



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월26일  
 (11) 등록번호 10-1730523  
 (24) 등록일자 2017년04월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C01B 3/00* (2006.01) *C01B 3/50* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7016277  
 (22) 출원일자(국제) 2011년11월10일  
 심사청구일자 2016년08월17일  
 (85) 번역문제출일자 2013년06월21일  
 (65) 공개번호 10-2013-0143698  
 (43) 공개일자 2013년12월31일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/069819  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/069320  
 국제공개일자 2012년05월31일  
 (30) 우선권주장  
 MI2010A002160 2010년11월23일 이탈리아(IT)  
 (56) 선행기술조사문현  
 KR101553098 B1  
 WO2008033560 A2  
 US20090215610 A1

- (73) 특허권자  
 사에스 게티스 에스.페.아.  
 이탈리아 아이-20020(밀라노)라이나페 비알레 이  
 딸리아 77  
 (72) 발명자  
 리지, 에네아  
 이탈리아 아이-20161 밀라노 엠아이 비아 카리짜  
 노 31  
 페르니콜라, 알레산드라  
 이탈리아 아이-20020 라이나페 엠아이 비아 에이.  
 라브리올라 12  
 바카, 파울로  
 이탈리아 아이-00128 로마 알엠 비아 로꼬 데 제  
 르비 13  
 (74) 대리인  
 특허법인 남엔드남

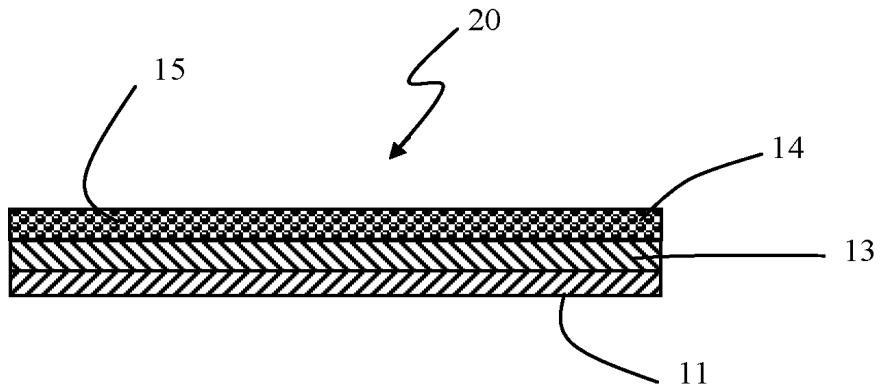
전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 다층 복합 게터

**(57) 요 약**

본 발명은 개선된 다층 복합 게터 및 이의 제조 방법, 및 이러한 다층 복합 게터를 사용하는 에너지 저장용 전기화학 디바이스에 관한 것이다.

**대 표 도** - 도2

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

두 개의 표면(12, 12')을 지닌 금속 게터 물질로 필수적으로 이루어진 지지체(11)를 포함하는 수소 제거용 다층 복합 게터(multi-layer composite getter)(10; 20; 30)로서, 코팅된 표면을 형성하는 상기 표면 중 하나 이상에 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층(13, 13')이 제공되고, 코팅된 표면의 80% 이상의 표면 상에 수소에 투과성인 폴리머 보호층(14, 14')이 제공되며, 하나 이상의 보조 게터 물질(15)이 보조 게터 물질을 함유하는 폴리머 보호층의 총 중량에 대해 계산하여 5 중량% 내지 50 중량%를 차지하는 중량 농도로 상기 수소에 투과성인 폴리머 보호층에 분산됨을 특징으로 하고, 상기 팔라듐 기반 복합물은 60 중량% 이상의 팔라듐을 포함하는 합금인, 다층 복합 게터.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층과 상기 지지체 사이에 금속층이 존재하는, 다층 복합 게터.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층이 필수적으로 금속 게터 물질로 이루어진 지지체의 양 표면 상에 제공되는, 다층 복합 게터.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층이 코팅된 표면의 80% 이상의 표면을 회복하는, 다층 복합 게터.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 수소에 투과성인 폴리머 보호층이 폴리실록산, 하이드록실 또는 아미닉(amminic) 말단을 지닌 폴리실록산, 폴리설폰, 폴리알칸, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리페롤, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 또는 폴리자일렌으로 이루어진, 다층 복합 게터.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 게터 물질이 80 중량% 이상의, 지르코늄, 이트륨 및 티타늄 중에서 선택된 금속으로 이루어진, 다층 복합 게터.

#### 청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 팔라듐 기반 복합물이 Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-V 및 Pd-Ni 중에서 선택되는, 다층 복합 게터.

#### 청구항 8

제 1항에 있어서, 게터 물질로 필수적으로 이루어진 상기 지지체의 두께가  $20\mu\text{m}$  내지  $500\mu\text{m}$ 인, 다층 복합 게터.

#### 청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층의 두께가 10 내지 2000 nm인, 다층 복합 게터.

#### 청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 수소에 투과성인 폴리머 보호층의 두께가  $1\mu\text{m}$  내지  $150\mu\text{m}$ 인, 다층 복합 게터.

#### 청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 보조 게터 물질이 알루미노실리케이트, 기능적으로 개질된 알루미노실리케이트, 알칼리

토금속 산화물; 알칼리 금속 수산화물, 및 알칼리 토금속 수산화물 중에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는, 다층 복합 계터.

