

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 11월 24일 (24.11.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2022/245080 A1

(51) 국제특허분류:

C25B 13/08 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/006988

(22) 국제출원일: 2022년 5월 16일 (16.05.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0063659 2021년 5월 17일 (17.05.2021) KR
10-2021-0066403 2021년 5월 24일 (24.05.2021) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)
[KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이정현 (LEE, Jung Hyun); 02803 서울특별시 성북구 중암로25길 30, 115동 1101호, Seoul (KR). 전성권 (JEON, Sung Kwon); 14587 경기도 부천시 조마루로 47, 2417동 301호, Gyeonggi-do (KR). 최주연 (CHOI, Ju Yeon); 10853 경기도 파주시 정담길 26, 201동 411호, Gyeonggi-do (KR). 김한수 (KIM, Han Soo); 13499 경기도 성남시 분당구 장미로 101, 826동 1301호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울특별시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

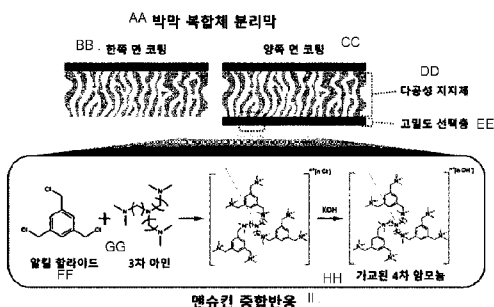
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING THIN FILM COMPOSITE MEMBRANE FOR ALKALINE WATER ELECTROLYSIS

(54) 발명의 명칭: 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법



AA ... Thin film composite membrane
BB ... Coat one surface
CC ... Coat two surfaces
DD ... Porous support
EE ... High-density selective layer
FF ... Alkyl halide
GG ... Tertiary amine
HH ... Cross-linked quaternary ammonium
II ... Menschutkin polymerization reaction

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a thin film composite membrane for alkaline water electrolysis, and to a thin film composite membrane for alkaline water electrolysis. The present invention can provide a thin film composite membrane which has excellent water electrolysis performance due to low mass transfer resistance and high ionic conductivity thereof compared to conventional high-density membranes and porous membranes, and is also highly safe by lowering gas permeability and minimizing gas mixing.

(57) 요약서: 본 발명은 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막을 제조하는 방법 및 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막에 관한 것으로, 본 발명은 기존의 고밀도 분리막 및 다공성 분리막에 비해 물질 전달 저항이 낮고 이온 전도도가 높아 수전해 성능이 뛰어나면서도 동시에 기체 투과성을 낮춰 기체 혼합을 최소화하여 높은 안전성을 갖는 박막 복합체 분리막을 제공할 수 있다.



WO 2022/245080 A1

명세서

발명의 명칭: 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막을 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 수전해 시스템은 물을 전기분해하여 수소를 얻는 방법이다. 각각의 전극에 전해질 용액이 지속적으로 공급되며, 환원극(cathode)과 산화극(anode)에서는 각각 수소와 산소 기체가 발생한다.
- [3] 알칼라인 수전해는 수산화이온을 포함한 알칼라인 전해질 용액을 사용하는 수전해 기술을 말하며, 수산화이온이 환원극과 산화극 사이에서 이동하며 양 전극의 반응을 매개한다. 알칼라인 전해질 환경은 염기성 분위기이므로 가격이 비교적 저렴한 비귀금속 계열의 니켈(Ni) 또는 은(Ag) 등을 촉매로 사용할 수 있는 장점이 있다.
- [4] 알칼라인 수전해 공정에서는 양 전극 사이에 분리막이 놓이게 되며, 이는 전극 사이의 물질 및 이온의 전달을 제어하는 핵심적인 역할을 한다. 분리막이 알칼라인 수전해 시스템에 효율적으로 적용되기 위해서는, 높은 수산화이온 전도도를 가져 수전해 시 필요한 전압부하를 낮출 필요가 있다. 또한, 산소 내 수소의 농도가 4% 이상으로 증가 시 폭발 위험성이 있기 때문에, 분리막은 환원극과 산화극에서 각각 생성되는 수소 및 산소 기체에 대한 낮은 투과성을 가져야 한다.
- [5] 종래의 알칼라인 수전해에서는 주로 다공성 분리막을 사용하였다. 대표적인 상용화된 알칼라인 수전해 분리막으로는 벨기에 Agfa사의 Zirfon®이 있고, 이는 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide) 지지체에 산화지르코늄(ZrO_2) 나노입자/폴리설피온(polysulfone)의 용액을 도포하고, 상전이를 통해 다공성의 구조로 제조된다.
- [6] Zirfon®은 알칼라인 안정성이 우수하고, 다공성 구조를 가져 물질 전달 저항이 낮다는 장점을 가진다. 하지만, 큰 표면 기공 크기(150 nm)와 높은 기공도(55%)로 인해 높은 기체 투과성을 가져, 생성된 산소와 수소가 쉽게 투과하여, 기체 혼합으로 인한 폭발 위험성이 높다. 또한, 두꺼운(500 ~ 600 μm) 분리막 구조로 인하여 전극 간의 간격이 커지기 때문에 높은 면적비저항을 나타내는 문제가 있다.
- [7] 이에, 종래의 다공성 분리막이 가지는 높은 기체 투과성으로 인한 위험을 줄이고자 기체 투과성이 낮은 고밀도 분리막이 연구되고 있지만, 고밀도 분리막은 높은 물질 전달 저항을 가지고 있어, 높은 전압부하를 가지고, 기계적 강도와 열화학적 안정성이 낮아 운전조건이 제한된다는 한계를 가지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 기존의 다공성 분리막과 고밀도 분리막이 가지는 단점을 동시에 해결하기 위한 것으로,
- [9] 기계적 강도와 열화학적 안정성을 높이고 물질 전달 저항을 낮추면서 높은 이온 전도도를 나타내며 이와 동시에 수전해 시 발생하는 기체의 투과성을 낮춰 기체 혼합을 최소화하여 안전성을 확보한 박막 복합체 분리막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명은 멘슈킨 중합반응(Menshutkin polymerization)을 통해 다공성 지지체 상에 또는 다공성 지지체의 기공 내부에 가교된 4차 암모늄 고분자 선택층을 형성하는 단계를 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [11] 본 발명은 또한, 다공성 지지체; 및
- [12] 상기 다공성 지지체의 한쪽 면, 양쪽 면 또는 기공 내부에 형성된 선택층을 포함하고,
- [13] 상기 선택층은 멘슈킨 중합반응(Menshutkin polymerization)을 통해, 다공성 지지체 상에 형성되거나 다공성 지지체 기공 내부에 세공 충전된 형태를 갖는 가교된 4차 암모늄 고분자인 박막 복합체 분리막을 제공한다.
- [14] 본 발명은 추가적으로, 다공성 지지체를 친수화 처리하는 단계를 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법, 및 친수화 처리된 다공성 지지체를 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막을 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 다공성 지지체를 친수화 처리함으로써 열화학적으로 안정한 알칼라인 수전해용 분리막을 제공하며, 다공성 지지체에 박막 선택층을 코팅함으로써, 낮은 물질 전달 저항 및 높은 이온 전도도를 가져 수전해 성능이 뛰어나면서 동시에 기체 투과도를 낮춰 기체의 투과 및 혼합을 방지할 수 있다. 이에 따라 높은 안전성과 수소 생산 효율을 갖는 알칼라인 수전해 공정을 구현할 수 있는 박막 복합체 분리막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 멘슈킨 중합반응을 활용한 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 나타낸 도면이다.
- [17] 도 2는 20 μm 두께의 다공성 지지체의 표면 구조를 주사전자현미경을 통하여 확인한 이미지를 나타낸 것이다.
- [18] 도 3은 실험예 1에 따른 실시예 2의 친수화 처리 전 및 후의 지지체의 표면 구조를 주사전자현미경을 통하여 확인한 이미지를 나타낸 것이다.
- [19] 도 4는 실험예 1에 따른 실시예 2 및 실시예 3의 분리막의 표면 구조를

주사전자현미경을 통하여 확인한 이미지를 나타낸 것이다.

