



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0101334
(43) 공개일자 2014년08월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
B01D 65/10 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7012817
- (22) 출원일자(국제) 2012년11월14일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년05월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/065051
- (87) 국제공개번호 WO 2013/074654
국제공개일자 2013년05월23일
- (30) 우선권주장
61/560,522 2011년11월16일 미국(US)

- (71) 출원인
헬 인터내셔널 리써취 마트사피지 비.브이.
네델란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카텔
반 바일란드틀란 30
- (72) 발명자
사우카이티스, 존 찰스
미국 77450 텍사스주 캐터 리탐 레인 2115
- (74) 대리인
위혜숙, 양영준

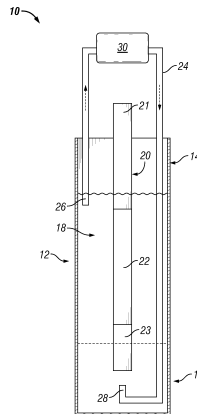
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 누출 안정성 기체 분리 막 시스템의 제조 또는 재상태조정 방법

(57) 요약

다공성 지지체에 위치된 도금 용기를 기체-선택적 금속 이온의 도금액의 부피를 도금 용기에 제공함에 의해 기체 선택적 막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 도금액은 무전해 부착을 촉진하기 위해 도금 용기 내에서 조건을 유지하는 동안 다공성 지지체의 표면을 따라 순환한다. 도금액의 순환량은 기체 분리 막의 형성에서의 다공성 지지체의 표면에의 금속 부착을 증진시키기 위한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 일정 농도의 기체-선택적 금속 이온을 가지는 일정 부피의 도금액을 함유하는 도금 용기를 제공하고;
- (b) 각각 서로 대향되게 배치됨에 따라 지지체 두께를 형성하는 제1 표면 및 제2 표면을 가지는 다공성 지지체를 상기 도금액에 위치시키고 이에 따라 상기 도금액에서 상기 다공성 지지체의 제1 표면으로 기체-선택적 금속 이온의 무전해 부착을 촉진시켜 상기 제1 표면으로부터 상기 농도 프로파일의 도함수가 0으로 수렴하는 제1 표면에서 먼 거리 지점까지 연장된 상기 도금액 내 상기 기체-선택적 금속 이온의 농도 프로파일을 만들기 위해 상기 도금 용기 내에서 도금 조건을 유지하면서 일정 시간 동안 제1 표면을 상기 도금액과 접촉시키고;
- (c) 상기 거리 지점이 상당히 감소되도록 하는 순환량으로 상기 도금 용기를 통해 상기 도금액을 순환시키고 이에 의해 기체-선택적 금속의 막 층이 상기 제1 표면에 부착되고 이에 따라 지지 막을 제공하게 되는 것을 포함하는

기체 분리막의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- (d) 상기 시간 이후, 상기 지지 막을 상기 도금액으로부터 제거하고 지지 막을 어닐링하여 어닐링된 막 층을 가지는 어닐링된 지지 막을 제공하고;
- (e) 제2 기체 선택적 금속 이온 농도를 가지고 상기 도금 용기 또는 제2 도금 용기 내에 함유된 제2 도금액에 상기 어닐링된 지지 막을 위치시키고, 이에 따라 상기 도금 용기 또는 상기 제2 도금 용기 내에서 도금 조건을 유지시키면서, 그리고 상기 어닐링된 막 층으로부터 상기 제2 농도 프로파일의 도함수가 0으로 수렴하는 상기 어닐링된 막 층으로부터 먼 제2 거리 지점까지 연장되는 상기 제2 기체-선택적 금속 이온의 제2 농도 프로파일 이 상기 제2 도금액 내에서 형성되도록 하면서 상기 어닐링된 막 층을 제2 시간 동안 상기 제2 도금액과 접촉시키고;
- (f) 상기 어닐링된 막 층의 밀도를 측정하여 액체에서의 그의 밀도를 결정하고, 만약 상기 어닐링된 막 층이 액체를 거의 통과시키지 않는 것으로 결정되면, 그때 상기 어닐링된 막 층의 상기 제2 도금액과의 접촉 동안 상기 제1 표면 쪽에 더 높은 압력이 적용되게 상기 지지체 두께를 가로질러 더 높은 압력과 더 낮은 압력의 압력 차이를 적용하고;
- (g) 상기 제2 거리 지점이 상당히 감소되도록 하는 제2 순환속도로 상기 제2 도금 용기 또는 상기 도금 용기를 통해 상기 제2 도금액을 순환시키고, 이에 의해 제2 기체-선택적 금속의 제2 막 층이 상기 어닐링된 막 층에 부착되고 이에 따라 제2 지지 막을 제공하게 되는 것

을 더 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

얻어진 어닐링된 막 층이 기체를 거의 통과시키지 않는 것일 때까지 각 얻어진 지지 막 및 각 얻어진 어닐링된 막 층으로 (d), (e), (f) 및 (g) 단계를 반복하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 순환량이 0.1 분 내지 30 분의 범위인 상기 도금 용기를 통한 상기 도금액의 잔류 시간을 제공하도록 하는 것인 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 압력 차이를 적용시키는 상기 단계가 적어도 부분적으로, 상기 다공성 지지체의 상기 제2 표면

에 진공을 적용시킴으로서 달성되는 것인 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 압력 차이를 적용시키는 상기 단계가 적어도 부분적으로, 상기 다공성 지지체의 상기 제2 표면에 적용되는 압력과 비교하여 상기 다공성 지지체의 상기 제1 표면에 적용되는 압력을 증가시킴으로서 달성되는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 다공성 지지체의 상기 제1 표면 위의 기체-선택적 금속의 사전-존재하는 층이 있는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 기체-선택적 금속이 팔라듐, 금, 및 이들의 합금으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 9

- (a) 일정 농도의 기체-선택적 금속 이온을 가지는 일정 부피의 도금액을 포함하는 도금 용기를 제공하고;
 - (b) 각각 서로 대향되게 배치됨에 따라 지지체 두께를 형성하는 제1 표면 및 제2 표면을 가지는 다공성 지지체를 상기 도금액에 위치시키고 이에 따라 상기 도금액으로부터 상기 다공성 지지체의 상기 제1 표면으로의 상기 기체-선택적 금속 이온의 무전해 부착을 촉진시키도록 상기 도금 용기 내 도금 조건을 유지하면서 일정 시간 상기 도금액과 상기 제1 표면을 접촉시키고;
 - (c) 0.1 분 내지 30 분의 범위인 상기 도금 용기를 통과하는 상기 도금액의 잔류 시간을 제공하도록 하는 순환량으로 도금 용기를 통해 도금액을 순환시키고;
- 이에 의해 상기 기체-선택적 금속의 막 층이 상기 제1 표면에 부착되고 이에 따라 지지 막을 제공하게 되는 것을 포함하는 기체 분리 막의 제조 방법.

청구항 10

- 제9항에 있어서,
- (d) 상기 시간 이후, 상기 도금액으로부터 상기 지지 막을 제거하고, 지지 막을 어닐링하여 어닐링된 막 층을 가지는 어닐링된 지지 막을 제공하고;
 - (e) 상기 어닐링된 지지 막을 상기 도금 용기 또는 제2 도금 용기 내에 함유된, 제2 기체-선택적 금속 이온 농도를 가지는 제2 도금액에 위치시키고, 이에 따라 상기 제2 도금 용기 또는 상기 도금 용기 내에 도금 조건을 유지하면서 제2 시간 동안 상기 어닐링된 막 층을 상기 제2 도금액과 접촉시키고;
 - (f) 상기 어닐링된 막 층의 밀도를 측정하여 액체에서의 밀도를 결정하고, 만약 상기 어닐링된 막 층이 액체를 거의 통과시키지 않는 것으로 결정되면, 그때 상기 어닐링된 막 층의 상기 제2 도금액과의 접촉 동안 상기 제1 표면 쪽에 더 높은 압력이 적용되게 상기 지지체 두께를 가로질러 더 높은 압력과 더 낮은 압력의 압력 차이를 적용하고;
 - (g) 0.1 분 내지 30 분의 범위인 상기 도금 용기 또는 제2 도금 용기를 통한 상기 제2 도금액의 잔류 시간을 제공하도록 하는 값인 제2 순환량으로 상기 제2 도금 용기 또는 상기 도금 용기를 통해 상기 제2 도금액을 순환시키고;
- 이에 의해 제2 기체-선택적 금속의 제2 막 층이 상기 어닐링된 막 층에 부착되고 이에 따라 제2 지지 막을 제공하게 되는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 얻어진 어닐링된 막 층이 기체를 거의 통과시키지 않는 것일 때까지 각 얻어진 어닐링된 막 층 및 각 얻어진 지지 막으로 (d), (e), (f) 및 (g) 단계를 반복하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 압력 차이를 적용하는 상기 단계가 적어도 부분적으로, 상기 다공성 지지체의 상기 제2 표면에 진공을 적용함으로써 달성되는 것인 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 압력 차이를 적용하는 단계가 적어도 부분적으로, 상기 다공성 지지체의 상기 제2 표면에 적용되는 압력과 비교하여 상기 다공성 지지체의 상기 제1 표면에 적용되는 압력을 증가시킴으로써 달성되는 것인 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 다공성 지지체의 상기 제1 표면 위의 기체-선택적 금속의 사전-존재하는 층이 있는 것인 방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 기체-선택적 금속이 팔라듐 및 금으로 구성되는 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 16

- (a) 일정 농도의 기체-선택적 금속 이온을 가지는 일정 부피의 도금액을 함유하는 도금 용기를 제공하고;
 - (b) 각각 반대로 대향되게 배치됨에 따라 지지체 두께를 형성하는 제1 표면 및 제2 표면을 가지는 다공성 지지체를 상기 도금액에 위치시키고 이에 따라 상기 제1 표면을 상기 도금액과 접촉시키고;
 - (c) 0.1 분 내지 30 분의 범위인 상기 도금 용기를 통한 상기 도금액의 잔류 시간을 제공하도록 하는 순환량으로 상기 도금 용기를 통해 상기 도금액을 순환시키고;
 - (d) 상기 제1 표면으로의 상기 기체-선택적 금속의 막 층을 형성하고 이에 따라 지지 막을 제공하기 위하여 상기 도금액으로부터 상기 기체-선택적 금속 이온의 상기 다공성 지지체의 상기 제1 표면 위로의 무전해 부착을 촉진시키도록 상기 도금 용기 내에서 도금 조건을 유지하면서 일정 시간 동안 상기 순환 도금액에 상기 다공성 지지체를 유지시키고;
 - (e) 상기 시간 이후, 상기 도금액으로부터의 상기 지지 막을 제거하고 상기 지지 막을 어닐링시켜 어닐링된 막 층을 가지는 어닐링된 지지 막을 제공하고;
 - (f) 상기 어닐링된 지지 막을 제2 도금 용기 또는 상기 도금 용기 내에 함유된, 제2 기체-선택적 금속 이온 농도를 가지는 제2 도금액에 위치시키고, 이에 따라 상기 제2 도금 용기 또는 상기 도금 용기 내에 도금 조건을 유지하면서 제2 시간 동안 상기 어닐링된 막 층을 상기 제2 도금액과 접촉시키고;
 - (g) 상기 어닐링된 막 층의 밀도를 측정하여 액체에서의 그의 밀도를 결정하고, 만약 상기 어닐링된 막 층이 액체를 거의 통과시키지 않는 것으로 결정되면, 그때 상기 어닐링된 막 층의 상기 제2 도금액과의 접촉 동안 상기 제1 표면 쪽에 상기 더 높은 압력이 적용되게 상기 지지체 두께를 가로질러 더 높은 압력과 더 낮은 압력의 압력 차이를 적용하고;
 - (h) 0.1 분 내지 30 분의 범위인 상기 도금 용기 또는 제2 도금 용기를 통한 상기 제2 도금액의 잔류 시간을 제공하도록 하는 제2 순환량으로 상기 제2 도금 용기 또는 상기 도금 용기를 통해 상기 제2 도금액을 순환시키고;
- 이에 의해 제2 기체-선택적 금속의 제2 막 층이 상기 어닐링된 막 층에 부착되고 이에 따라 제2 지지 막을 제공하게 되는 것을 포함하는 기체 분리 막의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

