

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 10월 2일 (02.10.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/157876 A1

- (51) 국제특허분류:
B01D 69/12 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) C01B 3/50 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002388
- (22) 국제출원일: 2014년 3월 21일 (21.03.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0031898 2013년 3월 26일 (26.03.2013) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 이진근 (LEE, Shinkun); 305-750 대전시 유성구 반석서로 109, 701-402, Daejeon (KR). 박종수 (PARK, Jongsoo); 302-741 대전시 서구 만년로 25, 110-1505, Daejeon (KR). 이춘부 (LEE, Chunboo); 305-343 대전시 유성구 가정로 152, 한국에너지기술연구원

기숙사 110호, Daejeon (KR). 이성욱 (LEE, Sung-wook); 305-805 대전시 유성구 신성로 58번길 13, B04호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 박종한 (PARK, Chonghan); 152-740 서울시 구로구 디지털로 26길 5, 319호, Seoul (KR).

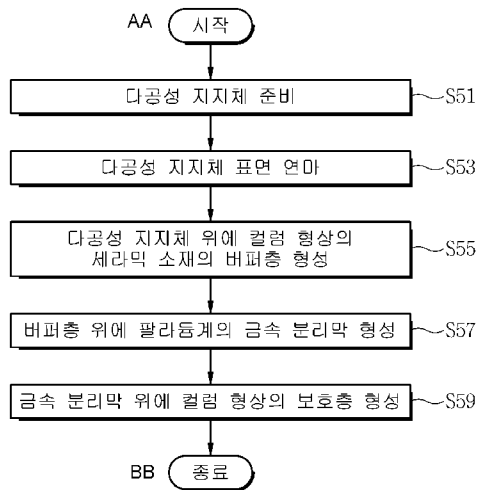
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, SA, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HYDROGEN SEPARATION MEMBRANE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 수소 분리막 및 그의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a hydrogen separation membrane and a preparation method therefor, and the purpose thereof is to provide a hydrogen separation membrane while having high corrosion resistance to a sulfur compound contained in synthetic gases (H_2+CO) and capable of minimizing a decrease in hydrogen permeability. The hydrogen separation membrane according to the present invention comprises: a porous support; a buffer layer, which is made from a ceramic material, formed on the porous support; a palladium-based metal separation membrane formed on the buffer layer and capable of separating hydrogen; and a protective layer, which is made from a metal or ceramic material, formed as a plurality of columns on the metal separation membrane.

(57) 요약서: 본 발명은 수소 분리막 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 합성가스(H_2+CO)에 포함된 황 화합물에 대한 높은 내식성을 가지면서 수소투과도의 감소를 최소화할 수 있는 수소 분리막을 제공하기 위한 것이다. 본 발명에 따른 수소 분리막은 다공성 지지체와, 다공성 지지체 위에 형성된 세라믹 소재의 버퍼층과, 버퍼층 위에 형성되며 수소를 분리할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막, 및 금속 분리막 위에 다수의 컬럼으로 형성된 금속 또는 세라믹 소재의 보호층을 포함한다.

- S51 ... Prepare porous support
S53 ... Polish surface of porous support
S55 ... Form column-shaped buffer layer, which is made from ceramic material, on porous support
S57 ... Form palladium-based metal separation membrane on buffer layer
S59 ... Form column-shaped protective layer on metal separation membrane
AA ... Start
BB ... End



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 수소 분리막 및 그의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 수소 분리막 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 합성가스(H_2+CO)에 포함된 황 화합물에 대한 내식성을 향상시키면서 수소투과도의 감소를 최소화할 수 있는 수소 분리막 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 수소는 기존 에너지를 대체할 수 있는 장래의 주요한 에너지원으로 주목을 받고 있는데, 경량(輕量)이고 풍부하며 환경에 있어서 우수하기 때문이다. 그러나 물이나 천연가스, 석탄, 바이오매스(biomass) 등 수소를 포함하는 자원으로부터 얻어지는 수소에는 불순물이 포함되기 때문에, 사용의 이전 단계에서 분리·정제할 필요가 있다.
- [3] 수소를 분리 및 정제하는 방법으로서, 심냉분리법이나 흡착법 또는 분리막에 의한 수소분리법 등 수 많은 기술이 제안되어 있다. 이들 중에서 분리막을 이용한 수소 분리법은 다른 수소 분리 방법과 비교하여 에너지를 더 절약할 수 있고, 조작이 간편하고 또한 사용하는 기기의 소형화가 가능하다는 등의 유리한 점을 갖고 있기 때문에, 많이 사용되고 있는 수소 분리법 중에 하나이다.
- [4] 특히 팔라듐계(palladium base)의 금속 분리막은 높은 수소 투과율과 우수한 수소 분리성을 구비하기 때문에, 다른 방법과 비교하면 분명히 우수하다. 또한 팔라듐계의 금속 분리막을 이용한 수소 분리막은 연료전지나 수소를 소비하는 다른 프로세스를 위하여 유용하게 순수한 수소를 제조할 수 있고, 대상제품의 수량을 향상시키기 위하여 수소화나 탈수소화 반응 프로세스에 사용할 수 있는 등 다양하게 응용될 수 있다.
- [5] 또한 팔라듐계의 금속 분리막은 CCS(Carbon dioxide capture and storage)와 같은 초대형의 CO_2 의 포집 및 저장과, 수소 분리 기술에 적용될 수 있다. 여기서 CCS 기술은 석탄과 같은 화석연료 사용함에 따라 발생하는 이산화탄소를 처리하는 기술로서, 가스화기, 가스클리닝부, WGS(water gas shifter reaction), 탈수부 및 수소 분리막 모듈을 포함한다. 이때 가스화기는 화석연료를 부분산화하여 합성가스를 생성하는 부분으로, 합성가스에는 H_2S , COS 등과 같은 황 화합물이 존재한다.
- [6] 물론 황 화합물은 대부분 가스클리닝부에서 제거되지만, 가스클리닝 공정을 통해 제거되지 않고 잔존하는 황 화합물이 수 ppm이 가스클리닝 공정을 거친 합성가스에 포함될 수 있다. 합성가스에 잔존하는 황 화합물은 금속 분리막의 표면에 황산염(sulfate)을 형성하여 수소 분리막의 성능을 악화시키는 요인으로 작용한다.

- [7] 예컨대 팔라듐 단독의 금속 분리막의 경우, 수소에 H_2S 가 2ppm 포함될 경우 수소투과도가 40% 가량 감소하는 것으로 알려져 있다. 특히 팔라듐 단독의 금속 분리막의 경우, H_2S 농도가 20ppm 이상 존재할 경우, 금속 분리막에 디펙트(defect)가 형성되어 분리막으로서의 성능을 잃게 되는 문제를 발생시킬 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 이러한 문제점을 해소하기 위해서, 금속 분리막을 Pd-Cu, Pd-Au 등의 합금으로 형성하여 황 화합물에 대한 내식성을 향상시키는 연구를 진행한 바 있다.
- [9] 본 연구 결과에 따르면, 2ppm H_2S 포함될 때 Pd-30%Cu 합금의 경우, 수소 투과도는 20% 감소하고, Pd-15%Au 합금의 경우 30% 가량 수소투과도가 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 금속 분리막의 합금화로 내식성은 향상시킬 수 있지만, 금속 분리막의 표면에 팔라듐 금속에 흡착되는 황 화합물로 인해 수소투과도 감소하는 것을 나타낸다.
- [10] 따라서 본 발명의 목적은 황 화합물에 대한 내식성을 향상시키면서 수소투과도의 감소를 최소화할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막을 갖는 수소 분리막 및 그의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [11] 본 발명의 다른 목적은 황 화합물의 분리 공정을 배제할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막을 갖는 수소 분리막 및 그의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다공성 지지체와, 상기 다공성 지지체 위에 형성된 세라믹 소재의 버퍼층과, 상기 버퍼층 위에 형성되며 수소를 분리할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막, 및 상기 금속 분리막 위에 다수의 컬럼으로 형성된 금속 또는 세라믹 소재의 보호층을 포함하는 수소 분리막을 제공한다.
- [13] 본 발명에 따른 수소 분리막에 있어서, 상기 보호층은 상기 금속이 Pt, Au, Cu, Ru 또는 Rh이고, 상기 세라믹 소재가 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재일 수 있다.
- [14] 본 발명에 따른 수소 분리막에 있어서, 상기 보호층은 상기 컬럼의 직경이 1~1000nm이고, 두께는 0.01~5 μ m 일 수 있다.
- [15] 본 발명에 따른 수소 분리막에 있어서, 상기 버퍼층은 상기 다공성 지지체 위에 다수의 컬럼으로 형성되며, 상기 컬럼의 직경이 10~200nm일 수 있다.
- [16] 본 발명에 따른 수소 분리막에 있어서, 상기 버퍼층은 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재로 형성될 수 있다.
- [17] 본 발명에 따른 수소 분리막에 있어서, 상기 버퍼층은 MO_y (M은 Ti, Zr)에서 산소의 조성이 $1 < y < 2$ 이거나, Al_2O_3 에서 산소의 조성이 $2 < z < 3$ 인 산화물계 세라믹 소재로 형성될 수 있다.