#### 청구항 12

전해질, 및 제 1항에 따른 하나 이상의 다층 복합 계터(10)를 함유하는, 밀폐 용기(41; 51)로 둘러싸인, 에너지 저장 전기화학 디바이스(40; 50; 60).

#### 청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 수소에 투과성인 폴리머 보호층이 전해질에 불투과성인, 에너지 저장 전기화학 디바이스.

#### 청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 다층 복합 계터가 중심부, 표면 벽을 따라, 바닥부 또는 상부의 위치 중 하나 이상에 배열되는, 에너지 저장 전기화학 디바이스.

#### 청구항 15

삭제

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

삭제

#### 청구항 20

삭제

#### 청구항 21

삭제

#### 청구항 22

삭제

#### 청구항 23

삭제

#### 청구항 24

삭제

#### 청구항 25

삭제

### 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 개선된 다층 복합 게터(multi-layer composite getter), 이의 제조 방법 및 상기 다층 복합 게터를 이용하는 에너지 저장용 전기화학 디바이스에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 가스상 불순물을 제거하기 위한 게터 물질의 용도는 반도체 디바이스용 공정 챔버, 공정 가스의 정제 및 소기 챔버용 펌핑 부재와 같은 다수의 분야에서 적용되는 것으로 나타났다. 그러나, 게터 물질의 용도가 구체적으로 인정된 분야중 하나는 유해한 화학종의 존재가 디바이스의 작동을 저해하는, 밀폐 또는 밀봉된 디바이스의 내부 공간으로부터 이러한 유해한 화학종을 제거하는 것이다.

[0003] 이러한 경우에, 디바이스의 기능을 저하시키는 메커니즘은 실질적으로 두 가지 타입이며, 이 중 첫 번째는 유해한 화학종이 디바이스의 하나 이상의 성분과 화학적으로 상호작용하는 것에 기인한 것으로, 이러한 상호작용은 상기 성분의 성질을 변경시키고, 이에 따라 이들 성분의 기능을 저해한다. 이들 상호작용의 예는 무엇보다도, 광학 디바이스에 대한 투명성 손실, 또는 성분들의 저항성 변경과 이에 따른 이들의 기능 변경에 의한 성분들의 전기적 특징의 열화가 있을 수 있다. 이러한 첫번째 경우에는, 전형적으로 가스 형태의 유해한 화학종의 농도가 가능한 낮아야 한다는 것이 매우 중요하다.

[0004] 두 번째 저하 메커니즘은 다르게 과잉 가압화로 인한 디바이스의 파괴 위험과 관련되어 있으며, 이러한 문제점은 유해한 화학종이 주로 가스상 형태로 존재하고 이들의 생성이 디바이스 작동 자체와 관련되어 있는 디바이스에서 존재한다. 이러한 경우, 용기의 기계적 파괴의 위험, 및 또한 이에 따른 안전 문제가 디바이스의 오작동과 결부된다.

[0005] 이러한 문제점은 특히 이제는 에너지 저장 디바이스로서 당 분야에 일반적으로 공지되어 있는 에너지 저장용 전기화학 디바이스의 분야에서 느껴진다.

[0006] 에너지 저장을 위한 광범위하고 다양한 전기화학 디바이스에 있어서, 매우 중요한 세 가지 대 부류는 재충전 가능한 배터리, 특히 리튬 배터리; 전해 커패시터(electrolytic capacitor), 특히 "알루미늄 커패시터"로서 당해 분야에 공지되어 있는 것들; 및 "수퍼커패시터(supercapacitor)"인 것으로 인지될 수 있다. 기술 분야에서, 앞서 열거된 디바이스 중 나중 두 부류 간의 주요 차이점은 축적된 커패시티(capacity)의 상이한 크기 등급(order of magnitude)에 있다. 특히, 작은 크기의 전해 커패시터의 경우, 커패시티는 마이크로파럿(microfarad)( $\mu F$ ) 등급인 반면, 수퍼커패시터의 경우, 커패시티는 또한 10,000 배 더 높을 수 있다.

[0007] 이들 디바이스 내 가스상 불순물의 존재에 대한 문제점은 여러 방식으로 해소되었다. 예를 들어, 둘 모두 본 출원인의 명칭으로 출원된 공개 특허 출원 WO 2007/066372 및 WO 2008/148778는 적합한 폴리머 중에 분산되어 있고, 유해 화학종에 투과성이지만 전해질에는 불투과성이 보호용 폴리머 층에 의해 전해질과의 상호작용 및 접촉으로부터 차폐되는 게터 물질을 지닌 폴리머 다층 시스템을 사용하였다.

[0008] 둘 모두 본 출원인의 명칭으로 출원된, 특히 출원 WO 2007/080614 및 WO 2008/148781에 개시된 또 다른 방안은 유해 화학종에 투과성이지만 전해질에 불투과성이 폴리머 용기로 에워싸인 게터 물질의 용도를 교시하고 있다.