얻어진 어닐링된 막 층이 기체를 거의 통과시키지 않는 것일 때까지 각 얻어진 지지 막 및 각 얻어진 어닐링된 막 층으로 (e), (f), (g) 및 (h) 단계를 반복하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 압력 차이를 적용시키는 단계가 (a) 다공성 지지체의 제2 표면에 진공을 적용하고, (b) 상기 다공성 지지체의 상기 제2 표면에 적용되는 압력과 비교하여 다공성 지지체의 상기 제1 표면에 적용되는 압력을 증가시키거나, 또는 (c), (a) 및 (b)를 병용하는 단계들 중;

의 하나를 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 다공성 지지체의 제1 표면 위에 기체-선택적 금속의 사전-존재하는 층이 있는 것인 방법.

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 기체-선택적 금속이 팔라듐, 금 및 이들의 합금으로 구성된 군으로부터 선택된 것인 방법.

명세서

발명의 내용

[0001] 본 발명은 누출-안정성 기체 분리 막 시스템을 제조하는 방법 및 사용 기간 후 이러한 시스템을 재상태조정 (reconditioning) 방법에 관한 것이다.

[0002] 몇년 동안, 기체 혼합물로부터 하나의 기체를 선택적으로 분리하는 데 유용한 새롭고 개선된 기체 분리 막 및 막 시스템을 개발하기 위한 계속된 노력이 있었다. 예를 들면, 다공성 지지 물질 위에 얇은 귀금속 코팅을 포함하는 수소-투과성 조합물 금속 막이 수소-함유 기체 스트림으로부터의 수소의 분리에 유용한 것으로 알려졌다. 그러나, 수소 분리막의 이러한 종류들은 고온 수소 분리 적용분야에서 이용되는 때에 그들의 성능에 있어서 불안정한 경향이 있다.

[0003] 이러한 안정성의 부족은 이들이 고온 적용분야에서 이용되는 때의 다공성 지지체 및 기체-선택적인 귀금속 코팅 층에서의 누출 전개에 따른 것이다. 복합 기체 분리 시스템에서의 누출 발달은 부분적으로는 다공성 지지체를 기체 분리 적용분야에서 이용되기 적합하게 만드는 특성:기공에서 기인한다. 다공성 지지체의 기공은 얇은 귀금속 코팅이 그 위에 부착된 울퉁불퉁한 표면(예를 들어, 마루와 골)을 만들게 된다. 부착되는 동안 귀금속은 우선 표면의 더 높은 지점에 부착하는 경향이 있다. 이는 막의 기체-선택적인 귀금속 코팅층에서 매우 작은 기공 또는 결함의 유지를 가져올 수 있다. 이러한 작은 기공과 결함은, 팔라듐과 같은 귀금속 입자를 이러한 작은 기공과 결함에 선택적으로 끌어당기는 것이 보통 어렵기 때문에 채워지기가 어려울 수 있다.

[0004] 귀금속 막에서 누출 형성을 막기 위한 한 가지 접근은 임의적으로 어닐링(annealing)이 수반되는, 다공성 지지체에 귀금속의 얇은 층의 연속적 도금에 의한 것이다. 예를 들어, 미국 특허 제7,390,536호는 수소 기체-함유 기체 스트림으로부터 수소 기체의 선택적 분리를 위한 기체 분리 모듈을 개시한다. 이 특허의 기체 분리 모듈은 다공성 기관 위에 기체-선택적 금속을 제1 부착한 뒤 얻어진 코팅된 기관을 마모시키고 코팅된 연마된 다공성 기관 위에 1 회 이상 기체-선택적 금속의 제2 층을 부착시킴에 의해 제조된다. 기체-선택적 금속의 부착을 위해 언급된 기술들은 무전해 도금을 포함한다. 누출이 야기될 수 있는 기공의 수를 감소시키거나 제거하기 위한 시도로서 수개의 금속 층이 첨가된다. 그러나, 실제로는, 열등한 성능(예를 들어, 수소 플럭스가 너무 낮음) 및 높은 제조비용(귀금속의 이용량이 너무 많음)으로 인해 상용화하기에는 및/또는 유용하기에는 너무 두꺼운 층을 만들지 않고 마지막 남아있는 작은 기공을 밀봉하는 것은 어렵다고 증명되어 왔다.

[0005] 또한, US 7,390,536이 기관에 지지되는 조밀한 기체-선택적 막을 포함하는 기체 분리 모듈을 제조하는 방법을 개시하고 있지만, 이는 막 그 자체가 그의 사용 동안 막을 통해 원하지 않는 기체의 누출을 막는 것이 더 이상, 또는 절대로 불가능하게 하는 결함을 가지는 때에 이미 제조된 기체 분리 막을 재상태조정 또는 수리하는 비용 효율적인 방법을 제시하지는 못하였다.

[0006] 게다가, 상술된 바와 같이, 기체 분리 막을 제조하는 알려진 방법은 귀금속 부착을 여러번 반복하기를 요구하는데, 이는 제조 공장에서 비효율성을 증가시킨다. 임의의 제조 공장에서 단계의 숫자를 줄이는 것은 전형적으로 비용을 감소시킨다. 그러므로, 기체 분리 막 및 시스템을 제조하는 더 효율적인 방법이 필요하다. 또한, 기존의 기체 분리 막을 재상태조정하는 경제적으로 효율적인 방법에 대한 요구가 남아있다.

[0007] 그러므로, 일정 농도의 기체-선택적 금속 이온을 가지는 일정 부피의 도금액을 함유하는 도금 용기의 제공을 포함하는, 기체 분리막을 제조하는 방법이 제공된다. 다공성 지지체는 도금액과 접촉하게, 도금 용기 내에 위치한다. 다공성 지지체는 각각 서로 대향되게 배치됨에 따라 지지체 두께를 형성하는 제1 표면 및 제2 표면을 가진다.

[0008] 상기 도금 용기 내에서 상기 도금액으로부터 상기 다공성 지지체의 제1 표면으로 기체-선택적 금속 이온의 무전해 부착을 촉진시키도록 도금 조건을 유지하면서 다공성 지지체가 일정 시간 동안 도금액에 유지된다. 부착 공정 동안 도금액은 상기 도금 용기를 따라 원하는 순환량으로 순환하게 된다. 이러한 방법으로 상기 기체-선택적 금속의 막 층이 상기 제1 표면에 부착되고 이에 따라 지지 막을 제공하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 무전해 도금 공정 동안 도금액의 순환을 묘사하는 도금 시스템의 개략도이다.
 도 2는 무전해 도금 공정 동안 다공성 지지체의 두께를 가로지른 압력 차이의 적용 및 도금액의 순환을 묘사하는 도금 시스템의 개략도이다.
 도 3은 무전해 도금 공정 동안 다공성 지지체의 두께를 가로지른 압력 차이의 적용 및 도금액의 순환을 묘사하는 도금 시스템의 개략도이다.
 도 4는 무전해 도금 공정 동안 다공성 지지체의 두께를 가로지른 압력 차이의 적용 및 도금액의 순환을 묘사하는 도금 시스템의 개략도이다.

이어지는 설명에서, 설명의 목적으로, 대표적인 농도 및 대체 단계 또는 절차와 같은 수많은 세부사항들이 본 발명의 하나 이상의 실시태양의 이해를 제공하기 위해 설정된다. 그러나, 이러한 구체적인 상세한 설명들이 본 발명을 실행하는데 요구되는 것은 아니라는 점이 통상의 기술자에게 명백할 것이다.

게다가, 다음의 상세한 설명은 본 발명을 수행하는 최상의 것으로 현재 고려되는 방식의 것들이다. 설명은 제한적인 의미로 의도되지 않으며, 오로지 본 발명의 일반적인 원리를 묘사하기 위한 목적으로만 행해진다. 본 발명의 다양한 특징 및 장점은 첨부된 도면과 함께 다음의 상세한 설명을 참조할 때 더 용이하게 이해될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 최초 문제로서, 또는 독자에게 주기 위한 도움으로서, 몇몇 용어가 정의되고 기체-분리 막 또는 시스템의 매우 일반적인 설명이 제공된다.

[0011] 일반적으로 말하자면, 본원에서 이용된 기체 분리 막은 얇은 금속 막 및/또는 다른 물질의 연속적인 층이 액체 및 특정 기체에 불투과성인 복합 막을 형성하기 위해 부착된 기체 투과성 다공성 지지체로 구성된다. 이러한 방법으로 막은 특정 기체들을 분리하는 데 이용될 수 있다.

[0012] 본원에서 이용되는 "액체를 거의 통과시키지 않는(liquid dense)"이라는 용어는 제조되는 동안 기체-분리 막 시스템에 적용되는 서술 용어이다. "액체를 거의 통과시키지 않는"이라는 용어는 기체-분리 막이, 막과 막이 그 위에 놓여지는 지지체의 두께를 가로지른 압력 차이의 적용시에 기공을 통해서 액체(보통 물)가 더 이상 이동할 수 없는 밀도에 도달했음을 의미한다. 다양한 예에서 만약 물이 몇 mmHg의 진공의 적용시에 막을 통과하지 않는다면 막은 "액체를 거의 통과시키지 않는"이라고 여겨진다.

[0013] 기체-선택적 물질은, 본원에서 이용된 용어에 따르면, 조밀한, 얇은 필름의 형태인 경우에 기체를 선택적으로 투과할 수 있는 물질이고, 그러므로, 그러한 물질의 조밀한 얇은 층은 다른 기체의 통과는 막으면서 선택된 기체의 통과는 선택적으로 허용하도록 기능할 것이다. 용어는 기체-선택적인 금속을 포함한다.

[0014] 본원에서 이용된 "기밀" 또는 "기체를 거의 통과시키지 않는(gas dense)"이라는 용어는 제조되는 동안 기체-분리 막 시스템에 적용되는 서술 용어이다. 본원에 사용된 "기밀" 또는 "기체를 거의 통과시키지 않는"이라는 용어는 막을 통하여 특정 기체의 통과는 허용하지만 만약 있다면 다른 기체는 거의 이를 통과하지 못하게 하는 것을 의미한다. 그러므로, 막은 특정 기체에 대하여 높은 "선택성"을 가질 것이다. 많은 예에서 특정 기체는 수소이다.

