[0654]

상기 식에서, 은 총 유속이며, C<sub>p</sub>는 물의 비열이고, 는 입구와 출구간의 온도 차이의 절대값이며 여기서, 두 개의 서미스터는 입력 전력 없이 일정한 유량인 경우의 차이를 보정하였다. 보정 시험의 1단계로서, 속이 빈 반응 셀(다음에 시험되는 반응물을 함유하는 전력 셀과 동일한 것임)을 1 Torr 미만으로 감압시키고 열량계 진공 챔버 내에 삽입시켰다. 상기 챔버를 감압시키고 헬륨을 충전하여 1000 Torr에 도달시켰다. 전력을 공급하지 않은 장치는 대략 2시간이 지나 평형에 도달하였으며, 이 시간은 서미스터 간의 온도 차이가 일정해지는 시간이다. 장치를 한 시간 더 가동시켜 두 개의 센서의 보정값에 따르는 차이값을 얻었다. 보정 정도는 0.036 °C이었고, 시험이 모두 수행되는 동안 수집된 데이터를 볼 때 상기 보정값은 일정하였다.

- [0655] 입력 전력 당 셀의 온도를 증가시키기 위하여, 10시간의 평형시간 중 마지막 10분 동안, 진공 펌프를 통해 챔버 내의 헬륨을 배출시키고, 계속적으로 펌프작업을 통해 챔버를 1 Torr 미만의 압력으로 유지시켰다. 50분 동안 100.00 W의 전력이 히터(50.23 V 및 1.991 A)에 공급되었다. 이 시간 동안, 셀 온도는 대략 650 °C로 증가되었고, 수온의 차이값(출구와 입구간의 수온차)의 최대치는 대략 1.2 °C이었다. 50분 후에, 전력이 0을 가리켰다. 냉각수로의 열 전이율을 증가시키기 위해서, 챔버를 100 Torr의 헬륨으로 재가압하고, 유량 서미스터 내의 평형 관찰에 의해 확인된 바와 같이 장치를 24 시간 후에 완전한 평형에 도달시켰다.
- [0656] 하이드리노 반응은 보정 수행시의 절차를 따랐지만, 셀은 시료를 함유하였다. 1000 Torr 헬륨을 이용한 챔버내의 평형시간은 90분이었다. 100.00 W의 전력을 히터에 공급하고, 10분 후에, 헬륨을 챔버에서 배출시켰다. 셀을 상기 배출 속도보다 빠르게 가열시켜, 57분에 시약을 하이드리노 반응의 한계 온도인 190 °C에 도달시켰다. 약 58분에 셀 온도가 빠르게 증가하여 378 °C에 도달함에 따라 반응의 개시가 확인되었다. 10분 후에, 전력을 차단하였으며, 헬륨을 셀에 1시간 동안 150 sccm의 속도로 천천히 주입시켰다.
- [0657] 반응물로서 0.1 wt% NaOH-도핑된 R-Ni 2800 또는 0.5 wt% NaOH-도핑된 R-Ni 2400 (원소 분석은 제작자인 W. R. Grace Davidson에 의해 수행되었으며, NaOH의 wt%는 불활성 대기 중에서 시료에 대한 원소 분석(Galbraith)을 수행하여 얻었다) 및 이들 반응물의 반응과 함께 Li (1 g) 및 LiNH<sub>2</sub> (0.5 g), LiBr (10g) (Alfa Aesar사, ACS 등급 99+%), 및 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15g) (1% Pd, Alfa Aesar사)를 함유하는 반응 혼합물의 반응에서 얻어지는 생성물들이 분석되었으며, 상기 분석은 아르곤 하의 글로브 박스 내에 적재된 밀폐된 시료 홀더(Bruker사, Model #A100B37)를 이용한 정량 X-선 회절분석(XRD)에 의해 분석되었으며, 또한 단계간격 0.02° 및 8시간의 산출시간으로 10° 내지 70° 범위를 걸쳐 40kV/30mA의 전력으로 Cu 방사선을 이용하는 회절계 (Siemens사, D5000)를 이용하여 분석되었다. 또한, 총 체적 291cc를 갖는 진공 장치에 연결된 16.5 cc의 스테인레스 스틸 셀 내에서, 무게를 단 R-Ni의 시료를 25°C부터 550°C까지 가열시켜, 물리적으로 흡착되거나 화학흡착된 기체로 분해시키고 방출되는 기체를 판별 및 측량하였다. 질량 분광기, 정량 기체 크로마토그래피 (HP 5890 Series II - 미세충전 칼럼(길이 2 m, 외경 1/16", ShinCarbon사, ST 100/120), N<sub>2</sub> 반송 기체(유속14 ml/min), 오븐 온도 80 °C, 검출기 온도 100 °C, 및 열전도 검출 온도 100 °C)를 이용하여 측정된 뒤, 측정된 압력, 부피, 및 온도를 이상기체 방정식에 대입하여 수소 함량을 도출하였다. 질량 분광기에 의해서만 검출되는 미량의 물을 이용한 각각의 분석에서 수소가 가장 지배적으로 나타났으며, 그 외 2% 미만의 메탄이 기체 크로마토그래피에 의해 측정되었다. R-Ni와 대조군의 미량의 물은 각각 수소로 측정되었는데, 이는 실온에서 포화 수분-증기 압력으로 증가시키지는 않는 정도의 0.5 g의 시료를 이용하여 액체 질소 트랩 내의 H<sub>2</sub>O를 액화시키고, 수소를 빼내고, 수분을 증발시켜 수행되었다.
- [0658] LiH\*Br, LiH\*I, NaH\*Cl 및 NaH\*Br의 합성 및 고상 <sup>1</sup>H MAS NMR. 추가 반응물로서, Li (1 g) 및 LiNH<sub>2</sub> (0.5 g) (Alfa Aesar사, 99%)과 수소를 반응시켜, 리튬 브로마 및 아이오도하이드리노하이드라이드 (LiH\*Br 및 LiH\*I)를 합성하였다. 화합물을 스테인레스 스틸 기체 셀 (도 4) 내에서 앞서 언급한 방법 [13-14]에 따라 수소 해리제로서 Raney Ni (15 g) (W. R. Grace Davidson)을 더 함유하도록 제조하였다. 반응기를 500 °C의 가마에서 72 시간 동안 수소를 첨가시키며 작동시켜, 압력을 1 Torr와 760 Torr 사이에서 순환적으로 변화시켰다. 그 후, 반응기를 헬륨 기체 하에서 냉각시켰다. 글로브 박스 내에서 아르곤 기체 하에 밀봉된 반응기를 열었다. NMR 시료를 유리 앰플에 위치시키고, 고무 마개로 밀봉한 뒤, 글로브 박스의 밖으로 옮겨 불연되게 하였다. LiH\*X (X는 할라이드) 고체 시료에 대하여 <sup>1</sup>H MAS NMR을 앞서 설명한 바와 같이 [13-14] 수행하였다 (Spectral Data Services, Inc., Champaign, Illinois). 화학적 이동이 외부 TMS에 참조되었다. 또한, 공기에 민감한 물질로서 취급되었던 결정 시료에 XPS를 수행하였다.
- [0659] 합성 반응이 LiNH<sub>2</sub>를 포함하고, Li<sub>2</sub>NH가 반응 생성물이기 때문에, 양 물질은 단독으로 그리고 LiBr 또는 LiI 기체 내에서 대조군으로 활용되었다. LiNH<sub>2</sub>는 시판되는 출발 물질이며, LiNH<sub>2</sub> 및 LiH의 반응에 의해 Li<sub>2</sub>NH가 합성되고 [67], LiNH<sub>2</sub>의 분해에 의해 합성되기도 하며 [68] 생성물인 Li<sub>2</sub>NH는 X-선 회절분석(XRD)에 의해 확인된다. 알칼리 할라이드가 국소적인 양자 환경에 영향을 받거나 알려진 임의의 종이 일반 피크보다 상대적으로 위쪽에 이동된 NMR 공명을 생성하는 가능성을 제거하기 위하여, LiH (Aldrich Chemical 사, 99%), LiNH<sub>2</sub>, 및 Li<sub>2</sub>NH와 LiX의 동일 물비 혼합물을 포함하는 대조군이 활용되었다. 동일 물의 화합물을 아르곤 하의 글로브 박스 내에서 혼합하여 대조군을 제조하였다. 알려진 임의의 종의 국소적인 양자 환경을 제공할 가능성이 있는 F 중심을 제거하여 높은장-이동(upfield-shift)된 NMR 공명을 생성할 수 없도록, LiH\*Br 및 LiH\*I 시료에 대하여 전자 스

핀 공명 분광법 (ESR)을 수행하였다. ESR 분석을 위하여, 시료를 직경 4 mm의 석영 튜브(Suprasil)에 적재하고  $10^{-4}$  Torr의 최종 압력까지 감압시켰다. ESR 스펙트럼을 X-밴드 분광기(Bruker사, ESP 300)를 이용하여 실온 및 77 K에서 기록하였다. 자기장을 자력선속계(Varian사, E-500 gauss meter)를 이용하여 조정하였다. 마이크로파 주파수를 주파수 계측기(HP사, 5342A)를 이용하여 측정하였다.

[0660]

원소 분석을 수행하여 (Galbraith Laboratories), 생성 조성물을 확인하고 높은장-이동 피크를 발생시킬 수 있는 전이금속 하이드라이드 또는 그 외의 하이드라이드의 NMR 검출 가능성을 제거하였다. 특히, 생성물과 스테인레스 스틸 반응 용기 내에 존재하는 모든 원소(Li, H, X) 및 R-Ni에 존재하는 모든 원소(Ni, Fe, Cr, Mo, Mn, Al)의 존재도가 분석되었다.

[0661]

NaH 촉매의 원료로서 Na (3.28 g) 및 NaH (1 g) (Aldrich Chemical사, 99%)을 수소과 반응시키고, 추가 반응물로서, 대응하는 알칼리 할라이드 (15 g, NaCl 또는 NaBr) (Alfa Aesar사, ACS 등급 99+%)를 고유 원자 H와 반응시켜 NaH\*Cl 및 NaH\*Br을 합성하였다. 수소 해리체로서 Pt/Ti (Pt 코팅된 Ti (15 g); Titan Metal Fabricators사, 백금 도금된 티타늄 소연장(mini-expanded) 음극,  $0.089\text{ cm} \times 0.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ , 백금층  $2.54\text{ }\mu\text{m}$ )를 함유하는 스테인레스 스틸 기체 셀 (도 4) 내에서 화합물을 제조하였다.  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 가마를 제외하고 Li에 대해 설명한 방법에 따라 각각의 합성을 실시하였으며, 수소 기체의 첨가 없이 NaH\*Cl 합성을 반복하여 단일 수소 원료로서 NaH(s)을 사용하는 효과를 측정하였다.  $\text{H}^{-}(1/4)$ 의 영역에 가능한 원소 피크가 없기 때문에 NaH\*Cl에 대하여 XPS를 수행하고, 양 생성물에 대한 NMR 조사를 수행하였다.

[0662]

또한,  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 가마를 이용하여 NaCl(10 g) 및 고체 산인  $\text{KHSO}_4$ (1.6 g)로부터 수소의 유일한 원료인 NaH\*Cl를 합성했다.  $\text{H}_2$  또는 하이드라이드를 가진 해리체에 고농도의 H가 없어서 식 27에 따르는  $\text{H}^{-}(1/4)$ 로의 빠른 반응이 부분적으로 억제될 경우에, 식 23 내지 25의 반응에 의해  $\text{H}^{-}(1/3)$ 가 형성될 수 있는지를 알아보기 위해 NMR을 수행하였다.

[0663]

실리콘 웨이퍼 (2 g,  $0.5 \times 0.5 \times 0.05\text{ cm}$ , Silicon Quest International사, 실리콘 (100), 보론-도핑, 진공하에서  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열됨)를 Na (1.7 g), NaH (0.5 g), NaCl (10 g), and Pt/Ti (15 g)를 포함하는 반응물 내에 위치시켜, 생성물인 NaH\*Cl 및 NaH\*으로 코팅하였으며, 여기서, NaCl은 초기에 진공하에서  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열되어  $\text{H}_2(1/4)$ 가 제거된 것을 사용하였다. 반응은  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 가마에서 19시간 동안 760 Torr 초기 수소 압력 조건으로 수행되었다. XPS는 소듐 하이드리노 하이드라이드만으로 코팅된 실리콘 웨이퍼(NaH\*-코팅된 Si)를 이용하여 수행되었다. NaH\*Cl-코팅된 실리콘 웨이퍼(NaH\*Cl-코팅된 Si)는 전자빔 여기 분광법에 의해 분석되었다. 또한, NaH\*Cl 결정의 가압된 펠렛의 방출 스펙트럼을 기록하였다.

[0664]

[0665]

ToF-SIMS 스펙트럼. LiH\*Br, LiH\*I, NaH\*Cl, NaH\*Br, 및 이에 대응하는 알칼리 할라이드 대조군의 결정 시료를 양면 접착 테이프의 표면에 흘뿌리고 ToF-SIMS 장치(Physical Electronics사, TFS-2000)를 이용하여 분석하였다. 일차 이온 건(ion gun)은  $^{69}\text{Ga}^{+}$  액체 금속 원료를 사용하였다. 각각의 시료의  $(60\text{ }\mu\text{m})^2$  영역이 분석되었다. 표면의 불순물을 제거하고 깨끗한 표면을 노출시키기 위해, 래스터(raster,  $180\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ )를 이용하여 60초 동안 시료를 스퍼터링하였다. 간극 설정은 3으로 하였고, 이온 전류를 600 pA로 하여 총 이온 부가량을  $10^{15}\text{ ions/cm}^2$ 으로 하였다.

[0666]

포획 중에, 다발형(펄스 폭 4 ns를 1 ns로 묶음)의 15 kV 빔을 이용하여 이온 건을 작동시켰다 [69-70]. 총 이온 부가량은  $10^{12}\text{ ions/cm}^2$ 이었다. 전하를 중성화시키고, 후 가속 전압을 8000 V로 하였다. 양성 및 음성 SIMS 스펙트럼을 얻었다. 대표적인 후기 스퍼터링 데이터를 기록하였다.

[0667]

또한, Na 0.1g, NaH 0.5g, 및 Pt/Ti 15g을 물-유량 열량분석 (water flow calorimetry) 셀에 적재하고, Na 및 R-Ni에 대해 설명한 것과 동일한 조건으로 물-유량 열량분석을 수행하였다. 셀이 15 kJ의 초과 에너지를 생성한 반면 NaH의 분해로부터 얻어지는 이론적 에너지 균형값은 +1.2 kJ 정도의 흡열이었다. 그러므로, 초과 열의 공급원으로서 식 23-25에 의해 주어지는 반응에 대응하는 하이드리노 하이드라이드의 존재를 확인하기 위하여, 100초간 스퍼터링을 하는 것을 제외하고는 상기 결정 시료에 대한 것과 동일한 절차에 의해, 소듐 하이드리노 하이드라이드 (NaH\*-코팅된 Pt/Ti)로 코팅된 Pt/Ti의 시료를 직접 분석하였다. 미반응된 Pt/Ti는 출발 물질로 코팅되어 대조군으로 사용되었다. 또한, XPS도 수행하였다.



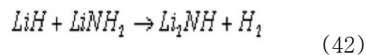
- [0668] 48 시간 동안 50℃에서 반응을 거친 R-Ni 2400의 ToF-SIMS를, 상기 결정 시료에 대한 것과 동일한 절차에 의해 수행하였다. 하이드리노스를 형성하는 반응은 식 32 내지 35에서 주어지고 있다. 표면이 NaOH로 코팅되었기 때문에, NaOH를 가지는 소듐 하이드리노 하이드라이드 조성물을 예측하였다.
- [0670] FTIR 분광분석. LiH\*Br의 고체-시료-KBr 펠렛 상에 FTIR 분석을 수행하였다 (모드: transmittance; 시험장소: Department of Chemistry, Princeton University, New Jersey 해상도  $4\text{ cm}^{-1}$ 의 DTGS 검출기를 갖는 FTIR 분광기(Nicolet사, 730) 사용 절차는 앞서 설명한 바와 같음 [13-14]). 시료는 불활성 기체 하에서 다루어졌다. 해상도는  $0.5\text{ cm}^{-1}$ 이었다. 대조군은  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NH}$ , 및  $\text{Li}_3\text{N}$ 를 포함하는데, 이들은 시중에서 구입가능하지만 그 중  $\text{Li}_2\text{NH}$ 은  $\text{LiNH}_2$ 과 LiH의 반응에 의하거나 [67]  $\text{LiNH}_2$ 의 분해에 의해 [68] 합성되었으며  $\text{Li}_2\text{NH}$  생성물은 X-선 회절 분석 (XRD)에 의해 확인된다.
- [0671] XPS 스펙트럼. XPD 분광기(Scienta 300)를 이용하여 결정 시료에 대한 일련의 XPS 분석을 수행하였다. 분석기의 변속 모드(transmission mode)와 음극선 포획(sweep acquisition) 모드를 사용하였다. 개괄적 스캔에서의 단계 에너지(step energy)는  $0.5\text{ eV}$ 이었고, 고해상도 스캔에서의 단계에너지는  $0.15\text{ eV}$ 이었다. 개괄적 스캔에서, 단계별 시간은  $0.4\text{ 초}$ 였고, 음극선(sweep)의 수는 4개였다. 고해상도 스캔에서, 단계별 시간은  $0.3\text{ 초}$ 였고, 음극선의 수는 30개였다.  $284.5\text{ eV}$ 에서의 C 1s는 내부 표준으로 사용되었다.
- [0672] 전자빔 여기된 격자침입형(interstitial)  $\text{H}_2(1/4)$ 의 UV 분광 분석. 결정의 전자 충격을 통해 알칼리 할라이드 ( $\text{MgCl}_2$ )의 격자, 및 실리콘 웨이퍼 내에 포획된  $\text{H}_2(1/4)$ 의 진동-회전 방출 전자를 분석하였다.  $12.5\text{ keV}$  전자 건(electron gun)을 이용하여  $10^{-5}\text{ torr}$  압력 10내지  $20\text{ }\mu\text{A}$ 의 빔 전제조건에서 결정의 전자빔 여기(excitation)로부터 방출된 전자에 대한 창없는 UV 분광법(windowless UV spectroscopy)을 수행하였다. UV 스펙트럼을 광전자증배관 (PMT)를 이용하여 기록하였다. 입구 및 출구 슬릿 폭이  $300\text{ }\mu\text{m}$ 일 경우 파장 분해율은 약  $2\text{ nm}$  (FWHM)이었다. 증가량은  $0.5\text{ nm}$ 이고, 잔류 시간은  $1\text{ 초}$ 였다.
- [0673] III. 결과 및 Discussion
- [0674] A. RT-플라스마 방출 및 발머계열  $\alpha$  선 폭.
- [0675] 가열에 의해 증발되었던  $\text{LiNH}_2$ 와 티타늄 필라멘트에서 생성된 원자 수소로부터, 낮은 장( $1\text{ V/cm}$ )의 저온(예: $10^3\text{ K}$ )조건에서, 아르곤-수소(95/5%)-리튬 rt-플라스마가 형성되었다. 리튬 및 H 방출 전자가 검출되어, 원자 Li와 H의 원료로서 사용되는  $\text{LiNH}_2$  및 이의 분해 생성물인 Li를 확인할 수 있었다. 아르곤-수소 혼합물의 아르곤은 원자 H의 양을 증가시켰으며, 이는 아르곤이 없을 경우 H 방출이 명백히 감소되는 것에 의해 증명된다. 에너지 준위가  $> 12\text{ eV}$ 인 집단에 대응하는 H 발머계열 방출전자가 도 5 및 6에서 보는 바와 같이 관찰되었으며, 이는 또한 리만계열 방출전자가 존재할 것을 요구한다.
- [0676] 플라스마는 아르곤/수소만으로는 형성되지 않는다. 티타늄 필라멘트, 기화된  $\text{LiNH}_2$ , 및  $0.6\text{ Torr}$  아르곤-수소 혼합물이  $700^\circ\text{C}$  셀온도에서, 발머계열 방출전자를 설명할 수 있는 화학반응을 하는 것은 불가능하다. 실제로, 발머계열과 리만계열 방출전자를 수소로부터 여기시키는 충분한 에너지를 방출하는 화학적 반응은 알려진 바가 없다. 알려진 화학 반응에 추가하여, 강한 플라스마에서의 "비이상적인" 상태에 의한 전자 충돌 여기, 공명 광자 전이, 및 이온화 및 여기(excitation) 에너지의 저하도 또한 수소 플라스마를 형성시키는 이온화 또는 여기의 에너지원으로는 적합하지않다 [21]. 원자 수소의 활발한 반응의 형성에 따른 에너지가 Li에 의해 원자 수소의 촉매로부터 유리시키는 에너지원을 만족하였다.
- [0677] RF rt-플라스마로부터 방출된  $656.3\text{ nm}$  발머계열  $\alpha$  선의 폭을 이용하여 활발한 수소 원자 에너지를 계산하였다. 도플러( $\Delta\lambda_D$ ) 및 기기( $\Delta\lambda_I$ )에 따른 반진폭(half-width)으로부터 얻어진 각각의 가우시안 결과값의 총 반진폭( $\Delta\lambda_o$ )은 다음과 같다:
- $$\Delta\lambda_o = \sqrt{\Delta\lambda_D^2 + \Delta\lambda_I^2} \quad (40)$$
- [0678]
- [0679] 는 본 실험에서  $\pm 0.006\text{ nm}$ 이었다. 다음 식을 이용하여 도플러 반진폭으로부터 온도를 계산하였다:

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 \left( \frac{T}{\mu} \right)^{1/2} \quad (41)$$

여기서,  $\lambda_0$ 는 선 파장이고, T는 K (1 eV = 11,605 K)에서의 온도이며,  $\mu$ 는 분자량(원자수소=1로 함)이다. 각 경우에서, 평균 도플러 반진폭은 압력에 따라 쉽게 변하지 않았으나,  $\pm 10\%$ 의 에너지 오차에 대응하여  $\pm 5\%$  범위에서 변화하였다.