[0009] 끝으로, 또한 본 출원인의 명칭으로 출원된 특허 출원 WO 2008/033560는 완전히 상이한 방법을 이용하며, 에너지 저장용 전기화학 디바이스로부터 수소를 제거하기 위한 금속 게터 다층의 용도, 특히 귀금속으로 제조된 외 층을 포함하는 물질의 용도를 개시하고 있다.

[0010] 후자의 방안은 폴리머 다층의 사용이 사용될 수 있는 게터 물질의 양을 필수적으로 제한하고, 이에 따라 게터 물질에 의해 점유되는 동일 용적에 대해 커패시티를 보다 낮게 하기 때문에  $H_2$ 의 제거와 관련하여 선행의 문헌들 보다 우수한 것처럼 보이고, 당 분야에서 그와 같이 간주된다. 또한, 게터 물질이 폴리머 용기로 에워싸이는 방안은 본래 취약한 것으로 입증되었으며, 특히 용기의 접합 영역에서 취약한 것으로 입증되었다. 이들 문제점 이외에, 또한 사실은 처음의 두 가지 방법에 따르면, 폴리머층의 존재가 일반적으로 수소 수착(hydrogen sorption)을 늦추는 한편, 본 출원인 명칭으로 출원된 국제 공개 WO 2006/089068에서와 같이 기술되어 있는 다층 금속 게터는 그러한 적용에 적합하게 하는 것으로 간주되는 특징들을 지닌다.

[0011] 특히, 상기 방안이 에너지 저장용 전기화학 디바이스 내 일반적인 사용 조건 하에서 수소를 제거하는데 매우 효과적이기는 하지만, 놀랍게도 수소를 제거하고자 의도된 물질이 그 자체로 가스 공급원이 됨으로써 디바이스 파

괴를 유도하는, 일부 특정 사용 조건 하에서는 예상치 못했던 결점을 나타냈다.

[0012] 전해 커패시터, 특히 알루미늄 커패시터에서 이러한 역 거동(reverse behavior)을 유도하는 주요 조건은 정상 작동과 관련하여 반대 극성을 지닌 전류 흐름의 존재이다. 이러한 상황은 단시간 내에 생성될 수 있는 다량의 가스로 인해 연관된 상당한 안전성 위험과 함께, 디바이스의 접속 및 설치 동안 사람의 실수로부터 비롯되거나, 디바이스의 내부 온도가 전형적으로 디바이스의 "정격 온도(rated temperature)"로서 당 분야에 규정되어 있는, 커패시터의 공칭 온도를 초과하는 경우에 비롯될 수 있으며, 이 경우에는, "잔결 전류(ripple current)로서 당 분야에 정의되어 있는 2차 교류 전류가 생성되기 때문이며, 잔결 전류의 반대 성분(inverse component)은 디바이스에 유해한 것이다. 보다 많은 참고사항 및 세부사항은 문헌(Electronic Fundamentals & Applications, 1970 출판)과 같은 여러 문헌에서 발견될 수 있다. 상기 현상의 세기, 및 이에 따른 관련된 가스 생성은 온도에 정비례하고, 특히 이는 디바이스의 온도가 명시된 정격 온도를 5% 만큼 초과하는 경우에 중요하게 시작된다.

[0013] 이러한 종류의 문제점은 본 출원인의 명칭으로 출원된 국제 특허 출원 PCT/EP2010/056872의 교시로 효과적으로 해결되었으며, 상기 출원은 게터 물질의 하나 이상의 표면 상에, 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합 물질로 제조된 보호층이 증착되고, 수소에 투과성인 보호용 폴리머층이 팔라듐 또는 이의 복합물로 코팅되어 있는 80% 이상의 표면적의 표면 또는 표면들에 구비되는 다층 게터 시스템을 개시하고 있다.

### 발명의 내용

[0014] 본 발명의 목적은 다층 금속 게터 물질과 관해 종래 기술에 여전히 존재하는 결점, 또는 PCT/EP2010/056872에 기재된 교시의 경우에서와 같은 결점을 극복하여 다층 금속 게터 물질의 특징, 특히 비배타적으로 에너지 저장 용 전기화학 디바이스에서의 용도를 개선시키는 것이다.

[0015] 본 발명의 제 1 양태에서, 본 발명은 필수적으로 두 개의 표면을 지닌 금속 게터 물질로 형성된 지지체를 포함하는 수소 제거용 다층 복합 게터로서, 제 1의 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층이 코팅된 표면을 형성하는 상기 표면 중 하나 이상에 구비되고, 수소 투과성 보호용 폴리머층이 코팅된 표면의 80% 이상의 표면 상에 구비되며, 하나 이상의 보조 게터 물질이 보조 게터 물질을 함유하는 폴리머층의 총 중량에 대해 계산하여 5 중량% 내지 50 중량%를 차지하는 중량 농도로 상기 수소 투과성 보호용 폴리머층에 분산됨을 특징으로 하는, 다층 복합 게터에 관한 것이다.

[0016] 폴리머 보호층 중의 보조 게터 물질의 중량 농도는 바람직하게는 15 중량% 내지 30 중량%를 차지한다.

