(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월02일
(11) 등록번호 10-1247129
(24) 등록일자 2013년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 61/00 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01) *C07C 7/148* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0108722(분할)
(22) 출원일자 2012년09월28일
심사청구일자 2012년09월28일
(65) 공개번호 10-2012-0125432
(43) 공개일자 2012년11월15일
(62) 원출원 특허 10-2010-0124945
원출원일자 2010년12월08일
심사청구일자 2010년12월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070017302 A
KR1020090105234 A
KR1020100098248 A
KR100691645 B1
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
한국세라믹기술원
서울특별시 금천구 디지털로10길 77 (가산동)
(72) 발명자
김진호
서울특별시 강동구 길동 381-2
황광택
서울특별시 강동구 명일동 삼익그린아파트 507동 1303호
조우석
서울특별시 광진구 자양동 51-29
(74) 대리인
고길수

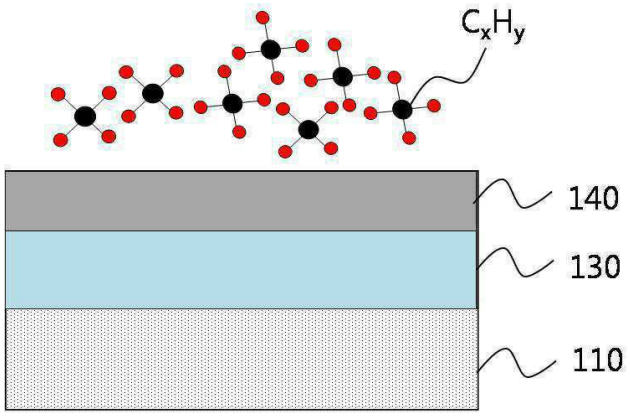
심사관 : 김민조

(54) 발명의 명칭 **하이드로카본계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 다공성 지지체에 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막과 촉매층을 형성하여 수소분리막모듈을 준비하는 단계와, 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 300~900℃의 온도와 대기압 보다 높은 압력 상태로 만드는 단계와, 상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 촉매층, 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막 및 다공성 지지체를 포함하는 수소분리막모듈에 유입시키는 단계와, 상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스가 상기 촉매층을 통과하면서 탄소(C)와 수소(H)로의 분해가 촉진되고, 상기 수소분리막을 통과하면서 상기 수소는 수소 이온 및 전자로 분해되며, 상기 수소 이온과 전자는 수소분리막을 통해 상기 다공성 지지체로 전달되며, 상기 수소 이온과 전자는 상기 다공성 지지체를 통과하면서 재결합되어 수소(H_2) 가스로 배출되는 단계와, 상기 수소분리막모듈이 냉각되는 단계 및 상기 촉매층 표면에 위치하는 탄소(C)를 탈착하는 단계를 포함하는 하이드로카본계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 촉매층, 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막 및 다공성 지지체를 포함하는 수소분리막모듈을 이용하여 하이드로카본계 연료를 직접 분해(direct cracking) 함으로써 하이드로카본계 연료로부터 고순도의 탄소를 분리할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	SL122804
부처명	지식경제부
연구사업명	제조현장녹색화기술개발사업
연구과제명	Ti계 고용량 수소저장합금 카트리지를 탑재한 고분자연료전지 Power Pack 제조기술
주관기관	한국세라믹기술원
연구기간	2011.07.01 ~ 2013.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 지지체에 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막과 촉매층을 형성하여 수소분리막모듈을 준비하는 단계;

하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 300~900℃의 온도와 대기압 보다 높은 압력 상태로 만드는 단계;

상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 촉매층, 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막 및 다공성 지지체를 포함하는 수소분리막모듈에 유입시키는 단계;

상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스가 상기 촉매층을 통과하면서 탄소(C)와 수소(H)로의 분해가 촉진되고, 상기 수소분리막을 통과하면서 상기 수소는 수소 이온 및 전자로 분해되며, 상기 수소 이온과 전자는 수소분리막을 통해 상기 다공성 지지체로 전달되며, 상기 수소 이온과 전자는 상기 다공성 지지체를 통과하면서 재결합되어 수소(H_2) 가스로 배출되는 단계;

상기 수소분리막모듈이 냉각되는 단계; 및

상기 촉매층 표면에 위치하는 탄소(C)를 탈착하는 단계를 포함하며,

상기 수소분리막모듈을 준비하는 단계는,

(a) 성막 챔버 내에 구비된 회동 가능한 홀더에 연동되게 다공성 지지체를 설치하는 단계;

(b) 상기 성막 챔버 내부를 일정 압력으로 유지하는 단계;

(c) 유량제어수단을 통해 운반가스를 원료 분말인 $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, $0<x<1$이고, $0<y<1$이며, $0<x+y<1$ 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 및 $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 중에서 선택된 1종 이상의 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말이 놓인 공간으로 공급하여 상기 원료 분말을 에어로졸화하는 단계;

(d) 형성된 에어로졸을 압력차에 의해 성막 챔버 내의 노즐로 공급하는 단계;

(e) 상기 노즐의 분사구와 성막하려는 다공성 지지체 사이의 거리가 2~20㎜ 범위로 일정하게 유지되게 하면서 상기 다공성 지지체를 향해 에어로졸이 분사되게 하여 상기 다공성 지지체에 분사된 에어로졸이 충격에 의하여 분쇄되면서 성막되어 혼합 전도성을 갖는 수소분리막을 형성하는 단계; 및

(f) 상기 수소분리막의 입자간 결합을 강화하여 기계적 강도를 개선하기 위하여 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 (e) 단계는, 상기 노즐에서 에어로졸이 분사되면서 상기 홀더 또는 상기 노즐이 상기 다공성 지지체의 길이 방향으로 직선 이동되게 하여 상기 다공성 지지체의 길이 방향을 따라 순차적으로 성막이 이루어지게 하고, 상기 다공성 지지체의 길이 방향을 따라 목표 두께의 성막이 이루어지면 상기 다공성 지지체가 길이 방향을 축으로 회전되게 하고, 상기 노즐에서 다시 에어로졸이 분사되면서 상기 홀더 또는 상기 노즐이 상기 다공성 지지체의 길이 방향으로 직선 이동되게 하여 성막된 부분과 인접한 상기 다공성 지지체의 영역에 대하여 순차적으로 성막이 이루어지게 하는 것을 특징으로 하는 하이드로카본계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법.

청구항 2

다공성 지지체에 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막과 촉매층을 형성하여 수소분리막모듈을 준비하는 단계;

하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 300~900℃의 온도와 대기압 보다 높은 압력 상태로 만드는 단계;

상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 촉매층, 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막 및 다공성 지지체를 포함하는 수소분리막모듈에 유입시키는 단계;

상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스가 상기 촉매층을 통과하면서 탄소(C)와 수소(H)로의 분해가 촉진되고, 상기 수소분리막을 통과하면서 상기 수소는 수소 이온 및 전자로 분해되며, 상기 수소 이온과 전자는 수소분리막을 통해 상기 다공성 지지체로 전달되며, 상기 수소 이온과 전자는 상기 다공성 지지체를 통과하면서 재결합되어 수소(H_2) 가스로 배출되는 단계;

상기 수소분리막모듈이 냉각되는 단계; 및

상기 촉매층 표면에 위치하는 탄소(C)를 탈착하는 단계를 포함하며,

상기 수소분리막모듈을 준비하는 단계는,

(a) 성막 챔버 내에 구비된 회동 가능한 홀더에 연동되게 다공성 지지체를 설치하는 단계;

(b) 상기 성막 챔버 내부를 일정 압력으로 유지하는 단계;

(c) 유량제어수단을 통해 운반가스를 원료 분말인 $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, $0<x<1$이고, $0<y<1$이며, $0<x+y<1$ 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 및 $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 중에서 선택된 1종 이상의 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말이 놓인 공간으로 공급하여 상기 원료 분말을 에어로졸화하는 단계;

(d) 형성된 에어로졸을 압력차에 의해 성막 챔버 내의 노즐로 공급하는 단계;

(e) 상기 노즐의 분사구와 성막하려는 다공성 지지체 사이의 거리가 2~20㎜ 범위로 일정하게 유지되게 하면서 상기 다공성 지지체를 향해 에어로졸이 분사되게 하여 상기 다공성 지지체에 분사된 에어로졸이 충격에 의하여 분쇄되면서 성막되어 혼합 전도성을 갖는 수소분리막을 형성하는 단계; 및

(f) 상기 수소분리막의 입자간 결합을 강화하여 기계적 강도를 개선하기 위하여 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 (e) 단계는, 상기 노즐에서 에어로졸이 분사되면서 상기 다공성 지지체가 길이 방향을 축으로 회전되게 하여 상기 다공성 지지체의 원주면을 따라 순차적으로 성막이 이루어지게 하고, 상기 다공성 지지체의 원주면을 따라 목표 두께의 성막이 이루어지면 상기 홀더 또는 상기 노즐이 상기 다공성 지지체의 길이 방향으로 직선 이동되게 하고, 상기 노즐에서 다시 에어로졸이 분사되면서 상기 다공성 지지체가 길이 방향을 축으로 회전되게 하여 성막된 부분과 인접한 상기 다공성 지지체의 영역에 대하여 상기 다공성 지지체의 원주면을 따라 성막이 이루어지게 하는 것을 특징으로 하는 하이드로카본계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법.

청구항 3

다공성 지지체에 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막과 촉매층을 형성하여 수소분리막모듈을 준비하는 단계;

하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 300~900℃의 온도와 대기압 보다 높은 압력 상태로 만드는 단계;

상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 촉매층, 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막 및 다공성 지지체를 포함하는 수소분리막모듈에 유입시키는 단계;

상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스가 상기 촉매층을 통과하면서 탄소(C)와 수소(H)로의 분해가 촉진되고, 상기 수소분리막을 통과하면서 상기 수소는 수소 이온 및 전자로 분해되며, 상기 수소 이온과 전자는 수소분리막을 통해 상기 다공성 지지체로 전달되며, 상기 수소 이온과 전자는 상기 다공성 지지체를 통과하면서 재결합되어 수소(H_2) 가스로 배출되는 단계;

상기 수소분리막모듈이 냉각되는 단계; 및

상기 촉매층 표면에 위치하는 탄소(C)를 탈착하는 단계를 포함하며,

상기 수소분리막모듈을 준비하는 단계는,

(a) 성막 챔버 내에 구비된 회동 가능한 홀더에 연동되게 다공성 지지체를 설치하는 단계;

(b) 상기 성막 챔버 내부를 일정 압력으로 유지하는 단계;

(c) 유량제어수단을 통해 운반가스를 원료 분말인 $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, $0 < x < 1$이고, $0 < y < 1$이며, $0 < x+y < 1$ 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 및 $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 중에서 선택된 1종 이상의 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말이 놓인 공간으로 공급하여 상기 원료 분말을 에어로졸화하는 단계;

(d) 형성된 에어로졸을 압력차에 의해 성막 챔버 내의 노즐로 공급하는 단계;

(e) 상기 노즐의 분사구와 성막하려는 다공성 지지체 사이의 거리가 2~20㎜ 범위로 일정하게 유지되게 하면서 상기 다공성 지지체를 향해 에어로졸이 분사되게 하여 상기 다공성 지지체에 분사된 에어로졸이 충격에 의하여 분쇄되면서 성막되어 혼합 전도성을 갖는 수소분리막을 형성하는 단계; 및

(f) 상기 수소분리막의 입자간 결합을 강화하여 기계적 강도를 개선하기 위하여 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 (e) 단계는, 상기 노즐에서 에어로졸이 분사되면서 상기 다공성 지지체가 길이 방향을 축으로 회전되게 하고 상기 홀더 또는 상기 노즐이 상기 다공성 지지체의 길이 방향으로 직선 이동되게 하여 상기 다공성 지지체의 원주면과 길이 방향을 따라 동시에 성막이 이루어지게 하고, 상기 홀더 또는 상기 노즐의 직선 방향 이동이 한계에 도달하면 이동한 방향과 반대 방향으로 이동되게 하면서 상기 다공성 지지체가 길이 방향을 축으로 회전되게 하여 성막이 이루어지게 하는 것을 특징으로 하는 하이드로카본계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고,

y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스는 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8) 및 부탄(C_4H_{10}) 중에서 선택된 1종 이상의 가스인 것을 특징으로 하는 하이드로카본계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 대기압 보다 높은 압력은 800~10,000 torr 범위의 압력인 것을 특징으로 하는 하이드로카본계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수소 분리 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 촉매층, 수소 이온 전도도를 갖는 수소분리막 및 다공성 지지체에 형성된 수소분리막모듈을 이용하여 하이드로카본계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소 에너지는 석유, 석탄과 같은 화석 연료의 고갈과 공해 문제를 해결할 수 있는 대체 에너지 원으로 각광 받고 있다. 수소 분자를 제조하는 기술로는 물을 전기 분해하는 방법, 미생물에 의한 생화학 반응 방법, 자연 상태의 수소 분자를 여과하는 방법 그리고 고온의 열을 이용한 생산 방법 등 다양한 방법이 있다.

[0003] 그러나, 대부분의 방법들이 비용 등의 문제로 에너지원으로서의 수소를 확보하는데 어려움이 있으며, 따라서 순도가 낮거나 폐수소 함유 가스로부터 여과에 의해 고순도 수소 분자를 분리하는 방법에 대해 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 질소, 산소, 이산화탄소, 일산화탄소 등과 함께 혼합되어 있는 수소를 분리하기 위한 방법으로 나노미터(㎚) 크기의 기공을 가진 분리막을 이용하여 분리하려는 시도가 있어 왔다. 그러나 현재까지 균일한 기공 구조를 가지는 수소분리막의 제조에 어려움이 있어 고순도의 수소를 얻는 단계까지는 이르지 못하고 있다.

[0005] 한편, 메탄(CH_4)과 같은 가스는 산업 현장, 쓰레기 매립장 등에서 주로 발생하며, 이렇게 발생되는 가스는 대부분 버려지므로 환경 오염의 원인이 되고 있으며, 따라서 이에 대한 재활용 대책이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하려는 과제는 촉매층, 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막 및 다공성 지지체를 포함하는 수소분리막모듈을 이용하여 하이드로카본계 연료를 직접 분해(direct cracking) 함으로써 하이드로카본계 연료로부터 고순도의 탄소를 분리할 수 있는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 다공성 지지체에 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막과 촉매층을 형성하여 수소분리막모듈을 준비하는 단계와, 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 300~900℃의 온도와 대기압 보다 높은 압력 상태로 만드는 단계와, 상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 촉매층, 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막 및 다공성 지지체를 포함하는 수소분리막모듈에 유입시키는 단계와, 상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스가 상기 촉매층을 통과하면서 탄소(C)와 수소(H)로의 분해가 촉진되고, 상기 수소분리막을 통과하면서 상기 수소는 수소 이온 및 전자로 분해되며, 상기 수소 이온과 전자는 수소분리

막을 통해 상기 다공성 지지체로 전달되며, 상기 수소 이온과 전자는 상기 다공성 지지체를 통과하면서 재결합되어 수소(H_2) 가스로 배출되는 단계와, 상기 수소분리막모듈이 냉각되는 단계 및 상기 촉매층 표면에 위치하는 탄소(C)를 탈착하는 단계를 포함하는 하이드로카본계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법을 제공한다.

[0008] 상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스는 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8) 및 부탄(C_4H_{10}) 중에서 선택된 1종 이상의 가스일 수 있다.

[0009] 상기 대기압 보다 높은 압력은 800~10,000 torr 범위의 압력인 것이 바람직하다.

[0010] 상기 촉매층은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo 및 Co 중에서 선택된 적어도 1종의 금속으로 형성하는 것이 바람직하다.

[0011] 수소분리막은, $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, $0<x<1$이고, $0<y<1$이며, $0<x+y<1$ 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 및 $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 페로브스카이트형 소재로 이루어진 것일 수 있다.

[0012] 상기 수소분리막은, 수소분리막의 기공율이 0.05와 같거나 작고 수소 이온 전도성(log σT)은 900℃에서 측정된 값이 0.01과 같거나 큰 것으로 이루어진 페로브스카이트형 소재를 사용하는 것이 바람직하다.

