(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 10 월 16 일 (16.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/168377 A1

(51) 국제특허분류:
B01D 63/08 (2006.01) *B01D 61/44* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002878

(22) 국제출원일: 2014 년 4 월 3 일 (03.04.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0038720 2013 년 4 월 9 일 (09.04.2013) KR
10-2013-0064705 2013 년 6 월 5 일 (05.06.2013) KR
10-2013-0130923 2013 년 10 월 31 일 (31.10.2013) KR

(71) 출원인: **한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH)** [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

(72) 발명자: **주종훈 (JOO, Jong Hoon)**; 363-950 충청북도 청원군 오송읍 오송생명 5 로 201, 201-1005, Chungcheongbuk-do (KR). **유지행 (YU, Ji Haeng)**; 302-881 대전시 서구 도안동로 177, 102-1404, Daejeon (KR). **유충열 (YOO, Chung-Yul)**; 305-810 대전시 유성구 전민로 38 번길 7, 203 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **문환구 (MOON, Hwan-Goo)**; 135-921 서울시 강남구 논현로 412,601 호, 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.

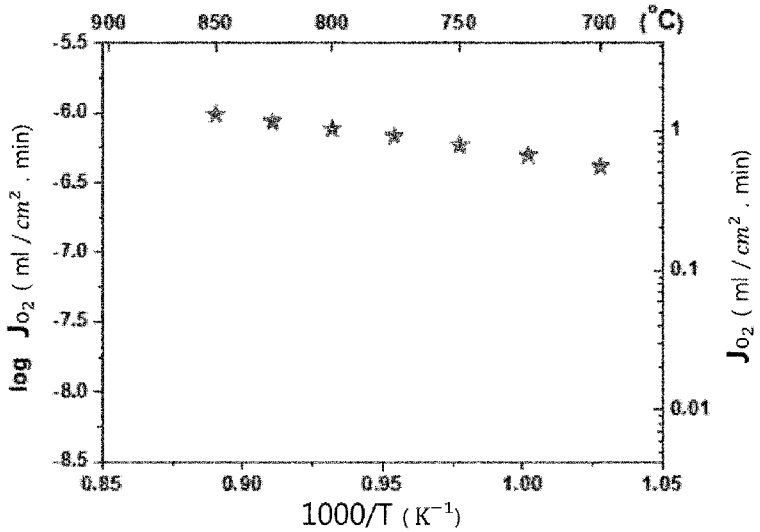
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: PLATE-TYPE MODULE OF GAS SEPARATION FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭** : 기체분리막 판형 모듈 및 제조방법



(57) **Abstract**: The present invention relates to a plate-type module structure for connecting and extending a support layer, which exchanges gas ions by using an ion-conductive separation film and is formed from a dense-structure electronic-conductive material, or a unit short circuit separation film for selectively passing a gas through an electron exchange reaction by the film. The present invention has the advantage of: obtaining remarkable chemical and mechanical durability by using a fluorite-based ion-conductive film which is stable at high temperatures, specifically, within a CO_2 and H_2O atmosphere; and manufacturing a pure gas at a low cost since gas can be passed by using an internal circuit without applying a voltage from the outside. In addition, the present invention enables a compact separation film module for manufacturing a gas by stacking plate-type films to be easily formed, and the separation film module to be manufactured by using a tape casting method, and thereby simplifying a manufacturing process.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/168377 A1

본 발명은 이온전도성 분리막을 이용한 기체이온의 교환 및 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체층 또는 막에 의한 전자의 교환 반응을 통해 기체를 선택적으로 투과시키는 단위 단락 분리막을 연결 및 확장하기 위한 판형 모듈구조에 관한 것이다. 본 발명은 고온에서, 특히 CO_2, H_2O 분위기에서 화학적으로 안정한 형석(fluorite)계 이온전도성 멤브레인을 이용함으로써 탁월한 화학적, 기계적 내구성을 확보할 수 있으며, 외부에서 전압을 인가하지 않아도 내부 회로에 의해 기체투과가 일어나므로 저렴한 비용으로 순수한 기체를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한 판형 멤브레인을 적층함으로써 컴팩트한 기체제조 분리막 모듈을 구성하기에 용이하며, 테이프 캐스팅 방법으로도 제작할 수 있어 제조공정이 간단하다는 장점이 있다.

명세서

발명의 명칭: 기체분리막 판형 모듈 및 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 기체분리막을 통한 기체이온의 교환 및 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 층 또는 막에 의한 전자의 교환 반응을 통해 기체를 투과시키는 단위 단락 분리막을 연결 및 확장하기 위한 기체분리막 판형 모듈구조에 관한 것이다.

배경기술

[2] 기체 투과를 위한 이온 투과 세라믹 분리막은 크게 순수 기체 이온 전도성 막과 이온-전자 혼합 전도(MIEC, mixed ionic-electronic conducting)막으로 구별된다. 순수 기체 이온 전도성막은 전류를 공급하기 위한 외부 전원과 전극이 필요하며, 기체이온의 투과량은 전류 공급에 의해 정밀하게 조절되고, 기체는 막의 양방향에 위치한 산소의 분압에 무관하게 어느 방향으로도 이동할 수 있다. 이에 비해 이온-전자 혼합 전도막은 외부전력 공급없이 기체의 압력차에 의해 기체이온과 전자를 투과시킨다. 이온-전자 혼합 전도막에는 주로 페롭스카이트(Perovskite) 단일상(single phase)으로 구성되어 기체이온과 전자를 모두 투과시키는 단일상 이온-전자 혼합 전도막과, 전자와 기체이온을 서로 다른 두개의 상으로 각각 투과시키는 이중상(dual phase) 이온-전자 혼합 전도막이 있으며, 상기 이중상 이온-전자 혼합 전도막은 전자를 투과시키는 전자 전도성 산화물 재료 또는 금속 상(metal phase) 및 이온을 투과시키는 형석구조 내지 형석상(fluorite phase)을 포함한다.

[3] 상기 단일상 이온-전자 혼합 전도막을 구성하는 페롭스카이트는 CO_2, H_2S, H_2O, CH_4 등의 산성 또는 환원성 기체가 존재하는 상황에서 상기 기체와 페롭스카이트의 산화물(oxide)이 반응하여 페롭스카이트 구조가 파괴되기 때문에 화학적으로 불안정하다. 즉, 대부분의 혼합전도성 산화물은 CO_2나 H_2O가 존재하는 분위기에서 carbonate나 hydroxide 형태로 분해되는 문제가 있으므로 실제 공정조건에서 사용하기 어렵다.

[4] 이중상 이온-전자 혼합 전도막은 상기 산성 또는 환원성 기체에 대해 본래적으로 강한 안정성을 가지는 형석구조 산화물을 가진다. 상기 이중상 이온-전자 혼합 전도막은 은(Ag), 팔라듐(Pd), 금(Au) 또는 백금(Pt) 등으로부터 선택된 금속 상과, 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 사마륨 주입된 세리아(Sm-doped ceria, SDC), 또는 가돌리늄 주입된 세리아(Gd-doped ceria, GDC), $LaGaO_3$ 등으로부터 선택된 이온 전도 상을 포함한다. 상기 금속 상 및 이온 전도 상은 막을 가로질러 연결되는 경로가 있어야 하므로 비싼 값의 금속이 많이 소요됨은 물론 제조방법에 따라 전도성 문제가 있으며, 이로 인해 기체이온

투과율이 낮아지게 된다.

[5] 또한, 상기 이중상 이온-전자 혼합 전도막 중에서 전자전도성 산화물 (예, 페롭스카이트계 또는 스피넬(spinel)계)과 이온을 투과시키는 형석구조 내지 형석 상(fluorite phase)의 복합체는 전자 전도성을 가지는 치밀한 복합체 형태의 분리막을 제조하기 위해 소결이 필수적이다. 그러나, 소결을 하게되면 두 재료가 반응하는 문제를 피할 수 없으며 이로 인하여 기체이온 투과율이 낮아지게 된다. 즉, 이러한 방법은 치밀한 기체분리막을 제조하기 위해 소결하는 과정에서 두가지 물질 사이에 반응에 의해 계면에서 절연층을 형성하게 되어, 기체투과도가 낮아지는 문제점(하기 비특허 문헌 1 참조)이 있다.

[6] 따라서, 화학적 안정성과 기체이온 투과율 사이의 균형을 이루는 새로운 분리막에 대한 필요가 제기되었고, 이를 해결하기 위해 외부 단락(external short circuit)을 갖춘 이온 전도성 세라믹 분리막이 개발되었다. 치밀구조의 형석 상(fluorite phase) 전도막의 양면에 다공성 전기전도성 금속막이 코팅되고 양쪽 금속막에 외부로 전선이 연결되어, 상기 세라믹 분리막을 통한 기체이온 전도와 전선을 통한 전자 전도(Galvanic 방식)가 일어나는 단락 분리막(Short circuit membrane)이 된다.

[7] 상기 외부로 연결된 전선의 역할은 상기 금속막이 코팅된 세라믹 분리막으로 분리된 두개의 서로 다른 기체사이의 밀봉을 위한 은(Ag) 등의 금속 페이스트가 세라믹 분리막 양단에 코팅된 금속에 전기적으로 접촉하면 대신할 수 있다. 하지만 기존의 외부 단락을 갖춘 분리막은 이온 전도성 세라믹 지지체이기 때문에 이 재료의 두께를 얇게 하는데 한계가 있다. 또한 대면적화를 하면 전자의 전도경로(conduction path)가 길어져, 저항이 증가하므로 높은 투과도를 얻을 수 없으며, 전도성 밀봉소재로서 Ag, Pt, Au 와 같은 금속을 사용해야 하므로 제조단가가 높아지는 문제점이 있다. 따라서 이온 전도막의 두께를 줄이면서 대면적이 가능한 저 제조비용의 단락분리막을 구현할 수 있는 기술개발이 요구된다.

[8] 지금까지 단막 분리막의 판형 모듈화에 대한 개념은 보고되지 않았고, 모듈을 구성함에 있어서 종래의 기술은 판형구조를 기본으로 하고 있으며, Galvanic 방식의 경우 외부에서 전압을 인가해주어야 하므로 별도의 전기에너지가 소모되어 산소제조비용이 높아지는 문제점이 있다. 미국 등록특허 US 6,565,632에서 개시된 원통형 멤브레인의 경우에도 단위 부피 내에 멤브레인 면적이 작기 때문에 대면적, 대용량 기체제조 모듈을 제조하고자 할 때, 기체제조설비가 차지하는 설비비용이 증가하는 문제가 있다.

[9] 또한 미국 등록특허 US 7,556,676은 혼합 산소이온 전도성 기체분리막에 관한 기술을 개시한다. 상기 기체분리막은 전자 상(electronic phase)과 이온 상(ionic phase) 및 다공성 지지체층으로 구성되어 있으며, 이온 상과 전자 상이 일정한 크기를 가지고 있어서 소형화에 한계가 있다.

[10] 이러한 문제점을 고려하여 보다 컴팩트한 구조의 기체분리막 모듈의 기술

개발이 요구된다.

[11] [선행기술문헌]

[12] [특허문헌]

[13] (0001) 미국 등록특허 US 7,556,676

[14] (0002) 미국 등록특허 US 6,565,632

[15] [비특허문헌]

[16] (0001) Kharton et al.,"Oxygen transport in $Ce_{0.8}Gd_{0.2O2}$d-based composite membranes", Solid State Ionics, 160 (2003), 247

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[17] 본 발명은 전술한 종래의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 이온전도성 기체분리막을 통한 기체이온의 교환 및 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 층 또는 막에 의한 전자의 교환 반응을 통해 기체를 선택적으로 투과시키는 단위 단락 분리막을 연결 및 확장하기 위한 판형 모듈구조를 제공한다.

과제 해결 수단

[18] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명자들은 이온전도성 분리막을 이용한 기체이온의 교환 및 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체층 또는 막에 의한 전자의 교환 반응을 통해 기체를 선택적으로 투과시키는 단위 단락 분리막을 연결 및 확장하기 위한 판형 모듈구조를 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[19] 본 발명은 복수개의 공규가 형성된 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체; 상기 복수개의 공규가 형성하는 각각의 공간을 상기 지지체 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 복수개의 판형 기체 분리막; 상기 판형 기체분리막 및 상기 지지체의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층; 및 상기 판형 기체분리막의 하면과 상기 지지체의 공규 내측면 상부에 접하여 위치하는 하부 다공성 전극활성층을 포함하고, 상기 상부 다공성 전극활성층은 지지체층을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전되는, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[20] 본 발명은 또한, 복수개의 공규가 형성된 기체 분리막; 상기 복수개의 공규가 형성하는 각각의 공간을 상기 분리막 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 복수개의 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막; 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층; 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 코팅된 하부 다공성 전극활성층을 포함하고, 상기 상부 다공성 전극활성층은 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전되는, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[21] 본 발명은 또한, 복수개의 띠가 일정한 간격으로 이격되어 서로 평행하게

배열되는 형태의 이온 전도성 기체 분리막; 상기 간격이 이루는 각각의 공간을 상기 분리막 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 평행한 띠 형태의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막; 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층; 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 코팅된 하부 다공성 전극활성층을 포함하고,상기 상부 다공성 전극활성층은 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전되는, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[22] 본 발명은 또한, 상기 전자 전도성 물질은 서멧(Cermet), 전자 전도성 금속산화물, 및 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체 중에서 선택되는, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[23] 본 발명은 또한, 상기 서멧은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나와 이온전도성 전해질 재료의 복합체이고, 상기 이온전도성 전해질 재료는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates), $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지며, 상기 서멧에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[24] 본 발명은 또한, 상기 전자전도성 금속산화물은, 스트론튬 타이타늄 페라이트($SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, STF), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum strontium ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(Lanthanum strontium Cobatite, LSC), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF), 망간 페라이트 ($MnFe_2O_4$), 및 니켈 페라이트($NiFe_2O_4$)중에서 선택되는 하나 이상이고, 상기 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체는, 이온전도성 전해질 재료와 상기 전자전도성 금속산화물로 구성되고, 상기 복합체에서 상기 이온전도성 전해질 재료의 부피비는 20 내지 80%이며, 상기 이온전도성 전해질 재료는, 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리니아 주입 세리아(gadolinia doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Smaria doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates) $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상이고, 상기 복합체에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[25] 본 발명은 또한, 상기 기체분리막은 두께가 50 내지 500μm인 수소분리막 또는

산소분리막이고, 상기 산소분리막은 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm doped-Ceria), 및 란타늄갈레이트 (Lanthanum gallates) 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지고, 상기 수소분리막은 $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지는, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[26] 본 발명은 또한, 상기 다공성 전극활성층은 다공성 금속, 다공성 서멧(Cermet), 및 다공성 전자전도성 금속산화물 중에서 선택되고,상기 다공성 금속은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나인, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[27] 본 발명은 또한, 상기 전자전도성 금속산화물은, 스트론튬 타이타늄 페라이트($SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, STF), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum strontium ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(Lanthanum strontium Cobatite, LSC), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF), 망간 페라이트 ($MnFe_2O_4$), 및 니켈 페라이트($NiFe_2O_4$)중에서 선택되는 하나 이상인, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[28] 본 발명은 또한, 상기 서멧은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나와 이온전도성 전해질 재료의 복합체이고, 상기 이온전도성 전해질 재료는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아(Sm doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates), $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지며, 상기 서멧에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[29] 본 발명은 또한, 테이프 캐스팅(Tape Casting) 공정을 이용하여 복수개의 공규가 있는 판형 다공 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 테이프(tape)를 제조하는 단계; 복수개의 기체분리막 테이프로 상기 복수개의 공규를 덮되, 각각의 상기 기체분리막이 서로 분리되어 위치하도록 상기 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 테이프 상면에 적층하는 단계; 상기 적층하는 단계를 거친 후 치밀화를 위해, 상기 기체분리막 테이프와 상기 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 테이프를 1200 내지 1500℃에서 동시소결하는 단계; 및 상기 공규를 덮은 기체분리막의 상면과 상기 지지체의 상면 및 상기 공규 내부에 노출된 기체분리막의 하면과 상기 공규의 내측면 상부에 다공성

전극활성층을 코팅하는 단계를 포함하는, 기체분리막 판형 모듈의 제조방법을 제공한다.