아르곤-수소(95/5%)-리튬 rt-플라스마에 대하여, 초기 및 70 시간 시행 후에 656.3 nm의 발머계열  $\alpha$  선폭을 기록하였으며, 이는 도 5A 및 5B에 나타난 바와 같다. 양 시점에서의 플라스마 방출에 따른 발머계열  $\alpha$  선은 두 개의 분리된 가우시안 피크를 함유하는데, 이는 0.5 eV 미만의 느린 성분에 대응하는 내부의 좁은 피크와 40 eV 초과와 빠른 성분에 대응하는 외부의 매우 넓은 피크이다. 빠른 성분은 초기 n=3 여기 상태 H 개수의 90%에 달하며 70 시간 후에 97%까지 증가한다. 오직 수소 선만이 넓혀졌다. 앞서 본 바와 같이, 빠른 H의 에너지원은 부가된 에너지 장과 관련이 없으며, 수소 촉매의 저에너지 상태로의 메카니즘에 의해 설명될 수 있다. [32-37]

또한, 초기 및 70 시간 지점에서 단지 27% 집단이 약 6 eV일 정도로 선 넓힘 및 개수가 적은 것을 제외하고는, 1 Torr의 압력에서의 순수한 H<sub>2</sub> 가스일 때 리튬 rt-플라스마가 형성되며, 이는 도 6A 및 6B에 각각 나타난 바와 같다. 이러한 결과는 예상되었는데, 그 이유는 초과 H<sub>2</sub>과 Li이 다음과 같이 반응하여 LiNH<sub>2</sub>의 붕괴를 촉진시키는 LiH를 형성할 수 있기 때문이다:



그러므로, 원자 Li 및 H를 생성하는 반응은 약화되었다. 또한, 아르곤-수소 혼합물의 아르곤은, 이의 재결합을 방지하여 원자 수소의 양을 증가시킬 수 있고, 플라스마에 의해 생성된 Ar<sup>+</sup>은 촉매로서 작용할 수 있으며 이는 Li도 마찬가지이다.

본 발명에서는 열 변화에 따른 도플러 넓힘이 주된 이유이며 다른 원인요소들은 영향이 미미한 것으로 가정하였다. 이러한 가정은 각각의 원인요소를 고려하였을 때 분명해졌다. 일반적으로, 실험 설계는 2개의 도플러 효과, 기기적 요소, 자연적 요소 (수명), 스타크(Stark) 요소, 반데르발스 요소, 공명 요소, 및 미세 구조를 복합적으로 고려해야 한다. 각각의 원인요소가 미치는 영향은 검출의 한계에 달려있다 [13-21, 38-39].

빠른 H의 형성은 수소 원자에서 Li 원자로의 공명 에너지 전이에 의해 설명될 수 있으며, 이는 원자 수소의 위치에너지의 3배에 달하며, 그 결과 중심장(central field)이 양자(proton)의 4배이고 반지름이 수소 원자와 동일한단수명의중간체인 H\*(1/4)를 형성한다. 충돌 또는 공간 에너지 전이에 의해 반지름이 감소할 경우 빠른 H(n=1)를 생성하기 때문에 중간체는 자발적으로 감소하며, 이는 이전에 보고되었던 광자의 방출의 경우도 마찬가지이다 [27-29]. 공간적 결합(through-space coupling)을 포함하는 충돌 에너지 전이는 일반적이다. 예를 들면, H + H의 화학적 발열 반응으로 H<sub>2</sub>를 형성하는 것은 광자의 방출과 함께 일어나지 않는다. 그보다는, 다른 개체 M와 충돌하여 결합에너지를 제거시킨다- [44]. 상기 다른 개체는 발열 반응으로부터 에너지를 분배시켜, H<sub>2</sub>를 생성시키고 계의 온도를 상승시킨다. 식 2a 및 2c에 의해 주어진 상태의 형성에 대한 촉매 반응의 경우에는, H의 온도는 매우 높아진다.

B. 시차 주사 열량 측정법 (DSC). NaH의 DSC (100-750 °C)는 도 7에 나타난 바와 같다. 넓은 흡열 피크는 350 °C 내지 420 °C에서 관찰되었으며 이는 47 kJ/mol에 대응한다. 소듐 하이드라이드는 상기 온도 범위에서 57 kJ/mol의 엔탈피에 대응하여 분해된다 [71]. 큰 발열이 640 °C 내지 825 °C의 범위에서 관찰되었으며 이는 -177 kJ/mol에 대응한다. MgH<sub>2</sub>의 DSC (100-750 °C)는 도 8에 나타난 바와 같다. 두개의 선명한 흡열 피크가 관찰되었다. 첫 번째 피크는 351.75 °C에서 중심부가 관찰되었으며 이는 68.61 kJ/mol MgH<sub>2</sub>에 대응한다. MgH<sub>2</sub>의 분해는 744 kJ/mol MgH<sub>2</sub>에 대응하는 440 °C 내지 560 °C에서 중심부가 관찰되었다 [71]. 도 8에서, 두번째 피크는 647.66 °C에서 중심부가 관찰되었으며 이는 6.65 kJ/mol MgH<sub>2</sub>에 대응한다. Mg(m)의 알려진 융점은 650 °C이며 이는 8.48 kJ/mol Mg(m)의 용융 엔탈피에 대응한다 [72]. 그러므로, 예상된 결과가 대조군인 비촉매 하이드라이드의 분해과정에서 관찰되었다. 이와 반대로, -177 kJ/mol NaH 또는 적어도 -354 kJ/mol H<sub>2</sub> 이상에 달하는 새로운 발열 현상이, 식 23 내지 25에서 주어진 촉매 반응을 거쳐 일부 H와 함께 NaH 촉매를 형성시키는 조건하에



서 관찰되었다. 관찰된 엔탈피는 H에 대해 가능한 거의 모든 발열 반응의 엔탈피, 즉  $-241.8 \text{ kJ/mol H}_2$ 의 수소 연소 엔탈피보다 큰 값이었다.

[0689] C. 물-유량 열량분석 전력 측정. 각각의 시험에서, 에너지 공급량과 에너지 방출량은 대응하는 전력의 적분에 의해 계산되었다. 공급된 전력에서, 각각의 시간 간격의 말기에 측정된 전압과 전류는 시간 간격(대개 10초)에 의해 곱해져서, 에너지 증가량을 줄(Joule) 단위로 얻었다. 모든 에너지 증가량은 평형 기간 후에 전체 실험에 걸쳐 합해져서 총에너지를 얻었다. 에너지 방출량에 대해서는, 입구 및 출구 온도의 최종 값이 동일하다고 가정하여 각각의 시험 후에 서미스터 차이값이 계산되었다. 이러한 차이값은  $0.036^\circ\text{C}$ 으로 계산되었다. 각 회에서 냉각수 흐름에 따른 열에너지 증가량은 식 39를 이용하여 계산되었으며, 이는 물의 유속을  $19^\circ\text{C}$ 에서의 물의 밀도( $0.998 \text{ kg/liter}$ ), 물의 비열( $4.181 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$ ), 보정된 온도 차이, 및 시간 간격과 곱하는 것이다. 전체 실험에 걸쳐 수치를 합하여 총 에너지 방출량을 얻었다. 셀의 총에너지  $E_T$ 는 에너지 공급량  $E_{in}$  및 임의의 초과 에너지  $E_u$ 의 합과 동일해야 한다:

$$E_T = E_{in} + E_u \quad (43)$$

[0691] 상기 에너지 균형식으로부터, 초과 열량값이 도출되었다.

[0692] 보정 시험 결과는 도 9 및 10에 나타난 바와 같다. 도 10의 도식을 볼 때, 냉각수 전력의 경사가 거의 불연속적으로 변화하는 지점이 있음을 알 수 있다. 대략 한 시간의 이 지점은 셀에서 챔버 벽으로의 열 전이를 향상시키는 헬륨 첨가에 대응한다. 입력 및 출력 전력 곡선의 수치적 적분을 통해  $292.2 \text{ kJ}$ 의 출력 에너지와  $303.1 \text{ kJ}$ 의 입력에너지가 산출되며, 이는 배출 냉각수에 대한 저항 입력의 96.4%의 유량의 결합에 대응한다.

[0693] 촉매 물질인 Li 1g,  $\text{LiNH}_2$  0.5g, LiBr 10g, 및  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  15g을 포함하는 시료를 함유하는 셀과의 하이드리노 반응에 대한 시간에 따른 셀 온도와 시간에 따른 냉각수 전력은, 각각 도 11 및 12에 나타난 바와 같다. 보정을 적용한 입력 및 출력 전력 곡선의 수치적 적분을 통해  $227.2 \text{ kJ}$ 의 출력 에너지와  $208.1 \text{ kJ}$ 의 입력 에너지가 산출된다. 그러므로, 식 43으로부터, 초과 에너지량이  $19.1 \text{ kJ}$ 로 계산되었다. 도 12의 도식을 볼 때, 온도의 경사가 거의 불연속적으로 변하는 지점이 있음을 알 수 있다. 경사의 변화는 1시간 후부터 발생하며, 이는 반응의 개시와 함께 빠르게 증가하는 셀 온도에 대응한다. 전력 펄스에 대한 시스템 반응에 기초하여, 반응에 대한 전력이  $160 \text{ W}$ 보다 높아지는 2분 이내에  $19.1 \text{ kJ}$ 의 초과 에너지량이 발생하였다.

[0694] 반응에서 생성되는 조성물에 대한 정량 XRD 분석은, LiBr과  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 이 변화하지 않았음을 보여주었다. 그러므로, 100% 수율을 가정하였을 때, 공지의 화합물로부터 방출되는 이론적 에너지값의 최대값은  $4.3 \text{ kJ}$ 이며, 이는 리튬 나이트라이드 및 하이드라이드의 형성으로부터 식 22에 따라 계산된 것이다 반면, 도출된 에너지 균형값은 상기 최대값의 4.4배에 달하였다. 에너지 균형을 설명할 수 있는 발열 반응만이 식 17 내지 19에 주어지고 있다.  $\text{LiNH}_2$  0.5g 내의 수소 함량은  $22 \text{ mmol H}_2$ 이었다. 그러므로, 도출된 에너지 균형값은  $-870 \text{ kJ/mol H}_2$ 이며, 이는 최대로 가능한  $\text{H}_2$  목록을 가정하여 가장 활발한 수소 반응인  $-241.8 \text{ kJ/mol H}_2$ 의 연소 엔탈피의 3.5배를 넘는 값이다.

[0695] R-Ni에 대한 출발물질인 R-Ni/Al 알로이 분말 15g, 및 Na 3.27g을 포함하는 시료를 함유하는 셀을 이용한 R-Ni 전력 시험에서의 시간에 따른 셀 온도 및 시간에 따른 냉각수 전력은, 각각 도 13 및 14에 나타난 바와 같다. 온도 및 냉각수 전력 시간에 대한 곡선은 보정값과 매우 유사하다. 보정값을 적용한 입력 및 출력 전력 곡선의 수치적 적분을 통해,  $384 \text{ kJ}$ 의 출력 전력값 및  $385 \text{ kJ}$ 의 입력 전력값이 산출되었다. 에너지 균형이 얻어졌다.

[0696] 촉매 물질인 NaOH-도핑된 R-Ni 15g, 및 Na 3.28g을 포함하는 시료를 함유하는 셀을 이용한 하이드리노 반응에서 시간에 따른 셀 온도 및 시간에 따른 냉각수 전력은, 각각 도 15 및 16에 나타난 바와 같다. 보정값을 적용한 입력 및 출력 전력 곡선의 수치적 적분을 통해,  $185.1 \text{ kJ}$ 의 출력 에너지 및  $149.1 \text{ kJ}$ 의 입력 에너지가 산출되었다. 그러므로, 식 43으로부터, 초과 에너지량은  $36 \text{ kJ}$ 로 계산되었다. 도 15의 도식을 볼 때, 온도의 경사가 거의 불연속적으로 변화하는 지점이 있음을 알 수 있다. 이러한 경사의 변화는 1시간 전부터 발생하며, 이는 반응의 개시와 함께 빠르게 증가하는 셀 온도에 대응한다. 전력 펄스에 대한 시스템 반응에 기초하여, 반응에 대한 전력이  $0.5 \text{ kW}$ 보다 높아지는 1.5분 이내에  $36 \text{ kJ}$ 의 초과 에너지량이 발생하였다.

[0697] NaOH-도핑된 R-Ni 반응물 및 알칼리 금속과의 반응에 의한 생성물로 구성된 조성물에 대하여 정량 XRD 분석을

한 결과, 미량의 배이어라이트(Bayerite)를 가진 Ni과 미량의 알칼리 하이드록사이드를 가진 Ni이 각각 분석되었다. 나트륨-Ni 알로이의 형성 또는 R-Ni 의  $Al_2O_3$ 과 나트륨과의 반응 [73-74]은 명백한 흡열 반응 (각각  $\Delta H = +138 \text{ kJ/mole Na}$  [75] 및  $\Delta H = +72.18 \text{ kJ/mole Na}$  [65])이다.

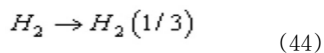
[0698]

형성 열을 이용하였을 때, 배이어라이트(Bayerite)와 나트륨의 반응을 통한 NaOH의 형성 ( $\Delta H = -15.6 \text{ kJ/mole Al(OH)}_3$  [65, 76])은, 초기의 미량의 배이어라이트 및 Na와의 반응으로부터 생성되는 NaOH를 보여주는 XRD 분석에 기초하여, 에너지 균형값에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 문헌 [74]에 나타난 바와 같이, 배이어라이트 분해물 내의  $H_2O$  함량은  $47.7 \text{ } \mu\text{mole } H_2O/g \text{ R-Ni}$ 이며, 이는  $Al(OH)_3$ 의 분해 ( $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \quad \Delta H = +92.45 \text{ kJ/mole Al}$ )에 기인한 NaOH의 형성 ( $\Delta H = -184.0 \text{ kJ/mole } H_2O$  [65])에 의해 거의 영향을 미치지 않는 것이다. 전체 반응은 배이어라이트와 나트륨이 반응하여 NaOH를 형성하는 것이다 ( $\Delta H = -15.6 \text{ kJ/mole Al(OH)}_3$ ).

[0699]

에너지 균형을 설명할 수 있는 발열 반응은 식 23 내지 25에서 주어지고 있다. 정량 GC 분석을 이용하고 측정된 P, V, 및 T 상태의 이상기체 법칙을 이용하여 도출된 R-Ni의 수소 함량은  $150 \text{ } \mu\text{mole } H_2/g \text{ R-Ni}$ 이었다. 그러므로, 도출된 에너지 균형값은  $-1.6 \times 10^4 \text{ kJ/mol } H_2$ 이며, 이는 최대도 가능한  $H_2$  목록을 가정하여 수소의 가장 활발한 반응인  $-241.8 \text{ kJ/mol } H_2$ 의 연소 엔탈피의 66배를 넘는 값이다. 식 44의 반응에 대하여 산출되는 이론적인 보존 에너지값은  $259 \text{ eV/H}_2$  또는  $25 \text{ mJ/moleH}_2$ 이다 [7].

[0700]



[0701]

고체 연료를 포함하는 산화 반응 중 가장 활발한 것으로 알려져 있는 반응은 이고, 이는  $24 \text{ kJ/g}$ 의 연소열을 가지고 있으며,  $10 \text{ kJ/g}$ 보다 많이 생산하는 연료/산화제 시스템은 거의 알려진 바가 없다 [65]. 이와 비교하여, 심지어 완료되지 않는다 하더라도, 재생 가능한 촉매인 NaH내에 함유된 H는 잘 알려진 고체연료의 단위 무게당 에너지보다 300배 이상의 에너지를 생산하였다.

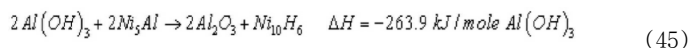
[0702]

NaOH 도핑을 증가하고 R-Ni 2400으로 전환하여, 촉매 물질은 Na를 첨가할 필요없이 고전력과 에너지를 생성하였다. 촉매 물질인 NaOH-도핑된 R-Ni 2400 15g을 함유하는 셀과의 하이드리노 반응에 대한 시간에 따른 셀 온도 및 시간에 따른 냉각수 전력은 각각 도 17 및 도 18에 나타난 바와 같다. 보정값을 적용한 입력 및 출력 전력 곡선의 수치적 적분은  $195.7 \text{ kJ}$ 의 출력 에너지와  $184.0 \text{ kJ}$ 의 입력 에너지를 산출하였으며, 이는  $11.7 \text{ kJ}$ 의 초과 에너지량에 대응하고, 전력은  $0.25 \text{ kW}$ 를 초과하였다.

[0703]

반응물인 NaOH-도핑된 R-Ni의 조성물과 반응이 일어난 후의 생성물을 정량 XRD로 분석한 결과, 각각 3.7wt% 배이어라이트를 가진 R-Ni와 R-Ni이었다. 초기 R-Ni의 배이어라이트 분해로부터 측정된  $H_2O$  함량은  $32.8 \text{ } \mu\text{mole}$ 이었으며, 이는 3 wt%  $Al(OH)_3$ -도핑된 Ni/Al 알로이의 배이어라이트 분해로부터 측정된  $H_2O$  함량이  $34.0 \text{ } \mu\text{moles } H_2O/g$ 인 것과 비교되는 값이다. 대부분의 가능한 발열 반응은  $Al(OH)_3$ 에서  $Al_2O_3$ 로의 반응이었다. 균형 반응식은 다음과 같이 주어진다 [65, 75, 77]:

[0704]



[0705]

\*3.7wt%  $Al_2O_3$ 에서, 식 45에 의해 주어지는 반응에서의 이론적 에너지의 최대값은  $\Delta H = -1.88 \text{ kJ}$ 이다. 이는 3 wt%  $Al(OH)_3$ -도핑된 Ni/Al 알로이 15g의 열측정에 의해 확인되었는데, 상기 열측정에서 평균 에너지는  $\Delta H = -1.1 \text{ kJ}$ 로 나타났으며, 이는 이론적인 에너지값인  $\Delta H = -1.7 \text{ kJ}$ 과 비교되는 값이다 (식 45에서  $\Delta H_f(NiAlcrystal) = -96 \text{ kJ/mole}$  일 때  $\Delta H = -300 \text{ kJ/mole } Al(OH)_3$  [75]). 그러므로, NaOH-도핑된 R-Ni로부터 관찰된 에너지는 이론값의 4.4배였으며 이는 식 23 내지 25에서 주어진 촉매 반응에 더 많은 영향을 줄 수 있었다.

[0706]

[0707]

D. ToF-SIMS 스펙트럼. LiBr과 LiH\*Br 결정으로부터 얻어진 양성 ToF-SIMS 스펙트럼은 도 19 및 도 20에 각각 나

타내었다.  $\text{LiH}^*\text{Br}$  결정과  $\text{LiBr}$  대조군의 양성 이온 스펙트럼은  $\text{Li}^+$  이온이 주로 관찰되었다. 그 외  $\text{Li}_2^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ , 및  $\text{Li}(\text{LiBr})^+$ 도 관찰되었다.

[0708]  $\text{LiBr}$ 과  $\text{LiH}^*\text{Br}$  결정의 음이온 ToF-SIMS는 도 21 및 22에 나타난 바와 같다.  $\text{LiH}^*\text{Br}$  스펙트럼은  $\text{H}^-$  및  $\text{Br}^-$  피크가 주로 관찰되었으며 강도는  $\text{H}^- > \text{Br}^-$  이었다.  $\text{LiBr}$  대조군의 음이온 ToF-SIMS에서는 브롬 이온만이 주로 관찰되었다. 두 경우 모두,  $\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , 및  $\text{LiBr}^-$ 도 함께 관찰되었다. 증가된 하이드라이드 외에도,  $\text{LiH}^*\text{Br}$  시료의 다른 특징적인 피크로서 신규의 리튬 보로하이드라이드의 형성을 만족하는  $\text{LiHBr}^-$  및  $\text{Li}_2\text{H}_2\text{Br}^-$ 가 관찰되었다.