[0013] 상기 다공성 지지체는 수소분리막모듈이 사용되는 온도인 300~900℃에서 변형이 일어나지 않는 세라믹 재질인 SiC, Al_2O_3, ZrO_2 및 $AlTiO_3$ 중에서 선택된 1종 이상의 재질로 형성하는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 다공성 지지체는, 다공성 지지체의 평균 기공 크기는 0.1~100㎛이고 기공율은 0.1~0.7인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 수소분리막모듈을 준비하는 단계는, 수소 이온과 전자의 재결합 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위하여 상기 수소분리막과 상기 다공성 지지체 사이에 제2 촉매층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 제2 촉매층은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo 및 Co 중에서 선택된 적어도 1종의 금속으로 형성하는 것이 바람직하다.

[0016] 상기 다공성 지지체는 수소 가스가 배출되는 통로를 제공하는 관이 내부에 형성되어 있는 관형으로 형성하고, 상기 수소분리막은 상기 다공성 지지체의 외측에 형성하며, 상기 촉매층은 상기 수소분리막의 외측에 형성할 수 있다.

[0017] 수소 이온과 전자의 재결합 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위하여 상기 다공성 지지체와 상기 수소분리막 사이에 제2 촉매층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 제2 촉매층은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo 및 Co 중에서 선택된 적어도 1종의 금속으로 형성하는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 다공성 지지체는 상기 하이드로카본계 가스가 유입되는 통로를 제공하는 관이 내부에 형성되어 있는 관형으로 형성하고, 상기 수소분리막은 상기 다공성 지지체의 내측에 형성하며, 상기 촉매층은 상기 수소분리막의 내측에 형성할 수 있다.

[0019] 수소 이온과 전자의 재결합 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위하여 상기 다공성 지지체와 상기 수소분리막 사이에 제2 촉매층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 제2 촉매층은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo 및 Co 중에서 선택된 적어도 1종의 금속으로 형성하는 것이 바람직하다.

[0020] 상기 수소분리막을 형성할 때, 상기 수소분리막에 수소 이온 전도성에 전자 전도성을 부여하기 위한 10~200㎚ 크기의 전도성 금속 나노입자 또는 전도성 세라믹 나노입자를 첨가하여 형성하며, 상기 전도성 금속 나노입자로 수소분리막모듈이 사용되는 온도인 300~900℃보다 융점이 높은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속을 사용하고 상기 세라믹 나노입자는 CeO_2, SnO_2, WO_3, SiC 중에서 선택된 적어도 하나의 물

질을 사용하는 것이 바람직하다.

[0021] 상기 수소분리막을 형성할 때, 증착챔버와, 상기 증착챔버 내에 배치되는 상기 다공성 지지체와, 상기 증착챔버 내에 배치되며 상기 다공성 지지체 표면으로 증착하고자 하는 제1 물질을 공급하기 위한 제1 타겟과, 상기 증착챔버 내에 배치되며 상기 다공성 지지체 표면으로 증착하고자 하는 제2 물질을 공급하기 위한 제2 타겟과, 상기 제1 타겟에 전압을 공급하기 위한 제1 전원공급부와, 상기 제2 타겟에 전압을 공급하기 위한 제2 전원공급부, 및 상기 증착챔버 내에 플라즈마 형성을 위한 가스를 공급하기 위한 가스공급수단을 포함하는 증착장치를 준비하고, 상기 다공성 지지체가 장착되는 홀더의 회전에 연동되어 상기 다공성 지지체가 자전되게 하여 상기 다공성 지지체에 상기 수소분리막을 증착하여 형성할 수 있다.

[0022] 상기 홀더를 지지하는 홀더 지지대의 회전에 연동되어 상기 다공성 지지체를 일정 주기로 공전되게 하여 상기 다공성 지지체에 상기 수소분리막을 증착하여 형성할 수 있다.

[0023] 증착하려는 물질의 플럭스가 상기 다공성 지지체로 고르게 도달하도록 하기 위해 상기 제1 타겟과 상기 제2 타겟은 상기 다공성 지지체를 기준으로 90° ＜Θ＜180° 범위의 각도(Θ)로 배치하고, 상기 다공성 지지체는 상기 제1 타겟으로부터 스퍼터된 입자의 플럭스가 분포하는 영역과 상기 제2 타겟으로부터 스퍼터된 입자의 플럭스가 분포하는 영역이 중첩되는 영역 내에 위치되게 하여 상기 다공성 지지체에 상기 수소분리막을 증착하여 형성하는 것이 바람직하다.

[0024] 상기 다공성 지지체의 온도를 조절하기 위한 가열수단으로 상기 다공성 지지체의 온도를 300~600℃ 범위로 일정하게 유지하여 상기 다공성 지지체에 상기 수소분리막을 증착하여 형성하는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 수소분리막모듈을 준비하는 단계는, (a) 성막 챔버 내에 구비된 회동 가능한 홀더에 연동되게 다공성 지지체를 설치하는 단계와, (b) 상기 성막 챔버 내부를 일정 압력으로 유지하는 단계와, (c) 유량제어수단을 통해 운반가스를 원료 분말인 $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, $0<x<1$이고, $0<y<1$이며, $0<x+y<1$ 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 및 $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 중에서 선택된 1종 이상의 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말이 놓인 공간으로 공급하여 상기 원료 분말을 에어로졸화하는 단계와, (d) 형성된 에어로졸을 압력차에 의해 성막 챔버 내의 노즐로 공급하는 단계와, (e) 상기 노즐의 분사구와 성막하려는 다공성 지지체 사이의 거리가 2~20㎜ 범위로 일정하게 유지되게 하면서 상기 다공성 지지체를 향해 에어로졸이 분사되게 하여 상기 다공성 지지체에 분사된 에어로졸이 충격에 의하여 분쇄되면서 성막되어 혼합 전도성을 갖는 수소분리막을 형성하는 단계 및 (f) 상기 수소분리막의 입자간 결합을 강화하여 기계적 강도를 개선하기 위하여 열처리하는 단계를 포함하며, 상기 (e) 단계는, 상기 노즐에서 에어로졸이 분사되면서 상기 홀더 또는 상기 노즐이 상기 다공성 지지체의 길이 방향으로 직선 이동되게 하여 상기 다공성 지지체의 길이 방향을 따라 순차적으로 성막이 이루어지게 하고, 상기 다공성 지지체의 길이 방향을 따라 목표 두께의 성막이 이루어지면 상기 다공성 지지체가 길이 방향을 축으로 회전되게 하고, 상기 노즐에서 다시 에어로졸이 분사되면서 상기 홀더 또는 상기 노즐이 상기 다공성 지지체의 길이 방향으로 직선 이동되게 하여 성막된 부분과 인접한 상기 다공성 지지체의 영역에 대하여 순차적으로 성막이 이루어지게 할 수 있다.

[0026] 상기 수소분리막모듈을 준비하는 단계는, (a) 성막 챔버 내에 구비된 회동 가능한 홀더에 연동되게 다공성 지지체를 설치하는 단계와, (b) 상기 성막 챔버 내부를 일정 압력으로 유지하는 단계와, (c) 유량제어수단을 통해 운반가스를 원료 분말인 $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는

실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, 0<x<1이고, 0<y<1이며, 0<x+y<1 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 및 $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 중에서 선택된 1종 이상의 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말이 놓인 공간으로 공급하여 상기 원료 분말을 에어로졸화하는 단계와, (d) 형성된 에어로졸을 압력차에 의해 성막 챔버 내의 노즐로 공급하는 단계와, (e) 상기 노즐의 분사구와 성막하려는 다공성 지지체 사이의 거리가 2~20㎜ 범위로 일정하게 유지되게 하면서 상기 다공성 지지체를 향해 에어로졸이 분사되게 하여 상기 다공성 지지체에 분사된 에어로졸이 충격에 의하여 분쇄되면서 성막되어 혼합 전도성을 갖는 수소분리막을 형성하는 단계 및 (f) 상기 수소분리막의 입자간 결합을 강화하여 기계적 강도를 개선하기 위하여 열처리하는 단계를 포함하며, 상기 (e) 단계는, 상기 노즐에서 에어로졸이 분사되면서 상기 다공성 지지체가 길이 방향을 축으로 회전되게 하여 상기 다공성 지지체의 원주면을 따라 순차적으로 성막이 이루어지게 하고, 상기 다공성 지지체의 원주면을 따라 목표 두께의 성막이 이루어지면 상기 홀더 또는 상기 노즐이 상기 다공성 지지체의 길이 방향으로 직선 이동되게 하고, 상기 노즐에서 다시 에어로졸이 분사되면서 상기 다공성 지지체가 길이 방향을 축으로 회전되게 하여 성막된 부분과 인접한 상기 다공성 지지체의 영역에 대하여 상기 다공성 지지체의 원주면을 따라 성막이 이루어지게 할 수 있다.

[0027] 상기 수소분리막모듈을 준비하는 단계는, (a) 성막 챔버 내에 구비된 회동 가능한 홀더에 연동되게 다공성 지지체를 설치하는 단계와, (b) 상기 성막 챔버 내부를 일정 압력으로 유지하는 단계와, (c) 유량제어수단을 통해 운반가스를 원료 분말인 $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, 0<x<1이고, 0<y<1이며, 0<x+y<1 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 및 $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 중에서 선택된 1종 이상의 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말이 놓인 공간으로 공급하여 상기 원료 분말을 에어로졸화하는 단계와, (d) 형성된 에어로졸을 압력차에 의해 성막 챔버 내의 노즐로 공급하는 단계와, (e) 상기 노즐의 분사구와 성막하려는 다공성 지지체 사이의 거리가 2~20㎜ 범위로 일정하게 유지되게 하면서 상기 다공성 지지체를 향해 에어로졸이 분사되게 하여 상기 다공성 지지체에 분사된 에어로졸이 충격에 의하여 분쇄되면서 성막되어 혼합 전도성을 갖는 수소분리막을 형성하는 단계 및 (f) 상기 수소분리막의 입자간 결합을 강화하여 기계적 강도를 개선하기 위하여 열처리하는 단계를 포함하며, 상기 (e) 단계는, 상기 노즐에서 에어로졸이 분사되면서 상기 다공성 지지체가 길이 방향을 축으로 회전되게 하고 상기 홀더 또는 상기 노즐이 상기 다공성 지지체의 길이 방향으로 직선 이동되게 하여 상기 다공성 지지체의 원주면과 길이 방향을 따라 동시에 성막이 이루어지게 하고, 상기 홀더 또는 상기 노즐의 직선 방향 이동이 한계에 도달하면 이동한 방향과 반대 방향으로 이동되게 하면서 상기 다공성 지지체가 길이 방향을 축으로 회전되게 하여 성막이 이루어지게 할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의하면, 촉매층, 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막 및 다공성 지지체를 포함하는 수소분리막모듈을 이용하여 하이드로카본계 연료를 직접 분해(direct cracking) 함으로써 하이드로카본계 연료로부터 고순도의 탄소를 분리할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명에 의하면, 산업 현장 등에서 버려지는 하이드로카본계 가스를 재활용할 수 있으므로 자원을 절약할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1 내지 도 4는 본 발명의 일 예에 따른 수소분리막모듈을 이용하여 하이드로카본(C_xH_y)계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법을 설명하기 위하여 도시한 도면들이다.

도 5는 본 발명의 다른 예에 따른 수소분리막모듈로서 다공성 지지체와 수소분리막 사이에 제2 촉매층이 형성되고 수소분리막 상에 제1 촉매층이 형성된 모습을 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 또 다른 예에 따른 관형의 수소분리막모듈로서 다공성 지지체 외측에 수소분리막이 형성되고 수소분리막의 외측에 촉매층이 형성된 모습을 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 또 다른 예에 따른 관형의 수소분리막모듈로서 다공성 지지체와 수소분리막 사이에 제2 촉매층이 형성되고 수소분리막 외측에 제1 촉매층이 형성된 모습을 도시한 도면이다.

도 8은 본 발명의 또 다른 예에 따른 관형의 수소분리막모듈로서 다공성 지지체 내측에 수소분리막이 형성되고 수소분리막의 내측에 촉매층이 형성된 모습을 도시한 도면이다.

도 9는 본 발명의 또 다른 예에 따른 관형의 수소분리막모듈로서 다공성 지지체와 수소분리막 사이에 제2 촉매층이 형성되고 수소분리막 내측에 제1 촉매층이 형성된 모습을 도시한 도면이다.

도 10은 에어로졸 성막 장치를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 11은 다공성 지지체가 회전 및 직선 이동되고 노즐로부터 에어로졸이 분사되어 성막되는 경우를 설명하기 위하여 개략적으로 도시한 도면이다.

도 12는 다공성 지지체가 회전하고 노즐이 직선 이동되면서 에어로졸이 분사되어 성막되는 경우를 설명하기 위하여 개략적으로 도시한 도면이다.

도 13은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 수소분리막모듈 형성을 위한 증착장치를 개략적으로 도시한 개념도이다.

도 14는 증착장치의 타겟에서 방출되는 입자의 플럭스를 개략적으로 보여주는 도면이다.

도 15 및 도 16은 본 발명의 일 예에 따른 증착장치의 외관 모습을 보여주는 도면들이다.

도 17은 실험예 1에 따라 제조된 디스크(disk) 타입의 수소분리막을 보여주는 도면이다.

도 18은 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 관형의 다공성 지지체를 보여주는 도면이다.

도 19는 실험예 2에 따라 제조된 수소분리막모듈을 보여주는 사진이다.

도 20은 수소분리막의 재질에 따른 메탄분해 수소 플럭스(flux)를 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 21은 니켈 촉매층, 수소분리막 및 지르코니아 다공성 지지체가 형성된 수소분리막모듈을 보여주는 사진이다.

도 22는 수소분리막모듈의 니켈(Ni) 촉매층 표면에 탄소가 잔류하는 모습을 보여주는 사진이다.

도 23은 니켈(Ni) 촉매층 표면에 위치하는 탄소(C)를 스크러빙(scrubbing) 하여 채집하고 X-선회절(X-ray diffraction) 패턴을 관찰한 결과를 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

[0032] 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스를 직접 분해(direct cracking)함으로써 고순도의 탄소를 분리해 내기 위한 본 발명의 수소분리막모듈은 상기 하이드로카본(C_xH_y)(여기서, x는 1과 같거나 큰 실수이고, y는 2와 같거나 큰 실수)계 가스로부터 탄소(C)와 수소(H)로의 분해를 촉진하기 위한 촉매층이 형성되고 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막 소재가 다공성 지지체 상에 코팅(coating)되거나 증착(deposition)됨으로써 수소 분리 특성이 개선되고 탄소를 탈착할 수 있는 구조로 이루어져 있다. 하이

드로카본(C_xH_y)계 가스를 분해함으로써 CO_2 발생 없이 고순도의 탄소(C)를 제조할 수 있다.

[0033] 상기 하이드로카본(C_xH_y)계 가스로는 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8), 부탄(C_4H_{10}) 등의 가스를 그 예로 들 수 있으며, 수소(H) 성분을 포함하는 카본(C)계 연료이다.

[0034] 수소분리막모듈은 하이드로카본(C_xH_y)계 가스로부터 탄소(C)와 수소(H)로의 분해를 촉진하기 위한 촉매층과, 수소 분리를 담당하는 프로톤(proton)(수소 이온) 전도성을 갖는 부분과, 이를 지지하는 다공성 지지체를 포함한다.

[0035] 촉매층, 프로톤(proton) 전도성을 갖는 수소분리막 및 다공성 지지체는 수소분리 특성 향상과 분리막을 포함하는 시스템의 다양한 구성을 위하여 여러 가지 형태를 가질 수 있다. 이하에서, 나노 크기라 함은 나노미터(㎚) 크기를 의미하고, 1~1000㎚ 범위의 크기를 의미하는 것으로 사용한다.

[0036] 도 1 내지 도 4는 본 발명의 일 예에 따른 수소분리막모듈을 이용하여 하이드로카본(C_xH_y)계 가스로부터 탄소를 분리하는 방법을 설명하기 위하여 도시한 도면들이다.

[0037] 도 1 내지 도 4를 참조하면, 수소분리막모듈은 다공성 지지체(110)와, 다공성 지지체(110) 상에 형성되고 수소 이온 전도성을 가져 하이드로카본계 가스(C_xH_y)로부터 수소를 분리시켜 다공성 지지체(110)로 배출하는 수소분리막(130)과, 하이드로카본(C_xH_y)계 가스로부터 탄소(C)와 수소(H)로의 분해를 촉진하기 위한 촉매층(140)을 포함한다.

[0038] 하이드로카본(C_xH_y)계 가스가 수소분리막모듈에 유입되면 촉매층, 수소분리막(130) 및 다공성 지지체(110)를 통과하면서 수소(H_2)가 분리되고 촉매층 표면에는 탄소가 잔류하게 된다.

