



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0020737
(43) 공개일자 2015년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01) C01B 3/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0095578

(22) 출원일자 2013년08월12일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자

김광희

서울 관악구 낙성대역3길 11, 101호 (봉천동)

조근우

인천 남동구 논현동 한화에코메트로 501동 202호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

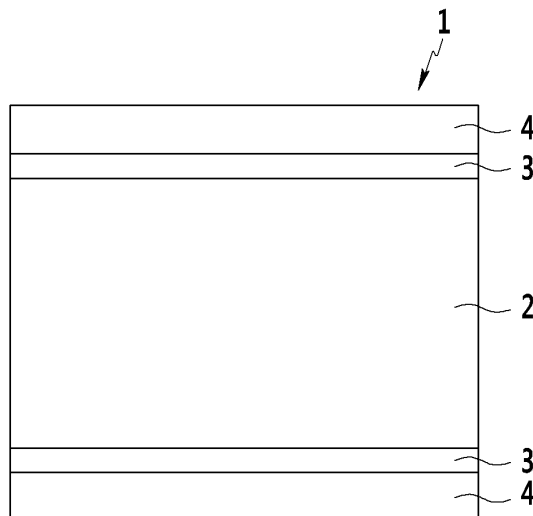
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 분리막, 이를 포함하는 수소 분리막, 및 상기 수소 분리막을 포함하는 수소 분리 장치

(57) 요약

1종 이상의 5족 원소를 포함하는 금속층, 상기 금속층 표면에 적층된 Al₂O₃, SiO₂, HfO₂, ZrO₂, TiO₂, 및 이들의 조합으로 구성된 균으로부터 선택되는 비다공성 금속 산화물, 및 상기 비다공성 금속 산화물층 위에 적층된 수소 해리능을 갖는 금속 촉매층을 포함하는 분리막, 상기 분리막을 포함하는 수소 분리막, 및 상기 수소 분리막의 제조 방법과, 상기 수소 분리막을 포함하는 수소 분리장치를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

문경석

경기 화성시 동탄중앙로 213, 242동 3001호 (반송동, 시범한빛마을금호어울림아파트)

박현철

경기 화성시 동탄중앙로 171, 352동 1801호 (반송동, 시범다운마을우남퍼스트빌아파트)

조은석

경기 용인시 기흥구 동백8로 90, 2403동 903호 (동백동, 백현마을모아미래도아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

1종 이상의 5족 원소를 포함하는 금속층,

상기 금속층 표면에 적층된 Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 비다공성 금속 산화물층, 및

상기 비다공성 금속 산화물층 위에 적층된 수소 해리능을 갖는 금속 촉매층을 포함하는 분리막으로서,

상기 비다공성 금속 산화물층은, 상기 5족 원소를 포함하는 금속층과 상기 금속 촉매층 사이의 상호 확산에 의한 인터메탈 상의 형성을 억제하고, 상기 금속 촉매층에서 분리된 수소 원자 투과능을 갖는 것인 분리막.

청구항 2

제1항에서,

상기 비다공성 금속 산화물층은 15 nm 미만의 두께를 가지는 것인 분리막.

청구항 3

제1항에서,

상기 비다공성 금속 산화물층은 0.5 nm 이상 10 nm 이하의 두께를 가지는 것인 분리막.

청구항 4

제1항에서,

상기 비다공성 금속 산화물층은 Al_2O_3 인 분리막.

청구항 5

제1항에서,

상기 비다공성 금속 산화물층은 기공도가 1 부피% 미만인 분리막.

청구항 6

제1항에서,

상기 비다공성 금속 산화물층은 상기 5족 원소를 포함하는 금속층의 일면 또는 양 표면 상에 적층되는 분리막.

청구항 7

제1항에서,

상기 금속 촉매층은 Pd, Ni, Pt, Fe, Cu, Mo, Ir, Ru, Rh, 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 포함하는 것인 분리막.

청구항 8

제1항에서,

상기 5 족 원소는 V, Nb 또는 Ta인 분리막.

청구항 9

제1항에서,

상기 5족 원소를 포함하는 금속층은 상기 5족 원소와 함께 체심입방구조(bcc)를 형성할 수 있는 1종 이상의 4 족계 전이금속을 더 포함하는 분리막.

청구항 10

제9항에서,

상기 4 족계 전이금속은 Ti, Zr 또는 Hf인 분리막.

청구항 11

제1항에서,

상기 금속 촉매층의 두께는 약 100 nm 내지 1000 nm인 분리막.

청구항 12

제1항에서,

상기 분리막의 두께는 약 10 μm 내지 약 1000 μm 인 분리막.

청구항 13

제1항의 분리막을 포함하는 수소 분리막.

청구항 14

제13항에서,

상기 수소 분리막은 300℃ 내지 600℃의 온도에서 작동하는 것인 수소 분리막.

청구항 15

제13항에서,

상기 수소 분리막은 1 기압 이상의 수소 압력 하에서 작동하는 것인 수소 분리막.

청구항 16

제13항에서,

상기 수소 분리막은 수소 투과도(hydrogen permeability)가 300℃ 내지 약 600℃ 조건에서 약 1.0×10^{-8} 내지 약 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 인 수소 분리막.

청구항 17

1종 이상의 5 족계 금속을 포함하는 금속층을 준비하는 단계,

상기 금속층 표면에 Al₂O₃, SiO₂, HfO₂, V₂O₅, 및 TiO₂로 구성된 군으로부터 선택되는 비다공성 금속 산화물층을 15 nm 미만의 두께로 적층하는 단계, 및

상기 금속 산화물층 위에 Pd, Ni, Pt, Fe, Cu, Mo, Ir, Ru, Rh, 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 포함하는 금속 촉매층을 적층하는 단계

를 포함하는 수소 분리막의 제조 방법.

청구항 18

제17항에서,

상기 비다공성 금속 산화물층을 적층하는 단계는 ALD (atomic layer deposition) 증착기를 이용하거나 또는 스퍼터링 하는 것을 포함하는 방법.

청구항 19

제13항에 따른 수소 분리막;

수소 기체를 포함하는 혼합 기체의 공급 수단을 구비하는 챔버; 및
분리된 수소 기체의 배출 수단을 포함하는 배출실을 포함하고,
상기 수소 분리막의 일 표면은 상기 챔버에 접하고, 다른 표면은 상기 배출실에 접하도록 위치하는 수소 분리 장치.

청구항 20

제19항에서,
상기 수소 분리막은 관형으로 형성되고,
상기 수소 분리막의 외부에 상기 관형의 수소 분리막의 직경 보다 큰 원통형의 챔버 격벽이 형성되며,
상기 챔버 격벽과 상기 수소 분리막 사이의 공간이 챔버로서 형성되고, 상기 관형의 수소 분리막 내부는 수소가 배출되는 배출실로서 형성된
수소 분리 장치.

