

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 7월 18일 (18.07.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/105752 A1

- (51) 국제특허분류:
B01D 69/12 (2006.01) C01B 3/50 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/000008
- (22) 국제출원일: 2013년 1월 2일 (02.01.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0003066 2012년 1월 10일 (10.01.2012) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 장동 71-2, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 박종수 (PARK, Jong-Soo); 302-741 대전시 서구 만년동 강변아파트 110-1505, Daejeon (KR). 황경란 (HWANG, Kyung-Ran); 302-283 대전시 서구 월평 3동 황실타운아파트 101-1303, Daejeon (KR). 이신근 (RYI, Shin-Kun); 302-120 대전시 서구 둔산동 1380-1 아너스빌 1431호, Daejeon (KR). 김태환 (KIM, Tae-Hwan); 305-761 대전시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 207-203, Daejeon (KR). 이춘부 (LEE, Chun-Boo); 305-343 대전시 유성구 장동 71-2 한국에너지기술연구원 기숙사 110호, Daejeon (KR). 이성욱 (LEE, Sung-Wook); 520-852 전라남도 나주시 봉황면 죽석리 2구 355번지, Jeollanam-do (KR).

- (74) 대리인: 황이남 (HWANG, E-Nam); 137-818 서울시 서초구 방배 2동 442-1 경복빌딩 2층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

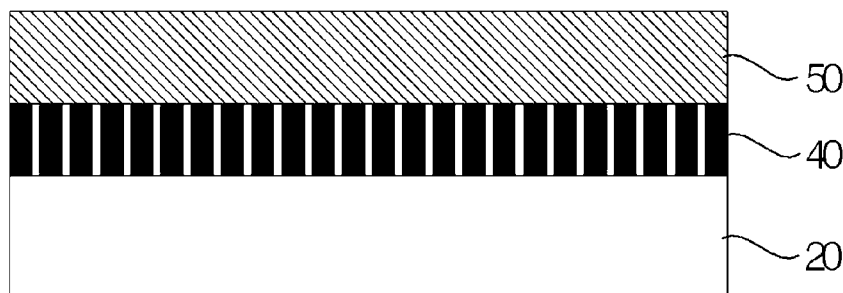
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: HEAT RESISTANT HYDROGEN SEPARATION MEMBRANE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 내열성 수소 분리막 및 이의 제조방법

300



(57) Abstract: The present invention relates to a hydrogen separation membrane which coats granular ceramic onto the surface of a porous metal support and which coats a hydrogen permeation metal thereon so as to inhibit diffusion between the support and a hydrogen separation layer, and to a method for manufacturing same. As a result, the metal support can be modularized with ease, the hydrogen permeation layer can be made thinner to increase the amount of hydrogen permeation, the use of a separation material can be minimized, and the hydrogen separation membrane can have higher competitiveness.

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 금속지지체의 표면에 입상화 된 세라믹을 코팅하고 이의 상부에 수소 투과금속을 코팅하여 지지체와 수소분리층간에 확산을 억제하는 수소분리막과 이의 제조방법에 관한 것이다. 이를 통하여 금속지지체의 특성으로 모듈화 용이한 장점과 함께 수소 투과층의 박막화에 의하여 수소 투과량의 증가와 함께 분리물질의 사용량을 최소화하여 경쟁력이 향상된 수소 분리막을 제공할 수 있다.



WO 2013/105752 A1

명세서

발명의 명칭: 내열성 수소 분리막 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 내열성 수소분리막과 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 다공성 금속지지체의 표면에 입상화 된 세라믹을 코팅하고 이의 상부에 수소 투과금속을 코팅하여 내구성이 향상된 분리막의 구성과 이의 코팅방법에 관한 것이다. 이를 통하여 지지체와 분리물질간의 상호확산을 억제하여 분리막 내구성 및 내열성을 향상한다.