[0709]  $\text{LiI}$ 과  $\text{LiH}^*\text{I}$  결정으로부터 얻어진 양성 ToF-SIMS 스펙트럼을 도 23 및 24에 각각 나타내었다.  $\text{LiH}^*\text{I}$ 결정과  $\text{LiI}$  대조군의 양성 이온 스펙트럼에서는  $\text{Li}^+$  이온이 주로 관찰되었다.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ , 및 일련의 양성이온  $\text{Li}[\text{LiI}]_n^+$ 도 함께 관찰되었다.  $\text{LiH}^*\text{I}$  시료의 특징적인 피크는  $\text{LiHI}^+$ ,  $\text{Li}_2\text{H}_2\text{I}^+$ ,  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{I}^+$ ,  $\text{Li}_6\text{H}_2\text{I}^+$

[0710]  $\text{LiI}$ 과  $\text{LiH}^*\text{I}$  결정의 음이온 ToF-SIMS는 도 25 및 26에 각각 나타내었다.  $\text{LiH}^*\text{I}$  스펙트럼에서는  $\text{H}^-$  및  $\text{I}^-$  피크가 주로 관찰되었으며, 강도는  $\text{H}^- > \text{I}^-$ 이었다.  $\text{LiI}$  대조군에 대한 음이온 ToF-SIMS에서는 요오드 이온이 주로 관찰되었다. 두 경우 모두,  $\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , 및 일련의 음이온  $\text{I}[\text{LiI}]_n^-$ 이 함께 관찰되었다. 증가된 하이드라이드 외에도,  $\text{LiH}^*\text{I}$  시료의 특징적인 피크로서 신규의 리튬 아이오도하이드라이드의 형성을 만족하는  $\text{LiHI}^-$ ,  $\text{Li}_2\text{H}_2\text{I}^-$ , 및  $\text{NaHI}^-$ 가 관찰되었다.

[0711] 15 kJ의 초과 열의 생성에 따르는  $\text{NaH}^*$ -코팅된 Pt/Ti에 대한 음성 ToF-SIMS 스펙트럼 ( $m/z = 20-30$ )을 도 27에 나타내었다. 일련의 하이드리노-하이드라이드-화합물인  $\text{NaH}_x^-$ 도 관찰되었는데, 이 때 고성능 (10,000) 질량 결정법으로부터 얻은 질량 손실량을 통해 대조군에서 관찰된 일련의  $\text{C}_2\text{H}_x^-$ 에 대한 이의 작용을 명확히 알 수 있었다. XPS 스펙트럼에 따르면  $\text{NaH}^*$ -코팅된 Pt/Ti는 두 개의 수소 상태, 즉  $\text{H}^-(1/3)$  및  $\text{H}^-(1/4)$ 을 포함하고 있다 (Sec. IIIF).

[0712] Na/R-Ni 물-유량 열량분석(water-flow calorimetric)을 실시하여 얻은 R-Ni의 스펙트럼에서는, 일련의 질량 결손을 가지는  $\text{NaH}_x^-$ 가 36 kJ의 초과 열을 생산하는 것으로 관찰되었다. 50°C에서 48시간 동안 반응시킨 R-Ni로부터 얻은 양성 ToF-SIMS 스펙트럼을 도 28에 나타내었다. 표면상의 주된 이온은 표면 상에 도핑된 NaOH에 따르는  $\text{Na}^+$ 이었다.  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Cr}^+$ , 및  $\text{Fe}^+$ 과 같은 R-Ni 2400의 다른 주요 원소의 이온도 함께 관찰되었다.

[0713] 50°C에서 48시간 동안 반응시킨 R-Ni의 음이온 ToF-SIMS 결과를 도 29에 나타내었다. 스펙트럼에서는 매우 큰  $\text{H}^-$  피크와 함께 수산화 유리기인  $\text{OH}^-$  및  $\text{O}^-$ 도 관찰되었다. 두 개의 다른 주요 피크는,  $\text{NaH}_3^-$  및  $\text{NaH}_3\text{NaOH}^-$ 의 질량(high resolution mass)을 10,000에 대응시키며, 이는 소듐 하이드리노 하이드라이드 및 이의  $\text{NaOH}$ 과의 결합이온에 해당한다. 그 외 관찰되는 다른 특징적인 피크는  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{OH}^-$  및  $\text{O}^-$ 과 결합된 소듐 하이드리노 하이드라이드  $\text{NaH}_x^-$ 에 해당한다.

[0714] E.  $\text{H}^-(1/3)$ ,  $\text{H}^-(1/4)$ ,  $\text{H}_2(1/3)$  및  $\text{H}_2(1/4)$ 의 NMR 식별. 외부 TMS와의 상대값을 이용한  $\text{LiH}^*\text{Br}$  및  $\text{LiH}^*\text{I}$ 의  $^1\text{H}$  MAS NMR 스펙트럼을 도 30A 및 30B에 각각 나타내었다.  $\text{LiH}^*\text{X}$  시료는 -2.51 ppm 및 -2.09 ppm에서 각각  $\text{X}=\text{Br}$  및  $\text{X}=\text{I}$ 에 해당하는 매우 큰 높은장(upfield) 공명을 나타내었다.  $\text{LiH}$ , 동일몰비의  $\text{LiH}$ 과  $\text{LiBr}$  또는  $\text{LiI}$ 의 혼합물,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NH}$ , 및 동일 몰비의  $\text{LiNH}_2$  또는  $\text{Li}_2\text{NH}$ 과  $\text{LiBr}$  또는  $\text{LiI}$ 의 혼합물을 포함하는 대조군 중 어느 것도 높은장-이동 피크가 나타나지 않았다. 약 -2.2 ppm에서의  $\text{LiH}^*\text{X}$ 의 높은장 피크가 매우 넓기 때문에, 이들 결과를 앞서의  $\text{KH}^*\text{Cl}$  및  $\text{KH}^*\text{I}$ 의  $\text{H}^-(1/4)$ 의 식별 결과와 비교하기가 좋다.

[0715] 개별적인 합성 및 대조군으로부터 얻은  $\text{KH}^*\text{Cl}$  시료에 대한 TMS와 상대적인  $^1\text{H}$  MAS NMR 스펙트럼 (도 31A)은 앞

서 기재된 바 있다 [13-15, 24-26]. TMS의 실험적인 절대 공명 이동값은 양자의 회전자기 주파수와 비교하여 -31.5 ppm이다 [78-79]. TMS를 참조한 KH의 실험적인 이동값은 +1.1 ppm이며, 이는 -30.4 ppm의 절대 공명 이동에 대응하며,  $p=0$ 인 경우의 식 4에 의해 계산된  $H^-(1/1)$ 의 예상 이동값인 -30 ppm과 매우 잘 맞는다. TMS에 대한 신규 피크의 이동값은 -4.46 ppm이고, 이는 -35.96 ppm의 절대 공명 이동값에 대응하며, 식 4에서  $p = 4$ 임을 말해준다.  $H^-(1/4)$ 는 촉매로서 K를 사용하여 예측되는 하이드라이드 이온이다[1, 15, 30]. 또한, 매우 좁은 피크 폭은 자유 회전자인 작은 하이드라이드 이온을 말해준다. 이와 반대로,  $KH^*I$ 의 경우 (도 31B)에는 -2.31 ppm에서 매우 넓은 피크가 나타난다.  $KH^*I$ 를 형성하는 K 촉매와의 반응의 예상되는 생성물인 하이드라이드 이온  $H^-(1/4)$ 은 XPS에 의해 이의 예상 결합 에너지인 11.2 eV에서 관찰되었다 [13-15, 26, 30]. 그러므로, 큰 하이드라이드 이온에 의한 반자성 이동은 +2.15 ppm이다.  $LiH^*X$ 에 대한 보정된 높은 장 NMR 피크는 각각 약 -4.46 ppm이며, 이는 식 4에 의해 주어진 유리 이온의 예상 이동값과 일치한다.

[0716]

$LiH^*Br$ 의 중량% 단위의 원소 분석 결과 Li (8%), H (1.1%), I (90.9%)이 얻어졌으며, 이는 스테인레스 스틸 및 R-Ni 성분에서의 검출 가능한  $LiHBr$ 의 화학양론비에 대응하는 값이다.  $LiH^*I$ 의 중량% 단위의 원소 분석 결과 Li (5.2%), H (0.8%), I (94%)이 얻어졌으며, 이는 스테인레스 스틸 및 R-Ni 성분에서의 검출 가능한  $LiHI$ 의 화학양론비에 대응하는 값이다. 그러므로, Li의 하이드라이드 외의 다른 하이드라이드는 해당할 수 없다. U H는 앞서와 같이 [13-14] 높은장-이동 NMR 피크를 가지지 않는다. F 중심은 원인이 될 수 없는데, 그 이유는 실온 또는 77 K의 온도에서  $LiH^*Br$  또는  $LiH^*I$ 에서 검출가능한 ESR 신호가 없기 때문이다.  $LiBr$  또는  $LiI$  기재 내의  $LiNH_2$ ,  $Li_2NH$ , 및 이의 화합물로부터 얻어진  $^1H$  MAS NMR 스펙트럼에서는, 높은장-이동된 NMR 피크를 갖는 이들 화합물 중 어느 것도 나타나지 않았다. -2.5 ppm 피크의 원인인  $LiNH_2$  및  $Li_2NH$ 를 추가로 제거하기 위하여, -2.5 ppm 피크를 갖는  $LiH^*Br$  시료를 동적 진공 하에서 600°C 온도로 가열하여  $LiNH_2$  및  $Li_2NH$ 를 분해하였다. 열처리된 시료를 FTIR 분광법으로 분석하였으며, 그 결과 아마이드 및 이미드가 제거되었음을 확인하였고, 이는 아마이드 피크에 해당하는 3314, 3259, 2079(넓은 피크), 1567, 및 1541  $cm^{-1}$ 과 이미드 피크에 해당하는 3172 (넓은 피크), 1953, 및 1578  $cm^{-1}$ 에서 피크가 발견되지 않은 것을 통해 알 수 있었고, -2.5 ppm 피크는 NMR에 의해 재분석되었다. 도 45B에 나타난 FTIR 스펙트럼은 이들 종이 제거되었음을 보여주며 대응하는 NMR 스펙트럼은 -2.5 ppm 피크를 나타내었다. 과거와 현재의 NMR 및 FTIR 분석은  $^1H$  NMR 스펙트럼에서의 -2.5 ppm 피크가 U H,  $LiNH_2$ ,  $Li_2NH$ , 또는 다른 알려진 종들과 연관되지 않았고,  $^1H$  NMR 스펙트럼에서의 -2.5 ppm 피크가 이론적 예상과 일치하는  $H^-(1/4)$  이온에 해당하며, 저-에너지 상태의 하이드라이드 이온의 직접적인 증거임을 확인시켜 준다.

[0717]

$H^-(1/4)$ 에 해당하는 -2.5 ppm 및 -2.09 ppm 피크 외에도,  $LiH^*Br$  및  $LiH^*I$ 의  $^1H$  MAS NMR 스펙트럼에서 1.3 ppm 피크가 관찰되었으며, 이는 도 30A 및 30B에 각각 나타내었다. 대조군 중 어느 것도 출발 화합물 또는 가능한 공지의 생성물을 모두 제거하는 이 피크가 나타나지 않았다. 그러나 이 피크는  $H^-(1/4)$ 에 대응하는  $H_2(1/4)$  분자에 기인한 것일 수 있다.

[0718]

기체상  $^1H$  NMR 통해,  $H_2$ 를 분석하였다. 양자의 회전자기 주파수와 비교한 기체상 TMS의 실험적인 절대 공명 이동값은 -28.5 ppm이다 [80].  $H_2$ 는 0.00 ppm으로 설정된 기체상 TMS와 비교하여 0.48 ppm에서 관찰되었다 [81]. 그러므로, 대응하는 절대  $H_2$  기체상 공명 이동값인 -28.0 ppm (-28.5 + 0.48) ppm은 식 12에서 주어지는 예상의 절대 기체상 이동값인 -28.01 ppm과 정확히 일치하였다.

[0719]

절대  $H_2$  기체상 이동값은 리튬-화합물 기재 내의  $H_2$ 에 대한 기질 이동값을 결정하는데 사용될 수 있다. 기질 이동값에 대한 보정은 그 후 1.3 ppm 피크를 부가하고 기체상 절대 이동값을 결정하여 식 12와 비교할 수 있다. 모든 피크의 이동값은 액체상 TMS와 비교하였으며, 이는 양자의 회전자기 주파수 대한 실험적인 절대 공명 이동값인 -31.5 ppm를 가진다. 액상 TMS에 대하여 4.06 ppm인 리튬 화합물 기재 내의  $H_2$ 의 실험적인 이동값을 도 7 (Lu 외)에 나타내었고 [82] 이는 절대 공명 이동값인 -27.44 ppm (-31.5 ppm + 4.06 ppm)에 대응한다. 액상 TMS에 대한 3.5 ppm (-28.0 ppm - 31.5 ppm)에 대응하는 -28.0 ppm의 절대  $H_2$  기체상 공명 이동을 이용할 때, 리튬-화합물 기질 효과는 +0.56 ppm (4.06 ppm - 3.5 ppm)이며, 이는 측정 이동값인 -0.56 ppm으로 보정될 필

요가 있다. 그리고나서, TMS에 대한 1.26 ppm 피크에서 H<sub>2</sub>의 높은장 피크는 -30.8 ppm (-31.5 ppm + 1.26 ppm - 0.56 ppm)의 기질-보정된 절대 공명 이동에 대응한다. 식 12에 데이터를 대입할 때, p = 4이며 H<sub>2</sub>(1/4)와 일치한다:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta B_T}{B} &= -(28.01 + 0.64p) \text{ ppm} \\ &= -(28.01 + 0.64(4)) \text{ ppm} \\ &= -30.6 \text{ ppm}\end{aligned}\quad (46)$$

Lu 외 [82]는 이 위치에서 피크를 관찰하였으며 이는 LiH + LiNH<sub>2</sub> (1.1/1)이 가열됨에 따라 <sup>H<sub>1</sub></sup>에 대한 상대적인 강도가 증가된 것이다. 도 6 및 7에서 알려지지 않은 피크에 대해서는 확인할 수 없었다. H<sub>2</sub>(1/4)의 이론적인 이동값과 정확히 일치하는 피크에 대한 확인은, FTIR (Sec. IIIG)과 전자 빔-여기 방출 분광법 (Sec. IIIH)에 의해 실시하였다.

LiH\*X 내의 H<sup>-</sup>(1/4) 이온의 존재는 할라이드 이온의 편극도를 통해 알 수 있었다. LiH\*F 및 LiH\*Cl의 <sup>1</sup>H MAS NMR 스펙트럼은 도 32A 및 32B에 나타난 바와 같다. 4.3 ppm 및 1.2 ppm의 피크는 두가지의 다른 양자 상태에 있는 분자 수소의 이론적인 예상값과 일치하였다 [1, 6]. 4.3 ppm는 H<sub>2</sub>에 대한 Lu 외 [82]의 예상과 일치하였고, 1.2 ppm는 Lu 외 [82]에서 개시되지 않은 H<sub>2</sub>(1/4)과 일치하였다. H<sub>2</sub>(1/4)의 존재는 FTIR스펙트럼 (Sec. IIIG)에서의 회전 전이 예상값과 전자 빔-여기 방출 분광법 (Sec. IIIH)에 의한 회전 거리 예상값을 관찰하여 알 수 있다. H<sup>-</sup>(1/4) 이온 피크는 비편극화 불소를 포함하는 LiH\*F과 비편극화 염소를 포함하는 LiH\*Cl 내에서는 발견할 수 없는 반면 LiH\*Br 및 LiH\*I에서 모두 주요 피크였는데 이는 도 30A 및 30B에 각각 나타내었다. 이들 결과는 편극화 할라이드가 LiX 및 H<sup>-</sup>(1/4) 이온의 반응으로 대응하는 리튬 할라이도하이드라이드를 형성한다는 것을 알려준다. 분자종이 불특정하게 결정 격자에 포획되기 때문에, 단독의 또는 H<sup>-</sup>(1/4) 이온과 결합된 분자종에 대한 LiH\*X의 H<sup>-</sup>함량 선택성은 할라이드의 편극화도 및 이에 대응하는 H<sup>-</sup>(1/4)에 대한 반응성에 좌우된다. 칼륨 측매는 H<sub>2</sub>(1/4)를 매우 잘 형성하나, H<sup>-</sup>(1/4)를 갖는 KCl 및 KI 기질 내에서는 그렇지 못하며, 이는 도 31A 및 31B에 나타난 바와 같다.

외부 TMS를 참조한 NaH\*Br의 <sup>1</sup>H MAS NMR 스펙트럼을 도 32에 나타내었다. NaH\*Br은 -3.58 ppm에서 크고 분명한 높은장 공명을 나타내었다. NaH 또는 NaH과 NaBr의 동일 몰비 혼합물을 포함하는 대조군 중 어느 것도 높은장 피크를 나타내지 않았다. NaH\*Br의 높은장 피크인 -3.58 ppm은 넓지만, KH\*I의 경우보다는 분명하지 않으므로 기질은 KH\*I 내의 H<sup>-</sup>(1/4)의 식별하는 앞의 경우와 같은 큰 효과를 가지지 못할 수 있다. 그러므로, 측정된 이동값은 기질 효과에 기인하여 피크가 낮은장 이동되는 예상 이론과 직접 비교된다. TMS의 실험적 절대 공명 이동은 양자 회전자기 주파수에 대해 -31.5 ppm이다 [78-79]. TMS에 대한 -3.58 ppm에서의 신규 피크는, 절대 공명 이동값인 -35.08 ppm에 대응하며, 이는 식 4에서 p = 4임을 말해준다. H<sup>-</sup>(1/4)는 측매인 NaH를 이용하였을 때 예상되는 바람직한 하이드라이드 이온이다 (식 3 내지 4 및 23 내지 27). LiH\*X의 경우와 유사하게, 도 33에 나타난 4.3 ppm 피크는 H<sub>2</sub>에 대응하며, 1.13 ppm 피크는 H<sub>2</sub>(1/4)에 대응한다. 후자는 바람직한 측매 분자 생성물로서 일반적으로 관찰된다 [29].

H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>(1/4), 및 H<sup>-</sup>(1/4)의 상대 강도에 대한 수소 첨가의 효과를 보여주는, 외부 TMS를 참조한 NaH\*Cl <sup>1</sup>H MAS NMR 스펙트럼을 도 34A 내지 34B에 나타내었다. 수소의 첨가는 H<sup>-</sup>(1/4) 피크를 증가시키고, H<sub>2</sub>가 증가함에 따라 H<sub>2</sub>(1/4)를 감소시킨다. (A) 수소 첨가로 합성되는 NaH\*Cl는 H<sup>-</sup>(1/4)에 해당하는 -4 ppm의 높은장 이동 피크, H<sub>2</sub>(1/4)에 해당하는 1.1 ppm의 피크, 및 H<sub>2</sub>에 해당하는 4 ppm의 주 피크를 보여준다. (B) 수소첨가 없이 합성되는 NaH\*Cl는 H<sup>-</sup>(1/4)에 해당하는 -4 ppm의 높은장 피크, H<sub>2</sub>(1/4)에 해당하는 1.0 ppm의 주 피크, 및 H<sub>2</sub>에 해당하는 4.1 ppm의 작은 피크를 보여준다.

NaH\*Cl 내의 H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>(1/4), 및 H<sup>-</sup>(1/4)의 상대 <sup>1</sup>H MAS NMR 상의 수소 첨가의 효과는 도 34A 및 34B에 나타난 바와



같다. 외부 수소의 첨가에 의해  $H_2$ 에서  $H_2(1/4)$ 으로 주 피크가 변환되는 것은  $H_2$ 가 풍부하지 않을 때  $H_2(1/4)$ 에 의해 채워지는 격자 내의 공간을  $H_2$ 가 점유할 수 있다는 것을 보여준다. 그러나, 수소의 첨가는  $H^-(1/4)$  피크의 상대적인 강도를 증가시키는데, 이는 하이드리드 반응물 농도가 증가되기 때문일 수 있다.