명세서

기술분야

[0001] 분리막, 이를 포함하는 수소 분리막, 및 상기 수소 분리막을 포함하는 수소 분리 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 청정에너지로서 수소가 주목받고 있다. 수소 함유 기체로부터 수소를 선택적으로 분리하는 분리막은 각종 금속/금속합금, 실리카/제올라이트 세라믹, 금속세라믹 복합체 (cermet), 탄소기반 고분자 분리막 등이 알려져 있다. 그 중에서도 대표적으로 Pd계 합금 분리막이 상업적으로 사용되고 있다(Chemical Reviews, 107, 4078-4110 (2007)).

[0003] 그러나 Pd계 합금의 경우 귀금속으로 고가이며, 그 합금계의 경우에도 수소 분리 성능이 2 내지 3배 정도 밖에 향상되지 않는다. 대표적인 Pd계 합금으로 Pd-Ag23, Pd-Cu40 등이 있다(Platinum Metals Rev., 21, 44-50 (1977)).

[0004] Pd계 합금 분리막의 대체 후보로 V족 금속들 (Vanadium (V), Niobium (Nb), Tantalum (Ta))에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 금속들은 수소친화성이 Pd보다 커 수소함유능력이 우수하며, 체심입방구조(body centered cubic)의 작은 격자를 통한 수소 확산 특성이 우수하여, 일반적으로 Pd계보다 10~100 배의 우수한 수소투과 성능을 보인다 (J. Membr. Sci., 362, 12-28 (2010)). 그러나, 이들 금속은 자체적인 수소해리 특성이 없어 수소 해리능이 있는 Pd 등의 금속 촉매층을 상기 금속에 코팅해서 사용해야 하는 단점이 있으며, 상기 촉매층을 코팅하는 경우, 고온에서의 작동시 상기 금속간의 상호 확산에 의한 인터메탈(intermetallic) 상의 형성으로 인해 분리막의 수소투과능이 저하하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는, 고온에서 장시간 작동 시에도 성능 저하가 없는 분리막을 제공하는 것이다.

[0006] 다른 구현예는, 상기 분리막을 포함하는 수소 분리막을 제공하는 것이다.

[0007] 또 다른 구현예는, 상기 수소 분리막을 포함하는 수소 분리 장치를 제공하는 것이다.

[0008] 또 다른 구현예는, 상기 분리막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 구현예에서는, 1종 이상의 5족 원소를 포함하는 금속층, 상기 금속층 표면에 적층된 Al₂O₃, SiO₂, HfO₂,

ZrO₂, TiO₂, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 비다공성 금속 산화물층, 및 상기 비다공성 금속 산화물층 위에 적층된 수소 해리능을 갖는 금속 촉매층을 포함하는 분리막으로서, 상기 비다공성 금속 산화물층은, 상기 5족 원소를 포함하는 금속층과 상기 금속 촉매층 사이의 상호 확산에 의한 인터메탈 상의 형성을 억제하고, 상기 금속 촉매층에서 분리된 수소 원자 투과능을 갖는 것인 분리막이 제공된다.

[0010] 상기 비다공성 금속 산화물층은 15nm 미만, 예를 들어 0.5 nm 이상 10 nm 이하의 두께를 가질 수 있다.

[0011] 상기 비다공성 금속 산화물층은 Al₂O₃로 이루어질 수 있다.

[0012] 상기 비다공성 금속 산화물층은 1 부피% 미만의 기공도를 가질 수 있다.

[0013] 상기 비다공성 금속 산화물층은 상기 5족 원소를 포함하는 금속층의 일면 또는 양 표면 상에 적층될 수 있다.

[0014] 상기 금속 촉매층은 Pd, Ni, Pt, Fe, Cu, Mo, Ir, Ru, Rh, 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 5 족 원소는 V, Nb 또는 Ta 일 수 있다.

[0016] 상기 5족 원소를 포함하는 금속층은 상기 5족 원소와 함께 체심입방구조(bcc)를 형성할 수 있는 1종 이상의 4 족계 전이금속을 더 포함할 수 있다.

[0017] 상기 5족 원소와 함께 bcc 구조를 형성할 수 있는 4족계 전이금속은 Ti, Zr 또는 Hf이다.

[0018] 상기 금속 촉매층의 두께는 100 nm 내지 1000 nm일 수 있다.

[0019] 상기 분리막의 두께는 약 10 μm 내지 약 1000 μm일 수 있다.

[0020] 다른 구현예에서는, 상기 분리막을 포함하는 수소 분리막이 제공된다.

[0021] 상기 수소 분리막은 300 °C 내지 600 °C의 온도에서 작동하는 것일 수 있다.

[0022] 상기 수소 분리막은 1 기압 이상의 수소 압력 하에서 작동하는 것일 수 있다.

[0023] 상기 수소 분리막은 수소 투과도(hydrogen permeability)가 약 300 내지 약 600°C 조건에서 약 1.0×10^{-8} 내지 약 3.0×10^{-7} mol/m*s*Pa^{1/2}일 수 있다.

[0024] 또 다른 구현예에서는, 상기 수소 분리막의 제조 방법으로서,

[0025] 1종 이상의 5족계 금속을 포함하는 금속층을 준비하는 단계,

[0026] 상기 금속층 표면에 Al₂O₃, SiO₂, HfO₂, V₂O₅, 및 TiO₂로 구성된 군으로부터 선택되는 비다공성 금속 산화물층을 15 nm 미만의 두께로 적층하는 단계,

[0027] 상기 금속 산화물층 위에 Pd, Ni, Pt, Fe, Cu, Mo, Ir, Ru, Rh, 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 포함하는 촉매층을 적층하는 단계를 포함하는 수소 분리막의 제조 방법이 제공된다.

[0028] 상기 비다공성 금속 산화물층을 적층하는 단계는 ALD (atomic layer deposition) 증착기를 이용하거나 또는 스퍼터링 하는 것을 포함할 수 있다.

[0029] 또 다른 구현예에서는, 상기 수소 분리막을 포함하는 수소 분리 장치가 제공된다.

[0030] 상기 수소 분리 장치는, 일 구현예에 따른 수소 분리막, 수소 기체를 포함하는 혼합 기체의 공급 수단을 구비하는 챔버, 및 분리된 수소 기체의 배출 수단을 포함하는 배출실을 포함하는 수소 분리 장치가 제공되고, 이때, 상기 수소 분리막의 일 표면은 상기 챔버에 접하고, 다른 표면은 상기 배출실에 접하도록 위치한다.