- [18] 본 발명은 또한, 다공성 지지체와, 상기 다공성 지지체 위에 형성되며 수소를 분리할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막, 및 상기 금속 분리막 위에 다수의 컬럼으로 형성된 금속 또는 세라믹 소재의 보호층을 포함하는 수소 분리막을 제공한다.
- [19] 본 발명에 따른 수소 분리막에 있어서, 상기 보호층은 상기 금속이 Pt, Au, Cu, Ru 또는 Rh이고, 상기 세라믹 소재가 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재일 수 있다.
- [20] 본 발명은 또한, 다공성 지지체를 준비하는 단계와, 상기 다공성 지지체 위에 세라믹 소재의 버퍼층을 형성하는 단계와, 상기 버퍼층 위에 수소를 분리할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막을 형성하는 단계, 및 상기 금속 분리막 위에 다수의 컬럼 형상의 금속 또는 세라믹 소재의 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 수소 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [21] 본 발명에 따른 수소 분리막의 제조 방법에 있어서, 상기 준비하는 단계에서, 상기 다공성 지지체는 금속이며, 상기 버퍼층이 형성되는 표면의 조도가 100nm 이하일 수 있다.
- [22] 본 발명에 따른 수소 분리막의 제조 방법에 있어서, 상기 버퍼층을 형성하는 단계에서, 상기 다공성 지지체 위에 다수의 컬럼 형상의 세라믹 소재의 버퍼층을 형성할 수 있다.
- [23] 본 발명에 따른 수소 분리막의 제조 방법에 있어서, 상기 버퍼층을 형성하는 단계에서, Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재를 물리적으로 증착하여 상기 버퍼층을 형성할 수 있다.
- [24] 본 발명에 따른 수소 분리막의 제조 방법에 있어서, 상기 버퍼층을 형성하는 단계에서, MO_y (M은 Ti, Zr)에서 산소의 조성이 $1 < y < 2$ 이거나, Al_2O_z 에서 산소의 조성이 $2 < z < 3$ 인 산화물계 세라믹 소재를 물리적으로 증착하여 상기 버퍼층을 형성할 수 있다.
- [25] 그리고 본 발명에 따른 수소 분리막의 제조 방법에 있어서, 상기 보호층을 형성하는 단계는, Pt, Au, Cu, Ru 또는 Rh의 금속을 물리적으로 증착하여 상기 보호층을 형성하거나, Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재를 물리적으로 증착하여 상기 보호층을 형성할 수 있다.

발명의 효과

- [26] 본 발명에 따르면, 팔라듐계의 금속 분리막 위에 컬럼 형태의 보호층을 코팅함으로써, 황 화합물에 대한 내식성을 향상시키면서 수소투과도의 감소를 최소화할 수 있다.
- [27] 이와 같이 황 화합물에 대한 내식성이 우수한 수소 분리막을 제공함으로써, 수소 분리 공정 이전에 수행되었던 황 화합물의 제거하기 위한 가스클리닝

공정을 생략할 수 있다. 특히 가스클리닝 공정의 생략으로 CCS 공정을 간소화하여 경제적인 공정 구성이 가능한 이점도 있다.

- [28] 또한 팔라듐계의 금속 분리막 위에 컬럼 형태의 보호층을 코팅함으로써, CO₂의 포집 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 수소 분리막을 보여주는 단면도이다.
 [30] 도 2는 도 1의 수소 분리막의 제조 방법에 따른 흐름도이다.
 [31] 도 3 내지 도 5는 도 2의 제조 방법에 따른 각 단계를 보여주는 도면들이다.
 [32] 도 6은 본 발명의 제1 실시예에 따른 수소 분리막의 버퍼층을 보여주는 표면 사진이다.
 [33] 도 7은 도 6의 버퍼층을 보여주는 단면 사진이다.
 [34] 도 8은 본 발명의 제1 실시예 및 비교예에 따른 수소 분리막을 이용한 CO₂의 포집 효율을 보여주는 그래프이다.
 [35] 도 9는 본 발명의 제1 실시예 및 비교예에 따른 수소 분리막에 H₂S를 2ppm 공급할 때 수소투과도를 보여주는 그래프이다.
 [36] 도 10은 본 발명의 제2 실시예에 따른 수소 분리막을 보여주는 단면도이다.
 [37] 도 11은 본 발명의 제3 실시예에 따른 수소 분리막을 보여주는 단면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [38] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않도록 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.
- [39] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [40] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [41] 제1 실시예
- [42] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 금속 분리막을 이용한 수소 분리막을 보여주는 단면도이다.
- [43] 도 1을 참조하면, 제1 실시예에 따른 수소 분리막(100)은 다공성 지지체(10), 팔라듐계의 금속 분리막(30) 및 보호층(40)을 포함하며, 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 사이에 개재된 세라믹 소재의 버퍼층(20)을 더 포함할 수 있다.

다공성 지지체(10)는 금속 또는 세라믹 소재로 제조될 수 있다. 세라믹 소재의 버퍼층(20)은 다공성 지지체(10) 위에 형성되며, 다수의 컬럼으로 형성될 수 있다. 팔라듐계의 금속 분리막(30)은 버퍼층(20) 위에 형성되며 수소를 분리할 수 있다. 그리고 보호층(40)은 금속 분리막(30) 위에 다수의 컬럼으로 형성되며, 금속 또는 세라믹 소재로 제조된다. 이때 다공성 지지체(10)와 버퍼층(20)은 금속 분리막(30)을 형성하기 위한 지지체 구조를 형성한다.

[44] 여기서 다공성 지지체(10)는 다공성 금속, 다공성 세라믹 또는 세라믹이 코팅된 다공성 금속일 수 있다. 다공성 금속의 소재로는 스테인리스 스틸, 니켈, 인코넬 등이 사용될 수 있다. 다공성 세라믹의 소재로는 Al, Ti, Zr, Si 등을 기반으로 한 산화물이 사용될 수 있다. 다공성 지지체(10)에 형성된 표면 기공의 크기가 너무 크거나 너무 작지 않은 것이 바람직하다. 예컨대, 다공성 지지체(10)의 표면 기공의 크기가 $0.01\mu\text{m}$ 미만인 경우에는 다공성 지지체(10) 자체의 투과도가 낮아 다공성 지지체(10)로서의 기능을 수행하기 어렵다. 반면에 표면 기공의 크기가 $20\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 기공 직경이 너무 커져서 금속 분리막(30)의 두께를 두껍게 형성해야 하는 단점이 있다. 따라서 다공성 지지체(10)의 표면 기공의 크기는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 를 갖도록 형성하는 것이 바람직하다.

[45] 또한 다공성 지지체(10)로서 금속 소재를 사용할 때, 버퍼층(20)이 형성될 표면을 연마하여 표면 조도를 조절하는 것이 바람직하며, 예컨대 100nm 이하가 되게 조절한다. 이와 같이 다공성 지지체(10)의 표면 조도를 조절하는 이유는, 다공성 지지체(10)의 표면에 형성되는 버퍼층(20)의 코팅 균일성과 양호한 결합력을 확보하기 위해서이다. 즉 다공성 지지체(10)의 표면을 연마하지 않는 경우 표면이 불균일하기 때문에, 버퍼층(20)의 코팅 균일성과 양호한 결합력을 확보하는 데 문제가 발생할 수 있다.

