



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0105676
(43) 공개일자 2022년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 47/12 (2017.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 69/14 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/414 (2021.01)
H01M 50/434 (2021.01) H01M 50/446 (2021.01)
H01M 50/449 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 47/12 (2013.01)
B01D 67/0079 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7022944

(22) 출원일자(국제) 2020년12월06일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2022년07월04일

(86) 국제출원번호 PCT/IL2020/051257

(87) 국제공개번호 WO 2021/111453

국제공개일자 2021년06월10일

(30) 우선권주장

62/943,848 2019년12월05일 미국(US)

(71) 출원인

비.지. 네게브 테크놀로지스 앤드 애플리케이션스
리미티드, 옛 벤-구리온 유니버시티
이스라엘 8410501 비어-쉐바 피.오. 박스 653

(72) 발명자

니르 오레드

이스라엘 8499000 미드레셋 벤-구리온 피.오. 박스 521

에드리 에란

이스라엘 8380000 모샤브 아비그도르 헤할루츠 스트리트 13

웜서 예알

이스라엘 7045816 게데라 아르킨 스트리트 16

(74) 대리인

리엔목특허법인

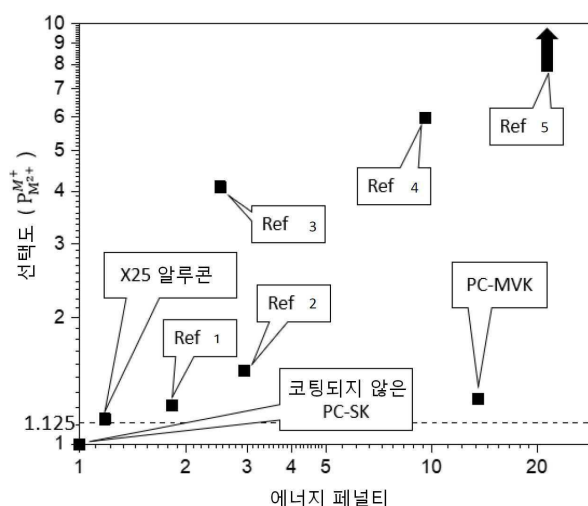
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 향상된 1가 선택도를 갖는 양이온 교환 멤브레인, 그것의 제조, 및 전기투석에서의 그것의 용도

(57) 요약

본 출원에서, 폴리머성 양이온 교환 멤브레인 및 금속 산화물 기반 층을 포함하는 1가 이온 선택성 복합 멤브레인이 개시되며, 상기 금속 산화물 기반 층은, 예를 들어, Zn, Al, Mg, Si, Cu, W, Ni, 또는 Ti의, 금속 산화물 또는 유기 무기 하이브리드 폴리머를 포함한다. 또한, 폴리머성 양이온 교환 멤브레인의 제조 방법, 및 또한, 폴리머성 양이온 교환 멤브레인을 포함하는 전기투석 어셈블리가 개시된다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

B01D 69/02 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
B01D 69/148 (2013.01)
C08J 5/2287 (2013.01)
H01M 50/403 (2021.01)
H01M 50/414 (2021.01)
H01M 50/434 (2021.01)
H01M 50/446 (2021.01)
H01M 50/449 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

1가 이온 선택성(monovalent-ion-selective)인 복합 멤브레인(composite membrane)으로서, 상기 복합 멤브레인은 폴리머성 양이온 교환 멤브레인(polymeric cation exchange membrane) 및 금속 산화물 기반 층을 포함하고, 상기 금속 산화물 기반 층은 Zn, Al, Mg, Si, Cu, W, Ni, 및 Ti으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 금속 산화물 또는 유기 무기 하이브리드 폴리머를 포함하는, 복합 멤브레인.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물 기반 층의 두께는 약 1 nm 내지 약 100 nm인, 복합 멤브레인.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 유기 무기 하이브리드 폴리머는, 디올, 트리올, 1차 디아민, 2차 디아민, 1차 트리아민, 2차 트리아민, 디티올, 및 트리티올로 이루어진 군으로부터 선택된 잔기들, 및 2개 내지 10개의 탄소 원자들을 포함하는 유연성 단위들(flexible units)을 통해 상호연결된 금속 원자들을 포함하는, 복합 멤브레인.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 유연성 단위들은 에틸렌 글리콜 잔기들을 포함하는, 복합 멤브레인.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머성 양이온 교환 멤브레인은 폴리술폰 기반 멤브레인인, 복합 멤브레인.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 금속이 알루미늄인, 복합 멤브레인.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 산화물 기반 층은 에틸렌-글리콜-알루미늄 하이브리드 폴리머(즉, EG-알루콘(EG-Alucon))인, 복합 멤브레인.

청구항 8

금속 산화물 기반 층 및 폴리머성 양이온 교환 멤브레인을 포함하는 복합 멤브레인의 제조 방법으로서, 다음 단계들을 포함하는 제조 방법: A) 불활성 분위기 하에서 적합한 원자 층 증착 반응 챔버에 폴리머성 양이온 교환 멤브레인을 제공하는 단계; B) b1) 금속 전구체 또는 b2) 산화제를 상기 원자 층 증착 반응 챔버 내로 교대로 도입하는 단계; C) 상기 원자 층 증착 반응 챔버를 퍼징(purging)하여 불활성 분위기를 재구축하는 단계; 및 D) 목적하는 두께가 얻어질 때까지 미리 결정된 사이클 회수(predetermined number of cycles) 동안 단계 B) 및 단계 C)를 반복하는 단계.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 단계 b1)에서 사용되는 상기 금속 전구체는, 알킬 금속, 금속 알콕사이드, 금속 할라이드, 및 알킬 아미도 금속 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 제조 방법.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 단계 b2)에서 사용되는 상기 산화제는, 물, 에틸렌 글리콜, 산소, 과산화수소, 하이드로퀴논, 디올, 트리올, 1차 디아민, 1차 트리아민, 디티올, 및 트리티올로 이루어진 군으로부터

선택되는, 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 단계 b1)에서 사용되는 상기 금속 전구체는, 트리메틸알루미늄인 상기 알킬 금속인, 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 단계 b2)에서 사용되는 상기 산화제는 에틸렌 글리콜인, 제조 방법.

청구항 13

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미리 결정된 사이클 회수는 5 내지 50인, 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 복합 멤브레인을 포함하는 전기투석 어셈블리(electrodialysis assembly).

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 전기투석 어셈블리는 상기 복합 멤브레인에 전도적으로 인가된(conductively applied) 전압에서 작동되고, 상기 전압은 상기 복합 멤브레인에서 약 5 Am^{-2} 내지 약 500 Am^{-2} 의 전류밀도를 생성하는, 전기투석 어셈블리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 향상된 1가 선택도를 갖는 양이온 교환 멤브레인, 그것의 제조, 및 전기투석에서의 그것의 용도

배경 기술

[0002] 지난 20년 동안, 소금기 있는 지하수가 바다로부터 멀리 떨어진 내륙 건조 지역들의 중요한 물 공급원으로 등장하였다. 현재의 담수화 기술인 역삼투압은, 처리된 물로부터 거의 모든 용해된 화학종들을 제거하기 위해 압력 구동 멤브레인 여과를 사용하여, 염도가 낮은 투과수 흐름 및 높은 염도 농축물 흐름을 생성한다. 얻어진 농축물은 염분 증가로 인해 환경에 위험을 초래하므로, 추가적으로 처리되어야 하며, 이는 물 생산 비용을 상당히 증가시킬 수 있다. 현재, 소금기 있는 물의 역삼투(BWRO: brackish water reverse osmosis) 플랜트들의 농축액들은 주로 연못에서 증발하도록 남겨져 있는데, 이것은 연못의 넓은 면적을 차지하고, 주변 환경에 누출될 수 있다.

[0003] 담수화 회수율, 즉, 소금기 있는 공급물로부터 생성된 담수의 비율을 높이는 것은, 공정 중에서 생성되는 농축물 용액의 부피를 최소화하는 한 가지 방법이다. 농축물의 부피를 최소화하면 처리 비용 및 토지 발자국(land footprint)을 줄이는 동시에, 제한된 공급원으로부터의 물 공급을 늘릴 수 있다.

[0004] 그러나, BWRO의 회수율은, 멤브레인을 막을 수 있는 석고 염들 및 실리케이트들과 같은 난용성 광물들의 침전으로 인해 제한된다.

[0005] 담수화 기술과 관련된 다른 중요한 측면은 처리된 물 공급원으로부터의 이온들의 제거는 비선택적(non-selective) 방식으로 수행되며, Mg^{2+} 와 같이 인체 건강에 필수적인 것으로 간주되는 이온 제거를 포함한다. 담수화된 식수의 Mg^{2+} 의 부족은 매년 전 세계 수백만 명의 사람들에게 부정적인 영향을 미치는 것으로 추정된다. 심지어 일부 규제 기관들에서는 담수화된 식수에 마그네슘을 제공해야 한다고 규정하고 있다. 이 문제는 물 공급원에서 다가 이온들을 유지하면서 1가 이온의 선택적(selective) 제거를 촉진할 수 있는, 1가 선택성(selective) 양이온 교환 멤브레인(CEM)을 갖는 전기투석을 활용함으로써 해결할 수 있다. 그러나, 상업적으로 입수가능한 1가 선택성 멤브레인들은 높은 저항을 갖는 것이 특징인 경우가 많기 때문에, 이들 멤브레인들이 널리 보급되지 않고, 이 기술이 담수화 공정에 적용되지 않았다.

[0006] 멤브레인을 무기 층(inorganic layer)으로 코팅하는 것은, 특히, 미국 특허 5,968,326에 개시되어 있으며, 효율을 포함하여, 이의 다양한 파라미터들을 개선하기 위해, 양이온 선택성 멤브레인 상에 나시콘(Nasicon)의 증착을 개시한다. 이온 교환 멤브레인의 표면을 개질하여 1가 대 다가 선택도(monovalent-vs-polyvalent selectivity)를 부여하는 다양한 다른 방법들이 개시되어 왔다. 예를 들어, S. Abdu, 등의 ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 1843-1854에서는, 양이온 교환 멤브레인 상에 폴리머 전해질 층들을 증착(층층이, layer by layer)하고, 양의 폴리머 전해질(polyelectrolyte)로 중결된다. 이전에, T. Sata의 J Polym Sci Polym Chem Ed, 1978, 16, 1063-1080에서는, 멤브레인 표면 상에 흡착된 다양한 폴리머 전해질들이 1가 대 다가 선택도에 미치는 영향을 보여주었다. X.Pang 등의, J.Memb. Sci., 2020, 595, 117544에서는, 술폰화된 폴리페닐 술폰 멤브레인의 표면을 개질하여, 선택적(selective) 4차화된 폴리아닐린을 형성한다. S. Yang 등의, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 17730-17741에서는, K^+ 수송에 대한 특이적 선택도를 주입하기 위해 양이온 교환 멤브레인 상에 도파민 및 크라운 에테르(crown ether)를 증착하였다. N. White 등의, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 6620-6628에서는, 나피온(Nafion) 멤브레인 상에 폴리머 전해질 층들을 증착하여, K^+/Mg^{2+} 의 매우 높은 선택도를 달성하였다. 그러나, 이러한 대부분의 경우들과서와 같이, 더 높은 선택도는 종종 높은 멤브레인 저항 및 에너지 소비를 동반한다.