[0017] 용어 "보조 게터 물질"은 본 발명에 따른 다층 복합 게터에 대한 지지체로서 작용하는 게터 층과 관련하여 추가의 게터 물질의 존재를 보다 잘 나타내는 것을 의미하는 반면, 용어 "팔라듐 기반 복합 물질"은 60 중량% 이상의 팔라듐을 함유하는 물질을 나타낸다. 바람직한 팔라듐 복합물은 팔라듐-바나듐, 팔라듐-니켈 화합물이며, 더욱 더 바람직한 것은 팔라듐-구리 또는 팔라듐-은 화합물이다. 더욱 더 바람직한 구체예에서, 팔라듐 복합물은 합금 형태이다.

[0018] 본 발명은 도면을 참조하여 하기에서 보다 잘 기재될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 다층 복합 게터의 절단도(broken view)를 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따른 다층 복합 게터의 대안적인 구체예를 나타낸다.

도 3은 본 발명에 따른 다층 복합 게터의 제 3의 구체예를 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따른 개선된 다층 복합 게터를 포함하는 에너지 저장용 전기화학 디바이스의 제 1의 구체예를 나타낸다.

도 5는 본 발명에 따른 개선된 다층 복합 게터를 포함하는 에너지 저장용 전기화학 디바이스의 제 2의 구체예를 나타낸다.

도 6은 본 발명에 따른 개선된 다층 복합 게터를 포함하는 에너지 저장용 전기화학 디바이스의 제 3의 구체예를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 도면에서, 일부 요소의 크기 및 치수 비율은, 특히 다층 복합 게터를 형성하는 층의 두께에 비례적으로, 도면

의 이해를 손상시키지 않도록 변경되었다.

[0021] 국제 출원 PCT/EP2010/056872의 기재에 비해 본 발명에 기재된 변형 덕분에, 그 안에 분산되어 있는 보조 계터 물질의 존재로 인하여, 폴리머 맴브레인은 또한 디바이스 작동에 해로운 가스상 화학종의 제거에 적극적인 역할을 한다. 특히, 수소 이외의 유해한 화학종, 예를 들어, H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>를 수작하도록 하기 위해 맴브레인을 기능화시키는 것이 매우 유리하며, 이에 따라 추가적 기능을 지닌 다층 계터 시스템을 제공한다.

[0022] 특히, H<sub>2</sub>O의 존재는, 물의 존재가 심지어 20-50 ppm 정도의 양으로도 디바이스의 전기적 특성을 크게 변경시킬 수 있는 수퍼커패시터 및 배터리와 같은, 전해질이 수용액으로 이루어져 있지 않은 그러한 전기화학 디바이스에 유해하다. 또 다른 특히 관련된 경우는, 전해질 자체의 열화 및 에이징(ageing) 반응에 의해 물이 생성되기 때문에 전해질 중에 초기에 존재하는 물의 양이 디바이스의 사용 중에 증가하는 경향이 있는, 전해 커패시터, 특히 "알루미늄 커패시터"의 경우이다. 물의 생성은 디바이스의 전기적 특성을 변경시킨다. CO<sub>2</sub>와 관련하여, 전기화학 디바이스와 같이 밀폐된 디바이스 내측에서의 CO<sub>2</sub> 존재의 유해한 영향은 수소의 존재와 관련된 것과 유사하다. 즉, CO<sub>2</sub>의 존재는 디바이스 내측에 과압 상태를 생성시키거나 생성시키는데 기여하고, 이로써 앞서 논의된 결점 및 위험을 초래할 수 있다.

[0023] 도 1은 금속 계터로 이루어진 층(11)의 이용가능한 표면(12, 12')의 양면 상에, 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층(13, 13')이 그 위에 구비되는 수소 투과성 폴리머 물질의 보호층(14, 14')과 함께 구비되어 있는, 본 발명에 따라 제조된 개선된 다층 복합 계터(10)를 나타낸다.

[0024] 금속 계터 층(11)은 다른 층들에 대한 지지체로서 작용하며, 이러한 특징으로 인하여, 몇몇 대안적인 구체예에서, 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층 및 그 위의 폴리머층이 계터 층의 표면 전체를 따라 존재하지 않을 수 있다. 이러한 경우, 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층이 계터 물질 층의 표면적의 20% 이상을 피복하는 것이 중요하다.

[0025] 여하튼, 보호용 폴리머층이 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물에 의해 피복되지 않은 계터 물질의 표면적 및 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물의 표면적의 일부로서 의도된, 다층 계터 시스템의 전체 금속 표면의 80% 이상을 피복한다는 사실이 매우 중요하다.

[0026] 계터 물질(11)로 이루어진 지지체의 두 개의 가능한 표면, 즉, 표면(12 및 12')으로 표시되는 표면 상에 팔라듐 또는 팔라듐 복합물의 두 개의 코팅을 지닌 이러한 구체예에서, 외측 폴리머 맴브레인이 상이한 특징을 지닐 수 있다고 언급하는 것은 중요하다. 예를 들어, 도 1에 도시된 구체예에서, 맴브레인(14)은 보조 계터 물질(15)의 분말을 함유하는 반면, 맴브레인(14')은 보조 계터 물질을 전혀 함유하지 않는다.

[0027] 이에 따라 맴브레인(14)이 다양한 보조 계터 물질의 분말을 함유하고, 맴브레인(14 및 14')에 함유된 보조 계터 물질이 서로 동일하거나 상이할 수 있어서 선택적인 거동을 지닌 맴브레인을 제공하거나, 맴브레인을 특정의 유해한 화학종을 제거하기에 적합하게 할 수 있는 또 다른 대안적인 구체예가 구성될 수 있다.