[0031] 일 구현예에서, 상기 수소 분리막은 관형으로 형성되고, 상기 수소 분리막의 외부에 상기 관형의 수소 분리막의 직경 보다 큰 원통형의 챔버 격벽이 형성되며, 상기 챔버 격벽과 상기 수소 분리막 사이의 공간이 챔버로서 형성되고 상기 관형의 수소 분리막 내부는 수소가 배출되는 배출실로서 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0032] 상기 구현예에 따른 분리막은 고온에서 작동 시에도 금속 촉매층과 5족 원소 포함 금속층 사이의 상호 확산이 억제되어 인터메탈(intermetallic) 상이 형성되지 않는다. 이에 따라, 고온에서 장시간 사용시에도 성능이 저하되지 않는 우수한 수소 분리막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033]

도 1은 일 구현예에 따른 분리막의 두께 방향의 단면을 모식도로 나타낸 것이다.

도 2는 분리막의 양면에 금속 촉매층을 포함하는 종래의 분리막을 통해 수소 기체가 분리되는 메커니즘을 모식도로 나타낸 것이다.

도 3은 바나듐 호일 양면에 150 nm의 Pd 층, 또는 100 nm의 Ni 층을 각각 형성한 종래의 수소 분리막에 대해 400℃에서 1 시간 동안 수소 투과도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 바나듐 호일의 두께를 각각 80 nm, 130 nm, 및 250 nm 로 하고, 그 양면에 각각 150 nm 두께의 금속 촉매층을 형성한 수소 분리막에 대해 400℃에서 15 시간 동안 수소 투과도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 ALD (atomic layer deposition) 증착기를 사용하여 바나듐 상에 각각 0.5 nm, 1 nm, 1.5 nm, 2 nm, 및 3 nm 두께로 알루미늄 (Al2O3) 층을 형성한 경우, 및 알루미늄 층을 형성하지 않은 바나듐 분리막 자체에 대해 400℃에서 1 시간 동안 수소 투과도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 ALD (atomic layer deposition) 증착기를 사용하여 바나듐 상에 4.0 nm 두께로 균일하게 알루미늄 층을 코팅한 것을 보여주는 SEM 사진이다.

도 7은 ALD (atomic layer deposition) 증착기를 사용하여 바나듐 상에 약 5.0 nm 두께로 알루미늄 층을 코팅하고, 그 위에 Pd 촉매층을 형성한 분리막의 단면을 나타내는 TEM 사진이다.

도 8은 RF 스퍼터를 사용하여 바나듐 상에 다양한 두께로 알루미늄 층을 형성하고, 그 위에 Pd 촉매층을 형성한 분리막, 및 알루미늄 층을 형성하지 않은 바나듐 분리막 자체에 대해 400℃에서 4 시간 이상 수소 투과도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 9은 일 구현예에 따른 수소 분리 장치의 모식도이다.

도 10은 다른 구현예에 따른 관형 분리막을 포함하는 수소 분리 장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034]

이하, 일 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0035]

본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 필요에 따라서 도면을 참고로 설명되며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다. 본 명세서의 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다. 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 과장되게 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

[0036]

일 구현예에서는, 1종 이상의 5족 원소를 포함하는 금속층, 및 상기 금속층 표면에 적층된 Al2O3, SiO2, HfO2, ZrO2, TiO2, 및 이들의 조합으로 구성된 균으로부터 선택되는 비다공성 금속 산화물층, 및 상기 비다공성 금속 산화물층 위에 적층된 수소 해리능을 갖는 금속 촉매층을 포함하는 분리막으로서, 상기 비다공성 금속 산화물층은, 상기 5족 원소를 포함하는 금속층과 상기 금속 촉매층 사이의 상호 확산에 의한 인터메탈 상의 형성을 억제하고, 상기 금속 촉매층에서 분리된 수소 원자 투과능을 갖는 것인 분리막이 제공된다.

[0037]

상기 비다공성 금속 산화물층은 상기 5족 원소 포함 금속층의 일면 또는 양쪽 표면 모두에 적층될 수 있다.

[0038]

수소 해리능과 수소 투과 능력을 모두 가지는 Pd계 분리막을 대신하여, 5족계 금속을 포함하는 분리막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta)과 같은 5족계 금속은 Pd계 금속보다 수소 친화성이 커 수소 함유 능력이 우수하며, 체심 체심입방구조(body centered cubic)의 작은 격자를 통한 수소 확산 특성이 우수하여, Pd계 금속보다 약 10~100 배의 우수한 수소투과 성능을 보인다 (J. Membr. Sci., 362, 12-28 (2010)). 그러나 이들 5족계 금속은 자체적인 수소해리 특성이 없어 반드시 일정 두께 이상의 Pd 계 금속 촉매층을 그 양 표면에 코팅해서 사용해야 하는 단점이 있다. 5 족계 금속층 양쪽 표면에 상기 Pd계 촉매층을 형성한 수소 분리막 및 이를 통한 수소의 해리, 투과, 및 분리된 수소의 재결합 메커니즘을 도 2에 개략적으로 나타내었다.