[46] 버퍼층(20)은 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 간의 확산을 억제하면서, 다공성 지지체(10) 및 금속 분리막(30) 간의 양호한 결합력을 제공하여 접착층으로 사용된다. 이러한 버퍼층(20)은 산화물계 세라믹 소재, 즉 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재로 형성할 수 있다. 예컨대 버퍼층(20)은 MO_y (M은 Ti, Zr)에서 산소의 조성이 $1 < y < 2$ 이거나, Al_2O_z 에서 산소의 조성이 $2 < z < 3$ 인 산화물계 세라믹 소재로 형성될 수 있다. 즉 버퍼층(20)으로는 TiO_y , ZrO_y , Al_2O_z 이 사용될 수 있다 ($1 < y < 2$, $2 < z < 3$). 제1 실시예에서는 버퍼층(20)이 단일 층으로 형성된 예를 개시하였다.

[47] 이때 버퍼층(20)을 전술된 바와 같은 조성으로 형성하는 이유는, 버퍼층(20)을 매개로 한 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(20) 간의 양호한 결합력을 제공하기 위해서이다. 즉 y 가 1 이하이거나, z 가 2 이하인 경우, 버퍼층(20)의 세라믹이 아닌 금속성이 강해지기 때문에, 버퍼층(20)을 포함한 금속 분리막(30)과 다공성 지지체(10) 간의 상호 확산에 의해 수소 투과도가 감소하는 문제가 발생될 수 있다. 반대로 $y > 2$, $z > 3$ 이 되면, 버퍼층(20)을 매개로 한 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(20) 간의 결합력이 떨어지는 문제가 발생될 수 있다. 예컨대

바람직하게는 y값은 1.5~1.8을 유지하는 것이고, z값은 2.5~2.8을 유지하는 것이다.

- [48] 버퍼층(20)을 형성하는 컬럼은 직경이 작으면서 조밀하게 형성하면, 확산을 억제하고, 버퍼층(20)을 매개로 한 다공성 지지체(10) 및 금속 분리막(30) 간의 결합력을 향상시킬 수 있고, 수소 투과율도 향상시킬 수 있다. 예컨대 버퍼층(20)을 형성하는 컬럼이 10~200nm의 직경을 갖도록 형성할 수 있다. 컬럼의 직경이 200nm를 초과하면 포화 면적이 줄어들기 때문에, 수소 투과율이 떨어지고, 버퍼층(20)을 매개로 한 다공성 지지체(10) 및 금속 분리막(30) 간의 결합력이 떨어질 수 있다. 컬럼의 직경을 10nm 이하로 형성하면 좋겠지만, 제조 공정 상 조밀하게 제조하기 힘든 단점을 갖고 있다.
- [49] 버퍼층(20)은 수소 분리막(100)의 제조 조건 및 사용 조건을 고려하여 두께가 결정될 수 있다. 예컨대 400°C의 사용 조건을 고려할 때, 버퍼층(20)으로 TiO_y 를 형성하는 경우 100 내지 200nm의 두께로 형성될 수 있다. 버퍼층(20)으로 ZrO_y 를 형성하는 경우 500 내지 800nm의 두께로 형성될 수 있다. 버퍼층(20)의 형성 방법으로는 스퍼터링과 같은 물리적 증착 방법이 사용될 수 있다.
- [50] 금속 분리막(30)은 팔라듐계 금속을 부착하거나 코팅하여 형성한다. 예컨대 금속 분리막(30)은 라미네이션과 같은 물리적인 적층 방법, 스퍼터링과 같은 물리적 증착 방법 등으로 형성할 수 있다. 팔라듐계 금속으로는 팔라듐 또는 팔라듐 합금, 팔라듐을 포함하는 이종금속의 다층 구조를 포함한다. 팔라듐 합금은 Pd에 Au, Ag, Cu, Ni, Ru 및 Rh으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나 이상의 합금일 수 있다. 다층 구조는 Pd/Cu, Pd/Au, Pd/Ag, Pd/Pt 등을 포함하며 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [51] 금속 분리막(30)으로 팔라듐을 물리적으로 증착하여 형성하는 경우, 두께를 0.1~10 μm 로 형성할 수 있다. 금속 분리막(30)의 두께를 0.1 μm 이하로 형성하면 수소 투과율이 더욱 향상되기 때문에 좋겠지만, 0.1 μm 이하의 두께에서 금속 분리막(30)을 조밀하게 제조하기 힘들고 이로 인해 금속 분리막(30)의 수명이 짧아지는 문제점을 안고 있다. 그렇다고 금속 분리막(30)의 두께를 10 μm 이상으로 형성할 경우, 조밀하게 형성할 수 있는 반면에 수소 투과율이 상대적으로 떨어질 수 있다. 또한 고가인 팔라듐을 이용하여 10 μm 이상의 두께로 형성된 금속 분리막으로 인해 전체적인 수소 분리막의 제조 비용이 증가하는 문제점을 안고 있다. 따라서 팔라듐을 사용하여 금속 분리막(30)을 형성하는 경우, 0.1~10 μm 의 두께로 형성하는 것이다. 바람직하게는 금속 분리막의 수명 특성, 수소 투과율 등을 고려할 때, 3~5 μm 의 두께로 형성하는 것이 바람직하다.
- [52] 그리고 보호층(40)은 금속 분리막(30)의 표면에 다수의 컬럼 형태로 형성됨으로써, 금속 분리막(30)의 황 화합물에 대한 내식성을 향상시키면서 수소투과도의 감소를 최소화할 수 있다. 이러한 보호층은 황 화합물에 대한 내식성이 우수한 금속, 예컨대 Pt, Au, Cu, Ru 또는 Rh으로 형성하거나, 전술된 금속에 세라믹 소재를 포함시켜 형성할 수 있다. 이때 세라믹 소재로는 Ti, Zr, Al,

Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상이 사용될 수 있다.

- [53] 보호층(40)을 형성하는 컬럼은 직경이 작으면서 조밀하게 형성하면, 금속 분리막(30)의 황 화합물에 대한 내식성을 향상시키면서 수소투과도의 감소를 최소화할 수 있다. 예컨대 보호층(40)을 형성하는 컬럼이 1~1000nm의 직경과, 0.01~5 μ m의 두께를 갖도록 형성할 수 있다. 컬럼의 직경이 1000nm를 초과하면 포화 면적이 줄어들기 때문에, 황 화합물에 대한 내식성은 향상시킬 수 있지만 수소투과도가 떨어질 수 있다. 컬럼의 직경을 1nm 이하로 형성하면 좋겠지만, 수소투과도의 감소는 최소화할 수 있지만 내식성이 상대적으로 떨어질 수 있고, 제조 공정 상 조밀하게 제조하기 힘든 단점을 갖고 있다. 또한 보호층(40)의 두께 즉 컬럼의 높이가 0.01 μ m 이하인 경우, 수소투과도의 감소는 최소화할 수 있지만 내식성이 상대적으로 떨어질 수 있다. 보호층(40)의 두께가 5 μ m 이상인 경우, 황 화합물에 대한 내식성은 향상시킬 수 있지만 수소투과도가 떨어질 수 있다.
- [54] 이와 같이 제1 실시예에 따른 수소 분리막(100)은 팔라듐계의 금속 분리막(30) 위에 컬럼 형태의 보호층(40)을 코팅함으로써, 황 화합물에 대한 내식성을 향상시키면서 수소투과도의 감소를 최소화할 수 있다.
- [55] 황 화합물에 대한 내식성이 우수한 수소 분리막(100)을 제공함으로써, 수소 분리 공정 이전에 수행되었던 황 화합물의 제거하기 위한 가스클리닝 공정을 생략할 수 있다. 특히 가스클리닝 공정의 생략으로 CCS 공정을 간소화하여 경제적인 공정 구성이 가능한 이점도 있다.
- [56] 또한 제1 실시예에 따른 수소 분리막(100)은 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 사이에 컬럼 형태의 세라믹 소재를 코팅하여 버퍼층(20)을 형성함으로써, 금속 분리막(30)과 다공성 지지체(10) 사이에 상호 확산을 억제함과 동시에 금속 분리막(30)을 통과한 수소의 배출이 용이하도록 할 수 있다.
- [57] 또한 제1 실시예에 따른 수소 분리막(100)은 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 사이에 컬럼 형태의 세라믹 소재의 버퍼층(20)을 형성함으로써, 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 간의 확산을 억제하면서 버퍼층(20)을 매개로 한 다공성 지지체(10) 및 금속 분리막(30) 간의 양호한 결합력을 확보할 수 있다. 이와 같은 버퍼층(20)은 다수의 독립된 컬럼 형태나 복수개가 군집을 이루는 형태로 형성되기 때문에, 수축과 팽창에 효과적으로 대응할 수 있어 다공성 지지체(10) 및 금속 분리막(20) 간의 양호한 결합력을 제공할 수 있다.
- [58] 또한 버퍼층(20)은 MO_y (M은 Ti, Zr)에서 산소의 조성을 $1 < y < 2$ 으로 하거나, Al_2O_z 에서 산소의 조성을 $2 < z < 3$ 이 되게 형성함으로써, 버퍼층(20)을 매개로 한 다공성 지지체(10) 및 금속 분리막(30) 간의 양호한 결합력을 제공할 수 있다.
- [59] 이와 같이 버퍼층(20)을 매개로 다공성 지지체(10) 및 금속 분리막(30) 간의 양호한 결합력을 제공함으로써, 궁극적으로 수소 분리막(100)의 수소투과속도를 향상시킬 수 있다.
- [60] 이와 같은 제1 실시예에 따른 수소 분리막(100)의 제조 방법을 도 1 내지 도 4를

참조하여 설명하면 다음과 같다. 여기서 도 2는 도 1의 수소 분리막(100)의 제조 방법에 따른 흐름도이다. 도 3 내지 도 5는 도 2의 제조 방법에 따른 각 단계를 보여주는 도면들이다.