[0015] 본원에서 이용된 "선택성"이라는 용어는 막을 통과하는 특정 기체의 플럭스(flux)를 막을 통과하는 질소 또는 헬륨과 같은 누출 검출 기체의 플럭스로 나눈 무차원 비에 의해 표현되는 막 또는 막 시스템의 측정된 속성이

다. 본원에서 이용된 "플럭스"라는 용어는, 기체가 주어진 압력에서 막을 통해 흐를 수 있는 비율을 의미한다. 플럭스를 측정하기 위해 이용되는 치수는 사용된 측정 장치에 의존하여 다양할 수 있다. 전형적으로 플럭스는 압력 1 bar 에서 ml/min으로 변환될 수 있는 $m^3/(m^2 \text{ hr bar}^{1/2})$ 으로서 측정된다. 실시예들은 수소에 선택적인 막에 대해 논의한다. 고순도 수소 제조에서, 이상적인 기체 선택적 막은 무한에 수렴하는 선택성을 가지지만, 실제로, 막에 대한 질소에 대해 상대적인 선택성은 보통 100 내지 1000까지의 범위이다. 막에서 누출 형성 및 발달은 막 층에서의 불완전으로부터 초래될 수 있으며 이는 막이 기밀이 아니라는 것에 대한 표시이다.

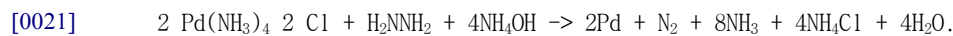
[0016] 기체 선택적 막을 참고문헌으로 하여 이용된 "안정성"이라는 단어는 막이 심지어 합리적으로 가혹한 고온 및 고압 조건에서도 긴 시간 동안 기체 혼합물로부터 특정한 기체(예를 들어, 수소)의 분리에 이용될 수 있으며 누출이 발달되지 않음을 의미한다. 그러므로, 매우 안정적인 막은 이용되는 동안 합리적으로 낮은 선택성의 감소율을 가진다.

[0017] 본 발명에 따른 방법으로 돌아와서, 본 발명은 기체 분리 막을 재상태조정하거나 제조하는 방법 및 이의 용도에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 하나 이상의 기체 선택적 물질의 예외적으로 얇은 막 층을 가지는 기체 분리 막 시스템을 제조하는 경제적으로 유리한 방법, 그러한 제조 방법에 의한 결과적인 기체 분리 막 시스템 및 그것의 용도에 관한 것이다.

[0018] 본 주장된 발명은 무전해 도금 기술을 이용하는 기체 분리 막을 만드는 방법이다. 광범위한 용어에서, 무전해 도금 공정은 목적물에 전류의 통과 없이 금속을 부착시키기 위해 산화 환원 반응을 이용한다.

[0019] 일반적으로 말하자면, 공지된 무전해 도금 공정에서, 도금 용기는 도금액의 알려진 양으로 채워진다. 도금액은 다른 성분 및 기체 선택적 금속 이온(예를 들면, 팔라듐 또는 금)의 알려진 농도를 함유한다. 도금되어야 하는 물품(예를 들면, 다공성 지지체)은 그리고 나서 일정 시간 동안 도금액과 접촉되게 도금 용기에 위치된다. 이 시간 동안 산화 환원 반응이 일어나고 기체 선택적 금속의 얇은 층이 물품에 부착된다. 무전해 도금은 기체 분리 막을 만드는 바람직한 방법인데 이는 도금액이 도금되어야 하는 목적물의 모든 부분이 담가지게 하는 금속이 모서리를 따라, 기공 안에서 및 전해 도금으로는 고르게 도금시키기 어려운 불규칙한 모양의 물체 위에도 고르게 부착시키는 경향이 있기 때문이다.

[0020] 무전해 기술은 약한 환원제를 이용한 착화 금속의 환원과 관련되어 있다. 예를 들면, 팔라듐 부착은 하기 반응에 의해 일어날 수 있다:



[0022] 기체 선택적 물질의 부착을 위한 적절한 무전해 도금 방법의 예가 US 7,390,536 및 7,727,596에 개시되어 있고, 둘 다 전체적으로 참고문헌으로 포함되어 있다. Pd와 Ag 부착 반응속도에 미치는 온도, 도금액 성분 농도 및 다공성 지지체 회전 효과의 효과를 보여주는 비전해 도금의 추가 예가 전체적으로 참고 문헌으로 인용된 문헌[Ayturk 등, *Electroless Pd and Ag deposition kinetics of the composite Pd and Pd/Ag membranes synthesized from agitated plating baths*, Journal of Membrane Science, 330(2009)233-245("Ayturk Article")]에서 논의되었다.

[0023] 그러나, 무전해 도금의 근간이 되는 기본적인 화학이 다소 이해되었다고 하더라도, 몇가지 문제들이 기체 분리 막의 상업적인 제조를 계속하여 막고 있다. 귀금속 막의 제조는 막의 선택성에 영향을 주는, 막에서의 결함 또는 마지막 기공을 밀봉하는 문제에 의해 흔히 막히고 있다. 이때 문제의 일부는 다공성 지지체의 기공 분포 및 다공성 지지체 및 도금액의 경계부에서의 질량 이동 효과에 관한 것이라고 믿어진다.

[0024] 막의 밀봉을 개선하기 위한 연구 방법에서 무전해 도금 공정 동안 도금액을 순환시키는 것이 막에서의 결함 또는 마지막 개방 기공의 밀봉을 용이하게 하고 더 효율적인 방법의 막의 제조를 이끌어낸다는 것이 밝혀졌다. 도금액 순환의 또 다른 장점은 지지체 위의 막 층 도금의 균등성 또는 균일성의 개선 및 도금 속도의 증가이다.

[0025] 다공성 지지체(및 뒤이어 부착된 금속 막 층)를 둘러싸고 있는 압력을 조절하는 것이 막에서의 결함 또는 마지막 막 개방 기공을 밀봉을 용이하게 하고 더 효율적인 방법의 막의 제조를 이끌어낸다는 것이 밝혀졌다. 두 발견을 조합하는 것은 기체 분리 막 생성에서 효율성을 개선한다. 게다가, 이 발견들은 사용된 막을 기밀 상태로 재상태조정하는 능력을 제공하고 이전 제조 방법을 이용하여 기밀 조건을 얻는 것이 불가능하다고 여겨지는 시스템에서 기밀 막을 만드는 데 이용되어 왔다.

[0026] 독자에 도움을 주기 위해 본 발명은 혼합 기체 스트림으로부터 수소 기체의 분리를 위한 팔라듐 막의 형성의 면

에서 논의될 것이다. 이러한 맥락상의 도움은 청구항의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

- [0027] 본 발명에 따른 방법은 다공성 지지체가 제공되면서 시작된다. 본 발명의 기체 분리 막 시스템의 제조에서 이용되는 다공성 지지체 또는 그들의 임의의 요소들은 기체 투과 가능한(예를 들어, 수소 투과 가능) 임의의 다공성 물질을 포함할 수 있으며 그 위에 부착될 기체 선택성 물질의 층(들)에 대한 지지체로 이용하기에 적절하다. 다공성 지지체는 금속 간 확산 장벽 입자(하단에 기술)의 층 및/또는 기체-선택적 물질의 층의 적용을 허용하는 표면을 가진다면 임의의 어떤 형태 또는 기하학일 수 있다. 이러한 모양은 다공성 물질의 평평하거나 곡선인 시트를 포함할 수 있다. 바람직하게는 다공성 지지체는 서로 대향되게 배치되어 지지체 두께를 형성하는 제1 표면(예, 위쪽 표면) 및 제2 표면(예, 아래쪽 표면)을 가진다. 이와 별개로, 지지체의 모양은 관형 도관이라 정의되는 관 모양의 내부 표면과 함께 지지체 두께를 함께 형성하는 제1 표면(예, 외부 표면) 및 제2 표면(예, 내부 표면)을 가지는 모양, 예를 들면, 직사각형, 정사각형 및 원통형 관 모양과 같은 관형일 수 있다.
- [0028] 다공성 지지체는 예를 들면, 스테인리스 강 301, 304, 305, 316, 317, 및 321 시리즈와 같은 스테인리스 강, 하스텔로이®(HASTELLOY®) B-2, C-4, C-22, C-276, G-30, X 및 기타 20 이상의 하스텔로이® 합금, 그리고 인코넬®(INCONEL®)합금 600, 625, 690 및 718과 같은 인코넬® 합금을 포함할 수 있으나, 이로 제한되지는 않는 통상의 기술자에게 공지된 임의의 물질로부터 선택된 적절한 임의의 다공성 금속 물질을 포함할 수 있다. 그러므로, 다공성 지지체는 수소 투과 가능하고 크롬 및 바람직하게는 니켈을 더 포함하는 합금을 포함할 수 있다. 다공성 금속 물질은 철, 망간, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 구리, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 탄소 및 이들의 임의의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 추가적인 합금 금속을 더 포함할 수 있다.
- [0029] 다공성 금속 물질로 이용하기에 적합한 하나의 특히 바람직한 합금은 위쪽으로 합금의 총 중량의 약 70 중량 퍼센트까지 범위의 양의 니켈 및 합금의 총 중량의 10 내지 30 중량 퍼센트 범위의 양의 크롬을 포함할 수 있다. 또다른 다공성 금속 물질로 이용하기에 적절한 합금은, 합금의 총 중량에 기초한 중량 퍼센트로서, 30 내지 70 중량 퍼센트 범위의 니켈, 12 내지 35 중량 퍼센트 범위의 크롬, 그리고 5 내지 30 중량 퍼센트 범위의 몰리브데넘을 포함한다. 인코넬 합금이 다른 합금보다 선호된다.
- [0030] 다공성 지지체의 두께(예를 들어, 상술한 바와 같이, 벽 두께 또는 시트 두께), 공극률 및 기공의 기공 크기의 분포는, 바람직한 성능 특징과 다른 바람직한 성질을 가지는 기체 분리 막 시스템을 제공하기 위해 선택된 다공성 지지체의 성질이다. 관통하는 높은 기체 플럭스를 제공하기 위하여 합리적으로 얇은 두께를 가지는 다공성 지지체를 이용하는 것이 바람직할 것이다.
- [0031] 하기에서 고려되는 전형적인 적용을 위한 다공성 지지체의 두께는 약 0.05 mm 내지 약 25 mm의 범위에 있을 수 있으나, 그러나, 바람직하게는, 두께는 0.1 mm 내지 12.5 mm, 더 바람직하게는 0.2 mm 내지 5 mm의 범위에 있다.
- [0032] 본원에서 이용된, 공극률이라는 용어는, 다공성 지지체 물질의 총 부피(즉, 비-고체 및 고체)에 대한 비-고체 부피의 비율로서 정의된다. 다공성 지지체의 공극률은 0.01 내지 0.5의 범위 내일 수 있다. 더 전형적인 공극률은 0.05 내지 0.3의 범위에 있다.
- [0033] 다공성 지지체의 기공의 기공 크기 분포는 중간 기공 지름이 전형적으로 약 0.1 μm 내지 약 15 μm의 범위에 있게 다양할 수 있다. 보다 전형적으로는, 중간 기공 지름은 0.2 μm 내지 10 μm 범위에 있고, 그리고, 가장 전형적으로는, 0.3 μm 내지 5 μm의 범위에 있다.
- [0034] 본 발명의 방법의 실행에서 임의적이지만 추천되는 단계는 기체 선택적 금속 이온의 부착에 우선하여 다공성 지지체의 표면에 금속 간 확산 장벽 입자 층의 적용을 포함한다. 다공성 지지체 위에 금속 간 확산 장벽을 만드는 것은 당업계에 공지되어 있으며 본원에서는 오직 일반적으로 논의된다. 장벽의 목적은 다공성 지지체에서의 금속 원자의 다공성 지지체에 부착된 얇은 귀금속 막으로의 확산을 예방하거나 이를 실질적으로 제거하는 것이다. 이러한 확산은 막의 선택성을 어렵게할 수 있다.
- [0035] 바람직하게는, 금속 간 확산 장벽은 무기 산화물, 내화 금속, 귀금속 껍질 촉매(eggshell catalyst) 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 물질의 입자로부터 형성된다. 이러한 입자들은, 또는 입자의 적어도 일부가, 다공성 지지체의 특정 기공 내에 적어도 부분적으로 맞을 수 있는 입자 크기이어야 한다. 그러므로, 입자는 일반적으로 약 50 μm 미만의 최대 치수를 가져야 한다. 일반적으로, 확산 장벽 입자의 입자 크기(즉, 입자의 최대 치수)는 본 발명의 기체 분리 막의 제조에 이용되는 다공성 지지체의 기공의 기공 크기 분포에 의존한다.
- [0036] 전형적으로, 무기 산화물, 내화 금속 또는 귀금속 껍질 촉매의 입자의 중간 입자 크기는 0.1 μm 내지 50 μm의