[0007] 따라서, 담수화 공정에서 통상적으로 제거되는 필수 다가 미네랄들을 보유 및/또는 회수하면서, 1가 이온들의 성공적이고 효율적인 제거를 가능하도록 하는, 선택적(selective) 1가 이온 교환 멤브레인이 여전히 당해 기술 분야에 필요하다.

발명의 내용

[0008] 본 명세서의 일 양태에 있어서 1가 이온 선택성 복합 멤브레인이 제공된다. 멤브레인은 폴리머성 양이온 교환 멤브레인 및 그 위의 금속 산화물 기반 층을 포함한다. 금속 산화물 기반 층은, Zn, Al, Mg, Si, Cu, W, Ni 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의, 금속 산화물 또는 유기 무기 하이브리드 폴리머를 포함한다. 아래의 실시예 구역에서 설명된 바와 같이, 이 층은 전기투석에 의한 수처리와 관련된 pH 값에서 물에서 양전하를 띠고 있다. 금속 산화물 기반 층의 두께는, 통상적으로 약 1 nm 내지 약 100 nm, 바람직하게는, 10 nm 내지 30 nm이다.

[0009] 유기 무기 하이브리드 폴리머는, 통상적으로, 디올, 트리올, 1차 디아민, 2차 디아민, 1차 트리아민, 2차 트리아민, 디티올 및 트리티올로 이루어진 군으로부터 선택된 잔기들, 및 2개 내지 10개의 탄소 원자들을 포함하는 유연성 단위들(flexible units)을 통해 상호연결된 금속 원자들을 포함한다. 하이브리드 폴리머에서, 이러한 유연성 단위들은, 이러한 기들에 의해, 금속 원자들에 화학적으로 결합되며, 이러한 기들은 이러한 기들의 잔기로써 폴리머 중에 존재한다. 바람직하게는, 유연성 단위들은 에틸렌 글라이콜 잔기들을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 금속은 알루미늄이다. 바람직하게는, 폴리머성 양이온 교환 멤브레인은 폴리술폰 기반 멤브레인이다. 현재 바람직한 구현예들에서, 금속 산화물 기반 층은 에틸렌-글라이콜-알루미늄 하이브리드 폴리머(즉, EG-알루콘(EG-Alucon))이다.

[0010] 본 명세서에 제공된 추가 양태에 있어서, 금속 산화물 기반 층 및 폴리머성 양이온 교환 멤브레인을 포함하는 복합 멤브레인의 제조 방법으로서, 상기 방법은 다음의 단계들을 포함한다: A) 불활성 분위기 하에서 적합한 원자 층 증착 반응 챔버에 폴리머성 양이온 교환 멤브레인을 제공하는 단계; B) b1) 금속 전구체 또는 b2) 산화제를 챔버 내로 교대로 도입하는 단계; C) 챔버를 퍼징(purging)하여 불활성 분위기를 재구축하는 단계; 및 D) 목적하는 두께가 얻어질 때까지 미리 결정된 수의 사이클 횟수(predetermined number of cycles) 동안 단계 B) 및 C)를 반복하는 단계. b1) 금속 전구체 또는 b2) 산화제를 챔버 내로 도입하는 단계들은, 이 순서 또는 역순으로, 즉, 먼저 금속 전구체를 반응기에 도입한 다음, C) 퍼징하고, 이어서 산화제를 반응기 내로 도입하고, 이어서 C) 퍼징하거나, 또는, 먼저 산화제를 반응기 내로 도입하고, 이어서 C) 퍼징하고, 이어서 금속 전구체를 반응기 내로 도입하고, 이어서 C) 퍼징하여, 수행될 수 있다.

[0011] 단계 b1)에서 사용되는 금속 전구체는, 알킬 금속, 금속 알콕사이드, 금속 할라이드, 및 알킬 아미도 금속 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 단계 b2)에서 사용되는 산화제는, 물, 에틸렌 글리콜, 산소, 과산화수소, 하이드로퀴논, 디올, 트리올, 1차 디아민, 1차 트리아민, 디티올, 및 트리티올로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 단계 b1)에서 사용되는 금속 전구체는, 트리메틸알루미늄인 알킬 금속이다. 바람직하게는, 단계 b2)에서 사용되는 산화제는 에틸렌 글리콜이다. 본 방법은 통상적으로 5회 내지 50회 사이클 수 있는, 미리 결정된 사이클 횟수 동안 수행될 수 있다.

[0012] 또 다른 양태에서, 본 명세서에서 통상적으로 개시된 바와 같은, 복합 멤브레인을 포함하는 전기투석 어셈블리가 본 명세서에 제공된다. 본 어셈블리는 바람직하게는, 복합 멤브레인에 전도성으로 인가된 전압에서 작동될 수 있으며, 이 때 전압은 멤브레인 중에 약 5 Am^{-2} 내지 약 500 Am^{-2} 의 전류밀도를 생성한다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1a는 유리 슬라이드에서 MLD에 의한 알루미늄 증착을 개략적으로 묘사한다; 도 1b는 양이온 교환 멤브레인 상에 알루미늄(왼쪽 창, "알루미늄"으로 표시됨) 및 알루미늄(오른쪽 창, " Al_2O_3 "으로 표시됨)의 증착의 SEM 현미경사진을 나타낸다. 크기를 나타내는 막대는 $10 \mu\text{m}$ 거리를 나타내고, " Al_2O_3 소판", "노출된 멤브레인", " Al_2O_3 '소판들' 사이의 균열" 및 "좌굴(Buckling)"이라는 표제는 각각 Al_2O_3 소판, 노출된 멤브레인 영역, 소판들 사이의 균열, 및 소판들의 좌굴을 나타낸다. 도 1c는 유리 기재("유리 (오존 세정)"으로 표시), 및 100 층의 알루미늄("알루미늄(X100, 유리 상에)"으로 표시) 및 유리 기재 상에 코팅된 100 층의 알루미늄(" Al_2O_3 (X100, 유리 상에)"로 표시)의 제타 전위("ζ [mV]"로 표시)를 pH의 함수로 나타낸다.

도 2는, 알루미늄 분자 층 증착 공정(MLD) 동안, 질량 이득("질량 이득 (ng/cm^2 ")으로 표시)의 석영 결정 마이크로저울(QCM) 측정을 시간의 함수("시간(초)"로 표시)로 나타낸다. 라벨 "Eg" 및 "TMA"는 각각 에틸렌 글리콜 및 트리메틸 알루미늄에 해당한다. 삽입도는 알루미늄 전구체(TMA 및 Eg)의 분자 구조, 및 알루미늄 필름 성장을 나타낸다; ALD 반응물 노출에 해당하는 단계적 성장 과정이 보인다.

도 3은 다양한 용액들 중에 4 시간 동안 담근 후, 금속 산화물 층으로 Al_2O_3 층을 갖는 본 발명의 복합 멤브레인의 안정성을 나타낸다.

도 4a는 미처리 멤브레인의 폴리머성 멤브레인(CEM)의 AFM 이미지들이다; 도 4b는 50회 사이클로 EG-Aluc를 사용하여 코팅된 폴리머성 멤브레인(CEM)의 AFM 이미지들이다.

도 5a는 Eg-Aluc 시험에 사용된 PCell의 MicroED 셀 사진을 나타낸다. 도 5b는 셀 내부의 멤브레인들 및 전극들의 스택 배열을 개략적으로 보여준다. "활성층(코팅)" 라벨은 양이온 교환 멤브레인("CEM"으로 표시) 상의 코팅 위치를 나타낸다.

도 6a는 처리, 미처리 및 상업용 1가 선택성 CEM 성능의 비교를 나타낸다. 도 6b는 사용 전후의 멤브레인 특성의 비교를 나타낸다.

도 7은 ED 실험 중 및 실험 후에, 미처리, 처리 및 상업용 1가 선택성(mono-selective) CEM 성능의 추가적인 비교를 나타낸다. 도 7b는 25회 알루미늄 코팅된 CEM 멤브레인을 사용한 3회의 연속 60분 전기투석 세션에 대한 결과로서, 시간 경과에 따른 선택도를 나타낸다.

도 8은 선택도 대 에너지 패널티는, 선택성 층으로 코팅된 멤브레인 및 코팅되지 않은 비선택성(non-selective) 멤브레인을 사용하여 계산된 에너지 소비 사이의 비율로서 실증된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 명세서 및 청구범위에 나타난 용어 "알루미늄" 및 용어 "Eg-알루미늄" 또는 "EG-알루미늄", 등은 상호교환적으로 사용되며, 알루미늄 및 다른 탄소계 분자들, 바람직하게는 에틸렌 글리콜을 함유하는 모노머들로 이루어진 하이브리드 유기 무기 폴리머를 지칭한다.

[0015] 본 명세서 및 청구범위에 나타난 용어 "양이온 교환 멤브레인(CEM)"은 음이온이 통과하는 것을 방지하면서 양이온의 통과를 허용하는 멤브레인을 지칭하며; 이러한 멤브레인들은 통상적으로 도난 배제(Donnan exclusion)로 알려진 효과에 의해 공동-이온들(co-ions)(음전하를 갖는 음이온들)을 배제하면서, 상대 이온들(양이온들)은 통과하도록 허용하며, 매트릭스 중에 고정된 음전하들을 포함하는 폴리머들로 구성된다.