배경기술

- [2] 수소 혼합가스로부터 수소를 얻기 위해서는 분리장치가 필요하며, PSA (pressure swing adsorption), 심냉, 분리막, 게터(getter)를 사용한 다양한 분리공정을 사용하여 수소를 정제할 수 있다. 정제 기술 중에서 분리막을 사용한 공정을 구성하면 에너지 효율이 높은 장점이 있어 이 분야에 많은 연구를 진행하고 있다.
- [3] 상기 분리막은, 포일형태 또는 다공성 지지체의 표면에 치밀질을 코팅한 코팅막으로 대별할 수 있다.
- [4] 수소 투과량은, 분리층의 두께에 반비례하여 증가되기 때문에 다공성 지지체의 표면에 박막코팅에 대한 연구가 주류를 이룬다. 특히, 분리물질은 지지체에 비하여 고가이기 때문에 박막코팅하여 수소 플럭스 향상과 동시에 저가화 가능하기 때문에 많은 연구를 진행하고 있다(한국특허출원 제10-2009-0121865호)
- [5] 상기 다공성 지지체는 세라믹계와 금속계로 분류된다. 세라믹계는 코팅한 분리층과의 반응성이 없어 안정된 특성을 얻을 수 있는 반면, 코팅막의 모듈화 진행시 실링 및 접합성에 어려움이 따른다. 반면 금속계 지지체는 접합성 및 모듈화 용이한 특성이 있으나, 수소 분리를 위한 코팅층과 지지체간에 확산이 진행되어 내구성이 약한 문제점이 있다.
- [6] 상기 단점을 극복하기 위하여, 다공성 금속지지체의 표면에 세라믹층을 줄겔 코팅하여 상호확산성을 억제한 시도를 볼 수 있다(Lee Kew-Ho, Seung-Eun Nam, Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier, J. Membr. Sci., 2001, 192, 177-185, Lee Kew-Ho et al, Study on the variation of morphology and separation behavior of the stainless steel supported membranes at high temperature, J. Membr. Sci., 2003, 220, 137-153).
- [7] 그러나, 상기 공정은, 금속지지체와 코팅한 세라믹물질과 접착력이 약하여 재현성 있는 지지체 제조에 어려움으로 작용되고 있다. 따라서, 다공성 금속지지체를 이용한 분리막 제조시 가장 큰 어려움으로 작용되고 있다.
- [8] 이와 같이, 모듈화 용이한 다공성 금속지지체에 코팅막을 완성하기 위해서는,

지지체와 코팅층의 확산 억제와 동시에 표면 다공화 향상 기술 개발은 필수적인 사항이나 완성되지 못한 상태이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명 제1의 목적은, 다공성 금속지지체와 수소분리층의 사이에 상호확산을 억제하기 위한 컬럼형태의 세라믹 코팅층을 포함한 수소 분리막을 제공하는 데에 있다.
- [10] 본 발명 제2의 목적은, 다공성 금속지지체와 수소분리층의 사이에 상호확산을 억제하기 위한 컬럼형태의 세라믹 코팅층을 포함한 수소 분리막의 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

과제 해결 수단

- [11] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 다공성 금속지지체의 표면에 세라믹 물질을 컬럼형태로 성장시켜고 이의 표면에 수소투과물을 코팅하여 지지체와 분리층간에 상호확산을 억제하여 내구성이 향상된 수소분리막과 이의 제조방법이다.
- [12] 상기 금속지지체는, 스테인레스, 인코넬, 니켈, 하스텔로이 파우더를 이용하여 제조된 것을 특징으로 한다.
- [13] 상기 금속지지체는, 표면 평균기공 $20\mu\text{m}$ 이하인 다공성인 것을 특징으로 한다.
- [14] 상기 세라믹 물질은, 컬럼형태로 성장시킨 것을 특징으로 한다.
- [15] 상기 컬럼은, PVD(Physical vapor deposition)(증발법 또는 스파터)로 성장시킨 것을 특징으로 한다.
- [16] 상기 컬럼의 직경은, $10\sim 200\text{nm}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [17] 상기 컬럼의 두께는, $0.01\sim 3\mu\text{m}$ 두께인 것을 특징으로 한다.
- [18] 상기 코팅체의 기공율이 $5\sim 50\%$ 인 것을 특징으로 한다.
- [19] 상기 스파터 공정은, 산화물 타겟을 이용한 산화물 성장 또는 금속 타겟을 이용한 산화분위기 코팅으로써, 산화물형태 성장, 금속 단독 성장 후 산소 분위기 소결에 의한 산화물로 변화, 공정가스 조절에 의한 반응증착(reactive sputter)으로 진행하여 산화물을 형성시키는 방법이 사용될 수 있다. 즉, 다공성 지지체의 표면에 컬럼 형태의 산화물을 코팅할 수 있는 어떠한 방법과 순서로 진행될 수 있다.
- [20] 다만, 무결점의 완벽한 컬럼 형태가 요구되는 것은 아니며 도 4에 도시한 바와 같이, 5% 이상의 기공을 형성하면서, 코팅 컬럼은 단독 또는 몇 개의 군집 형태로 존재하는 구성이면 충분하다. 즉, 연속된 3차원 또는 치밀 형태로 코팅된다면, 금속지지체와 세라믹의 열팽창 계수 차이가 크기 때문에 가열/냉각 과정에서 박리 발생은 근원적으로 억제할 수 없기 때문에 어려움 따른다. 그러나, 본 발명과 같이, 독립 컬럼 형태로 코팅시 금속지지체의 열팽창과 같이 이동될 수 있는 결합(간격)을 내재하고 있기 때문에 박리현상을 배제할 수 있다.