[30] 본 발명은 또한, 테이프 캐스팅(Tape Casting) 공정을 이용하여 복수개의 공규가 있는 기체분리막 테이프(tape)를 제조하는 단계; 복수개의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프로 상기 복수개의 공규를 덮되, 각각의 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 서로 분리되어 위치하도록 상기 기체분리막 테이프 상면에 적층하는 단계; 상기 적층하는 단계를 거친 후 치밀화를 위해, 상기 기체분리막 테이프와 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프를 1200 내지 1500℃에서 동시소결하는 단계; 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면, 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 다공성 전극활성층을 코팅하는 단계를 포함하는, 기체분리막 판형 모듈의 제조방법을 제공한다.

[31] 본 발명은 또한, 테이프 캐스팅(Tape Casting) 공정을 이용하여 복수개의 띠 형태의 기체분리막 테이프(tape)를 제조하는 단계; 상기 복수개의 기체분리막을 일정한 간격으로 이격하여 서로 평행하게 배열하고, 띠 형태의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프로 상기 간격이 이루는 각각의 공간을 덮되, 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프는 서로 분리되어 위치하도록 상기 기체분리막 테이프 상면에 적층하는 단계; 상기 적층하는 단계를 거친 후 치밀화를 위해, 상기 기체분리막 테이프와 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프를 1200 내지 1500℃에서 동시 소결하는 단계; 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면, 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 다공성 전극활성층을 코팅하는 단계를 포함하는, 기체분리막 판형 모듈의 제조방법을 제공한다.

[32] 본 발명은 또한, 상기 전자 전도성 물질은 서멧(Cermet), 전자 전도성 금속산화물, 및 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체 중에서 선택되는, 기체분리막 판형 모듈을 제공한다.

[33] 본 발명은 또한, 상기 서멧은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나와 이온전도성 전해질 재료의 복합체이고, 상기 이온전도성 전해질 재료는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates), $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지며, 상기 서멧에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인, 기체분리막 판형 모듈의 제조방법을 제공한다.

[34] 본 발명은 또한, 상기 전자전도성 금속산화물은, 스트론튬 타이타늄 페라이트($SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, STF), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum strontium

ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(Lanthanum strontium Cobatite, LSC), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF), 망간 페라이트 ($MnFe_2O_4$), 및 니켈 페라이트($NiFe_2O_4$)중에서 선택되는 하나 이상이고, 상기 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체는, 이온전도성 전해질 재료와 상기 전자전도성 금속산화물로 구성되고, 상기 복합체에서 상기 이온전도성 전해질 재료의 부피비는 20 내지 80%이며, 상기 이온전도성 전해질 재료는, 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리니아 주입 세리아(gadolinia doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Smaria doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates) $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상이고, 상기 복합체에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인, 기체분리막 판형 모듈의 제조방법을 제공한다.

[35] 본 발명은 또한, 상기 기체분리막은 두께가 50 내지 500μm인 수소분리막 또는 산소분리막이고, 상기 산소분리막은 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm doped-Ceria), 및 란타늄갈레이트 (Lanthanum gallates) 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지고, 상기 수소분리막은 $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지는, 기체분리막 판형 모듈의 제조방법을 제공한다.

[36] 본 발명은 또한, 상기 다공성 전극활성층은 다공성 금속, 다공성 서멧(Cermet), 및 다공성 전자전도성 금속산화물 중에서 선택되고, 상기 다공성 금속은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나인, 기체분리막 판형 모듈의 제조방법을 제공한다.

[37] 본 발명은 또한, 상기 전자전도성 금속산화물은, 스트론튬 타이타늄 페라이트($SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, STF), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum strontium ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(Lanthanum strontium Cobatite, LSC), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF), 망간 페라이트 ($MnFe_2O_4$), 및 니켈 페라이트($NiFe_2O_4$)중에서 선택되는 하나 이상인, 기체분리막 판형 모듈의 제조방법을 제공한다.

[38] 본 발명은 또한, 상기 서멧은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나와 이온전도성 전해질 재료의 복합체이고, 상기 이온전도성 전해질 재료는

이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아(Sm doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates), $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지며, 상기 서멧에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인, 기체분리막 판형 모듈의 제조방법을 제공한다.

[39] 본 발명은 또한, 상기 기체분리막 판형 모듈을 경계로 내부 공간이 제 1공간 및 제 2공간으로 나누어지고 탄화수소 개질장치의 제 1공간의 전극 활성층은 서멧, 란타늄 스트론튬 크로마이트(Lanthanum strontium chromit, LSCr) 또는 란타늄 스트론튬 타이타네이트(Lanthanum strontium titanate, LSTi)에서 선택된 하나이고, 온도를 500 내지 900℃로 유지한 상태에서 상기 개질장치의 상기 제 1공간의 면과 접하도록 탄화수소계 연료기체를 공급하는 단계; 및 상기 제 1공간 및 상기 제 2공간, 또는 상기 제 1공간에서 합성가스를 수득하는 단계를 포함하는, 탄화수소 개질방법을 제공한다.

[40] 본 발명은 또한, 상기 탄화수소 개질방법은, 상기 합성가스를 수득하는 단계 전에, 상기 개질장치의 제 2공간에 상기 분리막 모듈의 다른 면과 접하도록 공기(air)를 1기압 내지 10기압의 압력으로 공급하는 단계를 더 포함하는, 탄화수소 개질방법을 제공한다.

[41] 본 발명은 또한, 상기 탄화수소는 메탄가스(CH_4)이고, 상기 제 1공간에서 수득되는 합성가스는 수소(H_2) 및 일산화탄소(CO)인, 탄화수소 개질방법을 제공한다.

[42] 본 발명은 또한, 상기 탄화수소는 일산화탄소(CO) 및 수소(H_2)가 혼합된 메탄가스(CH_4)이고, 상기 제 1공간에서 수득되는 합성가스는 일산화탄소(CO)이며, 상기 제 2공간에서 수득되는 합성가스는 수소(H_2)인, 탄화수소 개질방법을 제공한다.

[43] 본 발명은 또한, 상기 탄화수소는 이산화탄소(CO_2), 수증기(H_2O) 및 질소(N_2)가 혼합된 가스이고, 상기 제 1공간에서 수득되는 합성가스는 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 암모니아(NH_3)이며, 상기 제 2공간에서 수득되는 합성가스는 일산화탄소(CO) 및 수소(H_2)인, 탄화수소 개질방법을 제공한다.

발명의 효과

[44] 본 발명은 고온에서, 특히 CO_2, H_2O 분위기에서 화학적으로 안정한 형석(fluorite)계 이온전도성 멤브레인을 이용함으로써 탁월한 화학적, 기계적 내구성을 확보할 수 있으며, 외부에서 전압을 인가하지 않아도 내부 회로에 의해 기체투과가 일어나므로 저렴한 비용으로 순수한 기체를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한 이온이 이동하는 기체 분리막과 전자가 이동하는 전자 전도성 지지체 또는 막을 서로 분리하여 소결함으로써, 복합체의 경우에 발생하는 소결시 두

재료의 반응에 의한 투과도 저하 문제를 피할 수 있는 장점이 있다.

[45] 판형 멤브레인을 적층함으로써 컴팩트한 기체제조 분리막 모듈을 구성하기에 용이하고, 또한, 판형구조의 특성인 전해질의 두께를 줄일 수 있어 높은 투과율을 가지는 것이 가능하며, 지지체 및 전해질을 테이프 캐스팅 방법으로 제작할 수 있어 제조 공정이 간단하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[46] 도 1은 이온전도성 분리막을 이용한 기체 분리과정의 일 예로, 산소 분리 과정을 나타낸 개략도이다.

[47] 도 2는 (a)는 외부전원을 구비한 순수 기체 전도성 분리막, (b)는 혼합 전도성 분리막, (c)는 이중 상(dual phase) 분리막, (d)는 단락(short circuit) 분리막을 나타내는 개략도이다.

[48] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 제 1 판형 모듈의 단면 구조를 나타낸 개략도이다.

[49] 도 4a는 본 발명의 일 구현예에 따른 산소분리막을 이용한 제 1 판형 모듈에서 산소이온 및 전자 전달 기구를 나타내는 모식도이다.

[50] 도 4b는 본 발명의 일 구현예에 따른 수소분리막을 이용한 제 1 판형 모듈에서 수소이온 및 전자 전달기구를 나타내는 모식도이다.

[51] 도 5a는 본 발명의 일 구현예에 따른 제 1 판형 모듈의 단위 모듈이다.

[52] 도 5b는 본 발명의 일 구현예에 따른 제 1 판형 모듈의 단위 모듈을 직렬로 연결한 모듈을 나타낸 개략도이다.

[53] 도 6은 본 발명의 일 구현예에 따른 제 2 판형 모듈을 나타낸 개략도이다.

[54] 도 7은 본 발명의 일 구현예에 따른 제 3 판형 모듈의 실물 사진이다.

[55] 도 8a는 본 발명의 일 구현예에 따른 기체분리막으로 산소분리막을 이용한 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈의 산소이온 및 전자 전달 기구를 나타내는 모식도이다.

[56] 도 8b는 본 발명의 일 구현예에 따른 기체분리막으로 수소분리막을 이용한 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈의 수소이온 및 전자 전달 기구를 나타내는 모식도이다.

[57] 도 9는 본 발명의 일 구현예에 따른 기체분리막으로 산소분리막을 이용한 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈의 메탄가스 개질의 모식도이다.

[58] 도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 기체분리막으로 산소분리막을 이용한 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈의 다중 커플링 반응을 나타내는 개략도이다.

[59] 도 11은 본 발명의 일 구현예에 따른 기체분리막으로 수소분리막을 이용한 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈의 메탄가스 개질 공정을 나타내는 개략도이다.

[60] 도 12는 본 발명의 일 구현예에 따른 산소 분리막을 이용한 제 3 판형 모듈의 실물 사진이다.

[61] 도 13은 본 발명의 일 구현예에 따른 산소 분리막을 이용한 제 2판형 모듈의

온도에 따른 산소투과도를 나타낸다.

[62] 도 14은 본 발명의 일 구현예에 따른 산소 분리막을 이용한 제 3 판형 모듈의 온도에 따른 산소투과도를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

[63] 본 발명의 상세한 설명에 앞서, 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 된다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일실시예에 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.

[64] 한 양태에서 본원은 기체분리막 판형 모듈에 관한 것이다. 본 발명의 일 구현예에서 상기 기체분리막 판형 모듈은 복수개의 공규가 형성된 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체; 상기 복수개의 공규가 형성하는 각각의 공간을 상기 지지체 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 복수개의 판형 기체 분리막; 상기 판형 기체분리막 및 상기 지지체의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층; 및 상기 판형 기체분리막의 하면과 상기 지지체의 공규 내측면 상부에 접하여 위치하는 하부 다공성 전극활성층을 포함하고, 상기 상부 다공성 전극활성층은 지지체층을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전되는, 기체분리막 판형 모듈로, 이하 제1 판형 모듈이라 한다.

[65] 본 발명의 또 다른 구현에에서 상기 기체분리막 판형 모듈은 복수개의 공규가 형성된 기체 분리막; 상기 복수개의 공규가 형성하는 각각의 공간을 상기 분리막 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 복수개의 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막; 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층; 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 코팅된 하부 다공성 전극활성층을 포함하고, 상기 상부 다공성 전극활성층은 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전되는, 기체분리막 판형 모듈로, 이하 제2 판형 모듈이라 한다.

[66] 본 발명의 또 다른 구현에에서 상기 기체분리막 판형 모듈은 복수개의 띠가 일정한 간격으로 이격되어 서로 평행하게 배열되는 형태의 이온 전도성 기체 분리막; 상기 간격이 이루는 각각의 공간을 상기 분리막 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 평행한 띠 형태의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막; 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층; 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 코팅된 하부 다공성 전극활성층을 포함하고, 상기 상부 다공성 전극활성층은 전자 전도성 물질로

이루어진 막을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전되는, 기체분리막 판형 모듈로, 이하 제3 판형 모듈이라 한다.

[67] 분리막이란 2상 사이에서 물질의 이동을 선택적으로 제한하는 기능을 갖는 재질의 계면(Interphase)이라고 정의될 수 있다. 최근 산업의 고도화 및 다변화로 인한 고순도, 고품위의 제품이 요구됨에 따라 분리공정은 대단히 중요한 공정으로 인식되고 있어 화학공업, 식품공업, 약품공업등의 공업분야 뿐만 아니라 의료, 생화학 및 환경분야에 이르기까지 중요한 연구과제가 되고 있다.