[0016] 본 명세서 및 청구범위에 나타난 용어 "원자층 증착(ALD) 또는 "분자층 증착(MLD)"이라는 용어는 기체가 가스 상태에서, 적어도 2개의 전구체들에, 한 번에 하나씩, 순차적으로 노출되는, 박막 필름 증착 방법을 의미한다. 전구체들(예를 들어, A 및 B)은 서로에게만 반응하고 자신들과는 반응하지 않으며(즉, A 분자들은 A와 반응하지 않고, B 분자들은 B와 반응하지 않음), 이는 반응의 각각의 단계는 자체 제한적이며, 반응물 A 또는 반응물 B로 완전하고 균일한 피복(coverage)이 달성될 때까지만 진행할 수 있음을 의미한다; 다른 반응물에 노출되면 다른

층이 생성되어, 고도로 제어 가능한 방식으로 필름을 성장시킨다. 이러한 공정이 시약으로서 금속들 또는 금속 산화물들을 사용하여 수행되는 경우, ALD라는 용어가 사용된다; 이 공정이 금속 전구체 및 유기 분자를 반응물로서 사용하여 수행될 때(예를 들어, Alucone의 경우), MLD라는 용어가 사용된다.

[0017] 전술한 바와 같이, 담수화 공정들에서 발생하는 농축물들로부터 1가 이온들을 효율적으로 제거하기 위한 선택성(selective) 1가 선택제이터 멤브레인은, 처리수의 전체 회수율을 높이고, 처리 비용을 절감할 수 있다. 따라서, 일 양태에 있어서, 본 발명은 1가 이온 선택성 복합 멤브레인을 제공한다. 멤브레인은 기부 폴리머성 멤브레인 및 그 위에 배치된 금속 산화물 기반 층을 포함한다. 금속 산화물-기반의 층은 통상적으로 폴리머성 멤브레인에 물리적으로 흡착될 수 있거나, 또는, 예를 들어, 금속 원자들을 통해, 멤브레인에 공유결합될 수 있다.

[0018] 금속 산화물 기반의 층은 금속 산화물 또는 금속의 유기 무기 하이브리드 폴리머를 포함한다. 금속은 통상적으로 Zn, Al, Mg, Si, Cu, W, Ni 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된다. 전술한 바와 같은 복합 멤브레인에서의 금속 산화물 기반의 층은, 금속 산화물을 갖는 것, 또는 이에 상응하는 유기 무기 하이브리드 폴리머들(예를 들어, 알루미늄, 알루미늄, 등)을 갖는 것을 특징으로 한다. 유기 무기 하이브리드 폴리머는 통상적으로 유연성 유기 단위들(flexible organic units)을 통해 상호 연결된 금속 원자들을 포함한다. 이러한 단위들은 옥소, 티오, 및 아미노와 같은, 작용기들을 통해 금속 원자들에 결합된다. 하이브리드 폴리머에서, 이들 단위들은 디올, 트리올, 1차 디아민, 1차 트리아민, 디티올, 및 트리티올과 같은 분자들의 잔기들이며, 작용기들은 아래에 통상적으로 설명되는 바와 같이, 금속의 전구체와 반응한다. 특히 바람직하게는, 유연성 단위들은 에틸렌 글리콜 잔기들을 포함한다. 유연성 단위들은 또한, 하이드로키논, 메탄올 또는 에탄올 아민 유도체들 또는 유사한 적합한 특성들을 갖는 임의의 다른 유기 성분을 포함할 수 있다. 하이브리드 폴리머는 금속 및 적어도 하나의 유형의 유연성 유기 단위들을 포함한다. 금속이 알루미늄이고, 유연성 단위들이 에틸렌 글리콜 잔기들이인 경우, 하이브리드 폴리머를 "EG-알루미늄"이라고 불린다. 유사하게, 금속이 알루미늄이고, 유연성 단위들이 퀴논 유도체인 경우, 하이브리드 폴리머는 "알루미늄"으로 명명될 수 있다.

[0019] 금속 산화물 기반의 층에서의 금속은, 의도된 응용분야 및 그것의 화학적 특성들에 기초하여 선택될 수 있다. 예를 들어, 더 낮은 pH 범위, 예를 들어, pH 4 내지 pH 7 사이에서 화학적 안정성이 요구되는 경우, 금속은, 알루미늄 옥사이드와 같이, 이 범위에서 그것의 산화물이 안정하도록 선택된다. 따라서, 일부 현재의 바람직한 구현예들에서, 금속 산화물 기반 층에 사용되는 금속은 알루미늄이다. 바람직하게는, 전술한 바와 같은 복합 멤브레인에서의 금속 기반 층은, Al_2O_3 및 알루미늄 기반 폴리머들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 갖는 것을 특징으로 한다. 다른 금속들은 다른 응용분야들에 유리하게 사용될 수 있다.

[0020] 현재의 바람직한 구현예들에서, 금속 산화물-기반 층은 에틸렌-글리콜-알루미늄 하이브리드 폴리머(즉, EG-알루미늄)이다.

[0021] 금속 산화물 기반 층의 두께는 통상적으로 약 1 nm 내지 약 100 nm이다. 바람직하게는, 복합 멤브레인의 금속 산화물 기반 층은 약 10 nm 내지 약 30 nm의 두께를 갖는다.

[0022] 본 발명의 복합 멤브레인은 약 20 mV 내지 120 mV의 절대 표면 전하를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 표면 전하는 적합한 pH 값에서 수화(hydrated)될 때, 금속 기반 층에 의해 제공된다. 바람직하게는, 표면 전하는 약 +20 내지 약 +120 mV의 양전하이이다.

[0023] 본 발명의 복합 멤브레인의 금속 산화물 기반 층은, 나노크기의 기공들을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 기공들(pores)의 평균 크기는 약 0.7 내지 약 10 nm일 수 있다. 바람직하게는, 금속 산화물 기반 층은 약 4 nm 내지 약 7 nm의 기공 크기(pore size)를 갖는다. 이론에 얽매이지 않고, 상대적으로 큰 기공 크기로 인해, 멤브레인 저항률은 낮고, 금속 기반 층에 의해 부여된 선택도(selectivity)는, 하기의 실시예들에서 실증된 바와 같이, 전하에 의한 것으로 가정된다.

[0024] 본 발명의 원리에 따르면, 상술한 바와 같은 복합 멤브레인은, 화학적으로 안정하고, 여러 번 사용될 수 있다.

[0025] 기능적 측면들에 있어서, 복합 멤브레인은 다가 양이온들, 예를 들어, 2가 또는 3가 양이온들보다 1가 양이온들에 대해 더 투과성이 있다. 즉, 전위차를 제공하는 공급원의 양극과 음극 사이에 배치된 본 발명에 따른 복합 멤브레인을 사용하여 1가 양이온들 및 다가 양이온들을 포함하는 용액에 전위차가 인가될 때, 1가 양이온들의 수송은 2가 양이온들의 수송보다 높을 것으로 예상된다. 이것은 멤브레인의 선택도, 즉, 처리 전후의 1가 및 2가 이온들의 정규화된 농도 차이의 비율에 반영될 수 있다; 멤브레인 선택도를 계산하기 위한 정확한 공식은 아래 실시예 구역에 나타내었다. 복합 멤브레인의 선택도는 통상적으로 105% 초과, 예를 들어, 110% 초과, 바람직

하계는 115% 초과일 수 있고, 112% 내지 170% 만큼 높을 수 있다.

[0026] 이제 놀랍게도 밝혀진 바와 같이, 소금기 있는 물(brackish water)을 음용 기준으로 담수화하는 것과 같은, 특정 응용 분야에는, 매우 높은 선택도가 필요하지 않을 수 있다. 소금기 있는 물은 그 공급원에 따라 염도와 조성이 다양하므로, 특정 요구 사항들에 맞는 선택도를 가질 수 있는 조정 가능한 멤브레인들에 이점을 제공한다. 예를 들어, 이스라엘 네게브 지역의 소금기 있는 지하수에는 약 1000 mg/L의 Na^+ 와 100 mg/L의 Mg^{2+} 가 포함되어 있다. 또한, 식수에 대한 규정들 및 기준들은 다양하며, 세계 보건 기구(WHO)에서 허용하거나 요구되는 Na^+ 또는 Mg^{2+} 농도에 대한 명확한 세계 표준이 설정되어 있지는 않다. 대부분의 담수에는 20 mg/L 미만의 농도의 Na^+ 가 포함되어 있으며, 약 200 mg/L 초과인 Na^+ 농도를 갖는 물은 맛에서 눈에 띄게 짠 맛이 나게 된다. 물은 영양 면에서 Na^+ 의 소량 공급원이다; 식사가 소금의 주요 공급원이다. 전반적으로, 단일 표준 값이 선택될 수 없다. 이스라엘에서, 보건부는 최대 20 mg/L 농도의 마그네슘을 담수화된 식수에 첨가하는 것을 고려하였다. 소금에 대한 합리적인 목표 값은 100 ppm 미만일 수 있다. 100 mg/L 미만의 소금 및 20 mg/L 초과인 Mg^{2+} 의 목표 값을 기반으로, 아래에 더 자세히 설명되는 바와 같이, 선택도 계산을 수행할 때, 1.125를 초과하는 컷오프 선택도 값은, 전기투석과 같은 담수화에 의해 소금기 있는 물을 식수로 변환하기에 충분한 것으로 간주될 수 있다. 이 값은 다른 초기 농도 및 목표 농도가 주어지면 더 낮거나 높을 수 있지만, 명백하게도, 낮은 선택도가 유지되고 1로 떨어지지 않는 한, 낮은 선택도는 유리할 수 있다. 첨부된 실시예들에서 입증되는 바와 같이, 5 층 내지 50 층의 EG-알루콘 층으로 코팅된 양이온 교환 멤브레인들은 필요한 선택도를 쉽게 제공하고, 이는, 예를 들어, 70%를 넘는 매우 높은 담수화 비율로 유지된다.

[0027] 본 발명의 가장 광범위한 원리에 따르면, 임의의 폴리머성 멤브레인은 금속 산화물 기반 층과 함께 사용될 수 있다. 폴리머성 성분은 유연성 폴리머 사슬들, 예를 들어, 지방족 반복 단위들, 사이클릭 반복 단위들, 방향족 반복 단위들, 헤테로 방향족 반복 단위들 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 폴리머성 멤브레인은 양이온 교환 멤브레인이다. 양이온 교환 멤브레인은 상기 멤브레인 내에 대전된 화학기들을 가질 수 있으며, 대전된 기들, 예를 들어, 술폰산 기들은, 권장 작동 조건들에서 음전하를 나타낸다. 따라서, 바람직하게는, 양이온 교환 멤브레인은 폴리술폰 기반의 멤브레인이다. 일부 구현예들에서, 폴리머성 멤브레인은 음이온 교환 멤브레인이다.