- [20] 도 5는 실험예 6에 따른 1 M 수산화 칼륨 용액에서 수전해 시스템 구동 시 전압 부하 값을 비교한 그래프이다.
- [21] 도 6은 실험예 6에 따른 6 M 수산화 칼륨 용액에서 수전해 시스템 구동 시 전압 부하 값을 비교한 그래프이다.
- [22] 도 7은 실험예 6에 따른 6 M 수산화 칼륨 용액에서 수전해 시스템 구동 시 전압 부하 값을 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [23] 이하에서는, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [24] 한편, 본원에서 개시되는 각각의 설명 및 실시형태는 각각의 다른 설명 및 실시 형태에도 적용될 수 있다. 즉, 본원에서 개시된 다양한 요소들의 모든 조합이 본 발명의 범주에 속한다. 또한, 하기 기술되는 구체적인 서술에 의하여 본 발명의 범주가 제한된다고 할 수 없다.
- [25] 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [26] 본 발명은 멘슈킨 중합반응(Menshutkin polymerization)을 활용한 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [27] 구체적으로는, 다공성 지지체 상에 또는 다공성 지지체의 기공 내부에 멘슈킨 중합반응을 통해 4차 암모늄 고분자 박막 선택층을 형성하는 단계를 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [28] 멘슈킨 반응(Menshutkin reaction)은 3차 아민과 알킬 할라이드가 반응하여 4차 암모늄을 생성시키는 반응이다. 본 발명에 따른 멘슈킨 중합반응은 상기 멘슈킨 반응을 통해 가교된 4차 암모늄 고분자를 형성하는 것을 의미한다. 멘슈킨 중합반응으로 고밀도의 가교된 4차 암모늄 고분자 선택층을 다공성 지지체 상에 또는 다공성 지지체 기공 내부에 형성시키는 경우, 기체 투과도를 낮춰 안전성을 확보할 수 있으며, 강한 알칼라인 안정성 및 높은 이온 전도도를 가져 수전해 성능을 향상시킬 수 있다.
- [29] 본 발명에서 다공성 지지체는 폴리올레핀일 수 있으며, 시중에서 시판되는 제품을 이용하거나, 합성하여 사용할 수 있다.
- [30] 일 구체예에서, 다공성 지지체는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리메틸펜텐(polymethylpentene), 폴리부텐-1(polybutene-1), 폴리올레핀 엘라스토머(polyolefin elastomer), 폴리이소부틸렌(polyisobutylene), 에틸렌프로필렌 고무(ethylene propylene rubber), 폴리설폰(polysulfone), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리이소부틸렌(polyisobutylene), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 테프론(polytetrafluoroethylene), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide),

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리에테르설향(polyethersulfone), 폴리스틸렌(polystyrene), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리비닐플루라이드(polyvinylfluoride), 에틸렌비닐알코올(ethylene vinyl alcohol), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리비닐리덴 플루라이드(polyvinylidene fluoride) 및 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 고분자 성분을 사용할 수 있다.

- [31] 일 구체예에서, 다공성 지지체의 종류는 특별히 제한되지 않으나 바람직하게는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 지지체를 사용할 수 있다.
- [32] 일 구체예에서, 다공성 폴리올레핀 지지체의 중량평균분자량은 10,000 ~ 5,000,000 g mol⁻¹일 수 있다.
- [33] 일 구체예에서, 다공성 폴리올레핀 지지체의 수접촉각은 120도 이하일 수 있다.
- [34] 일 구체예에서, 다공성 폴리올레핀 지지체는 연신 공정을 기반으로 한 건식 공법(dry process)과 추출 공정을 기반으로 한 습식 공법(wet process)을 통해 제조될 수 있고, 보다 바람직하게는 습식 공법을 통해 제조될 수 있다.
- [35] 일 구체예에서, 다공성 폴리올레핀 지지체는 이를 구성하는 고분자와 희석제를 용융 압출하고, 액-액 상분리를 진행시켜 시트 형태로 제조한 후, 연신하는 방법을 통해서도 제조될 수 있다. 여기서, 상기 희석제의 함량은 전체 중량 대비 10 ~ 80 중량% 일 수 있으며, 희석제는 노난(nonane), 데칸(decane), 파라핀 오일(paraffin oil), 데칼린(decalin)과 같은 지방족(aliphatic) 또는 고리형 탄화수소(cyclic hydrocarbon), 또는 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate), 디옥틸프탈레이트(dioctyl phthalate)와 같은 프탈산 에스테르(phthalic acid ester) 등의 유기 액상 화합물일 수 있다.
- [36] 상기 다공성 폴리올레핀 지지체를 제조 시, 필요에 따라 UV 안정제, 대전방지제, 산화안정제, 유/무기 핵제(nucleating agent) 등 특정 기능 향상을 위한 일반적인 첨가제들을 추가로 포함할 수 있다.
- [37] 일 구체예에서, 다공성 지지체의 기공 크기는 특별히 제한되지 않으나, 0.5 nm ~ 100 μ m일 수 있다. 구체적으로 기공 크기가 10 μ m 이하, 1 μ m 이하, 500 nm 이하, 200 nm 이하, 100 nm 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 1 nm ~ 10 μ m, 1 nm ~ 1 μ m, 또는 1 ~ 100 nm 일 수 있다.
- [38] 일 구체예에서, 다공성 지지체의 기공도는 특별히 제한되지 않으나, 0.5 ~ 90%일 수 있으며, 구체적으로는 10 ~ 90%일 수 있다.
- [39] 일 구체예에서, 다공성 지지체의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 ~ 1000 μ m일 수 있다. 보다 구체적으로, 1 ~ 100 μ m, 1 ~ 50 μ m, 3 ~ 40 μ m, 또는 5 ~ 30 μ m의 두께를 가질 수 있다.
- [40] 본 발명의 제조 방법은 가교된 4차 암모늄 고분자 선택층을 형성하기 전에, 상기 다공성 지지체를 친수화 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

- [41] 친수화 처리를 하는 경우, 소수성의 다공성 지지체에 친수성을 부여할 수 있으며, 기체 투과도를 낮추면서 수산화이온의 전도도를 향상시킬 수 있고, 선택층의 형성이 용이해질 수 있다.
- [42] 친수화 처리는 다공성 지지체의 단면, 양면 또는 기공 내부 표면에 처리될 수 있다.
- [43] 다공성 지지체의 친수화 처리는 플라즈마(plasma), 단원자층 증착(atomic layer deposition), 화학기상 증착(chemical vapor deposition), 무기물 코팅, 유기물 코팅 또는 화학적 산화 처리 중 하나 이상으로 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 유기물 코팅 처리일 수 있다.
- [44] 상기 유기물 코팅은 하이드록실(hydroxyl), 카르복실(carboxyl), 아민(amine)과 같은 친수성 기능기를 포함하는 올리고머 혹은 고분자 물질을 코팅하는 것일 수 있다. 예를 들어 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 에틸렌비닐알코올(ethylene vinyl alcohol), 폴리도파민(polydopamine), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리메타크릴산(polymethacrylic acid), 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol), 폴리프로필렌글라이콜(polypropylene glycol), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 탄닌산(tannic acid), 폴리비닐아민(polyvinyl amine), 폴리(4-스틸렌 설펜산)(poly(4-styrene sulfonic acid)), 폴리(비닐설펜 산)(poly(vinylsulfonic acid)), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone) 및 셀룰로오스(cellulose)계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 고분자 성분을 코팅하는 것일 수 있다.
- [45] 상기 친수화 처리에 있어, 유기물 코팅의 안정성을 높이기 위해, 유기물을 코팅한 다음 가교하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [46] 상기 가교는 글리옥살(glyoxal), 글루탈알데하이드(glutaraldehyde), 에피클로로히드린(epichlorohydrin), 붕산(boric acid), 말레산(maleic acid), 시트르산(citric acid) 및 테트라에틸오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 활용하여 가교하는 것일 수 있다.
- [47] 본 발명에서 친수화 처리 후 다공성 지지체를 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 세척 용매로는 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 물 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다.
- [48] 상기 선택층은 친수화된 다공성 지지체 상에 또는 친수화된 다공성 지지체의 기공 내부에 멘슈킨 중합반응을 통해 제조될 수 있다. 선택층은 다공성 지지체 상의 한쪽 면, 양쪽 면 또는 기공 내부에 제조될 수 있다.
- [49] 다공성 지지체 기공 내부에 선택층이 형성되는 경우, 다공성 지지체의 기공 내부에 선택층이 세공 충전된 형태를 나타낼 수 있다.
- [50] 다공성 지지체 상에 선택층이 형성될 경우, 선택층의 두께는 1 내지 100 μm , 1 내지 50 μm , 3 nm 내지 1 μm , 5 내지 500 nm 또는 5 내지 200 nm일 수 있다.