[68] 막을 이용한 기체분리는 막에 대한 선택적인 가스투과원리에 의하여 진행된다. 즉 기체혼합물이 막표면에 접촉하였을때 기체성분은 막속으로 용해, 확산하게 되는데 이때 각각의 기체성분의 용해도와 투과도는 막물질에 대하여 서로 다르게 나타나게 된다. 기체분리에 대한 추진력은 막 양단에 가해지는 특정기체성분에 대한 분압차이다. 특히 분리막을 이용한 막분리공정은 상(Phase)변화가 없고 에너지 소모가 적은 장점 때문에 여러분야에서 광범위하게 응용되고 있다.

[69] 본 발명은 치밀구조의 형석 상(fluorite phase) 이온전도막의 양면에 다공 전기전도성 산화물(예: 페롭스카이트계 또는 스피넬(spinel)계) 또는 다공 금속막이 위치하고 상기 전도막의 양면에 위치한 전기전도성 막이 치밀구조 지지체를 통해 전기적으로 연결되는, 기체 분리막 판형 모듈에 관한 것이다.

[70] 도 1은 이온전도성 분리막을 이용한 기체 분리 과정의 일 예인 산소 분리 과정을 나타낸 것으로, 공기가 공급되는 면에서 산소가 음이온으로 되어 이온전도성 분리막을 투과하고 동시에 전자가 함께 이동하되, 높은 압력과 높은 온도가 분리에 필요한 에너지를 공급하는 페롭스카이트형 분리막을 사용한 산소분리기의 개념을 설명한다. 고온, 고압상태의 산소 혼합기체가 이온화되어 분리막을 통과한 뒤 전자를 내놓고 산소기체로 분리되며, 전자는 산소이온과 반대방향으로 이동한다.

[71] 도 2는 여러 형태의 기체분리막 구조의 일 예로 산소분리막 구조를 나타낸다. 각각의 기체분리막 구조는 이온과 전자의 투과 중 특히 전자의 투과를 어떤 방식으로 일어나도록 하게 할 것인가에 따른 기술적 특징을 중심으로 하여 서로 구별된다. 도 2의 (a)는 전류를 공급하기 위한 외부 전원과 전극이 필요한 순산소분리막이다. 순산소분리막에서 산소이온 투과량은 전류 공급에 의해 정밀하게 조절되고, 산소는 막의 양방향에 위치한 산소분압에 무관하게 어느 방향으로도 이동할 수 있다. 도 2의 (b)는 주로 페롭스카이트(Perovskite) 단일상(single phase)으로 구성되어 산소이온과 전자를 모두 투과시키는 단일상 이온-전자 혼합 전도막을 나타낸다. 도 2의 (c)는 전자와 산소이온을 서로 다른 두개의 상으로 각각 투과시키는 이중상(dual phase) 이온-전자 혼합 전도막을 도시한다. 도 2의 (d)는 화학적 안정성과 산소이온 투과율 사이의 균형을 이루는 새로운 분리막을 구현하기 위한, 단락(short circuit)을 갖춘 이온 전도성 세라믹 분리막이다. 본 발명은 상기 도 2의 (d)에 도시된 단락형(short circuit) 분리막을

이용한 산소분리용 전극지지형 단락 분리막 모듈에 관한 것이다.

[72] 종래기술 (d)는 이온 전도성 분리막 지지체이기 때문에 이 재료의 두께 (통상적: 300μm 내지 1mm) 를 얇게 하는데 한계가 있어 높은 산소 투과율을 얻기 어려우며, 전도성 밀봉소재로 Ag, Pt, Au 와 같은 금속을 사용해야 해서 제조단가가 높아진다는 문제점이 있다. 또한, 대면적화를 하면 전자의 전도경로(conduction path)가 길어져서 저항이 증가하므로 높은 투과도를 얻기 어렵다.

[73] 본 발명의 공규란 뚫어졌거나 파낸 자리를 의미한다. 복수개의 공규가 형성된 판형 구조물은 예를 들어 창틀과 같은 형상을 갖는다. 본 발명에서는 상기 제1 판형 모듈 및 제2 판형 모듈에 복수개의 공규가 형성된 평판형의 지지체를 포함한다.

[74] 도 3은 본 발명의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체를 이용하여 만든 제 1 판형 모듈의 단면 구조를 나타낸 것이다. 상기 제 1 판형 모듈은 복수개의 공규가 형성된 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체(10); 상기 복수개의 공규가 형성하는 각각의 공간을 상기 지지체 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 복수개의 판형 기체 분리막(20); 상기 판형 기체분리막 및 상기 지지체의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층(30); 및 상기 판형 기체분리막의 하면과 상기 지지체의 공규 내측면 상부에 접하여 위치하는 하부 다공성 전극활성층(40)을 포함하고, 상기 상부 다공성 전극활성층은 지지체층을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전된다. 상기 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체(10)는 모듈의 프레임을 형성하며 2개 이상의 단위모듈을 연결하므로 전기전도성이 있는 물질로 구성된다.

[75] 도 4a는 기체분리막을 산소분리막으로 이용한 제 1 판형 모듈의 산소 분리공정을 개략적으로 나타낸다. 산소 이온은 높은 산소분압 상태인 판형 모듈 하부에서 낮은 산소분압 상태인 판형 모듈 상부 방향으로 상기 산소분리막을 음이온인 산소 이온 형태로 투과(51)하며 전자는 지지체를 통해서 상기 상부 다공성 전극활성층과 촉매층인 상기 하부 다공성 전극활성층 사이를 산소이온과 반대방향인 상부로부터 하부를 향한 방향으로 흐른다(52). 산소를 포함하는 가스 혼합물을 판형 모듈 하부로 넣게 되면 상기 하부 다공성 전극활성층을 통해 상기 가스 혼합물이 산소분리막에 도달하고 상기 산소분리막에서 산소는 전자를 얻어 산소이온이 된다. 산소이온이 산소분리막을 투과하여 촉매층인 다공성 전극활성층에 도달하여 전자를 내놓고 이때 산소이온에서 분리된 전자는 지지체를 통해 상부 다공성 전극활성층에서 하부 다공성 전극활성층으로 산소이온과 반대방향으로 이동한다. 본 발명의 일 구현예에서는 이온전도성 산소분리막 두께를 200μm이하로 하여 높은 투과율을 얻을 수 있다.

[76] 도 4b는 기체분리막을 수소분리막으로 이용한 제 1 판형 모듈의 수소 분리

공정을 개략적으로 나타낸다. 수소 이온은 높은 수소분압 상태인 판형 모듈 하부에서 낮은 수소분압 상태인 판형 모듈 상부 방향으로 상기 수소분리막을 양이온인 수소 이온 형태로 투과(61)하며 전자는 지지체를 통해서 상기 하부 다공성 전극활성층과 촉매층인 상기 상부 다공성 전극활성층 사이를 수소이온과 같은 방향인 판형 모듈 하부로부터 상부를 향한 방향으로 흐른다(62). 수소를 포함하는 가스 혼합물을 판형 모듈 하부로 넣게 되면 상기 하부 다공성 전극활성을 통해 상기 가스 혼합물이 수소분리막에 도달하고 상기 수소분리막에서 수소는 전자를 잃어 수소이온이 된다. 이때 수소이온에서 분리된 전자는 지지체를 통해 상부 다공성 전극활성층으로 수소이온과 같은 방향으로 흐른다. 수소이온이 수소분리막을 투과하여 촉매층인 다공성 전극 활성층에 도달하면 전자를 얻어 수소기체로 된다. 본 발명의 일 구현예에서는 이온전도성 수소분리막 두께를 150μm이하로 하여 높은 투과율을 얻을 수 있다. 상기 서멧은 CH_4, CO 등의 기체에서 수소를 분리해 낸다.

[77] 이와 같이 산소이온 또는 수소이온인 프로톤 전도성 멤브레인을 통한 산소이온 또는 프로톤의 교환과, 지지체층에 의한 전자의 교환반응을 통하여 산소 또는 프로톤을 선택적으로 투과시킨다. 본 발명의 일 구현예에서, 서멧을 이용한 경우 환원기체인 메탄, 일산화탄소, 수소분자 등을 주입해 주어야 한다. 이는 예를 들어, NiO-YSZ 복합체일 경우 환원기체를 주입해야 NiO가 Ni로 환원되므로 서멧형태가 유지되기 때문이다.

[78] 본 발명의 일 구현예에서 상기 가스 혼합물은 300 내지 500 ppm의 이산화탄소가 포함된 합성공기, 대기 중의 공기(ambient air) 또는 공정가스를 사용한다.

[79] 상기와 같은 산소 또는 수소분리는 제 1 판형 모듈의 단위모듈(도 5a)을 통해 일어나며, 상기 단위 이온전체 지지형 기체분리막 판형 모듈이 서로 연결(도 5b)됨으로써 산소 또는 수소분리막 전체의 면적이 커지게 된다. 복수개의 공규가 있는 전자전도 지지체를 이용하면 대면적이 가능하며 공규의 크기에 따라 이온 투과막의 크기 및 두께를 조절할 수 있다. 또한 이를 직렬로 연결하면 콤팩트한 분리막 모듈 형성이 가능하다.

[80] 도 6은 본 발명의 분리막을 이용한 제 2 판형 모듈 구조의 개략도 이다. 상기 모듈은 복수개의 공규가 형성된 기체분리막(20); 상기 복수개의 공규가 형성하는 각각의 공간을 상기 분리막 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 복수개의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막(10); 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층(30); 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 코팅된 하부 다공성 전극활성층(40)을 포함하고, 상기 상부 다공성 전극활성층은 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전된다. 본 발명의 일 구현예에서 상기 기체분리막(20) 및/또는 상기 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막(100)은 평판형이다.

[81] 도 7은 본 발명의 분리막을 이용한 제 3 판형 모듈 구조의 개략도 이다. 상기 모듈은 복수개의 띠가 일정한 간격으로 이격되어 서로 평행하게 배열되는 형태의 이온 전도성 기체 분리막(20); 상기 간격이 이루는 각각의 공간을 상기 분리막 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 평행한 띠 형태의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막(100); 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층(30); 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 코팅된 하부 다공성 전극활성층(40)을 포함하고, 상기 상부 다공성 전극활성층은 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전된다. 상기 평행하게 배열된 띠 형태의 기체분리막 사이 공간에 띠 형태의 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 위치하여 상면부를 위에서 보았을 때, 띠 형태의 전자 전도성 물질로 이루어진 막 및 기체분리막이 노출된다.

[82] 상기 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈은 기체분리막의 형태에 따라 분류한 것이며, 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈의 기체분리막은 상기 두 모듈 모두 모듈의 프레임 역할을 하여 분리막 위치하고, 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 상기기 기체분리막의 예를 들면 상기 제 2 판형 모듈에 사용되는 기체분리막의 공규 또는 제 3 판형모듈에서의 평행한 기체분리막 사이의 간격에서 기체분리막을 덮는 구조로 위치한다. 상기 기체분리막 및 전자 전도성막이 이루는 평판형 구조에 상부 및 하부에 전극활성층을 코팅되는 것이다.

[83] 본 발명의 상기 제 1 판형 모듈의 지지체, 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈의 막은 전기 전도성이 있는 물질이며, 본 발명의 일 구현예에서 상기 전자 전도성 물질은 기체분리막 재료 복합체인 서멧(Cermet), 전자 전도성 금속산화물, 및 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체 중에서 선택된다. 상기 서멧은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나와 이온전도성 전해질 재료의 복합체이고, 상기 이온전도성 전해질 재료는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates), $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지며, 상기 서멧에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료이다. 본 발명의 일 구현예에서 상기 서멧은 복합체로 형성되는 소결공정을 1200 내지 1500℃의 고온으로 진행하여 치밀구조를 형성하게 된다. 본 발명의 일 구현예에서 상기 니켈합금은 인코넬(Inconel)로, 상기 인코넬은 니켈을 주체로 하여 15%의 크로뮴, 6 내지 7%의 철, 2.5%의 타이타늄, 1% 이하의 알루미늄·망가니즈·규소를 첨가한 내열합금이다.

[84] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 전자전도성 금속산화물에는 페롭스카이트

계열인, 스트론튬 타이타늄 페라이트($SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, STF), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum strontium ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(Lanthanum strontium Cobatite, LSC), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF), 스피넬 계 산화물인 망간 페라이트 ($MnFe_2O_4$), 니켈 페라이트($NiFe_2O_4$) 등이 있고, 본 발명의 일 구현예에서는 치밀구조 형성을 위해 1200 내지 1500℃의 고온공정에서 소결한다.

[85] 또한, 본 발명의 일 구현예에서 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체를 이루는 이온전도성 전해질 재료는, 산소분리막 또는 수소분리막 재료에서 선택된다. 상기 산소분리막 재료는 이트리아 안정지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리니아 주입 세리아(Gd-doped ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm-doped Ceria), 및 란타늄갈레이트 (Lanthanum gallates) 중에서 선택되고, 수소분리막 재료는 Perovskite계열인 $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, 또는 Pyrochlore 계열인 $La_2Zr_2O_7$, $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택된다. 상기 산소분리막 재료 또는 상기 수소분리막 재료 중에서 선택된 이온전도성 전해질 재료는 상기 전자전도성 금속산화물과 복합체를 이룬다.

[86] 상기 이온전도성 전해질 재료와 상기 전자전도성 금속산화물은 복합체를 형성할 때 하나의 성분이 부피비 20 내지 80%를 차지하며, 이는 전도성을 확보하기 위해서이다. 본 발명의 일 구현예에서 상기 이온전도성 전해질 재료와 상기 전자전도성 금속산화물의 부피비는 각각 50%이다. 상기와 같은 복합체는 분리막과 열팽창계수 차이가 적어서 안정된 구조를 취하며, 제조시 소결공정에서 수축률 제어에 유리해 생산성이 향상되는 효과를 가져온다.

[87] 특히, 지지체 및 막 재료로 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체를 선택하는 경우, 상기 이온전도성 전해질 재료는 기체분리막 재료와 동일한 재료를 사용할 수 있기 때문에 동시 소결시 기체분리막과 전자전도성 막 사이의 열팽창 계수 차이를 최소화할 수 있다.