[0028] 폴리머성 멤브레인은 통상적으로 양이온 교환 멤브레인이므로, 이온 교환 능력을 특징으로 할 수 있다. 본 명세서에 기술된 바와 같은 응용분야에 적합한 멤브레인들의 이온 교환 용량은 통상적으로 약 0.5 mEq/gr 내지 약 2 mEq/gr이다. 폴리머성 멤브레인은 통상적으로 기계적 특성들과, 확산 및 전기 임피던스 사이에 트레이드 오프인 두께를 가지고 있다. 통상적으로, 폴리머성 멤브레인은 약 10 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터의 두께를 갖는다. 바람직하게는, 멤브레인은 조밀한 비다공성 폴리머 구조를 갖는다.

[0029] 일부 구현예들에서, 본 발명의 복합재료의 금속 기반 층은 약 $0.001 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ 내지 약 $0.5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ 의 비전기 저항(specific electric resistance)을 갖는 것을 특징으로 한다. 일부 관련된 구현예들에서, 본 발명의 복합 멤브레인은 약 $0.5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ 내지 약 $10 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ 의 비전기 저항을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0030] 추가적인 양태로서, 전술된 바와 같은 복합 멤브레인의 제조 방법이 본 명세서에 제공된다. 이 방법은 원자/분자 층 증착 방법론을 기반으로 하며, 다양한 반응물들이 반응 챔버 내로 도입되는 여러 단계들을 포함한다. 챔버는 통상적으로 제어된 저압(sub-pressure) 및 온도 하에서 유지된다. 본 발명의 방법에서, 사용된 기체는 폴리머성 멤브레인이고, 목적하는 금속 산화물 또는 하이브리드 금속-유기 폴리머 층이 단계적 공정으로 상기 멤브레인 상에 증착된다. 증착 단계들의 순서를 사이클이라고 하고, 사이클의 횟수는 폴리머성 멤브레인 상에서 얻어진 금속 산화물 기반 층의 선택된 두께와 일치하도록 수정 및 조정할 수 있으며, 본 발명의 복합 멤브레인인, 폴리머성 층 및 금속 산화물 기반 층 모두를 함께 포함한다.

[0031] 따라서, 본 발명은 금속 산화물 기반 층 및 폴리머성 멤브레인을 포함하는 복합 멤브레인의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 다음의 단계들을 포함한다: A) 불활성 분위기 하에서 적합한 원자층 증착 반응 챔버 내에 폴리머성 양이온 교환 멤브레인을 제공하는 단계; B) b1) 금속 전구체 또는 b2) 산화제를 챔버 내로 교대로 도입하는 단계; C) 챔버를 퍼징하여 불활성 분위기를 재구축하는 단계; 및 D) 목적하는 두께가 얻어질 때까지 미리 결정된 사이클 횟수 동안 단계 B) 및 C)를 반복하는 단계. 일부 바람직한 구현예들에서, 사이클은 금속 전구체로 시작하고, 이어서 산화제가 이어진다. 그러나, 역순도 또한 가능하다, 즉, 산화제(b2)로 시작한 다음 금속 전구

체(b1)를 도입하는 사이클이다.

- [0032] 일부 구현예들에서, 적합한 ALD 챔버는 불활성 가스들의 균일하고 난류인 흐름을 갖는 고온 벽 반응기를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 일부 관련된 구현예들에서, 공정에 사용되는 불활성 조건들은 아르곤 포화 분위기 또는 질소 포화 분위기 중에서 선택된다. 본 발명의 방법의 단계 (A)에서 사용되는 폴리머성 멤브레인은, 임의의 유연한 폴리머성 멤브레인 일 수 있다. 멤브레인은 다양한 유연한 폴리머 사슬들을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 지방족 반복 단위들, 고리형, 방향족 반복 단위들, 헥세로방향족 반복 단위들 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 폴리머성 멤브레인은 통상적으로 전술된 바와 같은 양이온 교환 멤브레인이다. 양이온 교환 멤브레인은 상기 멤브레인 내에 대전된 화학기들, 예를 들어, 술폰산기들을 가질 수 있다.
- [0034] 단계 (b1)에서 사용되는 금속 전구체는 유기금속 화합물 또는 금속 할라이드 중에, 증착될 금속을 포함하는 화학적 모이어티(chemical moiety)이다. 금속은 바람직하게는 Zn, Al, Mg, Si, Cu, W, Ni 및 Ti 중에서 선택된다. 유기금속 화합물들은 알킬 금속(예를 들어, 트리메틸알루미늄, 또는 디에틸아연), 금속 알콕사이드(예를 들어, 이소프로필 알루미늄, 이소프로필 티타늄), 금속 할라이드(예를 들어, 티타늄 테트라클로라이드), 알킬 아미도 화합물(예를 들어, 트리스(디메틸아미노) 실란, 테트라키스(디메틸아미노)티타늄(IV)) 중에서 선택될 수 있다. 현재 바람직한 일부 구현예들에서, 단계 b1에서 사용되는 금속 전구체는 트리메틸알루미늄이다.
- [0035] 일부 구현예들에서, 단계 (b2)에서 사용되는 산화제는 물, 에틸렌 글리콜, 산소, 과산화수소, 하이드로퀴논, 디올 또는 트리올(예를 들어, 글리세롤), 1차 디아민 또는 트리아민(예를 들어, 페닐렌 디아민) 및 디 티올 또는 트리 티올(예를 들어, 에틸렌 디티올)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 현재 바람직한 일부 구현예들에서, 단계 (b2)에서 사용되는 산화제는, 물 및 에틸렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 단계 (b2)에서 사용되는 산화제는 에틸렌 글리콜이다.
- [0036] 금속 전구체 b1) 또는 산화제 b2)의 도입은 통상적으로 산화제 또는 금속 전구체의 공급 라인의 각각의 밸브를 열어서 수행된다. 반응기 내에 존재하는 저압(sub-pressure)은 반응물들을 반응기 내로 구동하고, 도입되는 반응물의 양은 반응기 내부의 온도, 도입된 반응물의 온도, 및 밸브들이 열린 상태로 유지되는 시간에 따라 달라진다. 바람직하게는, 금속 전구체 b1)의 도입은 금속 전구체가 10 밀리초 내지 500밀리초 사이의 시간 간격 동안 반응기에 들어가도록 함으로써 발생한다. 금속 전구체가 트리메틸 알루미늄인 경우, 시간 간격은 바람직하게는 15 밀리초 내지 30 밀리초이다. 산화제 b2)를 도입하는 시간은 산화제의 특성에 따라 달라질 수도 있다. 예를 들어, 산화제가 물인 경우, 시간은 통상적으로 약 15 ms 내지 약 30 ms일 수 있다. 산화제가 에틸렌 글리콜인 경우, 약 750 ms 내지 약 1100 ms의 시간 간격이 필요할 수 있다. 시간 간격은, 예를 들어 증착 챔버와 함께 마이크로 저울을 사용(이는 정확하고 재현가능한 공정을 촉진 및 모니터링할 수 있음)하여 증착 사이클의 각각의 단계에서 축적되는 층들의 질량을 활용함으로써, 쉽게 결정될 수 있다.
- [0037] 일부 특히 바람직한 구현예들에서, 단계 b1)에서 사용되는 금속 전구체는 트리메틸 알루미늄이고, 단계 b2)에서 사용되는 산화제는 에틸렌 글리콜이다.
- [0038] 단계 C)에 따른 퍼징은 임의의 적합한 불활성 가스를 사용하여 수행될 수 있으며, 불활성 가스는 선택된 온도에서 단계 b1)에서 사용된 금속 전구체, 또는 단계 b2)에서 사용된 산화제와 반응하지 않는다. 퍼징은 단계 b1)에서 금속 전구체의 증착 후에, 또는 단계 b2)에서 산화제의 증착 후에 수행된다. 현재 바람직한 불활성 가스는 아르곤이다.
- [0039] 단계 D)는 금속 전구체 및 산화제의 반복된 도포들이며, 각각의 도포들 후에는 반응기를 불활성 가스로 퍼징한다. 따라서, 하나의 사이클은 b1) 금속 전구체의 도포, b2) 산화제의 도포, 및 두 번의 퍼징 단계들을 포함한다.
- [0040] 본 공정은 통상적으로 5 회 사이클 내지 100 회 사이클을 포함한다. 현재 바람직한 일부 구현예들에서, 상기 방법은 5 회 사이클 내지 50 회 사이클을 포함한다.
- [0041] 증착 공정은 통상적으로 약 30℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 첨부된 실시예들에 기술된 바와 같이, 본 공정은 멤브레인의 유리 전이 온도보다 더 낮은 온도에서 일어난다. 바람직하게는, 증착 공정 온도는 멤브레인의 유리 전이 온도보다 적어도 10℃ 더 낮고, 더욱 바람직하게는 적어도 20℃ 더 낮다. 온도에 대한 바람직한 범위는 약 30℃ 내지 약 60℃이며, 멤브레인이 하기에 기술된 바와 같이, 양이온 교환 멤브레인 PCTM-SK인 경우에 특히 그러하다. 대안적으로, 특히 멤브레인이 110℃ 초과 유리 전이 온도를 갖는 경우, 본

공정은 약 50 ℃ 내지 약 90℃에서 수행될 수 있다.