범위에 있을 것이다. 보다 구체적으로는, 중간 입자 크기는 0.1 μm 내지 15 μm 의 범위에 있을 수 있다. 입자의 중간 입자 크기는 0.2 μm 내지 3 μm 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

- [0037] 금속 간 확산 장벽 입자의 층을 형성하는 데 이용될 수 있는 무기 산화물의 예는 그중에서도 특히, 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 규소, 탄화물, 산화 크로뮴, 세라믹 물질, 및 제올라이트를 포함한다. 내화 금속은 그중에도 특히, 텅스텐, 탄탈륨, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 니오븀, 루테튬, 하프늄, 지르코늄, 바나듐, 크로뮴 및 몰리브데늄을 포함할 수 있다. 금속 간 확산 장벽 입자의 층을 형성하는 데 이용될 수 있는 귀금속 껍질 촉매로서, 이러한 귀금속 껍질 촉매는 미국 특허 제7,744,675호에서 보다 자세히 기술되고 정의되었으며, 이는 본원에서 전체적으로 참고 문헌으로 인용된다.
- [0038] 다공성 지지체의 표면에 적용되고 이에 따라 표면 처리된 지지체를 제공하는 금속 간 확산 장벽 입자의 층은 다공성 지지체의 기공을 막고 0.01 μm 를 초과하고, 일반적으로, 0.01 μm 내지 25 μm 사이의 범위인 층 두께를 가지는 층을 제공하는 것이어야 한다. 층 두께가 바람직하게는 0.1 μm 내지 20 μm 의 범위, 가장 바람직하게는, 2 μm 내지 3 μm 에 있는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 금속 간 확산 장벽은 짧은 시간 동안 미세 진공 하에서 (예를 들어, 또는 10 mm 내지 25 mmHg의 진공에서, 약 3 분부터 약 10 또는 15 분 동안) 적용된다.
- [0039] 일단 원하는 다공성 지지체가 선택되면, 원한다면, 금속 간 확산 층이 제조되었다면, 다공성 지지체는 무전해 도금의 공정을 시작하기 위한 부피의 도금액을 함유하는 도금 용기에 위치된다. 그러나, 본 발명에 따른 무전해 도금의 기계에 대해 논하기 전에, 당업계에서 표준 관행이 된 다공성 지지체를 준비하기 위한 임의의 단계 - 다공성 지지체의 전처리 또는 "시딩(seeding)" (또한 지지체의 "활성화"라고도 알려짐)에 대해서 논할 필요가 있다.
- [0040] 다공성 지지체의 "시딩"은 다공성 지지체를 기체 선택성 물질의 후속 층을 부착하는 데 도움이 되는, 핵 생성 장소를 제공하기 위한 선택된 기체-선택성 물질의 입자로의 전처리를 포함한다. 이러한 전처리는 몇몇 형태를 취할 수 있는데, 이 중에 일부는 금속 간 확산 장벽을 형성하는 공정과 겹칠 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 하나의 실시태양에서, 다공성 지지체는 이를 팔라듐 또는 금을 함유하는 이트리아로 안정화된 지르코니아와 같은, 지르코니아의 안정된 형태 또는 알루미늄 층으로 코팅함에 의해 전처리된다.
- [0041] 이와 별개로, 다공성 지지체는 다공성 지지체의 표면에 귀금속 촉매의 층을 위치시킴으로서 전처리될 수 있다. 그러한 껍질 촉매층을 다공성 지지체에 적용하는 방법은 본원에 참고 문헌으로서 인용된 미국 특허 제7,744,675호에 교시되어 있다.
- [0042] 유사하게, 전처리는 기체-선택적 금속 또는 금속 합금의 나노 입자 또는 나노 분말을 본원에 참고 문헌으로 인용된 미국 특허 제7,959,711호에 기술된 바와 같이 다공성 지지체의 표면에 적용하는 형태를 취할 수도 있다.
- [0043] 전처리의 또 다른 방법은 액체 활성화 조성물로 다공성 지지체를 처리하는 것이다. 예를 들어, 다공성 지지체는 염화 제1 주석의 산성 수용액에 담가질 수 있고 그리고 나서 표면에 팔라듐 핵을 시딩하기 위해 염화 팔라듐 산성 수용액 바스(bath)에 담가지게 된다. 다공성 지지체의 팔라듐 염으로의 처리 후에 이어서 히드라진으로의 처리는 다공성 지지체에 팔라듐 핵을 부착시키는 또 다른 방법이다.
- [0044] 추가적인 전처리의 또 다른 방법은 다공성 지지체의 표면을 기체-선택적 물질의 소량으로 "시딩"하기 위한 짧은 도금 반응(아래 기술됨)을 수행하는 것이다.
- [0045] 이제 무전해 도금 공정으로 돌아가면, 일정 농도의 기체-선택적 금속 이온을 가지는 도금액이 공급된다. 본 발명의 실행에 이용되는 도금액에 함유된 기체-선택적 금속 이온은 다공성 지지체의 표면에 층으로서 배치될 때 기체에 선택적으로 투과성인 성질을 가지는 임의의 금속 또는 금속 합금 또는 합금가능한 금속의 혼합물을 포함할 수 있다. 기체 선택적 금속으로는 수소 선택적인 것이 선호된다.
- [0046] 그러나, 본 발명의 실행에서의 이용에 특히 매우 적합한 도금액을 형성하는 데 도움을 주는 도금액의 또 다른 특징이 있다. 그 특징은 특정한 부착 공정이 확산 및 그것과 관련된 질량 이동 효과에 의해 영향을 받는지 아닌지의 여부이다. 현재는, 몇몇 도금 공정이 적어도 부분적으로 "확산 제어"이며, 교반이 금속 부착물을 개선하는 것으로 나타나는 것을 의미하는 것으로 여겨진다. 이와 반대로, 다른 참조 문헌은, 기계적으로 또는 기체를 버블링하는 교반이 일정 지점까지 금속 부착물을 방해하는 것으로 나타나는 도금액에 대해서 논의한다. (문헌[Mallory 등, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*; American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990(pp. 46-47)])
- [0047] 특정 금속(예를 들어, 은)을 함유하는 도금액이 확산 제어가 되는지 아닌지에 대해서는 당업자들 사이에 일치되

지 않는다. 이러한 결정의 실행에 도달하는 데에 변수는 다양하며, 그 중에서도 특히, 용액의 다른 성분(예를 들어, 안정제), 용액 내의 금속 이온의 농도를 포함한다. 그러나, 현재까지의 연구는 본 발명에 따른 방법이, 확산 제어된 것으로 여겨지는 (이 때) 도금액을 통합하는 무전해 도금 절차에서의 이용에 특히 적합하다는 것을 가리켜 왔다. 이러한 도금액은 팔라듐과 금 및 이들의 합금을 함유하는 것들을 포함한다.

[0048] 그러한 용액을 형성하는 방법은 통상의 기술자에게 잘 알려져 있고 본원에서 자세히 기술될 필요는 없다. 샘플 도금액은 문헌[the Ayturk Article]; 미국 특허 제7,727,596호; 미국 특허 제7,390,536호; 미국 특허 제 7,744,675호; 및 미국 특허 출원 2009/0120293에서 기술된 조성을 갖는 것들을 포함한다. 전형적인 도금액은 금속 이온 공급원(예를 들면, PdCl₂, Pd(NH₃)₄Cl₂, Pd(NH₃)₄Br₂, Pd(NH₃)(NO₃)₂), 착화제(예를 들면, 에틸렌디아민 테트라아세트산(EDTA), NH₄OH, 또는 에틸렌디아민(EDA)), 환원제(NH₂NH₂, NaH₂PO₂·H₂O, 트리메틸아민보란), 안정제 및 가수 촉진제를 포함한다. 예의 바스 조성물은 표 1에 나타난 것들을 포함한다. 특정 바스 성분의 농도로 표 1에 나타난 것들은 문헌[Ayturk Article]으로부터 가져온 것이다. 추가적인 샘플 도금액은 실시예에서 논의된다.

표 1

화학 약품	Pd 바스
Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ ·H ₂ O (g/L)	2.0-4.0
Na ₂ EDTA·2H ₂ O (g/L)	0-40
NH ₄ OH (28%) (ml/L)	190-700
H ₂ NNH ₂ (1M) (ml/L)	2.5-7.5
pH	10-11
온도 °C	20-60

[0049]

[0050] 본 발명의 실행에 이용되기 적절한 도금액을 형성하는 데 이용되는 개별 성분들에 바람직한 범위는 표 2에 나열된 것들을 포함한다. 더 바람직한 범위는 다음을 포함한다: Pd(NH₃)₄Cl₂·H₂O 3-4 g/L; Na₂EDTA·2H₂O 20-40 g/L; NH₄OH 190-400 ml/L; 및 35-55 °C 사이의 온도. 바람직한 범위로는 다음을 포함한다: Pd(NH₃)₄Cl₂·H₂O 3.5-4 g/L; Na₂EDTA·2H₂O 20-40 g/L; NH₄OH 190-250 ml/L; 및 40-50 °C 사이의 온도.