- [51] 상기 멘슈킨 중합반응은 계면중합법, 침지코팅(dip coating)법, 회전코팅(spin coating)법, 층상조립(layer-by-layer)법, 슬롯코팅(slot coating)법 또는 분사코팅(spray coating)법으로 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 계면중합법으로 수행될 수 있다.
- [52] 본 발명에 따른 선택층은 다공성 지지체에 3차 아민 계열의 단량체를 포함하는 제 1 용액과 알킬 할라이드 계열의 단량체를 포함하는 제 2 용액을 함침 또는 도포하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액의 단량체들 간 중합반응을 통해 형성될 수 있다.
- [53] 여기서, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액의 함침 또는 도포는 다공성 지지체에 3차 아민 계열의 단량체를 포함하는 제 1 용액을 먼저 함침 또는 도포한 다음 알킬 할라이드 계열의 단량체를 포함하는 제 2 용액을 함침 또는 도포하는 것일 수 있다. 또는 그 반대로, 상기 제 2 용액을 먼저 함침 또는 도포한 다음 제 1 용액을 함침 또는 도포하는 것일 수 있으며, 또 다르게는, 제 1 용액 및 제 2 용액을 동시에 함침 또는 도포하는 것일 수 있다.
- [54] 중합반응을 위한 상기 제 1 용액의 용매와 제 2 용액의 용매는 서로 상이하고, 서로 섞이지 않는 성질을 나타낼 수 있다.
- [55] 상기 3차 아민 계열의 단량체는 멘슈킨 중합반응의 반응물로서 가교된 4차 암모늄 고분자를 형성할 수 있는 3차 아민기를 포함하는 단량체라면 특별히 제한되지 않는다.
- [56] 상기 3차 아민 계열의 단량체는 3차 아민기를 2개 이상 포함할 수 있다. 3차 아민기를 2개 이상 포함하는 경우, 알킬 할라이드 단량체와 반응하여 가교된 형태의 중합체를 용이하게 형성할 수 있다.
- [57] 상기 3차 아민 계열의 단량체는 분자량이 $50 \sim 1,000,000 \text{ g mol}^{-1}$ 범위의 물질일 수 있다.
- [58] 상기 3차 아민 계열의 단량체는 *N,N,N',N'*-테트라메틸메틸렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethylmethylenediamine), *N,N,N',N'*-테트라메틸에틸렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine), *N,N,N',N',N''*-펜타메틸디에틸렌트리아민(*N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine), 1,1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민(1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine), 트리스-(2-(디메틸아미노)에틸)아민 (tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine), 트리스(디메틸아미노)메탄(tris(dimethylamino)methane), 테트라메틸-1,3-디아미노프로판(tetramethyl-1,3-diaminopropane), *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,4-부탄디아민(*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,4-butanediamine), *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,6-헥사메틸렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-hexamethylenediamine), 1,4-디메틸피페라진(1,4-dimethylpiperazine), 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자사이클로노난(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane), 1,4,8,11-테트라메틸-1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라데칸(1,4,8,11-tetramethyl

-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane), *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,4-phenylenediamine), *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,3-페닐렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,3-phenylenediamine), 1,4-비스(디페닐아미노)벤젠(1,4-bis(diphenylamino)benzene), 4,4'-트리메틸렌비스(1-메틸피페리딘)(4,4' hexamine), 알트레타민(altretamine) 및 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 가장 바람직하게는 *N,N,N',N',N''*-펜타메틸디에틸렌트리아민(*N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine) 일 수 있다.

- [59] 일 구체예에서, 3차 아민 계열의 단량체를 포함하는 제 1 용액의 용매 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 물, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 이소프로판올(isopropanol), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 아세톤(acetone), 클로로포름(chloroform), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 디메틸프탈레이트(dimethyl phthalate), 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate), 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), *N*-메틸-2-피롤리돈(*N*-methyl-2-pyrrolidone), 아세토페논(acetophenone) 및 아세토나이트릴(acetonitrile)로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 3차 아민 계열의 단량체가 *N,N,N',N',N''*-펜타메틸디에틸렌트리아민(*N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine)인 경우, 바람직한 제 1 용액의 용매로는 디메틸프탈레이트일 수 있다.
- [60] 상기 알킬 할라이드 계열의 단량체는 멘슈킨 중합반응의 반응물로서 가교된 4차 암모늄 고분자 박막을 형성할 수 있는 알킬 할라이드기를 포함하는 단량체라면 특별히 제한되지 않는다.
- [61] 상기 알킬 할라이드 계열의 단량체는 알킬 할라이드기를 2개 이상 포함할 수 있다. 알킬 할라이드기를 2개 이상 포함하는 경우, 3차 아민 계열의 단량체와 반응하여 가교된 형태의 중합체를 용이하게 형성할 수 있다.
- [62] 상기 알킬 할라이드 계열의 단량체는 분자량이 50 ~ 1,000,000 g mol⁻¹ 범위의 물질일 수 있다.
- [63] 상기 알킬 할라이드 계열의 단량체는 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane), 1,3-디클로로프로판(1,3-dichloropropane), 1,3-디브로모프로판(1,3-dibromopropane), 1,4-디클로로부탄(1,4-dichlorobutane), 1,4-디브로모부탄(1,4-dibromobutane), 1,4-디아이오도부탄(1,4-diiodobutane), 1,6-디클로로헥산(1,6-dichlorohexane), 1,2-비스(브로모메틸)벤젠(1,2-bis(bromomethyl)benzene), 1,3-비스(브로모메틸)벤젠(1,3-bis(bromomethyl)benzene), 1,4-비스(브로모메틸)벤젠(1,4-bis(bromomethyl)benzene), 1,3,5-트리스(브로모메틸)벤젠(1,3,5-tris(bromomethyl)benzene),

2,6-비스(브로모메틸)나프탈렌(2,6-bis(bromomethyl)naphthalene) 및 1,4-비스(1,2-디브로모에틸)벤젠(1,4-bis(1,2-dibromoethyl)benzene)에서 선택된 하나 이상일 수 있으며, 가장 바람직하게는

1,3,5-트리스(브로모메틸)벤젠(1,3,5-tris(bromomethyl)benzene)일 수 있다.

- [64] 일 구체예에서, 알킬 할라이드 계열의 단량체를 포함하는 제 2 용액의 용매 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 *n*-헥산(*n*-hexane), 펜탄(pentane), 사이클로헥산(cyclohexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 데칸(decane), 도데칸(dodecane), 사염화탄소(tetrachloromethane), 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 클로로포름(chloroform), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), *N*-메틸-2-피롤리돈(*N*-methyl-2-pyrrolidone), 아세토페논(acetophenone), 아세토나이트릴(acetonitrile), 디메틸프탈레이트(dimethyl phthalate), 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate), 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide) 및 아이소파라핀(isoparaffin)으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 알킬 할라이드 계열의 단량체가 1,3,5-트리스(브로모메틸)벤젠인 경우, 바람직한 제 2 용액의 용매로는 *n*-헥산일 수 있다.

- [65] 일 구체예에서, 계면중합 시, 제 1 용액의 용매와 제 2 용액의 용매의 혼합을 증가시킬 경우, 선택층이 다공성 지지체 내부에 세공 충전된 형태의 박막 복합체 분리막도 제조할 수 있다.

- [66] 본 발명은 또한, 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 한쪽 면, 양쪽 면 또는 기공 내부에 형성된 선택층을 포함하고, 상기 선택층은 멘슈킨 중합반응(Menshutkin polymerization)을 통해, 다공성 지지체 상에 형성되거나 다공성 지지체 기공 내부에 세공 충전된 형태를 갖는 가교된 4차 암모늄 고분자인 박막 복합체 분리막을 제공한다.

- [67] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 전술한 박막 복합체의 제조 방법에 의해 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 높은 이온 전도도 및 낮은 물질 전달 저항을 가져 높은 수전해 성능을 나타내면서, 낮은 기체 투과도를 가져 기체 혼합을 방지하여 안전성을 확보할 수 있다.

- [68] 본 발명의 박막 복합체 분리막에 대한 내용은 상기 박막 복합체 분리막의 제조 방법에 전술한 내용을 동일하게 적용할 수 있다.

- [69] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 다공성 지지체는 친수화 처리된 다공성 지지체일 수 있다. 상기 친수화 처리는 상기 박막 복합체 분리막의 제조 방법에서 전술한 바와 같다.

- [70] 또한, 본 발명은 다공성 지지체를 친수화 처리하는 단계를 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.

- [71] 여기서, 친수화 처리 및 다공성 지지체에 대한 설명은 상기 멘슈킨 중합반응을 활용한 박막 복합체 분리막의 제조 방법에서 전술한 내용을 동일하게 적용할 수 있다.