[88] 도 8a는 기체분리막으로 산소분리막을 사용한 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형모듈의 산소 분리공정으로, 개략적으로 설명하면 다음과 같다. 산소 이온은 높은 산소분압 상태인 모듈 하부에서 낮은 산소분압 상태인 모듈 상부 방향으로 상기 산소분리막을 음이온인 산소 이온 형태로 투과(51)하며, 전자는 전도성 막을 통해서 상기 상부 다공성 전극활성층과 촉매층인 상기 하부 다공성 전극활성층 사이를 산소이온과 반대방향인 상부로부터 하부를 향한 방향으로 흐른다(52). 산소를 포함하는 가스 혼합물을 모듈 하부로 넣게 되면 상기 하부 다공성 전극활성층을 통해 상기 가스 혼합물이 산소분리막에 도달하고 상기

산소분리막에서 산소는 전자를 얻어 산소이온이 된다. 산소이온이 산소분리막을 투과하여 촉매층인 다공성 전극활성층에 도달하여 전자를 내놓고 이때 산소이온에서 분리된 전자는 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상부 다공성 전극활성층에서 하부 다공성 전극활성층으로 산소이온과 반대방향으로 이동한다.

[89] 도 8b는 기체분리막으로 수소분리막을 사용한 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형모듈의 수소 분리 공정을 개략적으로 나타낸다. 수소 이온은 높은 수소분압 상태인 모듈 하부에서 낮은 수소분압 상태인 모듈 상부 방향으로 상기 수소분리막을 양이온인 수소 이온 형태로 투과(61)하며 전자는 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해서 상기 하부 다공성 전극활성층과 촉매층인 상기 상부 다공성 전극활성층 사이를 수소이온과 같은 방향인 모듈 하부로부터 상부를 향한 방향으로 흐른다(62). 수소를 포함하는 가스 혼합물을 모듈 하부로 넣게 되면 상기 하부 다공성 전극활성을 통해 상기 가스 혼합물이 수소분리막에 도달하고 상기 수소분리막에서 수소는 전자를 잃어 수소이온이 된다. 이때 수소이온에서 분리된 전자는 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상부 다공성 전극활성층으로 수소이온과 같은 방향으로 흐른다. 수소이온이 수소분리막을 투과하여 촉매층인 다공성 전극 활성층에 도달하면 전자를 얻어 수소기체로 된다. 본 발명의 일 실시예에서는 이온전도성 수소분리막 두께를 50내지 300μm 범위로 하여 높은 투과율을 얻을 수 있다.

[90] 본 발명의 일 구현예에서 상기 가스 혼합물은 300~500 ppm의 이산화탄소가 포함된 합성공기, 대기 중의 공기(ambient air) 또는 공정가스를 사용한다.

[91] 본 발명의 제 1 판형 모듈, 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형모듈에서 사용되는 기체분리막은 예를 들면 수소 또는 산소이온을 전달하는 물질로, 상기 기체분리막은 두께가 50 내지 500μm인 수소분리막 또는 산소분리막이고, 상기 산소분리막은 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm doped-Ceria), 및 란타늄갈레이트 (Lanthanum gallates) 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지고, 상기 수소분리막은 $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어진다.

[92] 본 발명의 제 1 판형 모듈, 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형모듈에서 사용되는 전극활성층은, 제 1 판형모듈의 경우(도 3참조) 지지체(10)와 기체분리막(20) 및 지지체 상면에 형성된 촉매층인 상부 다공성 전극 활성층(30)이 상기 지지체를 통해 상기 판형 기체분리막의 하면과 상기 지지체의 공규 내측면 상부에 접하여 위치하는 하부 다공성 전극활성층(40)으로 전기적으로 연결되도록 구성되어 있다. 제 2 판형 모듈의 경우(도 6참조) 판 형태의 전자 전도성 물질로 이루어진 막(100)이 접하여 있는 기체분리막(20) 구조의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성(30)은 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상기 전자 전도성

물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 코팅된 하부 다공성 전극활성층(40)과 전기적으로 연결된다. 제 3 판형 모듈의 경우(도 7참조) 띠 형태의 전자 전도성 물질로 이루어진 막(100)이 접하여 있는 기체분리막(20) 구조의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층(30)은 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 코팅된 하부 다공성 전극활성층(40)과 전기적으로 연결된다.

[93] 본 발명의 일 구현예에서 상기 제 1 판형 모듈, 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형모듈의 상기 전극활성층은 다공성 금속, 다공성 서멧(Cermet), 및 다공성 전자전도성 금속산화물 중에서 선택되고, 상기 다공성 금속은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나이다. 상기 전자전도성 금속산화물은, 스트론튬 타이타늄 페라이트($SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, STF), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum strontium ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(Lanthanum strontium Cobatite, LSC), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF), 망간 페라이트 ($MnFe_2O_4$), 및 니켈 페라이트($NiFe_2O_4$)중에서 선택되는 하나 이상이다. 상기 서멧은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나와 이온전도성 전해질 재료의 복합체이고, 상기 이온전도성 전해질 재료는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아(Sm doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates), $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지며, 상기 서멧에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료이다.

[94] 상기 제 1 판형 모듈, 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈은 구조상 기체분리막 단일 모듈을 직렬로 연결하면 넓은 면적의 분리막 구조가 가능하다. 또한, 제 1 판형 모듈의 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 또는 제 2 판형 모듈의 기체분리막 지지체로 인해 기계적으로 안정된 구조를 확보할 수 있다. 제 1 판형 모듈에서의 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체의 공규에 접하여 있는 분리막 및 제 2 판형 모듈에서의 기체분리막 공규에 접하여 있는 전자 전도성 물질로 이루어진 막의 간격 및 너비 등을 조절함으로써 투과기구에서 전자 전도를 쉽게 변화 시켜 최적의 산소 또는 수소 투과조건을 취할 수 있다. 또한 제 2 판형 모듈과 같은 기체분리 기작을 갖는 제 3 판형 모듈에서도 띠형태의 분리막 및 전자전도성 막의 넓이 및 간격을 쉽게 조절하여 전자 전도 및 최적의 산소 또는 수소 투과조건을 취할 수 있다.

[95] 상기와 같은 본 발명의 판형 모듈(제 1 판형모듈, 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형모듈)을 이용한 산소 또는 수소분리는 모듈에 위치한 기체분리막 전체에서

일어나므로, 산소 또는 수소분리막의 면적을 크게 할 수 있다. 또한 이를 직렬로 연결하면 콤팩트한 분리막 모듈 형성이 가능하다.

[96] 또 다른 측면에서 본 발명은 상술한 기체분리막 판형 모듈의 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법은 제 1 판형모듈, 제 2 판형모듈 및 제 3 판형모듈의 제조 방법으로, 상기 제 1 판형 모듈의 제조방법은 테이프 캐스팅(Tape Casting) 공정을 이용하여 복수개의 공규가 있는 판형 다공 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 테이프(tape)를 제조하는 단계; 복수개의 기체분리막 테이프로 상기 복수개의 공규를 덮되, 각각의 상기 기체분리막이 서로 분리되어 위치하도록 상기 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 테이프 상면에 적층하는 단계; 상기 적층하는 단계를 거친 후 치밀화를 위해, 상기 기체분리막 테이프와 상기 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 테이프를 1200 내지 1500℃에서 동시소결하는 단계; 및 상기 공규를 덮은 기체분리막의 상면과 상기 지지체의 상면 및 상기 공규 내부에 노출된 기체분리막의 하면과 상기 공규의 내측면 상부에 다공성 전극활성층을 코팅하는 단계를 포함한다.

[97] 상기 제 2 판형 모듈의 제조방법은 테이프 캐스팅(Tape Casting) 공정을 이용하여 복수개의 공규가 있는 기체분리막 테이프(tape)를 제조하는 단계; 복수개의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프로 상기 복수개의 공규를 덮되, 각각의 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 서로 분리되어 위치하도록 상기 기체분리막 테이프 상면에 적층하는 단계; 상기 적층하는 단계를 거친 후 치밀화를 위해, 상기 기체분리막 테이프와 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프를 1200 내지 1500℃에서 동시소결하는 단계; 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면, 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 다공성 전극활성층을 코팅하는 단계를 포함한다.

[98] 상기 제 3 판형 모듈의 제조방법은 테이프 캐스팅(Tape Casting) 공정을 이용하여 복수개의 띠 형태의 기체분리막 테이프(tape)를 제조하는 단계; 상기 복수개의 기체분리막을 일정한 간격으로 이격하여 서로 평행하게 배열하고, 띠 형태의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프로 상기 간격이 이루는 각각의 공간을 덮되, 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프는 서로 분리되어 위치하도록 상기 기체분리막 테이프 상면에 적층하는 단계; 상기 적층하는 단계를 거친 후 치밀화를 위해, 상기 기체분리막 테이프와 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프를 1200 내지 1500℃에서 동시 소결하는 단계; 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면, 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 다공성 전극활성층을 코팅하는 단계를 포함한다.

[99] 상기 판형 모듈에 형성되는 전극 활성층은 그 표면에서 산소분자의 이온화반응($O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$)과 수소이온의 기체화반응($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)이 일어날 수 있도록 코팅되어야 하며, 산소기체가 전해질 표면으로 확산하여 이온화될 수 있고,

수소이온이 전자와 결합하여 기체가 될 수 있도록 다공성 구조를 유지한다. 본 발명의 일 구현예에서 상기 기체분리막 및 상기 다공성 전극활성층 코팅에는 dip-coating, screein print, 또는 CVD 방법을 사용한다.

[100] 상기 제 1 판형 모듈의 지지체, 기체분리막 및 다공성 전극활성층에 사용되는 물질은 상술한 제 1 판형 모듈의 각 물질을 사용하여 형성되며 또한 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈의 기체분리막, 치밀구조 전도성 막 및 전극활성층에 사용되는 물질은 상술한 제 2 판형 모듈 및 제 3 판형 모듈의 각 물질을 사용하여 형성된다.

[101] 또 다른 측면에서 본 발명은 상술한 기체분리막 판형 모듈을 이용한 탄화 수소 개질방법에 관한 것이다. 상기 방법은 기체분리막 판형 모듈인 제 1 판형모듈, 제 2 판형모듈 및 제 3 판형모듈을 이용하여 상기 기체분리막 판형 모듈에서 선택되는 한 모듈을 경계로 내부 공간이 제 1공간 및 제 2공간으로 나누어지고 탄화수소 개질장치의 제 1공간의 전극 활성층은 서멧, 란타늄 스트론튬 크로마이트(Lanthanum strontium chromit, LSCr) 또는 란타늄 스트론튬 타이타네이트(Lanthanum strontium titanate, LSTi)에서 선택된 하나이고, 온도를 500 내지 900℃로 유지한 상태에서 상기 개질장치의 상기 제 1공간의 면과 접하도록 탄화수소계 연료기체를 공급하는 단계; 및상기 제 1공간 및 상기 제 2공간, 또는 상기 제 1공간에서 합성가스를 수득하는 단계를 포함한다.

[102] 본 발명의 한 구현예에서, 상기 탄화수소 개질방법은, 상기 합성가스를 수득하는 단계 전에, 상기 개질장치의 제 2공간에 상기 분리막 모듈의 다른 면과 접하도록 공기(air)를 1기압 내지 10기압의 압력으로 공급하는 단계를 더 포함할 수 있다. 탄화수소 개질시 본 발명의 기체분리막 판형 모듈의 다공성 전극활성층은 서멧, 란타늄 스트론튬 크로마이트(Lanthanum strontium chromit, LSCr) 또는 란타늄 스트론튬 타이타네이트(Lanthanum strontium titanate, LSTi)에서 선택된 하나의 물질로 이루어진 전극활성층을 사용한다.

[103] 도 9는 제 2 판형 모듈 또는 제 3 판형 모듈의 기체분리막으로 산소분리막을 이용한 메탄가스 개질에 관련된 모식도이다. 본 발명의 한 구현예에서 상기 탄화수소계 연료기체는 메탄(CH_4)이고 상압 상태로 공급된다. 상기 탄화수소계 연료기체는 환원성 기체이기 때문에 산소 분압차를 유발하여 반대편의 전극으로부터 산소를 이동하는 구동력을 부여한다. 따라서 산소는 이온형태로 분리막을 투과하고, 전자는 전도성 막을 통해서 하부 다공성 전극 활성층(40)으로부터 상부 다공성 전극 활성층(30)으로 흐른다. 분리막을 이용한 탄화수소 개질시 반대편 전극이 위치한 제 2공간에 공급된 공기(air)로부터 산소가 빠져나가고 질소는 잔류하게 된다. 이 경우 전기에너지를 사용하지 않기 때문에 탄화수소계 연료기체의 개질을 통한 합성기체(예: H_2+CO)의 생산단가를 낮출 수 있다. 상기 제조된 합성기체는 제 1공간에서 당업자에게 알려진 포집공정을 통해 수득될 수 있다. 제 1 판형 모듈의 경우 제 2 판형 모듈 또는 제 3 판형 모듈의 전도성 막의 역할을 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체가

대신하는 것으로, 전자는 전자 전도성 지지체를 통해서 하부 다공성 전극 활성층으로부터 상부 전극 활성층으로 흐른다.

[104] 도 10은 제 2 판형 모듈 또는 제 3 판형 모듈의 기체분리막으로 산소분리막을 이용한 판형 모듈에서 다중 커플링 반응을 나타내는 개략도이다. 상기 판형 모듈을 이용한 탄화수소 개질시 상부 전극활성층(30)에 CO_2, H_2O, N_2등의 가스를 주입하면, 산소가 빠져나가 하부 전극활성층(40)에도 동시에 CO, H_2, NH_3 등의 환원 가스 제조가 가능하다. 분리막 모듈을 이용한 탄화수소 개질에서 연료기체인 메탄은 환원성 기체이기 때문에 산소 분압차를 유발하여 반대편의 산소를 이동하는 구동력을 부여한다. 산소 이온은 높은 산소분압 상태인 다공성 전극활성층에서 낮은 산소분압 상태인 반대편 전극활성층 방향으로 상기 산소분리막을 산소 이온 형태로 투과하며 전자는 상기 기체분리막층의 사이의 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해서 산소이온과 반대 방향으로 흐른다.