표 2

화학 약품	Pd 바스
Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ ·H ₂ O (g/L)	2.0-4.0
Na ₂ EDTA·2H ₂ O (g/L)	0-40
NH ₄ OH (28%) (ml/L)	190-700
H ₂ NNH ₂ (1M) (ml/L)	7.5-12.5
pH	10-11
온도 °C	20-60

[0051]

[0052] 간단히 말해, 무전해 도금 반응은 다공성 지지체(또는 이에 부착된 얇은 금속 층) 및 액체 도금액의 경계부에서 일어나는 화학 반응이다. 반응물(예를 들어, 금속 이온, 환원제 등)은 특정 개시 농도로 도금액에 존재한다. 현재, 경계부에서 반응이 진행됨에 따라 경계부 바로 근처에서의 반응물의 농도가 대폭 감소된다고 믿어진다. 이러한 감소는 지지체/액체 경계부(즉, 지지체 제1 표면)로부터 농도 프로파일의 도함수가 0에 근접하는 경계면에서 먼 제2 지점까지 연장된 농도 구배를 초래한다.

[0053] 달리 말하면, 금속 이온은 용액을 떠나게 되고 액체/지지체 경계부 상의 지지체에 부착되게 되는데, 이는 경계부의 바로 근처에서의 도금액 내의 금속 이온의 농도를 낮춘다. 경계부로부터 멀리 이동해 감에 따라 금속 이온의 농도는 이것이 인접한 두 지점 사이의 증가가 미미하고, 금속 이온 농도가 벌크 도금액에서 측정된 값과

동일한 지점에 도달할 때까지 증가한다고 믿어진다.

- [0054] 이론적으로, 이런 농도 구배가 마이크로미터의 거리에 걸쳐 일어나며 다공성 지지체를 둘러싸고 있는 "고갈 블랭킷(blanket)"을 만드는 것으로 여겨질 수 있다. "블랭킷" 유사체는 특정 도금액을 교반하는 것이 도금 부착률을 증가시킬 수 있음을 가리키는 몇 가지 유효성 관련 연구가 나타난다. 예를 들면, 아이투르크와 마(Ayturk and Ma)("Ayturk Article")는 다공성 지지체 판이 Pd 및 Ag 도금 반응 동안 0 및 600 rpm 사이로 회전하는 일련의 연구를 수행하였다. 제공된 데이터에 기초하여, 지지체 판의 회전은 금속 부착률을 증가시킨다는 점이 나타났다.
- [0055] 그러나, 만약 판이 도금액에서 단순히 회전한다면 판은 "고갈 블랭킷" 층 내에서만 단순 회전하고 지지체/액체 경계부에서 더 농축된 도금액을 위한 고갈된 도금액의 완전한 교환을 만드는 데에 실패하기 쉽다는 것이 관찰되었다. 유사하게, 도금액을 교반하기 위해 기포를 이용하려는 노력은 도금액의 더 철저한 벌크 혼합에 도움이 될 수 있다. 그러나, 지지체/액체 경계부에서의 이러한 임의의 기포 유도 혼합은 불균등하여도 경계부에서 반응물의 증가되었으나 일관성 없는 농도를 이끌어내고 이는 이들 방법들에서 보이는 기체-분리 금속의 균일한 것 미만의 부착을 이끌어낸다고 믿어진다. 또한, 과도한 기계적 교반은 매우 취약한 막을 손상시킬 수 있다.
- [0056] 지지체를 회전시키거나 도금액을 버블링(bubbling)하는 것과는 반대로 도금액을 순환시키는 것은 무전해 도금 동안 교반을 제공하는 개선된 방법이고 이는 기체 선택적 금속의 개선된 부착을 이끌어 낸다. 연구가 진행중이고 출원인이 특정한 이론에 의해 구속되는 것을 소망하지 않는다고 하더라도, 이번에 순환 도금액의 흐름은 균일한 방식으로 부착 지점에서 반응물의 농도를 효과적으로 증가시키거나 보충하기 위해 지지체/액체 경계부로부터 낮은 농도의 도금액의 층을 "닦거나" 지속적으로 제거하도록 제공되는 것으로 믿어진다.
- [0057] 다르게 말하면, 도금 용기를 통한 도금액의 순환(이하에서 상세하게 논의된다)은 다른 교반 방법; 구체적으로 지지체의 회전과 비교하였을 때 다공성 지지체의 표면과 도금액 농도 프로파일의 도함수가 0 값으로 수렴되는 지점 사이의 거리를 상당히 감소시킨다.
- [0058] 본 발명에 따른 방법의 대표적인 논의로 돌아와서, 무전해 도금 적용분야에서의 이용에 적절한 도금 용기가 제공된다. 이러한 도금 용기의 기본적인 디자인은 통상의 기술자에게 알려져 있는바 여기서 논의될 필요는 없다. 그러나, 무전해 도금 공정 동안 도금액의 순환이 가능한 도금 용기가 본 발명의 실행에서 필수적이다.
- [0059] 대부분의 경우, 서로 유체 교류가 일어나는 배출구 및 주입구를 가지는 폐쇄적 공간을 포함할 도금 용기가 구상된다. 바람직하게는, 주입구와 배출구는 거기에 포함된 다공성 지지체 또는 지지체들의 전체 표면을 가로질러 도금액의 흐름을 제공하기 위해 서로 충분히 멀리 떨어져서 위치한다. 도금 용기의 대향은 본 발명의 실행에 중요하지 않으므로 용기가 수직으로, 수평으로 또는 일정 각도로 대향될 수 있다.
- [0060] 이와 유사하게, 도금 용기의 크기는 본 발명의 실행에 있어서 중요하다고 생각되지 않는다. 상용화에 있어서 본 청구된 발명이 몇 리터에서 몇백 혹은 몇천 리터의 부피를 가지는 도금 용기에 적합할 것이라고 구상된다. 도금액의 순환을 제공하는 방법은 본 발명의 실행에서 다양할 수 있다. 바람직한 실시태양에서 펌프가 주입구 및 배출구 중간에 위치하며 용기를 통해 도금액을 순환시킨다. 펌프는 도금 용기의 디자인에 따라 도금 용기 내부 또는 외부에 위치할 수 있다. 유사하게 이용되는, 펌프의 유형(예를 들어, 원심 분리 혹은 연동운동) 및 크기는 특정 상업적 공정에 의존한다.
- [0061] 대규모 상업적 공정에서 분당 도금액의 다량을 순환시킬 수 있는(예를 들어, 1 분당 몇백 혹은 몇천 리터) 펌프가 요구될 수 있다. 더 작은, 벤치 레벨이나 매우 전문화된 작업인 경우, 작은 연동 운동의 펌프(실시예에서 이용되는 것과 같은)는 ml/분 또는 L/분 범위에서의 유량으로 설정되는 것이 충분할 것이다. 대부분의 산업상 공정과 마찬가지로, 청구된 방법의 구현을 관장하는 정확한 공정 파라미터는 사용 가능한 장비 및 다른 생산 제약 조건에 의존하여 다소 다양할 것이다. 대표적인 파라미터는 독자에게 도움이 되기 위해 상세한 설명을 통해 제공될 것이다.
- [0062] 또한, 도면 1-4는 가능한 도금 용기 구성의 개략도이다. 도면 1-4는 또한 다양한 방법과 본 발명을 실행하는 데 이용될 수 있는 음압과 양압의 조합을 개략적으로 묘사하였다. 이러한 도면들은 실시예 구역에서 더 자세히 논의될 것이다.
- [0063] 다공성 지지체를 도금 용기에 넣고 도금액과 접촉시킨다. 다공성 지지체는 상술된 농도 프로파일을 만들고 궁극적으로 다공성 지지체의 제1 표면 위의 기체-선택적 금속의 막 층을 만들기 위해 도금액으로부터 다공성 지지체의 제1 표면(예를 들어, 외부 표면)으로 기체-선택적 금속 이온의 무전해 부착을 촉진시키기 충분한 조건

하에서 일정 시간 동안 도금액에 접촉된 상태로 유지된다.

- [0064] 온도 범위, 시간, 도금액 성분 등을 포함하는 무전해 부착을 촉진시키기에 충분한 조건은 통상의 기술자에게 알려져 있으며 몇몇 특허나 앞서 언급된 문헌[Ayturk Article]을 포함한 학술 자료에서 논의된다. 이러한 조건은 공정 장비 및 제조자의 구체적인 목표에 의존하여 다양해질 수 있으나, 그러나 많은 예에서 무전해 도금 단계가 20 °C 내지 80 °C 범위, 보다 바람직하게는 30 °C 내지 70 °C, 가장 바람직하게는 40 °C 내지 60 °C의 온도 범위에서 수행될 것이라고 구상되었다.
- [0065] 유사하게, 도금 반응을 수행할 시간은 다른 도금 조건에 의존하여 광범위하게 다양할 수 있다. 바람직한 실시태양에서 도금 반응은 10 분 내지 3 시간 이상의 범위의 시간 동안 일어난다. 바람직한 실시태양에서 반응은 30 분 내지 120 분 동안 지속된다. 45 분 내지 90 분 사이의 반응 시간이 특히 바람직하다.
- [0066] 다른 공정 파라미터와 같이, 도금 용기에서 정확한 도금액의 순환량은 요인들 중에서 특히 도금 용기의 치수, 도금액의 농도, 도금액의 온도에 의존하여 다양할 수 있다. 또한, 그 순환량은 이와 다르지만, 관련된 방법으로 정의될 수 있다.
- [0067] 예를 들어, 시간당 부피의 면에서 순환량을 정의할 수 있다. 이와 별개로, 용기를 통한 도금액 부피가 한번 완벽하게 통과하는 데 걸리는 시간으로서 순환량이라고 정의할 수도 있다. 이 경우에, 순환량은 도금 용기의 부피를 도금액의 유량으로 나누어 계산될 수 있다(예를 들어, 1000 부피 단위/(250 부피 단위/분)). 예를 들어, 어떤 경우는 0.1 분 내지 한 시간 이상의 범위인 도금 용기 내의 도금액의 잔류 시간(또는 도금 용기를 통과하는 수송 시간)을 제공하느 속도로서 순환량을 계산할 수 있다. 대부분의 상업적 적용분야에서 순환량은 0.1 분 내지 3 시간, 혹은 더 바람직하게는 10 분 내지 120 분, 가장 바람직하게는 20 분 내지 90 분 사이의 어떤 값으로 구상된다.
- [0068] 구체적인 공정을 위한 최적의 순환량을 결정하는 데 있어 또 다른 고려 대상은 도금액의 흐름이다. 만약 순환이 너무 느리면 본 발명의 장점이 완전하게 이용될 수 없을 것이다. 이와 유사하게, 만약 순환이 너무 빠르면 순환은 도금 공정을 저해할 수 있다. 임의의 구체적인 공정에서의 순환량의 정량적 한계(예를 들어, L/min의 수)는 본 공정의 고유한 파라미터이기 쉬울 것이다. 정성적으로 말하자면, 순환량의 상한은 도금액의 층상 흐름을 유지하는 것이 더 이상 불가능한 속도이다. 다르게 말하면, 순환량의 상한은 난류가 시작되는 속도이다.
- [0069] 난류라는 것은 순환량의 상한을 정의하는데 이는 도금액의 난류가 다공성 기판에 취약한 귀금속 층을 손상시킬 수 있기 때문이다. 그러므로 난류는 버블링과 같은 교반 방법을 이용하는 공정에서 보여지는 같은 문제점들을 일으키는 경향이 있고 이는 피해야만 한다.
- [0070] 도금 반응이 정해진 시간 동안 수행된 이후에 다공성 지지체 및 부착된 기체 선택적 금속 막은 도금액으로부터 제거된다. 그리고 나서 지지체와 막은 세척되고, 건조되고, 바람직하게는 어닐링되어 막 층을 가지는 어닐링된 지지 막을 제공한다. 부착된 기체-선택적 금속 층의 어닐링은 당업계에 공지되어 있다. 전형적으로 어닐링 공정은 특정 기체-선택적 금속에 의존하여 200 °C 내지 800 °C 사이 범위의 온도 범위에서 및 불활성 기체 대기 하에서 수행된다. 대표적인 어닐링 공정은 본원에 참고 문헌으로서 인용된 미국 공개 특허 제2009/0120293호에서 논의된다.
- [0071] 어닐링 이후에, 어닐링된 지지체 막 층을 가지는 다공성 지지체는 약 2.5-0.8의 사이의 Sa 값을 가지는 표면을 얻기 위해 연마/마모되며, 그리고 나서 원조 도금 용기 또는 제2 도금 용기 내에서 제2 도금액과 접촉되도록 위치한다. 연마/마모 단계는 도금의 균등한 수준을 유지하는 데에 도움이 되는 것으로 나타났다. 연마/마모 단계는 또한 막이 너무 두꺼워지는 것을 막도록 도울 수 있다.
- [0072] 제2 도금액은 제2 기체-선택적인 금속 이온 농도를 함유한다. 이 제2 기체-선택적인 금속 이온은 제1 금속 용액에서의 것과 같거나 다를 수 있다. 이와 유사하게, 제2 도금액 (제2 도금액의 나머지 성분과 함께) 내 금속 이온의 농도는 제1 도금액의 것과 같거나 다를 수 있다.
- [0073] 어닐링된 막 층은 그리고 나서 도금 용기(또는 제2 도금 용기) 내의 도금 조건을 유지하면서 및 제2 도금액 내에서 제2 기체-선택적 금속 이온의 제2 농도 프로파일이 형성되도록 하면서 제2 기간의 시간 동안 제2 도금액과 접촉된 상태로 유지된다. 제1 농도 프로파일과 마찬가지로, 제2 농도 프로파일은 어닐링된 막 층으로부터 제2 농도 프로파일의 도함수가 0에 수렴하는 어닐링된 막 층으로부터 떨어진 제2 거리 지점까지 연장된다고 믿어진다.