- [72] 선택층 없이 다공성 지지체의 친수화 처리만으로도 상용되고 있는 다공성 분리막보다 우수한 수전해 성능과 낮은 기체 투과도 및 높은 안전성을 나타낼 수 있다.
- [73] 상기 친수화 처리는 유기물 코팅으로 수행되는 것일 수 있다. 유기물 코팅은 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)으로 다공성 지지체에 친수성 고분자가 결합되어, 형성 방법이 용이하다.
- [74] 일 구체예에서, 상기 다공성 지지체는 폴리올레핀(polyolefin)이고, 상기 친수화 처리는 폴리올레핀 상에 에틸렌비닐알코올(ethylene vinyl alcohol)을 코팅시키는 것일 수 있다.
- [75] 본 발명은 또한, 친수화 처리된 다공성 지지체를 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막을 제공한다. 이러한 박막 복합체 분리막은 다공성 지지체를 친수화 처리하는 단계를 포함하는 제조 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 친수화 처리 및 다공성 지지체에 대한 설명은 상기 멘슈킨 중합반응을 활용한 박막 복합체 분리막의 제조 방법에서 전술한 내용을 동일하게 적용할 수 있다.
- [76] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예 및 실험예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예 및 실험예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [77]
- [78] 실시예
- [79] 재료 선정
- [80] (1) 다공성 지지체: 습식공법으로 제조된 다공성 폴리에틸렌(polyethylene) 지지체를 사용하였다. 구조는 유사하며 9 μm 두께(표면 기공 크기 <100 nm, 기공도 51%)의 폴리에틸렌 지지체와 20 μm 두께(표면 기공 크기 <100 nm, 기공도 47%)의 폴리에틸렌 지지체를 준비하였다.
- [81] 도 2에는 20 μm 두께의 폴리에틸렌 지지체의 단면도를 나타내었으며, 폴리에틸렌 지지체는 앞, 뒷면의 구조가 유사하며, 균일하면서도 기공연결도가 우수한 단면 구조를 가진다.
- [82] (2) 친수화 처리용 물질: 지지체의 친수화 코팅 물질로 에틸렌비닐알코올(ethylene vinyl alcohol)을 사용하고, 친수화 코팅 물질을 녹이기 위한 용매로는 아이소프로판올(isopropanol)과 물을 사용하였다.
- [83] (3) 선택층 제조를 위한 멘슈킨 중합반응 단량체 및 용매: 서로 섞이지 않는 두 용매에 녹아 있는 단량체 간의 중합반응인 계면중합을 활용하였다. 사용된 용매로는 디메틸프탈레이트(dimethyl phthalate), *n*-헥산(*n*-hexane) 그리고 이에 포함되는 3차 아민 계열 단량체는 *N,N,N',N',N''*-펜타메틸디에틸렌트리아민(*N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine), 알킬 할라이드 계열 단량체로는 1,3,5-트리스(브로모메틸)벤젠(1,3,5-tris(bromomethyl)benzene)을 사용하였다.
- [84] (4) 비교예 1 및 2

- [85] 비교예 1로 상용 다공성 분리막인 Agfa사의 Zirfon® 분리막을 준비하였다.
- [86] 비교예 2로 상용 고밀도 분리막인 Fumatech사의 FAA-3-50 분리막을 준비하였다.
- [87] **제조예 1. 실시예 1의 지지체 제조**
- [88] 하기 (1) 단계를 거쳐 실시예 1의 지지체를 제조하였다.
- [89] **(1) 다공성 지지체의 친수화 처리 단계**
- [90] 에틸렌비닐알코올을 이소프로판올(isopropanol)과 물이 동일한 부피비로 혼합된 용매에 0.5 g L⁻¹의 농도로 80 °C 열을 가하여 녹인 후, 25 °C까지 식혔다. 제조된 용액에 9 μm 두께(표면 기공 크기 <100 nm, 기공도 51%)의 폴리에틸렌 지지체를 24시간 동안 담지시켰다. 담지 후, 잔여 용매를 제거하기 위하여 물을 이용하여 세척한 뒤, 90 °C 오븐에서 1시간 동안 건조시켰다.
- [91]
- [92] **제조예 2. 실시예 2의 지지체 제조**
- [93] 상기 제조예 1에 따른 실시예 1의 제조에서 폴리에틸렌 지지체를 20 μm 두께(표면 기공 크기 <100 nm, 기공도 47%)의 폴리에틸렌 지지체로 변경한 것 외엔 동일한 방식으로 실시예 2의 지지체를 제조하였다.
- [94]
- [95] **제조예 3. 실시예 3의 분리막 제조**
- [96] 상기 제조예 2에 추가로, 하기 (2) 단계를 거쳐 실시예 3의 분리막을 제조하였다.
- [97] **(2) 멘슈킨 계면중합반응을 이용한 다공성 지지체 상에 선택층의 형성 단계**
- [98] 앞서 제작된 친수화 처리된 다공성 폴리에틸렌 지지체 위에, 멘슈킨 계면중합반응을 이용하여 고밀도의 박막 선택층을 합성하였다.
- [99] 1) *N,N,N',N',N''*-펜타메틸디에틸렌트리아민을 디메틸프탈레이트 용매에 100 g L⁻¹로 녹인 후, 친수화된 폴리에틸렌 지지체를 1시간 담지시켰다.
- [100] 2) 담지한 지지체를 꺼내 표면의 과잉 용액을 롤러로 적당히 제거한 후, 1,3,5-트리스(브로모메틸)벤젠을 *n*-헥산에 2 g L⁻¹로 녹인 용액에 담지시켜 25 °C에서 24시간 동안 반응시켰다.
- [101] 3) 반응 후, 분리막을 꺼내 표면에 남은 용액을 *n*-헥산으로 세척하고, 25 °C에서 5분 동안 건조시켰다.
- [102] 4) 미반응된 단분자들을 추가 가교 반응시키기 위하여, 70 °C 오븐에서 5분 동안 반응시켰다.
- [103] 5) 이후, 1 M 수산화칼륨 용액에 1시간 이상 담지시켜, 반응 후 생성된 브로모이온(Br⁻)을 수산화이온(OH⁻)으로 교환시켰다.
- [104]
- [105] **실험예 1. 지지체/분리막 표면 관찰**
- [106] 상기 제조예 2에서 제조된 실시예 2의 지지체의 표면을 주사전자현미경을 통하여 확인하였으며, 다양한 위치에서 확인하여 도 3에 나타내었다.

[107] 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 친수성 코팅 이후에도 폴리에틸렌 지지체의 다공성 구조가 유지됨을 확인할 수 있다. 특히, 친수화된 폴리에틸렌 지지체의 표면 기공 크기는 약 100 nm 이하로 상용 Zirfon® 분리막인 비교예 1의 표면 기공 크기(약 150 nm)보다 작아, 기체 투과를 낮출 수 있음을 알 수 있다.

[108] 한편, 상기 제조예 3에서 제조된 실시예 3의 분리막 표면을 주사전자현미경을 통하여 확인하였으며, 다양한 위치에서 확인하여 도 4에 나타내었다. 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 친수성 다공성 지지체에 선택층을 합성할 경우, 표면 기공 구조가 막힌 것으로부터 박막 복합체가 형성되었음을 확인할 수 있다.

[109]

[110] **실험예 2. 지지체의 친수성 확인**

[111] 상기 제조예 1 및 2에서 에틸렌비닐알코올로 친수성 코팅하기 전과 후의 폴리에틸렌 지지체의 친수성을 수접촉각을 통하여 확인하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[112] [표1]

	실시예 1 (두께 9 μm)		실시예 2 (두께 20 μm)	
	코팅 전	코팅 후	코팅 전	코팅 후
수접촉각 ($^{\circ}$)	113	47	119	55

[113] 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 두께가 9 μm 와 20 μm 로 서로 다른 실시예 1 및 2의 폴리에틸렌 지지체 모두, 에틸렌비닐알코올 코팅 이후 수접촉각이 크게 낮아져, 코팅을 통해 친수성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[114]

[115] **실험예 3. 기체 투과 특성**

[116] 실시예 1 내지 3과 비교예 1의 기체 투과 특성을 평가하기 위하여 용존수소투과도를 측정하였다. 용존수소투과도는 수투과도를 이용하여 평가하였고, 수투과도는 증류수를 원수로 사용하여, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 데드엔드셀 장비를 이용하여 측정하였다.

[117] 구체적으로, 측정압력(차압)에서 투과된 증류수의 양을 측정하여 수투과도를 계산하였고, 증류수에 수소기체가 포화되었다고 가정하고 용존수소투과도를 산출하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[118] [표2]

	실시에 1 (두께 9 μm)	실시에 2 (두께 20 μm)	실시에 3 (박막 복합체 분리막)	비교예 1 (Zirfon 분리막)
용존수소투과 도 ($\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ bar^{-1})	7.8×10^{-14}	7.9×10^{-14}	4.3×10^{-15}	6.8×10^{-10}

[119] 표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시에 1 내지 3의 지지체 또는 박막 복합체 분리막은, 상용 다공성 분리막(Zirfon)인 비교예 1에 비해 용존수소투과도가 매우 낮음을 확인할 수 있다. 이 결과를 통해 폴리에틸렌 지지체 혹은 이를 기반으로 한 박막 복합체 분리막을 수전해 시스템에 적용할 경우, 낮은 기체 투과성을 가져 안전성을 확보할 수 있으며, 저부하 운전에서도 기체가 잘 투과하지 않아 부하변동에 대응하여 유연하게 작동이 가능함을 확인하였다.