- [0042] 가정되는 바와 같이, 물 농축물(water concentrates)에 선택성(selective) 1가 이온 멤브레인을 적용하면, Mg^{2+} 와 같은, 인간의 건강에 필수적인 다가 이온들의 회수를 촉진할 수 있다. 전술된 바와 같이, 본 발명의 복합 멤브레인을 사용하고 외부 전압을 인가하는 전기투석 공정은, 용액 중에 상기 필수 다가 이온들을 유지하면서, 1가 이온의 제거를 도울 수 있다. 따라서, 본 발명은 추가적으로 상기 이온들을 포함하는 수용액으로부터 1가 이온들을 선택적(selective)으로 제거하는 방법을 제공하고, 상기 방법은 전술된 바와 같은 복합 멤브레인을 제공하고, 제거하고자 하는 1가 이온들을 포함하는 수용액과 상기 멤브레인을 접촉하는 단계들을 포함하며, 여기서, 상기 접촉은 외부 전압 하에 발생한다.
- [0043] 일부 관련 구현예들에서, 1가 이온들을 제거하는 방법은 다양한 원자가 이온들을 포함하는 용액으로부터 발생한다. 본 발명의 원리들에 따르면, 상기 방법은 본 발명의 복합 멤브레인을 통한 1가 이온의 선택적(selective) 통과를 촉진하는 반면, 멤브레인은 1가 이온만큼 다가 이온에 대해 투과성이 아니다. 일부 구현예에서, 설명된 바와 같은 방법에서 인가되는 전류 밀도는 약 5 Am^{-2} 내지 약 500 Am^{-2} 이다. 일부 구현예들에서, 본 방법은 주위 온도에서, 또는 약 5 ℃ 내지 약 40 ℃의 온도에서 발생한다. 일부 구현예들에서, 상기 제거는 전기투석 공정에 대한 당해 기술분야에 공지된 조건 하에서 수행된다.
- [0044] 추가적인 양태에 있어서, 전술된 바와 같은 복합 멤브레인을 포함하는 전기투석 어셈블리가 본 명세서에 제공된다. 당해 기술분야에 공지된 전기투석 어셈블리는, 2개의 음이온 교환 멤브레인 들 사이에 배치되는, 본 발명에 따른 복합 양이온 교환 멤브레인을 이용하도록 적합화될 수 있다. 복합 멤브레인은 코팅이 희석액 흐름을 향하도록 위치되며, 이는 전원의 애노드에 전기적으로 연통하는 반면, 멤브레인의 코팅되지 않은 부분은 농축물 흐름을 향하도록 어셈블리에 배치되며, 이는 전원의 캐소드와 전기적으로 연통한다.
- [0045] 어셈블리는 복합 멤브레인에 전도적으로 인가된 전압에서 작동될 수 있다. 전압은 상기 멤브레인에서 약 5 Am^{-2} 내지 약 500 Am^{-2} 의 전류 밀도를 생성할 수 있다.
- [0046] <실시예>
- [0047] 방법
- [0048] 원자 층 증착
- [0049] ALD를, 진공 하에서, 고온벽 ALD 반응기(맞춤 제작 중공 캐소드 플라즈마 공급원, 및 석영 마이크로 저울을 갖춘 Arradance GEMStar XT 시스템)에서, 수행하였다.
- [0050] 알루미늄 옥사이드 증착은, 40 ℃에서 또는 175 ℃의 승온에서, 수행되었다. 175 ℃ 절차의 경우, ~100 mTorr의 진공이 되도록 챔버를 비운 상태에서, 다음 레시피를 사용하여 공정을 수행하였다. Ar(99.999%; Maxima ltd, Israel)의 연속적인 흐름을 10 sccm의 유량으로 유지하면서, 트리메틸 알루미늄(TMA; Strem Chemicals, USA)의 짧은(21 msec) 펄스를 챔버에 도입하였다. 15 초 동안 Ar으로 퍼징한 후, 물(<5 ppm TOC 및 $18.2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 의 저항을 갖는 탈이온수)의 유사한 짧은 펄스를 챔버에 도입하였고, 그 다음, Ar으로 15 초 더 퍼징하였다. 이러한 4단계 시퀀스는 하나의 ALD 사이클을 구성했으며, 목적하는 두께를 얻기 위해 필요한 만큼 반복되었다. 모든 전구체들은 실온에 있었지만, 반응 챔버로 이어지는 튜브들은 115 ℃(TMA의 경우) 및 130 ℃(H_2O 의 경우)로 가열되었다. 40 ℃ 절차의 경우, 진공은 ~170 mTorr로 유지되었으며, 이때, 반응물들의 21 ms 펄스들이 Ar으로 60 초 동안 퍼징되었다.
- [0051] 타원해석법(ellipsometry)
- [0052] Xe-백색 광원이 장착된 Sentech SE800 분광 타원계(Spectroscopic Ellipsometer)를 사용하여 70°의 입사각에서 분광 타원해석법(spectroscopic ellipsometry)(고정 각도 Woolam)을 수행하였다. Si 기재들 상의 옥사이드 층의 두께를, 동일한 회분(batch)에서, 세정된 코팅되지 않은 기재들 상에서 측정하였다. 알루미늄 층에 대한 굴절률은, 문헌 "A. Dameron, et al, Chem. Mater., 2008, 20, 3315-3326"에 기초하여, 일정하게(constant) 1.5인 것으로 가정되었다.
- [0053] 표면 전위
- [0054] 표면 전위 측정은, 단단한 기재 상에서의 측정을 위한 조정 가능한 갭 셀(adjustable gap cell)이 장착된 Anton Paar SurPASS 동전기 분석기(electrokinetic analyzer)를 사용하여 수행되었다. 스트리밍 전위 측정(streaming

potential measurements)은, 1 mM KCl 용액을 사용하여 수행되었으며, 이때, 이 용액은 HCl 및 NaOH로 각각의 측정에 필요한 pH로 적정되었다. 각각의 스트리밍 전위 측정에 대해, 압력을 0으로부터 400 mbar까지 상승(ramped)시켰고, 180 초 동안 유지하였다. 각각의 측정은 각각의 흐름 방향에서 두 번 반복되었다. 기준(reference)로서, 폴리프로필렌 시트가 흐름 채널의 다른 쪽에서 사용되었다. 기준 시트 스트리밍 전위를 별도로 측정하였고, 그 값 만큼 결과들로부터 차감하였다.

[0055] X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy)

[0056] ESCALAB 250 XPS(Thermo Fisher Scientific)를 사용하여, 증착된 층 조성에 대해 XPS 측정을 수행하였다. 모든 광전 피크들 결합 에너지는, C1s C-H 및 C-C 피크의 결합 에너지를 284.7 eV로 설정함으로써, 수동으로 눈금배김(scaled)되었다.

[0057] 기재 제조

[0058] Si 웨이퍼들(100 방향; B-도핑됨; University Wafer, USA) 및 현미경 유리 기재들(microscopic glass substrates)(이들은, 각각, 타원해석법 및 표면 전위 측정에 사용되었음)을 피라냐 용액(piranha solution)(농축 황산과 33 wt% 과산화수소의 1:3 혼합물)으로 1 시간 동안 세정하였고, 코팅 전에 질소 스트림으로 건조하였다.

[0059] 분자 층 증착(molecular layer deposition)

[0060] MLD는 유사한 프로토콜을 사용하여 65 °C에서 수행되었으며, 이때, 증기압을 증가시키기 위해 65 °C로 예열된 에틸렌 글리콜(>99% 순도; Bio Lab, Israel)의 1초 펄스가 사용되었다. 응축을 방지하기 위해, 매니폴드 라인들을 130 °C(EG/H₂O) 또는 115 °C(TMA)로 가열하였다. Inficon SQM-160 모니터를 사용하여 6 MHz Au 코팅된 석영 결정들 상에서의 증착 공정을 모니터링하기 위해, 인시투 석영 결정 마이크로저울(in-situ quartz crystal microbalance)(SQM-160, Inficon, Switzerland)을 사용하였다.

[0061] 증착을 위한 멤브레인들(PCTM-SK; PCA-GmbH, Germany)을, 사용될 때까지, 25 wt% 소듐 클로라이드 용액 중에서 보관하였다. 증착 전에, 멤브레인들을 탈이온수로 세척하여 과량의 염을 제거하였고, 질소 스트림(순도 99.999%; Maxima, Israel) 하에서 건조하여 완전히 건조되도록 놓아 두었고, 그 다음, 증착 전에 ALD 반응기 내부의 조건에서 10 분 동안 평형화(equilibrated)하였다.

[0062] 전자 현미경 분석

[0063] 주사 전자 현미경(SEM) 분석을 VERIOS XHR 460L로 수행하였으며, 샘플들은 ~5 nm Ir로 사전 코팅되었다. 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 측정을, 5 keV의 가속 전압 및 0.2 nA의 프로브 전류에서, Oxford instrument X-MAXTM 80 검출기를 사용하여, SEM에서 수행하였다. Tecnai T12 TEM을 사용하여 투과 전자 현미경 분석(TEM)을 수행하였으며, 샘플들을 에폭시 수지(Epoxy embedding medium kit; Sigma-Aldrich) 내에 미리 매립시켰고, 마이크로톰(microtome)에서 ~100 nm 두께의 절편들로 분절하였다.

[0064] FT-IR

[0065] FT-IR 스펙트럼을, Thermo Scientific Nicolet iS50R 분광계로 수집하였다. Pike Technologies Veemax III 가변 각도 액세서리에서, 60° 컷(cut)으로, Ge-ATR을 사용하였다. 측정 동안 멤브레인을 초순수 이중 탈이온수(18.2 Ω · cm, <5 ppm TOC)에 침지하고, 일정한 힘으로 ATR 결정에 대해 균일하게 눌렀다. 분광계 및 ATR 액세서리를, 측정들 동안, 99.999% N₂로 지속적으로 퍼징하였다. DTGS 검출기를 사용하여, 4 cm⁻¹의 분해능에서, 128 회의 스캔들을 수집하고 평균하였다. 스펙트럼들은 60° 입사 및 반사 빔 각도들에서 측정되었다. 배경 스펙트럼은 공기였다.

[0066] 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry)

[0067] DSC를, 80 mL/min의 N₂ 흐름 하에 작동되고 70 μl 알루미늄 도가니들이 장착된 Mettler Toledo Star DSC에서 수행하였으며, 이때, 샘플들을 30 °C로부터 200 °C까지 가열하고, 다시 30 °C까지 냉각하고, 다시 200 °C까지 가열하였으며, 이 과정들은 모두 10 °C/min의 속도로 이루어 졌다.

[0068] 선택도 계산(selectivity calculations)

[0069] 멤브레인의 선택도를 하기 수식 1에 따라 계산하였다:

$$P_{Mg^{2+}}^{Na^+} = \frac{(C_{Na_0^d} - C_{Na_t^d})/C_{Na_0^d}}{(C_{Mg_0^d} - C_{Mg_t^d})/C_{Mg_0^d}}$$

[0071] 여기서, $C_{x_0^d}$ 는 실험 시작 시 회석액 중의 이온 X의 농도이고, $C_{x_t^d}$ 는 특정 샘플링 시간에서의 그것의 농도이다. 본 명세서에서 보고된 모든 선택도 값들은 적어도 4개의 신선한 샘플들의 평균이며, 불확실성 값들(uncertainty values)은 각각의 세트의 표준 편차이며, 다만, 한 번 수행되고 그것의 오차가 ICP 측정 오차에 기초하는 사이클링 실험은 예외이다.