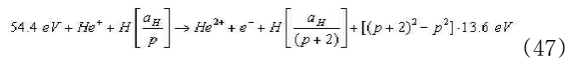
[0726]

$H_2$  또는 하이드라이드를 해리시켜 얻어지는 고농도의 H가 없기 때문에 식 27에 따르는  $H^-(1/4)$ 의 빠른 반응이 부분적으로 억제되었을 경우에, 식 23 내지 25의 반응으로 형성되는  $H^-(1/3)$ 을 관찰할 수 있었는지를 알아보기 위해 NaCl 및 수소의 유일한 공급원인  $KHSO_4$  고체산으로부터 합성된  $NaH \cdot Cl$ 에 대하여 NMR을 수행하였다. 고체산을 이용하여 형성된  $NaH \cdot Cl$ 에 대하여 외부 TMS를 참조한  $^1H$  MAS NMR 스펙트럼을 실시하였으며 도 35에 나타내었다. -3.97 ppm 및 1.15 ppm에서의 피크는 도 34A 및 34B에서의 -4 ppm 및 1.1 ppm의 피크와 일치하였으며, 이들은 각각  $H^-(1/4)$  및  $H_2(1/4)$ 에 해당하며, 이들은  $H_2$  및 하이드라이드를 해리시켜 얻어지는 H를 이용하여 합성된  $NaH \cdot Cl$ 에서 유래한 것이다. NaCl과의 혼합물내의  $KHSO_4$ 의 함량이 단지 6.5 몰%이기 때문에, 정밀한 분석을 실시하여 기질 효과가 시료간에 항상 일정하도록 하였다. 특히하게, -3.15 ppm 및 1.7 ppm에서의 피크가 고체산 생성물에서 관찰되었다. 앞서의  $NaH \cdot Cl$ 에 대한 기질 이동값을 식 4 및 12에 이용한 결과, 이들 피크가 각각  $H^-(1/3)$  및  $H_2(1/3)$ 에 해당하였다. 두 피크의 곡선 맞춤은 약 -3 ppm 및 -4 ppm의 피크를 도출하였는데, 이들은 실험 오차를 고려한 이론적 수치이다. 그러므로, 양 부분적인 수소 상태가 존재하였고,  $H_2$  피크는 4.3 ppm에 나타나지 않았으며, 이는 H의 유일한 공급원인 고체산을 이용한  $NaH \cdot Cl$ 의 합성에 기인한 것으로서, 이들은 식 23 내지 30에 의해 주어진 반응을 확인시켜 준다. NaCl과 고체산  $KHSO_4$ 의 반응으로부터 얻어지는  $NaH \cdot Cl$  내의  $H_2(1/4)$ 과  $H^-(1/4)$ 의 존재는, XPS와 전자 빔-여기 방출 분광법에 의해 확인되었다.

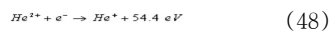
[0727]

\*헬륨은  $\left[ \frac{a_H}{3} \right]$  로의 전이 반응을 유발할 수 있는 다른 촉매이며, 이는 이차 이온의 이온화에너지가 54.4 eV, ( $2 \cdot 27.2 \text{ eV}$ )이기 때문이다. 촉매 반응은 다음과 같다:

[0728]



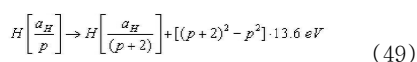
[0729]



[0730]

그리고, 전체 반응은 다음과 같다:

[0731]



[0732]

NaH 촉매 반응의 경우에서 알 수 있듯이,  $He^+$  촉매 생성물인  $\left[ \frac{a_H}{3} \right]$ 의  $\left[ \frac{a_H}{4} \right]$ 로의 순차적인 빠른 전이는, 식 27에서 주어진 바와 같이  $\left[ \frac{a_H}{3} \right]$ 에서 일차적으로 27.2 eV을 받아들이는 원자 수소에 의한 추가적인 촉매 반응을 통해 일어날 수 있다. 46.5 nm에서 시작되고 짧은 파장으로 이어지는 특징적으로 넓은 방출선은 활발한 H 촉매 분해로 인한 전이 반응 때문인 것으로 예상할 수 있다. 2% 수소를 갖는 헬륨의 마이크로파 방출을 기록하는 EUV 분광법을 이용하여 방출선을 관찰하였다[27-29]. 분광분석 및 NMR 데이터를 통해  $\left[ \frac{a_H}{3} \right]$ 의 형성과  $\left[ \frac{a_H}{4} \right]$ 으로의 순차 전이의 촉매 메커니즘을 확신할 수 있다. 추가적인 증거로서는 Sec. IIIF에서 주어진 바와 같이  $NaH \cdot Cl$ 내에서  $H^-(1/3)$  및  $H^-(1/4)$  모두가 관찰되는 것이다.

[0733]

F.  $H^-(1/4)$  및  $H^-(1/3)$ 의 XPS 식별.  $E_b = 0 \text{ eV to } 1200 \text{ eV}$  영역에 걸쳐 각각의 LiBr 및  $LiH \cdot Br$ 에 대한 스펙트럼 분석이 실시되었다 (도 36A 내지 36B).  $LiH \cdot Br$  결정과 LiBr 대조군 내에 존재하는 모든 원소를 결정하기 위해 주 원소 피크를 조사하였다. 스캔 결과, 다음 피크를 제외하고는 낮은 결합 에너지 영역 (도 37) 내에서 피크를 확인할 수 있는 원소는 존재하지 않았다: Li 1s (55 eV, LiBr과 비교하여 1 eV 낮게 이동), O 2s (23 eV), Br 3d<sub>5/2</sub> 및 Br 3d<sub>3/2</sub> (각각 69 eV 및 70 eV), Br 4s (15 eV), 및 Br 4d (5 eV). 따라서, 이 영역에서 나타나는 다



른 피크는 새로운 종일 수 밖에 없다. 도 37에 나타난 바와 같이, LiH\*Br의 XPS 스펙트럼은 LiBr과 비교할 때 9.5 eV 및 12.3 eV에서 추가적인 피크를 가지는 점에서 차이가 있으나, 이는 다른 어떠한 주 원소 피크와도 관련된 것도 아니며  $H^-(1/4) E_b = 11.2 \text{ eV}$  하이드라이드 이온과 일치하는 것이다 (식 4 및 16). 이들 피크를 알아보기 위하여 원자가-밴드 영역에서 피크를 가지는 원소에 대하여 문헌을 검색하였다. 현재 알려진 주원소 피크로서는 이를 확인할 수가 없었다. 그러므로, 알려진 원소에는 해당하지 않으며 다른 어떠한 주원소 피크에도 대응하지 않는 9.5 eV 및 12.3 eV 피크는, 두 개의 다른 화학적 환경에 존재하는  $H^-(1/4)$ 임을 알 수 있었다. 이러한 사실은 KH\*I의  $H^-(1/4)$ 에 대하여 이전에 보고된 바와 매우 유사하다 [13-15, 26, 30].

[0734]

$E_b = 0 \text{ eV to } 1200 \text{ eV}$  NaBr 영역에 걸쳐 각각의 NaBr 및 NaH\*Br에 대해 스펙트럼을 얻었다 (도 38A 내지 38B). NaH\*Br 결정 및 NaBr 대조군 내에 존재하는 모든 원소를 결정하기 위해 주 원소 피크를 조사하였다. 그 결과, 다음 피크를 제외하고는 낮은 결합 에너지 영역에서 확인할 수 있는 원소가 없었다: Na 2p 및 Na 2s (30 eV 및 63 eV, NaBr과 비교하여 1 eV 낮게 이동), O 2s (23 eV), Br 3d<sub>5/2</sub> 및 Br 3d<sub>3/2</sub> (각각 69 eV 및 70 eV), Br 4s (15.2 eV), 및 Br 4d (5 eV). 따라서, 이 영역에서 나타나는 다른 피크는 새로운 종일 수 밖에 없다. 도 39에 나타난 바와 같이, NaH\*Br의 XPS 스펙트럼은 NaBr과 비교할 때 9.5 eV 및 12.3 eV에서 추가적인 피크를 가지는 점에서 차이가 있으나, 이는 다른 어떠한 주 원소 피크와도 관련된 것도 아니며  $H^-(1/4) E_b = 11.2 \text{ eV}$  하이드라이드 이온과 일치하는 것이다 (식 4 및 16). 이들 피크를 알아보기 위하여 원자가-밴드 영역에서 피크를 가지는 원소에 대하여 문헌을 검색하였다. 현재 알려진 주원소 피크로서는 이를 확인할 수가 없었다. 그러므로, 알려진 원소에는 해당하지 않으며 다른 어떠한 주원소 피크에도 대응하지 않는 9.5 eV 및 12.3 eV 피크는, 두 개의 다른 화학적 환경에 존재하는  $H^-(1/4)$ 임을 알 수 있었다.

[0735]

$E_b = 0 \text{ eV to } 1200 \text{ eV}$  NaBr 영역에 걸쳐 15 kJ의 초과 열의 생성에 따르는 각각의 Pt/Ti 및 NaH\*-코팅된 Pt/Ti에 대해 스펙트럼을 얻었다 (도 40A 내지 40B). NaH\*-코팅된 Pt/Ti 및 Pt/Ti 대조군 내에 존재하는 모든 원소를 결정하기 위해 주 원소 피크를 조사하였다. 그 결과, 다음 피크를 제외하고는 낮은 결합 에너지 영역 (도 41A 내지 41B) 내에서 확인할 수 있는 원소가 없었다: Pt 4f<sub>7/2</sub> 및 Pt 4f<sub>5/2</sub> (각각 70.7 eV 및 74 eV), 및 O 2s (23 eV). NaH\*-코팅된 Pt/Ti에 대해 Na 2p 및 Na 2s 피크가 31 eV 및 64 eV에서 관찰되었으며, 원자가 밴드는 단지 Pt/Ti에 대해서만 관찰되었다. 따라서, 이 영역에서 나타나는 다른 피크는 새로운 종일 수 밖에 없다. 도 42A 내지 42B에 나타난 바와 같이, NaH\*-코팅된 Pt/Ti의 XPS 스펙트럼은 Pt/Ti과 비교할 때 6 eV, 10.8 eV, 및 12.8 eV 에서 추가적인 피크를 가지는 점에서 차이가 있으나, 이는 다른 어떠한 주 원소 피크와도 관련된 것도 아니며  $H^-(1/3) E_b = 6.6 \text{ eV}$  및  $H^-(1/4) E_b = 11.2 \text{ eV}$  하이드라이드 이온과 일치하는 것  $H^-(1/4)$ 임을 알 수 있었다. 6 eV 피크는  $H^-(1/3)$ 에 해당하였다. 그러므로, 이 영역에서 할라이드 피크의 부재하에서, 부분적인 수소 상태 (1/3 및 1/4)는 식 27에서 예상된 바와 같이 관찰되었다. 높은 결합 에너지에 기인한 원자가 밴드의 부재는 NaH\*-코팅된 Pt/Ti의 하이드리노 하이드라이드의 선별을 또한 만족하였다.

[0736]

NaH\*-코팅된 Pt/Ti의 결과를 도 42B에 나타내었으며, 이는 NaH\*-코팅된 Si의 결과와 동일하였다. 도 43 및 44에서 보는 바와 같이, NaH\*-코팅된 Si의 XPS 스펙트럼은 6 eV, 10.8 eV, 및 12.8 eV에서 피크를 나타내었으며, 이는 알려진 원소에는 해당하지 않으며 다른 어떠한 주원소 피크에도 대응하지 않는 것이지만,  $H^-(1/3)$  및  $H^-(1/4)$ 과 일치하는 것이다. 그러므로, 부분적인 수소 상태인 1/3 (6 eV에서의  $H^-(1/3)$ ) 및 1/4 (10.8 eV 및 12.8 eV에서의  $H^-(1/4)$ )는 식 27에서 예상된 바와 같이 존재한다.

[0737]

G. H<sub>2</sub>(1/4)의 FTIR 식별.  $H^-(1/4)$ 에 해당하는 -2.5 ppm에서 높은장-이동된 <sup>1</sup>H NMR 피크와, 대응하는 H<sub>2</sub>(1/4) 분자에 해당하는 1.3 ppm에서 NMR 피크를 갖는 시료에 대하여 고성능 FTIR 분광분석을 실시하였다. 도 45B에서 보는 바와 같이, 단일의 좁은 피크가 1989 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. 출발 물질과 예상 반응을 고려할 때, LiNH<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>NH, 및 Li<sub>3</sub>N의 화합물이 가능하지만, 이들 중 어느 화합물도 1989 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 피크를 나타내지 않는다. LiBr로 쉽게 추측되는 피크들 외의 어떠한 다른 피크도 관찰되지 않았다 (도 45A). 아자이드, 금속 카보닐, 메타보레이트 이온 등의 이중물질과 같이 이 영역에서 발견될 수 있는 모든 종을 철저히 조사해 보았다. 아자이드 및 금속 카보닐은 스펙트럼 상의 밴드가 매우 넓어야 하기 때문에 제외시켰다. 메타보레이트 이온은 ToF-

SIMS 분석을 통해 제외시킬 수 있었는데, ToF-SIMS 분석을 통해 FTIR 검출 한계보다 낮은 수준에 해당하는 ppb 수준에서 검출되지 않는 총 보론 함량을 알 수 있었으며 보론 동소체인  $^{10}\text{B}$  (20% N.A.) 및  $^{11}\text{B}$  (80% N.A.)에 대응하는 2개의 피크가 없음을 알 수 있었다.

[0738] 가능한 기질 효과를 고려할 때,  $1989\text{ cm}^{-1}$  (0.24 eV)에서의 피크가  $\text{H}_2(1/4)$ 에 대한 이론적 예상값인  $1947\text{ cm}^{-1}$ 와 일치하였다. 식 14 내지 15로부터 알 수 있듯이, 일반적인 수소의  $4^2$ 배에 달하는 매우 큰 회전 에너지는  $\text{H}_2$ 의  $1/4$ 에 해당하는  $\text{H}_2(1/4)$ 의 핵간 거리를 의미한다. 실리콘 및 GaAs 내의 침입형  $\text{H}_2$ 는 단일의 회전진동 전이를 보여주는 자유 회전자에 가깝다 [83-87].  $\text{H}_2$ 는 FTIR 활성일 뿐만 아니라 라만 활성인데, 이는 결정 격자와의 상호작용에 의한 유발 쌍극자에 기인한다 [83]. 결정 격자는 또한 선택 법칙에 영향을 주어  $\text{H}_2(1/4)$  내에서 그 외의 금지된 전이를 허용할 수 있다. 기질 효과를 고려할 때,  $1943\text{ cm}^{-1}$ 의 피크를 갖고 상대적으로 좁은 피크 폭을 갖는다는 것은,  $\text{H}_2(1/4)$ 가 결정 내부에서 자유로이 회전할 수 있고 일반적인 수소의 치수의  $1/4$ 에 대응하는 작은 크기를 갖는다는 것을 의미한다. 일반적인 수소는 비-극저온의 온도에서 오르쏘-파라가 3:1의 비율을 보여주는 반면 합성 조건에서 형성된  $\text{H}_2(1/4)$ 의 단일 피크는 상대적인 핵간 간격이  $1/4$ 로 되어 안정성이 64배 향상됨에 따라 단지 파라형만 볼 수 있다. 얻어진 주파수가  $1989\text{ cm}^{-1}$  피크와 일치하고 수소는 고체 기질 내에서 단일 회전진동 전이를 보여주는 것으로 알려진 유일한 원소여서 다른 적합한 것을 찾을 수 없으므로,  $1989\text{ cm}^{-1}$  피크는 파라  $\text{H}_2(1/4)$ 의  $J=0$  내지  $J=1$ 의 회전 전이에 해당한다.

[0739] H. 전자 빔 여기에 의한  $\text{H}_2(1/4)$  회전 UV 스펙트럼. 알칼리 할라이드 격자 내에 포획된  $\text{H}_2(1/4)$ ,  $\text{MgX}_2$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), 및  $\text{CuX}_2$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )를 창없는 UV 분광법 (windowless UV spectroscopy)에 의해 분석하였으며, 분석 조건은 12.5 keV 전자 건을 이용하여 10-20  $\mu\text{A}$ 의 빔 전류 및  $10^{-5}$  Torr 미만의 압력 범위 조건에서 결정의 전자빔 여기상태를 측정하였다. 알칼리 금속의 경우에는, 알칼리 염화물만이 식 14에 의해 예상된 피크를 보여주는 것으로 나타났으며, 강도는 1 그룹 원소 열의 아래로 갈수록 강도가 증가하므로 예상치와 대략 일치하였다. 모든 경우에 있어서, 가열에 의해 리만계열  $\alpha$  피크 및 그 외 피크들이 제거되어, UV에서 관찰되지 않았다. 온라인 질량 분광기에서는 수소만이 기록되었다. 일련의  $\text{MgX}_2$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 및  $\text{CuX}_2$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{B}$ )의 화합물 중, 예상된 밴드는 단지  $\text{MgI}_2$ 에서만 검출되었는데, 이 경우에 촉매인  $\text{Mg}^{2+}$ 에 영향을 받았을 수 있다. 이들 결정에 대한 NMR은 단지  $\text{MgX}_2$ 의 경우에만 1.13 ppm에서  $\text{H}_2(1/4)$  피크를 F, Cl, Br, <<I의 상대 강도로 보여주었는데, 이는  $\text{MgI}_2$ 만의 전자 빔-여기 방출에 의한 밴드의 검출선과 일치한다.

[0740] 포획된  $\text{H}_2(1/4)$ 을 갖는 전자 빔-여기된 CsCl 결정에 대한 100-350 nm 영역의 스펙트럼이 도 46에 나타나 있다. 일련의 균등 선들이 도 46에서 보는 바와 같이 220 내지 300 nm 영역에서 관찰되었다. 이러한 선들은 식 14에서 주어진  $\text{H}_2(1/4)$ 의 P 가지의 간격 및 강도와 대략 일치하였다. P(1), P(2), P(3), P(4), P(5), 및 P(6)가 226.0 nm, 237.0 nm, 249.5 nm, 262.5 nm, 277.0 nm, 및 292.5 nm에서 각각 관찰되었다. 피크의 에너지에 대한 선형 곡선의 경사는 도 46에 나타난 바와 같이 0.25 eV로서 5.73 eV의 절편을 갖고  $r^2 < 0.0000$ 의 잔여 오차를 갖는다. 경사는  $\Delta J = +1; J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  ( $J$ 는 최종 상태의 회전 양자수)를 갖는 회전 에너지 간격의 예상치인 0.241 eV (식 14;  $p=4$ )와 일치한다.  $\text{H}_2(1/4)$ 는 자유 회전자이나, 자유 진동자는 아니며 이는 앞서 예를 든 실리콘 내의 침입형 수소 [83-87]의 경우와 유사하다. 5.73 eV의 측정 경사값은 8.25 eV (식 13)의 진동에너지 ( $v=1 \rightarrow v=0$ ) 예상치로부터 실리콘 내의 침입형  $\text{H}_2$ 의 백분율에 비하여 2배 정도 이동하였다. 후자의 경우에는, 자유  $\text{H}_2$ 의 진동 에너지가  $4161\text{ cm}^{-1}$ 인 반면, 실리콘 내의 진동 피크가 오르쏘 및 파라- $\text{H}_2$ 에 대응하여 3618 및  $3627\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 관찰된다 [83]. 전자의 경우에는 이동치가 약 30% 낮는데, 이는 분자 진동 모드가 결정 격자와 결합함에 따라 질량이 두드러지게 상승하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0741] 0.25 eV의 측정된 회전 에너지 간격을 가지고 식 14 및 15를 이용하였을 때,  $\text{H}_2(1/4)$ 에 대한 일반적인  $\text{H}_2$ 의 핵간거리의  $1/4$ 인 핵간 거리가 도출된다. 대응되는 약한 밴드가  $\text{NaH}^*\text{Br}$ 로부터 관찰되었고, 좀 더 강한 밴드가

NaH\*Cl로부터 관찰되었다. 후자의 경우를 고려할 때, 방출강도는 실리콘 기질 내에 포획된  $H_2(1/4)$ 에 의해 현격히 증가되었다. 포획된  $H_2(1/4)$ 를 갖는 NaH\*Cl 코팅된 전자 빔-여기 실리콘 웨이퍼의 100-550 nm 스펙트럼이 도 47에 나타나 있다. 관찰된 것은 식 14에서 주어진  $H_2(1/4)$ 의 P 가지의 간격 및 강도와 대략 일치하였다. P(1), P(2), P(3), P(4), P(5), 및 P(6)이 222.5 nm, 233.4 nm, 245.2 nm, 258.2 nm, 272.2 nm, 및 287.4 nm에서 각각 관찰되었다. 피크의 에너지에 대한 선형 곡선의 경사는 도 47에 나타난 바와 같이 0.25 eV로서 5.82 eV의 절편을 갖고  $r^2 < 0.0000$ 의 잔여 오차 합을 갖는다. 선형성은 회전의 특성이며, 결과값은  $H_2(1/4)$ 과 다시 일치한다. 이 기술은 Secs. IIIE 및 IIIG에서 주어진 고상 NMR 및 FTIR 결과값을 확인시켜준다. 이미 알려진 바와 같이 [13-14] NMR에 의해  $H^-(1/4)$ 를 가지는 KH\*Cl이 12.5 keV의 전자빔에 투사되었을 때, 전자빔 여기된 알칼리 염화물, NaH\*Cl-코팅된 Si, 및 아르곤-수소 플라즈마에서 관찰된 바와 유사한 침입형  $H_2(1/4)$ 의 여기 방출이 관찰되었다 [13-14]. 또한, 고온 가열에 의해  $H_2(1/4)$ 에 해당하는 밴드가 KCl 출발 물질로부터 제거된 것이 관찰되었다. 그 후 KH\*Cl이 열처리된 KCl로부터 합성된 후에 KH\*Cl의 격자에 포획된 KH\*Cl이  $H^-(1/4)$  외에 관찰되었으며, 이는 HCl, NaH, K, 및  $Ar^+$ 와 같은 다중 축매가  $H_2(1/4)$ 을 발생시킬 수 있다는 것을 말해준다.