[120]

[121] 실험예 4. 면적비저항 측정

[122] 실시에 1 내지 3과 비교예 1의 면적비저항을 H형 전해셀을 사용하여, 임피던스분광법으로 측정하였다. 알칼라인 전해질로는 2 M 수산화칼륨 용액 25 $^{\circ}\text{C}$ 를 사용하였다. 측정된 면적비저항을 하기 표 3에 나타내었다.

[123] [표3]

	실시에 1 (두께 9 μm)	실시에 2 (두께 20 μm)	실시에 3 (박막 복합체 분리막)	비교예 1 (Zirfon 분리막)
면적비저항 (mOhm cm^2)	61	68	68	379

[124] 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시에 1 내지 3의 지지체 또는 분리막은, 상용 다공성 분리막(Zirfon)인 비교예 1에 비해 면적비저항이 매우 낮음을 확인할 수 있다. 이 결과를 통해 폴리에틸렌 지지체 혹은 이를 기반으로 한 박막 복합체 분리막을 수전해 시스템에 적용할 경우, 낮은 면적비저항을 가져 효율적인 수전해 시스템 운용이 가능하다.

[125]

[126] 실험예 5. 기계적 강도 측정

[127] 실시에 2 및 3과 비교예 1 및 2의 기계적 강도를 만능재료시험기를 이용하여 측정하였다. 기계적 강도는 면적 75 mm^2 (5 mm $\times$ 15 mm)인 지지체 또는 분리막을 증류수에 젖은 상태로 20 mm/분의 속도로 연신하여 측정하였고,

측정된 기계적 강도를 하기 표 4에 나타내었다.

[128] [표4]

	실시에 2 (두께 20 μm 지지체)	실시에 3 (박막 복합체 분리막)	비교예 1 (Zirfon 분리막)	비교예 2 (FAA-3-50 분리막)
영률(MPa)	628	593	62	25
인장강도(MPa)	141	145	23	10
연신율(%)	137	143	62	119

[129] 표 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시에 2 및 3의 지지체 또는 분리막은, 상용 다공성 분리막(Zirfon)인 비교예 1 및 상용 고밀도 분리막(FAA-3-50)인 비교예 2에 비해 높은 기계적 강도를 지닌 것을 알 수 있다. 이 결과를 통해 폴리에틸렌 지지체 혹은 이를 기반으로 한 박막 복합체 분리막을 수전해 시스템에 적용할 경우, 높은 기계적 강도로 인한 치수 안정성을 확보할 수 있어, 안정적인 수전해 시스템 운용이 가능하다.

[130]

[131] 실험예 6. 전압부하 특성

[132] 실시에 1 내지 3 및 비교예 1 및 2의 성능을 전류에 따른 전압을 측정하여 평가하였다.

[133] 구체적으로, 반응면적 20 cm^2 를 갖고 체결압(200 kgf)을 일정하게 유지하면서 성능을 평가할 수 있는 load cell을 이용하여 측정하였으며, 전해질로는 1 M (상용 고밀도 분리막 측정 조건), 6 M (상용 다공성 분리막 측정 조건) 수산화칼륨 용액 80 $^{\circ}\text{C}$ 를 사용하였다. 전극 촉매로 환원극은 레이니 니켈(Raney nickel)을, 산화극은 니켈(nickel)-철 층상이중수산화물(layered double hydroxide)을 사용하였다. 또한, 니켈폼(110 ppi) 확산체를 전극 지지체로 사용하였으며, 직선형 채널이 형성된 니켈 분리판을 적용하였다. 먼저, 실시에 3과 비교예 2에 대해, 1 M 수산화 칼륨 용액 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수전해 시스템 구동 시 성능을 비교하였다. 여기서, 비교예 2는 열화학적 안정성이 낮아 80 $^{\circ}\text{C}$ 조건에서 분해되어, 비교예 2의 성능은 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하였으며, 실시에 3은 그대로 80 $^{\circ}\text{C}$ 조건에서 측정하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[134] 도 5에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시에 3은 비교예 2와 동일한 전류밀도에서 유사한 전압부하 값을 보였다. 또한, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분해되는 비교예 2와 달리 실시에 3은 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 구동이 가능하였고, 보다 낮은 온도(60 $^{\circ}\text{C}$)에서의 비교예 2와 유사한 정도의 수전해 효율을 나타낼 수 있었다.

[135] 한편, 실시에 1 내지 3과 비교예 1에 대해, 6 M 수산화칼륨 용액 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수전해 시스템 구동 시, 성능을 비교하였으며, 그 결과를 도 6 및 7에 나타내었다.

도 6 및 7에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 3이 비교예 1 대비 동일한 전류밀도에서 낮은 전압부하 값을 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이는 실시예 1 내지 3 모두 비교예 1 대비 더 높은 수전해 효율을 가질 수 있음을 나타낸다.

- [136] 이 결과를 통해 폴리에틸렌 지지체 혹은 이를 기반으로 한 박막 복합체 분리막을 수전해 시스템에 적용할 경우, 다양한 운전조건에서 구동이 가능하며, 높은 수소 생산 효율을 기대할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 멘슈킨 중합반응(Menshutkin polymerization)을 통해 다공성 지지체 상에 또는 다공성 지지체의 기공 내부에 가교된 4차 암모늄 고분자 선택층을 형성하는 단계를 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
다공성 지지체는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리메틸펜텐(polymethylpentene), 폴리부텐-1(polybutene-1), 폴리올레핀 엘라스토머(polyolefin elastomer), 폴리이소부틸렌(polyisobutylene), 에틸렌프로필렌 고무(ethylene propylene rubber), 폴리설향(polysulfone), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리이소부틸렌(polyisobutylene), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 테프론(polytetrafluoroethylene), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리에테르설향(polyethersulfone), 폴리스틸렌(polystyrene), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리비닐플루라이드(polyvinylfluoride), 에틸렌비닐알코올(ethylene vinyl alcohol), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리비닐리덴 플루라이드(polyvinylidene fluoride) 및 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 고분자 성분을 포함하는, 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
가교된 4차 암모늄 고분자 선택층을 형성하기 전에, 상기 다공성 지지체를 친수화 처리하는 단계를 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서,
다공성 지지체의 친수화 처리는 플라즈마(plasma), 단원자층 증착(atomic layer deposition), 화학기상 증착(chemical vapor deposition), 무기물 코팅, 유기물 코팅 또는 화학적 산화 처리 중 하나 이상으로 수행되는, 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
다공성 지지체의 친수화 처리는 유기물 코팅 처리이고,
유기물 코팅은 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 에틸렌비닐알코올(ethylene vinyl alcohol), 폴리도파민(polydopamine),

폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리메타크릴산(polymethacrylic acid), 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol), 폴리프로필렌글라이콜(polypropylene glycol), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 탄닌산(tannic acid), 폴리비닐아민(polyvinyl amine), 폴리(4-스틸렌 설포닉 산)(poly(4-styrene sulfonic acid)), 폴리(비닐설포닉 산)(poly(vinylsulfonic acid)), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone) 및 셀룰로오스(cellulose)계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 고분자 성분을 코팅하는 것을 특징으로 하는, 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

- [청구항 6] 제 5항에 있어서,
유기물 코팅 처리는 유기물을 코팅한 다음 코팅된 유기물을 가교하는 단계를 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 멘슈킨 중합반응은 계면중합법, 침지코팅(dip coating)법, 회전코팅(spin coating)법, 층상조립(layer-by-layer)법, 슬롯코팅(slot coating)법 또는 분사코팅(spray coating)법으로 수행되는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 선택층은 다공성 지지체에 3차 아민 계열의 단량체를 포함하는 제 1 용액과 알킬 할라이드 계열의 단량체를 포함하는 제 2 용액을 함침 또는 도포하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액의 단량체들 간 중합반응을 통해 형성되는 것인 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서,
3차 아민 계열의 단량체는 3차 아민기를 2개 이상 포함하고, 및/또는 알킬 할라이드 계열의 단량체는 알킬 할라이드기를 2개 이상 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 8항에 있어서,
3차 아민 계열의 단량체는 *N,N,N',N'*-테트라메틸메틸렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethylmethylenediamine), *N,N,N',N'*-테트라메틸에틸렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine), *N,N,N',N',N''*-펜타메틸디에틸렌트리아민(*N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine), 1,1,4,7,10,10-헥사메틸트리아에틸렌테트라아민(1,1,4,7,10,10-hexamethyltriet hylene tetramine), 트리스-(2-(디메틸아미노)에틸)아민(tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine), 트리스(디메틸아미노)메탄(tris(dimethylamino)methane),