[0028] 층(13) 위에 있고, 그 안에 분산되어 있는 보조 계터 물질을 지닌 폴리머 물질 층(14)과 함께 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물로 이루어진 층(13)이 지지 계터 층(11)의 표면들 중 단 하나에만 구비되어 있는, 대안적인 구체예가 도 2에 도시된다. 이러한 경우에도 보조 계터 물질은 미립자 형태로 이산된 계터 물질로서 도시된다. 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층의 가능한 표면적 감소와 관련하여 앞서 기술된 것과 동일한 고려사항이 이 경우도 적용된다. 특히, 이러한 구체예에서, 계터 물질을 함유하는 보호용 폴리머층은 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물로 코팅된 단독 표면의 80% 이상의 표면적을 피복하는 것이 바람직하다. 이러한 경우에, 사실상, 다층 복합 계터는 전형적으로, 이러한 방식에서 차폐물로서 작용하는 디바이스 벽에 대해 비코팅된 표면을 배열시킴으로써 사용되어, 계터 물질을 보호하고, 추가로 밀폐/밀봉된 디바이스의 벽에 접촉하는 표면 상의 과잉의, 불필요한 추가의 코팅을 만든다.

[0029] 이러한 구체예의 추가의 변형예가 도 3에 도시되어 있으며, 이 경우, 계터 물질의 이용가능한 금속 표면적의 작은 부분(35)이 이러한 경우에 분산된 미립자로서 이산된 형태로 도시되어 있는 보조 계터 물질(15)을 함유하는 폴리머층(14)에 의해 코팅되어 있지 않음이 명백하게 보여진다.

[0030] 본 발명에서, 보조 계터 물질을 함유하는 수소 투과성 폴리머 물질 층이, 다층 계터 시스템이 구비되는 디바이스의 내측 분위기에 노출된 금속 표면의 80% 이상을 코팅한다는 것이 중요하다.

- [0031] 바람직하게는, 보호용 폴리머층의 수소에 대한 투과도는 25°C, 1 bar에서  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  또는 그 보다 높다. 이러한 투과도 값은 보호용 폴리머층 자체의 특성에 관련되는 것이 아니라 보조 계터 물질을 함유하는 폴리머층에 관련되는 것이어야 한다.
- [0032] 수소 투과성 폴리머 물질의 보호층과 관련하여, 하기 폴리머가 사용될 수 있다: 폴리실록산, 예컨대 폴리디메틸실록산, 폴리(메틸 옥틸 실록산), 폴리옥시(디메틸)실릴렌, 폴리(메틸-1-펜테닐렌), 하이드록실 또는 아미닉 말단을 지닌 폴리실록산, 폴리셀론, 폴리 알칸, 이 중 상이한 밀도를 지닌 폴리에틸렌, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리피롤, 폴리우레тан, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리자일렌.
- [0033] 상기 언급된 폴리머가, 이들이 사용되는 물질의 상용성 측면에서 큰 제약이 있고, 동시에 주로 관심을 끄는 적용, 즉, 에너지 저장용 전기화학 디바이스의 사용에 상용성이기 때문에, 본 발명을 수행하는데 바람직하다.
- [0034] 보호용 폴리머 멤브레인에 존재하는 보조 계터 물질과 관련하여, 이는  $2\mu\text{m}$  이하의 그레인 크기를 지닌 분말로 삽입될 수 있다. 특히, 나노미터 크기, 즉, 최대 크기가 30 nm 내지 500 nm로 구성되는 계터 물질이 또한 유리하게 사용될 수 있다.
- [0035] 용어 "최대 크기"는 계터 물질의 모양이 일반적으로 불규칙이고, 구형이지 않기 때문에 사용되었다.
- [0036] 본 발명의 수행하기에 적합한 보조 계터 물질에는, 알루미늄 실리케이트, 특히 분자체 또는 제올라이트(예를 들어 아민 작용기 의해 개질된 구조를 지님); 알칼리 토금속의 산화물; 알칼리 금속 수산화물, 특히 수산화리튬, 또는 알칼리 토금속의 수산화물이 속한다.
- [0037] 지지층(11)을 제조하기에 적합한 계터 물질로서, 지르코늄, 이트륨 또는 티타늄이 사용될 수 있으며, 이중에서 티타늄을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 금속은 지지층의 특성을 크게 변경시키지 않는 소량의 다른 금속 원소를 함유할 수 있으며, 전형적으로 이러한 다른 금속의 수준은 20 중량%를 초과하지 않아야 한다.
- [0038] 바람직한 구체예에서, 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물은 다층 시스템에 대한 지지체로서 작용하는 계터 지지 표면을 직접 코팅하고, 이에 따라 그와 직접 접촉한다. 대안적인 구체예에서, 중간 금속층이 계터 물질층과 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물의 코팅 사이에 개재되는 것이 또한 가능하다. 이러한 층의 기능은 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층의 접착을 증진시키는 것인데, 특히 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물에 대한 전기화학적 증착 공정이 사용되는 경우에 그러하다. 이러한 중간층은 바람직하게는 Ni, Cu, Pt로 이루어지며, 전형적으로 두께가 50 nm 또는 그 미만이다.
- [0039] 다층 복합 계터 층의 두께와 관련하면, 또한 개선된 다층 계터 시스템에 대한 지지체의 기능을 지닌 계터 물질 층의 두께는 20 내지 500 마이크론, 바람직하게는 100 내지 300 마이크론( $\mu\text{m}$ )으로 구성될 수 있다. 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층과 관련하면, 두께는 10 내지 2000 나노미터(nm), 바람직하게는 20 내지 250 나노미터로 구성될 수 있다.
- [0040] 폴리머 물질로 이루어진 외층의 두께와 관련하면, 이 두께는 다층 복합 계터에 의해 수소의 수착 속도를 저하시키지 않고, 이례적인 작동 조건 하에서, 즉 반대 극성을 지닌 전류의 존재 하에서 수소의 생성을 유도할 수 있는 비코팅 영역의 부재를 보장하도록 1 내지  $150\mu\text{m}$ 로 구성되어야 한다.
- [0041] 여하튼, 이산된 형태, 즉, 미립자 형태의 보조 계터 물질이 사용되는 경우, 보조 계터 물질이 분산되어 있는 보호용 폴리머층의 두께는 미립자의 최대 크기의 2배 이상이어야 한다.
- [0042] 본 발명의 두번째 양태에서, 본 발명은 본 발명에 따른 다층 복합 계터를 제조하는 방법으로서, 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층의 증착물을 보호하는 수소 투과성 폴리머층이 폴리머와 보조 계터 물질의 혼합물로부터 출발함으로써 스판 코팅(spin coating), 블레이딩(blading), 또는 스크린 프린팅에 의해 증착되는 방법에 관한 것이다.
- [0043] 일반적으로, 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층 상에 보조 계터 물질을 함유하는 보호용 폴리머층을 증착시키기 위해 다른 기술들이 사용될 수 있다. 이들 기술과 관련된 중요한 특징은 이들 기술이 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물 층과 폴리머층 간에 충분한 접착력을 보장하는 것 이외에, 폴리머층의 충분한 균일성 및 규칙성을 보장할 수 있다는 점이다.
- [0044] 스판 코팅, 블레이딩, 및 스크린 프린팅 기술은 요구되는 특징들을 지닌 폴리머 증착물을 제조하는데 가장 적합한 기술에 속한다. 이들 기술은 당 분야의 기술자에게 널리 공지되어 있기 때문에, 본원에 기재되지 않는다.