[0072] 멤브레인 저항(membrane resistance)

[0073] 멤브레인 저항은, 문헌 "Oren et al, J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 9389-9399"에 설명된 방법 및 장비에 기초한 맞춤 제작 장치를 사용하여, 0.1 M KCl 중에서, 표준 전도도 측정기(El-Hamma Instruments, Israel, TH-2300 전도도/온도 측정기, 측정 주파수 800 Hz)를 사용하여, 25 °C에서 측정되었다. 간단히 말해서, 이 장치는 고정되고 알려진 치수를 갖는 플로우 셀의 양쪽에 백금 블랙코팅된 Pt 전극들을 포함하였으며, 그에 따라, 멤브레인이 플로우 셀의 중앙에 "개재(sandwiched)"되도록 하였다. 먼저 셀 전도도를 멤브레인 없이(셀을 통해 흐르는 용액으로) 측정한 다음, 그 값 만큼 멤브레인들의 측정치들로부터 차감하였다. PC-SK 멤브레인을 65 °C에서 1시간 동안 진공 하에서(측정 전, 코팅 동안 사용된 조건과 유사한 조건)건조하였으며, 그에 따라, 저항에 대한 이러한 조건의 영향이 무효화되었으며, 코팅 자체에 의해 추가된 저항에 집중하게 되었다. 건조의 영향을 분리하기 위해, 건조하지 않은 채 별도의 측정을 수행하였다. 각각의 측정은 다양한 멤브레인 샘플들을 사용하여 적어도 3번 수행되었으며, 본 명세서에서 제공된 오차는 반복들 간의 표준 편차를 반영한다.

[0074] 패러데이 효율(Faradaic efficiency)

[0075] 패러데이 효율(FE)을, 아래 수식 2를 사용하여, 모든 ED 실험들에 대해 계산하였다:

$$FE = \frac{\sum X_i n_i Z_i}{t * i / F}$$

[0077] 분자(numerator)는 수송된 물 당량들의 총 수를 나타낸다: 각각의 양이온에 대한 백분율 수송(X_i)에 공급물 용액 중의 종들의 몰수(n_i) 및 해당 종의 원자가(Z_i)를 곱한 것이다. 분모(denominator)는 시스템을 통해 수송된 전자들의 총 개수를 나타낸다 - 여기서, t는 탈염 시간이고, i는 전류이고, F는 패러데이 상수(= 96500C/mol)이다.

[0078] 에너지 소비량 계산(energy consumption calculations)

[0079] 에너지 소비량 계산은, 문헌 『H. Strathmann's "Assessment of Electrodialysis Water Desalination Process Costs", in Proceedings of the International Conference on Desalination Costing, Lemassol, Cyprus, December 6-8, 2004, 2004, pp. 32-54』에 있는 것들에 기초하여, 저저항 멤브레인의 사용에 의한 에너지에 대한 전반적인 절감을 정량화하기 위해, 수행되었다. 단위 부피 제품을 탈염하기 위한 비 에너지 비용(specific energy cost)은 셀-쌍 면적 저항(cell-pair area resistance)에 비례하며, 이는 아래 수식 3과 같이 표현될 수 있다:

$$R = \frac{\Delta * \ln(\frac{C_s^{fd} C_s^c}{C_s^{fc} C_s^d})}{\Lambda_s (C_s^{fd} - C_s^d)} + r^{am} + r^{cm}$$

[0081] 여기서, R은 셀 쌍 면적 저항이며; Δ 는 셀 두께이며; C_s^{fd} 및 C_s^{fc} 는 각각 회석액 및 농축물에 대한 공급 시 등가 농도이며; C_s^d 및 C_s^c 는 각각 회석액 및 농축물의 출구 농도이며; Λ_s 는 용액의 등가 전도도(큰 오차를 유발하지 않은 채 작업 염도 범위(operation salinity range) 내에서 용액의 전도도에 근사할 수 있음)이며; r^{am} 및

r^{cm} 은 각각 AEM 및 CEM의 면적 저항이다.

[0082] 회석액 및 농축물 부피들이 동일한 경우, 즉 회수 비율(recovery ratio)이 0.5인 경우, $C_s^c = 2C_s^{fd} - C_s^d$ 이고, $C_s^{fc} = C_s^{fd}$ 이다. C_s^d 는 탈염 백분율 X 에 의해서도, $C_s^d = (1 - X)C_s^{fd}$ 와 같이, 표현될 수 있다. Λ_s 는 다음과 같은 Debye-Hueckel-Onsager 방정식을 사용하여 25 °C에서 소듐 클로라이드에 대해 추산될 수 있다: $\Lambda_s = 126.39 - 89.14\sqrt{C}$.

[0083] 또한, 에너지 비용을 절대량으로 계산하는 것보다 비율로서 살펴 봄으로써, 멤브레인 면적, 유량, 셀 쌍들의 개수, 등과 같은 특정 공정에 따른 요인들에 구속되지 않는 일반적으로 유용한 정보를 제공할 수 있다. (예를 들어, 펌핑, 전극 반응들, 등으로 인한) 셀 쌍들에서의 이온 수송 이외의 에너지 요구 사항이 무시할 정도이고 회수 비율이 0.5라고 가정하면, 상이한 CEM들을 사용하는 공정들 간의 에너지 소비량의 비율은 아래의 수학적 4와 같이 표현될 수 있다:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{r^{sol} + r^{am} + r_1^{cm}}{r^{sol} + r^{am} + r_2^{cm}}$$

[0085] r_1^{cm} 및 r_2^{cm} 는 비교되는 두 CEM들의 면적 저항들이고, 용액에 의해 부과된 저항인 r^{sol} 은 다음과 같이(수학적 5) 근사된다:

$$r^{sol} = \frac{\Delta * \ln\left(\frac{1+X}{1-X}\right)}{(126.4 - 89.1\sqrt{C_s^{fd}})(X * C_s^{fd})}$$

[0087] 알 수 있는 바와 같이, 고정된 멤브레인 저항을 사용하면, 높은 염도에서 용액 저항이 감소한다. 이는, 멤브레인 저항이 용액들의 높은 염도에서 상대적인 에너지 소비량을 실제로 제어한다는 것을 의미한다. 계산을 위해, 90%의 탈염 비율을 사용하였고, r^{am} 은 전형적인 이온 교환 멤브레인 저항인 $2.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로서 취하였으며, 여기서 사용된 Δ 는 약 1 mm이었으며, 염도는 여기에 사용된 소금기 있는 물의 염도에 대해 $C_s^{fd} = 0.05 \text{ M}$ 이었고, 해수에 대해 $C_s^{fd} = 0.65 \text{ M}$ 이었고, 염수(brine)에 대해 $C_s^{fd} = 1.3 \text{ M}$ 이었다.

[0088] 실시예 1: 유리 및 규소 기재들 상의 알루미늄 층 증착

[0089] 멤브레인 상의 원자 층 증착(ALD)에 적합한 온도에서 증착된 층을 개발 및 특성분석하기 위해, 먼저 ALD가 규소(Si) 및 유리 기재들 상에서 수행되었다. 사이클당 성장인 Si에 대해 타원해석법(ellipsometry)을 사용하여 측정되었고, 표면 전위가 유리 기재 상에서 측정되었으며, 층 조성은 XPS에 의해 정량화되었다.

[0090] 분광 타원해석법(spectroscopic ellipsometry)(고정각(fixed angle) Woolam)에 의한 분석은, "이상적인" Al_2O_3 ALD에 대해 대략적으로 예상되는 바와 같이, 1.2 Å/사이클(84 사이클 후 $9.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ 의 두께)의 성장 속도를 나타냈다. 폴리머성 양이온 교환 멤브레인의 유무에 따른 Si 상에서의 성장 속도를 40 °C에서 측정하였다. 증착 동안 반응기 내에 멤브레인이 존재하는 경우, 반응기 내에 멤브레인이 없는 경우의 ~1.5 Å/사이클과 비교하여, 6.5 Å/사이클의 더 높은 성장 속도가 발생하였다. 이는, 각각의 ALD 사이클에서 멤브레인 내에서 전구체들이 침지/침투(soaking/infiltration) 및 방출(releasing)된 결과이다.

[0091] pH의 함수로서의 표면 전위가 100 ALD 사이클을 사용하여 30 °C에서 유리 기재 상에 증착된 Al_2O_3 에 대해, 뿐만 아니라 유리 기재 자체에 대해, 측정되었다. 측정 결과들에 나타난 바에 따르면, Al_2O_3 층은, ~9.5의 등전점(isoelectric point)까지의 pH에서, 양의 표면 전위를 가졌다. pH 5로부터 10.5까지 적정한 후, 동일한 Al_2O_3 코팅된 샘플을 사용하여, 반복적으로 측정된 결과, 유사한 표면 전위 값들이 생성되었으며, 이는, 측정 동안 Al_2O_3 층이 안정적으로 유지되었고, 또한 변화되지 않았다는 것을 실증한다.

[0092] 층 조성. 유리 기재들은 다음과 같은 두 가지 조건에서 50 ALD 사이클로 코팅되었다: A) 175 °C에서 H_2O 를 산화

제로 사용하는 조건, 및 B) 40 °C에서 역시 H₂O를 사용하는 조건. 증착된 층의 조성을 XPS(ESCALAB 250 Thermo Fisher Scientific)를 사용하여 조사하였다. Si 신호가 없다는 것은, 측정된 신호가 증착된 층으로부터만 발생한 것이지, 상기 증착된 층이 증착되어 있는 기재로부터 발생한 것이 아니라는 것을 나타낸다. Al 및 O 피크들의 피크 디콘볼루션(peak deconvolution)이, Al₂O₃ 격자에서 발견되는 Al-O-Al의 양을, 또는 Al(OH)₃에서 발견되는 Al-O-OH 및 Al-OH 결합들의 양을, 정량화하기 위해 수행되었다. O/Al 원자 비율도 정량화되었으며, 이때, Al₂O₃는 1.5의 비율, AlO(OH)는 2의 비율, Al(OH)₃는 3의 비율을 가질 것으로 예상되었다. 얻어진 결과에 나타난 바에 따르면, 175 °C에서 증착된 층들은 2.0의 Al/O 비율을 발생시켰고 이때 Al의 59% 및 54%(그에 따라)가 Al-O-Al 결합들 내에 존재하였으며, 한편, 40 °C에서 증착된 층들은 2.3의 비율을 보여주었고 이때 Al의 35%만이 Al-O-Al 결합들 내에 존재하였으며, 이는 통상적인 Al₂O₃ 구조로부터 크게 벗어나는 것이다. 이러한 경향은 O 피크를 볼 때는 약간 달라졌는데, 이때 40 °C에서 Al-O-Al 결합들 내의 %는 유사하였다. 유리 및 규소 기재들에 대해 수행된 시험들은, 40 °C의 낮은 온도에서 반응을 수행한 결과를, 성장 속도, 층 조성, 및 표면 전하의 측면들에서 분석하는 것을 가능하게 한다. 그 결과에 나타난 바에 따르면, 반응이 목적하는 온도에서 일어났다는 것을 알 수 있다. 또한, 타원해석법(ellipsometry) 결과는, 반응기에 멤브레인이 존재하지 않았을 때는 성장 속도가 0.15 nm/사이클이라는 것을 보여주었다. 그러나, XPS는, 상기 층은 결코 단일 상 Al₂O₃가 아니며, 상기 층은 Al-OH₃ 및 Al-O-OH를 함유한다는 것을 보여주었다. 175 °C에서 증착된 층은 Al-OH₃ 및 Al-O-OH를 훨씬 더 적게 함유하였으며, 이는 저온이 불완전한 표면 반응들을 야기한다는 것을 시사한다. 증착된 층은 양의 표면 전하를 가졌고, 이는 반복적인 측정 동안 변하지 않았으며, 이는 층의 안정성을 나타낸다. 마지막으로, 층 증착이 발생했고, 목적하는 양의(positive) 표면 전하가 달성되었으며, 이는 ALD 공정이 이 온도에서 적용가능함을 나타낸다.