[0039] 수소분리막모듈에 유입되는 하이드로카본(C_xH_y)계 가스는 고온(예컨대, 300~900 ℃) 및 대기압 보다 높은 고압(예컨대, 800~10,000 torr) 상태이다.

[0040] 예컨대, 하이드로카본(C_xH_y)계 가스로서 메탄(CH_4)을 사용하는 경우 수소분리막모듈에 의해 다음과 같은 분해 반응이 일어난다.

[0041] [반응식 1]

[0042] $$CH_4 \rightarrow C + 4H^+ + 4e^-$$

[0043] 메탄(CH_4)이 촉매층(140)과 수소분리막(130)에 유입되면서 탄소(C), 수소 이온(H^+) 및 전자(electron)로 분해되고, 수소 이온 및 전자(electron)는 수소분리막(130)을 통하여 다공성 지지체(110)로 전달되며, 수소분리막(130)을 통과한 수소 이온 및 전자(electron)는 재결합(recombination)이 일어나서 수소(H_2)로 변환되어 다공성 지지체(110)로부터 배출된다. 다공성 지지체(110)에는 무수히 많은 기공이 존재하므로 수소(H_2)는 다공성 지지체(110)를 통과하여 배출되게 된다. 메탄(CH_4)으로부터 분해된 탄소(C)는 촉매층(140)에 분포하게 된다. 수소분리막모듈이 냉각되면 촉매층(140) 표면에 위치하는 탄소(C)를 탈착하여 고순도의 탄소를 분리해 낼 수 있다. 촉매층(140) 표면에 부착된 탄소(C)의 탈착은 스크러빙(scrubbing) 방식 등을 이용할 수 있다.

[0044] 다공성 지지체(110)는 도 1 내지 도 5에 도시된 바와 같이 평판형으로 형성될 수도 있으나, 도 6 내지 도 9에 도시된 바와 같이 수소 가스가 배출되는 통로 또는 하이드로카본계 가스가 유입되는 통로를 제공하는 관(120)이 내부에 형성되어 있는 관형의 다공성 지지체일 수도 있다. 이하에서 내측이라 함은 다공성 지지체를 기준으로 관 중심으로 향하는 방향을 의미하고, 외측이라 함은 다공성 지지체를 기준으로 관 중심으로부터 외부로 향하는 방향을 의미한다.

[0045] 다공성 지지체(110)의 크기는 요구에 따라 다양하게 변화할 수 있으나, 다공성 지지체(110)로 수소 가스의 이동이 용이하도록 기공이 잘 발달되어 있어야 한다. 다공성 지지체(110)에는 0.1~100㎛ 크기의 기공들이 다수 형성되어 있다.

[0046] 수소분리막(130)에 의해 분리된 수소 가스가 다공성 지지체(110)를 통해 채집되어야 하므로 다공성 지지체(110)에 형성된 기공들은 주로 개기공(open pore)으로 이루어지는 것이 바람직하다. 즉, 수소분리막(130)과 접한

다공성 지지체(110)로부터 다공성 지지체(110)의 반대쪽 외부 표면까지 열려있는 기공들로 이루어지는 것이 바람직하다. 다공성 지지체(110)에 형성된 기공의 크기는 0.1~100㎛가 적당하고, 더욱 바람직하게는 0.5~10㎛가 적당하다. 기공의 크기가 과도하게 큰 경우 다공성 지지체(110)의 강도가 부족하여 수소분리막모듈로서 사용중에 파손되는 문제가 발생하고, 기공의 크기가 너무 작은 경우 가스의 흐름이 원활하지 않을 수 있다. 또한, 다공성 지지체(110)의 기공율은 0.1~0.7이 적당하고, 바람직하게는 0.2~0.5가 더욱 적합하다. 기공의 기공율(기공의 부피비)이 너무 크면 강도 저하에 따라 파손의 위험이 있으며, 기공율이 너무 작으면 가스의 흐름이 원활하지 않을 수 있다.

[0047] 상기 다공성 지지체(110)는 수소분리막모듈이 사용되는 온도인 300~900℃에서 변형이 일어나지 않는 세라믹 재질인 SiC, Al_2O_3, ZrO_2, $AlTiO_3$ 등의 재질로 이루어질 수 있다.

[0048] 기공의 크기는 세라믹 재질의 원료에 첨가하는 기공형성제(pore forming agent)의 양과 세라믹 재질의 원료 입자 크기를 제어하여 조절할 수 있다.

[0049] 타르, 카르복실메틸셀룰로오스(Carboxylmethyl Cellulose; CMC) 등의 유기물과 같은 기공형성제는 세라믹 재질의 원료에 포함되어 소성 공정을 통해 다공성 지지체(110) 내에 많은 다공성의 기공(pore)을 형성한다. 상기 소성 공정에 의해 열수축이 있게 되며, 기공형성제는 이러한 소정 공정에서 많은 기공을 형성하게 된다. 기공형성제는 상기 소성 공정에서 일정 온도(예컨대, 300℃ 내지 600℃) 이상에서 태워져 없어지게 되고 태워져 없어진 자리(site)에는 기공이 형성되게 된다.

[0050] 다공성 지지체(110)의 형성 방법을 구체적으로 설명하면, 상술한 세라믹 재질의 원료 분말을 단독 또는 2가지 이상 혼합하고, 기공형성제 및 용매를 첨가하여 반죽(kneading)한다. 다공성 지지체(110)의 기공 크기를 고려하여 상기 세라믹 재질 원료의 평균 입자 크기는 1~50㎛ 정도인 것이 바람직하다. 상기 용매로 물 또는 알코올 등을 사용할 수 있다.

[0051] 압출, 슬립 캐스팅(Slip Casting) 등의 방법을 이용하여 다공성 지지체(110) 성형한다. 다공성 지지체(110)는 관형으로 성형하여 내부에 관(도 7의 120 참조)이 형성되게 성형할 수도 있다. 압출 방법을 이용하는 경우 고형분이 70~85% 범위를 이루도록 하여 성형하는 것이 바람직하며, 슬립 캐스팅 방법을 이용하는 경우에는 고형분이 30~60% 범위를 이루도록 하여 성형하는 것이 바람직하다. 관(도 7의 120 참조)을 만들기 위하여 압출, 슬립 캐스팅(Slip Casting) 등의 방법을 사용할 수도 있으나, 이외에도 원하는 조건에 따라 다양한 방법으로 제조될 수 있다.

[0052] 다공성 지지체(110)를 성형하면, 1400~1800℃ 온도 구간에서 소성하여 최종적인 다공성 지지체(110)를 제조한다. 앞서 설명한 바와 같이, 소성 공정에서 일정 온도(예컨대, 300℃ 내지 600℃) 이상에서 기공형성제가 태워져 없어지게 되고 태워져 없어진 자리에는 기공이 형성되게 되며, 다공성 지지체(110)는 다공성을 띠게 된다.

[0053] 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막(130)은 기공율이 0.05 이하로서 치밀질막인 것이 바람직하며, 두께는 50㎛ 이하, 바람직하게는 1~10 ㎛가 적당하다. 두께가 두꺼울수록 수소 투과율이 감소하여 수소분리막(130)의 성능 저하가 일어난다. 두께가 과도하게 얇게 되면 수소분리막(130) 하부의 다공성 지지체(110)의 기공을 수소분리막(130)이 완전히 덮지 못해 하이브리드카본계 가스의 누출이 일어날 수 있다. 한편, 수소분리막(130)의 수소 이온 전도성($\log\sigma T$)은 900℃에서 측정된 경우 0.01 이상인 것이 바람직하다.

[0054] 상기 수소분리막은 $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0\leq x<1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, $0<x<1$이고, $0<y<1$이며, $0<x+y<1$ 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0<x<1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 등으로 이루어진 페로브스카이트형 소재로 이루어질 수 있다.

[0055] 상기 수소분리막(130)은 증착법, 용사법, 습식코팅법 등의 방법을 이용하여 다공성 지지체(110) 상부에 형성할 수 있다. 상기 증착법으로 물리기상증착법 중에서 아크(Arc)증착법, 스퍼터링(Sputtering)법, 증발증착

(Evaporation)법, 임플란테이션(Implantation)법 등이 적용 가능하다. 또한, 화학기상증착법으로 열 화학기상증착(Thermal Chemical Vapor Deposition; Thermal CVD)법, PACVD(Plasma assisted Chemical Vapor Deposition) 등이 적용 가능하다. 상기 용사법으로 열용사법, 플라즈마 용사법을 이용할 수 있는데, 예컨대 플라즈마 스프레이 코팅법, HOVF(High Velosity Oxy-Fuel) 코팅법, 고온열용사, 저온 고속 분사 코팅(Cold spray, Aerosol deposition)법 등이 적용 가능하다. 상기 습식코팅법으로 침지(Dipping)법, 주입성형(Slip Casting)법 등이 적용가능하다.

[0056] 수소분리막(130)은 바람직하기로는 스퍼터링법에 의해 $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, $0 < x < 1$이고, $0 < y < 1$이며, $0 < x+y < 1$ 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 및 $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 페로브스카이트형 소재로 구성된 원료물질의 기화로부터 제조되어 질 수 있으며, 이를 통해 균일하고 치밀한 막을 형성할 수 있다. 상기 수소분리막(130)의 구체적인 제조방법을 예로 들자면, (비대칭)마그네트론 스퍼터링((unbalanced) magnetron sputtering)법을 사용할 경우 다공성 지지체와의 접합성이 높은 막을 얻을 수 있으며 300℃ 이하의 낮은 코팅 공정 온도 유지가 가능하므로 기판(다공성 지지체)의 물성이 변형되지 않는 고접합성의 코팅이 가능하다. 상기 수소분리막(130)은 목적하는 지지체를 수용 가능한 크기의 밀폐형 챔버 내에서 페로브스카이트형 소재로 구성된 99.95% 이상의 순도를 갖는 원료를 사용하여 제조될 수 있다. 또한 상기의 원료는 일정한 형태의 용기 내에 담거나 타겟(target) 형태로 제조하여 챔버 내의 상하 또는 내측 벽면에 1~8개로 나누어 장착하는 것이 바람직하다. 수소분리막(130)과 지지체 간의 접합강도를 증진시키기 위해 영구자석이 장착된 전극이 사용되는 것이 바람직하며, 이때 영구자석은 증착물질의 운동성 및 방향성을 제어할 수 있도록 비대칭형으로 배열되어 사용될 수 있다. 수소분리막(130)의 증착을 위해 사용되는 전원은 1 MHz~400 MHz 의 주파수를 갖는 교류형 이거나 5~400 KHz의 펄스(pulsed) 직류 전원을 사용하는 것이 바람직하다. 인가된 전원을 이용하여 0.01~10 mmTorr 의 진공압력하에서 방전을 발생시켜 플라즈마를 형성하고, 이때 플라즈마 상태의 유지와 수소분리막(130) 조성 및 결정구조의 안정성 확보를 위해 Ar 또는 O_2를 2~1,000 mℓ 범위내에서 사용하는 것이 바람직하다. 수소분리막(130)의 증착속도는 0.1~1 nm/sec의 범위에서 공정을 진행하는 것이 바람직하다. 너무 빠른 증착속도는 증착된 수소분리막(130)과 다공성 지지체 간의 접합성을 낮출 수 있으므로 상기와 같은 증착속도 제어가 필요하다. 대상물의 균일한 증착을 위해서 지지체는 챔버내 또는 외부와 연결된 회전축에 장착되어 1~500 rpm의 속도로 회전하는 것이 바람직하다. 또한 지지체와 수소분리막(130)간의 높은 접합성을 담보하기 위한 다른 하나의 방법으로서 지지체에 바이어스(bias) 전원을 1~1,000V 범위에서 가하는 것이 바람직하다.

[0057] 수소분리막(130)의 형성방법으로 습식코팅법 또한 가능한데, 구체적으로 습식코팅법은 침지(Dipping)법, 주입성형(Slip casting) 법 등이 적용 가능하다. 일례로, $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, $0 < x < 1$이고, $0 < y < 1$이며, $0 < x+y < 1$ 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 및 $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소)의 조성중 하나를 선정하고 각각의 산화물로 환산한 원료를 혼합한 후 분산제, 바인더, 용매를 첨가하여 슬립을 만든다. 수소분리막(130)의 치밀화 및 기공율을 고려하여 분산제는 산화물로 환산한 전체 원료 대비 0.1~2중량%를 첨가하는 것이 바람직하고, 바인더는 산화물

로 환산한 전체 원료 대비 0.1~2중량%를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0058] 수소분리막(130)을 형성하는 방법을 구체적으로 살펴보면, 먼저 페로브스카이트형 산화물을 선정하고 각각의 산화물로 환산한 원료원료 입자 중 평균 입자 크기가 1㎛ 이하, 바람직하게는 0.2㎛ 이하인 원료를 사용한다. 상기 출발 원료는 제조하고자 하는 페로브스카이트형 소재에 따라 달리 구성될 수 있는데, 예컨대 $BaCe_{0.85}YGd_{0.15}O_3$계 페로브스카이트형 소재를 제조하기 위해 $BaCO_3$, CeO_2, Y_2O_3 그리고 Gd_2O_3를 몰비로 환산하여 혼합하여 출발 원료를 결정한다. 상기 출발 원료에 물 또는 알코올 등의 용매 50중량%, 산화물로 환산한 전체 원료 대비 아크릴계 분산제 0.3중량%, 산화물로 환산한 원료 대비 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol; PVA) 등의 바인더 0.3중량%를 혼합하여 슬립을 제조한다. 이때, 상기 슬립의 고형분은 20~50% 정도의 범위를 이루도록 하는 것이 바람직다. 제조된 슬립을 상기 제조된 다공성 지지체(110) 상부에 슬립캐스팅법 혹은 침지법으로 도포한다.

[0059] 상기 수소분리막(130)은 수소 이온 전도성에 전자 전도성을 더 부여하기 위하여 10~200㎚ 크기의 전도성 금속 나노입자 또는 전도성 세라믹 나노입자가 페로브스카이트 소재 내에 함유되게 할 수 있으며, 상기 전도성 금속 나노입자는 수소분막체가 사용되는 온도인 300~900℃보다 융점이 높은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe, Co 등의 금속으로 이루어질 수 있고 상기 세라믹 나노입자는 CeO_2, SnO_2, WO_3, SiC 등과 같은 물질로 이루어질 수 있다.

[0060] 이를 위해 수소 이온 전도성에 전자 전도성을 부여하기 위하여 10~200㎚ 크기의 전도성 금속 나노입자나 전도성 세라믹 나노입자를 슬립에 포함시킬 수도 있다. 상기 전도성 금속 나노입자는 수소분리막모듈이 사용되는 온도인 300~900℃보다 융점이 높은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 것일 수 있다. 상기 세라믹 나노입자는 CeO_2, SnO_2, WO_3, SiC 중에서 선택된 적어도 하나의 물질로 이루어진 것일 수 있다. 상기 금속 나노입자 또는 세라믹 나노입자가 페로브스카이트 구조를 갖는 소재와 함께 첨가되고 페로브스카이트 구조의 소재가 소결되게 되면 결정립을 형성하게 되며, 금속 나소입자 또는 세라믹 나노입자들이 이러한 결정립 사이의 계면에 분산되어 있는 구조를 갖게 된다. 전도성 금속 나노입자나 전도성 세라믹 나노입자는 후술하는 스퍼터 증착장치를 이용하여 수소분리막(130)과 함께 증착할 수도 있다.

[0061] 코팅 또는 증착이 완료된 수소분리막(130)을 1400~1700℃에서 30분 이상 소결하여 수소 분리가 가능한 수소분리막(130)을 완성할 수 있다. 수소분리막(130)을 코팅하기 전에 다공성 지지체(110)가 소결되어 있지 않은 상태여도 무방하다. 본 실시예에서는 다공성 지지체(110)를 소성한 후, 수소분리막(130)을 형성하는 공정을 설명하였으나, 다공성 지지체(110)의 소성 공정을 진행하지 않은 상태에서 수소분리막(130)을 코팅한 후, 수소분리막(130)의 소정 공정에서 다공성 지지체(110)의 소성 공정이 함께 이루어질 수도 있다. 그러나, 어느 경우에나 최종 소결 후 수소분리막(130)은 치밀화가 충분히 이루어져 가스의 누출이 없어야 하므로 사용하는 원료로는 모두 1㎛ 이하의 크기를 갖는 원료를 사용하는 것이 바람직하고, 0.2㎛ 이하의 원료를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0062] 수소분리막(130) 상부에 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 탄소와 수소의 분해 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위하여 도 1 내지 도 4에 도시된 바와 같이 촉매층(140)을 형성한다. 촉매층(140)은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Co 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 원소로 구성되어 있는 것이 바람직하다.