- [0039] 5 족계 금속을 포함하는 금속층 표면에 Pd계 금속을 포함하는 촉매층을 코팅한 분리막의 경우, 예를 들어, 약 350℃ 이상의 온도에서는 상기 금속층과 상기 촉매층에 존재하는 금속 상호간의 확산에 의한 인터메탈(intermetallic) 상이 형성되고, 이로 인해 수소 투과 성능이 지속적으로 감소하는 문제가 있다.
- [0040] 구체적으로, 도 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 250 nm 두께의 바나듐 호일 양면에 150 nm의 Pd 층, 또는 100 nm의 Ni 층을 각각 형성하여 400℃에서 수소 투과도 시험을 한 경우, 시간이 흐름에 따라 수소 투과도가 급격히 저하됨을 알 수 있다. 특히, Ni-V-Ni 구조의 분리막은 1 시간 이내에 수소 투과도가 급격히 저하하는 경향을 보인다. 도 3에서는 Pd-V-Pd 분리막은 수소 투과도가 크게 저하하지 않는 것처럼 보이지만, 도 4로부터 알 수 있는 것처럼, Pd-V-Pd 분리막 역시 시간이 흐름에 따라 수소 투과도가 지속적으로 저하함을 알 수 있다.
- [0041] 상기 구현에는, 5 족계 금속을 포함하는 금속층의 일 표면 또는 양쪽 표면 모두에, 수소해리능을 갖는 금속 촉매층과 상기 5족 원소 포함 금속층의 상호 확산을 방지하면서도 금속 촉매층에서 분리된 수소 원자가 투과할 수 있는 비다공성의 얇은 금속 산화물층을 적층함으로써, 상기 5족 원소 금속층과 상기 금속 촉매층 사이의 상호확산에 의한 인터메탈(intermetallic) 상의 형성을 억제하고, 이로써 장기간 운전 가능한 분리막을 제공할 수 있다.
- [0042] 후술하는 실시예로부터 알 수 있는 것처럼, 상기 비다공성의 얇은 금속 산화물층을 적층한 5 족계 금속을 포함하는 분리막은, 그 위에 수소해리능을 갖는 촉매층을 적층한 경우, 300℃ 이상, 예를 들어 약 350℃ 이상, 구체적으로 약 400℃ 이상의 고온에서 작동 시에도 높은 수소 투과 성능을 유지하며, 따라서, 고온 고압에서 장시간 운전 가능하다.
- [0043] 상기 비다공성 금속 산화물층은 Al₂O₃, SiO₂, HfO₂, ZrO₂, TiO₂, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있고, 비다공성의 균일하고 얇은 막이다.
- [0044] 여기서, 嘖嘖遍習이란, 기공도가 약 1 부피% 미만인 것을 의미한다.
- [0045] 일 실시예에서, 상기 분리막은 기공도가 0.5 부피% 미만, 구체적으로 0% 인 비다공성 치밀막 구조일 수 있다.
- [0046] 상기 비다공성 금속 산화물층은 15 nm 미만, 예를 들어 0.5 nm 이상 10 nm 이하의 얇은 두께로 상기 금속층 상에 적층될 수 있다.
- [0047] 상기 비다공성 금속 산화물층을 상기 5족 원소 포함 금속층 상에 적층하기 위해 스퍼터링(sputtering), 화학증기증착법(CVD: Chemical Vapor Deposition) 등 임의의 공지의 방법을 사용할 수 있으나, 일 실시예로서, 상기 두께 범위로 균일하고 치밀한 막을 제조하기 위해 ALD (atomic layer deposition) 증착기를 사용할 수 있다. 그러나, 상기 두께 범위로 균일하고 치밀하게 금속층 상에 상기 산화물층을 형성할 수 있는 것이라면 어떠한 방법이라도 사용할 수 있고, 특별한 제한이 있는 것은 아니다.
- [0048] 상기 5족 원소는 V(바나듐), Nb(니오븀) 또는 Ta(탄탈륨)일 수 있다.
- [0049] 상기 5족 원소 포함 금속층은 상기 5족 원소와 함께 체심입방(body centered cubic: bcc) 구조를 형성할 수 있는 4족계 금속, 예를 들어, Ti(티타늄), Zr(지르코늄), 또는 Hf(해프늄)을 더 포함할 수 있다.
- [0050] Ti, Zr, 또는 Hf 등의 금속은 5족계 금속과 합금화시 합금의 연성을 유지할 수 있어 유리하다. 금속의 경도가 높을수록 수소 취성파괴가 더 잘 일어나는 것으로 알려져 있으며, 또한 경도와 연성은 일반적으로 반비례한다. 따라서, 합금의 경도를 낮추어 연성을 유지하는 경우, 수소 취성화 파괴가 억제될 것으로 생각된다. Ti, Zr, 또는 Hf 은 상기 금속층 내에서 약 40 원자% 이상, 예를 들어 약 50 원자% 이상, 구체적으로 약 60 원자% 이상 포함될 수 있다. 5 족계 원소에 비해 Ti, Zr, 또는 Hf 등의 원소가 보다 싸므로, 5족계 원소에 비해 이들 원소를 다량 함유하여도 좋다. 예를 들어, 이들 원소는 80 원자% 이상, 예를 들어 85 원자% 이상, 구체적으로 약 89 원자%까지 포함되더라도, 5족 원소의 수소투과능을 해치지 않고, 또한 합금의 연성을 유지하여 수소 취성화에 따른 파괴를 억제하는 것으로 생각된다. 5 족계 원소의 경우, 상기 합금의 연성을 유지할 수 있는 금속의 함량을 상기 범위 내로 조정한 후, 나머지 함량으로 합금 내에 포함될 수 있다.
- [0051] 상기 수소 해리능을 갖는 금속 촉매층은 Pd, Ni, Pt, Fe, Cu, Mo, Ir, Ru, Rh, 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0052] 일 실시예에서, 상기 촉매층은 Pd, Pt, 또는 Ni을 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 촉매층의 두께는 약 100 nm 내지 1000 nm일 수 있다.

- [0054] 상기 분리막의 전체 두께는 약 10 μm 내지 약 1000 μm 일 수 있다.
- [0055] 상기 비다공성 금속 산화물층과, 그 표면에 형성된 상기 금속 촉매층을 포함하는 상기 분리막은 300℃ 이상의 고온, 예를 들어 350℃ 이상의 고온, 예를 들어 400℃ 이상의 고온에서 약 1 기압 이상의 수소 압력으로 작동하는 경우에도 장시간 수소 투과능의 저하 없이 운전될 수 있다.
- [0056] 따라서, 다른 구현예에서는, 상기 분리막을 포함하는 수소 분리막이 제공된다.
- [0057] 상기 구현예에 따른 수소 분리막(1)은, 일 실시예로서, 도 1에 개략적으로 나타낸 것과 같이, 가운데 바나듐 금속층(2)의 양쪽 표면에 알루미늄으로 이루어진 얇은 비다공성의 금속 산화물층(3)이 코팅되고, 이 금속 산화물층 위로, 각각 Pd계 촉매층(4)이 형성되는 구조이다.
- [0058] 상기 수소 분리막(1)은, 상기 바나듐 금속층(2)과 상기 Pd계 촉매층(3) 사이에 상기 비다공성 금속 산화물층(2)이 존재함으로써, 고온 고압에서 장시간 작동 시에도 상기 금속층과 상기 촉매층 사이의 상호 확산에 의한 인터메탈(intermetallic) 상이 형성되는 것이 방지된다.
- [0059] 상기 도면에서는, 상기 바나듐 금속층(2)의 양쪽 표면 모두에 상기 비다공성 금속 산화물층(3)이 형성된 것을 나타내고 있지만, 상기 비다공성 금속 산화물층(3)은 상기 금속층(2)의 일 표면에만 형성될 수도 있다.
- [0060] 상기 수소 분리막은 300℃ 내지 600℃의 온도에서 작동하는 것일 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 수소 분리막은 1 기압 이상의 수소 압력 하에서 작동하는 것일 수 있다.
- [0062] 일반적으로, 250℃ 이하의 온도에서 작동하는 경우에는 5족 원소 포함 금속층과 금속 촉매층 사이의 상호 확산 문제가 발생하지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나, 상기 온도 범위에서는 수소 투과도가 높지 않고, 효율적인 수소 분리를 위해 300℃ 내지 600℃ 범위의 고온 및 1 기압 이상의 고압에서의 작동이 필요하다.
- [0063] 상기 구현예에 따른 수소 분리막은, 5족 원소 포함 금속층과, 수소 해리능을 갖는 금속 촉매층 사이의 상호확산에 의한 인터메탈 상이 형성되는 300℃ 내지 600℃의 온도 범위에서도 상기 인터메탈 상의 형성을 억제함으로써, 장시간 고온 고압에서의 운전 시에도 수소투과도의 저하가 없는 우수한 수소 분리막을 제공할 수 있다.
- [0064] 일 예로서, 상기 수소 분리막은 약 300℃ 내지 약 600℃ 조건에서 수소 투과도(hydrogen permeability)가 약 1.0×10^{-8} 내지 약 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 일 수 있다.
- [0065] 수소 투과도는 하기 수학적식으로 계산될 수 있다.
- [0066] **[수학식 1]**
- [0067] **투과도(permeability) = 용해도(S) × 확산계수(D)**
- [0068] 상기 수소 분리막의 두께는 약 10 μm 내지 약 1000 μm , 구체적으로 약 20 μm 내지 약 200 μm 일 수 있다. 상기 범위의 두께를 가질 때 분리막의 용도로 적용되기에 적절한 투과도(permeability)를 가질 수 있다.
- [0069] 상기 수소 분리막은 스팀 개질 반응(steam reforming), 석탄 가스화 반응(coal gasification), WGS (Water gas shift reaction) 반응 등을 통해 생성된 H₂, CO₂, CO 등을 포함하는 기체 중 H₂ 기체만을 선택적으로 분리하는 기술 분야에 적용될 수 있다. 예를 들면, 고순도 수소 생성기, 연료전지용 수소 재생기, 가스화 복합 화력 발전소용 혼합 가스의 수소 분리용 분리막, H₂/CO₂ 분리용 분리막 등의 분야에 적용 될 수 있다.
- [0070] 이와 같이 분리된 수소는 청정 에너지원인 전기 발전용으로 사용되거나, 또는 화학 원료(NH₃, 올레핀 등)로 또는 석유 정제용으로 사용될 수 있다. 또한, 수소 분리 후 남는 기체는 고농도의 CO₂ 성분으로 구성된 기체이므로, 이러한 CO₂ 농후 기체(CO₂ rich gas)를 선택적으로 포집 및 저장하여 CO₂를 제거하는 용도로 사용할 수도 있다.
- [0071] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 수소 분리막의 제조 방법이 제공된다. 상기 제조 방법은,
- [0072] 1종 이상의 5 족계 금속을 포함하는 금속층을 준비하는 단계;
- [0073] 상기 금속층 표면에 Al₂O₃, SiO₂, HfO₂, V₂O₅, 및 TiO₂로 구성된 군으로부터 선택되는 비다공성 금속 산화물층을 15 nm 미만의 두께로 적층하는 단계;