[0093] 실시예 2: 양이온 교환 멤브레인 상의 알루미늄 및 알루미늄(alucone) 층들의 증착 및 특성분석

[0094] 양이온 교환 멤브레인 PCTM-SK에 대해 DSC 측정을 수행하여, 증착 공정들에 대한 제한 인자인 유리 전이점(glass transition point)을 한정하였다. 유리 전이점이 약 85 °C에서 발견되었으며, 그에 따라, 증착 공정들은 80 °C 미만의 온도에서 수행되었다.

[0095] Al₂O₃ 층들을 위에서 설명한 바와 같이 양이온 교환 멤브레인(CEM) PCTM-SK 상에 40 °C에서 증착하였다. 이 공정 및 그 결과를 도 1에 도식적으로 나타내었다. 도 1a는, 알루미늄 층을 제공하기 위한 TMA 첨가 및 에틸렌 글리콜 첨가의 단계들을 포함하는, 유리 슬라이드 상에서의 증착 공정을 도식적으로 나타낸다. 도 1b는 양이온 교환 멤브레인인 폴리머성 멤브레인 상에 증착된 알루미늄(왼쪽) 및 Al₂O₃(오른쪽)의 상면 SEM 이미지들이다. 도 1c는, pH의 함수로서, 유리 슬라이드 상에 증착된 알루미늄 및 알루미늄의 제타 전위를 나타낸다.

[0096] CEM 멤브레인 상에 증착된 그대로의 Al₂O₃ 층의 SEM 현미경 사진은 ~6 Å/사이클의 ALD 성장을 보여주었다. 25회의 ALD 사이클들 후에 "울퉁불퉁한(bumpy)" 성장이 눈에 보였고, 이는, 균질한 층별 성장이 아니라, 멤브레인 표면 상의 특정 부위들로부터 핵이 생성되는 섬-성장 메커니즘(island-growth mechanism)을 시사한다. 코팅된 멤브레인을 1 시간 내지 2시간 동안 탈이온수에 넣고, 물을 닦아내고, 멤브레인을 공기 중에서 건조하였다. 건조된 코팅된 멤브레인의 SEM 현미경사진은, 증착된 층을 소판들로 분할하는 상부 층(Al₂O₃)에서의 균열들을 보여주었으며, 이에 의해, 도 1b의 오른쪽 창에서 볼 수 있듯이, 일부 경우에는 표면이 벗겨졌다. SEM-EDS 결과들은, Al₂O₃ 층이 목적하는 대로 ALD 사이클의 회수에 대한 선형 비례로 멤브레인 상에 증착되고, 타원해석법 결과와 일치한다는 것을 도시한다. 박리는 가능하게는 멤브레인에 대한 공유 결합의 결여(이는, 멤브레인에 대한 Al₂O₃ 층의 열악한 젖음 및 화학적 결합을 나타내는 섬 성장 메커니즘에 의해 뒷받침됨)에 의해 발생되며, 뿐만 아니라, 젖었을 때의 멤브레인의 팽윤에 의해 그리고 유연성 멤브레인을 굽힘에 의해 멤브레인-코팅 계면에 도입된 큰 기계적 응력에 의해 발생되며, 반면에, 단단한 세라믹 화합물로 만들어진 코팅은 부풀어 오르지 않고, 매우 낮은 유연성을 가지며, 이는 응력의 효율적인 소산을 방해한다.

[0097] 에틸렌 글리콜 알루미늄(EG-알루미늄) 층은 도 1a에 묘사된 것과 유사하게 트리메틸 알루미늄(TMA)과 에틸렌 글리콜(EG)의 접합(conjugation)에 의해 증착되었다. 분자 층 증착(MLD) 공정에서 실시예 1에 기술된 바와 같이 EG는 산화제로서 물 대신 사용되었다. 이 공정은 아르곤(10 sccm)의 연속 흐름 하에 65 °C에서 수행되었다. EG는 65 °C로 가열되었고, 반면에 TMA는 실온에서 유지되었다. 위에서 설명한 대로, MLD의 단일 사이클은 TMA의 짧은(21 msec) 펄스, 이어서, 아르곤으로 60초 퍼지, 그 다음 EG의 제2 펄스, 이어서, 추가 60초 퍼지를 포함하였다. 내

장된 QCM(Quartz crystal microbalance)을 사용하여, 단계적 증착 성장이 발견되었으며, 이때, TMA 단계 증량 증가는 $11 \pm 1 \text{ ng/cm}^2$ 이었고 EG 단계 증량 증가는 $22 \pm 4 \text{ ng/cm}^2$ 이었다. 양이온 교환 멤브레인 상에서 계산된 EG-알루콘 성장 속도는 (TEM 단면에 기초하여) 약 12 Å/사이클 내지 약 15 Å/사이클 인 것으로 밝혀졌으며, 이 값은 단단한(hard) 기재 상에서의 성장 속도(타원해석법에 기초하여 약 1.5 Å/사이클)보다 큰 값이다. 도 2는 층들의 증착을 실증한다.

[0098] 이러한 성장 속도는 여기에서 단단하고 불투과성인 기재들 상에서의 알루콘(alucone)에 대해 얻어진 성장 속도보다 현저하게 높으며; 또한, 단일 MLD 사이클에서 완전히 확장된 에틸렌 글리콜 분자에 대한 예상된 성장 속도보다도 높다. 이상적인 MLD 성장 모드로부터 벗어났다는 것이, MLD 동안 멤브레인과 함께 코팅 챔버에 함께 넣어진 관찰(spectating) Si 웨이퍼 위에서의 향상된 성장 속도($3.8 \pm 0.3 \text{ Å/사이클}$)로부터도 명백하였다. 그림에도 불구하고, 알루콘으로 코팅된 CEM의 EDS 측정은, 시험된 범위에서, Al의 양이 Al_2O_3 ALD 및 알루콘 MLD 둘다에서 사이클 회수에 따라 선형적으로 증가했음을 나타낸다.

[0099] AFM 분석(도 4a 및 4b)에 나타난 바에 따르면, 원래의(pristine) CEM 멤브레인은 두 가지 유형의 명백한 특징들(한 유형은 직경이 수 나노미터이고, 다른 유형은 직경이 20 nm 내지 50 nm이다)을 갖는 연속적인 것으로 설명될 수 있는 나노규모 구조를 갖는다. 이 구조는, 길이가 수 마이크로미터에 이르고 폭이 $0.4 \mu\text{m}$ 내지 $0.5 \mu\text{m}$ 에 이를 수 있는 실들(threads)을 갖는 웹 유형 표면 구조(web-like surface structure)에 중첩된다. 이 웹들은 수화(hydrated)되면 팽윤(swell)될 것으로 보인다. 처리되지 않은 CEM과 달리, EG-알루콘의 50 사이클(~30 nm의 공칭 두께에 해당)로 코팅된 CEM은, 10 nm 내지 15 nm 범위의 더욱 균일한 크기의 특징들로 구성된 표면 구조를 갖는다. 더 큰 특징들(20 nm 내지 50 nm) 중 일부는 여전히 명백하지만, 단지 수 나노미터의 작은 특징들은 사라졌다. 더 큰 규모의 웹 유형 구조는, EG-알루콘 코팅으로 코팅한 후에도, 여전히 명백하다.

[0100] 실시예 3: 멤브레인 기능성의 시험

[0101] 상술한 바와 같이 양이온 교환 멤브레인 상에 Al_2O_3 층을 증착하였다. 전기투석 이온 수송 실험들을, 소듐(Na^+) 및 마그네슘(Mg^{2+}) 이온들 사이의 선택성을 확인하기 위해, MicroED 셀(PCCell™)을 사용하여, 수행하였다. Eg-Aluc 시험에 사용된 PCCell™에 의한 MicroED 셀을 도 5a에 나타내었다. 직경이 약 3 cm인 멤브레인을 두 개의 챔버들 사이에 배치하였으며, 이 챔버들 중 하나는 1000 ppm Na^+ (pH 변화를 제한하기 위해 NaCl 및 NaHCO_3^- 로서) 및 100 ppm Mg^{2+} (MgCl_2 로서)를 함유하는 공급물 용액을 40 mL 함유하였고, 다른 하나는 40 mL의 0.25 mM 시트르산을 함유하였다. 공급 용액 조성은 이스라엘 네게브(Negev) 지역의 소금기 있는 물(brackish water)에서 발견되는 것과 유사하다. Pt 전극들을 각각의 구획에서 멤브레인으로부터 1 cm 떨어진 곳에 배치하였고, 자기 교반기를 각각의 구획에 배치하였고, 3 V의 일정한 전압을 인가하여 공급물 구획으로부터 수용체 구획의 캐소드 쪽으로 양이온을 수송하였으며, 이는 도 5b에 개략적으로 도시된 바와 같다. 100 분의 실험 동안 주기적으로 샘플들을 채취하였고, ICP-OES(Varian Agilent 700)로 그것들의 조성을 분석하였으며, 그에 따라, 실험 동안 및 실험 종료 시의 선택도를 계산할 수 있었다. 본 발명의 원래의(pristine) 및 개질된(modified) 멤브레인들뿐만 아니라, 상업적으로 입수가능한 1가 선택성(selective) 양이온 교환멤브레인(CEM)을 여러 번 시험하였다. Al_2O_3 로 코팅된 CEM의 결과는 재현성이 없었다. 재현 불가능성은 위에서 설명한 박리 메커니즘에 부분적으로 기인한다. 효과를 실증하는 주사 전자 현미경 사진을 도 3에 나타냈다. 실험에 사용된 다양한 용액들 중에 멤브레인들을 4 시간 동안 침지하였다. 코팅 균열 및 박리가 모든 경우들에서 관찰된 반면, 분해(degradation)는 시트르산 용액들에서 더 빨랐다.