[0063] 수소분리막(130) 위에 형성되는 촉매층(140)은 다양한 방법으로 제조될 수 있는데, 예를 들어 Pt를 포함하는 유기 전구체를 적절한 용매에 용해하여 수소분리막(130)이 형성된 결과물을 디핑하는 방법으로 코팅할 수 있다. 유기 전구체로 코팅이 이루어진 수소분리막(130)이 형성된 결과물을 열처리하여 유기물을 제거하고 촉매층(140)을 완성할 수 있다. 촉매층의 형성을 위한 열처리는 공기 분위기에서 분당 2~5℃의 속도로 승온시키고 300~900℃에서 10분~1시간 유지한 후 자연 냉각시켜 실시할 수 있다.

[0064] 한편, 도 5에 도시된 바와 같이 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막(130)이 코팅되기 전에 다공성 지지체(110) 상부에 수소 이온과 전자의 재결합 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위하여 제2 촉매층(140a)이 도입될 수도 있다. 제2 촉매층(140a)은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Co 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 원소로 구성되어 있는 것이 적당하다. 제2 촉매층(140a)의 형성방법은 앞서 설명한 방법과 동일하게 이루어질 수 있다. 다공성 지지체(110) 상부에 제2 촉매층(140a)을 형성하고, 제2 촉매층(140a) 상부에 수소분리막(130)을 형성하며, 수소분리막(130) 상에 제1 촉매층(140b)을 형성할 수 있다. 이와 같이 제2 촉매층(140a)을 형성하는 경우에 수소 이온과 전자의 재결합 반응이 촉진되고 수소분리막을 통과하는 전자의 전도도가 높아지며 분리되는 수소 가스의 순도가 높아질 수 있으며, 제1 촉매층(140a)을 형성하는 경우에 탄소와 수소의 분해 반응이 촉진되고 수소분리막을 통과하는 전자의 전도도가 높아질 수 있다.

[0065] 도 6은 본 발명의 다른 예에 따른 수소분리막모듈을 도시한 도면이다.

[0066] 도 6을 참조하면, 수소분리막모듈은 수소 가스가 배출되는 통로를 제공하는 관(120)이 내부에 형성되어 있고 다공성을 갖는 지지체(110)와, 다공성 지지체(110)의 외측에 형성되어 있고 수소 이온 전도성을 가져 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 수소를 분리시켜 다공성 지지체(110)로 배출하는 수소분리막(130)과, 수소분리막(130)의 외측에 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 탄소와 수소의 분해 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위한 촉매층(140)을 포함한다.

[0067] 다공성 지지체(110) 내부의 관(120)은 외부의 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 수소분리막(130)에 의해 분리된 수소가 배출되는 통로 역할을 하며, 관(120)의 직경은 분리되어 배출되는 수소 가스의 양을 고려하여 결정하며 바람직하게는 0.5~10㎝ 정도이다.

[0068] 본 발명의 또 다른 예로 도 7에 관형의 수소분리막모듈을 나타내었다.

[0069] 도 7을 참조하면, 수소 가스가 배출되는 통로를 제공하는 관(120)이 내부에 형성되어 있는 다공성 지지체(110) 외측에 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 수소 이온과 전자의 재결합 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위한 제2 촉매층(140a)이 형성되어 있고, 제2 촉매층(140a)의 외측에 수소 이온 전도성을 갖는 수소분리막(130)이 형성되어 있으며, 수소분리막(130)의 외측에 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 탄소와 수소의 분해 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위한 제1 촉매층(140b)이 형성되어 있다. 제2 촉매층(140a)은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Co 등의 원소로 구성될 수 있고, 제1 촉매층(140b)도 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Co 등의 원소로 구성될 수 있으며, 제2 촉매층(140a)과 제1 촉매층(140b)은 서로 다른 금속으로 구성될 수 있다.

[0070] 본 발명의 또 다른 예로서 도 8에 관형의 수소분리막모듈을 나타내었다.

[0071] 도 8을 참조하면, 수소분리막모듈은 하이드로카본(C_xH_y)계 가스가 유입되는 통로를 제공하는 관이 내부에 형성되어 있는 다공성 지지체(110)와, 다공성 지지체(110)의 내측에 형성되어 있고 수소 이온 전도성을 가져 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 수소를 분리시켜 다공성 지지체(110)로 배출하는 수소분리막(130)과, 수소분리막(130)의 내측에 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 탄소와 수소의 분해 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위한 촉매층(140)을 포함한다. 촉매층을 수소분리막의 내측에 형성하는 경우 습식코팅법으로 형성할 수 있다.

[0072] 본 발명의 또 다른 예로서 도 9에 관형의 수소분리막모듈을 나타내었다.

[0073] 도 9를 참조하면, 수소분리막모듈은 하이드로카본(C_xH_y)계 가스가 유입되는 통로를 제공하는 관이 내부에 형성되어 있는 다공성 지지체(110)와, 다공성 지지체(110)의 내측에 형성되어 있고 수소 이온과 전자의 재결합 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위한 제2 촉매층(140a)과, 제2 촉매층(140a)의 내측에 형성되어 있고 수소 이온 전도성을 가져 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 수소를 분리시켜 다공성 지지체(110)로 배출하는 수소분리막(130)과, 수소분리막의 내측에 형성되어 있고 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 탄소와 수소의 분해 반응을 촉진하고 전자 전도도를 향상시키기 위한 제1 촉매층(140b)을 포함한다. 제2 촉매층(140a)은 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Co 등의 원소로 구성될 수 있고, 제1 촉매층(140b)도 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Co 등의 원소로 구성될 수 있으며, 제2 촉매층(140a)과 제1 촉매층(140b)은 서로 다른 금속으로 구성될 수 있다.

[0074] 위에서는 관형의 수소분리막모듈이 다공성 지지체(110), 수소분리막(130) 및 촉매층(140)을 포함하는 것으로 설명되었으나, 수소분리막(130) 자체가 관형으로 형성되고 수소분리막(130)에 촉매층(140)이 형성된 것일 수도 있다.

[0075] 이하에서, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 수소분리막모듈을 제조하는 방법을 설명한다.

[0076] 수소분리막모듈은 다공성 지지체에 도 10에 도시된 에어로졸 성막 장치를 이용하여 에어로졸 성막법으로 수소분리막을 코팅(증착)하여 형성할 수 있다. 도 10은 에어로졸 성막 장치를 개략적으로 도시한 도면이다.

[0077] 도 10을 참조하면, 에어로졸 성막은 에어로졸(aerosol) 공급부(10)에서 발생된 에어로졸(14)이 운반가스(carrier gas)와 함께 저진공 상태의 성막 챔버(deposition chamber)(20)로 압력차 및 노즐(22)에 의해 가속되어 홀더(holder)(24)에 고정되어 있는 기판(본 발명에서 다공성 지지체(110))에 충격에 의하여 고화되면서 성막되는 공정이다. 에어로졸(14)이 감압된 성막 챔버(20)에서 고속으로 가속화되어 높은 운동에너지로 다공성 지지체(110)에 부딪히면서 가속에 의한 높은 운동에너지에 의해 입자들이 충돌 시 밀집도가 증가하여 고밀도로 패킹(packing)되어 막의 성장이 일어나게 된다.

[0078] 에어로졸 성막 장치는 원료 분말을 운반가스에 부유시켜 에어로졸화하는 에어로졸 공급부(10)와, 상기 에어로졸 공급부(10)로부터 에어로졸을 공급받아 고속으로 다공성 지지체(110)에 충돌시켜 박막 또는 후막을 형성하기 위한 성막 챔버(20)와, 에어로졸 공급부(10)에 운반가스를 공급하기 위한 운반가스 공급부(30)와, 에어로졸 공급부(10)와 성막 챔버(20) 사이의 압력차를 제공하기 위한 압력제어부(40)를 포함한다.

[0079] 운반가스 공급부(30)는 유량제어수단(Mass Flow Controller; MFC)(32)을 통해 운반가스의 유량을 제어하면서 에어로졸 공급부(10)로 운반가스를 공급하며, 운반가스 공급부(30)와 에어로졸 공급부(10) 사이에 연결된 도관(34)을 통해 운반가스가 에어로졸 공급부(10)로 공급된다. 도관(34)은 원료 분말(12)인 $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 $0 \leq x < 1$임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, $0 < x < 1$이고, $0 < y < 1$이며, $0 < x+y < 1$ 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, $0 < x < 1$이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 중에서 선택된 1종 이상의 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말이 운반가스의 압력에 의해 용이하게 부유될 수 있도록 원료 분말(12)이 쌓여 있는 하단부까지 연결되어 있는 것이 바람직하다. 운반가스 공급부(30)로부터 공급되는 운반가스의 유량은 다공성 지지체(110)에 성막되는 수소분리막의 성막 상태, 두께, 치밀도, 기공율 등에 영향을 미치는 중요한 요소가 된다.

[0080] 에어로졸 공급부(10)는 원료 분말(12)을 운반가스에 부유시켜 에어로졸을 형성하고, 에어로졸(14)을 도관(16)을 통해 성막 챔버(20)에 공급한다. 에어로졸 공급부(10)에는 진동자(vibrator)(18)가 구비되어 있어 원료 분말(12)을 진동시켜 원료 분말(12)이 서로 응집되지 않고 상공으로 부유되게 함으로써 에어로졸(14)을 형성하게 할 수 있다.

[0081] 에어로졸 공급부(10)로부터 도관(16)을 통해 에어로졸(14)은 성막 챔버(20)의 노즐(22) 통해 가속되어 홀더(holder)(24)에 고정되어 있는 다공성 지지체(110)에 성막되게 된다. 홀더(24)는 동일 평면 상에서 좌우 또는 상하로 이동 가능하게 구비될 수 있으며, 성막 동안에 균일한 일정 두께로 다공성 지지체(110)에 성막되게 좌우 또는 상하로 스캐닝(scanning)하면서 일정 속도로 움직일 수도 있다. 노즐(22)은 일정 크기의 미세한 분사구(미도시)를 구비하며, 압력차에 의해 노즐(22)의 분사구를 통과한 에어로졸은 다공성 지지체(110)에 충돌하여 막을 형성하면서 성막되게 된다. 노즐(22) 분사구의 형상, 에어로졸이 도입되는 노즐(22)의 내부 구조 등에 의해서도 에어로졸은 가속되게 된다. 노즐(22)의 분사구와 다공성 지지체(110) 사이의 거리는 성막되는 막의 성막 상태, 두께, 치밀도, 기공율 등에 중요한 요소가 된다.

[0082] 압력제어부(40)는 에어로졸 공급부(10)와 성막 챔버(20)의 압력을 조절하는 역할을 하며, 로터리 펌프(rotary pump)(42)와 부스터 펌프(booster pump)(44)를 포함할 수 있다.

[0083] 도 10에 도시된 에어로졸 성막 장치를 이용하여 다공성 지지체에 앞서 언급한 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택

된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말을 성막하여 수소분리막을 형성할 수 있다.

[0084] 상기 $BaZr_xM_{1-x}O_3$ 산화물(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 분말은 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다. 페로브스카이트 결정 구조의 $BaZr_xM_{1-x}O_3$, 산화물(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 조성을 이루도록 $BaCO_3$, ZrO_2, M_2O_3(여기서, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 분말을 선택하여 칭량한다. 선택되어 칭량된 산화물 분말들을 혼합한다. 상기 혼합은 볼밀(Ball Mill) 공정을 이용할 수 있는데, 이를 구체적으로 설명하면 볼밀링기(ball milling machine)에 장입하여 물, 알코올과 같은 용매와 함께 습식 혼합한다. 볼 밀링기를 이용하여 일정 속도로 회전시켜 산화물 분말들을 기계적으로 분쇄하고 균일하게 혼합한다. 볼 밀링에 사용되는 볼은 지르코니아와 같은 세라믹으로 이루어진 볼을 사용할 수 있으며, 볼은 모두 같은 크기의 것일 수도 있고 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다. 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절하여 목표하는 입자의 크기로 분쇄한다. 예를 들면, 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기는 1㎜~10㎜ 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 50~500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있다. 볼 밀링은 목표하는 입자의 크기 등을 고려하여 1~24 시간 동안 실시한다. 볼 밀링에 의해 산화물 분말들은 미세한 크기의 입자로 분쇄되고, 균일한 입자 크기 분포를 갖게 되며, 균일하게 혼합되게 된다. 혼합이 완료된 슬러리를 건조한다. 상기 건조는 60~120℃의 온도에서 30분~12시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 건조된 산화물 분말들을 하소(calcination)한다. 상기 하소는 1000℃~1500℃ 정도의 온도에서 30분~6시간 정도 실시하는 것이 바람직하다. 하소 공정은 하소 온도까지는 일정 속도(예컨대, 5~50℃/min)의 승온 속도로 승온시킨 후, 일정 시간(예컨대, 1시간~6시간 정도)을 유지하여 하소하고, 상온까지 로냉하여 실시할 수 있다. 상기 하소 공정에 의해 $BaZr_xM_{1-x}O_3$ 산화물(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소)로 이루어진 페로브스카이트형 산화물 분말이 형성된다.

[0085] 상기 $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$ 산화물(여기서, x, y는 실수이고, 0<x<1이고, 0<y<1이며, 0<x+y<1 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 분말은 페로브스카이트 결정 구조의 $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, 0<x<1이고, 0<y<1이며, 0<x+y<1 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 조성을 이루도록 $BaCO_3$, CeO_2, ZrO_2, M_2O_3(여기서, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 분말을 선택하여 칭량하고 선택되어 칭량된 산화물 분말들을 혼합한 후, 앞서 설명한 $BaZr_xM_{1-x}O_3$ 산화물(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 분말의 제조방법과 동일한 방법으로 $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$ 산화물(여기서, x, y는 실수이고, 0<x<1이고, 0<y<1이며, 0<x+y<1 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소)로 이루어진 페로브스카이트형 산화물 분말을 형성할 수 있다.

[0086] 상기 $SrZr_xM_{1-x}O_3$ 산화물(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 분말은 페로브스카이트 결정 구조의 $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 조성을 이루도록 $SrCO_3$, ZrO_2, M_2O_3(여기서, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 분말을 선택하여 칭량하고 선택되어 칭량된 산화물 분말들을 혼합한 후, 앞서 설명한 $BaZr_xM_{1-x}O_3$ 산화물(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 분말의 제조방법과 동일한 방법으로 $SrZr_xM_{1-x}O_3$ 산화물(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소)로 이루어진 페로브스카이트형 산화물 분말을 형성할 수 있다.

[0087] 상기 ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말은 페로브스카이트형 산화물 분말이 치밀막을 이루는데 도움을 주고, 소결온도를 낮추는 역할을 한다. 일반적으로 $BaZr_xM_{1-x}O_3$, $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$ 또는 $SrZr_xM_{1-x}O_3$ (여기서, x, y는 실수이고, 0<x<1이고, 0<y<1이며, 0<x+y<1 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소) 산화물은 1700℃의 고온에서 소결이 이루어져야 하지만 1700℃의 고온에서 소결이 이루어질 경우 다공성 지지체에 형성된 기공이 닫히는 문제가 있어 수소 분리 효율이 떨어지는 문제가 있었으나, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말을 함께 첨가하여 수소분리막을 형성함으로써 소결이 1300~1500℃ 범위에서

도 이루어 질 수 있는 장점이 있으며 이에 따라 다공성 지지체에 형성된 기공이 닫히는 문제를 억제할 수 있어 수소 분리 효율이 떨어지는 문제를 개선할 수 있다. 상기 ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말은 페로브스카이트형 산화물 분말에 고용되어 치밀막을 이루는데 도움을 주지만 수소 이온의 전도도를 떨어뜨리지 않는다. 상기 ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말은 페로브스카이트형 산화물 분말 100중량부에 대하여 0.01~5중량부, 더욱 바람직하게는 1~2중량부 첨가되는 것이 바람직하다.

[0088] 이하에서, 도 10에 도시된 에어로졸 성막 장치를 이용하여 다공성 지지체에 원료 분말인 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말을 이용하여 성막하여 수소분리막을 형성하는 방법을 설명한다.