[0742] 실험 참고

[0743] 1. R. Mills, The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics October 2007 Edition, posted at <http://www.blacklightpower.com/theory/bookdownload.shtml>.

[0744] 2. R. Mills, K. Akhar, Y. Lu, " Spectroscopic Observation of Helium- and Hydrogen-Catalyzed Hydrino Transitions ", to be submitted.

[0745] 3. R. L. Mills, "Classical Quantum Mechanics", Physics Essays, Vol. 16, No. 4, December, (2003), pp. 433-498.

[0746] 4. R. Mills, "Physical Solutions of the Nature of the Atom, Photon, and Their Interactions to Form Excited and Predicted Hydrino States", in press.

[0747] 5. R. L. Mills, "Exact Classical Quantum Mechanical Solutions for One- Through Twenty-Electron Atoms", Physics Essays, Vol. 18, (2005), pp. 321-361.

[0748] 6. R. L. Mills, "The Nature of the Chemical Bond Revisited and an Alternative Maxwellian Approach", Physics Essays, Vol. 17, (2004), pp. 342-389.

[0749] 7. R. L. Mills, "Maxwell's Equations and QED: Which is Fact and Which is Fiction", in press.

[0750] 8. R. L. Mills, "Exact Classical Quantum Mechanical Solution for Atomic Helium Which Predicts Conjugate Parameters from a Unique Solution for the First Time", submitted.

[0751] 9. R. L. Mills, "The Fallacy of Feynman's Argument on the Stability of the Hydrogen Atom According to Quantum Mechanics," Annales de la Fondation Louis de Broglie, Vol. 30, No. 2, (2005), pp. 129-151.

[0752] 10. R. Mills, "The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 5, (2002), pp. 565-590.

[0753] 11. R. Mills, The Nature of Free Electrons in Superfluid Helium-a Test of Quantum Mechanics and a Basis to Review its Foundations and Make a Comparison to Classical Theory, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 10, (2001), pp. 1059-1096.

[0754] 12. R. Mills, "The Hydrogen Atom Revisited", Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 25, Issue 12, December, (2000), pp. 1171-1183.

[0755] 13. R. L. Mills, J. He, Y. Lu, M. Nansteel, Z. Chang, B. Dhandapani, "Comprehensive Identification and Potential Applications of New States of Hydrogen", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 32(14), (2007), pp. 2988-3009.

[0756] 14. R. Mills, J. He, Z. Chang, W. Good, Y. Lu, B. Dhandapani, "Catalysis of Atomic Hydrogen to Novel

Hydrogen Species  $\text{H}^-(1/4)$  and  $\text{H}_2(1/4)$  as a New Power Source", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, No. 12, (2007), pp. 2573-2584.

- [0757] 15. R. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, W. Good, P. Jansson, M. Nansteel, J. He, A. Voigt, "Spectroscopic and NMR Identification of Novel Hydride Ions in Fractional Quantum Energy States Formed by an Exothermic Reaction of Atomic Hydrogen with Certain Catalysts", *European Physical Journal-Applied Physics*, Vol. 28, (2004), pp. 83-104.
- [0758] 16. R. Mills and M. Nansteel, P. Ray, "Argon-Hydrogen-Strontium Discharge Light Source", *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 30, No. 2, (2002), pp. 639-653.
- [0759] 17. R. Mills and M. Nansteel, P. Ray, "Bright Hydrogen-Light Source due to a Resonant Energy Transfer with Strontium and Argon Ions", *New Journal of Physics*, Vol. 4, (2002), pp. 70.1-70.28.
- [0760] 18. R. Mills, J. Dong, Y. Lu, "Observation of Extreme Ultraviolet Hydrogen Emission from Incandescently Heated Hydrogen Gas with Certain Catalysts", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 25, (2000), pp. 919-943.
- [0761] 19. R. Mills, M. Nansteel, and P. Ray, "Excessively Bright Hydrogen-Strontium Plasma Light Source Due to Energy Resonance of Strontium with Hydrogen", *J. of Plasma Physics*, Vol. 69, (2003), pp. 131-158.
- [0762] 20. R. L. Mills, J. He, M. Nansteel, B. Dhandapani, "Catalysis of Atomic Hydrogen to New Hydrides as a New Power Source", *International Journal of Global Energy Issues (IJGEI)*, Special Edition in Energy Systems, Vol. 28, Nos. 2/3 (2007), pp. 304-324.
- [0763] 21. H. Conrads, R. Mills, Th. Wrubel, "Emission in the Deep Vacuum Ultraviolet from a Plasma Formed by Incandescently Heating Hydrogen Gas with Trace Amounts of Potassium Carbonate", *Plasma Sources Science and Technology*, Vol. 12, (2003), pp. 389-395.
- [0764] 22. J. Phillips, R. L. Mills, X. Chen, "Water Bath Calorimetric Study of Excess Heat in 'Resonance Transfer' Plasmas", *Journal of Applied Physics*, Vol. 96, No. 6, pp. 3095-3102.
- [0765] 23. R. L. Mills, X. Chen, P. Ray, J. He, B. Dhandapani, "Plasma Power Source Based on a Catalytic Reaction of Atomic Hydrogen Measured by Water Bath Calorimetry", *Thermochimica Acta*, Vol. 406/1-2, (2003), pp. 35-53.
- [0766] 24. R. Mills, B. Dhandapani, M. Nansteel, J. He, T. Shannon, A. Echezuria, "Synthesis and Characterization of Novel Hydride Compounds", *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 4, (2001), pp. 339-367.
- [0767] 25. R. Mills, B. Dhandapani, M. Nansteel, J. He, A. Voigt, "Identification of Compounds Containing Novel Hydride Ions by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 9, (2001), pp. 965-979.
- [0768] 26. R. Mills, B. Dhandapani, N. Greenig, J. He, "Synthesis and Characterization of Potassium Iodo Hydride", *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 25, Issue 12, December, (2000), pp. 1185-1203.
- [0769] 27. R. L. Mills, P. Ray, "Extreme Ultraviolet Spectroscopy of Helium-Hydrogen Plasma", *J. Phys. D, Applied Physics*, Vol. 36, (2003), pp. 1535-1542.
- [0770] 28. R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, M. Nansteel, X. Chen, J. He, "New Power Source from Fractional Quantum Energy Levels of Atomic Hydrogen that Surpasses Internal Combustion", *J Mol. Struct.*, Vol. 643, No. 1-3, (2002), pp. 43-54.
- [0771] 29. R. Mills, P. Ray, "Spectral Emission of Fractional Quantum Energy Levels of Atomic Hydrogen from a Helium-Hydrogen Plasma and the Implications for Dark Matter", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 3, (2002), pp. 301-322.
- [0772] 30. R. L. Mills, P. Ray, "A Comprehensive Study of Spectra of the Bound-Free Hyperfine Levels of Novel

Hydride Ion  $\text{H}^-(1/2)$ , Hydrogen, Nitrogen, and Air", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 28, No. 8, (2003), pp. 825-871.

- [0773] 31. R. Mills, "Spectroscopic Identification of a Novel Catalytic Reaction of Atomic Hydrogen and the Hydride Ion Product", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 10, (2001), pp. 1041-1058.
- [0774] 32. R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, R. M. Mayo, J. He, "Comparison of Excessive Balmer  $\alpha$  Line Broadening of Glow Discharge and Microwave Hydrogen Plasmas with Certain Catalysts", *J. of Applied Physics*, Vol. 92, No. 12, (2002), pp. 7008-7022.
- [0775] 33. R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, J. He, "Comparison of Excessive Balmer  $\alpha$  Line Broadening of Inductively and Capacitively Coupled RF, Microwave, and Glow Discharge Hydrogen Plasmas with Certain Catalysts", *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 31, No. (2003), pp. 338-355.
- [0776] 34. R. L. Mills, P. Ray, "Substantial Changes in the Characteristics of a Microwave Plasma Due to Combining Argon and Hydrogen", *New Journal of Physics*, [www.njp.org](http://www.njp.org), Vol. 4, (2002), pp. 22.1-22.17.
- [0777] 35. R. L. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, "Excessive Balmer  $\alpha$  Line Broadening of Water-Vapor Capacitively-Coupled RF Discharge Plasmas" *Int. J. Hydrogen Energy*, in press.
- [0778] 36. R. Mills, P. Ray, B. Dhandapani, "Evidence of an Energy Transfer Reaction Between Atomic Hydrogen and Argon II or Helium II as the Source of Excessively Hot H Atoms in RF Plasmas", *Journal of Plasma Physics*, (2006), Vol. 72, Issue 4, pp. 469-484.24.
- [0779] 37. J. Phillips, C-K Chen, K. Akhtar, B. Dhandapani, R. Mills, "Evidence of Catalytic Production of Hot Hydrogen in RF Generated Hydrogen/Argon Plasmas", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32(14), (2007), 3010-3025.
- [0780] 38. R. Mills, P. Ray, R. M. Mayo, "CW HI Laser Based on a Stationary Inverted Lyman Population Formed from Incandescently Heated Hydrogen Gas with Certain Group I Catalysts", *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 31, No. 2, (2003), pp. 236-247.
- [0781] 39. R. L. Mills, P. Ray, "Stationary Inverted Lyman Population Formed from Incandescently Heated Hydrogen Gas with Certain Catalysts", *J. Phys. D, Applied Physics*, Vol. 36, (2003), pp. 1504-1509.
- [0782] 40. R. Mills, P. Ray, R. M. Mayo, "The Potential for a Hydrogen Water-Plasma Laser", *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 11, (2003), pp. 1679-1681.
- [0783] 41. R. L. Mills, *The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics*, November 1995 Edition, HydroCatalysis Power Corp., Malvern, PA, Library of Congress Catalog Number 94-077780, ISBN number ISBN 0-9635171-1-2, Chp. 22.
- [0784] 42. F. Bornaud, P. A. Duc, E. Brinks, M. Boquien, P. Amram, U. Lisenfeld, B. Koribalski, F. Walter, V. Charmandaris, "Missing mass in collisional debris from galaxies", *Science*, Vol. 316, (2007), pp. 1166-1169.
- [0785] 43. B. G. Elmegreen, "Dark matter in galactic collisional debris", *Science*, Vol. 316, (2007), pp. 32-33.
- [0786] 44. N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds*, Volume I, Oxford, Clarendon Press, (1950), p.17.
- [0787] 45. M. D. Lamb, *Luminescence Spectroscopy*, Academic Press, London, (1978), p. 68.
- [0788] 46. K. R. Lykke, K. K. Murray, W. C. Lineberger, "Threshold photodetachment of  $\text{H}^-$ ", *Phys. Rev. A*, Vol. 43, No. 11, (1991), pp. 6104-6107.
- [0789] 47. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79 th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1998-9), p. 10-175.

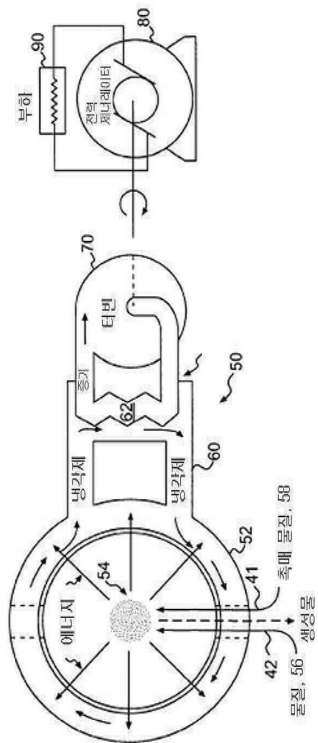
- [0790] 48. H. Beutler, Z. Physical Chem., "Die dissoziationswärme des wasserstoffmolekuls  $H_2$ , aus einem neuen ultravioletten resonanzbandenzug bestimmt", Vol. 27B, (1934), pp. 287-302.
- [0791] 49. G. Herzberg, L. L. Howe, "The Lyman bands of molecular hydrogen", Can. J. Phys., Vol. 37, (1959), pp. 636-659.
- [0792] 50. P. W. Atkins, Physical Chemistry, Second Edition, W. H. Freeman, San Francisco, (1982), p. 589.
- [0793] \*51. F. Abeles (Ed.), Optical Properties of Solids, (1972), p. 725.
- [0794] 52. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, (2005-6), pp. 10-202 to 10-204.
- [0795] 53. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999), p. 92.
- [0796] 54. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, (2005-6), pp. 9-54 to 9-59.
- [0797] 55. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, "Interaction of Hydrogen with Metal Nitrides and Amides," Nature, 420, (2002), 302-304.
- [0798] 56. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, "Interaction between Lithium Amide and Lithium Hydride," J. Phys. Chem. B, 107, (2003), 10967-10970.
- [0799] 57. W. I. F. David, M. O. Jones, D. H. Gregory, C. M. Jewell, S. R. Johnson, A. Walton, P. Edwards, "A Mechanism for Non-stoichiometry in the Lithium Amide/Lithium Imide Hydrogen Storage Reaction," J. Am. Chem. Soc., 129, (2007), 1594-1601.
- [0800] 58. D. B. Grotjahn, P. M. Sheridan, I. Al Jihad, L. M. Ziurys, "First Synthesis and Structural Determination of a Monomeric, Unsolvated Lithium Amide,  $LiNH_2$ ," J. Am. Chem. Soc., 123, (2001), 5489-5494.
- [0801] 59. F. E. Pinkerton, "Decomposition Kinetics of Lithium Amide for Hydrogen Storage Materials," J. Alloys Compd., 400, (2005), 76-82.
- [0802] 60. Y. Kojima, Y. Kawai, "IR Characterizations of Lithium Imide and Amide," J. Alloys Compd., 395, (2005), 236-239.
- [0803] 61. T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada, H. Fujii, "Lithium Nitride for Reversible Hydrogen Storage," J. Alloys Compd., 365, (2004), 271-276.
- [0804] 62. Y. H. Hu, E. Ruckenstein, "Ultrafast Reaction between  $Li_3N$  and  $LiNH_2$  to Prepare the Effective Hydrogen Storage Material  $Li_2NH$ ," Ind. Eng. Chem. Res., 45, (2006), 4993-4998.
- [0805] 63. Y. H. Hu, E. Ruckenstein, "Hydrogen Storage of  $LiNH_2$  Prepared by Reacting Li with  $NH_3$ ," Ind. Eng. Chem. Res., 45, (2006), 182-186.
- [0806] 64. Y. H. Hu, E. Ruckenstein, "High Reversible Hydrogen Capacity of  $LiNH_2/Li_3N$  Mixtures," Ind. Eng. Chem. Res., 44, (2005), 1510-1513.
- [0807] 65. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, (2005-6), pp. 5-4 to 5-18; 9-63.
- [0808] 66. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K.L. Tan, "Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides", Nature, Vol. 420, (2002), pp. 302-304.
- [0809] 67. Yun Hang Hu, Eli Ruckenstein, "Hydrogen Storage of  $Li_2NH$  Prepared by Reacting Li with  $NH_3$ ," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, (2006), pp. 182-186.



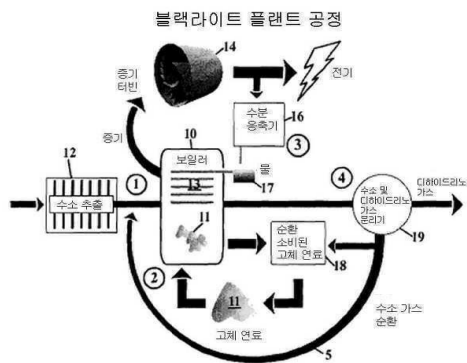
- [0810] 68. K. Ohoyama, Y. Nakamori, S. Orimo, "Characteristic Hydrogen Structure in Li-N-H Complex Hydrides," Proceedings of the International Symposium on Research Reactor and Neutron Science-In Commemoration of the 10<sup>th</sup> Anniversary of HANARO-Daejeon, Korea, April 2005, pp. 655-657.
- [0811] 69. Microsc. Microanal. Microstruct., Vol. 3, 1, (1992).
- [0812] 70. For specifications see PHI Trift II, ToF-SIMS Technical Brochure, (1999), Eden Prairie, MN 55344.
- [0813] 71. W. M. Muller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz, Metal Hydrides, Academic Press, New York, (1968), p 201.
- [0814] 72. David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1998-9), p. 12-191.
- [0815] 73. R. R. Cavanagh, R. D. Kelley, J. J. Rush, "Neutron vibrational spectroscopy of hydrogen and deuterium on Raney nickel," J. Chem. Phys., 77(3), (1982), 1540-1547.
- [0816] 74. I. Nicolau, R. B. Andersen, "Hydrogen in a commercial Raney nickel," J. Catalysis, Vol. 68, (1981), 339-348.
- [0817] 75. K. Niessen, A. R. Miedema, F. R. de Boer, R. Boom, "Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals," Physica B, Vol. 152, (1988), 303-346.
- [0818] 76. B. S. Hemingway, R. A. Robie, "Enthalpies of formation of low albite (  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  ), gibbsite (  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ), and  $\text{NaAlO}_2$  revised values for  $\Delta H_{f,298}^\circ$  and  $\Delta G_{f,298}^\circ$  of some aluminosilicate minerals", J. Res. U.S. Geol. Surv., Vol. 5(4), (1977), pp. 413-429.
- [0819] 77. B. Baranowski, S. M. Filipek, "45 years of nickel hydride-history and perspectives", Journal of Alloys and Compounds, 404-406, (2005), pp. 2-6.
- [0820] 78. K. K. Baldridge, J. S. Siegel, "Correlation of empirical  $\delta(\text{TMS})$  and absolute NMR chemical shifts predicted by ab initio computations", J. Phys. Chem. A, Vol. 103, (1999), pp. 4038-4042.
- [0821] 79. J. Mason, Editor, Multinuclear NMR, Plenum Press, New York, (1987), Chp. 3.
- [0822] 80. C. Suarez, E. J. Nicholas, M. R. Bowman, "Gas-phase dynamic NMR study of the internal rotation in N-trifluoroacetylpyrrolidine", J. Phys. Chem. A, Vol. 107, (2003), pp. 3024-3029.
- [0823] 81. C. Suarez, "Gas-phase NMR spectroscopy", The Chemical Educator, Vol. 3, No. 2, (1998).
- [0824] 82. C. Lu, J. Hu, J. H. Kwak, Z. Yang, R. Ren, T. Markmaitree, L. Shaw, "Study the Effects of Mechanical Activation on Li-N-H Systems with  $^1\text{H}$  and  $^6\text{Li}$  Solid-State NMR," J. Power Sources, Vol. 170, (2007), 419-424.
- [0825] 83. M. Stavola, E. E. Chen, W. B. Fowler, G. A. Shi, "Interstitial  $\text{H}_2$  in Si: are All Problems Solved-" Physica B, 340-342, (2003), pp. 58-66.
- [0826] 84. E. V. Lavrov, J. Weber, "Ortho and Para Interstitial  $\text{H}_2$  in Silicon," Phys. Rev. Letts., 89(21), (2002), pp. 215501 to 1-215501-4.
- [0827] 85. E. E. Chen, M. Stavola, W. B. Fowler, J. A. Zhou, "Rotation of Molecular Hydrogen in Si: Unambiguous Identification of Ortho- $\text{H}_2$  and Para- $\text{D}_2$ ," Phys. Rev. Letts., 88(24), (2002), pp. 245503-1 to 245503-4.
- [0828] 86. E. E. Chen, M. Stavola, W. B. Fowler, P. Walters, "Key to Understanding Interstitial  $\text{H}_2$  in Si," Phys. Rev. Letts., 88(10), (2002), pp. 105507-1 to 105507-4.
- [0829] 87. A. W. R. Leitch, V. Alex, J. Weber, "Raman Spectroscopy of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon," Phys. Rev. Letts., 81(2), (1998), pp. 421-424.