- [0074] 도금액은 그리고 나서 제1 도금 단계에서와 같거나 유사한 방법으로, 및 제2 농도 프로파일의 도함수가 0으로 수렴하는 제2 거리 지점과 어닐링된 막 층 표면 사이의 거리를 상당히 감소시키기 충분한 순환량으로 순환한다. 제2 도금 공정은 제2 기체-선택적인 물질의 제2 막 층이 어닐링된 막 층에 부착되고 이에 따라 제2 지지 막을 제공할 때까지 계속된다.
- [0075] 제1 어닐링된 막 층 및 제2 어닐링된 막 층을 이제 지지하는 다공성 지지체는, 함께 제2 지지된 어닐링된 막을 형성하는 제1 및 제2 어닐링된 막 층을 지지하는 다공성 지지체를 형성하기 위해 다시 어닐링된다. 도금, 세척, 어닐링, 및 마모의 상기 단계들은 액체를 거의 통과시키지 않는, 기밀 및 기체 선택적인 복합 기체-선택적 막을 만들 때까지 반복된다.
- [0076] 상기 도금 및 어닐링 단계의 반복에 의해 기밀 기체-분리 막을 얻는 것이 이론적으로 가능함에도 불구하고, 기밀 막을 얻기 위해 필요한 도금 반복의 횟수를 줄이는 것으로 나타난 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시태양에서 이용되는 추가적인 단계들이 있다. 이러한 임의적이지만 바람직한 단계들은 아래에서 논의된다.
- [0077] 하나 이상의 도금 단계 동안 지지체 두께를 가로지르는 압력 차이의 적용은 기밀 막을 얻기 위해 요구되는 도금의 반복 횟수를 줄이는 것으로 나타났다. 일반적인 관점에서, 압력 차이의 적용은 다공성 지지체의 한 걸면(기체-선택적 물질이 부착된 걸면)에 더 높은 압력 및 반대쪽 걸면의 더 낮은 압력을 만드는 것으로 구성된다.
- [0078] 그러한 압력 차이를 만드는 하나의 방법은 기체-선택적 금속이 부착된 걸면 반대쪽의 다공성 지지체의 걸면에 진공을 적용함으로써 이루어진다. 진공은 더 많은 기체-선택적 금속들을 다공성 지지체의 기공으로 흡입시키는 데, 이는 더 적은 단계로 기밀 막을 만드는 것을 도울 수 있다. 그러나, 너무 많은 진공이 공정에서 지나치게 일찍 적용되거나 더 적은 진공이 지나치게 오래 적용되면, 과잉의 기체-선택적 금속이 기공 안으로 흡입될 수 있는데, 이는 낮은 투과성을 가질 수 있는 무겁고 비싼 장치를 이끌어낼 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 진공은 어닐링된 막 층이 액체를 거의 통과시키지 않는 것일 때에 적용되는데, 이는 지나치게 많은 기체-선택적 물질이 다공성 지지체로 흡입되는 것을 예방하도록 돕는다.
- [0079] 복합 기체-선택적 막이 액체를 거의 통과시키지 않는, 기밀, 및 기체 선택적 상태를 얻는 때를 결정하기 위하여, 어닐링된 막 층 또는 층들은 주기적으로, 바람직하게는 각 부착 단계 이후에 시험된다. 바람직한 실시태양에서 어닐링된 막 층은 액체에 대한 그의 밀도를 결정하기 위하여 주기적으로 시험된다.
- [0080] 어닐링된 막 층의 밀도를 시험하기 위한 전형적인 방법은 다공성 지지체가 액체, 보통 물에 노출되는 동안에 다공층 지지체의 한 표면에 정의된 수준의 진공을 적용시킴에 의한 것이다. 만약 물이 어닐링된 막 층을 통해 흡입되지 않으면 그 시스템은 특정한 압력 차이에 대해 액체를 거의 통과시키지 않는 것이라고 여긴다.
- [0081] 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 보통 진공의 형태인 압력 차이는 일단 시스템이 액체를 거의 통과시키지 않는 것이라 여겨지면 다공성 지지체에 적용된다. 만약 원하는 다른 반응 조건(예를 들면, 다공성 지지체의 기공 크기)이 다공성 지지체로 너무 많은 금속이 흡입하는 것을 막도록 돕는다면 약한 진공이 제1 도금 반응 동안에 적용될 수 있다.
- [0082] 다른 실시태양에서, 지지체의 두께를 가로지르는 압력 차이의 적용은 반대 쪽 걸면(즉, 제2 걸면)에 적용되는 압력과 비교하여 어닐링된 막 층(즉, 제1 걸면)을 지지하는 걸면에 적용되는 압력을 증가시킴으로서 성취될 수 있다. 또 다른 대안은 지지체에 진공 및 양압을 적용하는 것이다.
- [0083] 압력 차이 하에서 도금 개시 이후에, 어닐링된 기체-선택적 금속의 연속적인 층은 이들이 원하는 투과성 및 선택성에 조정하고 있는지 여부를 결정하기 위해 정의된 간격으로 시험된다. 일반적으로 말하자면, 도금 공정 동안 다공성 지지체의 두께를 가로지르는 압력 차이의 적용은 상업적으로 기능적인 기체 분리 막을 얻기 위해 요구되는 도금 단계의 숫자를 감소시킨다.
- [0084] 압력 차이의 적용은 증가하는, 단계적-방법으로 일어날 수 있다. 예를 들면, 일단 시스템이 액체를 거의 통과시키지 않는 것이라 여겨지면 40 mmHg 이하의 진공이 다음 도금 공정에 이어서 25 mmHg 이하의 진공이 다음 도금 공정에서 적용될 수 있다. 대안으로, 모든 액체를 거의 통과시키지 않는 것 이후 도금 공정 동안 막이 사전 정의된 선택성의 수준에 도달할 때까지, 예를 들면 1 mmHg 내지 25 mmHg의 표준 진공을 이용할 수 있다. 일단 막이 사전정의된 선택성의 수준에 도달하면 높은 압력 차이가 막을 밀봉하기 위하여 기판과 막을 가로질러 적용된다. 이러한 공정은 하단에서 더 자세히 논의될 것이다.
- [0085] 막 시스템이 가능한 한 높은 선택성을 가지는 것이 최상이지만, 전형적으로, 막 시스템에 대해 수소의 헬륨에 대한 허용가능한 또는 바람직한 수소의 선택성은 약 100 이상이다. 더 전형적으로, 막 시스템의 바람직한 선

택성은 500 이상, 및 가장 전형적으로 막 시스템의 바람직한 선택성은 1000을 초과해야 한다. 막 시스템의 선택성이 심지어 5000 또는 10000을 초과할 수 있으며, 따라서 그러한 선택성을 가지는 것이 바람직하다.