테트라메틸-1,3-디아미노프로판(tetramethyl-1,3-diaminopropane), *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,4-부탄디아민(*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,4-butanediamine), *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,6-헥사메틸렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-hexamethylenediamine), 1,4-디메틸피페라진(1,4-dimethylpiperazine), 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자사이클로노난(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane), 1,4,8,11-테트라메틸-1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라데칸(1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane), *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,4-phenylenediamine), *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,3-페닐렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,3-phenylenediamine), 1,4-비스(디페닐아미노)벤젠(1,4-bis(diphenylamino)benzene), 4,4'-트리메틸렌비스(1-메틸피페리딘)(4,4'-hexamine), 알트레타민(altretamine) 및 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)에서 선택되는 하나 이상인, 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

[청구항 11]

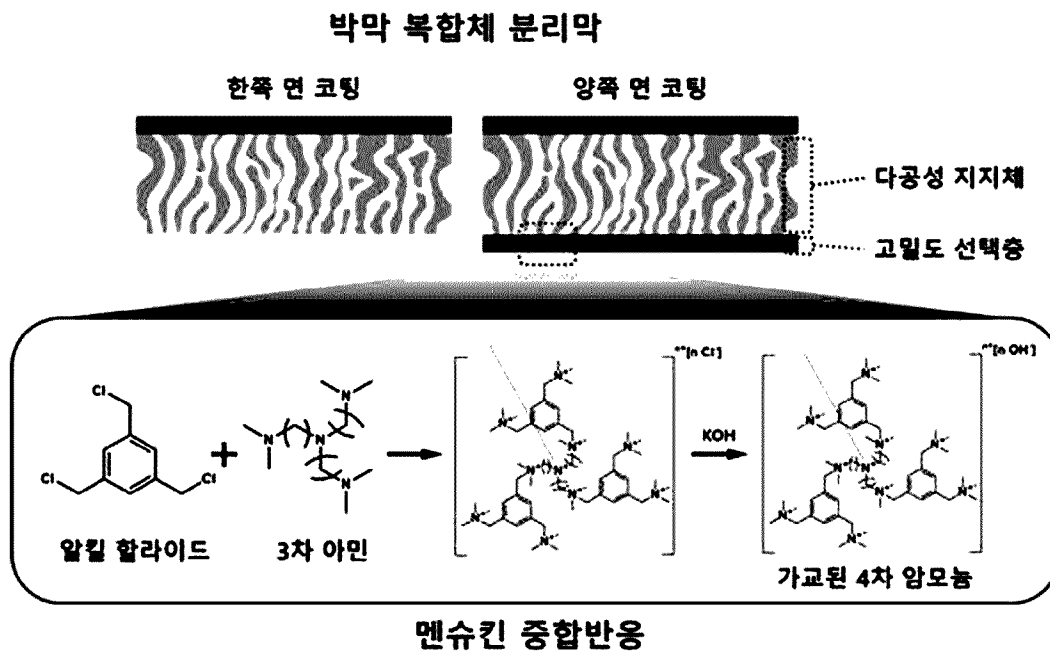
제 8항에 있어서,
제 1 용액의 용매는 물, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 이소프로판올(isopropanol), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 아세톤(acetone), 클로로포름(chloroform), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 디메틸프탈레이트(dimethyl phthalate), 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate), 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), *N*-메틸-2-피롤리돈(*N*-methyl-2-pyrrolidone), 아세토페논(acetophenone) 및 아세토나이트릴(acetonitrile)로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 사용하는, 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

[청구항 12]

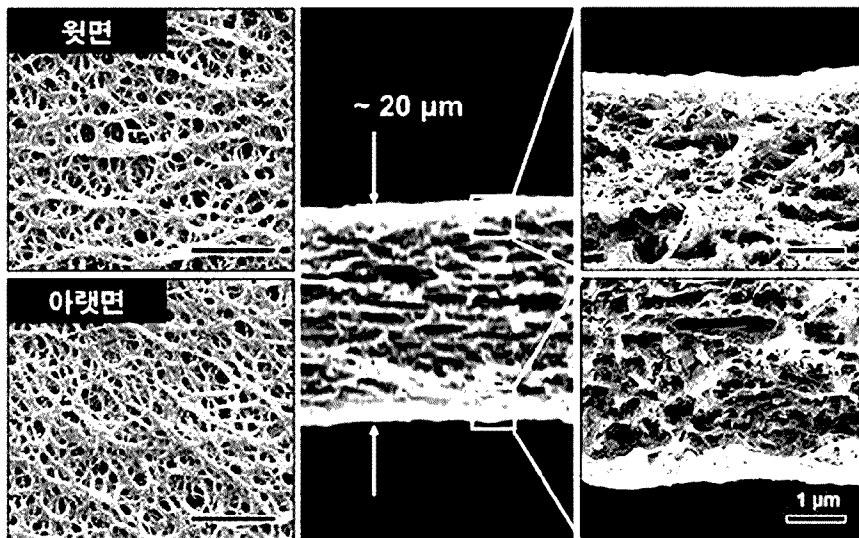
제 8항에 있어서,
알킬 할라이드 계열의 단량체는 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane), 1,3-디클로로프로판(1,3-dichloropropane), 1,3-디브로모프로판(1,3-dibromopropane), 1,4-디클로로부탄(1,4-dichlorobutane), 1,4-디브로모부탄(1,4-dibromobutane), 1,4-디아이오도부탄(1,4-diiodobutane), 1,6-디클로로헥산(1,6-dichlorohexane), 1,2-비스(브로모메틸)벤젠(1,2-bis(bromomethyl)benzene), 1,3-비스(브로모메틸)벤젠(1,3-bis(bromomethyl)benzene), 1,4-비스(브로모메틸)벤젠(1,4-bis(bromomethyl)benzene),

- 1,3,5-트리스(브로모메틸)벤젠(1,3,5-tris(bromomethyl)benzene),
 2,6-비스(브로모메틸)나프탈렌(2,6-bis(bromomethyl)naphthalene) 및
 1,4-비스(1,2-디브로모에틸)벤젠(1,4-bis(1,2-dibromoethyl)benzene)에서
 선택된 하나 이상인, 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 8항에 있어서,
 제 2 용액의 용매는 *n*-헥산(*n*-hexane), 펜탄(pentane),
 사이클로헥산(cyclohexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 데칸(decane),
 도데칸(dodecane), 사염화탄소(tetrachloromethane), 벤젠(benzene),
 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 클로로포름(chloroform),
 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), *N*-메틸-2-피롤리돈(*N*-
 -methyl-2-pyrrolidone), 아세토페논(acetophenone),
 아세토나이트릴(acetonitrile), 디메틸프탈레이트(dimethyl phthalate),
 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate), 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate)
 디메틸포름아마이드(dimethylformamide) 및
 아이소파라핀(isoparaffin)으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인,
 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 14] 다공성 지지체; 및
 상기 다공성 지지체의 한쪽 면, 양쪽 면 또는 기공 내부에 형성된
 선택층을 포함하고,
 상기 선택층은 멘슈킨 중합반응(Menshutkin polymerization)을 통해,
 다공성 지지체 상에 형성되거나, 다공성 지지체 기공 내부에 세공 충전된
 형태를 갖는 가교된 4차 암모늄 고분자인 알칼라인 수전해용 박막 복합체
 분리막.
- [청구항 15] 제 14항에 있어서,
 상기 다공성 지지체는 친수화 처리된 다공성 지지체인 알칼라인
 수전해용 박막 복합체 분리막.
- [청구항 16] 다공성 지지체를 친수화 처리하는 단계를 포함하는 알칼라인 수전해용
 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 17] 제 16항에 있어서,
 상기 다공성 지지체는 폴리올레핀(polyolefin)이고, 상기 친수화 처리는
 폴리올레핀 상에 에틸렌비닐알코올(ethylene vinyl alcohol)을 코팅시키는
 것인 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 18] 제 16항에 따라 친수화 처리된 다공성 지지체를 포함하는 알칼라인
 수전해용 박막 복합체 분리막.