- [21] 상기 결합은 타분야, 금속 표면 보호층 또는 반도체 회로 구성에서는 적극 배제되어야 하나, 본 발명과 같은 차폐층 역할과 동시에 지지체 수축 또는 팽창에 대응, 수소 이동통로 제공 기능을 갖기 때문에 절대적으로 필요한 구성요건이다.
- [22] 차폐층을 컬럼형태로 구성하는 것이 목적이려면, 양극산화, 불소함유가스를 이용한 플라즈마에칭을 이용한 식각 등등 다양한 방법으로 진행될 수 있다. 이들은 CVD(Chemical Vapor Deposition) 또는 졸겔 방법으로 지지체의 표면에 연속된 산화물 코팅면을 형성하고, 이어서 컬럼형태로 남기고 나머지를 부분을 제거하여 공극을 형성하는 방법도 가능하다. 그러나, 이러한 공정은 선 코팅 단계 또는 패터화된 마스크 준비 및 에칭단계를 필요로 한다. 따라서, 본 발명과 같이 PVD 방법을 이용하여 1회 공정으로 컬럼형태로 성장시킬 때 공정을 단순화하면서 차폐층을 형성할 수 있기 때문에 경쟁력 있는 수소 분리막을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [23] 본 발명에 따르면, 다공성 금속지지체와 수소분리층간에 컬럼형태의 세라믹층을 포함한 수소 분리막과 이의 코팅방법을 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 분리막은 금속지지체의 특성으로 모듈화가 용이하면서도 내구성이 향상된 수소 분리막을 제공할 수 있으며, 이와 함께 대량생산에 용이한 수소분리막 제조 방법을 제공한다.
- [24] 본 발명에 따른 내열 분리막은 코팅막으로, 제조 단순성과 함께 금속지지체의 특성으로 모듈화가 용이하기 때문에, 수소 제조 및 정제 공정 적용은 물론이며, CCS(Carbon dioxide capture and storage)와 같은 초대형 수소분리 공정까지 적용 가능한 가격경쟁력을 가질 수 있다. 이로서, 수소경제화사회 구현 및 지구온난화 방지 분야에 핵심소재로 활용성이 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 종래기술에 따라 금속지지체에 확산차폐층을 코팅한 베이스부의 평면도이다.
- [26] 도 2은 종래기술에 따라 금속지지체에 확산차폐층을 코팅한 베이스부의 단면도이다.
- [27] 도 3은 본 발명에 따라 금속지지체에 확산차폐층을 코팅한 베이스부의 평면도이다.
- [28] 도 4는 본 발명에 따라 금속지지체에 확산차폐층을 코팅한 베이스부의 단면도이다.
- [29] 도 5는 본 발명에 따른 내열성 수소 분리막의 단면도이다.
- [30] 도 6은 본 발명에 따른 확산 억제층 코팅 사진으로 지르코늄산화물을 코팅한 평면도이다.
- [31] 도 7은 본 발명에 따른 확산 억제층 코팅 사진으로 지르코늄산화물을 코팅한