- [0074] 상기 금속 산화물층 위에 Pd, Ni, Pt, Fe, Cu, Mo, Ir, Ru, Rh, 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 포함하는 금속 촉매층을 적층하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0075] 상기에서 언급한 바와 같이, 상기 비다공성 금속 산화물층을 상기 금속층 위에 적층하는 단계는 스퍼터링(sputtering), 화학증기증착법(CVD: Chemical Vapor Deposition) 등 임의의 공지의 방법을 사용할 수 있으며, 일 실시예로서, 보다 얇고 균일한 치밀막을 제조하기 위해 ALD (atomic layer deposition) 증착기를 사용할 수 있다.
- [0076] ALD (atomic layer deposition) 증착기는 상기 금속 산화물층을 형성하는 전구체를 상기 5족 원소 포함 금속층 상에 원자 단위로 흡착시키면서 반응이 진행되도록 함으로써, 1 사이클(cycle) 진행시마다 1 층씩의 원자층이 상기 금속층 상에 균일하게 형성되게 하는 효과를 가진다. 따라서, ALD 증착기를 사용하는 경우, 최종 생성물인 금속 산화물층을 나노미터 (nm) 이하의 수준으로 두께를 제어하면서 적층할 수 있는 장점이 있다. 또한, 금속층 표면의 결함이나 불균일성이 존재하는 경우에도, 그 금속층 상에 균일한 두께로 금속 산화물층을 형성할 수 있다.
- [0077] 후술하는 실시예로부터 알 수 있는 것과 같이, ALD 증착기를 사용하는 경우, 상기 사이클 수를 조정함에 따라 1nm 미만의 얇은 금속 산화물층도 충분히 제조할 수 있다. 구체적으로, 실시예 1에서 ALD 증착기를 이용하여 바나듐 호일 상에 Al₂O₃ 산화물층을 증착한 경우, 9 사이클 수행시 약 1 nm 두께의 금속 산화물층을 얻음에 따라, 상기 사이클 수를 9 사이클 미만으로 조절하는 경우, 1 nm 미만, 예컨대 약 0.5 nm 두께를 갖는 금속 산화물층도 충분히 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0078] 도 6은 실시예 1에서 ALD 증착기를 사용하여 5 nm 두께의 Al₂O₃ 막을 바나듐 표면에 코팅한 것을 나타내는 SEM 사진이다. 얇은 Al₂O₃ 막이 균일하게 잘 코팅되었음을 확인할 수 있다. 또한, 도 7의 TEM 사진으로부터도, 상기 금속 산화물층이 바나듐 (V) 또는 Pd 막과는 달리 비다공성의 치밀질 박막으로 제조됨을 알 수 있다.
- [0079] 도 5는, 상기 ALD 법에 따라 250 μ m 두께의 바나듐 금속층 상에 0.5 nm, 1nm, 1.5 nm, 2 nm, 및 3 nm 두께를 갖는 알루미늄 층을 형성하고, 그 위에 각각 약 100 nm 두께의 Pd 촉매층을 형성하여 수소 투과도를 측정한 결과이다. 상기 도면으로부터 알 수 있는 것과 같이, 초기 수소 투과도가 값이 $7 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 로 매우 높았다. 그러나, 상기 분리막의 경우, 시간의 흐름에 따라 수소 투과 성능이 조금씩 저하하는 것이 관측된다. 3 nm 두께의 알루미늄 층을 형성한 경우는 수소 투과도 값이 $3 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 로 값은 조금 낮아졌으나 매우 안정적으로 수소투과도 값이 유지되었다. 또한, 1.5 nm, 및 2 nm 두께에 대해 측정한 결과, 수소 투과도 값이 각각 약 $9 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 및 약 $5 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 를 나타내었고, 상기 두 가지 경우 1 시간 동안 투과도 값의 변화가 전혀 없었고, 12 시간 동안 테스트 시에도 안정적으로 수소 투과도 값이 유지되었다.
- [0080] 또 다른 구현예에서는, 상기 구현예에 따른 수소 분리막, 수소 기체를 포함하는 혼합 기체의 공급 수단을 구비하는 챔버, 및 분리된 수소 기체의 배출 수단을 포함하는 배출실을 포함하는 수소 분리 장치가 제공된다.
- [0081] 상기 수소 분리막은 상기 수소 분리막의 일 표면이 상기 챔버에 접하고, 다른 표면이 상기 배출실에 접하도록 위치한다.
- [0082] 도 9는 일 구현예에 따른 상기 수소 분리 장치(20)를 간략하게 도시한 모식도이다. 수소 기체를 포함하는 혼합 기체의 공급 수단(21)를 통하여 수소 기체를 포함하는 혼합 기체가 챔버(22)로 투입되면, 혼합 기체 중 수소 기체만 선택적으로 수소 분리막(23)을 통하여 배출실(24)로 분리된다. 분리된 수소 기체는 배출 수단(25)을 통하여 회수될 수 있다. 상기 수소 분리 장치(20)는 수소 기체가 분리된 나머지 기체를 회수하기 위한 수단(26)이 챔버에 더 구비될 수 있다. 상기 수소 분리 장치(20)는 설명의 편의를 위하여 간소화된 형태로 도시된 것이므로, 용도에 따라 추가 구성 성분을 더 포함할 수 있다.
- [0083] 도 10은 상기 수소 분리 장치(30)가 관형으로 형성된 다른 구현예를 나타낸 모식도이다. 상기 수소 분리 장치(30)는 관형의 수소 분리막(33)을 포함하고, 상기 수소 분리막(33)의 외부에 상기 관형의 수소 분리막의 직경보다 큰 원통형의 챔버 격벽(36)이 형성되어, 상기 챔버 격벽(36)과 상기 수소 분리막 사이의 공간이 챔버(32)로서 형성되고, 상기 관형의 수소 분리막 내부는 수소가 배출되는 배출실(34)로서 형성된다. 상기 챔버(32)에 수소 기체를 포함하는 혼합 기체의 공급 수단(미도시) 및 수소 기체가 분리된 나머지 기체의 회수 수단(미도시)이 더 구비될 수 있다. 또한, 상기 배출실(34)에 분리된 수소 기체를 배출하는 배출 수단(미도시)이 더 구비될 수 있다.