- [0045] 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물로 이루어진 중간층을 형성하기 위한 공정과 관련하여, 특히 유리한 공정은 스퍼터링, 열 증발 또는 전자 빔에 의한 증발, 전기화학적 증착 공정, 또는 대안적으로 전류 통과를 필요로 하지 않는 "무전(electroless)"으로서 당 분야에 공지되어 있는 화학적 증착 공정, 또는 용액 중에 팔라듐 또는 팔라듐 기반 복합물을 함유하는 특수 잉크를 사용하는 공정이다.
- [0046] 본 발명의 세번째 양태에서, 본 발명은 전해질 및 본 발명에 따른 다층 복합 게터를 함유하는 에너지 저장용 전기화학 디바이스에 관한 것이다.
- [0047] 이러한 경우, 보호용 폴리머층은 전해질 용매 중에 불용성이고, 전해질 및 이의 성분에 불투과성이어야 한다.
- [0048] 바람직한 구체예에서, 폴리머층의 수소에 대한 투과성은 전해질에 대한 또는 이의 성분에 대한 투과성보다 10 배 이상 커야 한다. 또한, 이러한 경우, 이 성질은 보조 게터 물질을 함유하는 폴리머층에 관한 것이어야 한다.
- [0049] 에너지 저장용 전기화학 디바이스 중 특히 주목되는 디바이스는 리튬 배터리, 및 전해 커패시터, 특히 "알루미늄 커패시터" 및 "수퍼커패시터"이다.
- [0050] 또한, 이러한 특정 적용에서, 폴리디메틸실록산의 사용이 매우 유리하다.
- [0051] 도 4는 전해질(미도시됨)로 함침된, 인접한 수직 평행선으로 표시되는 단면도를 지닌, 전극이 스파이럴(42)을 형성하도록 감겨져 있는 얇은 시트 형태로 존재하는 밀폐 용기(41)를 포함하는 에너지 저장용 전기화학 디바이스(40) 내에 개선된 다층 복합 게터(10)를 사용하는 첫번째 방법을 도시하고 있다. 전기적 컨택트(44, 44')는 전극을 밀폐 용기의 외부와 접속시킨다. 개선된 다층 복합 게터(10)는 이러한 커패시터의 중심부에 배열된다. 도 4에 도시된 전기화학 디바이스는 실린더형의 기하학적 구조를 가지지만, 이러한 기하학적 구조가 본 발명을 실시하는 경우를 구속하지는 않는다. 예를 들어, 평행육면체는 디바이스의 중심부에 배치된 불순물을 흡수하기 위한 수단을 지닌 이를 커패시터에 대한 또 다른 바람직한 기학학적 구조의 모양이다.
- [0052] 도 5는 에너지 저장용 전기화학 디바이스(50)의 두번째 구체예를 도시한 것이다. 이러한 경우, 디바이스(50)의 구조는 스파이럴(52)을 형성하고, 전해질 용액(미도시됨)으로 함침되는 감겨진 전극을 포함하며, 이를 요소는 밀폐 용기(51)로 에워싸여 있다. 본 발명에 따른 개선된 다층 복합 게터(10)가 이러한 커패시터의 한 측면 상에 배열된다.
- [0053] 도 5의 구체예에서, 개선된 다층 복합 게터는 디바이스의 전체 내측 엣지를 따라 배열되지만, 보다 일반적인 구체예에서, 디바이스의 일부만을 따라 배열될 수도 있다.
- [0054] 또한, 일부 특정 경우에, 디바이스는 본 발명에 따른 보다 많은 복합 게터 요소를 함유할 수 있다. 예를 들어, 이들은 디바이스의 중심부 및 내측 외주 둘 모두에서 존재할 수 있다. 또 다른 매우 흥미로운 변형에는 개선된 다층 게터(10)가 어떻게 전기화학 디바이스(60)의 밀폐 용기(51)의 바닥부(63)에 배열될 수 있는지를 보여주는 도 6의 구체예이다.
- [0055] 이러한 구체예는 실린더형 기하학적 구조로 제한되지 않고, 다른 기하학적 구조, 예를 들어, 프리즘형 또는 평행육면체형에 사용될 수도 있다.
- [0056] 실시예 1
- [0057] 게터 호일 상에 10 w/w% 충전된 멤브레인(샘플 A)을 얻기 위해, 3.0 g의 나노제올라이트(300 nm 입도)를 디메틸 비닐-종결된 베이스 수지인 21.8g의 디메틸 실록산 중에 분산시키고, 형성되는 혼합물을 15분 동안 기계적 교반 처리를 하였다. 이후, 상기 물질의 탈기를 촉진시키기 위해 10 내지 20 mm 수은 잔압을 30분 동안 가하였다. 끝으로, 2.2 g의 디메틸, 메틸하이드로겐 실록산을 첨가하고, 혼합물을 추가의 10분 동안 기계적으로 혼합하였다.
- [0058] 양 표면이 H<sub>2</sub>에 대해 활성인 호일 모양을 지닌 게터 샘플에 대해 자동 블레이드를 사용함으로써 혼합물을 캐스트-증착시켰다(cast-deposited). 이들의 전형적인 크기는 약 2 cm x 5 cm였다. 금속 게터는 25 nm의 Pd에 의해 양 표면 상이 Ti 호일 300 마이크론 두께로 피복되었다. 두께가 20 마이크론이고, 보조 게터 물질을 함유하는 폴리머 보호층(편의상 "멤브레인")이 전체 이용가능한 표면을 피복하였다.