단면도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 본 발명을 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조하여 설명하기로 한다. 하기의 각 도면의 구성 요소들에 참조 부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하며, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [33] 본 발명에서는 다공성 금속지지체(20)의 표면에 컬럼형태의 세라믹 또는 세라믹과 금속 혼합체를 코팅하여 확산차폐층(40)을 형성하여 베이스부(200)를 만들고, 상기 확산차폐층(40)의 상부에 수소분리층(50)을 코팅하여 내구성 및 내열성이 향상된 수소 분리막(300)을 제공한다. 또한, 상기 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [34] 다공성 금속지지체의 표면에 Pd, Cu, Ag, Au, Ni, Gd, Nb, V, Cr, Ru, Pt, Rh 중에서 선택된 한 가지 이상을 코팅하여 수소분리막을 제조할 수 있다.
- [35] 그러나, 상기 수소분리막은 장시간 사용시 지지체와 분리막 중간 확산이 발생되어 수소 투과량의 감소와 함께 분리층의 망실로 선택도가 감소되는 문제점이 있다. 이를 억제하기 위하여 지지체와 분리층 사이에 확산억제층을 형성하기 위한 연구가 진행된 바 있다. 즉, 지지체 금속과 분리층 금속의 확산을 억제하기 위해서 세라믹의 코팅은 공지의 사실이다. 그러나, 양산에 적절한 공정개발이 진행되지 못하여 상업화에 이르지 못하고 있다.
- [36] 기존 연구결과들은 보면, 도 1과 같이 다공성 금속지지체(20)의 상측에 세라믹 코팅제(30)를 코팅방법으로써, 산화물 소스의 졸 또는 바인더를 이용한 미세한 파우더 코팅 방향에서 접근하였으나, 이러한 공정에 의한 상용화는 완성되지 못하였다.
- [37] 상기 과정에서 가장 취약한 부분은, 금속 표면에 세라믹 코팅으로, 특히, 초박막 분리막을 완성하기 위해서 필요한 평탄한 금속표면에 세라믹 코팅시 이의 부착력 확보에 문제가 있다. 특히, 대면적화시 이러한 문제점들은 더욱 증가하게 된다.
- [38] 상기 과정으로 코팅된 표면은 건조 또는 소결과정에서 세라믹의 크랙이 발생되어 수 회 반복하여 이를 억제 또는 제거하여야 하기 때문에 제조시 많은 시간이 소요되는 문제점이 있다. 특히, 졸의 농도, 졸코팅층의 두께 및 건조 조건에 따라서 크랙 발생 빈도와 크랙의 폭이 결정되기 때문에 공정 재현성 확보에 어려움이 있다.
- [39] 상기 현상의 발생원인은, 건조 과정에서 수분 증발로 발생하는 자연스러운 현상이며, 또한, 차폐층 코팅 후 소결공정에서도 세라믹 물질과 지지체 두 물질간에 열팽창율의 차이에서 미세 크랙들이 발생될 수 있다.
- [40] 본 발명에서는 상기 문제점을 극복하기 위해서, 다공성 금속지지체(20)의

- 표면에 코팅한 세라믹을 독립된 형태로 성장시키는 방법을 고려하였다. 따라서, 가열 및 냉각과정에서 컬럼들은 지지체의 팽창 수축에 각각 대응될 수 있기 때문에 세라믹 졸 코팅과 같은 거대 크랙의 발생을 원천적으로 억제할 수 있다.
- [41] 상기 컬럼의 직경은 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 범위가 바람직하다. 컬럼 직경을 $0.01\mu\text{m}$ 이하로 미세하게 코팅할 경우 세라믹 컬럼의 내열성이 감소되는 문제가 있으며, 컬럼의 직경을 $1\mu\text{m}$ 이상의 굵기로 성장시킬 때 부착력이 약화되는 문제점이 있을 수 있다. 상기 컬럼의 두께는 $0.02\sim 5\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 만일, $0.02\mu\text{m}$ 이하일 경우 차폐층 역할이 약하여 지지체와 분리층간의 차폐역할이 감소될 수 있고, $5\mu\text{m}$ 이상으로 성장시 컬럼 하단부가 치밀하게 됨과 동시에 부착력이 약화될 수 있다.
- [42] 상기 구성으로 지르코늄산화물을 코팅한 결과 도 6 및 도 7과 같다. 코팅체 표면 사진을 보면 컬럼과 컬럼 사이에 미세한 기공들이 있으며, 단면 상태를 보면 컬럼과 컬럼 경계에 미세한 크랙들이 존재하기 때문에 열팽창시 컬럼들은 지지체의 움직임과 같이 이동 가능한 것을 알 수 있다. 즉, 세라믹과 금속의 열팽창 계수 차이는 소재 자체의 고유한 특성이기 때문에 이의 극복은 불가능하다. 따라서, 금속 표면에 세라믹을 코팅시, 세라믹에 일정 간격을 부여하여 독립되도록 코팅하면 지지체의 팽창 또는 수축에 무관하게 세라믹이 안정된 상태를 유지할 수 있다. 다만, 세라믹 코팅체 표면의 기공이 $1\mu\text{m}$ 이상으로 클 경우 분리물질 코팅시 치밀화에 어려움이 따르기 때문에 분리코팅층의 두께가 증가되는 요인으로 작용될 수 있다. 따라서, 세라믹 코팅층 표면의 평균기공 직경은 $0.05\sim 1\mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 범위에서 초박막으로 분리층을 코팅하여도 치밀질을 형성시킬 수 있다.
- [43] 상기 컬럼은, 세라믹 산화물을 사용하여 PVD 공정에서 진행될 수 있다.
- [44] 상기 컬럼은, 세라믹과 금속의 혼합물로 형성될 수 있다.
- [45] 상기 컬럼은, 금속타겟을 사용하여 산소를 공급하면서 반응성 PVD(Reactive PVD)로 코팅될 수 있다.
- [46] 상기 컬럼은, 금속성분이 포함되도록 성장시키고, 산소 분위기에서 소결하여 산화물 형태로 전환하여 구성될 수 있다.
- [47] 상기 컬럼은, 금속성분이 포함되도록 성장시키고, 산소를 포함한 플라즈마 조건에서 산화물 형태로 전환하여 구성될 수 있다.
- [48] 상기 세라믹 물질은, Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W, Mo 중에 한 가지 이상의 산화물로 구성될 수 있다. 또는, 상기 세라믹 물질은, Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W, Mo 중에 한 가지 이상의 질화물로 구성될 수 있다.
- [49] 수소분리층 구성 물질은, Pd, Cu, Ag, Ni, Au, Ru, Rh, Nb, Ta, V, Cr, Al, Y, Ga 중에서 한 가지 이상으로 구성될 수 있다.
- [50] 상기 수소분리층 물질 코팅은, 건식, 습식 또는 이들 혼용도 가능하며 제한조건은 없다.
- [51] 본 발명에서는 확산억제층은 지르코늄산화물, 수소분리층으로 Pd, Au 성분을