- [61] 먼저 도 3에 도시된 바와 같이, S51단계에서 다공성 지지체(10)를 준비한다. 이때 다공성 지지체(10)로는 금속 또는 세라믹 소재가 사용될 수 있다.
- [62] 다음으로 S53단계에서 다공성 지지체(10)의 표면 조도를 조절하기 위해서 표면 처리 공정을 수행한다. 표면 처리 방법으로는 CMP(Chemical Mechanical Polishing)와 같은 연마 공정이 사용될 수 있다. 이때 다공성 지지체(10)는 표면 조도가 100nm 이하가 되게 표면이 연마된다.
- [63] 다음으로 도 4에 도시된 바와 같이, S55단계에서 다공성 지지체(10) 위에 컬럼 형상의 세라믹 소재의 버퍼층(20)을 형성한다. 즉 물리적 증착 방법을 사용하여, Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재를 증착하여 버퍼층(20)을 형성할 수 있다. 예컨대 다공성 지지체(10) 상에 MO_y (M은 Ti, Zr)에서 산소의 조성이 $1 < y < 2$ 이거나, Al_2O_z 에서 산소의 조성이 $2 < z < 3$ 인 산화물계 세라믹 소재로 버퍼층(20)을 형성할 수 있다.
- [64] 이러한 버퍼층(20)은 타겟을 MO_2 또는 Al_2O_3 하여 진공 조건에서 스퍼터링 공정으로 형성할 수 있다. 예컨대 스퍼터링 공정에서 타겟을 TiO_2 를 사용하여 증착하게 되면, 진공 조건이기 때문에 산소의 조성이 $y < 2$ 이 되게 TiO_y 를 버퍼층(20)으로 형성할 수 있다.
- [65] 또는 버퍼층(20)은 M 금속판 또는 분말을 소스로 산소가스를 공급하여 증발된 M을 산화시켜 컬럼 형태로 $y < 2$ 이 되게 TiO_y 를 다공성 지지체(10) 위에 성장시켜 형성할 수 있다. 예컨대 Ti 금속 타겟 또는 분말을 소스로 이용하고, 분위기 가스 중에 O_2 를 공급하여 증발된 Ti 종을 산화시켜서 컬럼 형태로 성장시켜 버퍼층(20)을 형성할 수 있다.
- [66] 본 제조 방법에서는 버퍼층(20)을 단일층으로 형성하였다. 예컨대 버퍼층(20)은 TiO_y , ZrO_y , Al_2O_z 중에 하나로 형성할 수 있다.
- [67] 이어서 도 5에 도시된 바와 같이, S57단계에서 버퍼층(20) 위에 팔라듐계의 금속 분리막(30)을 형성한다. 이때 금속 분리막(30)은 라미네이션과 같은 물리적 적층 방법이나 스퍼터링과 같은 물리적 증착 방법으로 형성할 수 있다.
- [68] 그리고 도 1에 도시된 바와 같이, S59단계에서 금속 분리막(30) 위에 컬럼 형상의 금속 또는 세라믹 소재의 보호층(20)을 형성한다. 즉 보호층(20)은 물리적 증착 방법을 사용하여 금속 분리막(30) 위에 컬럼 형태로 형성할 수 있다. 보호층(30)은 황 화합물에 대한 내식성이 우수한 금속, 예컨대 Pt, Au, Cu, Ru 또는 Rh을 물리적으로 증착하여 형성하거나, 전술된 금속에 세라믹 소재를 포함시켜 형성할 수 있다. 이때 세라믹 소재로는 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상이 사용될 수 있다.
- [69] 이와 같은 제1 실시예에 따른 수소 분리막(100)의 버퍼층(20)은, 도 6 및 도 7에 도시된 바와 같이, 형성될 수 있다. 여기서 도 6은 본 발명의 제1 실시예에 따른

수소 분리막의 버퍼층(20)을 보여주는 표면 사진이다. 도 7은 도 6의 버퍼층(20)을 보여주는 단면 사진이다.

- [70] 도 6 및 도 7을 참조하면, 다공성 지지체 상에 버퍼층이 다수의 컬럼 형상으로 형성되는지의 여부를 확인하기 위해서, 다공성 지지체를 대신할 수 있는 치밀한 실리콘 웨이퍼(10a)를 사용하였다.
- [71] 그리고 실리콘 웨이퍼(10a) 위에 ZrO_y ($y=1.5\sim 1.8$)로 버퍼층(20)을 형성하였다. 예컨대 타겟을 ZrO_2 로 하여 진공 조건에서 스퍼터링 공정으로 버퍼층(20)을 형성할 수 있다. Zr 금속판 또는 분말을 소스로 산소가스를 공급하여 증발된 Zr을 산화시켜 컬럼 형태로 버퍼층(20)을 형성할 수 있다.
- [72] 버퍼층(20)은 실리콘 웨이퍼 위에 다수의 컬럼(22)으로 조밀하게 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한 버퍼층(20)을 형성하는 컬럼(22)의 직경이 10~20nm인 것을 확인할 수 있다. 또한 버퍼층(20)은 다수의 컬럼(22)이 독립적으로 형성되거나 복수개가 군집(24)을 이루는 형태로 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [73] 또한 제1 실시예에 따른 수소 분리막(100)이 컬럼 형상의 보호층(40)을 구비함으로써, 도 8과 같이 CO_2 의 포집 효율이 향상된 것을 확인할 수 있다. 여기서 도 8은 본 발명의 제1 실시예 및 비교예에 따른 수소 분리막을 이용한 CO_2 의 포집 효율을 보여주는 그래프이다.
- [74] 도 8을 참조하면, 비교예에 따른 수소 분리막은 팔라듐계 금속 분리막으로 Pd-Au의 합금을 사용하고, 보호층이 없다. 그리고 제1 실시예에 따른 수소 분리막은 팔라듐계 금속 분리막으로 Pd-Au의 합금을 사용하고, 보호층으로 Pt- ZrO_2 를 도입하였다.
- [75] 제1 실시예 및 비교예에 따른 수소 분리막을 이용하여 400도, 20bar에서, 60%의 H_2 와 40%의 CO_2 를 포함하는 합성가스로 수소 분리 공정을 수행하면서, CO_2 의 포집 효율을 측정하였다. 측정 결과, 도 8에 도시된 바와 같이, 제1 실시예가 비교예에 비하여 25% 정도 CO_2 의 포집 효율이 향상된 것을 확인할 수 있다.
- [76] 또한 제1 실시예에 따른 수소 분리막(100)이 컬럼 형상의 보호층(40)을 구비함으로써, 도 9에 도시된 바와 같이 H_2S 가 2ppm 포함된 수소를 공급할 때 수소 투과도가 감소한 것을 확인할 수 있다. 여기서 도 9는 본 발명의 제1 실시예 및 비교예에 따른 수소 분리막의 수소 투과도를 보여주는 그래프이다.
- [77] 도 9를 참조하면, 비교예에 따른 수소 분리막은 팔라듐계 금속 분리막으로 Pd-Au의 합금을 사용하고, 보호층이 없다. 그리고 제1 실시예에 따른 수소 분리막은 팔라듐계 금속 분리막으로 Pd-Au의 합금을 사용하고, 보호층으로 Pt- ZrO_2 를 도입하였다.
- [78] 즉 제1 실시예에서는 Pd-3%Au 금속 분리막 표면에 Pt- ZrO_2 를 Co-sputtering 방법으로 코팅하여 내식성을 비교하였다. 비교예로는 보호층 없이 Pd-3%Au 금속 분리막을 구비하는 수소 분리막을 사용하였다.
- [79] 여기서 Pt- ZrO_2 코팅은 진공 20 mtorr 조건에서 Ar을 30ml/min 공급하며 진행하였다. 또한 Pt 99.99%, ZrO_2 99.9% 타겟을 각각의 건에 독립적으로

장착하고, Pt가 장착된 건에는 DC파워 175W 전류를 공급하고, ZrO₂가 장착된 건에는 RF파워 175W 전류를 공급하여 동시에 코팅하였다.