도면

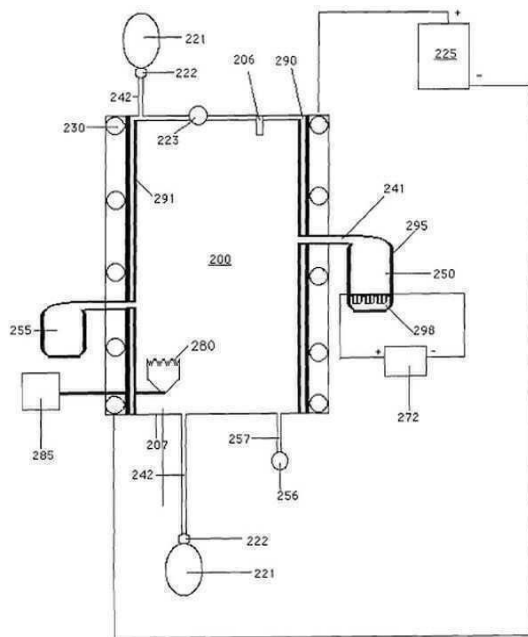
도면1



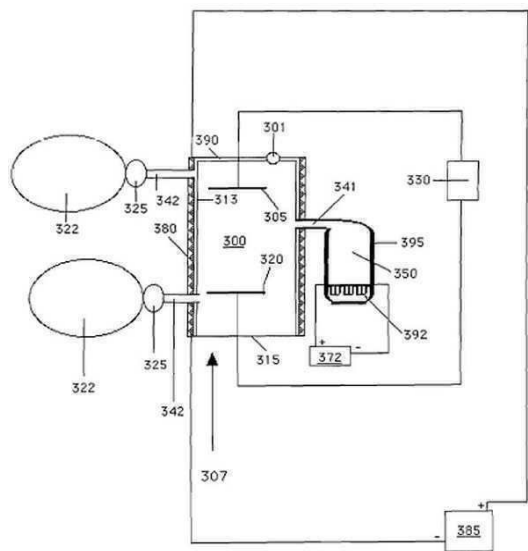
도면2



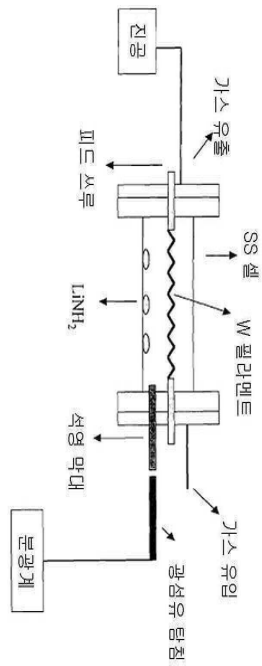
도면3



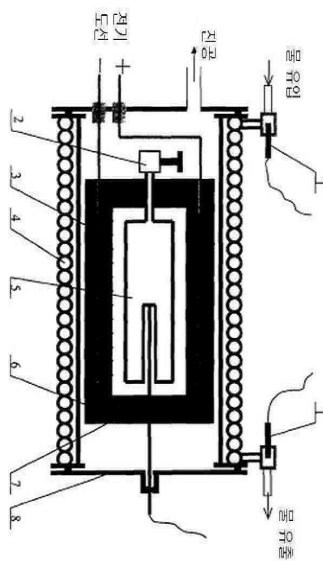
도면4



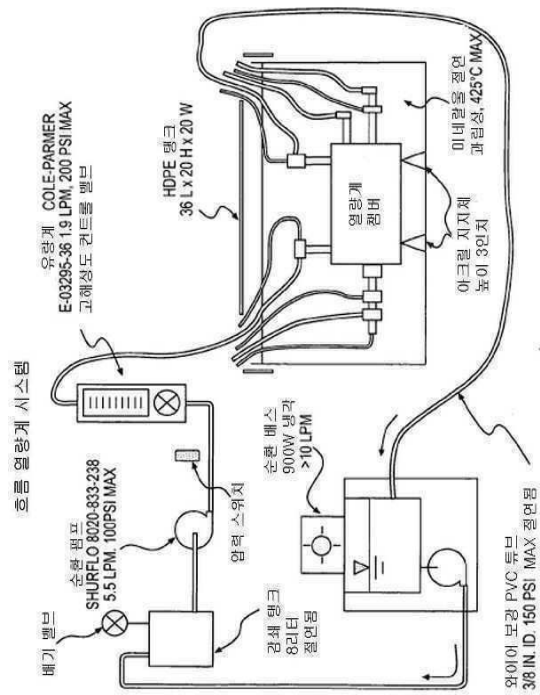
도면5



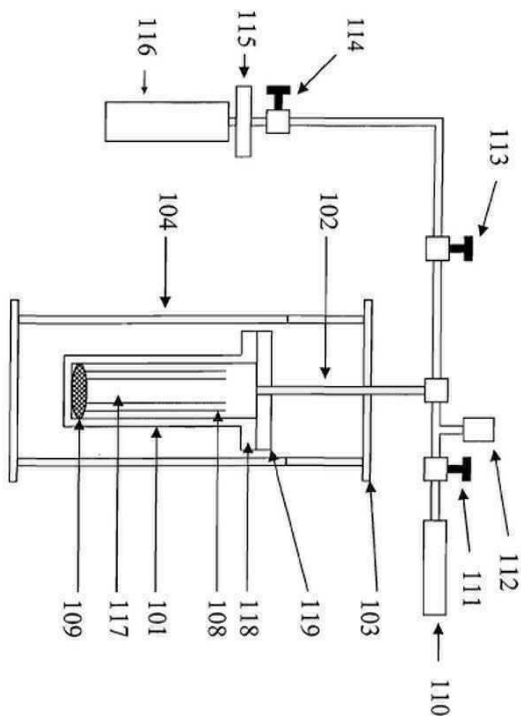
도면6



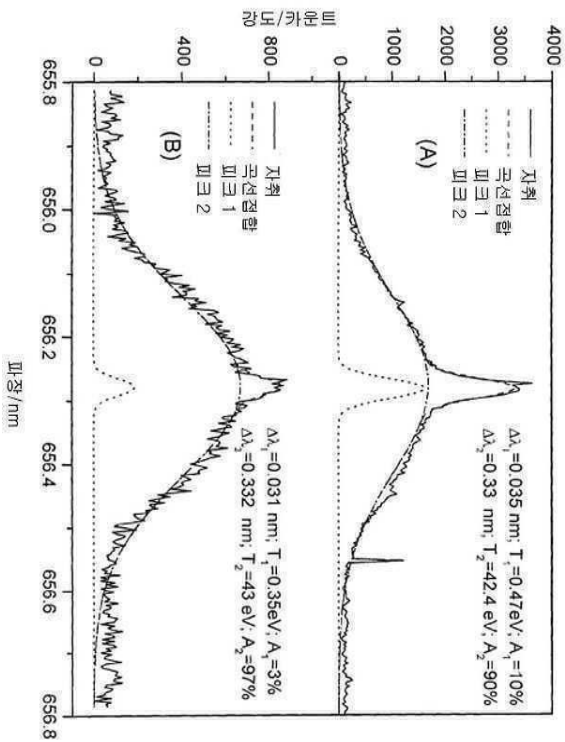
도면7



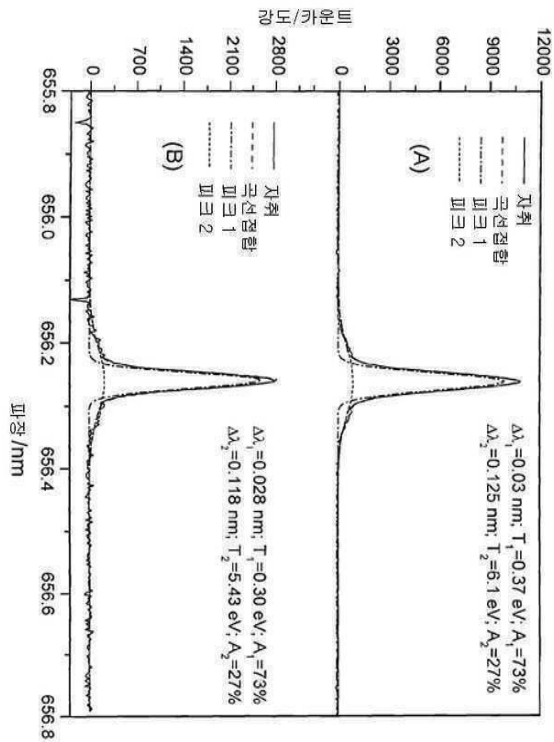
도면8



도면9

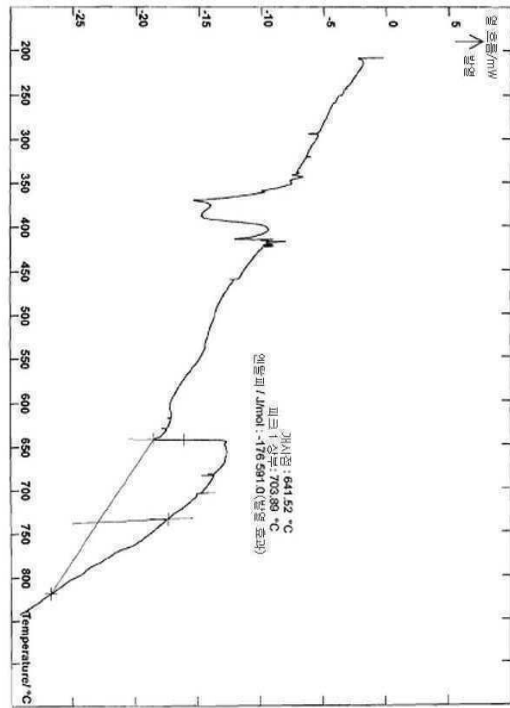


도면10

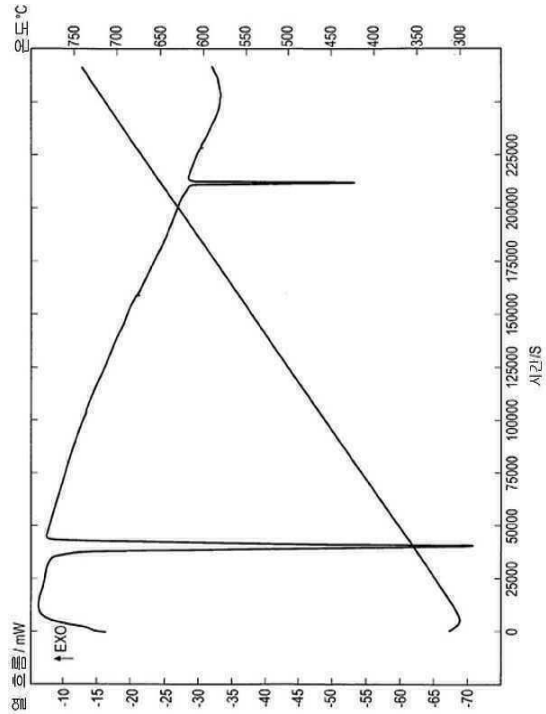




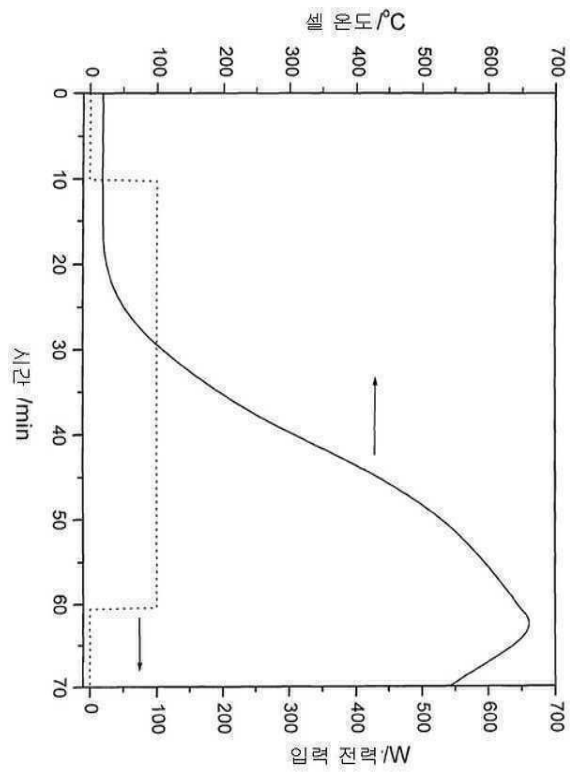
도면11



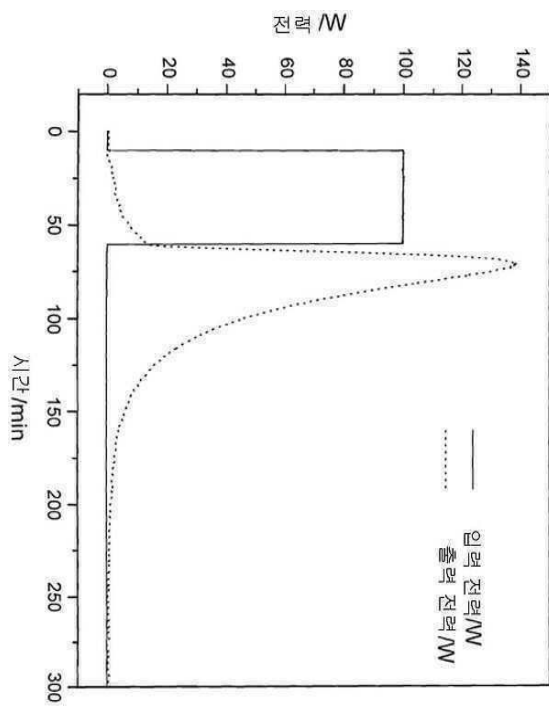
도면12



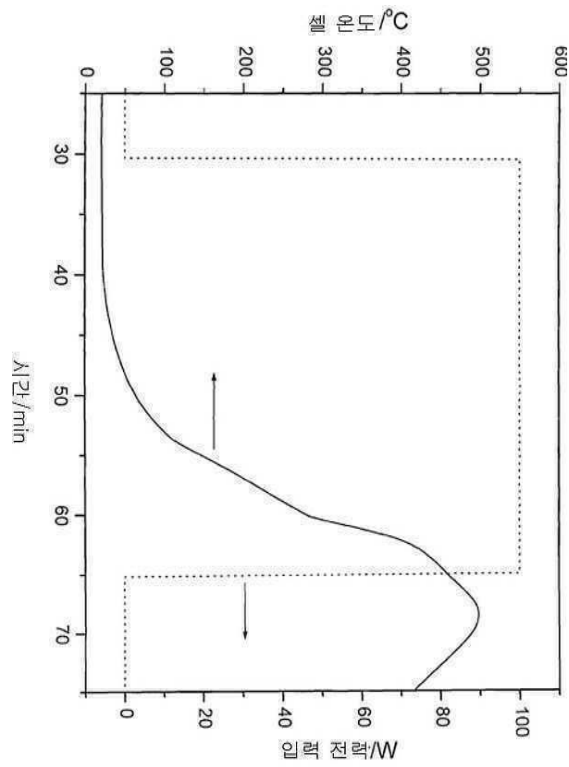
도면13



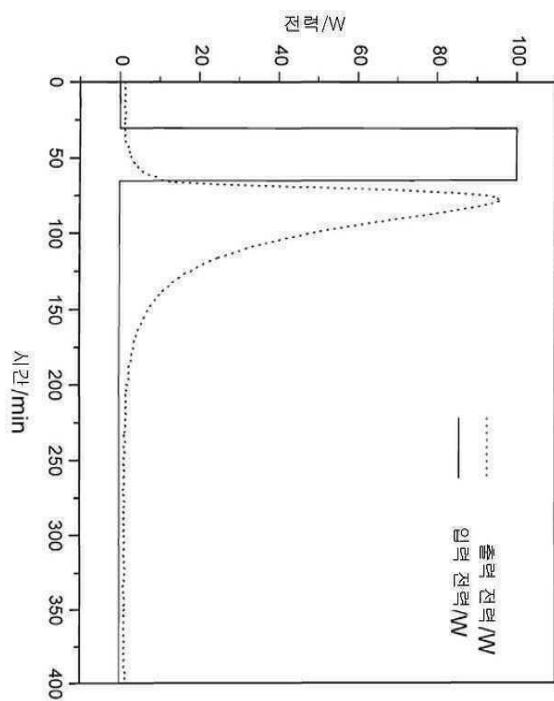
도면14



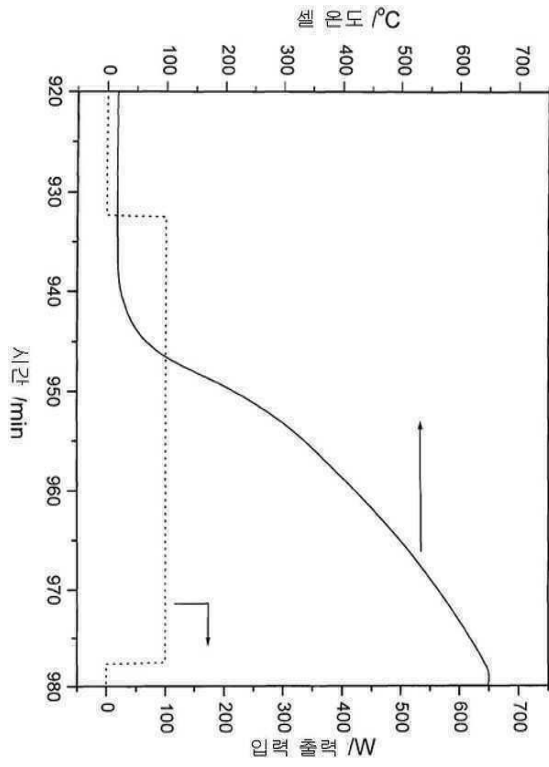
도면15



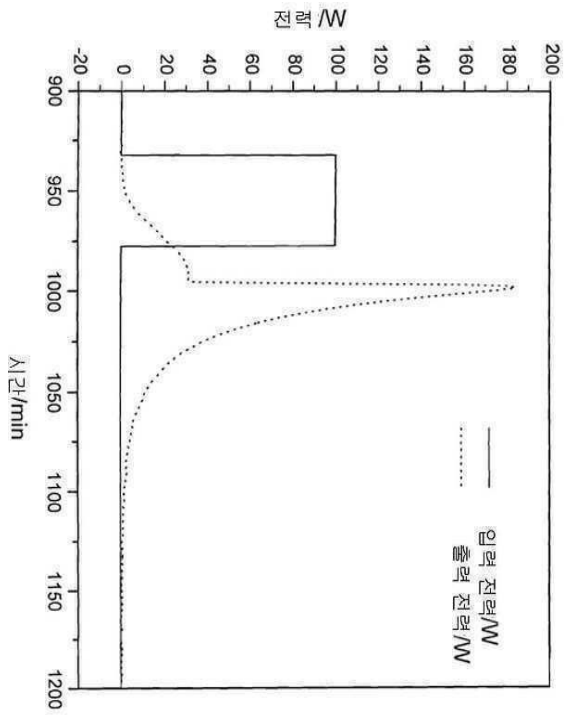
도면16