건식 스퍼터 코팅하여 실시예를 보였다.

- [52] 이하 본 발명의 내용을 실시예와 비교예를 통하여 보다 더 구체적으로 설명한다. 그러나, 이 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로 본 발명의 권리범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [53] <실시예 1>
- [54] 단계 1(산화물 코팅);
- [55] 평균직경 $2\mu\text{m}$ 인 미세 니켈파우더를 사용하여 직경 50mm의 원형 다공성 지지체를 성형하고, 수소 분위기에서 열처리(900°C , 2시간)하여 강도를 부여하였다. 이어서, 습식 폴리싱하여 표면 조도를 100nm 이하로 조절하였다.
- [56] 상기 다공성 지체의 표면에 지르코늄산화물을 코팅하였다. 이의 코팅은 스퍼터에 ZrO_2 타겟을 장착하고 교류전원 소스(150W)를 사용하여 10분간 진행하였다. 이 때, 코팅층의 상태를 관찰하기 위해서 절단이 용이한 실리콘 웨이퍼 시편 또한 동시에 진행하였다.
- [57] 코팅 챔버 압력을 2.0×10^{-6} Torr까지 진공을 부여하여 안정화한 후, 20mTorr에서 코팅을 진행하였다. 공정 가스는 Ar 30ml/min를 공급하고, 지지체 홀더 온도를 600°C 로 유지한 조건에서 진행하였다.
- [58] 단계 2(분리층 코팅);
- [59] 상기 지지체의 표면에 팔라듐과 금을 순차적으로 코팅하였다. 이의 코팅은 스퍼터에 팔라듐과 금 타겟을 각각 장착하고 직류전원 소스를 사용하여 팔라듐 $3\mu\text{m}$, 금 60nm 두께로 코팅하였다. 코팅 챔버 압력을 2.0×10^{-6} Torr까지 진공을 부여하여 안정화한 후, 20mTorr에서 코팅하였다. 이 때 지지체 홀더 온도를 600°C 로 유지한 조건에서 진행하였다.
- [60] 분리막의 내열성을 테스트하기 위하여 700°C 진공분위기에서 4시간 소결하였다.
- [61] 코팅된 지르코늄 산화물의 형태를 실리콘 웨이퍼에 장착한 시편을 전단하여 분석하였다. 도 7의 단면 사진을 보면 직경 50~60nm 컬럼과 일부 구성 입자형태로 코팅된 것을 볼 수 있다. 또한, 도 6의 표면 사진을 보면 표면 기공이 잘 발달되어 있고, 단면과 연계하여 판단할 때 지지체의 팽창 또는 수축에 대응될 수 있는 간극(공간)을 확인할 수 있다.
- [62] 상기 분리막의 표면 조성을 분석(EDS)한 결과, 표 1에 정리한 바와 같이, 팔라듐 97중량%, 금 3중량%, 지지체인 니켈은 검출농도 이하로 나타났다. 이러한 점은 하기 비교예의 결과와 비교할 때 지르코늄 산화물이 팔라듐 층으로 확산 억제에 따른 결과이다.
- [63] 표 1