[80] 그리고 코팅 후 보호층의 Pt와 ZrO₂의 조성은 분석 결과 각각 88.2wt%, 11.8wt%임을 확인하였다.

[81] 제1 실시예 및 비교예에 따른 수소 분리막에 H₂S 2ppm 공급하며 수소 투과도를 측정결과, 보호층이 없는 수소 분리막은 H₂S 공급 전 수소 투과도에 비하여 57% 투과도가 감소하였다. 반면에 제1 실시예에 따른 수소 분리막은 H₂S 공급 전 수소 투과도에 비하여 37% 감소한 것을 확인할 수 있다.

[82]

[83] 제2 실시예

[84] 한편 제1 실시예에서는 버퍼층(20)이 단일 층으로 형성되는 예를 개시하였지만 이것에 한정되는 것은 아니다. 예컨대 도 10에 도시된 바와 같이, 버퍼층(20)은 두 층으로 형성될 수 있다.

[85] 도 10은 본 발명의 제2 실시예에 따른 수소 분리막(200)을 보여주는 단면도이다.

[86] 도 10을 참조하면, 제2 실시예에 따른 수소 분리막(200)은 다공성 지지체(10)와, 다공성 지지체(10) 위에 다수의 컬럼으로 형성된 세라믹 소재의 버퍼층(20), 버퍼층(20) 위에 형성되며 수소를 분리할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막(30), 및 금속 분리막(30) 위에 다수의 컬럼으로 형성된 보호층(40)을 포함한다. 이때 제2 실시예에 따른 버퍼층(20)은 두 층으로 형성된다.

[87] 버퍼층(20)은 다공성 지지체(10) 위에 형성된 제1 버퍼층(21)과, 제1 버퍼층(21) 위에 형성된 제2 버퍼층(23)을 포함한다. 제1 버퍼층(21)과 제2 버퍼층(23)은 서로 다른 산화물계 세라믹 소재로 형성될 수 있다. 예컨대 제1 버퍼층(21)이 ZrO_y으로 형성되는 경우, 제2 버퍼층(23)은 TiO_y 또는 Al₂O_z으로 형성될 수 있다. 제1 버퍼층(21)으로 ZrO_y을 형성하는 경우, 100 내지 1000nm의 두께로 제1 버퍼층(21)이 형성될 수 있다. 제2 버퍼층(23)으로 TiO_y을 형성하는 경우 10 내지 200nm의 두께로 제2 버퍼층(23)이 형성될 수 있다. 이때 제1 버퍼층(21)은 수소의 투과율을 향상시키면서 확산을 방지하는 차폐층으로서의 기능을 수행하고, 제2 버퍼층(23)은 접착층으로서의 기능을 수행하게 된다.

[88] 이와 같이 버퍼층(20)을 이중의 세라믹 소재를 이용하여 2층으로 형성함으로써, 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 간의 확산을 억제하면서 버퍼층(20)을 매개로 한 다공성 지지체(10) 및 금속 분리막(30) 간의 양호한 결합력을 제공할 수 있다.

[89] 또한 제2 실시예에 따른 수소 분리막(200)은 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 사이에 컬럼 형상의 세라믹 소재의 버퍼층(20)을 구비하기 때문에, 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 간의 상호 확산을 억제할 수 있다.

[90] 또한 제2 실시예에 따른 수소 분리막(200)은 제1 실시예와 동일하게 보호층(40)을 구비하기 때문에, 금속 분리막(30)의 황 화합물에 대한 내식성을

향상시키면서 수소투과도의 감소를 최소화할 수 있다.

[91] 제3 실시예

[92] 한편 제2 실시예에 따른 수소 분리막(200)에서는 버퍼층(20)이 2층으로 형성되는 예를 개시하였지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 예컨대 도 11에 도시된 바와 같이, 버퍼층(20)은 3층으로 형성될 수 있다.

[93] 도 11은 본 발명의 제3 실시예에 따른 수소 분리막(300)을 보여주는 단면도이다.

[94] 도 11을 참조하면, 제3 실시예에 따른 수소 분리막(300)은 다공성 지지체(10)와, 다공성 지지체(10) 위에 다수의 컬럼으로 형성된 세라믹 소재의 버퍼층(20), 버퍼층(20) 위에 형성되며 수소를 분리할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막(30), 및 금속 분리막(30) 위에 다수의 컬럼으로 형성된 보호층(40)을 포함한다. 이때 제3 실시예에 따른 버퍼층(20)은 세 층으로 형성된다.

[95] 버퍼층(20)은 다공성 지지체(10) 위에 형성된 제1 버퍼층(21)과, 제1 버퍼층(21) 위에 형성된 제2 버퍼층(23)과, 제2 버퍼층(23) 위에 형성된 제3 버퍼층(25)을 포함한다. 제1 내지 제3 버퍼층(21, 23, 25)에 있어서, 서로 이웃하는 버퍼층은 서로 다른 산화물계 세라믹 소재로 형성될 수 있다. 예컨대 제2 버퍼층(23)이 ZrO_m 으로 형성되는 경우, 제1 및 제3 버퍼층(21, 25)은 TiO_y 또는 Al_2O_z 으로 형성될 수 있다. 제2 버퍼층(23)으로 ZrO_y 을 형성하는 경우, 100 내지 1000nm의 두께로 제2 버퍼층(23)이 형성될 수 있다. 제1 및 제2 버퍼층(21, 25)으로 TiO_y 을 형성하는 경우 10 내지 200nm의 두께로 제1 및 제3 버퍼층(21, 25)이 각각 형성될 수 있다.

[96] 이때 제1 및 제3 버퍼층(21,25)은 접착층으로서의 기능을 수행하고, 제2 버퍼층(23)은 차폐층으로서의 기능을 수행한다. 제1 및 제3 버퍼층(21,25)은 TiO_y , ZrO_y , Al_2O_z 중에 하나로 형성하되, $1 < y < 2$ 이거나 $2 < z < 3$ 인 산화물계 세라믹 소재로 형성한다. 제2 버퍼층(23)은 제1 및 제3 버퍼층(21,25)와 동일한 조성을 갖도록 형성할 수도 있고, $y \geq 2$ 및 $z \geq 3$ 으로 형성하여도 무방하다. 이유는 제2 버퍼층(23)의 양쪽에 제1 및 제3 버퍼층(21,25)이 존재하기 때문에, 제2 버퍼층(23)의 조성이 $y \geq 2$ 및 $z \geq 3$ 이더라도 접착 및 차폐 기능을 수행할 수 있다. 이와 같이 제2 버퍼층(23)으로는 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W, Mo 등의 금속을 포함하는 산화물계 세라믹 소재가 사용될 수 있다.

[97] 이와 같이 버퍼층(20)을 이중의 세라믹 소재를 이용하여 3층으로 형성함으로써, 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 간의 확산을 억제하면서 버퍼층(20)을 매개로 한 다공성 지지체(10) 및 금속 분리막(30) 간의 양호한 결합력을 제공할 수 있다. 또한 금속 분리막(30)을 통과한 수소의 배출이 용이하도록 할 수 있다.

[98] 또한 제3 실시예에 따른 수소 분리막(300)은 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 사이에 컬럼 형상의 세라믹 소재의 버퍼층(20)을 구비하기 때문에, 다공성 지지체(10)와 금속 분리막(30) 간의 상호 확산을 억제할 수 있다.

[99] 또한 제3 실시예에 따른 수소 분리막(300)은 제1 실시예와 동일하게

보호층(40)을 구비하기 때문에, 금속 분리막(30)의 황 화합물에 대한 내식성을 향상시키면서 수소투과도의 감소를 최소화할 수 있다.