[0089] 먼저, 원료 분말인 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말을 준비하고, 상기 ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말이 페로브스카이트형 산화물 분말 100중량부에 대하여 0.01~5중량부 함유되는 비율로 에어로졸 공급부(10)에 장착한다. 상기 페로브스카이트형 산화물 분말은 수소분리막으로 사용될 수 있는 혼합 전도성 산화물로서 높은 전기 전도도를 가지며, 수분 및 CO_2에 대한 우수한 화학적 내구성을 갖고, 또한 CO_2와 수소(H_2)에 대하여 높은 선택비를 갖고, 상기 ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말은 페로브스카이트형 산화물 분말이 치밀막을 이루는데 도움을 주는 역할을 한다. 상기 페로브스카이트형 산화물 분말과, ZnO, NiO, CuO 및 CoO 중에서 선택된 1종 이상의 산화물 분말 또는 Pt, Ni, Pd, Ag, Mo, Fe 및 Co 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어진 금속분말의 입자 크기는 성막되는 수소분리막의 성막 상태, 두께, 치밀도, 기공율 등을 고려하여 5㎚~6㎛ 범위, 바람직하게는 0.02~0.5㎛ 범위인 것이 바람직하다. 원료 분말 입자의 크기가 5㎚ 미만일 경우에는 충격에너지가 작아 성막에 어려움이 있고, 6㎛를 초과하는 경우에는 수소 이온 전도성을 가져 하이드로카본(C_xH_y)계 가스에서 수소를 분리시켜 다공성 지지체(110)로 배출하는 수소 분리 효과가 작을 수 있다.

[0090] 진동자(18)를 이용하여 원료 분말(12) 입자간의 응집이 억제되면서 용이하게 부유될 수 있도록 원료 분말(12)을 진동시킨다. 진동자(18)의 회전수는 100~300rpm 정도일 수 있다.

[0091] 운반가스 공급부(30)로부터 운반가스를 에어로졸 공급부(10)에 공급한다. 운반가스의 유량은 유량제어수단(MFC)(32)을 통해 조절되며, 운반가스는 도관(34)을 통해 에어로졸 공급부(10)에 공급되어 원료 분말(12)을 부유시킨다. 운반가스로는 공기(Air), 산소(O_2) 가스, 질소(N_2) 가스, 아르곤(Ar) 가스, 헬륨(He) 가스 또는 이들의 혼합가스일 수 있다. 운반가스 공급부(30)로부터 공급되는 운반가스의 유량은 다공성 지지체(110)에 성막되는 원료 분말(12)의 성막 상태, 두께, 치밀도, 기공율 등에 중요한 요소가 된다. 운반가스의 유량은 원료 분말(12)의 입자 크기, 원료 분말(12)의 종류 등에 따라 다를 수 있지만 대체적으로 노즐 분사구의 단위면적(㎟)당 250~10,000 sccm 정도인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 노즐 분사구의 단위면적(㎟)당 250~2500 sccm인 것이 좋다. 운반가스의 유량이 노즐 분사구의 단위면적(㎟)당 250sccm 미만일 경우에는 치밀도가 낮고 입자간 결합력이 약하여 쉽게 부서질 수 있고, 노즐 분사구의 단위면적(㎟)당 10,000sccm을 초과하는 경우에는 너무 강한 에어로졸의 분사로 인해 치밀도가 높은 막이 형성되지만 균일한 두께의 수소분리막을 얻는데 어려움이 있다.

[0092] 진동자(18)와 운반가스에 의해 부유된 원료 분말(12)은 에어로졸(14)을 형성하게 된다. 형성된 에어로졸(14)은 압력차에 의해 에어로졸 공급부(10)로부터 도관(16)을 통해 성막 챔버(20) 내의 노즐(22)로 공급된다.

[0093] 에어로졸(14)이 노즐(22)로 공급되기 전에 성막 챔버(20)의 내부는 압력제어부(40)에 의해 소정 압력(예컨대, 0.1~1 torr 정도)의 진공도로 감압되고, 성막 시의 성막 챔버(20) 내부의 압력은 일정 압력(예컨대, 1~760torr 정도)의 진공도로 유지되게 하는 것이 바람직하다.

[0094] 성막 챔버(20)의 압력이 원하는 압력(진공도) 조건이 형성되면, 에어로졸 공급부(10)로부터 성막 챔버(20)의 노즐(22)로 에어로졸(14)을 공급하여 다공성 지지체(110)를 향해 분사되게 한다. 다공성 지지체(110)에 분사된 에어로졸(14)은 충격에 의하여 고화되면서 성막되어 수소분리막을 형성하게 된다. 노즐(22)의 분사구와 다공성 지지체(110) 사이의 거리는 2~20㎜ 정도인 것이 바람직하다. 노즐(22)의 분사구와 다공성 지지체(110) 사이의 거

리가 2㎜ 미만일 경우에는 너무 강한 에어로졸의 충격 에너지로 인해 균일한 막 형태로 만드는데 어려움이 있고, 20㎜를 초과하는 경우에는 치밀도가 낮은 수소분리막이 형성될 수 있다.

[0095] 에어로졸(14)을 분사하는 노즐(22)은 일정한 방향으로 에어로졸이 분사되게 되므로 수소분리막을 형성하고자 하는 면적(또는 다공성 지지체의 크기)에 따라 다공성 지지체(110)를 고정하는 홀더(24)는 회전 가능하게 하여 스캐닝(scanning) 되고 성막 동안에 전체 면적에 걸쳐 균일한 두께로 성막이 이루어지게 한다. 다공성 지지체(110)에 균일한 성막을 위해서 다공성 지지체(110)는 회전 가능한 홀더에 장착되어 1~10 rpm의 속도로 회전된다. 홀더(24)는 모터와 같은 회전구동수단(미도시)에 연결되어 있고, 회전구동수단에 의한 구동에 의하여 회전 가능하며, 홀더(24)의 회전에 따라 다공성 지지체(110)도 연동되어 회전되게 된다.

[0096] 다공성 지지체(110)에 성막하는 방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[0097] 노즐(22)에서 에어로졸이 분사되면서 홀더(24) 또는 노즐(22)이 다공성 지지체(110)의 길이 방향(도 11 및 도 12에서 직선 화살표 방향)으로 직선 이동되게 하여 다공성 지지체(110)의 길이 방향을 따라 순차적으로 성막이 이루어지게 하고, 다공성 지지체(110)의 길이 방향을 따라 목표 두께의 성막이 이루어지면 다공성 지지체(110)가 길이 방향을 축으로 회전되게(도 11 및 도 12에서 둥근 곡선의 화살표 방향으로) 하고, 노즐(22)에서 다시 에어로졸이 분사되면서 홀더(24) 또는 노즐(22)이 다공성 지지체(110)의 길이 방향으로 직선 이동되게 하여 성막된 부분과 인접한 다공성 지지체(110)의 영역에 대하여 순차적으로 성막이 이루어지게 한다. 상기와 같은 과정을 반복하여 다공성 지지체(110)에 원료 분말(12)이 성막되게 할 수 있다. 이때, 홀더(24) 또는 노즐(22)은 모터와 같은 구동수단(미도시)에 연결되어 구동수단에 의한 구동력에 의하여 상하 또는 좌우로 직선 이동 가능하다. 홀더(24) 또는 노즐(22)이 다공성 지지체(110)의 길이 방향으로 직선 이동하는 스캔 속도는 균일한 두께의 성막을 유도하기 위하여 0.5~50㎝/min 정도인 것이 바람직하다.

[0098] 다공성 지지체(110)에 성막하는 다른 방법을 살펴보면, 노즐(22)에서 에어로졸이 분사되면서 다공성 지지체(110)가 길이 방향을 축으로 회전되게 하여 다공성 지지체(110)의 원주면을 따라 순차적으로 성막이 이루어지게 하고, 다공성 지지체(110)의 원주면을 따라 목표 두께의 성막이 이루어지면 홀더(24) 또는 노즐(22)이 다공성 지지체(110)의 길이 방향으로 직선 이동되게 하고, 노즐(22)에서 다시 에어로졸이 분사되면서 다공성 지지체(110)가 길이 방향을 축으로 회전되게 하여 성막된 부분과 인접한 다공성 지지체(110)의 영역에 대하여 다공성 지지체(110)의 원주면을 따라 성막이 이루어지게 한다. 상기와 같은 과정을 반복하여 다공성 지지체(110)에 원료 분말(12)이 성막되게 할 수 있다.

[0099] 다공성 지지체(110)에 성막하는 또 다른 방법을 살펴보면, 노즐(22)에서 에어로졸이 분사되면서 다공성 지지체(110)가 길이 방향을 축으로 회전되게 하고 홀더(24) 또는 노즐(22)이 다공성 지지체(110)의 길이 방향으로 직선 이동되게 하여 다공성 지지체(110)의 원주면과 길이 방향을 따라 동시에 성막이 이루어지게 하고, 홀더(24) 또는 노즐(22)의 직선 방향 이동이 한계에 도달하면 이동한 방향과 반대 방향으로 이동되게 하면서 다공성 지지체(110)가 길이 방향을 축으로 회전되게 하여 성막이 이루어지게 한다. 상기와 같은 과정을 반복하여 다공성 지지체(110)에 원료 분말(12)이 성막되게 할 수 있다. 다공성 지지체(110)의 회전과 직선 이동이 동시에 이루어지면서 다공성 지지체(110)에 성막이 이루어진다.

[0100] 성막 속도는 균일한 두께의 성막을 유도하고 원하는 두께의 수소분리막을 형성하기 위하여 0.1~10㎛/min 정도인 것이 바람직하며, 성막은 상온(예컨대, 10~30℃)에서 실시할 수 있다.

[0101] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 수소분리막은 입자간 결합을 강화하기 위하여 열처리를 실시하여 소결한다. 에어로졸 성막법에 의해 성막된 수소분리막을 소결하게 되면, 입자간 결합에 의해 더욱 우수한 기계적 강도를 가질 수 있게 된다. 상기 열처리는 1300℃~1500℃ 정도의 온도에서 1분~10시간 정도 실시하는 것이 바람직하다. 열처리 공정은 열처리 온도(1300℃~1500℃)까지는 소정 승온 속도(예컨대, 10℃/min)로 승온시킨 후, 소정 시간(예컨대, 1분~10시간 정도)을 열처리 온도에서 유지하여 열처리하고, 상온까지 로냉하여 실시할 수 있다.

[0102] 한편, 수소분리막을 구성하는 전도성 산화물은 이온전도도(ionic conductivity)에 비하여 전자전도가(electronic conductivity)가 매우 낮아 금속과의 복합화가 필요하며, 따라서 세라믹과 금속을 동시에 증착할 수 있는 새로운 방식의 증착장치를 이용하여 수소분리막을 형성할 수 있다.

[0103] 도 13은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 수소분리막모듈 형성을 위한 스퍼터 증착장치를 개략적으로 도시한 개념도이고, 도 14는 증착장치의 타겟에서 방출되는 입자의 플럭스를 개략적으로 보여주는 도면이며, 도 15 및

도 16은 본 발명의 일 예에 따른 증착장치의 외관 모습을 보여주는 도면들이다.

[0104] 도 13 내지 도 16을 참조하면, 수소분리막모듈 형성을 위한 증착장치는 증착챔버 내에 배치된 다공성 지지체에 증착시키고자 하는 물질로 이루어진 타겟(target) 주변에 플라즈마를 형성시키고, 이온 충격에 의해 타겟으로부터 방출되는 물질이 다공성 지지체 위에 증착되도록 하는 장치이다. 음의 전압이 상기 타겟에 공급되어 플라즈마로부터 이온이 타겟 표면으로 가속되고, 가속된 이온이 타겟 표면에 충돌하면 타겟으로부터 증착시키고자 하는 물질이 이온 입사 방향과 반대 방향으로 방출되며, 방출된 증착시키고자 하는 물질이 다공성 지지체로 이동하여 다공성 지지체 표면에 코팅된다.

[0105] 수소분리막모듈 형성을 위한 증착장치는 증착챔버(200) 내에 도 13에 도시된 다공성 지지체(110)가 배치되어 있다. 증착챔버(200)의 내벽은 절연체로 코팅되어 전기적으로 절연성을 띠게 밀봉되어 있다. 내부를 관찰할 수 있게 구비된 창(280a, 280b)이 마련되어 있을 수 있고, 가스의 배출을 위한 배출구(275)가 마련되어 있을 수 있다.

[0106] 다공성 지지체(110)는 자전을 할 수 있게 구비되고, 또한 공전을 할 수 있게 구비될 수도 있다. 균일한 증착을 위해 다공성 지지체(110)는 회전 가능한 홀더(12)에 장착되어 일정 속도(예컨대, 1~100sec/cycle)로 회전된다. 홀더(212)는 모터와 같은 제1 회전구동수단(216)에 연결되어 있고 제1 회전구동수단(216)에 의한 구동에 의하여 회전 가능하며, 홀더(212)의 회전에 따라 다공성 지지체(110)도 연동되어 자전되게 된다. 또한, 홀더(212)는 회전 가능한 홀더 지지대(214)에 연결되어 있고, 홀더 지지대(214)는 모터와 같은 제2 회전구동수단(218)에 연결되어 있으며, 제2 회전구동수단(218)에 의한 구동에 의하여 홀더 지지대(214)는 회전 가능하며, 홀더 지지대(214)의 회전에 따라 홀더(212)가 일정 주기를 갖고 일정 속도(예컨대, 1~100sec/cycle) 공전하게 되며 이에 따라 다공성 지지체(110)도 연동되어 공전되게 된다.

[0107] 홀더(212)는 가열수단(미도시)에 의해 가열되어 일정 온도(예컨대, 300~600℃)로 제어될 수 있게 구비된다. 가열수단을 이용하여 홀더(212)의 온도를 소정 온도(예컨대, 300~600℃)로 가열하여 다공성 지지체(110)가 일정 온도로 가열된 상태에서 증착이 이루어지게 함으로써, 증착되어 형성되는 수소분리막의 물성이 향상되고 고온에서 이루어지는 후속의 열처리 공정이 필요로 하지 않기 때문에 경제적이이며 공정이 단순화될 수 있다.

[0108] 진공펌프(270)는 증착챔버(200)에 연결되어 증착챔버(200) 내측을 저압으로 유지하여 진공 상태로 만들고 증착챔버(200) 내에 존재하는 가스를 외부로 배출하는 역할을 한다. 이에 의해 증착챔버(200) 내의 압력은 10^{-7}~10^{-1} Torr 정도로 유지될 수 있다.

[0109] 두 개의 타겟(220)(230)이 다공성 지지체(110)를 기준으로 소정의 각도(Θ)로 배치되어 있고, 두 개의 타겟(220, 230)이 이루는 각도(Θ)는 다공성 지지체(110)로 증착하려는 물질의 플럭스(flux)(232)가 고르게 도달하도록 하기 위해 90° < Θ < 180° 범위에 있다. 다공성 지지체(110)는 제1 타겟(220)으로부터 스퍼터된 입자의 플럭스(232)가 분포하는 영역과 제2 타겟(230)으로부터 스퍼터된 입자의 플럭스(232)가 분포하는 영역이 중첩되는 영역(A) 내에 위치되고, 다공성 지지체(110)는 영역(A) 내에서 자전과 공전이 이루어진다.

[0110] 제1 타겟(20)에는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 란탄(La), 이트륨(Y), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 인듐(In), 갈륨(Ga)과 같은 금속 또는 금속 합금이 장착될 수 있고, 제2 타겟(230)에는 $BaCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 0≤x<1임), $SrCe_xYM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 0≤x<1임), $LaSr_xM_{1-x}O_3$(여기서, M은 La, Y, Yb, Ga, Gd, In 또는 Ge이고, x는 실수이고 0≤x<1임), $BaCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_3$(여기서, x, y는 실수이고, 0<x<1이고, 0<y<1이며, 0<x+y<1 이고, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrCe_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), $SrZr_xM_{1-x}O_3$(여기서, x는 실수이고, 0<x<1이며, M은 Y, La, Er, Eu 및 Gd 중에서 선택된 1종 이상의 희토류 원소), SiC, ZrO_2, Al_2O_2, CeO_2, $BaCO_3$, Y_2O_3, La_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, ZnO, NiO, CoO, CuO와 같은 세라믹 재질의 물질이 장착될 수 있다.