[105] 제 1 판형 모듈의 경우 제 2 판형 모듈 또는 제 3 판형 모듈의 전도성 막의 역할을 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체가 대신하는 것으로, 상기 산소 분압차에 의해 산소 이온은 높은 산소분압 상태인 다공성 전극활성층에서 낮은 산소분압 상태인 반대편 전극활성층 방향으로 상기 산소분리막을 음이온인 산소 이온 형태로 투과한다. 하지만 전자는 지지체를 통해 흐르며, 산소이온과 반대방향으로 흐른다.

[106] 이와 같이 기체분리막 모듈에서는 전도성 기체분리막을 통한 산소이온의 교환과, 연결재에 의한 전자의 교환반응을 통하여 산소를 선택적으로 투과시킨다. 기존의 혼합전도성 물질 또는 이온 및 수소이온 전도성 산화물과의 복합체를 이용한 분리막은 환원 가스 분위기에서 분해되거나 상변화 문제가 있어 위의 조건에서는 실현되기 어렵다.

[107] 본 발명의 한 구현예에서 상기 산소분리막 모듈을 이용한 탄화수소 개질과 다중 커플링 반응은 상기 분리막 모듈이 속한 공간의 온도가 500 내지 900℃이고, 상기 수증기 및 질소의 공급 압력이 상압에서 약 10기압 범위인 조건이 필요하며, 이때 연료기체인 메탄은 상압 상태로 공급된다. 상기 다중 커플링 반응에서 생성된 암모니아는 당업자에게 알려진 암모니아 포집공정은 어느 것이든 적용하여 포집할 수 있다.

[108] 본 발명의 한 구현예에서, 기체분리막 모듈의 하부 전극 활성층을 서멧을 사용하면 서멧에 환원기체인 메탄뿐 아니라 메탄올, 에탄올, 프로판, 부탄 등 탄화수소계 연료기체를 사용할 수 있다. 이는 예를 들어, NiO-YSZ 복합체일 경우 환원기체를 공급해야 NiO가 Ni로 환원되므로 서멧형태가 유지되기 때문이다.

[109] 도 11은 기체분리막으로 수소분리막을 이용한 제 1 판형 모듈 및 제 2 판형 모듈에서 메탄가스 개질 공정을 나타내는 개략도이다. 본 발명의 한 구현예에서 상기 제 1공간에 수소, 일산화탄소가 혼합된 탄화수소인 메탄가스를 공급한다. 수소는 상기 조건에서 높은 수소분압 상태인 하부 전극활성층이 위치한 모듈 하부 제 1공간에서 낮은 수소분압 상태인 모듈 상부 제 2공간으로 상기 수소이온

전도성 분리막을 수소 이온 형태로 투과하며 전자는 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해서 수소 이온과 같은 방향인 모듈 하부로부터 상부를 향한 방향으로 흐른다. 수소를 포함하는 탄화수소 혼합물을 모듈 하부로 넣게 되면 상기 제 1공간에 위치한 전극활성층을 통해 상기 가스 혼합물이 수소이온 전도성 분리막에 도달하고 상기 수소이온 전도성 분리막에서 수소는 전자를 잃어 수소이온이 된다. 이때 수소이온에서 분리된 전자는 전도성 막을 통해 다공성 전극활성층으로 수소이온과 같은 방향으로 흐른다. 수소이온이 수소이온전도성 분리막을 투과하여 촉매층인 다공성 전극 활성층에 도달하면 전자를 얻어 수소기체로 된다. 제 1 판형 모듈의 경우 제 2 판형 모듈 또는 제 3 판형 모듈의 전도성 막의 역할을 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체가 대신하는 것으로, 전자는 전자 전도성 지지체를 통해 흐르며, 상기 제 2 판형 모듈 또는 제 3 판형 모듈과 같이 수소분리막을 통해 투과되는 수소이온과 같은 방향으로 흐른다. 상기 제조된 수소는 당업자에게 알려진 수소 포집공정은 어느 것이든 적용하여 포집할 수 있다. 또한 상기 제 1공간에는 일산화탄소가 잔류하게 되며, 역시 알려진 일산화탄소 포집공정은 당업자에게 알려진 어느 것이든 적용하여 포집가능하다.

[110] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해서 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[111] **실시예**

[112] **실시예 1. 산소분리막을 이용한 제 2 판형 모듈의 제조 및 온도에 따른 산소 투과도**

[113] 이온전도성 기체분리막으로 산소이온 투과막인, 두께 50 μm인 가돌리니아 주입 세리아(Gd-doped ceria, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$)테이프를 준비하였다. 복수개의 치밀한 전자전도성 막 테이프는 열팽창계수(Thermal Expansion Coefficient, TEC) 차이를 최소화하기 위하여 가돌리니아 주입 세리아-란타늄스트론튬 코발트 페라이트(GDC-LSCF) 복합체를 사용하였으며, 복합체의 성분별 부피비는 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 80 vol%와 란타늄스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanumstrontium cobalt ferrite, LSCF) 20 vol%로 선택하여 적층하였다. 치밀화를 위해 1350℃에서 5시간동안 소결하였다. 소결 후, 전자 전도 다공성 코팅층으로 란타늄스트론튬 코발트(Lanthanumstrontium cobalt)를 선택하여 스크린 프린트 방법을 이용하여 코팅하였으며 코팅층의 접합을 위하여 1000℃에서 3시간동안 열처리하였다. 상기 모듈 제작 후 온도에 따른 산소투과도를 측정한 결과(도 13), 750℃에서 0.3 cc/cm^2min 이상의 높은 산소 투과도를 확인하였다.

[114] **실시예 2. 산소분리막을 이용한 제 3 판형 모듈의 제조 및 온도에 따른 산소투과도**

[115] 이온전도성 기체분리막으로 산소이온 투과막인, 두께 100μm인 띠 형태의 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$)테이프를 준비하였다.

복수개의 치밀한 띠형태의 전자전도성 막 테이프는 열팽창계수(Thermal Expansion Coefficient, TEC) 차이를 최소화하기 위하여 가돌리늄 주입 세리아-란타늄스트론튬 망가나이트(GDC-LSM) 복합체를 사용하였으며, 복합체의 성분별 부피비는 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 80 vol%와 란타늄스트론튬 망가나이트(Lanthanumstrontium Manganite, LSM) 20 vol%로 선택하여 적층하였다. 치밀화를 위해 1350℃에서 5시간동안 소결하였다. 소결 후, 전극 활성층으로 란타늄스트론튬 코발트(Lanthanumstrontium cobalt)를 선택하여 스크린 프린트 방법을 이용하여 상부 및 하부에 코팅하였으며 코팅층의 접합을 위하여 1000℃에서 3시간동안 열처리하여 도 12와 같이 원형 기체분리막 unit cell 및 대면적 사각형 기체분리막 모듈 (5.5 cm × 5.5 cm)을 제작하였다.

[116] 상기 모듈 제작 후 온도에 따른 산소투과도를 측정한 결과를 도 14에 나타내었다. 700 내지 850℃에서 측정하였으며 온도가 높아질수록 산소투과도가 증가하였다. 700℃에서 0.5 cc/cm^2min이상인 높은 산소 투과도를 확인하였다.

[117] 이상에서 본원의 예시적인 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본원의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본원의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본원의 권리범위에 속하는 것이다.

[118] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미로 사용된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.

[119]

[120] [부호의 설명]

[121] 10. 판형 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체

[122] 20. 기체분리막

[123] 30. 상부 다공성 전극활성층

[124] 40. 하부 다공성 전극활성층

[125] 51. 산소 이온 흐름

[126] 52. 산소분리막 전자 흐름

[127] 61. 수소 이온 흐름

[128] 62. 수소분리막 전자 흐름

[129] 100. 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막

[130]

청구범위

[청구항 1] 복수개의 공규가 형성된 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체;
상기 복수개의 공규가 형성하는 각각의 공간을 상기 지지체 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 복수개의 판형 기체 분리막;
상기 판형 기체분리막 및 상기 지지체의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층; 및
상기 판형 기체분리막의 하면과 상기 지지체의 공규 내측면 상부에 접하여 위치하는 하부 다공성 전극활성층을 포함하고,
상기 상부 다공성 전극활성층은 지지체층을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전되는,
기체분리막 판형 모듈.

[청구항 2] 복수개의 공규가 형성된 기체 분리막;
상기 복수개의 공규가 형성하는 각각의 공간을 상기 분리막 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 복수개의 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막;
상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층; 및
상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 코팅된 하부 다공성 전극활성층을 포함하고,
상기 상부 다공성 전극활성층은 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전되는,
기체분리막 판형 모듈.

[청구항 3] 복수개의 띠가 일정한 간격으로 이격되어 서로 평행하게 배열되는 형태의 이온 전도성 기체 분리막;
상기 간격이 이루는 각각의 공간을 상기 분리막 상면에 접하며 덮고, 서로 분리되어 위치하는 평행한 띠 형태의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막;
상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면에 코팅된 상부 다공성 전극활성층; 및
상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 코팅된 하부 다공성 전극활성층을 포함하고,
상기 상부 다공성 전극활성층은 전자 전도성 물질로 이루어진 막을 통해 상기 하부 다공성 전극활성층으로 통전되는,
기체분리막 판형 모듈.

[청구항 4] 제 1항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 전도성 물질은 서멧(Cermet), 전자 전도성 금속산화물, 및 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체 중에서 선택되는,
기체분리막 판형 모듈.

[청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 서멧은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나와 이온전도성 전해질 재료의 복합체이고,
상기 이온전도성 전해질 재료는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates), $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지며,
상기 서멧에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인,
기체분리막 판형 모듈.

[청구항 6] 제 4 항에 있어서,
상기 전자전도성 금속산화물은, 스트론튬 타이타늄 페라이트($SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, STF), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum strontium ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(Lanthanum strontium Cobatite, LSC), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF), 망간 페라이트($MnFe_2O_4$), 및 니켈 페라이트($NiFe_2O_4$)중에서 선택되는 하나 이상이고,
상기 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체는, 이온전도성 전해질 재료와 상기 전자전도성 금속산화물로 구성되고, 상기 복합체에서 상기 이온전도성 전해질 재료의 부피비는 20 내지 80%이며,
상기 이온전도성 전해질 재료는, 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리니아 주입 세리아(gadolinia doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Smaria doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates) $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상이고,

상기 복합체에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인,
기체분리막 판형 모듈.

[청구항 7] 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 기체분리막은 두께가 50 내지 500μm인 수소분리막 또는 산소분리막이고,
상기 산소분리막은 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm doped-Ceria), 및 란타늄갈레이트 (Lanthanum gallates) 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지고,
상기 수소분리막은 $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지는,
기체분리막 판형 모듈.

[청구항 8] 제 1 항 내지 제 3항 중 어느 한항에 있어서,
상기 다공성 전극활성층은 다공성 금속, 다공성 서멧(Cermet), 및 다공성 전자전도성 금속산화물 중에서 선택되고,
상기 다공성 금속은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나인,
기체분리막 판형 모듈.

[청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 전자전도성 금속산화물은, 스트론튬 타이타늄 페라이트($SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, STF), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum strontium ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(Lanthanum strontium Cobatite, LSC), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF), 망간 페라이트($MnFe_2O_4$), 및 니켈 페라이트($NiFe_2O_4$)중에서 선택되는 하나 이상인,
기체분리막 판형 모듈.

[청구항 10] 제 8 항에 있어서,
상기 서멧은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나와 이온전도성 전해질 재료의 복합체이고,
상기 이온전도성 전해질 재료는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입

세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아(Sm doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates), $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, La2Zr_2O_7, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지며,

상기 서멧에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인,

기체분리막 판형 모듈.

[청구항 11] 테이프 캐스팅(Tape Casting) 공정을 이용하여 복수개의 공규가 있는 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 테이프(tape)를 제조하는 단계;

복수개의 기체분리막 테이프로 상기 복수개의 공규를 덮되, 각각의 상기 기체분리막이 서로 분리되어 위치하도록 상기 판형 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 테이프 상면에 적층하는 단계;

상기 적층하는 단계를 거친 후 치밀화를 위해, 상기 기체분리막 테이프와 상기 판형 다공 전자 전도성 물질로 이루어진 지지체 테이프를 1200 내지 1500℃에서 동시소결하는 단계; 및

상기 공규를 덮은 기체분리막의 상면과 상기 지지체의 상면 및 상기 공규 내부에 노출된 기체분리막의 하면과 상기 공규의 내측면 상부에 다공성 전극활성층을 코팅하는 단계를 포함하는,

기체분리막 판형 모듈의 제조방법.

[청구항 12] 테이프 캐스팅(Tape Casting) 공정을 이용하여 복수개의 공규가 있는 기체분리막 테이프(tape)를 제조하는 단계;

복수개의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프로 상기 복수개의 공규를 덮되, 각각의 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 서로 분리되어 위치하도록 상기 기체분리막 테이프 상면에 적층하는 단계;

상기 적층하는 단계를 거친 후 치밀화를 위해, 상기 기체분리막 테이프와 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프를 1200 내지 1500℃에서 동시소결하는 단계; 및

상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면, 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 다공성 전극활성층을 코팅하는 단계를 포함하는,

기체분리막 판형 모듈의 제조방법.

[청구항 13] 테이프 캐스팅(Tape Casting) 공정을 이용하여 복수개의 띠 형태의 기체분리막 테이프(tape)를 제조하는 단계;

상기 복수개의 기체분리막을 일정한 간격으로 이격하여 서로

평행하게 배열하고, 띠 형태의 치밀구조 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프로 상기 간격이 이루는 각각의 공간을 덮되, 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프는 서로 분리되어 위치하도록 상기 기체분리막 테이프 상면에 적층하는 단계;

상기 적층하는 단계를 거친 후 치밀화를 위해, 상기 기체분리막 테이프와 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막 테이프를 1200 내지 1500℃에서 동시 소결하는 단계; 및

상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 상면, 및 상기 전자 전도성 물질로 이루어진 막이 접하여 있는 기체분리막 구조의 하면에 다공성 전극활성층을 코팅하는 단계를 포함하는,

기체분리막 판형 모듈의 제조방법.

[청구항 14] 제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 전도성 물질은 서멧(Cermet), 전자 전도성 금속산화물, 및 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체 중에서 선택되는,

기체분리막 판형 모듈의 제조방법.