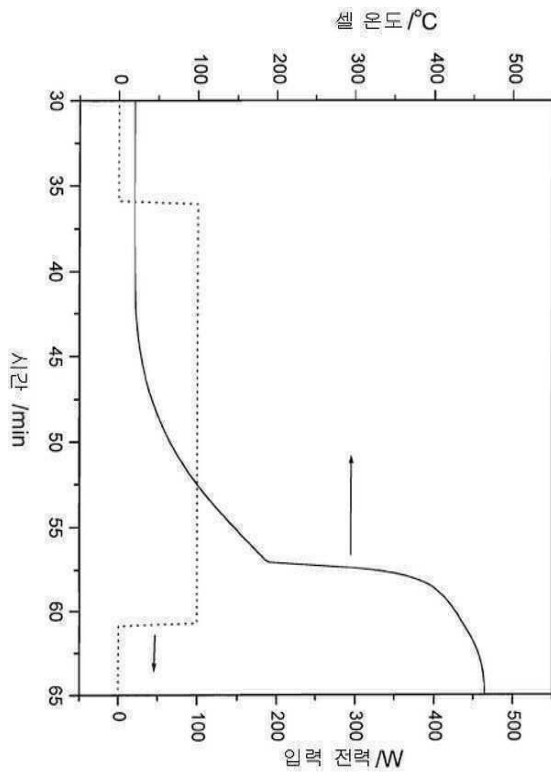
도면17



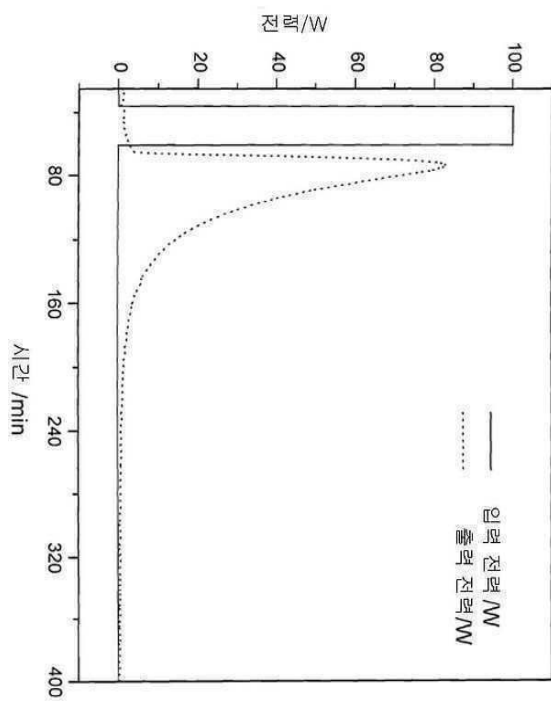
도면18



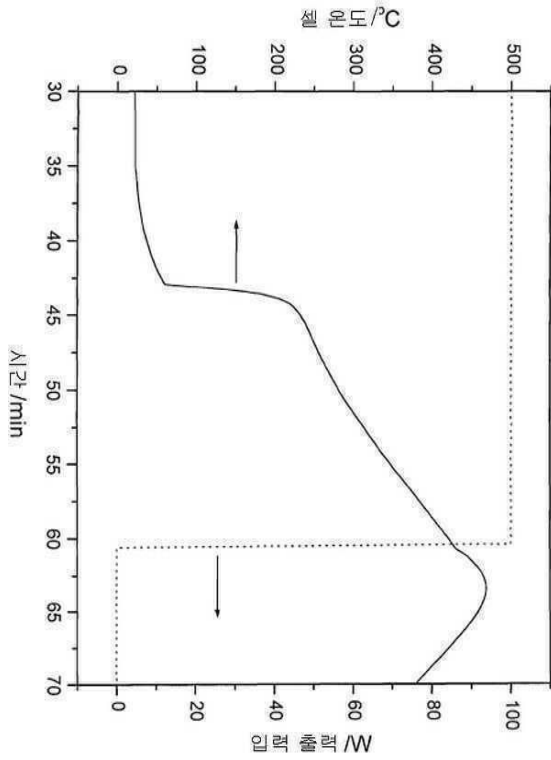
도면19



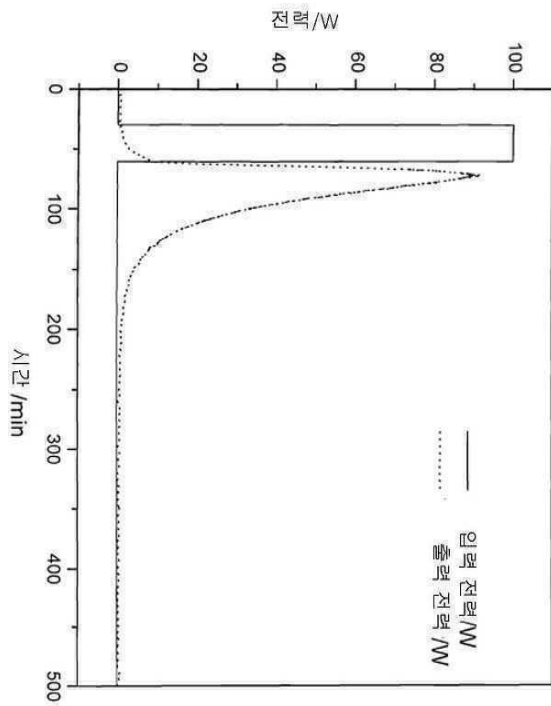
도면20



도면21

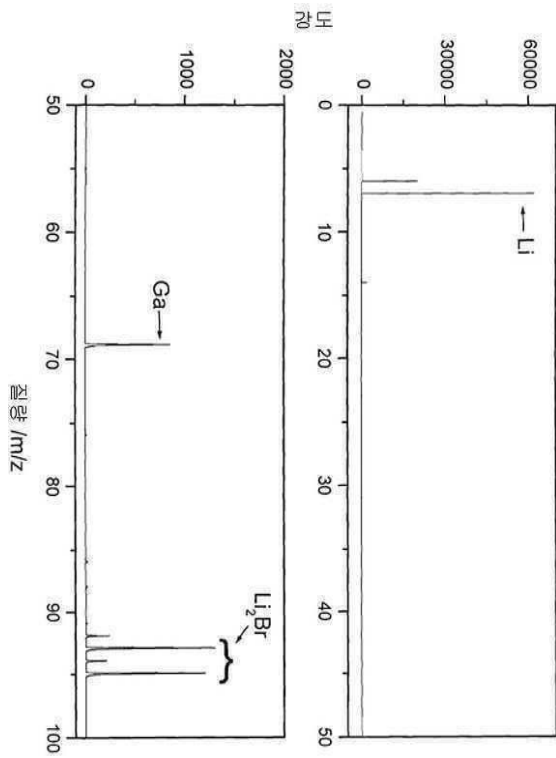


도면22

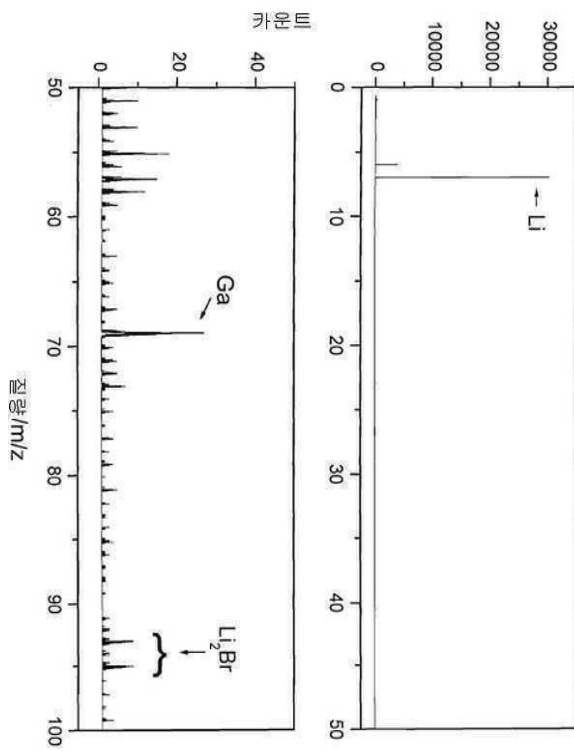




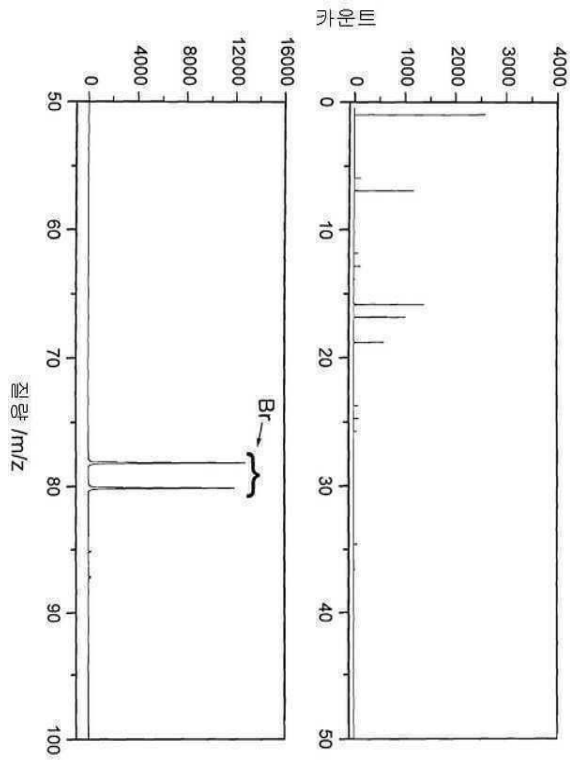
도면23



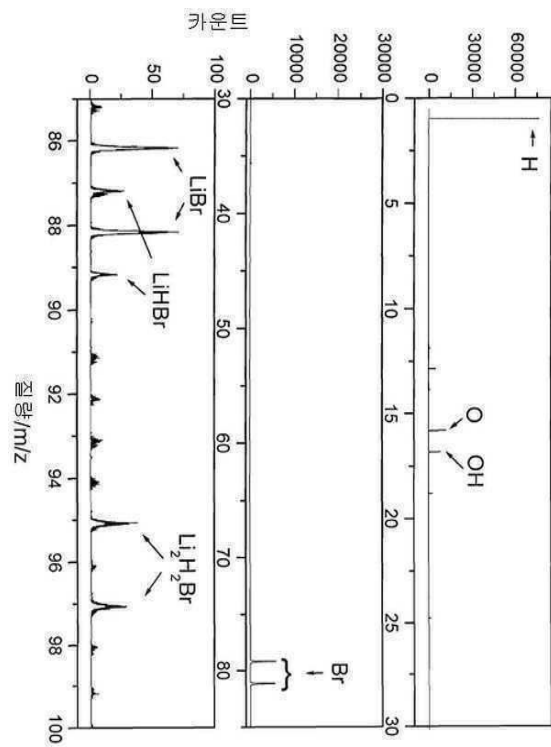
도면24



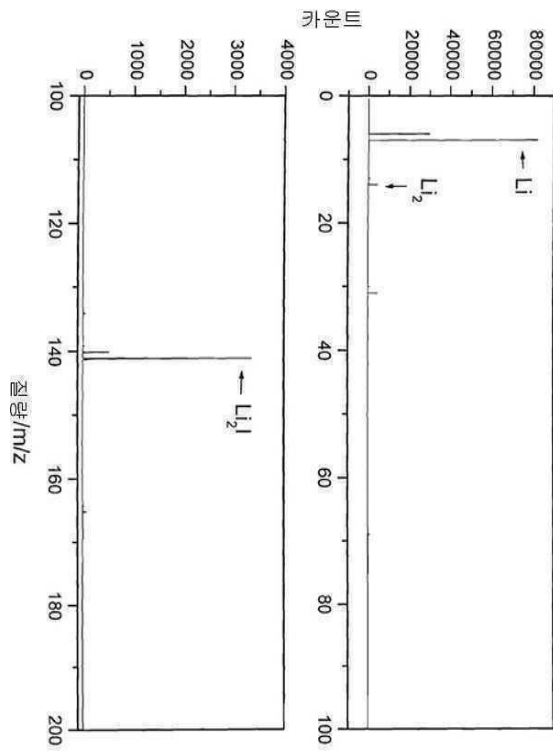
도면25



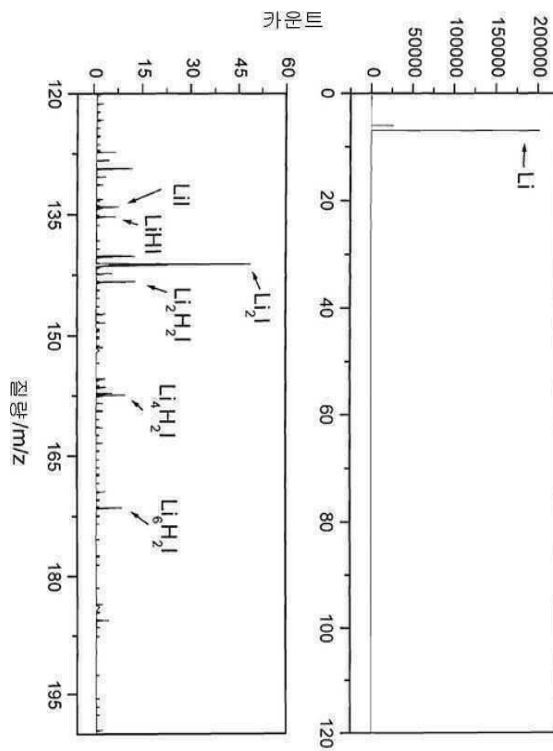
도면26



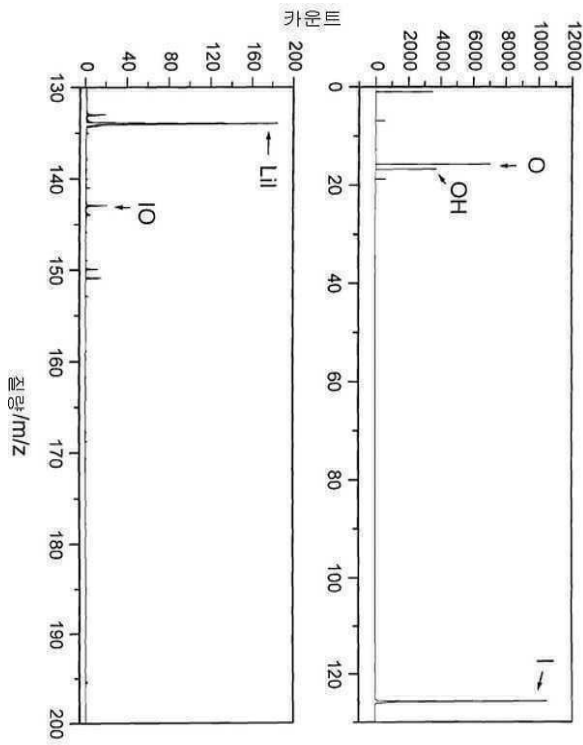
도면27



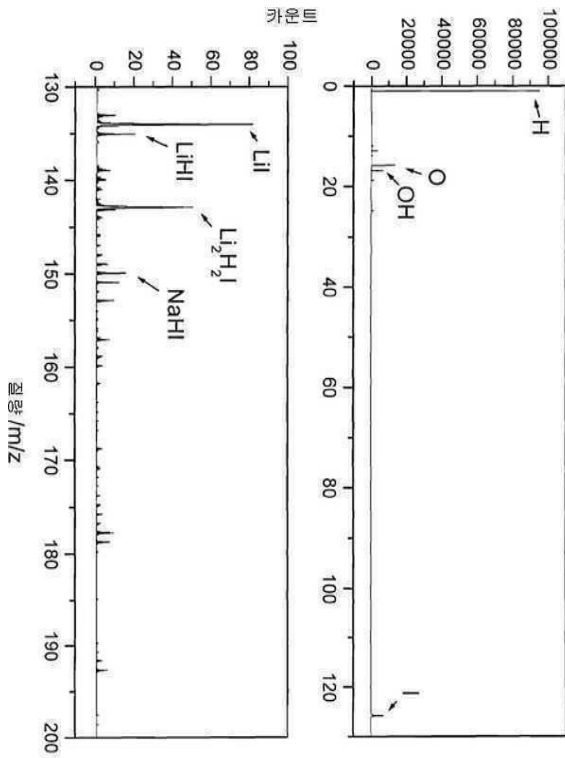
도면28



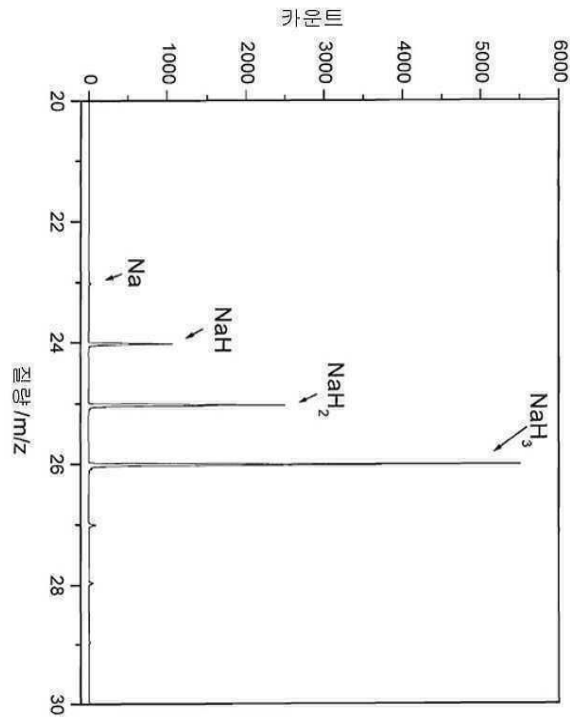
도면29



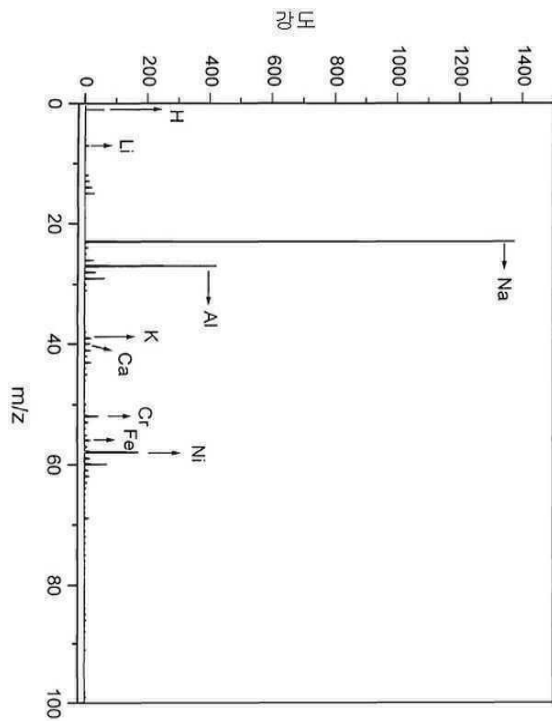
도면30



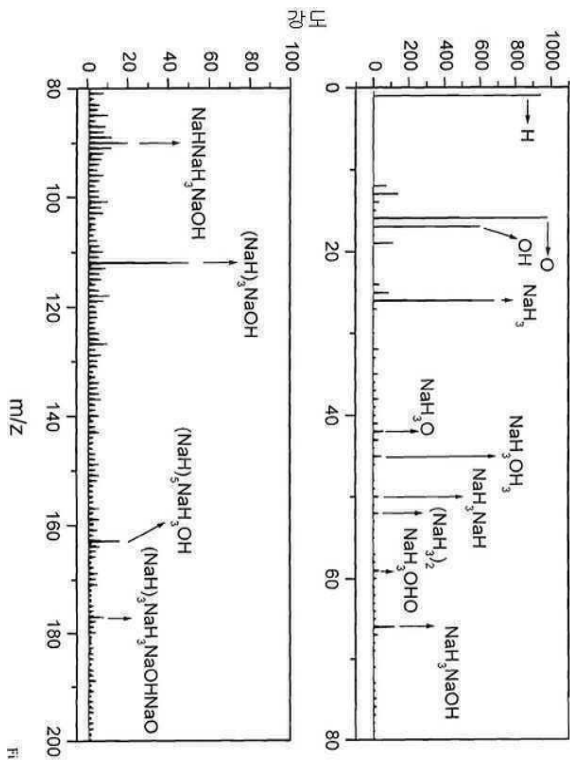
도면31



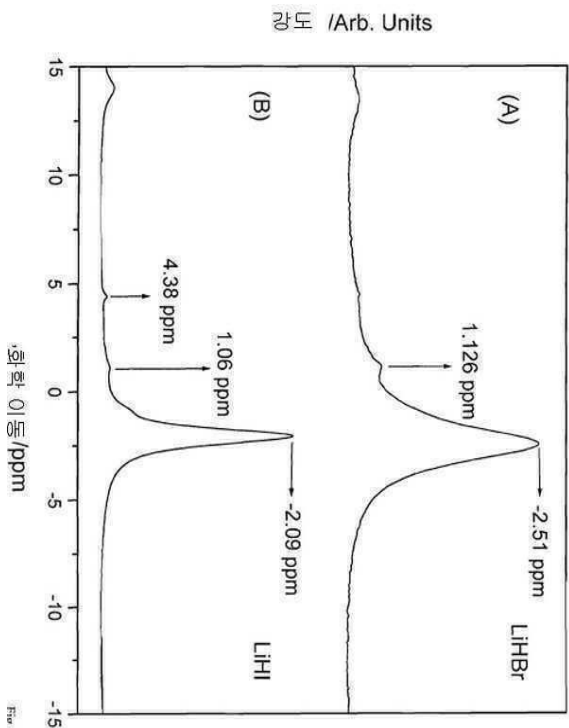
도면32



도면33