[0111] 제1 타겟(220)는 제1 전원공급부(240)에 연결되어 DC 전압이 공급되고, 제2 타겟(230)는 제2 전원공급부(250)가 연결되어 극성이 교번되는 전압인 펄스 전압이 공급된다. 제1 전원공급부(240)와 제2 전원공급부(250)는 서로

독립적으로 제어될 수 있게 구비된다. 제1 전원공급부(240)에서 공급된 DC 전압이 제1 타겟(220)에 독립적으로 공급되고, 제2 전원공급부(240)에서 공급된 펄스 전압이 제2 타겟(230)에 독립적으로 공급될 수 있다. 따라서, 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)에 공급되는 전원을 독립적으로 제어하여 2개의 타겟(220, 230)에 대한 이온 충격(ion bombardment) 강도를 조절할 수 있으므로, 다공성 지지체(110) 표면에 증착되는 막질을 제어하는 것이 가능하다.

[0112] 제1 타겟(220)은 제1 셔터(225a)에 의해 차폐되고, 제1 셔터(225a)는 연결부(290a)를 통해 모터와 같은 구동수단(292a)에 연결되어 있고 제1 타겟(295)에 장착된 물질을 증착하는 경우에 제1 셔터(225a)의 개폐를 구동하는 구동수단(292a)에 의해 오픈되게 된다. 제2 타겟(230)은 제2 셔터(225b)에 의해 차폐되고, 제2 셔터(225b)는 연결부(290b)를 통해 모터와 같은 구동수단(292b)에 연결되어 있고 제2 타겟(230)에 장착된 물질을 증착하는 경우에 제2 셔터(225b)의 개폐를 구동하는 구동수단(292b)에 의해 오픈되게 된다. 제1 셔터(225a)와 제2 셔터(225b)는 각각 구동수단에 의해 개폐되고, 제1 셔터(225a)와 제2 셔터(225b)는 서로 독립적으로 개폐될 수 있게 구비된다.

[0113] 또한, 제3 타겟(295)이 더 구비될 수 있으며, 제3 타겟(295)은 다공성 지지체(110)에 3종 이상의 물질로 이루어진 복합막을 형성할 경우에 사용된다. 제3 타겟(295)도 셔터(미도시)에 의해 차폐되고, 제3 타겟(295)을 차폐하는 셔터는 연결부(290c)를 통해 모터와 같은 구동수단(미도시)에 연결되어 있고 제3 타겟(295)에 장착된 물질을 증착하는 경우에 상기 셔터의 개폐를 구동하는 상기 구동수단에 의해 오픈되게 된다. 제3 타겟(295)에도 전원공급부(미도시)가 연결되어 필요로 하는 전압이 공급될 수 있다.

[0114] 타겟(220, 230) 주위에 자기장이 형성될 수 있도록 타겟(220, 230)의 후면에는 영구자석 또는 전자석(미도시)이 배치되며, 영구자석 또는 전자석은 하나의 자석으로 이루어지거나 작은 자석들이 여러 개 배열된 것일 수도 있다. 영구자석 또는 전자석은 타겟(220, 230) 표면과 평행한 성분을 갖는 자장을 타겟 표면 근처에 형성한다. 타겟(220, 230) 표면과 평행한 성분을 갖는 자장은 플라즈마 중의 전자를 타겟(220, 230) 표면 부근에 가두는 역할을 하여 타겟(220, 230) 표면 부근에서 많은 충돌을 발생시키는 역할을 한다.

[0115] 가스공급수단(260)은 아르곤(Ar) 가스, 질소(N_2) 가스 또는 아르곤(Ar)과 질소(N_2)의 혼합 가스를 연결관(265)에 연결된 질량유량기(Mass Flow Controller; MFC)(미도시)를 통해 증착챔버(200) 내로 공급한다. 가스공급수단(260)에 의해 아르곤(Ar) 가스, 질소(N_2) 가스 또는 아르곤(Ar)과 질소(N_2)의 혼합 가스가 증착챔버(200) 내로 유입될 때, 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)에 인가되는 전원은 아르곤(Ar) 가스, 질소(N_2) 가스 또는 아르곤(Ar)과 질소(N_2)의 혼합 가스를 플라즈마 상태로 만들며, 플라즈마 상태의 양전하 이온들은 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)에 상당한 에너지로 충돌하여 제1 타겟(220)에 장착된 금속 또는 금속합금 입자와 제2 타겟(230)에 장착된 세라믹 물질 입자가 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)으로부터 스퍼터되게 된다.

[0116] 스퍼터된 물질(225)(235)은 다공성 지지체(110)로 입사하여 증착되게 된다. 다공성 지지체(110)는 자전과 공전을 하기 때문에 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)으로부터 스퍼터된 입자들이 편중되지 않고 고르게 증착될 수 있다. 증착은 제1 타겟(220)에 DC 전원을 인가하여 금속 또는 금속합금 입자가 제1 타겟(220)으로부터 스퍼터되게 한 후 제2 타겟(230)에 펄스 전압을 인가하여 세라믹 물질 입자가 제2 타겟(230)으로부터 스퍼터되게 하여 다공성 지지체(110)에 금속 또는 금속합금 입자가 먼저 증착되고 세라믹 물질 입자가 나중에 증착되게 하는 방식으로 순착적으로 증착이 이루어지게 할 수도 있으며, 반대로 제2 타겟(230)에 펄스 전압을 인가하여 세라믹 물질 입자가 제2 타겟(230)으로부터 스퍼터되게 한 후 제1 타겟(220)에 DC 전원을 인가하여 금속 또는 금속합금 입자가 제1 타겟(220)으로부터 스퍼터되게 하여 다공성 지지체(110)에 세라믹 물질 입자가 먼저 증착되고 금속 또는 금속합금 입자가 나중에 증착되게 하는 방식으로 순착적으로 증착이 이루어지게 할 수도 있으며, 제1 타겟(220)에 DC 전원을 인가하고 제2 타겟(230)에 펄스 전압을 인가하여 다공성 지지체(110)에 세라믹 물질 입자와 금속 또는 금속합금 입자가 동시에 증착이 이루어지게 할 수도 있다.

[0117] 상술한 수소분리막을 형성하기 위하여 아래와 같은 실험을 진행하였다.

[0118] <실험예 1>

[0119] 원료 분말인 $BaZrO_3$ 분말과 Pd 분말을 준비하여 에어로졸 성막 장치의 에어로졸 공급부(10)에 장착하였다. 상기 $BaZrO_3$ 분말은 0.3~6㎛의 입자 크기를 갖는 것을 사용하였고, 상기 Pd 분말은 0.1~3㎛의 입자 크기를 갖는 것

을 사용하였다. 원료 분말은 $BaZrO_3$ 분말 95중량%와 Pd 분말 5중량% 함유되게 하여 실험을 진행하였다.

[0120] 원료 분말 입자간의 응집이 억제되면서 용이하게 부유될 수 있도록 진동자(18)를 이용하여 $BaZrO_3$ 분말과 Pd 분말을 진동시켰다. 이때, 진동자(18)의 회전수는 200rpm 정도로 설정하였다.

[0121] 운반가스 공급부(30)로부터 운반가스를 에어로졸 공급부(10)에 공급하였으며, 운반가스의 유량은 유량제어수단(MFC)(32)을 통해 조절하면서 도관(34)을 통해 에어로졸 공급부(10)에 공급되게 하여 $BaZrO_3$ 분말과 Pd 분말을 부유시켰다. 운반가스로는 헬륨(He) 가스를 사용하였으며, 운반가스의 유량은 4~30 SLPM 범위로 설정하였다. 운반가스의 유량에 따라 형성되는 성막 형태에 대하여는 아래에서 자세히 설명한다.

[0122] 진동자(18)와 운반가스에 의해 부유된 원료 분말은 에어로졸(14)을 형성하게 되며, 형성된 에어로졸(14)은 압력차에 의해 에어로졸 공급부(10)로부터 도관(16)을 통해 성막 챔버(20) 내의 노즐(22)로 공급되었다. 노즐(22)은 10㎜×0.4㎜의 분사구를 구비한다.

[0123] 에어로졸(14)이 노즐(22)로 공급되기 전에 성막 챔버(20)의 내부는 압력제어부(40)에 의해 0.4 torr 정도의 진공도로 감압되고, 성막 시의 성막 챔버(20) 내부의 압력은 10~760 torr 정도의 진공도로 유지되게 하였다.

[0124] 성막 챔버(20)의 압력이 원하는 성막 조건이 형성되면, 에어로졸 공급부(10)로부터 성막 챔버(20)의 노즐(22)로 에어로졸(14)을 공급하여 지루코니아(ZrO_2)로 이루어진 다공성 지지체(110)를 향해 분사되게 하여 성막하였다. 노즐(22)의 분사구와 다공성 지지체(110) 사이의 거리는 1.5㎝ 정도 였다. 다공성 지지체(110)에 분사된 에어로졸은 충격에 의하여 분쇄되면서 성막되어 막을 형성하게 된다.

[0125] 다공성 지지체(110)에 성막하는 방법은, 상하 또는 좌우로 이동 가능하고 회동 가능한 홀더(24)에 다공성 지지체(110)를 설치하고, 노즐(22)을 통해 에어로졸(14)이 분사되고 홀더(24)가 다공성 지지체(110)의 길이 방향으로 이동하면서 일정 면적으로 다공성 지지체(110)에 성막이 이루어지게 하고, 다공성 지지체(110)의 길이 방향을 따라 일정 면적으로 성막이 이루어지게 되면, 회동 가능한 홀더(24)를 통해 다공성 지지체(110)를 길이 방향을 축으로 회전되게 하고, 노즐(22)에서 다시 에어로졸(14)이 분사되게 하면서 홀더(240)가 다공성 지지체(110)의 길이 방향으로 이동하면서 성막된 부분과 인접한 다공성 지지체(110)의 영역에 대하여 성막이 이루어지게 하였다.

[0126] 이때, 성막 동안에 다공성 지지체(110) 전체 면적에 걸쳐 균일한 두께로 성막이 이루어지게 하기 위하여 홀더(24)의 스캔 속도는 10㎜/min 정도로 설정하였고, 성막은 상온에서 진행하였다.

[0127] 입자간 결합을 강화하기 위하여 열처리를 실시하였다. 에어로졸 성막법에 의해 성막된 수소분리막을 열처리하게 되면, 입자간 결합에 의해 더욱 우수한 기계적 강도를 가질 수 있게 된다. 상기 열처리는 1400℃의 온도에서 2시간 동안 실시하고, 상온까지 로냉하여 실시하였다.

[0128] 도 17은 실험예 1에 따라 제조된 디스크(disk) 타입의 수소분리막을 보여주는 도면이다.

[0129] <실험예 2>

[0130] 관형의 수소분리막모듈 형성을 위한 증착장치의 증착챔버(200) 내에 도 18에 나타난 바와 같은 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 관형의 다공성 지지체(110)를 배치하고, 관형의 다공성 지지체(110)는 25sec/cycle로 자전이 이루어지고 35sec/cycle로 공전이 이루어지게 하였다.

[0131] 증착챔버(200)에 연결된 진공펌프(270)를 이용하여 증착챔버(200) 내측을 10^{-1} Torr 정도의 저압으로 유지하여 진공 상태로 만들었다.

[0132] 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)이 이루는 각도(Θ)는 관형의 다공성 지지체(110)로 증착하려는 물질의 플럭스(flux)(232)가 고르게 도달하도록 하기 위해 150° 정도가 되게 하였으며, 관형의 다공성 지지체(110)는 제1 타겟(220)으로부터 스퍼터된 입자의 플럭스(232)가 분포하는 영역과 제2 타겟(230)으로부터 스퍼터된 입자의 플럭스(232)가 분포하는 영역이 중첩되는 영역(A) 내에 위치되고, 관형의 다공성 지지체(110)는 영역(A) 내에서 자전과 공전이 이루어지게 하였다.

[0133] 제1 타겟(220)에는 파라듐(Pd)을 장착하고, 제2 타겟(230)에는 $BaZrO_3$를 장착하였으며, 제1 전원공급부(240)를

통해 제1 타겟(220)에 0.4V의 DC 전압이 공급되게 하였고, 제2 전원공급부(250)를 통해 제2 타겟(230)에 600W의 전원을 인가하여 펄스 전압이 공급되게 하였다. 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)에 공급되는 전원을 독립적으로 제어하여 2개의 타겟(220, 230)에 대한 이온 충격(ion bombardment) 강도를 조절하여 관형 기지체(110) 표면에 증착되는 막질을 조절하였다. 타겟(220, 230) 주위에 자기장이 형성될 수 있도록 타겟(220, 230)의 후면에는 영구자석이 배치되었다.

[0134] 가스공급수단(260)을 통해 아르곤(Ar) 가스를 증착챔버(200) 내로 공급하여, 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)에 인가되는 전원에 의해 아르곤(Ar) 가스가 플라즈마 상태로 만들어지고 플라즈마 상태의 양전하 이온들이 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)에 상당한 에너지로 충돌하여 제1 타겟(220)에 장착된 니켈(Ni) 금속 입자와 제2 타겟(230)에 장착된 $BaZrO_3$ 입자가 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)으로부터 스퍼터되게 하였다.

[0135] 스퍼터된 물질(225)(235)은 관형의 다공성 지지체(110)로 입사하여 증착이 이루어지게 하였다. 앞서 설명한 바와 같이 제1 타겟(220)에 DC 전원을 인가하고 제2 타겟(230)에 펄스 전압을 인가하여 관형의 다공성 지지체(110)에 파라듐(Pd) 금속 입자와 $BaZrO_3$ 입자가 동시에 증착이 이루어지게 하였으며, 관형의 다공성 지지체(110)는 자전과 공전을 하게 하여 제1 타겟(220)과 제2 타겟(230)으로부터 스퍼터된 입자들이 증착되게 하였다. 가열수단을 이용하여 홀더(212)의 온도를 400℃(673K)로 가열하여 관형의 다공성 지지체(110)의 온도가 400℃ 정도로 유지되게 하면서 증착이 이루어지게 하였다.

[0136] 도 19는 실험예 2에 따라 제조된 수소분리막을 보여주는 사진이다.

[0137] <실험예 3>

[0138] 지르코니아로 이루어진 디스크 타입의 다공성 지지체에 15㎜×15㎜×0.005㎜의 $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_3$(여기서, M은 Y, YGa, YIn, YLa 및 YYb 임) 산화물을 형성하고, 수소분리막의 재질에 따른 메탄분해 수소 플럭스(flux)를 측정하여 도 20과 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

[0139]

		BCY	BCYGa	BCYIn	BCYLa	BCYYb
여과효율		99.7	99.7	99.4	99.8	99.7
여과량 (L/㎠h)	상온	0	0	0	0	0
	800℃	1.12	2.04	1.54	2.18	1.72

[0140] 도 20 및 표 1에서 BCY는 $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$를 의미하고, BCYGa는 $BaCe_{0.9}(YGa)_{0.1}O_3$를 의미하며, BCYYb는 $BaCe_{0.9}(YYb)_{0.1}O_3$를 의미하고, BCYIn은 $BaCe_{0.9}(YIn)_{0.1}O_3$를 의미하며, BCYLa는 $BaCe_{0.9}(YLa)_{0.1}O_3$를 의미한다.

[0141] 도 20을 및 표 1을 참조하면, 수소분리막모듈을 통과한 얻은 수소는 99.99%의 고순도를 가졌다. BCYLa가 가장 우수한 플러스(flux) 성능을 보였다.

[0142] <실험예 4>

[0143] 지르코니아로 이루어진 디스크 타입의 다공성 지지체에 $BaZrO_3$ 95중량%와 Pd 분말 5중량% 함유하는 수소분리막을 형성하고, 수소분리막 상에 니켈(Ni) 촉매층을 형성하여 수소분리막모듈을 제조하였다. 도 21은 수소분리막모듈을 보여주는 사진이다.

[0144] 메탄(CH_4)를 800℃, 3기압 상태로 만들고, 100sccm의 유량으로 수소분리막모듈에 1시간 동안 아르곤(Ar) 가스로 퍼지하면서 유입시켰다. 도 22는 냉각된 수소분리막모듈의 니켈(Ni) 촉매층 표면에 탄소가 존재하는 것을 보여주는 사진이다.

[0145] 도 21과 도 22를 비교하면, 니켈(Ni) 촉매층 표면이 탄소(C)에 의해 검게 변한 것을 볼 수 있다.

[0146] 니켈(Ni) 촉매층 표면에 존재하는 탄소(C)를 스크러빙(scrubbing) 하여 채집하고, X-선회절(X-ray

diffraction) 패턴을 관찰하여 도 23에 나타내었다. 도 23에 나타난 바와 같이 니켈(Ni) 촉매층에서 채집된 분말은 탄소(C)임을 확인할 수 있었다.