[청구항 15] 제 14 항에 있어서,

상기 서멧은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나와 이온전도성 전해질 재료의 복합체이고,

상기 이온전도성 전해질 재료는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates), $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지며,

상기 서멧에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인,

기체분리막 판형 모듈의 제조방법.

[청구항 16] 제 14 항에 있어서,

상기 전자전도성 금속산화물은, 스트론튬 타이타늄 페라이트($SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, STF), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum strontium ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(Lanthanum strontium Cobatite, LSC), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF), 망간 페라이트

($MnFe_2O_4$), 및 니켈 페라이트($NiFe_2O_4$)중에서 선택되는 하나 이상이고,
상기 이온전도성 전해질 재료-전자전도성 금속산화물 복합체는, 이온전도성 전해질 재료와 상기 전자전도성 금속산화물로 구성되고, 상기 복합체에서 상기 이온전도성 전해질 재료의 부피비는 20 내지 80%이며,
상기 이온전도성 전해질 재료는, 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리니아 주입 세리아(gadolinia doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Smaria doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates) $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상이고,
상기 복합체에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인,
기체분리막 판형 모듈의 제조방법.

[청구항 17] 제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 기체분리막은 두께가 50 내지 500μm인 수소분리막 또는 산소분리막이고,
상기 산소분리막은 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아 (Sm doped-Ceria), 및 란타늄갈레이트 (Lanthanum gallates) 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지고,
상기 수소분리막은 $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지는,
기체분리막 판형 모듈의 제조방법.

[청구항 18] 제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 전극활성층은 다공성 금속, 다공성 서멧(Cermet), 및 다공성 전자전도성 금속산화물 중에서 선택되고,
상기 다공성 금속은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나인,
기체분리막 판형 모듈의 제조방법.

[청구항 19] 제 18 항에 있어서,
상기 전자전도성 금속산화물은, 스트론튬 타이타늄 페라이트($SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, STF), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum strontium ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium

Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(Lanthanum strontium Cobatite, LSC), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF), 망간 페라이트 ($MnFe_2O_4$), 및 니켈 페라이트($NiFe_2O_4$)중에서 선택되는 하나 이상인,

기체분리막 판형 모듈의 제조방법.

[청구항 20] 제 18 항에 있어서,

상기 서멧은 니켈, 니켈 합금, 및 철계 합금 중에서 선택된 하나와 이온전도성 전해질 재료의 복합체이고,

상기 이온전도성 전해질 재료는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리늄 주입 세리아(Gd doped-ceria, GDC), 사마리움 주입 세리아(Sm doped-Ceria), 란타늄 갈레이트(Lanthanum gallates), $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$, 및 $La_2Ce_2O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지며,

상기 서멧에 포함되는 이온전도성 전해질 재료는, 상기 기체분리막과 동일한 재료인,

기체분리막 판형 모듈의 제조방법.

[청구항 21] 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기체분리막 판형 모듈을 경계로 내부 공간이 제 1공간 및 제 2공간으로 나누어지고 탄화수소 개질장치의 제 1공간의 전극 활성층은 서멧, 란타늄 스트론튬 크로마이트(Lanthanum strontium chromit, LSCr) 또는 란타늄 스트론튬 타이타네이트(Lanthanum strontium titanate, LSTi)에서 선택된 하나이고, 온도를 500 내지 900℃로 유지한 상태에서 상기 개질장치의 상기 제 1공간의 면과 접하도록 탄화수소계 연료기체를 공급하는 단계; 및

상기 제 1공간 및 상기 제 2공간, 또는 상기 제 1공간에서 합성가스를 수득하는 단계를 포함하는,

탄화수소 개질방법.

[청구항 22] 제 21 항에 있어서,

상기 탄화수소 개질방법은, 상기 합성가스를 수득하는 단계 전에, 상기 개질장치의 제 2공간에 상기 분리막 모듈의 다른 면과 접하도록 공기(air)를 1기압 내지 10기압의 압력으로 공급하는 단계를 더 포함하는,

탄화수소 개질방법.

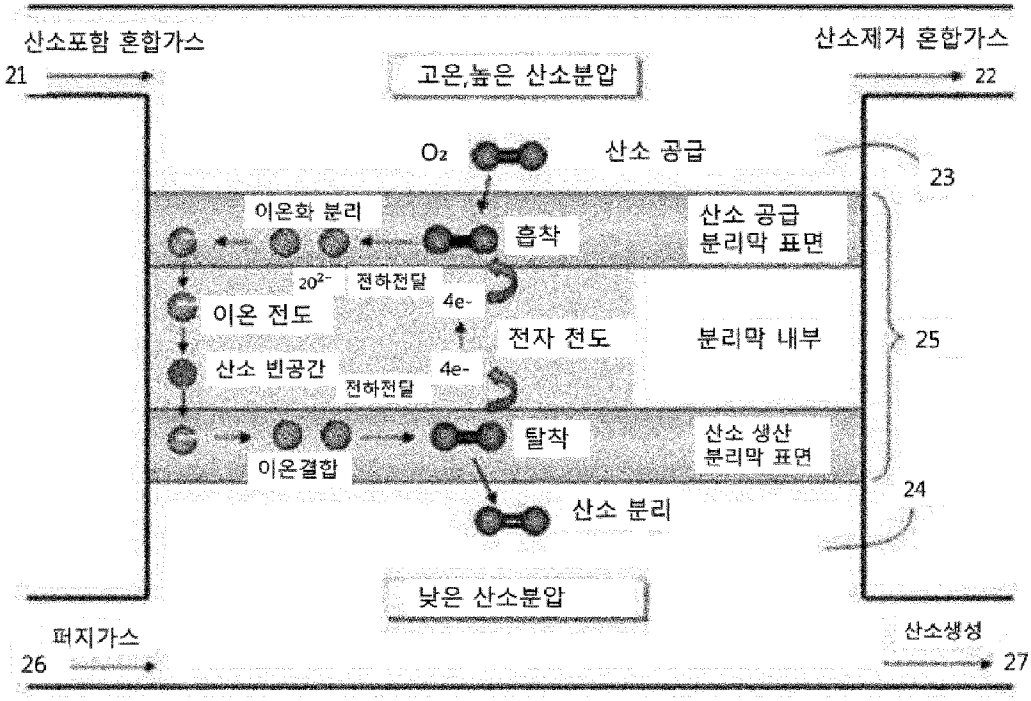
[청구항 23] 제 21 항에 있어서,

상기 탄화수소는 메탄가스(CH_4)이고, 상기 제 1공간에서 수득되는 합성가스는 수소(H_2) 및 일산화탄소(CO)인,
탄화수소 개질방법.

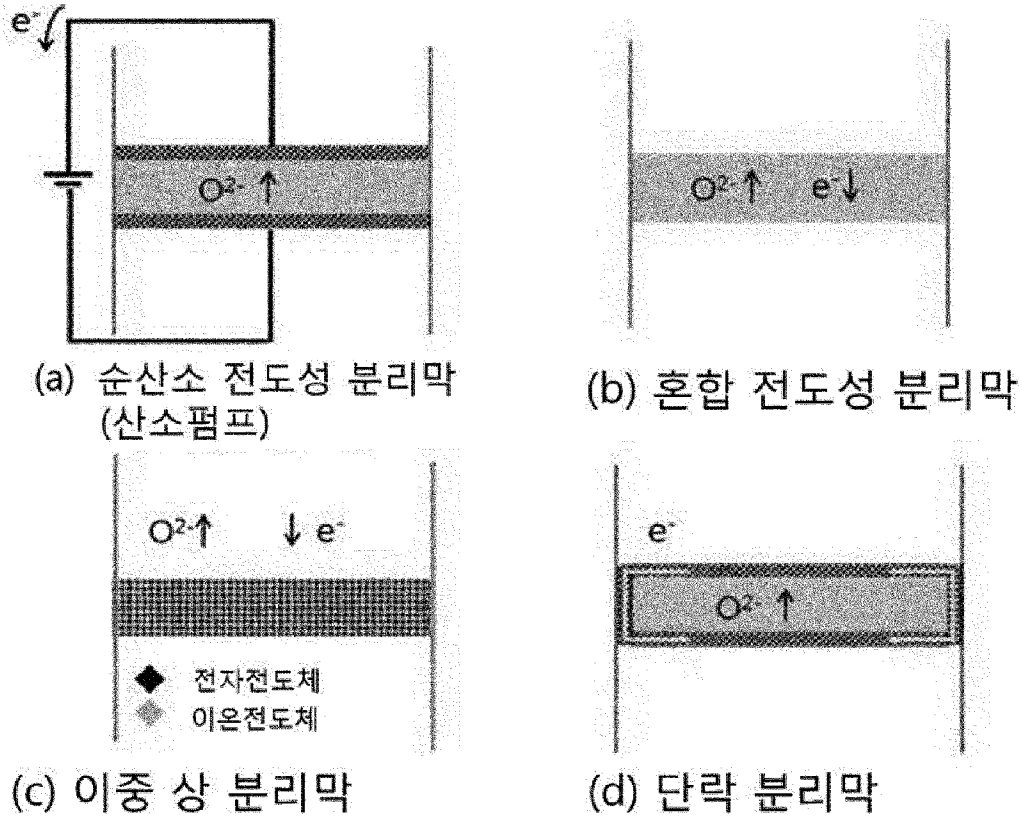
[청구항 24] 제 21 항에 있어서,
상기 탄화수소는 일산화탄소(CO) 및 수소(H_2)가 혼합된 메탄가스(CH_4)이고,
상기 제 1공간에서 수득되는 합성가스는 일산화탄소(CO)이며,
상기 제 2공간에서 수득되는 합성가스는 수소(H_2)인,
탄화수소 개질방법.

[청구항 25] 제 21 항에 있어서,
상기 탄화수소는 이산화탄소(CO_2), 수증기(H_2O) 및 질소(N_2)가 혼합된 가스이고,
상기 제 1공간에서 수득되는 합성가스는 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 암모니아(NH_3)이며,
상기 제 2공간에서 수득되는 합성가스는 일산화탄소(CO) 및 수소(H_2)인,
탄화수소 개질방법.

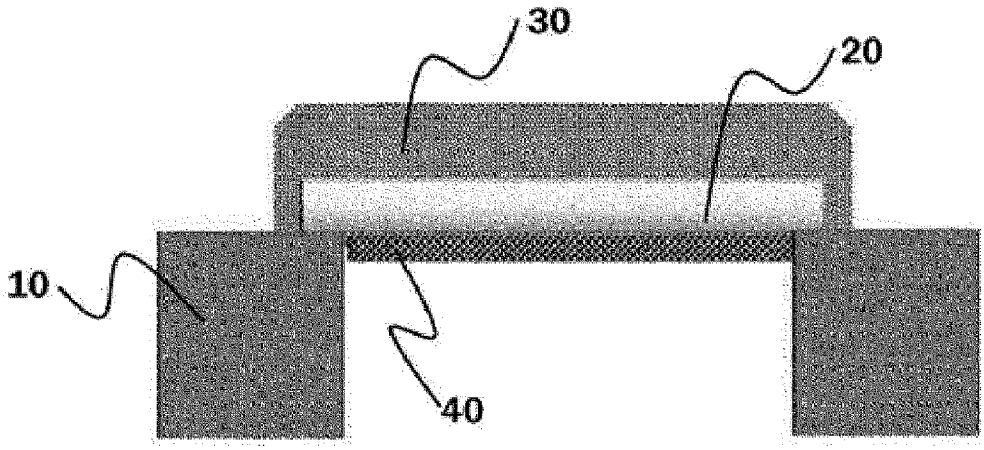
[Fig. 1]


산소포함 혼합가스
21
고온,높은 산소분압
산소제거 혼합가스
22
O2
산소 공급
23
이온화 분리
흡착
산소 공급
분리막 표면
20²⁻
전하전달
4e-
이온 전도
전자 전도
분리막 내부
25
산소 빈공간
4e-
전하전달
탈착
산소 생산
분리막 표면
이온결합
24
산소 분리
낮은 산소분압
퍼지가스
26
산소생성
27

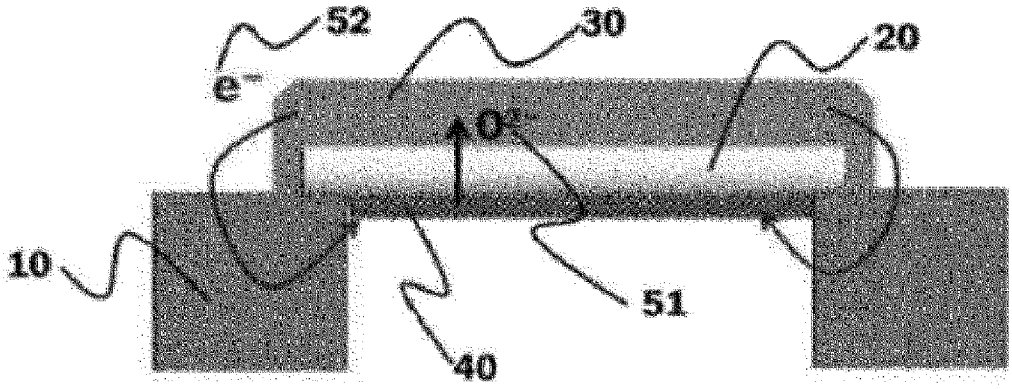
[Fig. 2]


e⁻
O²⁻
(a) 순산소 전도성 분리막
(산소펌프)
O²⁻
e⁻
(b) 혼합 전도성 분리막
O²⁻
e⁻
전자전도체
이온전도체
(c) 이중 상 분리막
e⁻
O²⁻
(d) 단락 분리막

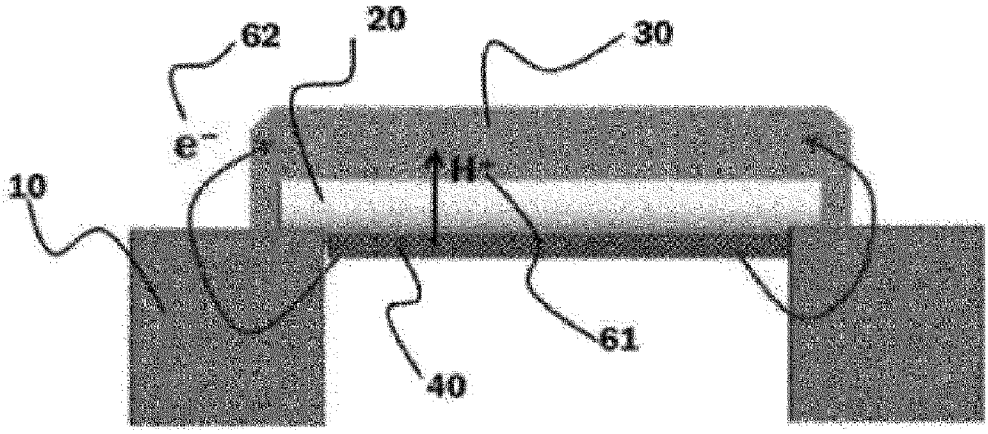
[Fig. 3]