[0084] 또 다른 구현예에서, 관형의 수소 분리막(33)을 포함하는 경우로서, 도 5의 경우와는 반대로 관형의 수소 분리막(33)의 내부에 혼합 기체가 공급되고 상기 혼합 기체 중 수소가 관형의 수소 분리막(33)을 통과하여 관형의 수소 분리막(33)의 외부로 분리되어 수소가 배출되도록 형성될 수 있다. 즉, 수소 분리막(33)의 내부는 혼합 기체가 공급되는 챔버로서 형성되고, 수소 분리막(33)의 외부는 수소가 배출되는 배출실로서 형성된다.

[0085] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐, 이로써 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0086] **(실시예)**

[0087] **실시예 1: ALD 를 이용한 V-Al₂O₃-Pd 분리막의 제조**

[0088] 250 μ m 두께의 바나듐 금속막 위에 알루미늄 (Al₂O₃) 박막을 ALD 법으로 성막하기 위해, TMA (Trimethylaluminum, Al(CH₃)₃)를 전구체로 하여 H₂O와 함께 기류로 흘려, 300℃ ALD (atomic layer deposition) 증착기 (NCD 사제, D100 ALD) 챔버 내에서 표면 화학반응에 의해 Al₂O₃ 막 원자층이 형성되도록 한다. 그 후 퍼지(purge)하여 미반응 종을 제거하는 과정까지를 1 사이클(cycle)로 정의한다. 위의 과정을 반복하여 증착된 층의 두께를 확인해본 결과, 9 사이클 수행시 1 nm 의 막이 형성되는 결과를 얻었다. 온도가 낮을수록 성막 속도가 증가하는 것도 알 수 있었다. 원하는 막 두께를 얻기 위해, 상기 사이클 수를 조절하여, 각각 0.5 nm, 1 nm, 1.5 nm, 2 nm, 및 3 nm 두께로 Al₂O₃ 막이 코팅된 샘플을 제조하였다.

[0089] 도 6은 바나듐 막 표면에 약 5 nm 두께의 Al₂O₃ 막이 코팅된 것을 나타내는 SEM 사진이다. 얇은 Al₂O₃ 막이 균일하게 잘 코팅되었음을 확인할 수 있다.

[0090] 또한, 상기 제조된 V-Al₂O₃ 막 위에, 150 nm 두께의 Pd 박막을 코팅하였다. 이를 위해, 2 인치 Pd 타겟을 이용하는 MAGNETRON SPUTTERING SYSTEM (SHS-2M4-400) (제조사: 삼한박막진공)를 이용하였다. Al₂O₃ 층이 성막된 상기 바나듐 박막 샘플을 스퍼터 기관에 장착하고, 챔버를 고 진공 상태(3×10^{-5} torr 이하)로 만든다. 그 후 아르곤 (Ar) 가스를 20 sccm 만큼 흘려 챔버 내 압력을 2×10^{-3} torr로 만든다. 그 후, RF 건(gun)에 100 W의 파워를 가해 Pd 층을 10 분간 증착하여 150 nm 의 Pd 층을 증착시킨다.

[0091] 도 7은 ALD 법을 통해 약 5 nm 두께의 Al₂O₃ 막이 형성되고, 그 위에 150 nm 두께의 Pd 층을 증착한 막의 단면을 TEM (투과전자현미경) 촬영한 결과로서, 상기 도면으로부터, 금속 격자가 보이는 Pd 또는 V 금속과 달리, Al₂O₃ 막은 결정성이 없음을 알 수 있다. 이를 통해, 상기 Al₂O₃ 막이 비정질의 치밀질 막을 형성함을 알 수 있다.

[0092] **실시예 2: 스퍼터를 이용한 V-Al₂O₃-Pd 분리막의 제조**

[0093] Al 타겟(target)을 이용한 반응성 스퍼터링법(reactive sputtering)을 이용하여서도 Al₂O₃ 막을 바나듐 호일 상에 증착하여 분리막을 제조하였다.

[0094] 구체적으로, 6 인치(inch) Si 웨이퍼를 증착할 수 있는 스퍼터, MAGNETRON SPUTTERING SYSTEM (SHS-2M4-400)(제조사: 삼한박막진공)에, 표면이 세척된 250 μ m 두께의 바나듐 박막을 장착하고, DC 건의 파워를 60 W (전압 280~310V, 전류 0.2 A) 조건으로 고정하여 상온에서 Al 증착 조건을 만들어준다. 그 후, 50 sccm 아르곤 (Ar) 가스 분위기 하에 5~10 sccm의 O₂를 흘려 O₂/Ar 비가 20%가 되도록 조절한 후, Al₂O₃ 증착을 시도하였다. 20 분간 Al₂O₃를 증착한 경우, 30 nm 정도의 Al₂O₃가 증착되었고, 10 분간 Al₂O₃를 증착한 경우에는 20 nm 정도의 Al₂O₃가 증착됨을 확인하였다. O₂/Ar 비가 10%가 되도록 조절한 후, Al₂O₃를 10 분간 증착한 경우 약 15 nm 정도의 Al₂O₃가 증착되었다. 증착 시간을 5 분으로 줄인 경우, Al₂O₃는 약 7 nm 정도 두께로 정착되었다. 산소 분압을 5%로 더 감소시킨 경우는, 산소 양이 불충분하여 Al이 풍부한 금속상이 형성되어, 외관이 은빛의 반짝이는 색을 띠는 것을 알 수 있었다. 증착 시간을 줄이는 경우, 시간에 비례하여 증착 두께가 감소하는 것을 알 수 있다.