[Table 1]

	Pd(중량%)	Au(중량%)	Ni(중량%)
실시예	97.0	3.0	-
비교예	78.4	1.5	20.1

- [64] 상기 열처리된 코팅막의 수소 투과도를 측정하였다. 분리막을 모듈에 체결하고, 400°C에서 24시간 안정화 후 99.999%의 수소를 공급하여 분리막 상하단에 1bar의 압력차를 부여하고, 모듈 온도 300°C, 350°C, 400°C로 변화시키면서 수소와 질소 투과량을 측정하였다. 측정 결과 하기의 표 2에 정리한 바와 같이, 400°C에서 최대 35ml/cm².min 플럭스를 얻었다. 또한, 질소 투과량은 측정 불가능한 수준으로 나타났다. 즉, 수소/질소에 대한 선택도는 무한대에 가까운 치밀질 분리막임을 알 수 있다.

- [65] 표 2

[Table 2]

	온도(°C)	수소 flux(ml/cm ² .min)	질소 flux(ml/cm ² .min)	수소 압력차(bar)
실시예	300	22	0.01이하	1
	350	27		
	400	32		
비교예	300	1	0.01이하	1
	350	2		
	400	4		

- [66] <비교예>

- [67] 상기 실시예와 동일하게 분리막을 제조하였다. 다만, 지르코늄산화물 코팅을 진행하지 않고 지지체 표면에 분리물질인 팔라듐과 금을 순차적으로 코팅하였다.

- [68] 분리막 표면 조성을 분석(EDS)한 결과 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 분리막 표면에 니켈 함량이 20중량% 까지 확산된 것을 볼 수 있다. 수소 투과량을 측정한 결과 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 확산억제층으로 지르코늄산화물을 코팅한 실시예 1 분리막 대비 5~20% 수준의 플럭스를 보였다. 이러한 점으로 볼 때 팔라듐층으로 니켈 확산에 의한 수소 투과량의 감소로 나타난 것을 알 수 있다.

- [69] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및

변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[70] [부호의 설명]