[0059] 스프레딩 후, 수지의 중합을 촉진시키기 위해 층을 1시간 동안 120°C에서 경화시켰다. 이어서, 지지체의 제 2 층 상에서 중착 공정을 반복하고, 1시간 동안 120°C에서 추가의 경화 단계를 적용하였다. 추가로 샘플을 200°C에서 2시간 동안 진공 하에 어닐링하여 H<sub>2</sub> 수착 시험 전에 맴브레인을 강화시키고, 대기에 노출시켰다. 이것은 수분이 맴브레인을 채우게 하여 샘플에 보존적(conservative) 조건(대기 수분에 의해 맴브레인 폐색)을 지니게 하였다.

[0060] 26.4 g의 수지 중에 6.6 g의 양의 나노제올라이트, 또는 25.2 g의 계터 호일 중에 10.8g의 나노제올라이트를 대신 사용하여 계터 호일 상에 20 w/w% 및 30 w/w% 충전된 맴브레인(각각 샘플 B 및 C)을 유사하게 얻었다.

[0061] 실시예 2

[0062] 계터 호일 상에 5 w/w% 충전된 맴브레인(샘플 D)을 얻기 위해, 1.0g의 마이크로제올라이트(2μm 입도)를 19.0g의 원-페스트(one-past) 실리콘 젤 중에 분산시키고, 형성되는 혼합물을 30분 동안 기계적 교반 처리를 하였다. 이후, 상기 물질의 탈기를 촉진시키기 위해 10-20 mm 수은 잔압을 30분 동안 가하였다.

[0063] 계터 샘플의 제 1 표면 상에 혼합물을 캐스트-중착시켰다. 스프레딩 후, 수지의 중합을 촉진시키기 위해 층을 1시간 동안 150°C에서 경화시켰다. 이어서, 지지체의 제 2 층 상에 중착 공정을 반복하고, 1시간 동안 150°C에서 추가의 경화 단계를 적용하였다.

[0064] 18.0g의 젤 중에 2.0g의 제올라이트(및 유사하게, 16.0g의 젤 중에 4.0g의 제올라이트, 14.0g의 젤 중에 6.0g의 제올라이트, 및 10.0g의 젤 중에 10.0g의 제올라이트)를 사용하여, 계터 호일을 계터 호일 상의 10 w/w%, 20 w/w%, 30 w/w%, 및 50 w/w% 충전된 맴브레인(각각 샘플 E, F, G 및 H)으로 유사하게 얻었다. 각각의 샘플(A 내지 H)을 단독으로 수착 벤치(sorption bench)에 올려두고, 짧은 소기 시간(약 1분) 후에, 수착 시험을 시작하였다. 수착 시험은 거의 24시간 동안 수행하였다. 시험은 샘플 전체에 대해 실온, 8 torr의 일정 압력에서 이루어졌다.