[0095] 상기 방법으로 250 μ m 두께의 바나듐 금속층 상에 7 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 및 30 nm 두께를 갖는 알루미늄

층을 각각 형성하고, 그 위에 각각 100 nm 두께의 Pd 촉매층을 형성하여 분리막을 제조하였다.

[0096] **실험예: 수소 투과 특성 평가**

[0097] 실시예 1과 실시예 2에 따라 제조된 수소 분리막의 수소 투과도를 측정하였다. 대조군으로, 상기 실시예에서 사용한 250 μm 두께의 바나듐 호일 상에, Al2O3를 적층하지 않고, 150 nm 두께의 Pd 촉매층만 형성한 것을 사용하였다.

[0098] 수소 투과도 측정은 자체 제작한 수소투과도 장비를 사용하였다. 먼저, 실시예 1과 실시예 2에서 제조된 분리막 샘플들을, 지름 12 mm 의 원판형 분리막 샘플로 제조하여 상기 수소투과도 장비의 챔버 내에 장착하고 진공을 뽑는다. 10^{-3} torr의 저진공 조건이 되면, 히팅 재킷을 서서히 400℃까지 승온시킨다. 400℃ 온도가 안정화 되면, 유입(inlet) 단에 8 기압의 수소 분압을 가하고 후단부(outlet)는 1 기압 조건이 되도록 유지한 후, MFM(Mass Flowmeter)을 통해 흘러나온 수소의 양을 측정한다.

[0099] 실시예 1에서 제조된 분리막의 투과도 측정은 약 1 시간 동안 수행하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 실시예 2에서 제조된 분리막의 투과도 측정은 약 4 시간 이상 수행하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

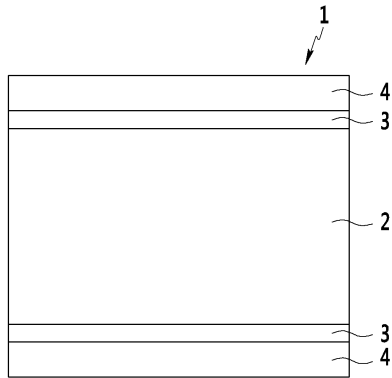
[0100] 도 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 바나듐 호일에 Al2O3 를 코팅하지 않고 Pd 촉매층만 형성한 대조군의 경우, 수소 분압을 적용하자마자 수소 투과도는 급격히 저하하여 약 1 시간 만에 수소 투과능이 완전히 없어졌다. 반면, 바나듐 호일에 1 nm 두께로 Al2O3를 코팅한 경우, 초기 수소 투과도의 투과도 값이 약 $7 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 로 매우 높았다. 그러나, 상기 분리막의 경우, 시간의 흐름에 따라 수소 투과 성능이 조금씩 저하하는 것이 관측된다. 3 nm 두께의 알루미늄 층을 형성한 경우는 수소 투과도 값이 약 $3 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 로 조금 낮아졌으나, 매우 안정적으로 수소투과도 값이 유지됨을 알 수 있다. 또한, 1.5 nm, 및 2 nm 두께에 대해 측정한 결과, 수소 투과도 값이 각각 약 $9 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 및 약 $5 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 를 나타내었고, 상기 두 가지 경우 모두 장시간, 즉 1 시간 동안 안정적으로 수소 투과도 값이 유지됨을 알 수 있다.

[0101] 실시예 2에서 제조된 분리막의 경우, 도 8에 나타난 바와 같이, 초기 수소 투과도 값이 $3 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{1/2}$ 로 얻어지며, 4 시간 동안 측정한 경우에도 투과도 값에 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 특히, $\text{O}_2/\text{Ar} = 10\%$ 조건에서 5 분간 증착한 7 nm 두께의 Al2O3 샘플의 경우 가장 높은 투과도 값을 얻을 수 있었으며, 시간을 3 분으로 더 줄이는 경우에는 투과도 값의 감소가 일어남을 알 수 있다. 증착으로 형성된 Al2O3 막의 경우, ALD 법으로 형성시킨 Al2O3 막에 비해 두께가 더 두꺼워도 수소 투과도 값이 관측되며, 장시간 투과도 값의 안정성이 확보되는 것을 알 수 있다. 이로부터, Sputter를 이용하여 형성한 Al2O3 막은 ALD 성막된 막에 비해 치밀도가 낮은 것으로 판단된다.

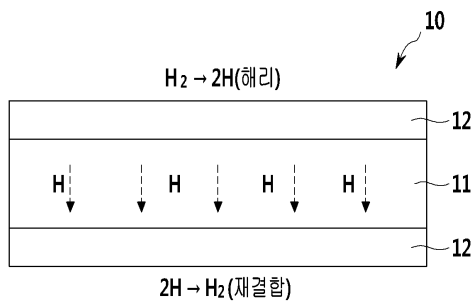
[0102] 이상 본 발명의 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