[0147] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

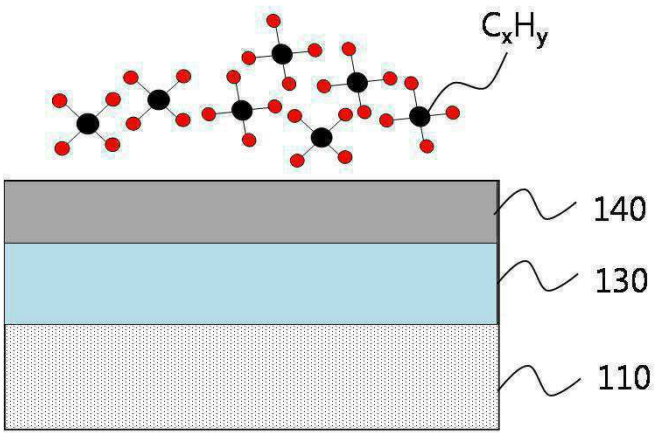
부호의 설명

[0148]

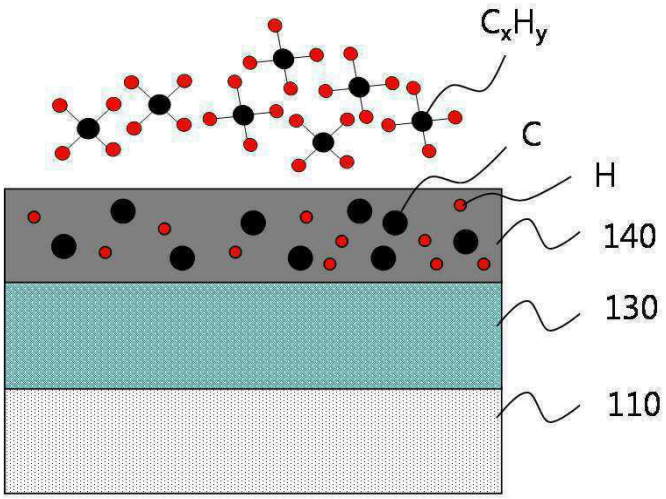
10: 에어로졸 공급부
12: 산화물 분말
14: 에어로졸
16: 도관
18: 진동자
20: 성막 챔버
22: 노즐
24: 홀더
30: 운반가스 공급부
32: 유량제어수단
34: 도관
40: 압력제어부
42: 로터리 펌프
44: 부스터 펌프
110: 다공성 지지체
120: 관
130: 수소분리막
140: 촉매층
212: 홀더
214: 홀더 지지대
216: 제1 회전구동수단
218: 제2 회전구동수단
220: 제1 타겟
225a, 225b: 셔터
230: 제2 타겟
232: 플럭스
240: 제1 전원공급부
250: 제2 전원공급부
260: 가스공급수단
265: 연결관
270: 진공펌프
292a, 292b: 구동수단
295: 제3 타겟

도면

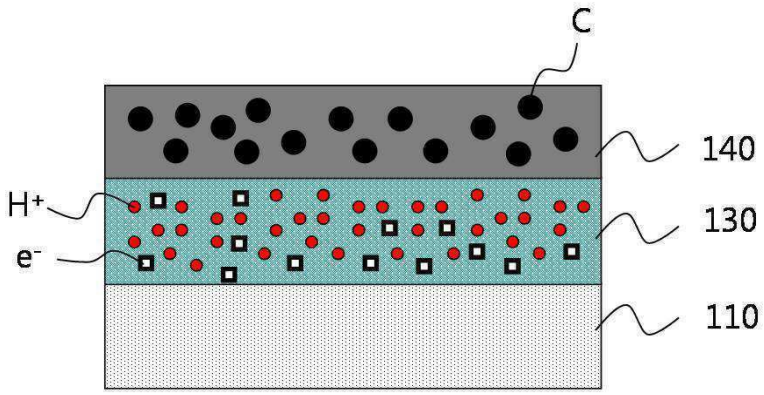
도면1



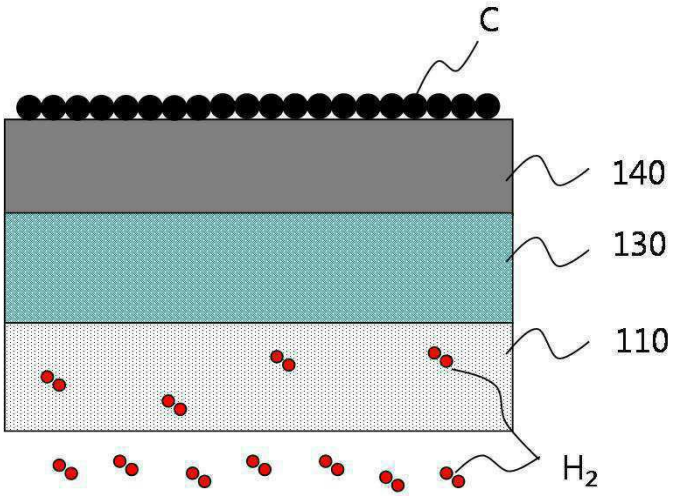
도면2



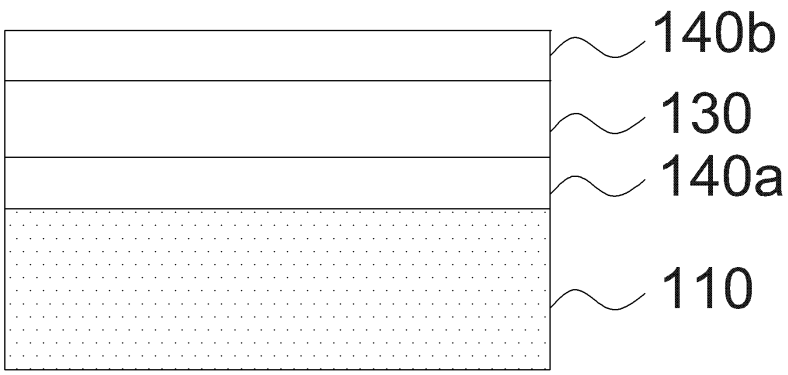
도면3



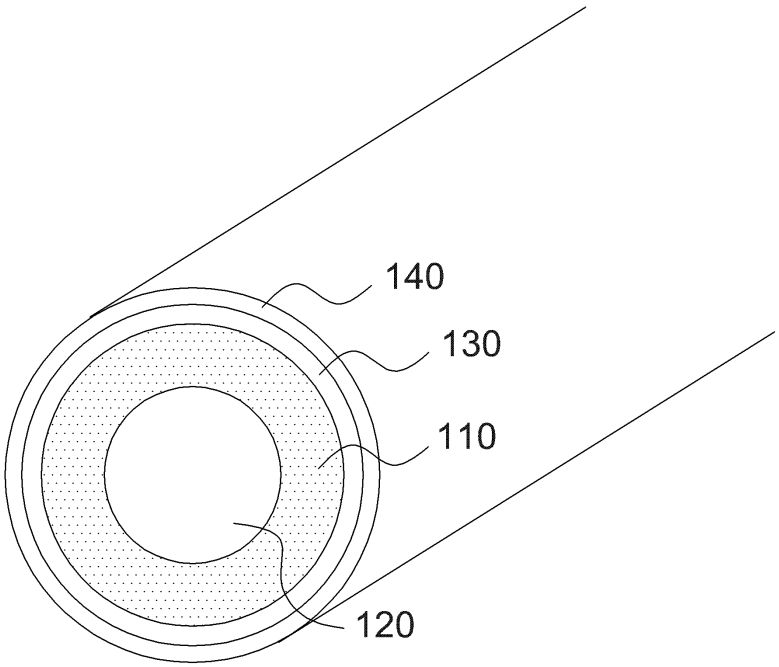
도면4



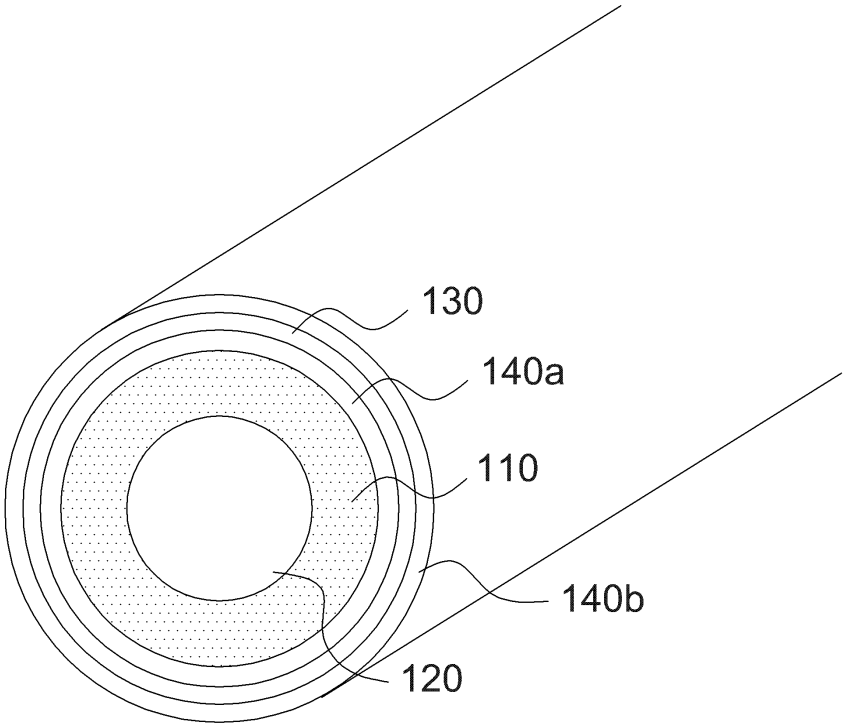
도면5



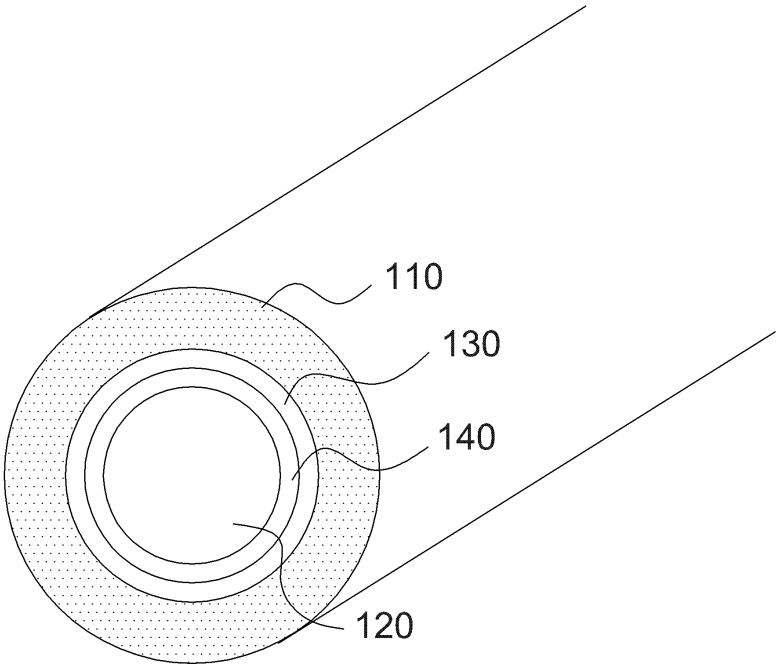
도면6



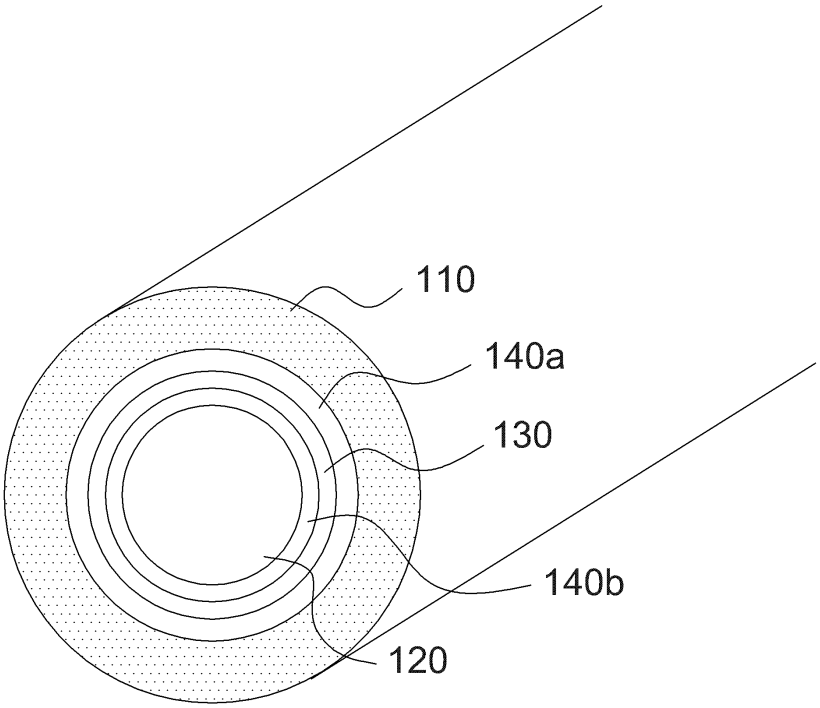
도면7



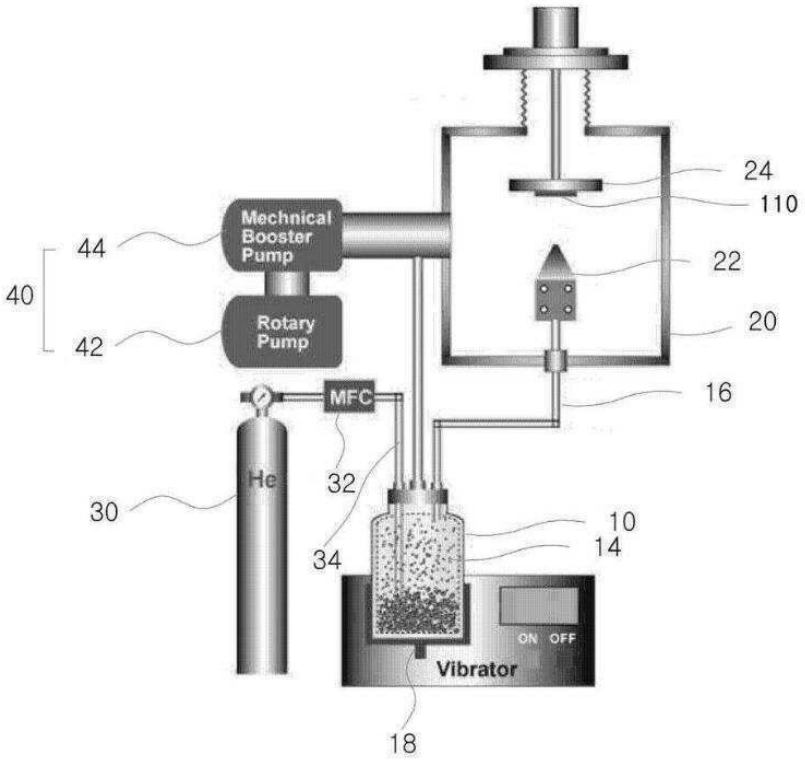
도면8



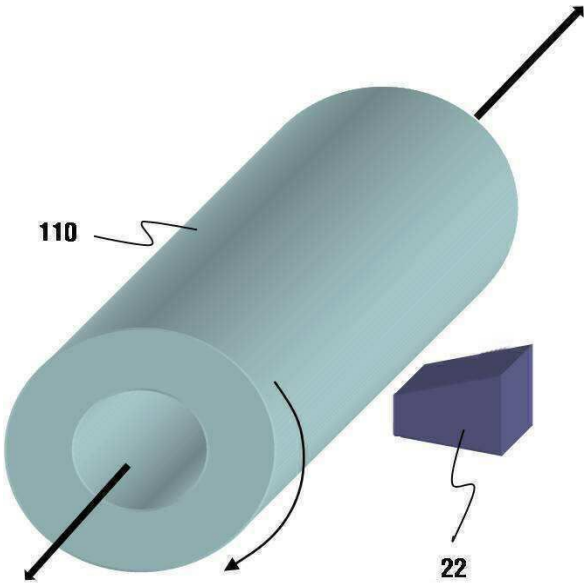
도면9


110
140a
130
140b
120

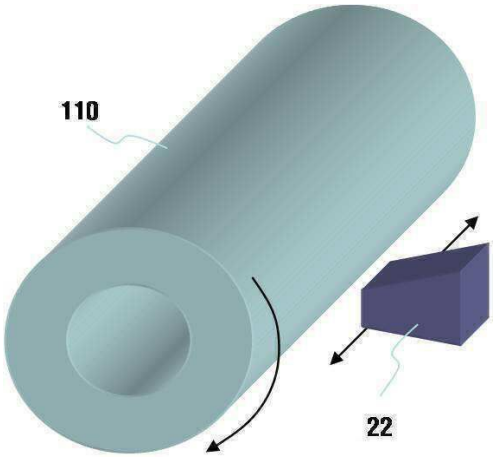
도면10


Mechnical Booster Pump
Rotary Pump
MFC
He
Vibrator
ON OFF
24
110
22
20
16
44
40
42
30
32
34
10
14
18