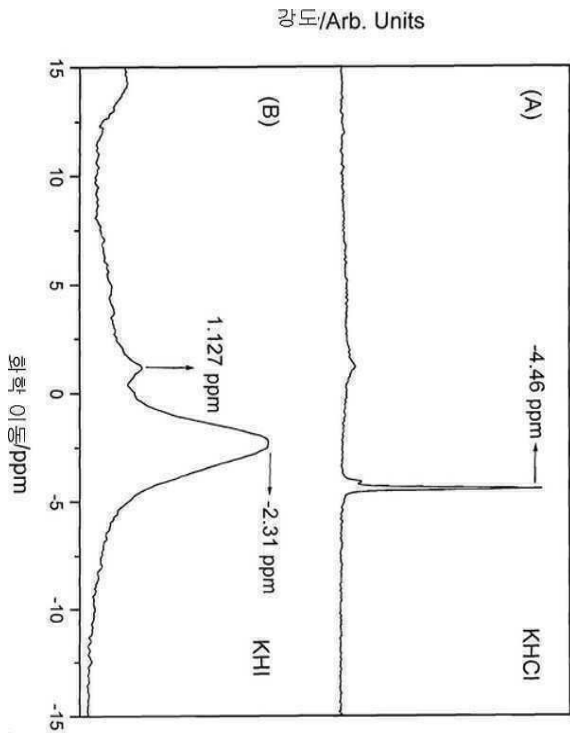


도면34

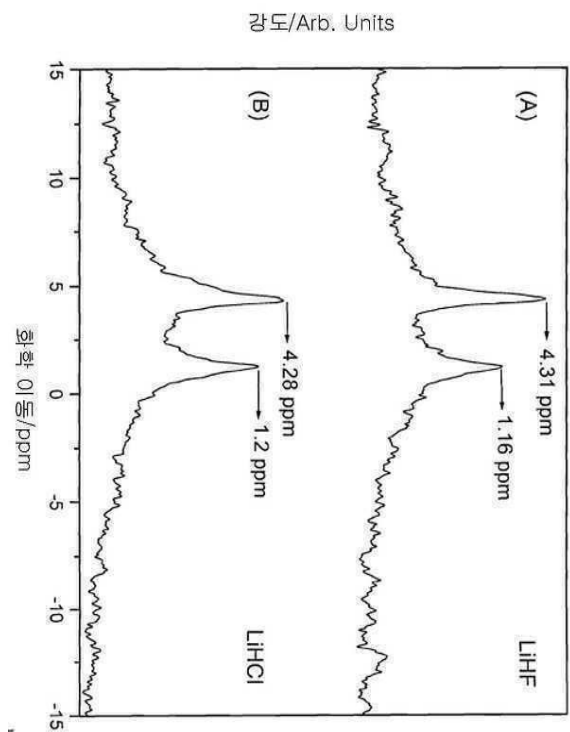




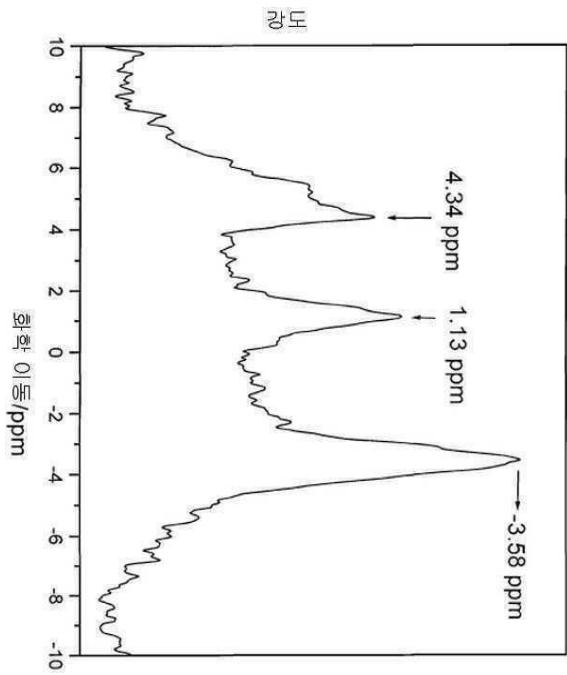
도면35



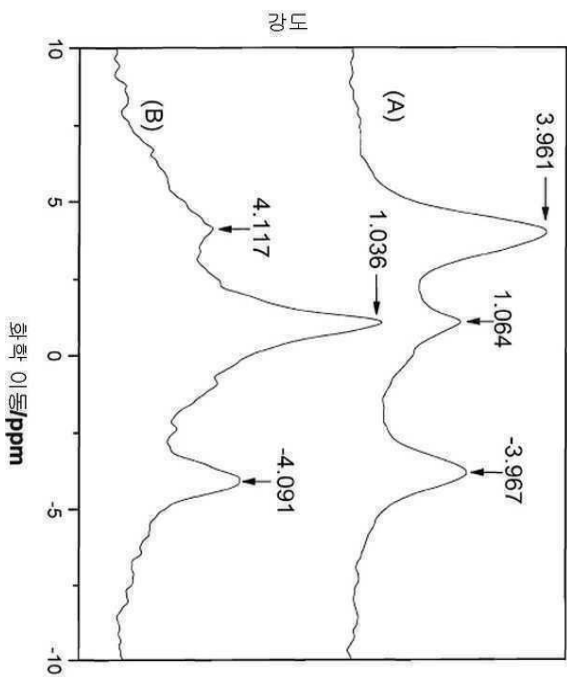
도면36



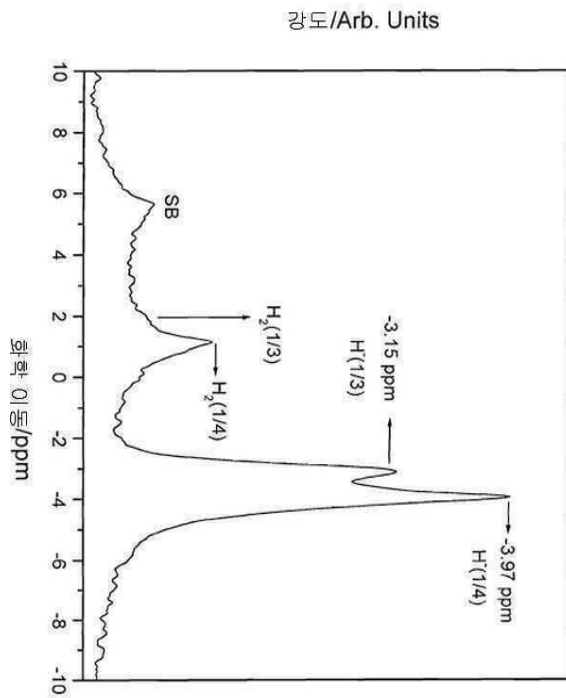
도면37



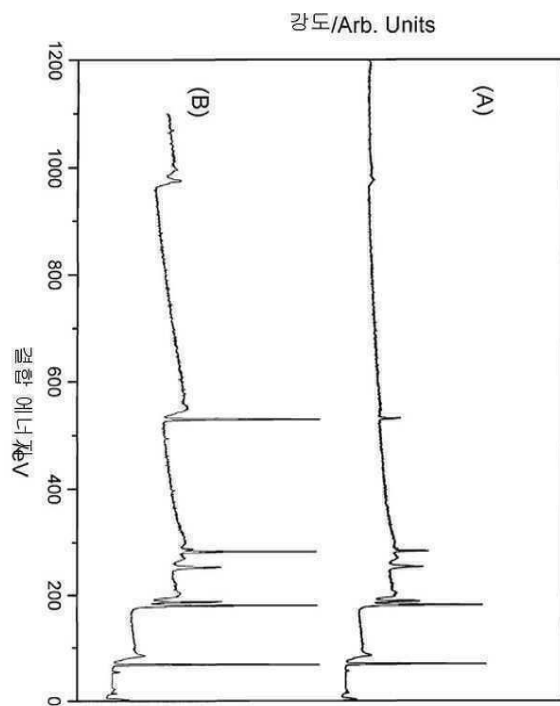
도면38



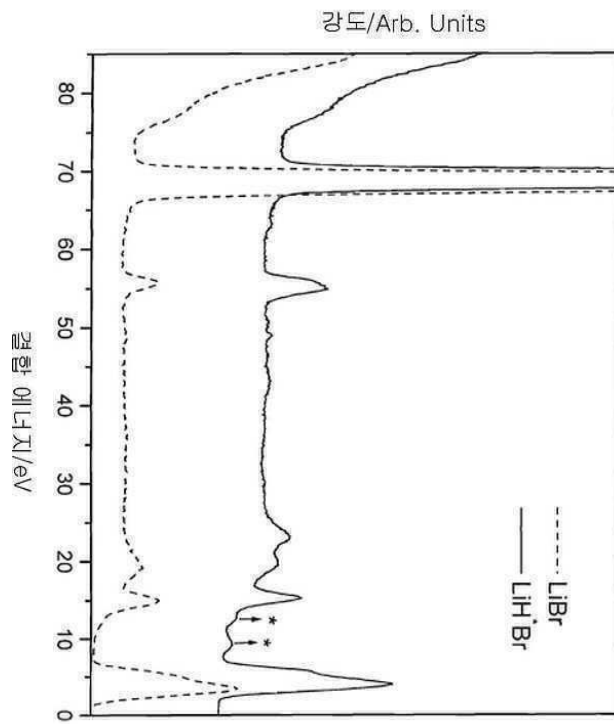
도면39



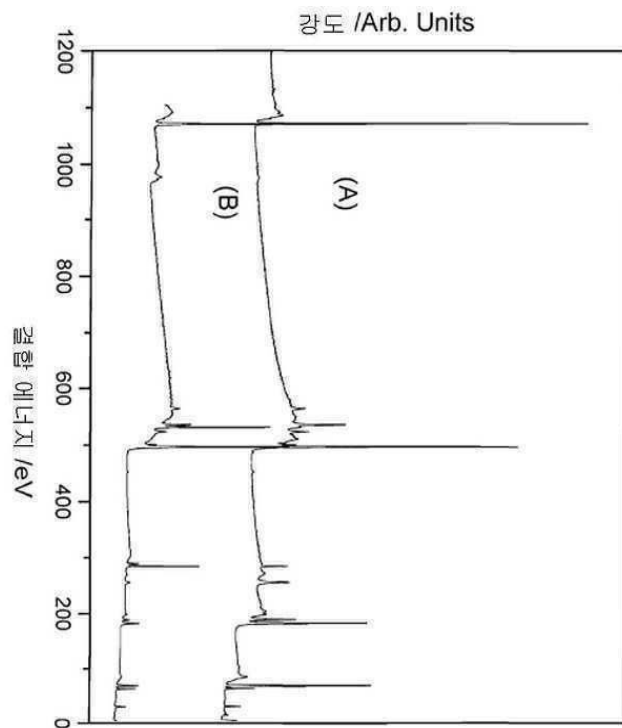
도면40



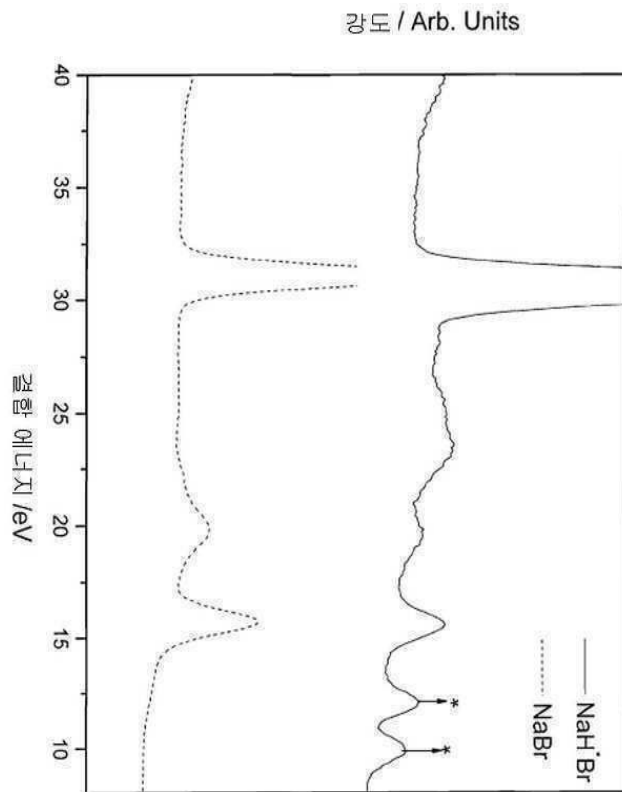
도면41



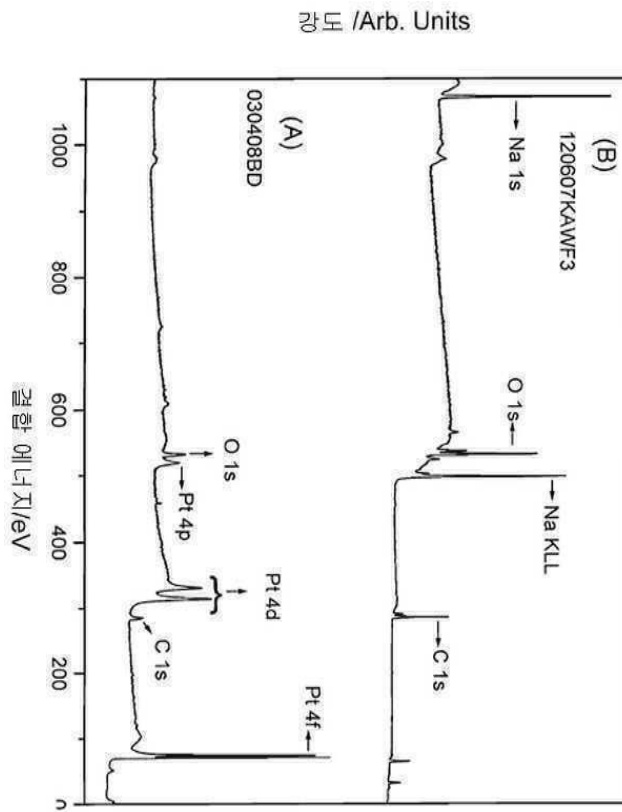
도면42



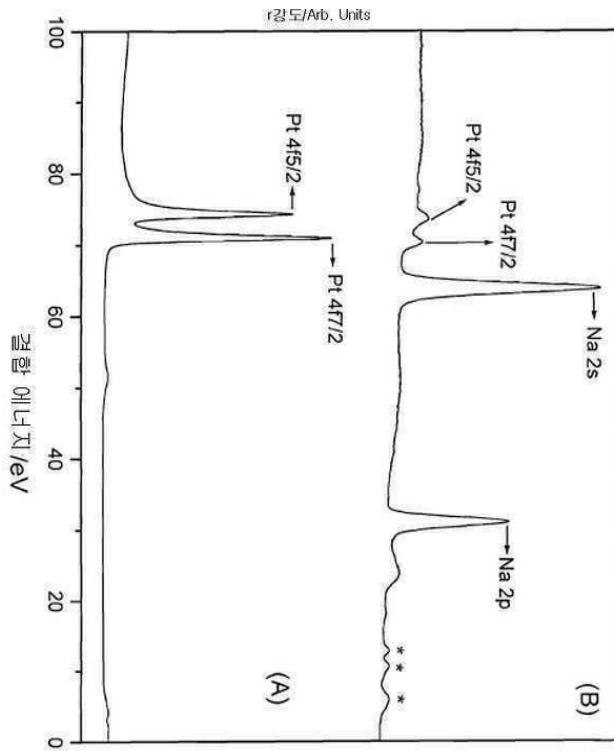
도면43



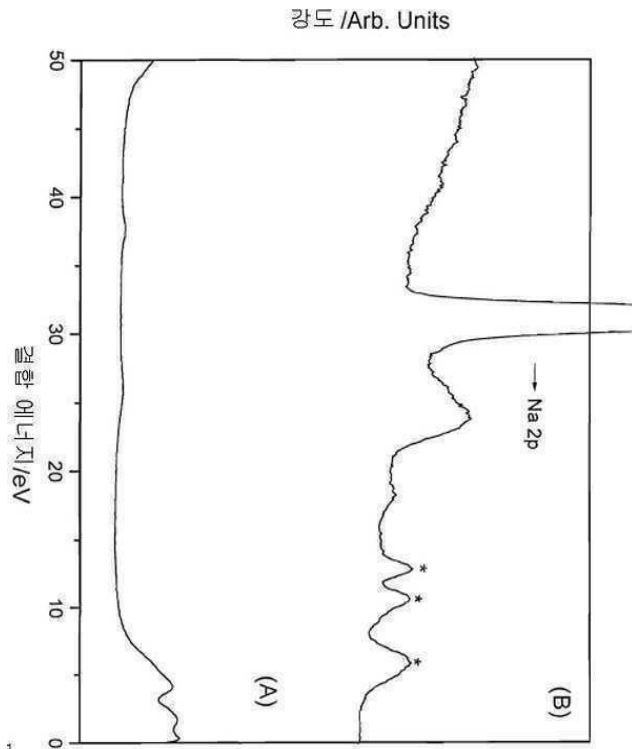
도면44



도면45

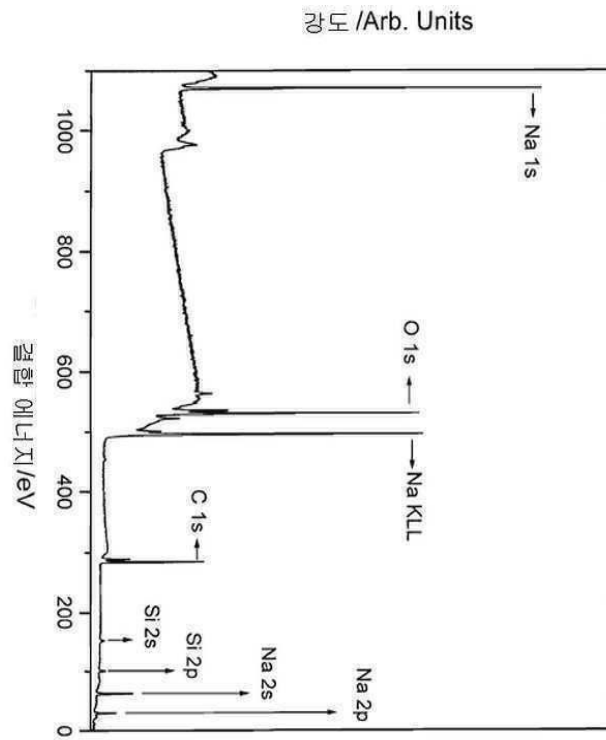


도면46

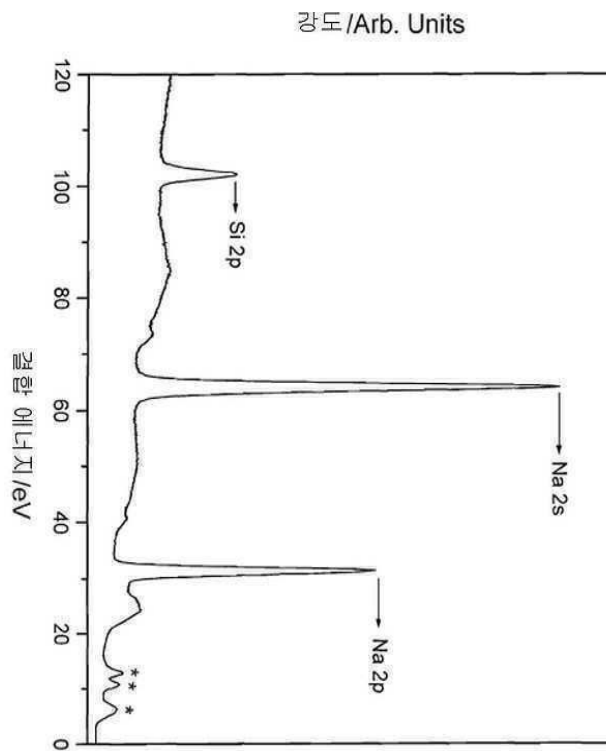




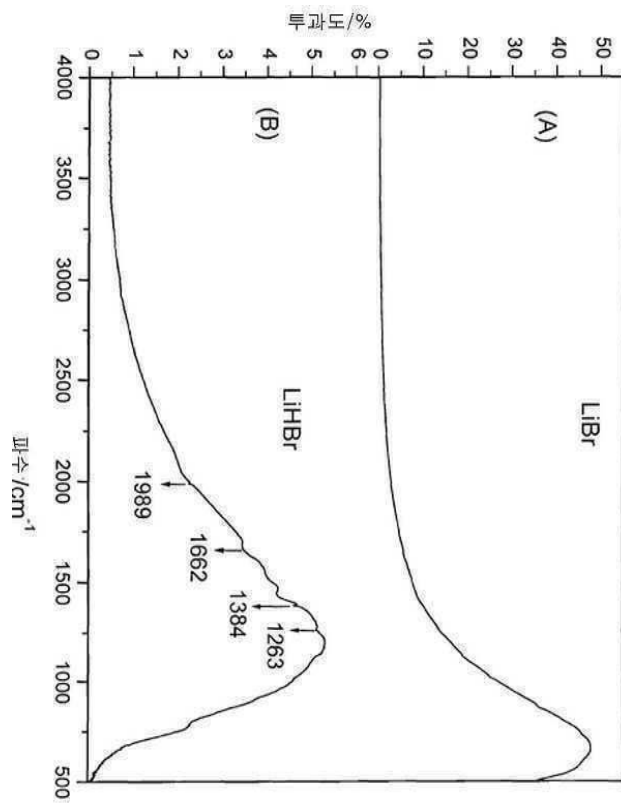
도면47



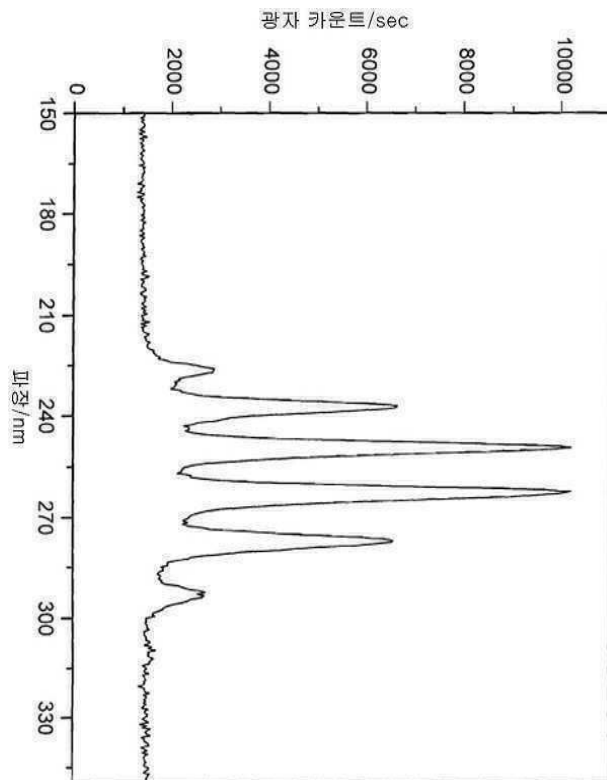
도면48



도면49



도면50



도면51