[100] 이와 같이 제3 실시예에서는 버퍼층(20)을 3층으로 형성하는 예를 개시하였지만, 필요에 따라 3층 이상으로 형성할 수도 있다.

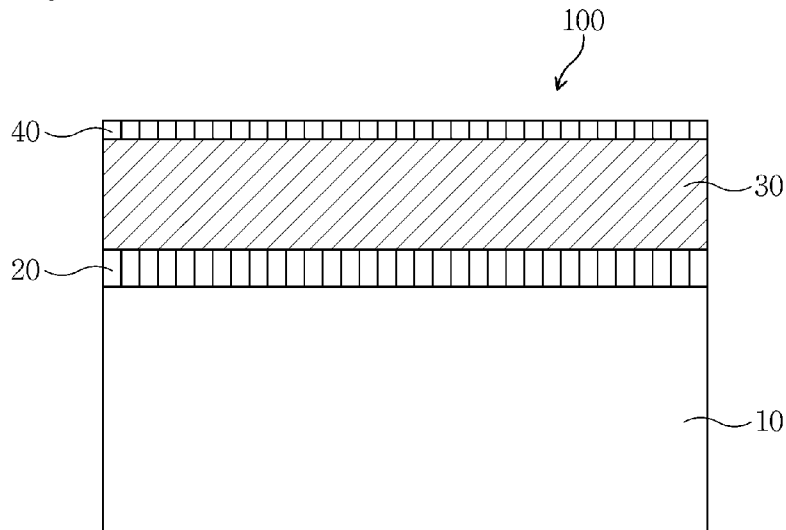
[101] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명한 것이다.

청구범위

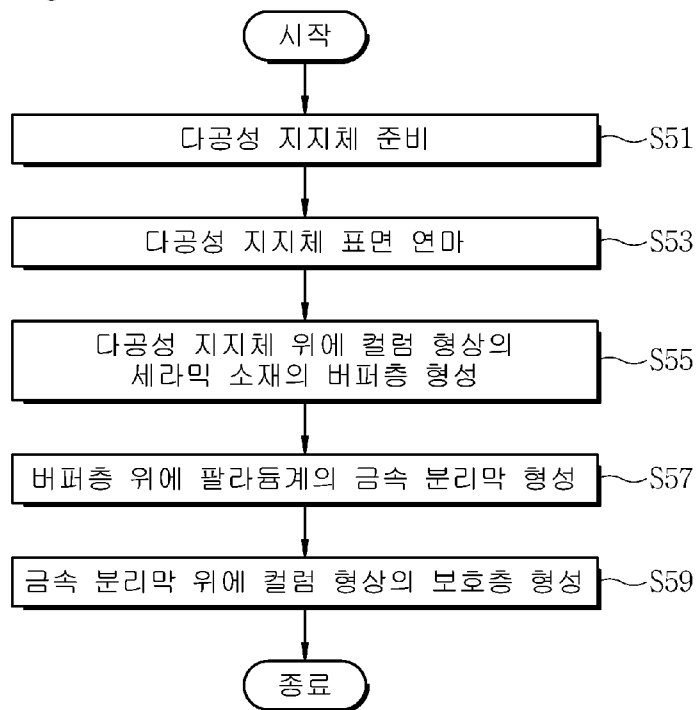
- [청구항 1] 다공성 지지체;
 상기 다공성 지지체 위에 형성된 세라믹 소재의 버퍼층;
 상기 버퍼층 위에 형성되며 수소를 분리할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막;
 상기 금속 분리막 위에 다수의 컬럼으로 형성된 금속 또는 세라믹 소재의 보호층;
 을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 보호층은,
 상기 금속이 Pt, Au, Cu, Ru 또는 Rh이고,
 상기 세라믹 소재가 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재인 것을 특징으로 하는 수소 분리막.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 상기 보호층은 상기 컬럼의 직경이 1~1000nm이고, 두께는 0.01~5 μ m인 것을 특징으로 하는 수소 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 버퍼층은,
 상기 다공성 지지체 위에 다수의 컬럼으로 형성되며, 상기 컬럼의 직경이 10~200nm인 것을 특징으로 하는 수소 분리막.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
 상기 버퍼층은 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재로 형성된 것을 특징으로 하는 수소 분리막.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,
 상기 버퍼층은 MO_y (M은 Ti, Zr)에서 산소의 조성이 $1 < y < 2$ 이거나, Al_2O_z 에서 산소의 조성이 $2 < z < 3$ 인 산화물계 세라믹 소재로 형성된 것을 특징으로 하는 수소 분리막.
- [청구항 7] 다공성 지지체;
 상기 다공성 지지체 위에 형성되며 수소를 분리할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막;
 상기 금속 분리막 위에 다수의 컬럼으로 형성된 금속 또는 세라믹 소재의 보호층;
 을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 분리막.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 보호층은,
 상기 금속이 Pt, Au, Cu, Ru 또는 Rh이고,
 상기 세라믹 소재가 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재인 것을

- 특징으로 하는 수소 분리막.
- [청구항 9] 다공성 지지체를 준비하는 단계;
 상기 다공성 지지체 위에 세라믹 소재의 버퍼층을 형성하는 단계;
 상기 버퍼층 위에 수소를 분리할 수 있는 팔라듐계의 금속 분리막을 형성하는 단계;
 상기 금속 분리막 위에 다수의 컬럼 형상의 금속 또는 세라믹 소재의 보호층을 형성하는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 분리막의 제조 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 준비하는 단계에서,
 상기 다공성 지지체는 금속이며, 상기 버퍼층이 형성되는 표면의 조도가 100nm 이하인 것을 특징으로 하는 수소 분리막의 제조 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 버퍼층을 형성하는 단계에서,
 상기 다공성 지지체 위에 다수의 컬럼 형상의 세라믹 소재의 버퍼층을 형성하는 것을 특징으로 하는 수소 분리막의 제조 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 버퍼층을 형성하는 단계에서,
 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재를 물리적으로 증착하여 상기 버퍼층을 형성하는 것을 특징으로 하는 수소 분리막의 제조 방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서, 상기 버퍼층을 형성하는 단계에서,
 MO_y (M은 Ti, Zr)에서 산소의 조성이 $1 < y < 2$ 이거나, Al_2O_z 에서 산소의 조성이 $2 < z < 3$ 인 산화물계 세라믹 소재를 물리적으로 증착하여 상기 버퍼층을 형성하는 것을 특징으로 하는 수소 분리막의 제조 방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서, 상기 보호층을 형성하는 단계는,
 Pt, Au, Cu, Ru 또는 Rh의 금속을 물리적으로 증착하여 상기 보호층을 형성하거나,
 Ti, Zr, Al, Si, Ce, La, Sr, Cr, V, Nb, Ga, Ta, W 및 Mo 중에 하나 이상을 포함하는 산화물계 세라믹 소재를 물리적으로 증착하여 상기 보호층을 형성하는 것을 특징으로 하는 수소 분리막의 제조 방법.

[Fig. 1]



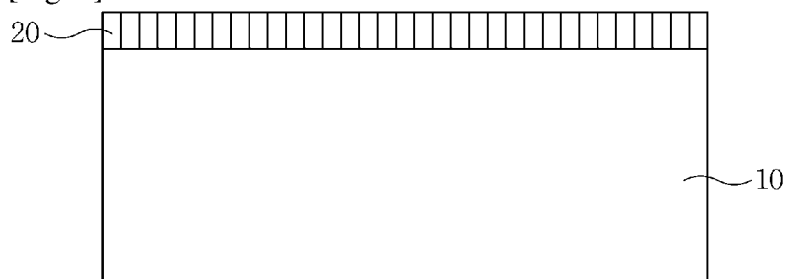
[Fig. 2]



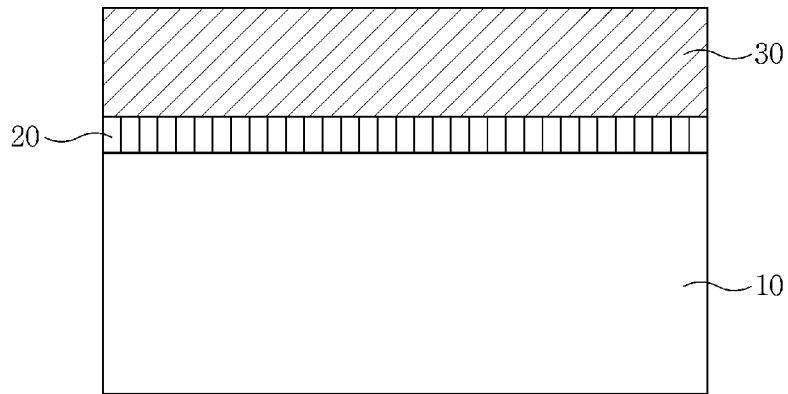
[Fig. 3]