- [0086] 막 시스템의 밀도가 층 부착 동안 증가함에 따라 누출률은 감소한다. 그러나, 상술한 바와 같이 복합 막에서 마지막 몇 기공을 밀봉하고 기밀 상태를 얻는 것은 보통 어렵다. 그러므로, 복합 막이 기밀로 근접함에 따라 매우 높은 압력 차이가 기체 선택적 금속을 복합 막에 남아있는 마지막 기공으로 운반하는 것을 돕기 위해 지지체 두께를 가로질러 적용된다. 높은 압력 차이가 적용되는 공정의 지점은 시스템의 특징 및 전문가의 개인적 선호에 기초하여 다양할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시태양에서 기체 누출률이 상당히 낮아 높은 압력 차이의 적용이 다음 도금 단계 동안 막에서의 남아있는 개구 밀봉의 촉진을 제공하기에 충분한 때에 높은 압력 차이가 적용된다.
- [0087] 예전처럼, 높은 압력 차이의 생성은 막 층 반대편 겉면에 적용되는 진공, 막 층을 가지는 겉면에 적용되는 양압, 또는 진공 및 양압의 조합을 이용하여 달성될 수 있다. 바람직한 실시태양에서 20 mmHg 이하의 진공(또는 동등의 압력 차이)은 막에서 마지막 기공을 밀봉하고 원하는 수준의 투과성 및 선택성을 이루는 데 이용된다.
- [0088] 본 발명의 공정에서의 또 다른 대안의 그러나 바람직한 단계는 다공성 지지체에 코팅된 기체-선택적 금속 물질의 하나 이상의 층의 표면의 연마이다. 만약에 연마 단계가 이용된다면 각각의 어닐링 단계 이후에 일어나는 것이 바람직하다. 연마는 표면 이상 및 변형을 최소화시킴 및 얇은 막 층에 존재할 수 있는, 균열, 핀클 및 다른 불완전부를 채움에 의해 추가적 도금을 위한 도금된 층의 표면을 개선한다. 대표적인 마모 및 연마 방법은 미국 공개 특허 제2009/0120287호에 개시된다.
- [0089] 도금 작업은 기관 위 기체 선택적 금속 층의 바람직한 두께를 얻는 데 필요한만큼 여러 번 반복된다. 다공성 지지체 위에 지지되는 막 층의 전형적인 두께는 0.001 μm 내지 50 μm 의 범위일 수 있으나, 이 범위의 상한 막 두께는 여러 기체 분리 적용에 있어서 바람직한 기체 분리를 허용하는 합리적인 기체 플럭스를 제공하기에는 너무 두꺼울 수 있다. 일반적으로, 막 두께는 20 μm 보다 작아야 하고, 바람직하게는 10 μm 보다 작아야 한다. 이전에 언급된 바에 따르면, 본 청구된 발명은 다른 알려진 공정에 비해 더 적은 단계로 상업적으로 허용되는 막을 얻을 수 있는 능력을 보여준다.
- [0090] 본 발명의 또 다른 실시태양은 재상태조정된 기체 분리 막 시스템 및 이러한 재상태조정된 기체 분리 막 시스템을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 재상태조정된 기체 분리 막 시스템은 다공성 지지체의 제1 표면의 기체 선택적 금속의 사전 존재 층을 가지는 다공성 지지체를 포함한다. 다공성 지지체 및 기체 선택적인 금속은 하단에 기술된 바와 같다.
- [0091] 이런 재상태조정된 기체 분리 막 시스템은 이용되어 온 및 누출이나 결함이 발달되어 온 이미 제조된 기체 분리 막 시스템 또는 신규하게 제조되었으나 기체 분리 막 시스템의 재가동이 필요한 바람직하지 않은 누출 또는 결점을 가지는 기체 분리막 시스템의 재상태조정에 의해 제조될 수 있다. 이러한 시스템을 위해 다공성 지지체 및 존재하는 막 층(들)을 도금액에 위치시키며 상술된 바와 같은 동일한 부착 및 어닐링 단계를 통해 진행된다. 연마와 함께 압력 차이를 적용시키는 단계는 상술된 바와 같이 재상태조정된 기밀과 선택적인 막 시스템을 얻기 위해 또한 이용될 수 있다.
- [0092] 이미 제조된 기체 분리 막 시스템을 재건축하거나 재상태조정하는 능력은, 출발선에서 제조된 것과는 대조적으로, 비싼 다공성 지지체 및 기체-선택적 물질의 재사용 결과인 절감 때문에 큰 비용의 이익을 제공할 수 있다. 예를 들어, 재활용된 막은 기밀 상태를 얻기 위해 전형적으로 단지 1-3 도금 단계만을 요구한다.
- [0093] 마지막으로, 본원에 기술된 발명 방법에 의해 제조된 기체 분리 막 시스템 또는 이들의 요소는 기체 혼합물로부터 선택된 기체의 선택적 분리에 이용될 수 있다. 기체 분리 막은 특히 고온에서의 적용시, 수소-함유 기체 스트림으로부터의 수소의 분리에 특히 유용하다.
- [0094] 기체 분리 막 시스템이 이용될 수 있는 고온의 적용의 한 실시예는, 메탄과 같은 탄화수소의 증기 리포밍에서, 일산화탄소 및 수소를 수득하기 위한 것인데, 이산화탄소 및 수소를 수득하기 위해 소위 물-기체 전환 반응에서 물과 수득된 일산화탄소의 반응이 수반된다. 이러한 촉매 반응은 평형 유형 반응이며 수소 수득률을 돕기 위한 평형 조건을 증가시키기 위해 반응을 수행하는 동안 수득된 수소의 동시 분리에 유용하다. 이러한 반응이 동시에 수행되는 반응 조건은 400 $^{\circ}\text{C}$ 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 반응 온도 및 1 내지 30 bar 범위의 반응 압력을 포함할 수 있다.
- [0095] 이어지는 실시예들은 본 발명을 추가로 묘사하기 위해 제공되었으나, 그러나 이들은, 그 범위를 제한하는 것으

로 해석되어서는 안 된다.

[0096] 실시예 1

[0097] 본 실시예는 순환 도금 바스를 이용하여 얻을 수 있는 누출률의 상당한 감소를 입증한다.

[0098] 본 실시예에서 두 다공성 지지체들을 이용했다. 지지체 A는 뭏 코오퍼레이션(Mott Corporation)에 의해 공급된 1 인치 OD x 6 인치 길이 x 0.1 인치 두께의 다공성 인코넬 625 지지체였다. 지지체 B는 뭏 코오퍼레이션에 의해 공급된 1 인치 OD x 6 인치 길이 x 0.1 인치 두께의 다공성 인코넬 625 서포트였다. 지지체 A와 B 사이의 주된 차이는 지지체 B가 지지체 A보다 더 높은 개시 누출률의 결과를 보여주는 개시 공극률이었다.

[0099] 도금을 실시하는 것에 우선하여, US 제2009/1020293호에서 설명하는 것과 같이 팔라듐으로 시딩된 알루미늄 기판의 껍질 촉매를 포함하는 금속 간 확산 장벽을 각 지지체에 제공했다.

[0100] 본 실시예에 이용된 도금액은 약 4 g/L의 Pd 금속 이온 농도를 용액에 제공하기 위해 250 그램의 탈이온수, 28-30 %의 수산화 암모늄 용액 198 ml, 염화 테트라아민팔라듐(II)(Pd(NH₃)₄Cl₂ · H₂O) 4.0 그램, 에틸렌디아민테트라아세트산 이나트륨 염(Na₂EDTA₂ · H₂O) 40.1 그램 및 총 부피를 1 L로 만들기에 충분한 탈이온수를 포함하였다.

[0101] 도금 용기는 폴리에틸렌으로 벽을 댄 유리 실린더였다. 실린더는 대략 지름 5.7 cm 및 길이 57 cm로서 총 부피가 약 1.45 L였다. 폴리에틸렌 관을 도금 용기의 바닥부 및 상단부에 연결하였으며 이들을 함유하는 도금액과 접촉시켰다. 연동 펌프를 폴리에틸렌 관의 단부들 중간에 위치시켰고 도금액의 순환이 도금 용기 바닥부로부터 상단부로 순환하도록 대향하였다.

[0102] 각각의 지지체를 50 °C의 온도에서 90 분 동안 한번 도금했다. 도금액의 순환량은 1 분당 1.4 리터였다. 매 10 분마다 다공성 지지체를 살짝 회전시켰다.

[0103] 표 3은 도금 단계 동안의 지지체의 질량 증가를 나타내며 도금 전 지지체의 누출률 및 도금 이후 누출률을 제공한다. 각각의 경우에서 누출률은 순환하는 도금 바스의 이용에 의해 극적으로 감소된다. 누출률은 다공성 지지체를 통한 질소의 플럭스를 기초로 한 것이다.

표 3

지지체	도금 온도 °C	도금 시간 (분)	질량 증가 (g)	순환 바스 도금 전 누출 (m ³ /(시간 m ² √bar))	순환 바스 도금 후 누출 (m ³ /(시간 m ² √bar))
A	50	90	0.634	289.82	112.45
B	50	90	0.548	535.11	44.58

[0104]

[0105] 실시예 2

[0106] 본 실시예는 막을 효과적으로 밀봉할 수 있는 청구된 공정의 능력을 입증한다.

[0107] 이 실시예에서, 실시예 1에서 이용된 지지체를 두 개의 추가적인 지지체, 지지체 C 및 D와 함께 이용하였다. 지지체 C 및 D는 또한 뭏 코오퍼레이션에 의해 공급된 인코넬 지지체이며 지지체 A 및 B와는 공극률 및 누출률이 달랐다.

[0108] 도금 반응을 실시예 1에 기술된 바와 같이 수행하였다. 지지체의 각각에서 수행된 도금 단계의 수는 표 4에 제시되어 있다. 각각의 경우에서, 도금 온도는 40 °C이고 도금 시간은 90 분이다. 표 4 또한 도금 반응 동안 질량 증가를 나타내고 도금 전 지지체의 누출률과 최종 도금 단계 끝에서 도금 물질을 순환 이후의 지지체의 누출률을 비교한다.

[0109] 각각의 경우에서 순환량은 1 분당 1.4 리터였다. 실험의 대부분에서, 이전 도금 단계를 25 mmHg의 진공 하에서 수행하는 반면, 최종 도금 단계는 1 mmHg보다 작은 진공 하에서 수행하였다. 예를 들면, 샘플 2번을 보면, 이는 25 mmHg에서 도금액의 순환 없이 수행된 8 번째 도금 단계를 보여주는데, 결과 막은 여전히 60.32 ml/분(1 bar에서)의 누출률을 가졌다. 그리고 나서 도금액의 순환 및 높은 진공(즉, 1 mmHg보다 작음)으로 수행된 9 번째 도금 단계에서 막은 효율적으로 밀봉되었다.

[0110] 모든 경우에서, 누출물은 도금액의 순환 및 높은 진공의 적용 이후에 훨씬 더 적다는 것을 알 수 있다. 표 4의 누출물의 단위는 다른 샘플에서 다른 유량계를 이용하였기 때문에 다양하다.

표 4

샘플 번호	샘플 유형	도금 단계 #	도금 온도 °C	도금 시간 (분)	질량 증가 (g)	순환 바스 & 고 진공 도금 전 누출	순환 바스 & 고 진공 도금 후 누출
1	C	12번째	40	90	0.35	169.41 ml/분	1.62 ml/분
1	C	13번째	40	90	0.38	2.83 ml/분	0
2	C	8번째	40	90	0.336	60.32 ml/분	0
2	C	9번째	40	90	0.394	0^	0
3	C	10번째	40	90	0.220	7.2 m³/(m²시간√bar)	0.042 m³/(m²시간√bar)
3	C	11번째	40	90	0.380	0.021 m³/(m²시간√bar)	0
4	C	7번째	40	90	0.334	0.398 m³/(m²시간√bar)	0.006 m³/(m²시간√bar)
4	C	8번째	40	90	0.354	0.736 m³/(m²시간√bar)	0.003 m³/(m²시간√bar)
5	A	10번째	40	90	0.402	4.15 ml/분	0^
5	A	12번째	40	90	0.37	164.18 ml/분	0
6	A	4번째	40	90	0.482	3.99 ml/분	0
6	A	5번째	40	90	0.39	83.52 ml/분	0^
6	A	6번째	40	90	0.464	2.93 ml/분	0
7	A	2번째	40	90	0.432	9.27 m³/(m²시간√bar)	18.94 ml/분
7	A	5번째	40	90	0.222	2.17 m³/(m²시간√bar)	0.015 m³/(m²시간√bar)
8	A	3번째	40	90	0.386	203.6 ml/분	4.12 ml/분
9	B	5번째	40	90	0.272	207 m³/(m²시간√bar)	0.013 m³/(m²시간√bar)
9	B	6번째	40	90	0.276	0.02 m³/(m²시간√bar)	0^
10	B	3번째	40	90	0.384	142.49 ml/분	0^
10	B	4번째	40	90	0.408	13.05 ml/분	0

[0111]

[0112] ^ = 유량계에서 기포가 존재했으나 그 양은 1 ml/분 이하였다.