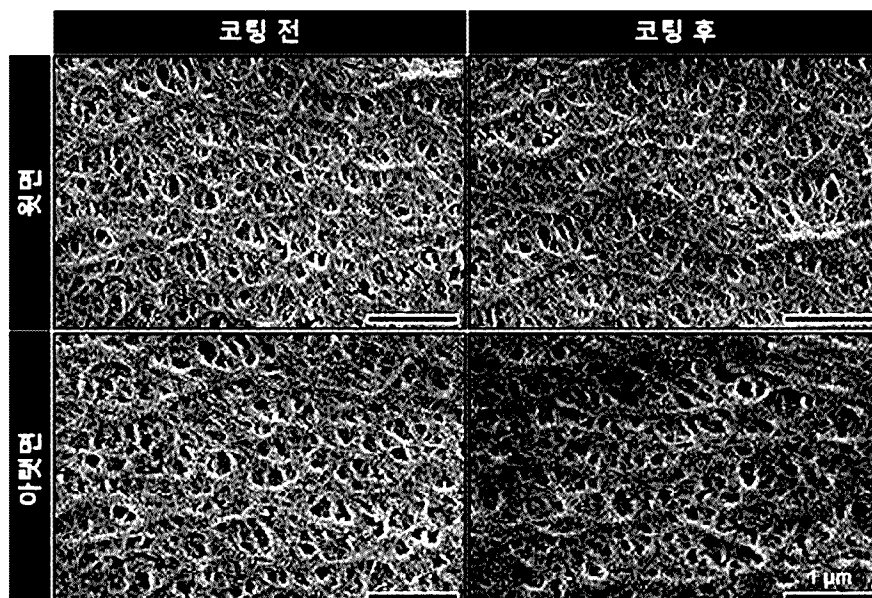
[도1]



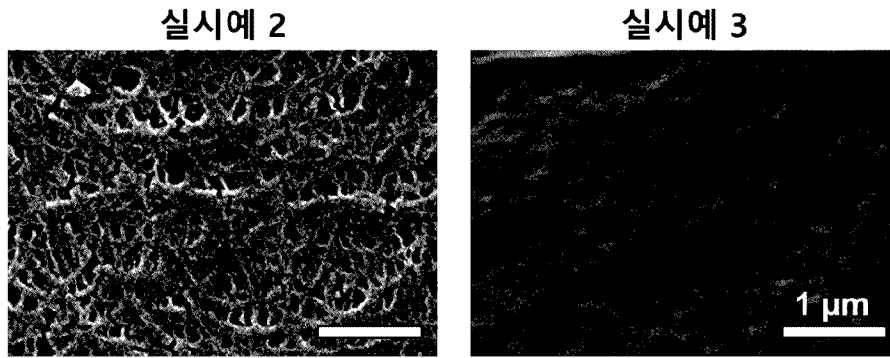
[도2]



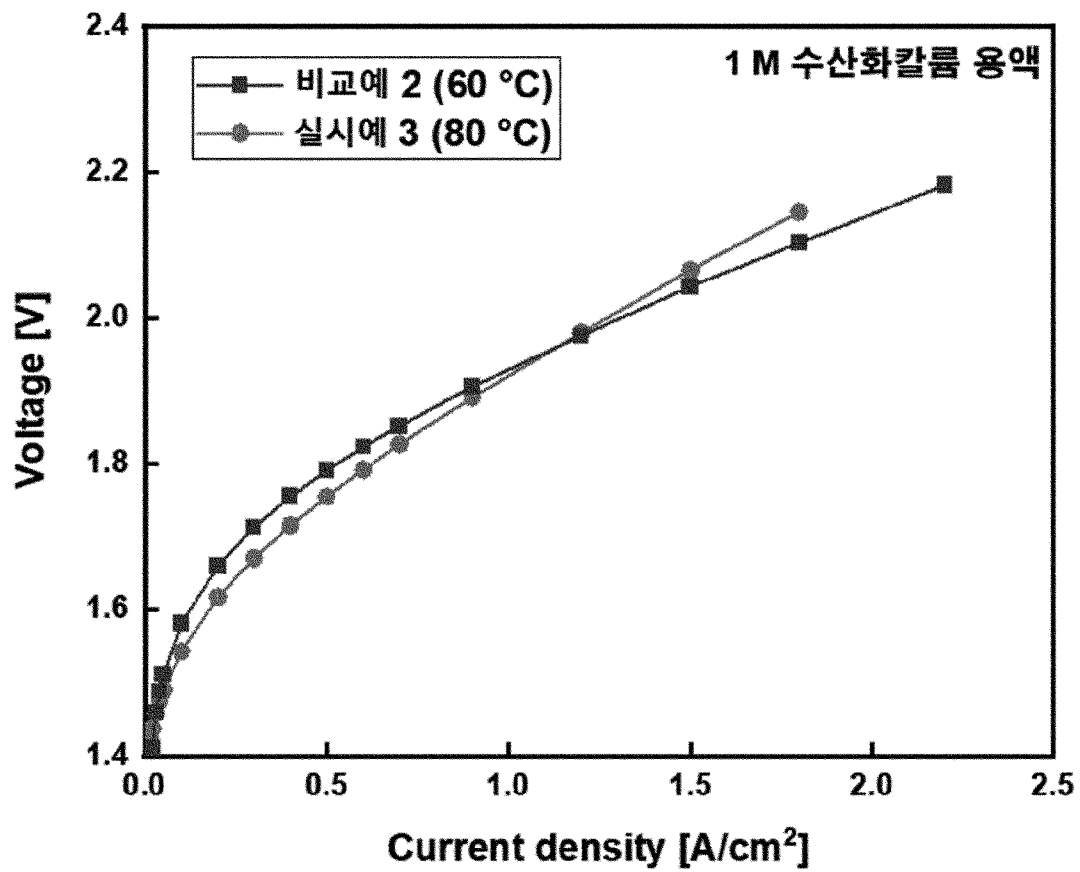
[도3]



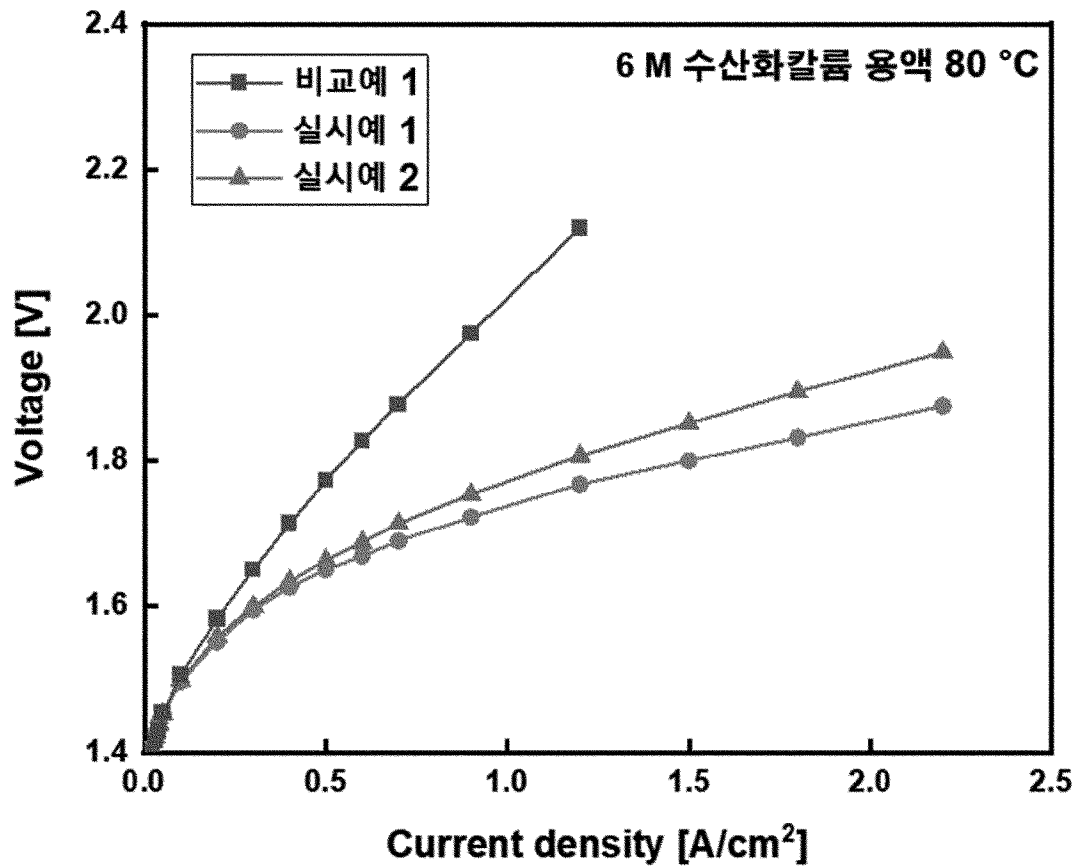
[도4]