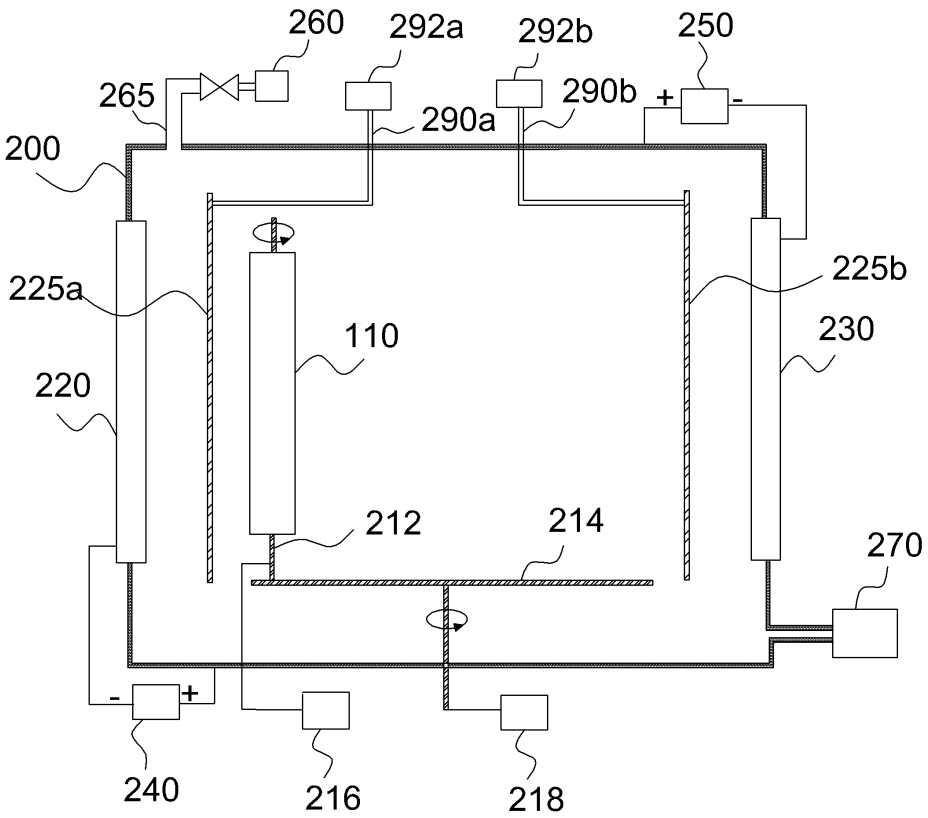
도면11



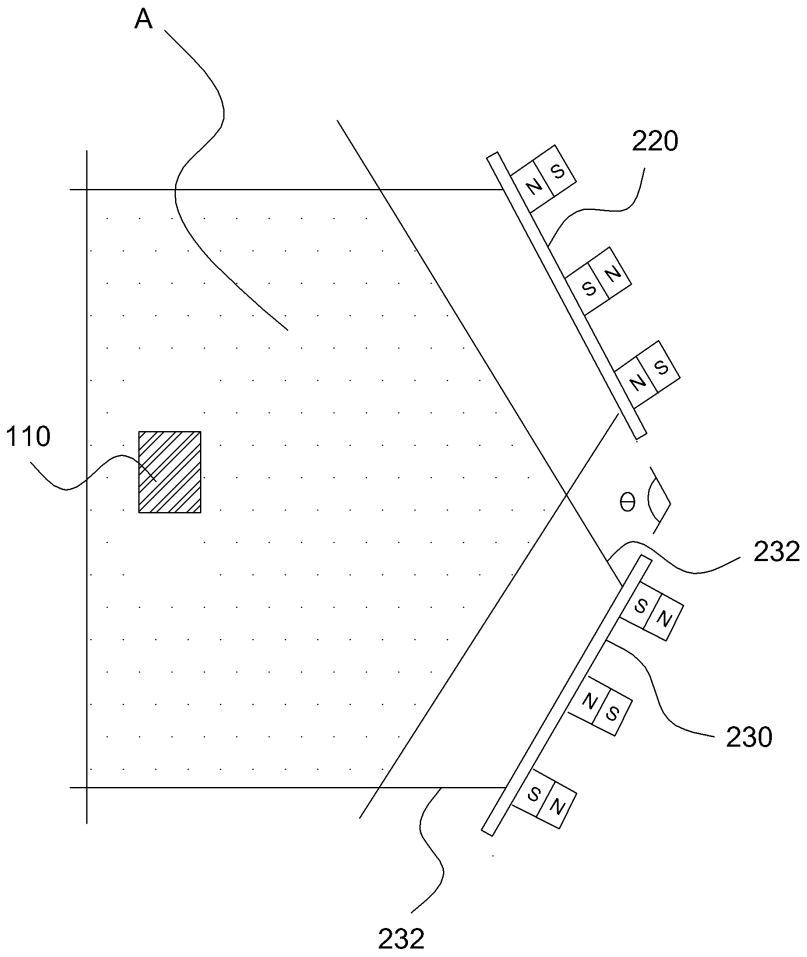
도면12



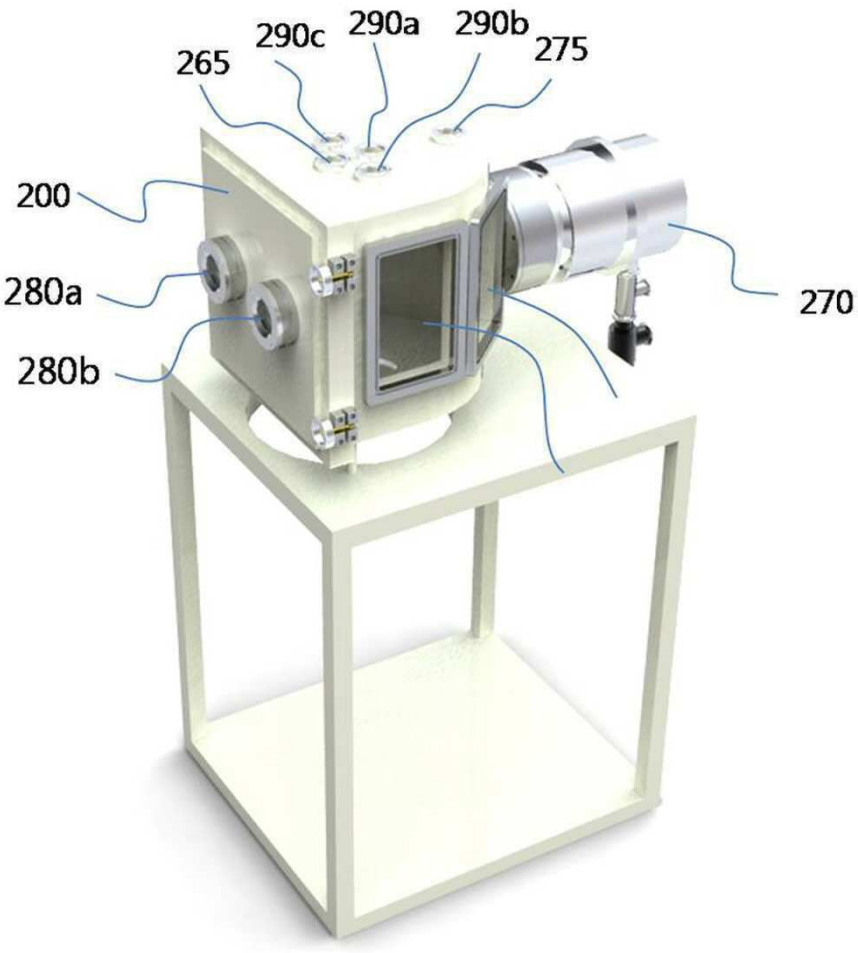
도면13


260
292a
292b
250
265
290b
+
-
290a
200
225a
225b
110
230
220
212
214
270
-
+
240
216
218

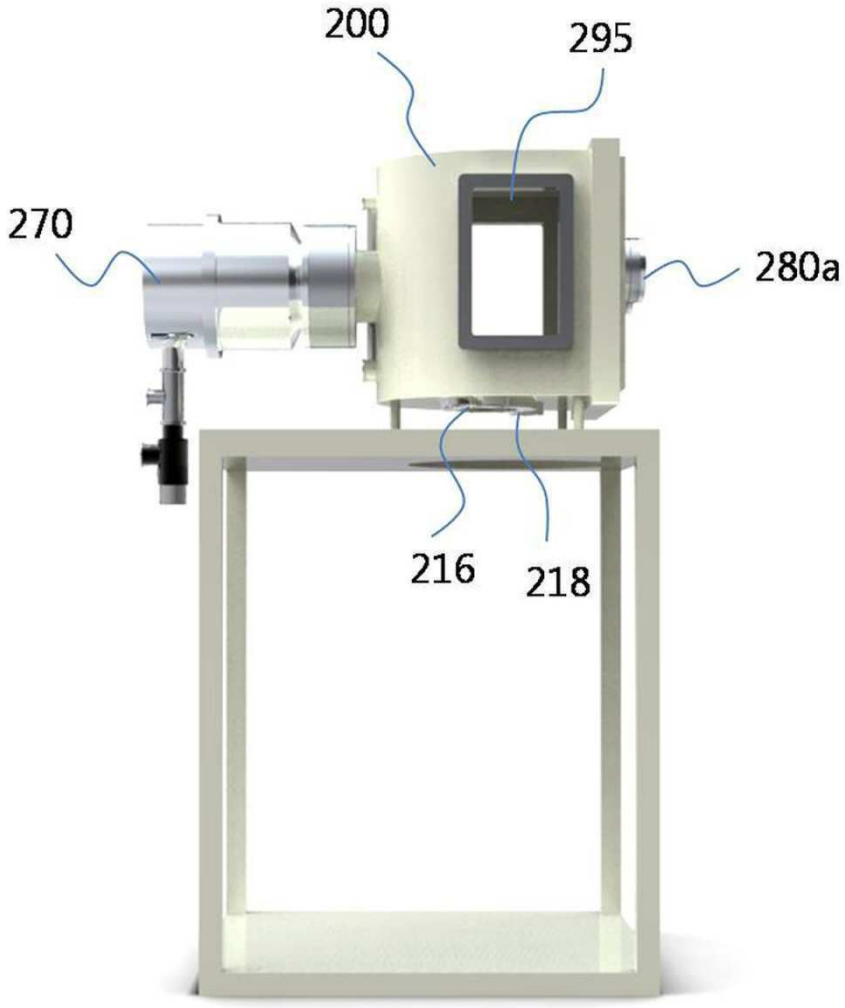
도면14



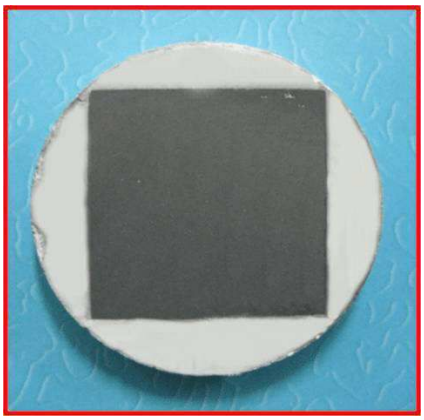
도면15



도면16



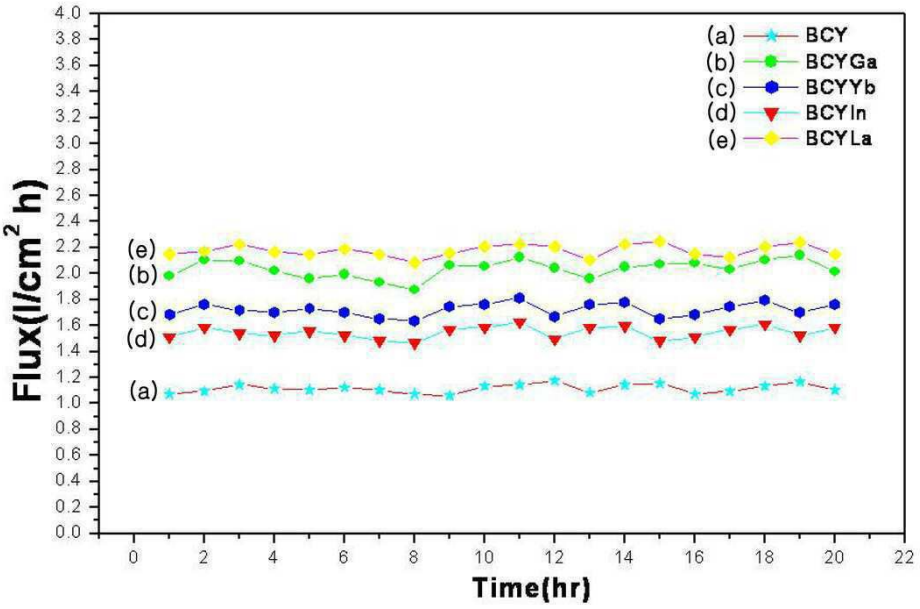
도면17



도면18

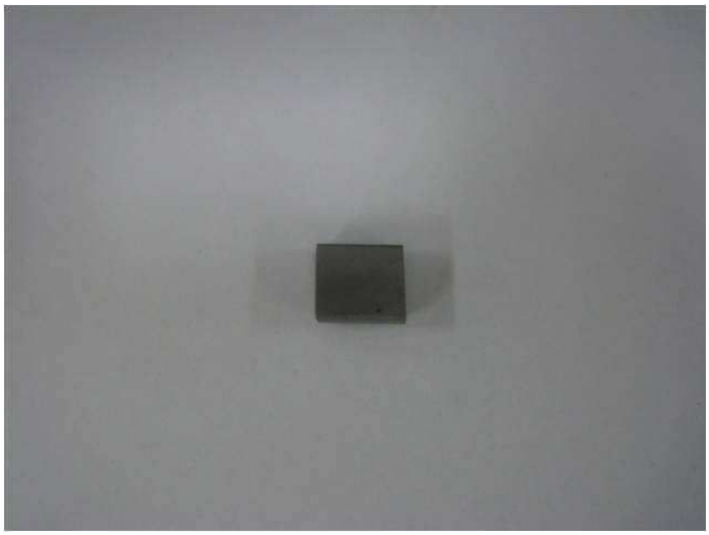
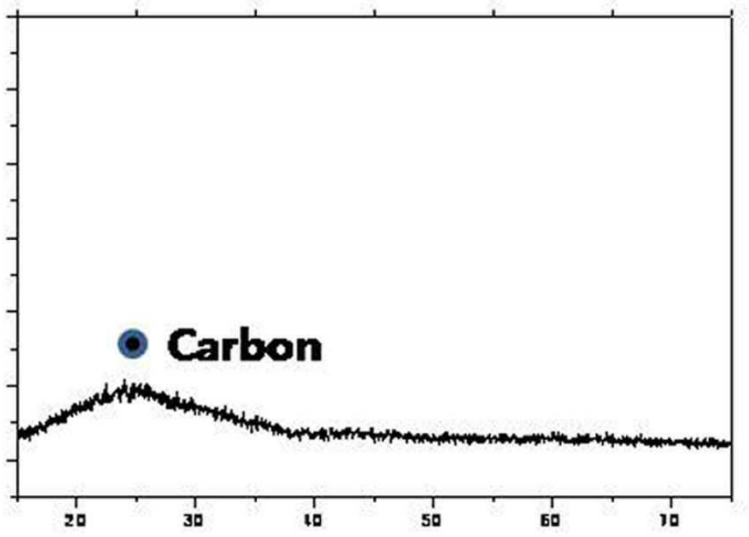
도면19

도면20



도면21

도면22



도면23