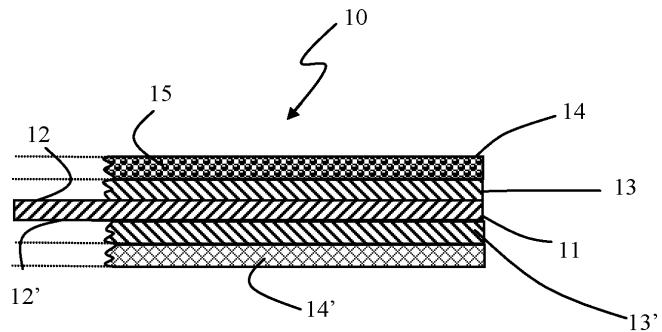
[0065] 본 발명에 따라 제조된 모든 샘플에 대해 기울기(수착 시험 개시시에 계터 시스템의 수착 속도임) 및 24시간 후의 수착된 수소 양을 표 1에 기록하였다. 맴브레인의 상이한 충전 기능에서의 수착 성질은 20 w/w% 농도로의 예상치 못한 최대 값과 50 w/w% 까지의 농도는 허용가능한 값을 보여준다.

샘플	기울기 (10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ·Pa·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	총 수착량 (24시간 후) (Pa·m <sup>3</sup> )
A (나노 10%)	13.3	1163
B (나노 20%)	17	1519
C (나노 30%)	9.5	1000
D (마이크로 5%)	14.4	1232
E (마이크로 10%)	10.8	825
F (마이크로 20%)	18.3	1512
G (마이크로 30%)	15.7	1313
H (마이크로 50%)	7.8	737

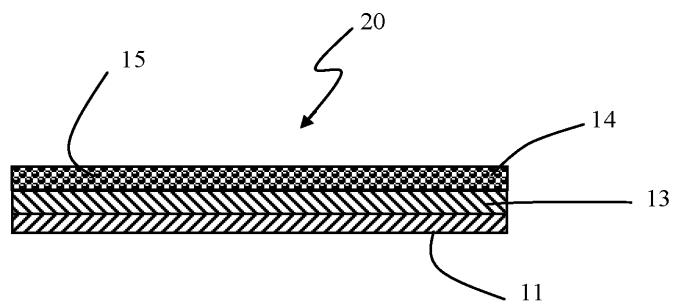
[0066]

도면

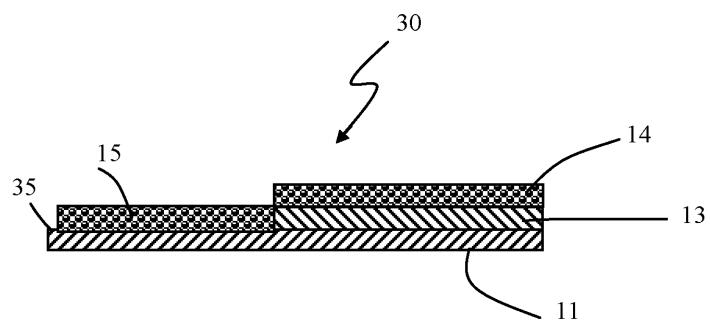
도면1



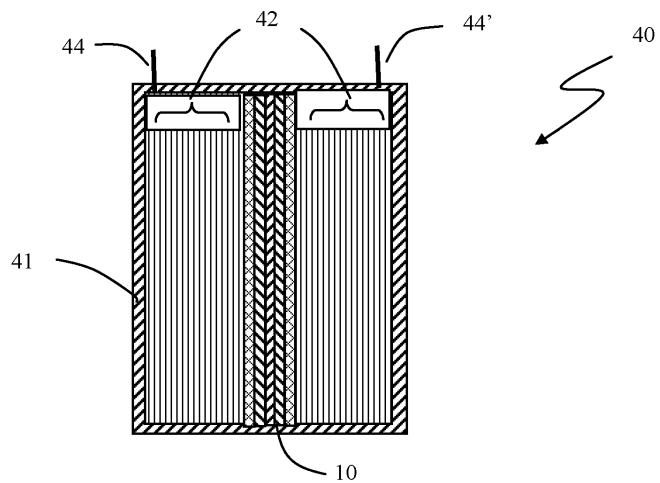
도면2



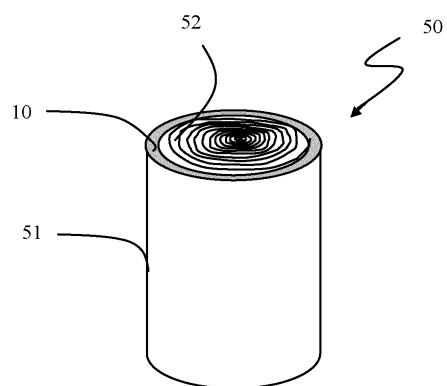
도면3



도면4



도면5



도면6