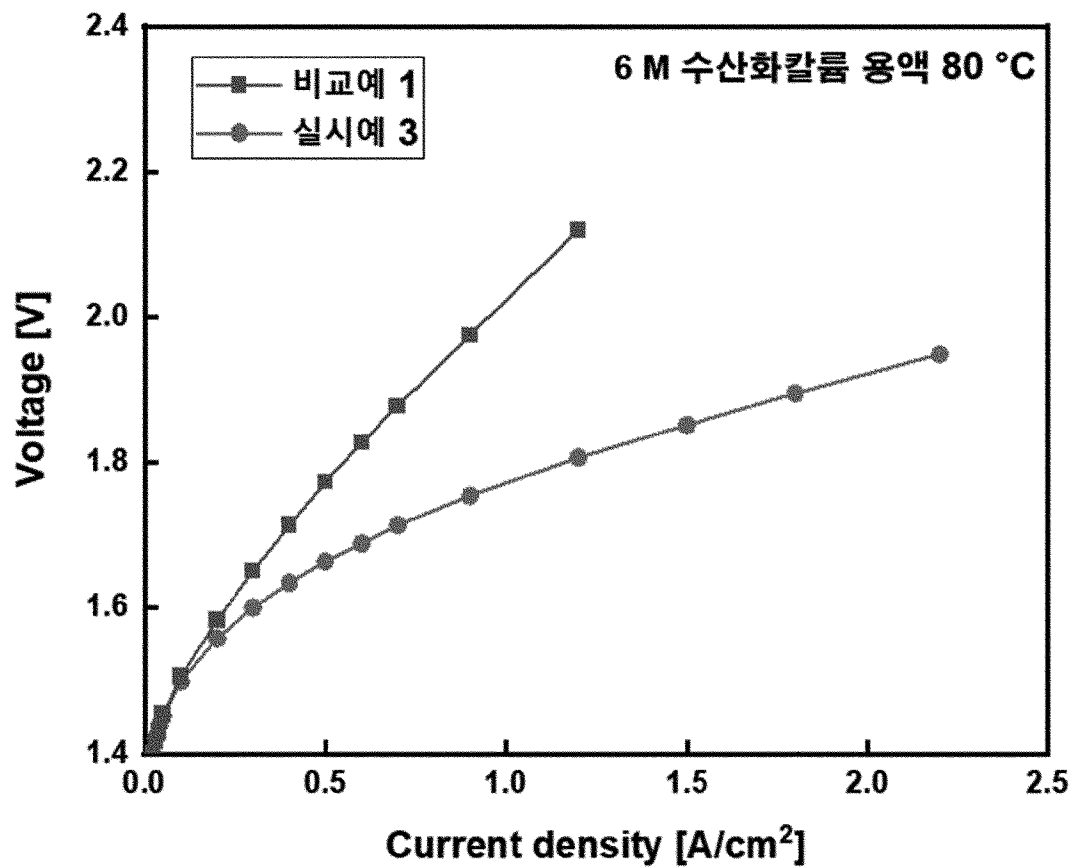
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/006988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25B 13/08(2006.01)i; C25B 1/04(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25B 13/08(2006.01); B01D 17/02(2006.01); B01D 61/00(2006.01); B01D 69/12(2006.01); B01D 71/06(2006.01); B01J 41/12(2006.01); C08F 257/00(2006.01); C08J 7/12(2006.01); C25B 1/10(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 알칼라인 수전해(alkaline water electrolysis), 박막 복합체 분리막(thin film composite membrane), 멘슈킨 중합반응(Menshutkin polymerization), 다공성 지지체(porous support), 고분자층(polymer layer)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2017-0141466 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 26 December 2017 (2017-12-26) See claim 1; paragraphs [0006], [0008], [0022], [0038], [0040], [0041] and [0098]; and manufacturing example 1.</td> <td>1,2,7,8,14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>3-6,9-13,15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>16-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2019-0025783 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION et al.) 12 March 2019 (2019-03-12) See claims 1, 2, 5, 9, 11 and 12; and paragraphs [0003], [0044] and [0072].</td> <td>16-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>3-6,15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	KR 10-2017-0141466 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 26 December 2017 (2017-12-26) See claim 1; paragraphs [0006], [0008], [0022], [0038], [0040], [0041] and [0098]; and manufacturing example 1.	1,2,7,8,14	Y		3-6,9-13,15	A		16-18	X	KR 10-2019-0025783 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION et al.) 12 March 2019 (2019-03-12) See claims 1, 2, 5, 9, 11 and 12; and paragraphs [0003], [0044] and [0072].	16-18	Y		3-6,15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	KR 10-2017-0141466 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 26 December 2017 (2017-12-26) See claim 1; paragraphs [0006], [0008], [0022], [0038], [0040], [0041] and [0098]; and manufacturing example 1.	1,2,7,8,14																		
Y		3-6,9-13,15																		
A		16-18																		
X	KR 10-2019-0025783 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION et al.) 12 March 2019 (2019-03-12) See claims 1, 2, 5, 9, 11 and 12; and paragraphs [0003], [0044] and [0072].	16-18																		
Y		3-6,15																		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																				
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search 18 August 2022		Date of mailing of the international search report 19 August 2022																		
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/006988**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-532551 A (METROHM AG) 10 September 2009 (2009-09-10) See paragraph [0112].	9-13
A	JP 6752974 B2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 09 September 2020 (2020-09-09) See entire document.	1-18
A	KR 10-2001-0102345 A (KANAZAWA, Hitoshi) 15 November 2001 (2001-11-15) See entire document.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/006988

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0141466	A	26 December 2017	None			
KR	10-2019-0025783	A	12 March 2019	KR	10-1979567	B1	20 May 2019
JP	2009-532551	A	10 September 2009	EP	1842592	A1	10 October 2007
				EP	2001592	A2	17 December 2008
				US	2009-0118382	A1	07 May 2009
				WO	2007-122085	A2	01 November 2007
				WO	2007-122085	A3	17 January 2008
JP	6752974	B2	09 September 2020	AU	2018-305973	A1	13 February 2020
				CN	110945161	A	31 March 2020
				EP	3660188	A1	03 June 2020
				US	2021-0130967	A1	06 May 2021
				WO	2019-021774	A1	31 January 2019
KR	10-2001-0102345	A	15 November 2001	CN	1197901	C	20 April 2005
				CN	1346380	A	24 April 2002
				DE	60033016	T2	30 August 2007
				EP	1164157	A1	19 December 2001
				EP	1164157	B1	17 January 2007
				JP	3729130	B2	21 December 2005
				US	2003-0087982	A1	08 May 2003
				US	6830782	B2	14 December 2004
				WO	01-48065	A1	05 July 2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C25B 13/08(2006.01)i; C25B 1/04(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C25B 13/08(2006.01); B01D 17/02(2006.01); B01D 61/00(2006.01); B01D 69/12(2006.01); B01D 71/06(2006.01); B01J 41/12(2006.01); C08F 257/00(2006.01); C08J 7/12(2006.01); C25B 1/10(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알칼라인 수전해(alkaline water electrolysis), 박막 복합체 분리막(thin film composite membrane), 멘슈킨 중합반응(Menshutkin polymerization), 다공성 지지체(porous support), 고분자층(polymer layer)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0141466 A (한국과학기술원 등) 2017.12.26 청구항 1; 단락 [0006], [0008], [0022], [0038], [0040], [0041], [0098]; 제2조에 1	1,2,7,8,14
Y		3-6,9-13,15
A		16-18
X	KR 10-2019-0025783 A (고려대학교 산학협력단 등) 2019.03.12 청구항 1, 2, 5, 9, 11, 12; 단락 [0003], [0044], [0072]	16-18
Y		3-6,15
Y	JP 2009-532551 A (METROHM AG) 2009.09.10 단락 [0112]	9-13
A	JP 6752974 B2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2020.09.09 전체 문헌	1-18
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년08월18일(18.08.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년08월19일(19.08.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2001-0102345 A (카나자와 히토시) 2001.11.15 전체 문헌	1-18

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0141466 A	2017/12/26	없음	
KR 10-2019-0025783 A	2019/03/12	KR 10-1979567 B1	2019/05/20
JP 2009-532551 A	2009/09/10	EP 1842592 A1	2007/10/10
		EP 2001592 A2	2008/12/17
		US 2009-0118382 A1	2009/05/07
		WO 2007-122085 A2	2007/11/01
		WO 2007-122085 A3	2008/01/17
JP 6752974 B2	2020/09/09	AU 2018-305973 A1	2020/02/13
		CN 110945161 A	2020/03/31
		EP 3660188 A1	2020/06/03
		US 2021-0130967 A1	2021/05/06
		WO 2019-021774 A1	2019/01/31
KR 10-2001-0102345 A	2001/11/15	CN 1197901 C	2005/04/20
		CN 1346380 A	2002/04/24
		DE 60033016 T2	2007/08/30
		EP 1164157 A1	2001/12/19
		EP 1164157 B1	2007/01/17
		JP 3729130 B2	2005/12/21
		US 2003-0087982 A1	2003/05/08
		US 6830782 B2	2004/12/14
		WO 01-48065 A1	2001/07/05