[71] 20: 다공성 금속지지체 30: 세라믹 코팅체

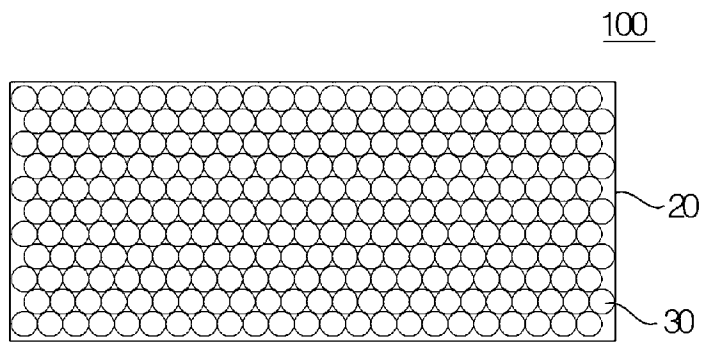
[72] 40: 확산차폐층 50: 수소 분리층

[73] 100,200: 베이스부 300: 수소분리막

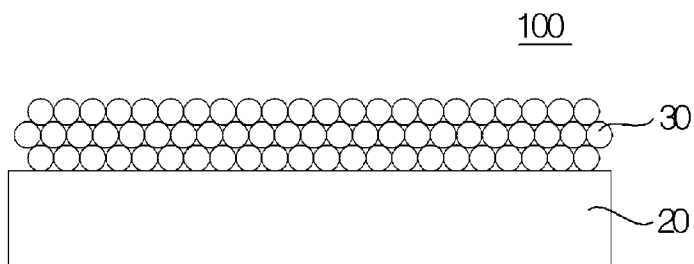
청구범위

- [청구항 1] 다공성 금속지지체;
상기 다공성 금속지지체의 표면에 세라믹 또는 세라믹과 금속의 혼합체가 컬럼형태로 코팅되는 확산차폐층; 및
상기 확산차폐층의 상부에 코팅되는 치밀질 수소투과층을 포함하는 수소분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 세라믹 성분은 산화물계, 비산화물계, 질화물계, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 수소분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 확산차폐층은 Al, Ti, Si, Zr, Y, Ce, Ga, Nb, V, Cr, Ru, Pd, Ag, W, Mo 중에서 선택된 한 가지 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수소분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 확산차폐층의 코팅두께가 50nm~3 μ m, 상기 컬럼의 직경 10nm~3 μ m로 코팅하는 것을 특징으로 하는 수소분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 확산차폐층의 기공도가 5~50%인 것을 특징으로 하는 수소분리막.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 수소분리막을 제작하는 수소분리막 제조방법에 있어서,
다공성 금속지지체의 표면에 세라믹 또는 세라믹과 금속 혼합체를 컬럼형태로 코팅하여 확산차폐층을 형성하는 단계; 및
상기 확산차폐층의 상부에 치밀질 수소투과층을 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소분리막 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 확산차폐층은 PVD 건식 코팅에 의해 컬럼 형태로 코팅되는 것을 특징으로 하는 수소분리막 제조방법.

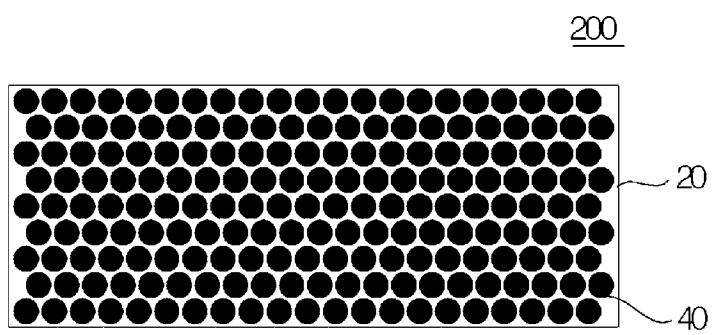
[Fig. 1]



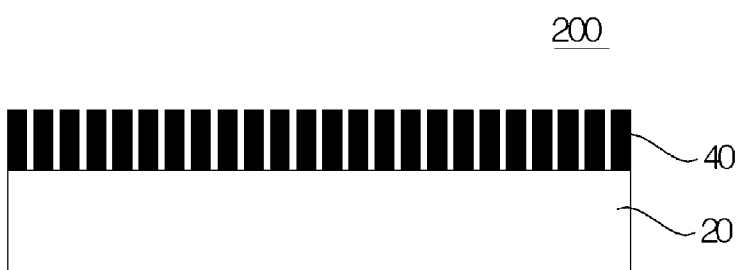
[Fig. 2]



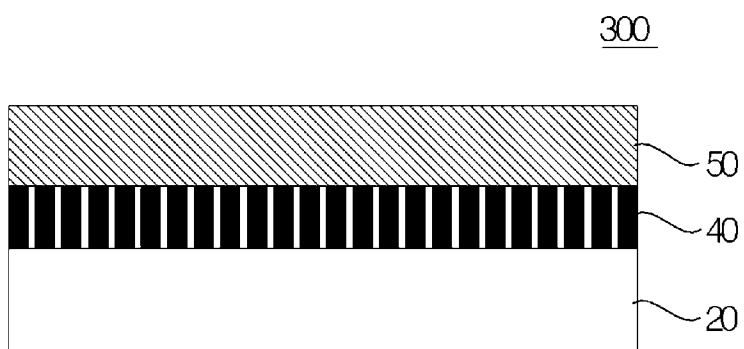
[Fig. 3]



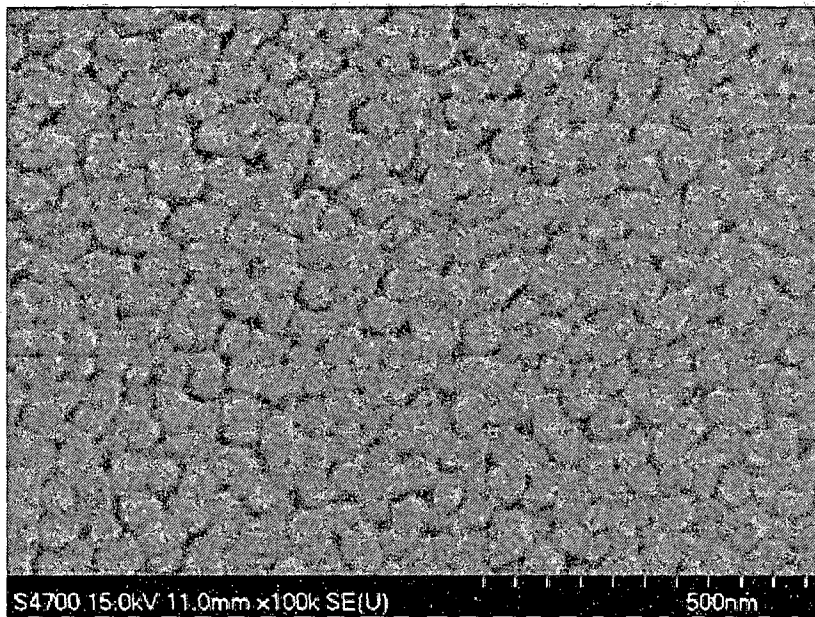
[Fig. 4]