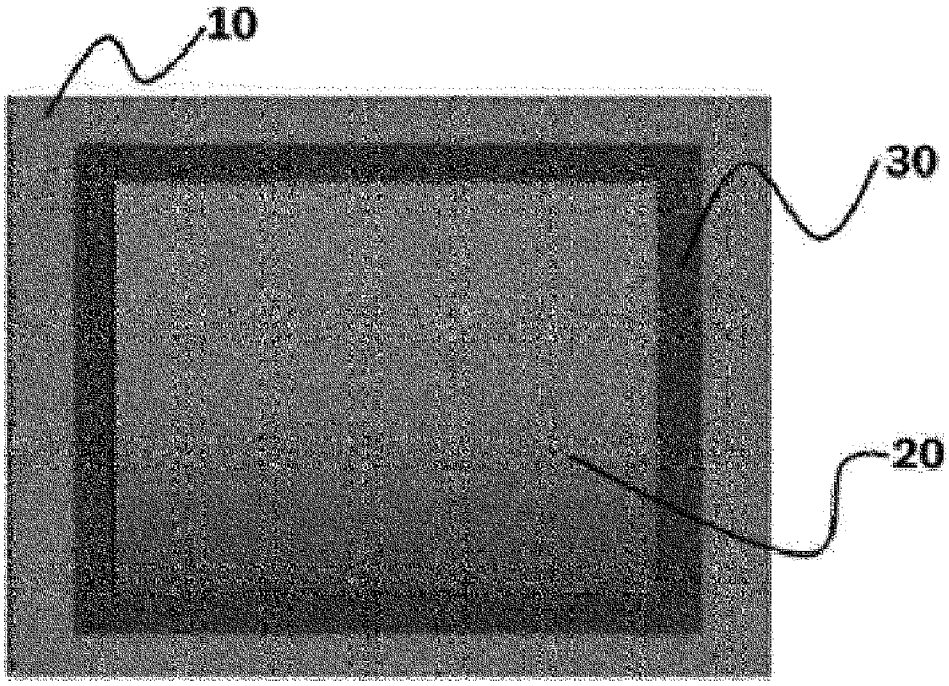
[Fig. 4a]



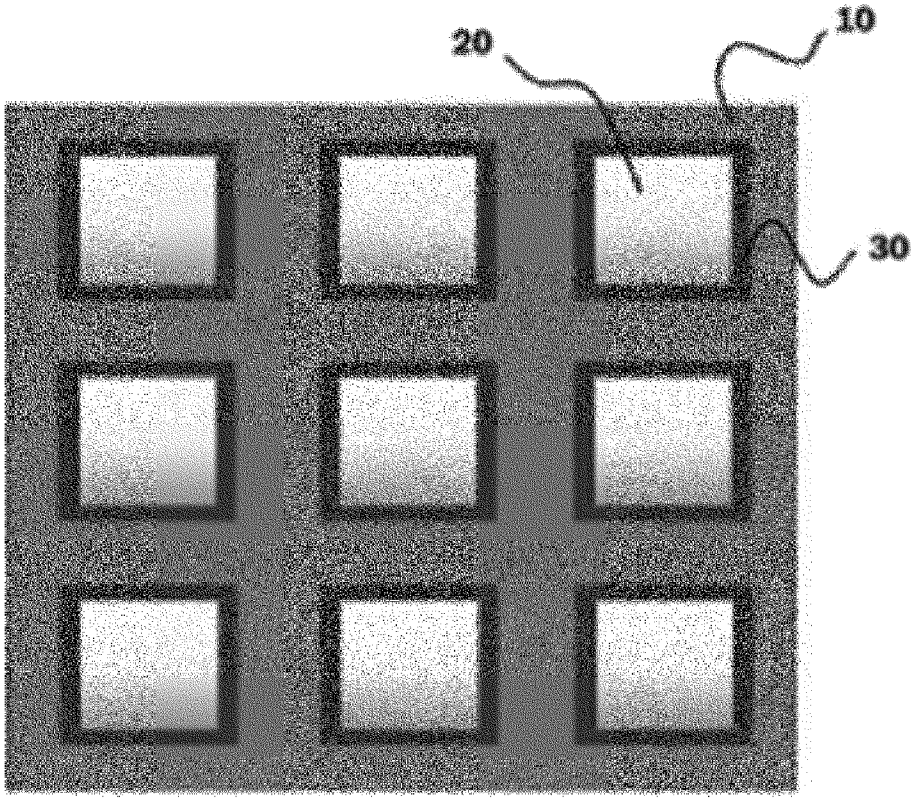
[Fig. 4b]



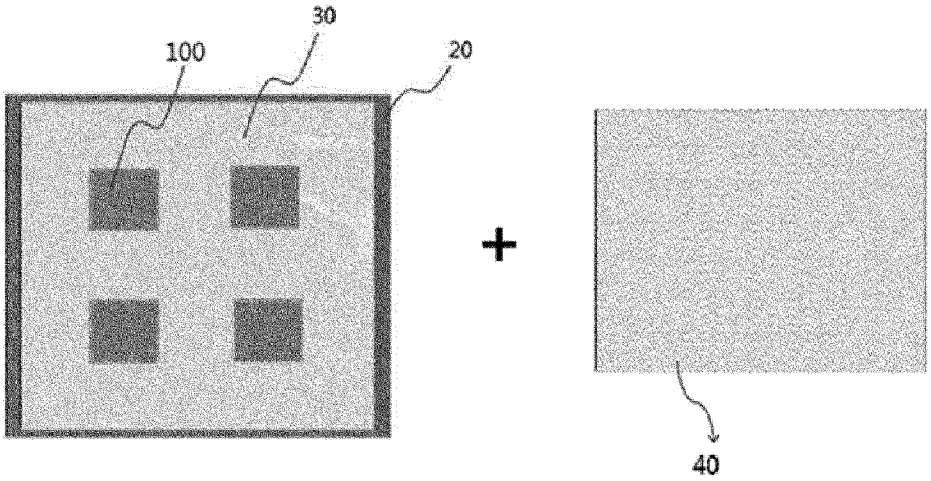
[Fig. 5a]



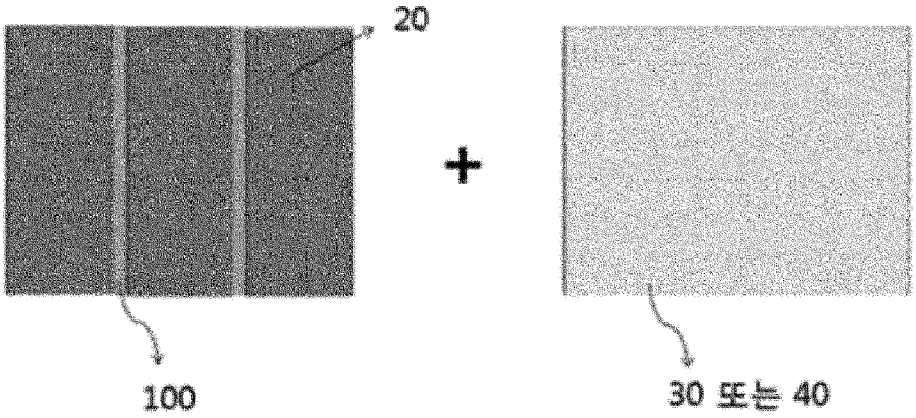
[Fig. 5b]



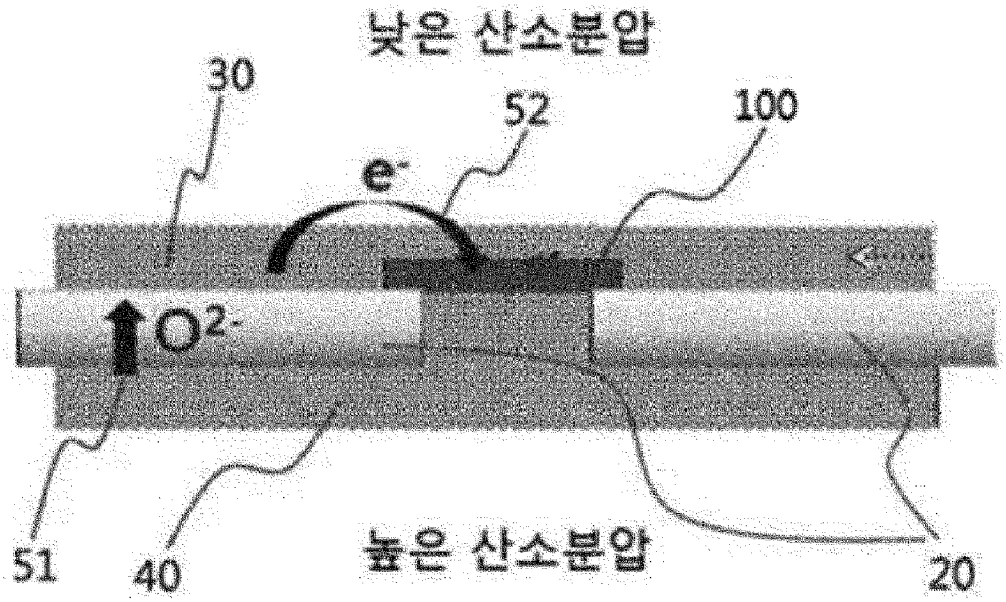
[Fig. 6]



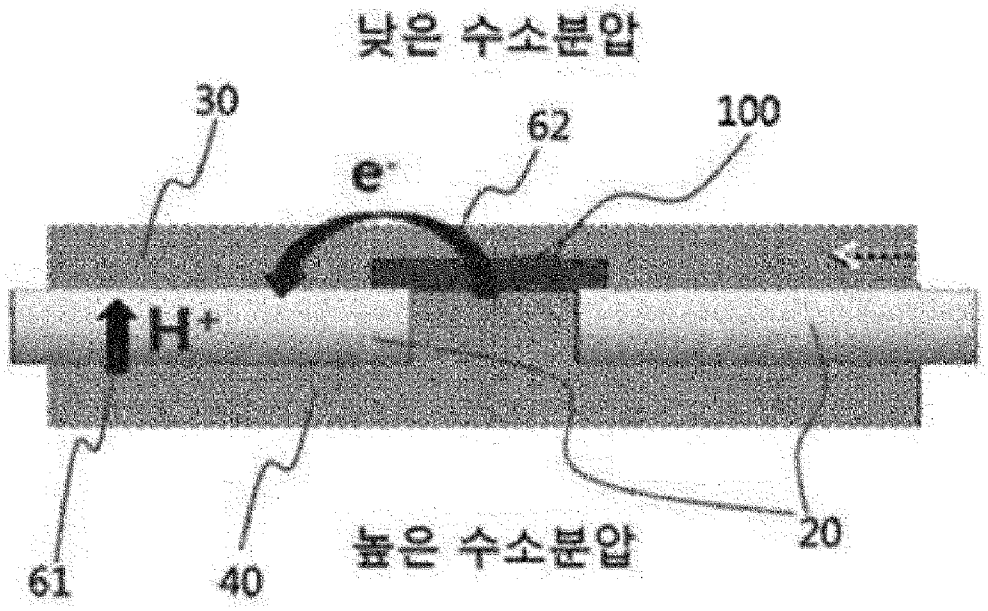
[Fig. 7]



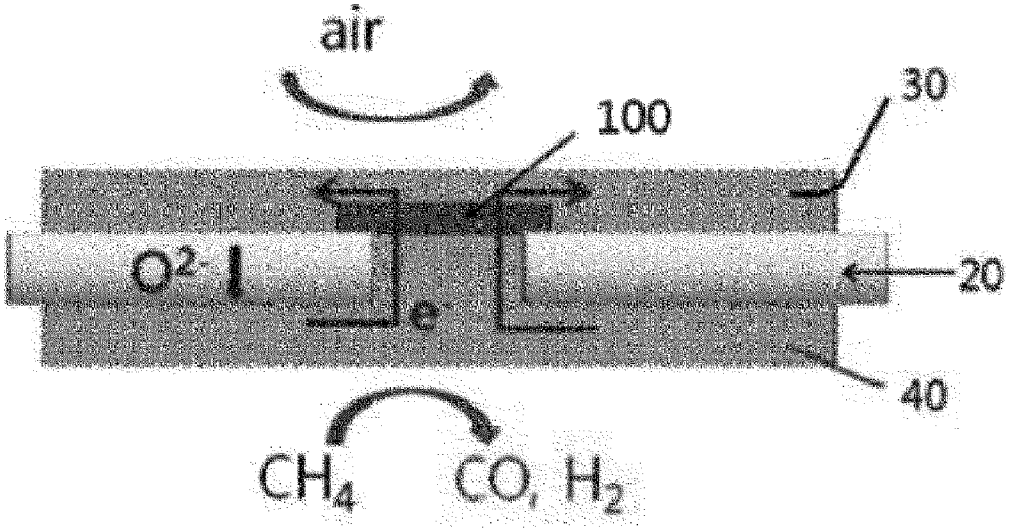
[Fig. 8a]