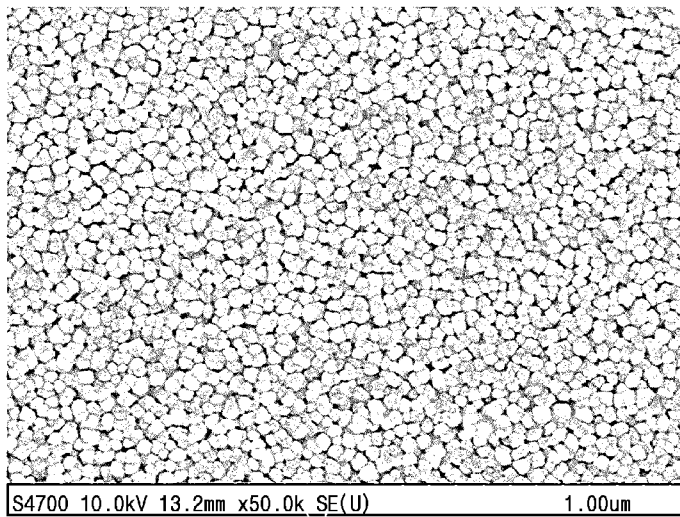
[Fig. 4]



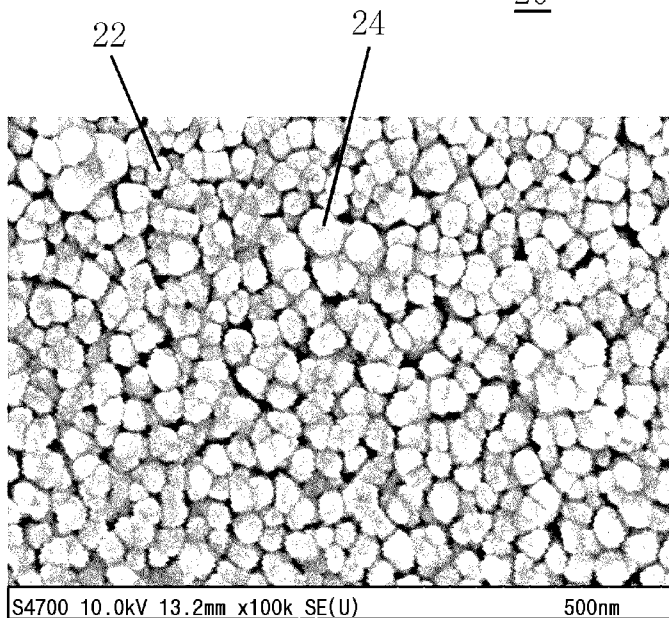
[Fig. 5]



[Fig. 6]

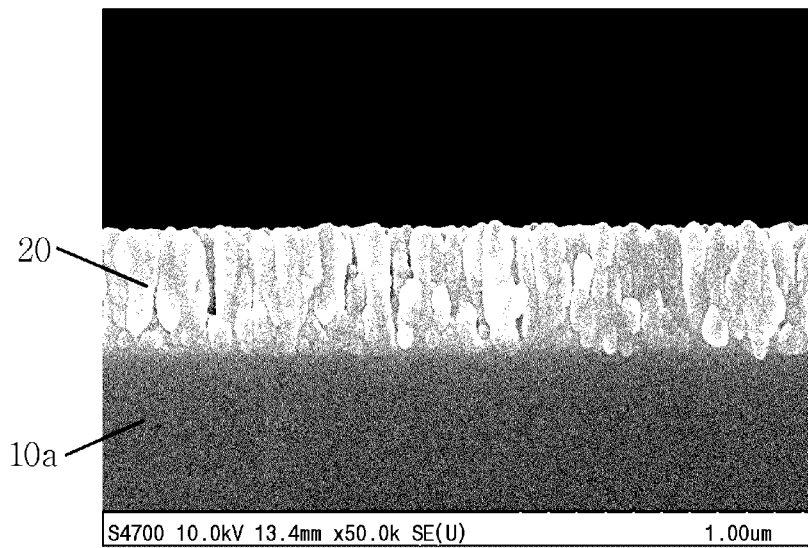
20

(a)

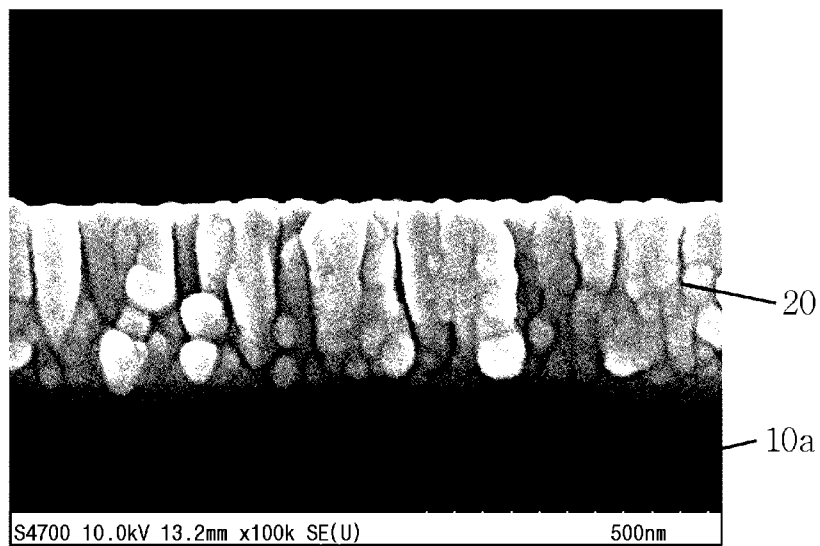
20

(b)

[Fig. 7]

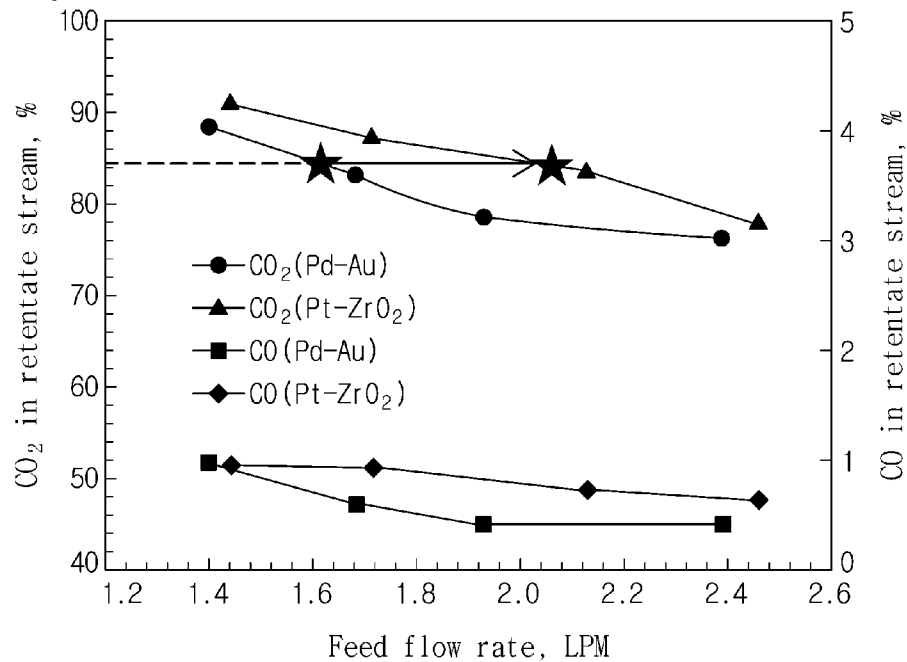


(a)