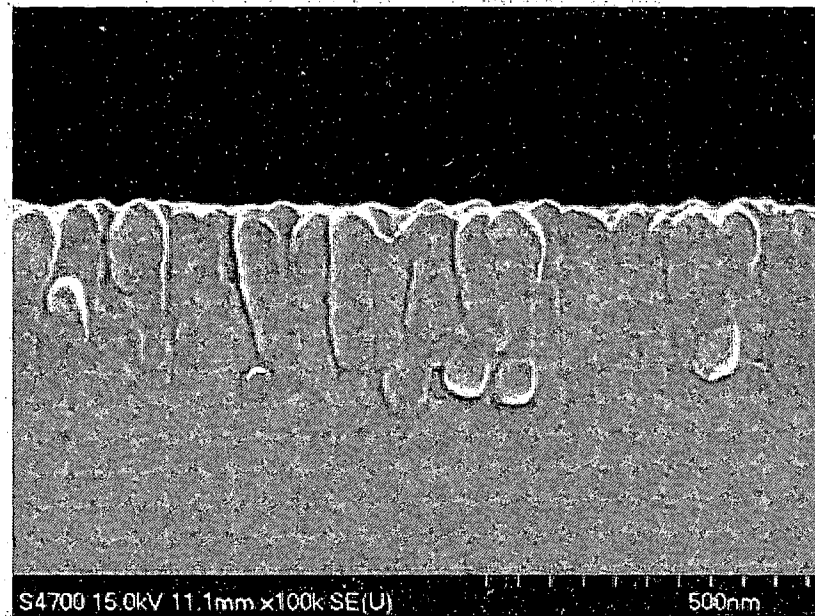
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/000008**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01D 69/12(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, C01B 3/50(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 69/12; B01D 53/22; B01D 65/08; B01D 69/10; C01B 3/58; C23C 28/00; C01B 3/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: metal support, hydrogen separation membrane, ceramic, diffusion layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-237945 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS INC) 09 October 2008 See claims 1-3; paragraphs [0008]-[0009],[0023]-[0026],[0051].	1-7
A	KR 10-0312069 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 05 November 2001 See abstract; claim 1.	1-7
A	KR 10-2011-0092506 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 18 August 2011 See abstract; claims 1,3,7.	1-7
A	JP 2008-246430 A (NIPPON SEISEN CO LTD) 16 October 2008 See claim 1; figure 5.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 APRIL 2013 (24.04.2013)

Date of mailing of the international search report

25 APRIL 2013 (25.04.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/000008

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2008-237945 A	09.10.2008	NONE	
KR 10-0312069 B1	05.11.2001	NONE	
KR 10-2011-0092506 A	18.08.2011	NONE	
JP 2008-246430 A	16.10.2008	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>B01D 69/12(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, C01B 3/50(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01D 69/12; B01D 53/22; B01D 65/08; B01D 69/10; C01B 3/58; C23C 28/00; C01B 3/56 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 금속지지체, 수소분리막, 세라믹, 확산층		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2008-237945 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS INC) 2008.10.09 청구항 1-3; 문단 [0008]-[0009],[0023]-[0026],[0051] 참조.	1-7
A	KR 10-0312069 B1 (한국화학연구원) 2001.11.05 요약; 청구항 1 참조.	1-7
A	KR 10-2011-0092506 A (한국에너지기술연구원) 2011.08.18 요약; 청구항 1,3,7 참조.	1-7
A	JP 2008-246430 A (NIPPON SEISEN CO LTD) 2008.10.16 청구항 1; 도 5 참조.	1-7
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 04월 24일 (24.04.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 04월 25일 (25.04.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 한승수 전화번호 82-42-481-5699

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 2008-237945 A

2008. 10. 09

없음

KR 10-0312069 B1

2001. 11. 05

없음

KR 10-2011-0092506 A

2011. 08. 18

없음

JP 2008-246430 A

2008. 10. 16

없음