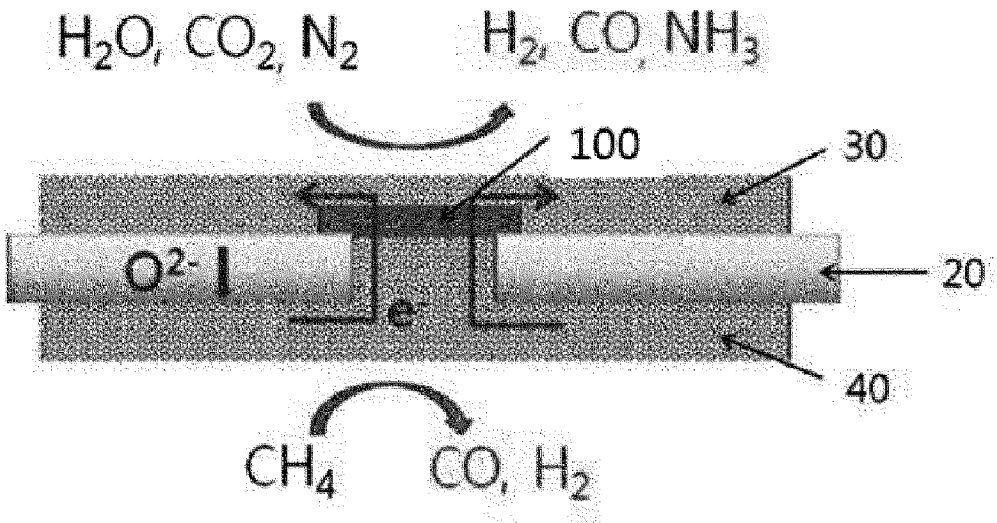
[Fig. 8b]



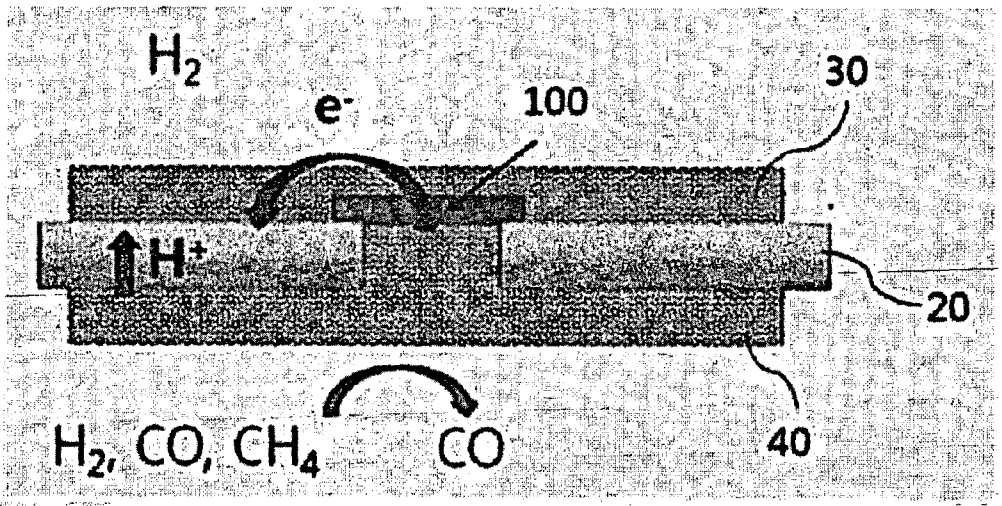
[Fig. 9]



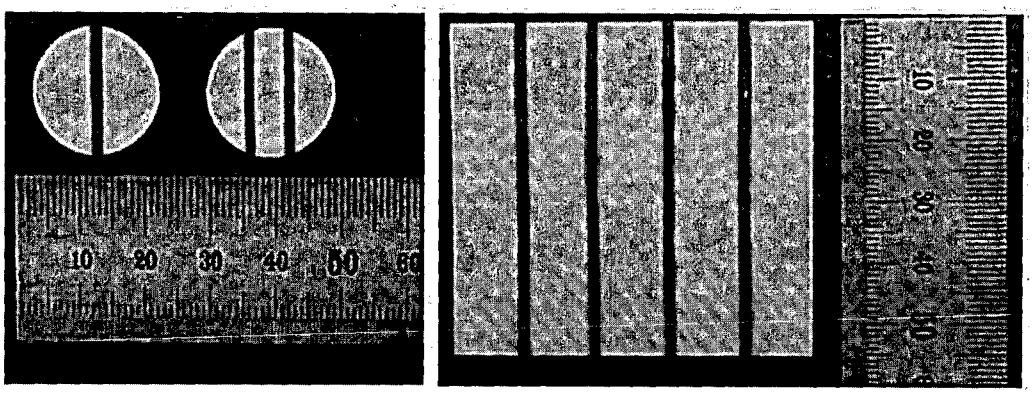
[Fig. 10]



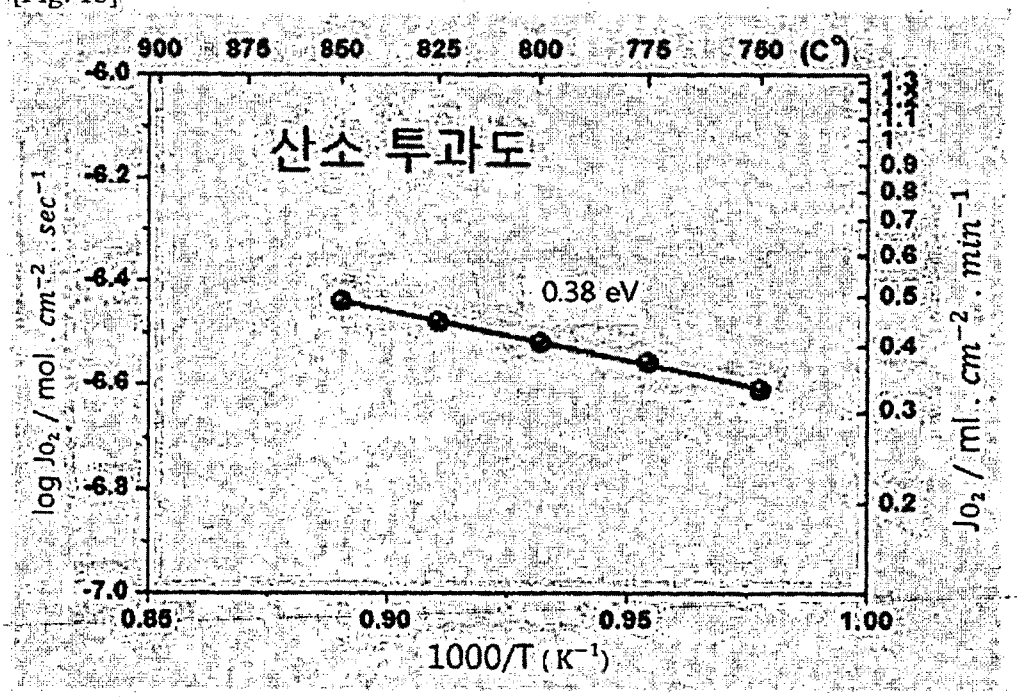
[Fig. 11]



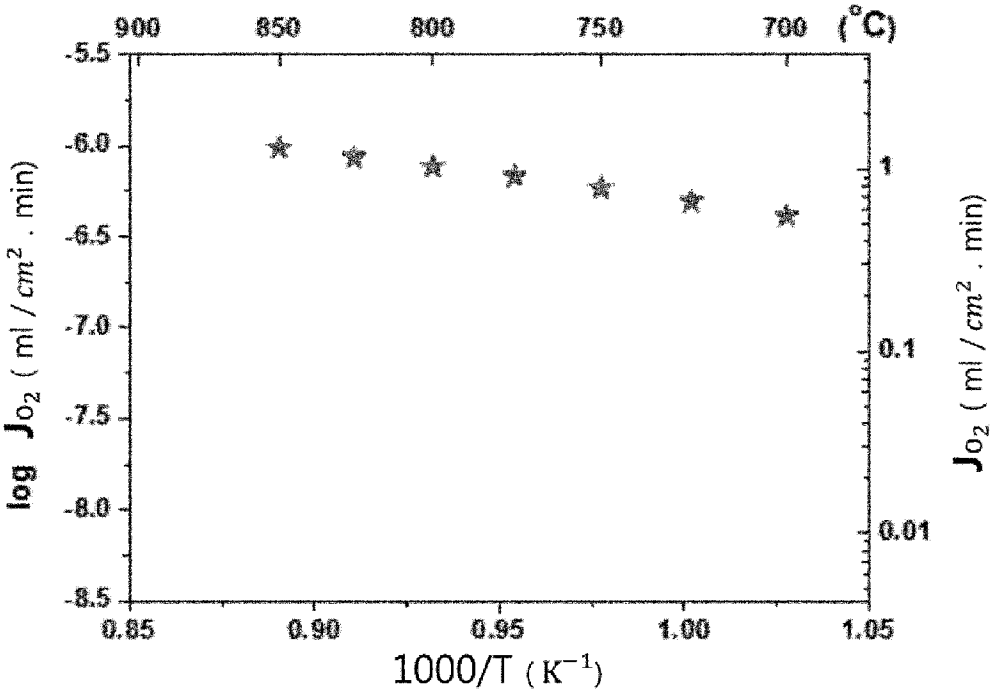
[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]


900
850
800
750
700
(°C)
-5.5
-6.0
-6.5
-7.0
-7.5
-8.0
-8.5
log J_{O_2} (ml / cm^2 . min)
1
0.1
0.01
J_{O_2} (ml / cm^2 . min)
0.85
0.90
0.95
1.00
1.05
1000/T (K^{-1})

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/002878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 63/08(2006.01)i, B01D 61/44(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 63/08; H01M 8/04; B01D 53/22; C04B 35/64; H01M 8/02; B01D 69/12; B01D 69/10; C01B 3/38; B32B 18/00; H01M 4/88; B01D 71/02; B01D 61/44

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: gas separation, support, membrane, electrode active layer, conductivity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0081567 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 29 July 2009 See abstract, paragraphs [0024]-[0030], claims 1 to 8, figure 1.	1-25
A	JP 2005-527074 A (CERES POWER LTD.) 08 September 2005 See the entire document.	1-25
A	KR 10-2010-0090044 A (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 13 August 2010 See the entire document.	1-25
A	KR 10-2009-0046847 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 11 May 2009 See the entire document.	1-25
A	JP 2007-260630 A (CHUGOKU ELECTRIC POWER CO INC) 11 October 2007 See the entire document.	1-25
A	KR 10-2013-0031466 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 29 March 2013 See the entire document.	1-25

☐ 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	Date of mailing of the international search report
29 JULY 2014 (29.07.2014)	**30 JULY 2014 (30.07.2014)**
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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2014/002878

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0081567 A	29/07/2009	KR 10-0941976 B1	11/02/2010
JP 2005-527074 A	08/09/2005	AU 2003-208450 A1	16/09/2003
		CA 2476574 A1	12/09/2003
		CN 1639895 A	13/07/2005
		EP 1497877 A2	19/01/2005
		GB 2386126 A	10/09/2003
		HK 1054971 A1	14/07/2006
		JP 4699697 B2	15/06/2011
		US 2003-0224234 A1	04/12/2003
		US 7833642 B2	16/11/2010
		WO 03-075382 A2	12/09/2003
KR 10-2010-0090044 A	13/08/2010	KR 10-1096058 B1	19/12/2011
KR 10-2009-0046847 A	11/05/2009	BR PI0715970 A2	06/08/2013
		CA 2660359 A1	28/02/2008
		CN 101506122 A	12/08/2009
		EP 2054355 A2	06/05/2009
		KR 10-1395977 B1	16/05/2014
		MX 2009001959 A	05/03/2009
		US 07556676 B2	07/07/2009
		US 2008-0047431 A1	28/02/2008
		WO 2008-024405 A2	28/02/2008
JP 2007-260630 A	11/10/2007	JP 4703464 B2	15/06/2011
KR 10-2013-0031466 A	29/03/2013	CN 103826847 A	28/05/2014
		DE 112012003921 T5	03/07/2014
		KR 10-1351221 B1	14/01/2014
		WO 2013-042958 A2	28/03/2013

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/002878

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 63/08(2006.01)i, B01D 61/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 63/08; H01M 8/04; B01D 53/22; C04B 35/64; H01M 8/02; B01D 69/12; B01D 69/10; C01B 3/38; B32B 18/00; H01M 4/88; B01D 71/02; B01D 61/44

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: 기체 분리, 지지체, 분리막, 전극활성층, 전도성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0081567 A (포항공과대학교 산학협력단) 2009.07.29. 요약, 문단 [0024]-[0030], 청구항 제1항 내지 제8항, 도면 1 참조.	1-25
A	JP 2005-527074 A (세레스 파워 리미티드) 2005.09.08. 전문참조.	1-25
A	KR 10-2010-0090044 A (전남대학교산학협력단) 2010.08.13. 전문참조.	1-25
A	KR 10-2009-0046847 A (프랙스에어 테크놀로지, 인코포레이티드) 2009.05.11. 전문참조.	1-25
A	JP 2007-260630 A (츄우고쿠 덴료쿠 가부시키가이샤) 2007.10.11. 전문참조.	1-25
A	KR 10-2013-0031466 A (한국전력공사) 2013.03.29. 전문참조.	1-25

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2014년 07월 29일 (29.07.2014)	2014년 07월 30일 (30.07.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김민조
전화번호 +82-42-481-3308

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/002878

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0081567 A	2009/07/29	KR 10-0941976 B1	2010/02/11
JP 2005-527074 A	2005/09/08	AU 2003-208450 A1	2003/09/16
		CA 2476574 A1	2003/09/12
		CN 1639895 A	2005/07/13
		EP 1497877 A2	2005/01/19
		GB 2386126 A	2003/09/10
		HK 1054971 A1	2006/07/14
		JP 4699697 B2	2011/06/15
		US 2003-0224234 A1	2003/12/04
		US 7833642 B2	2010/11/16
		WO 03-075382 A2	2003/09/12
KR 10-2010-0090044 A	2010/08/13	KR 10-1096058 B1	2011/12/19
KR 10-2009-0046847 A	2009/05/11	BR PI0715970 A2	2013/08/06
		CA 2660359 A1	2008/02/28
		CN 101506122 A	2009/08/12
		EP 2054355 A2	2009/05/06
		KR 10-1395977 B1	2014/05/16
		MX 2009001959 A	2009/03/05
		US 07556676 B2	2009/07/07
		US 2008-0047431 A1	2008/02/28
		WO 2008-024405 A2	2008/02/28
JP 2007-260630 A	2007/10/11	JP 4703464 B2	2011/06/15
KR 10-2013-0031466 A	2013/03/29	CN 103826847 A	2014/05/28
		DE 112012003921 T5	2014/07/03
		KR 10-1351221 B1	2014/01/14
		WO 2013-042958 A2	2013/03/28