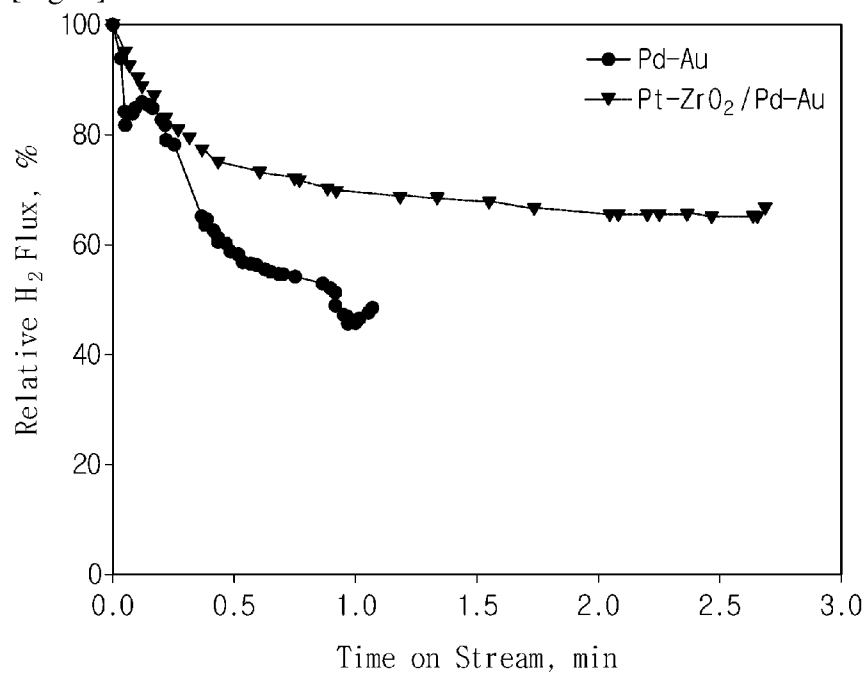


(b)

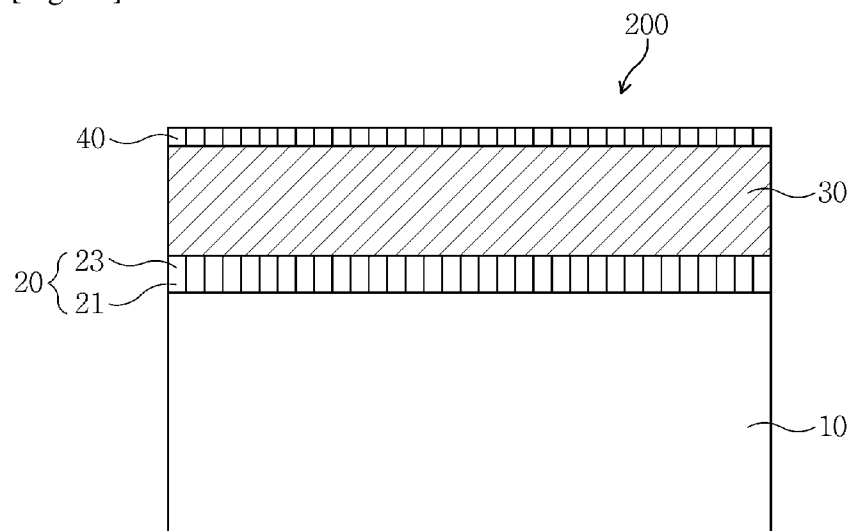
[Fig. 8]



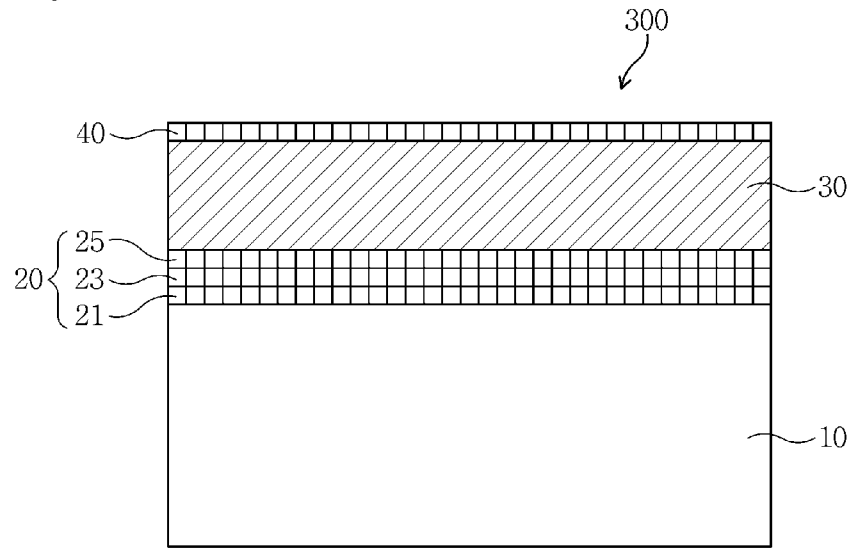
[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002388**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01D 69/12(2006.01)i, B01D 71/02(2006.01)i, B01D 53/22(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; C01B 3/50; C01B 3/58; B01D 69/10; B01D 71/00; C01B 3/56; B01D 71/02

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: hydrogen, membrane, palladium, sulfur compound, corrosion-resistive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0092506 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 18 August 2011	7-8
Y	See abstract; claims 2, 5 and 7; paragraphs [0029], [0041] and [0044]; figure 1.	1-6,9-14
Y	JP 2008-237945 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS INC) 09 October 2008 See abstract; claims 1 and 3; paragraphs [0020], [0023] to [0025] and [0059].	1-6,9-14
A		7-8
A	JP 10-028850 A (TOYOTA MOTOR CORP et al.) 03 February 1998 See abstract; claim 1; paragraphs [0019], [0021] and [0023]; figure 1.	1-14
A	JP 4909600 B2 (NGK INSULATORS LTD et al.) 04 April 2012 See abstract; claims 1 and 4; paragraphs [0029], [0032], [0036], [0042] and [0049]; figure 1.	1-14
A	KR 10-2011-0049707 A (IT ENGINEERING CO., LTD) 12 May 2011 See abstract; claims 1, 3 to 5, 7 and 9; paragraphs [0011] and [0067] to [0072]; figure 1b.	1-14



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

26 JUNE 2014 (26.06.2014)

Date of mailing of the international search report

26 JUNE 2014 (26.06.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2014/002388

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0092506 A	18/08/2011	KR 10-1150873 B1	13/06/2012
JP 2008-237945 A	09/10/2008	NONE	
JP 10-028850 A	03/02/1998	JP 3621785 B2	16/02/2005
JP 4909600 B2	04/04/2012	JP 2006-289345 A	26/10/2006
KR 10-2011-0049707 A	12/05/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 69/12(2006.01)i, B01D 71/02(2006.01)i, B01D 53/22(2006.01)i, C01B 3/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 69/12; B01D 53/22; B01D 65/08; C01B 3/50; C01B 3/58; B01D 69/10; B01D 71/00; C01B 3/56; B01D 71/02

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: 수소, 분리막, 팔라듐, 황화합물, 내식성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0092506 A (한국에너지기술연구원) 2011.08.18 요약; 청구항 2, 5 및 7; 문단 [0029], [0041] 및 [0044]; 도면 1 참조.	7-8
Y		1-6, 9-14
Y	JP 2008-237945 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS INC) 2008.10.09 요약; 청구항 1 및 3; 문단 [0020], [0023] 내지 [0025] 및 [0059] 참조.	1-6, 9-14
A		7-8
A	JP 10-028850 A (TOYOTA MOTOR CORP 외 1명) 1998.02.03 요약; 청구항 1; 문단 [0019], [0021] 및 [0023]; 도면 1 참조.	1-14
A	JP 4909600 B2 (NGK INSULATORS LTD 외 2명) 2012.04.04 요약; 청구항 1 및 4; 문단 [0029], [0032], [0036], [0042] 및 [0049]; 도면 1 참조.	1-14
A	KR 10-2011-0049707 A (주식회사 아이티엔지니어링) 2011.05.12 요약; 청구항 1, 3 내지 5, 7 및 9; 문단 [0011] 및 [0067] 내지 [0072]; 도면 1b 참조.	1-14



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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 06월 26일 (26.06.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 06월 26일 (26.06.2014)

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
KR 10-2011-0092506 A	2011/08/18	KR 10-1150873 B1	2012/06/13
JP 2008-237945 A	2008/10/09	없음	
JP 10-028850 A	1998/02/03	JP 3621785 B2	2005/02/16
JP 4909600 B2	2012/04/04	JP 2006-289345 A	2006/10/26
KR 10-2011-0049707 A	2011/05/12	없음	