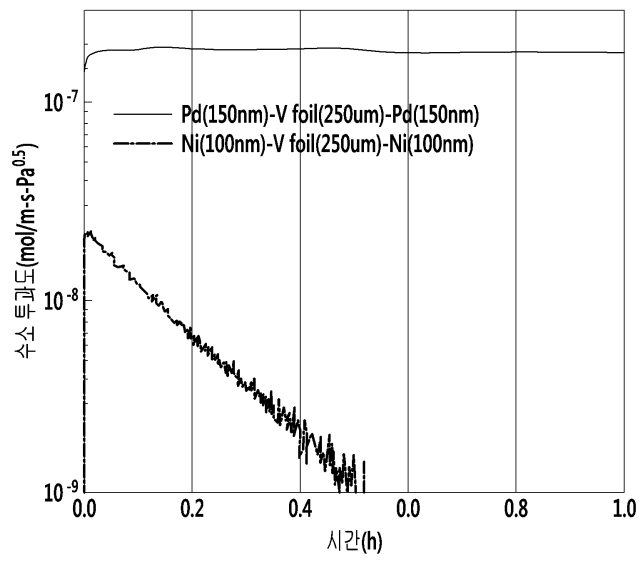
도면1



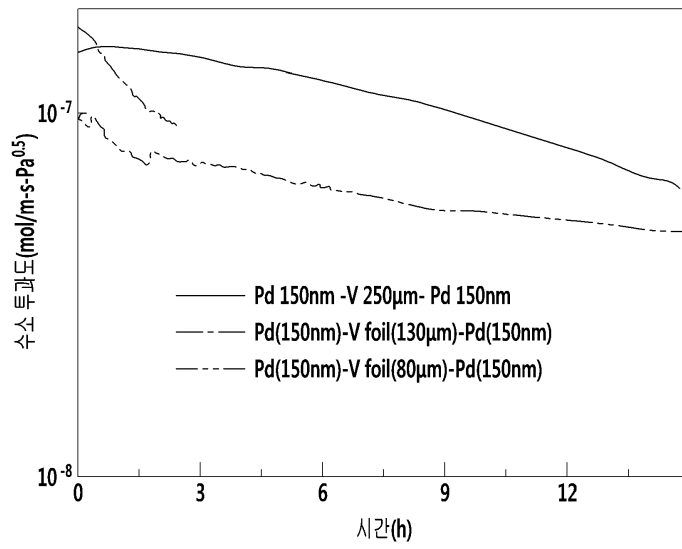
도면2



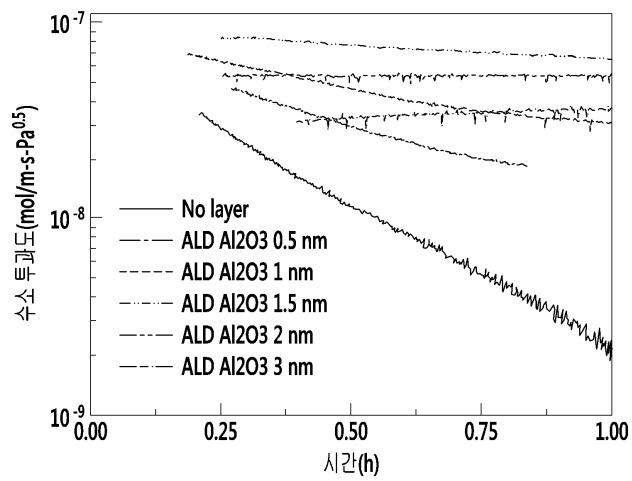
도면3



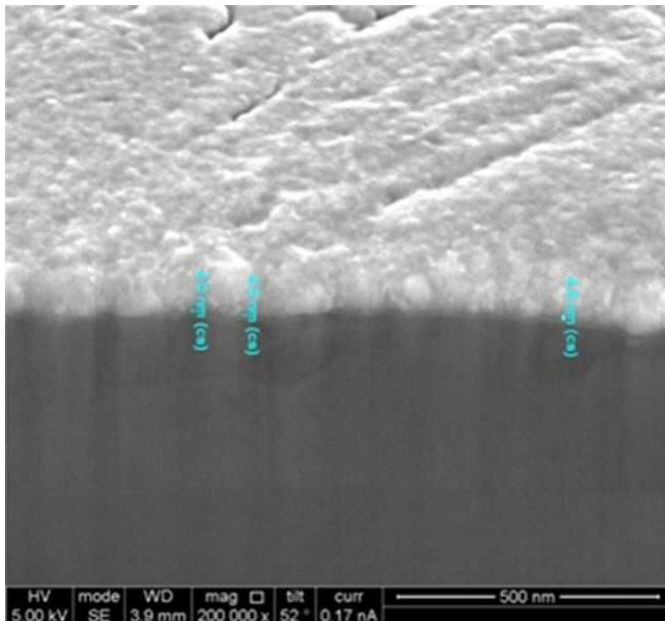
도면4



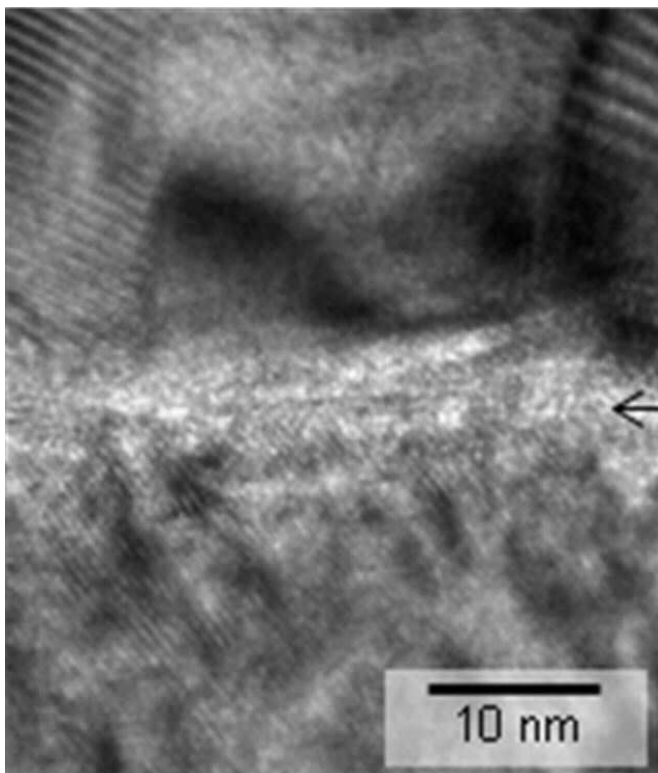
도면5



도면6



도면7

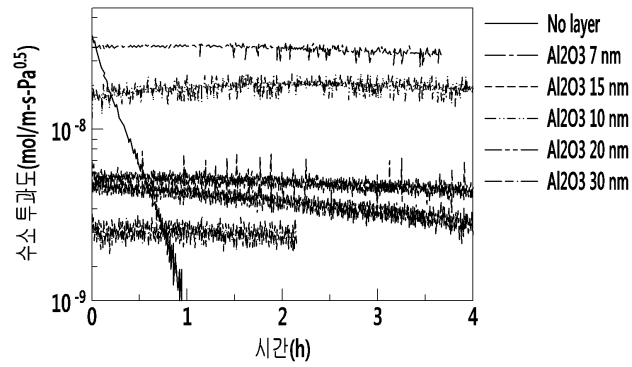


Pd metal

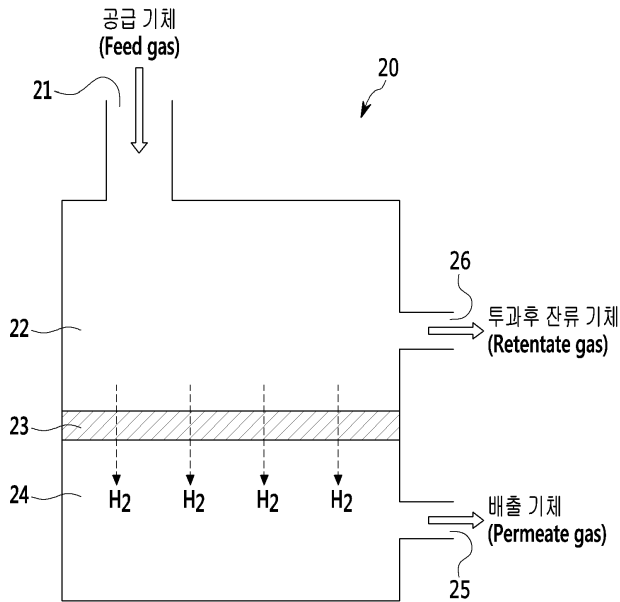
← Al₂O₃

V metal

도면8



도면9



도면10