[0113] 실시예 3

[0114] 본 실시예에서, 실시예 2에서 이용된 지지체는 종래의 비순환 방법에 의해 도금되었다.

[0115] 마지막 도금 단계에서, 1 mmHg 미만의 진공을 지지체에 부여하였다. 이는 표 5의 각각의 예에서, 누출물은 진공의 적용 이후에 더 낮다는 것을 알 수 있다.

표 5

샘플 번호	샘플 타입	도금 단계 #	도금 온도 (°C)	도금 시간 (분)	질량 증가 (g)	고 진공 도금 전 누출	고 진공 도금 후 누출
1	C	10	40	90	0.19	226.89 ml/분	5.78 ml/분
2	D	5	40	90	0.246	46.26 ml/분	0^
6	A	7	40	90	0.248	230.86 ml/분	0^
6	A	9	40	90	0.238	14.43 ml/분	0.63 ml/분
12	B	4	40	90	0.256	19.1 ml/분	1.66 ml/분
13	B	5	40	90	0.244	16.02 ml/분	0.92 ml/분
10	B	3	40	90	0.264	25.23 ml/mm	3.52 ml/분
10	B	4	40	90	0.228	1.1 ml/분	0.07 ml/분

[0116]

[0117] ^ = 유량계에서 기포가 존재했으나 그 양은 1 cc/분 이하였다.

[0118] 실시예 4

[0119] 이 실시예 4는 실험 장치 및 본 발명의 방법의 몇몇 실시태양과 기체 분리 막을 만드는 데 이용되는 수단을 기술하고 있다.

[0120] 이전에 언급된 바와 같이, 도 1-4은 도금 시스템 및 본 발명의 실행에 이용될 수 있는 순환 패턴과 압력 차이의 가능한 조합의 개략도를 제공한다. 도 1은 본 발명의 실행에서 이용되는 도금 시스템(10)의 가능한 구성 하나

를 묘사한다. 도금 시스템(10)은 개방형 실린더를 형성하는 개방형 제1단부(14) 및 폐쇄형 제 2단부(16)을 가지는 도금 용기(12)를 포함한다. 도금 용기(12) 내에 도금액(18)을 함유한다. 원통형 다공성 지지체(20)를 도금액(18)에 잠기게 한다. 원통형 다공성 지지체(20)는 개방형 제 1단부(21), 폐쇄형 제 2단부(23), 및 제 1단부(21) 및 제 2단부(23)의 중간인 제1 도금 구역(22)에 의해 정의된다. 주 도금 구역(22)은 형성될 귀금속 막을 위한 주 부착 표면을 형성한다.

[0121] 제1 단부(26) 및 제2 단부(28)를 가지는 관(24)은 도금액(18)과 도금 용기(12)의 내부와 유체 소통되고 관의 제 1 단부(26)가 도금 용기(12)의 개방형 제1 단부(14)에 근접하고 제2 단부(28)는 도금 용기(12)의 폐쇄형 제2 단부(16)에 근접하도록 위치된다. 연동식 펌프(30)는 제1 단부(26)와 제2 단부(28)의 중간에 위치하며 펌프(30)를 통한 도금액의 흐름이 화살표 방향에 있도록 대향된다(예를 들면, 바닥부터 상단부까지의 도금 용기를 통한 흐름). 도 1의 도금 시스템(10)은 대기에 대해 개방되어 있으며 본 발명의 순환 양상을 주로 입증함을 염두하여야 한다.

[0122] 도 2는 도 1의 도금 시스템(10)과 유사한 도금 시스템(40)을 묘사한다. 도 1에 나타난 시스템과는 달리, 도 2의 도금 용기(12)는 원통형 다공성 지지체(20)의 제1 단부(21)가 이를 통해 연장되는 환형의 시일 또는 상단부(42)에 의해 폐쇄되어 있다. 원통형 다공성 지지체(20)의 개방형 제1 단부(21)는 공기 기밀 장벽을 형성하기 위해 환형의 시일(42)과 맞물려 있다. 가압 기체의 공급원이 가압 기체 라인(44)을 통해 도금 용기(12)의 내부로 제공된다. 그러므로, 도금액(18)을 함유하는 도금 용기(12)의 내부와 도금 용기(12)의 외부 간의 유체 소통의 유일한 형태는 원통형 다공성 지지체(20) 내 기공 및 거기에 부착된 임의의 얇은 귀금속 층에 의해서 제공되는 유체 소통의 어떤 것일 수 있다.

[0123] 도 2의 도금액(18)의 흐름은 도 1에서의 것과 같다는 것을 염두하여야 한다.

[0124] 도 2는 원통형 다공성 지지체(20)의 외부 표면에 적용된 양압이 기체 선택적 막 및 기밀의 형성을 돕는 압력 차이를 만들 수 있는 본 발명의 실시태양을 묘사한다.

[0125] 도 3은 도금액의 유사한 흐름을 가지는 개방형 도금 용기(12)를 묘사하였다는 점에서 도 1과 유사하다. 도 3은 또한 기체 선택적 막 및 기밀의 형성을 돕기 위해 압력 차이를 만드는 수단으로서 진공 라인(52)을 통한 원통형 다공성 지지체(20)에의 진공 펌프(50)의 부착을 묘사한다. 본 실시예에서 두께를 가로지른 압력 차이를 만들기 위해 다공성 원통형 관(20)의 내부에 진공을 일으켰다.

[0126] 도 4는, 도 4에 나타난 실시태양이 도금액(18)의 순환을 이용하지 않는다는 점을 제외하고, 도 2와 유사하다.

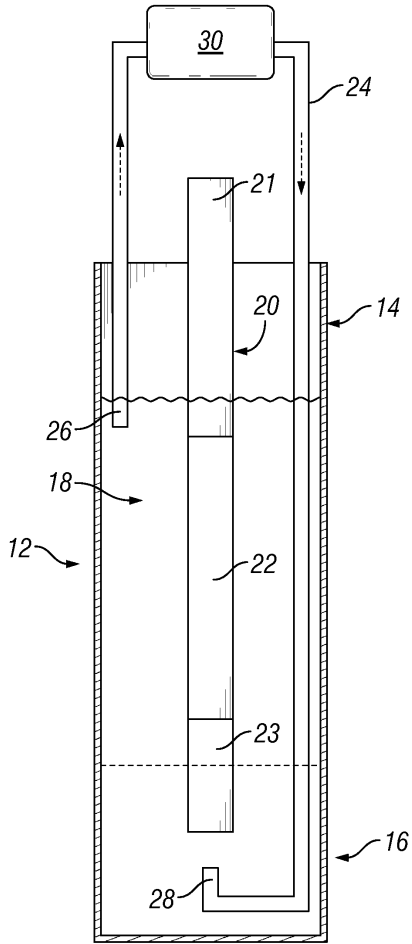
[0127] 많은 가능한 실시태양은 발명의 범위에서 벗어나지 않고 본 발명에 의해 만들어질 수 있으며, 본원에서 설정된 모든 것은 묘사적인 것으로 해석되어야 하고 제한하기 위한 것은 아니라고 이해되어야 한다.

[0128] 본 발명은 이들의 다양한 실시태양에 관하여 기술되었지만, 세부적인 사항에 있어서의 다양한 변화가 발명의 정신, 범위 및 가르침으로부터 벗어나지 않고 만들어질 수 있음을 통상의 기술자는 이해할 것이다. 따라서, 본원에 개시된 발명은 다음의 청구 범위에 규정된 바로서만 한정되어야 한다.

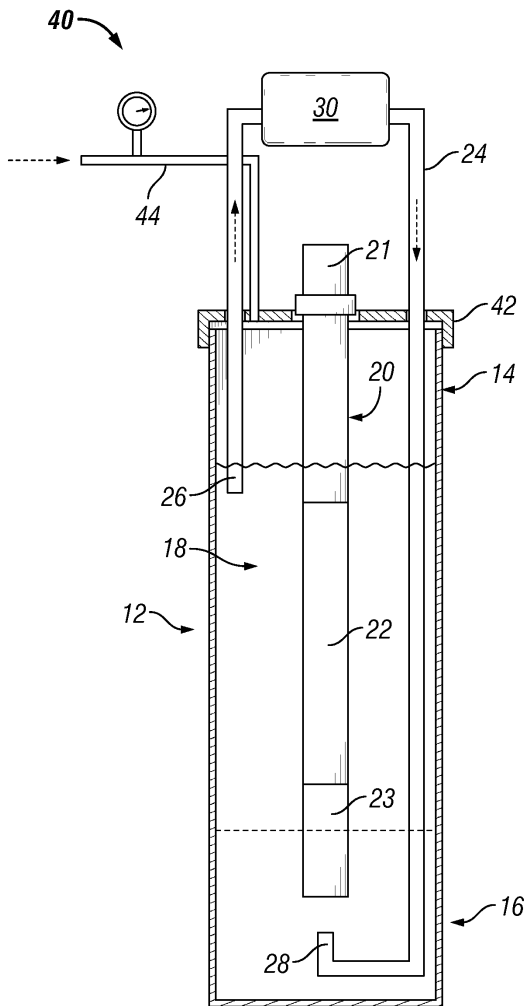
도면

도면1

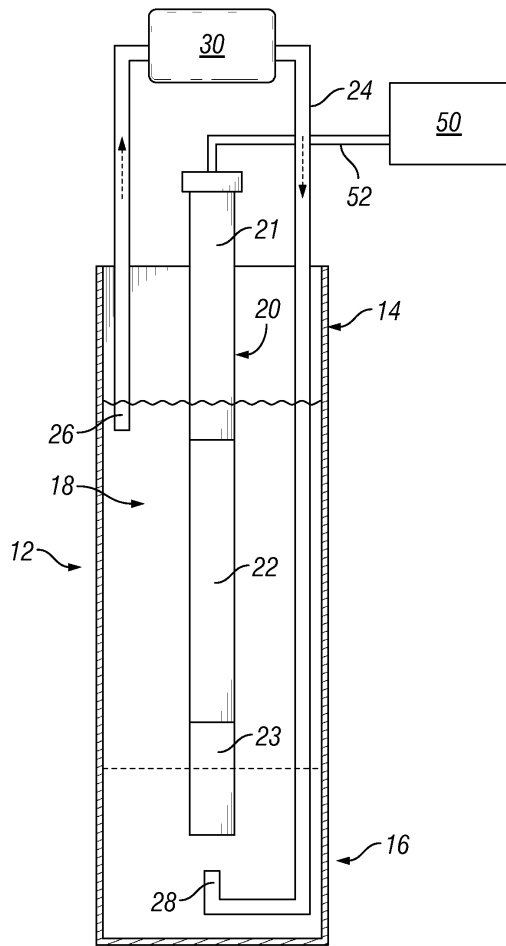
10



도면2



도면3



도면4