[0102] 양이온 교환 멤브레인 상에 알루콘 층들을 위에서 설명한 바와 같이 증착하였다. Eg-Aluc CEM의 선택도 및 안정성을 시험한 결과들 도 6a 및 6b에 나타냈다. 도 6a는 전기투석(ED) 60분 후 회석액 농도에 따른 선택도를 보여준다. " $\text{X}(\text{Na})/\text{X}(\text{Mg})$ 로서의 선택도"로 표시된 왼쪽 축은 소듐과 마그네슘 농도들 사이의 비율로서 선택도 값을 나타낸다. 막대는 선택도 값(범례 라벨 "선택도"로서 표시됨)을 나타내고, 선은 저항(범례 라벨 "저항"으로서 표시됨)을 나타낸다. 옴 단위의 저항은, " $R [\Omega]$ "으로서 표시된 오른쪽 수직 축에 표시된다. 도 6b는 이온 전류 저항(50 mA에서)을 보여준다. SK - 원래의(pristine) 처리되지 않은 CEM; Mg에 대한 Na의 선택도가 관찰되지 않는다($S = 1$). X5; X25; X50 - 5개, 25개 또는 50개의 알루콘 층들로 코팅된 CEM; 선택도의 증가가, 처리되지 않은 CEM을 기준으로 하여, 최대 150%까지 관찰된다. MVK - 25개의 알루콘 층들로 처리된 비1가선택성(non-monoselective) CEM과 유사한 선택도를 나타내는 상업용 1가선택성(mono-selective) CEM(PC™-MVK). Eg-Aluc CEM에서의 선택도가 증가했음에도 불구하고, 멤브레인 저항은 크게 증가하지 않았으며, 이는 에너지 절감으로

이어질 것이다. 선택도는 ED 60분 후에 측정되었으며, 1000 ppm의 Na^+ 및 100 ppm의 Mg^{2+} 로 시작하였다.

[0103] 선택도는, 각각 100 ppm의 Mg^{2+} (MgSO_4 로서) 및 1000 ppm의 Na^+ (Na_2SO_4 로서)의 초기 희석 및 농축 구획 농도들로 측정되었으며, 이때, 각각의 구획에는 50 mL 용액이 있었고, 전극 용액으로서 0.25M Na_2SO_4 200 mL가 사용되었다. 단일 셀 쌍이, 시험된 멤브레인의 구성에 사용되었으며, 이때, 처리된 (선택성) 면은, Pt/Ir로 코팅된 티타늄 애노드 및 V4A 강철 캐소드를 갖는 PCCell-GmbH 마이크로 ED 전기투석기에서, 애노드를 향하되 두 개의 PC-SA 표준 AEM들 사이에 배치되었다. 희석액 및 농축물을 50 mL 회분으로부터 8.5 mL/min으로 순환시켰다. 0.25M 디소듐 술페이트 용액의 200 mL 회분 하나가 캐소드 및 애노드 둘 다에 사용되었고, 50 mL/min으로 흘렸고, 일정하게 회분 내로 다시 혼합되었으며, 그에 따라, 전극 반응들로 인한 pH 변화들을 무효화시켰다. 실험들은, Lion LE 305D DC 실험실용 전력 공급기를 사용하여 인가된 50 mA(즉, 2.5 mA/cm^2 의 전류밀도)의 정전류에서 60분 동안 실행되었으며, 약 70%의 탈염(desalination)에 도달하였다. 샘플(0.5 mL)들을 주기적으로(30분 간격) 취하여, 20배로 희석하고, 유도 결합 플라즈마 - 광학 방출 분광기 ICP-OES(Spectro, Spectro Arcoss, Germany)를 사용하여 분석하였다. 원래의 처리되지 않은 CEM(SK), 5개, 25개 또는 50개의 알루미늄 층들(x5, x25, x50으로 표시됨)로 코팅된 CEM, 및 상업용 1가 선택성 CEM(PCTM-MKV)을 서로 비교하였다.

[0104] 도 6a에서 볼 수 있는 바와 같이, ~15 nm에 해당하는 EG-Aluc의 공칭 25개의 분자층들을 갖는 CEM의 선택도는, 처리되지 않은 멤브레인($\text{Sx}25 = 1.5$, $\text{SK} = 1$)보다 최대 150% 더 높았으며, 이는 전기투석을 위한 상용 1가 선택성 멤브레인(MVK)에 필적한다. 또한, EG-Aluc-CEM은, 도 7에서 볼 수 있듯이, 상용 1가 선택성 멤브레인보다 이온 수송에 대한 저항성이 15% 내지 약 86% 더 낮다.

[0105] x5, x25 및 x50 층들의 각각의 증착들이 대략 2, 10 및 20 nm의 두께를 제공한 조건들 하에서, 멤브레인의 선택도는 약간 더 낮았으며, 말하자면, 1.09 ± 0.03 , 1.15 ± 0.07 , 및 1.08 ± 0.03 이었다. 이러한 조건들 하에서도, 1.15의 값은, AD 공정 후에 2가 염을 첨가할 필요 없이, 식수(potable water)에 충분한 양의 2가 이온을 유지하는 데 필요한 선택도 문턱치를 여전히 초과한다. 유사한 조건들 하에서, 즉, 약 70% 탈염까지의 60분 ED 후, 상용 1가 이온 선택성 멤브레인 PCTM-MVK는 1.28 ± 0.04 의 선택도를 나타냈다.

[0106] 실시예 4: 멤브레인 특성분석

[0107] 멤브레인의 저항을 측정하였다. 측정된 저항은 코팅되지 않은 PCTM-SK CEM들($9 \pm 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 및 MLD 코팅된 CEM들(5, 25, 및 50회의 MLD 사이클들 후의 멤브레인들에 대해 각각 $10 \pm 2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $10 \pm 2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 및 $9 \pm 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$)에서 유사하였으며, 이는, 코팅이 멤브레인을 통한 1가 이온의 수송 저항을 그다지 증가시키지 않았음을 나타낸다. 대조적으로, 상업적으로 입수가 가능한 PCTM-MVK 1가 선택성 CEM들의 비저항은 $73 \pm 11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었으며, 이는 MLD 코팅된 PCTM-SK CEM들의 비저항보다 7배 더 높다. 구입한 상태 그대로의 PCTM-SK 멤브레인들(즉, MLD 코팅을 위해 건조되지 않은 멤브레인들)의 비저항은 $2.6 \pm 1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었으며(이는 멤브레인 사양(specifications)(~ $2.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)과 일치함), 이는, 건조-다시 적심(drying-rewetting process) 공정 동안 또는 진공에서 65 °C로 가열할 때, 몇몇 구조적 변화들이 발생할 수 있음을 나타낸다.

[0108] 표면 전하는 위에서 설명한 스트리밍 전위 방법(streaming potential method)에 의해 측정되었다. 멤브레인은 pH 5.5 내지 8.5의 범위에서 +30 내지 +60 mV의 양의 전위를 가졌다.

[0109] 제조된 상태 그대로의 알루미늄 코팅된 CEM들의 XPS 결과는 O/Al 원자 비율이 2.1임을 나타낸다. 알루미늄에 대한 그 이상적인 비율은 1.5이고, 알루미늄에 대한 그 이상적인 비율은 3이다. 코팅되지 않은 멤브레인에 존재하는 술포네이트 기로 인해 코팅되지 않은 멤브레인에서 관찰된 황 피크가 코팅된 멤브레인에서는 관찰되지 않았으며, 이는, 50회의 MLD 사이클들에 의해 생성된 코팅 두께가 멤브레인으로부터의 신호를 억제하기에 충분함을 나타낸다. 물에 2시간 노출시킨 후, O/Al 비율은 2.4로 증가했고, Al2p 및 O1s 결합 에너지 피크들에서 약간의 이동들이 관찰되었다. 예상된 화학양론비로부터의 이러한 벗어남은, 주위 공기 또는 물 중에서의 가수분해 및 구조 재배열로 인해 발생하는, 미반응 메틸 기들 및 Al_2O_3 유사 영역들의 존재에 기인했을 수 있다. 알루미늄의 50회의 사이클들로 코팅된 제조된 PCTM-SK 멤브레인의 C1s 피크는, C-C 및 C-H 결합들(~285 eV), 및 C-O 결합들(~286.1 eV에서의 쇼울더)에 해당하는 결합 에너지를 보여준다. 멤브레인을 물에 2시간 동안 담근 후, ~288.7 eV에서의 새로운 피크의 출현과 함께, 285eV 피크의 강도가 증가하는 것이 관찰되었다. 추가적으로, 더 높은 결합 에너지들(각각 0.4 eV 및 0.2 eV)로의 Al2p 및 O1s 피크들의 작은 이동들이 존재하였는데, 이는 하이드록사이드 및 옥

시하이드록사이드 중 함량(예를 들어, $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Al}(\text{OH})_3$)의 감소에 기인했을 수 있다.

[0110] ATR-FT-IR은 개질된 멤브레인에서, 원래의 멤브레인에서는 분명하지 않은 여러 밴드들을 보여주었다. 이 밴드들은 $\sim 1598 \text{ cm}^{-1}$ 및 $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ 에 중심을 두고 있다. 전자는 비닐 에테르 기에 기인하는 반면, 후자는 비닐 에테르 비대칭 진동 및 Al-O 진동을 포함하는 여러 밴드들의 콘볼루션(convolution)이다. 또한, $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 밴드에서의 작은 이동이 관찰되었으며, C=O 기의 표시(1700 cm^{-1} 내지 1750 cm^{-1} 에서)가 없었다. 이러한 결과들은 알루콘 층에서 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Al}$ 과 같은 비닐 에테르 작용기의 형성(이는 탈수 반응에 동반됨)이 발생하였다는 것을 표시한다. 게다가, MLD 전구체와 멤브레인의 반응에 대한 직접적인 증거는 발견되지 않았다.

[0111] 증착된 층의 등전점(iso-electric point)을 측정하기 위해, 100 사이클의 알루미늄 또는 알루미늄으로 코팅된 유리 기재 상에서 스트리밍 전위 측정(streaming potential measurements)을 수행하였다. 이제 놀랍게도 밝혀진 바와 같이, 양의 표면 전위가 알루콘에 존재할 수 있으며, 이는 코팅이 쿨롱 반발(coulombic repulsion)에 기초하는 선택성 층(selective layer)으로서 작용하는 데 중요하다. 알루콘 층과 알루미늄 층 둘 다의 IEP는 9 내지 9.5였으며, 이는 음용 또는 농업용으로 탈염된 전형적인 소금기 있는 물(brackish water)에서의 대략적으로 중성인 pH보다 현저히 더 높다. 따라서, 상기 층은 표준 작동 조건 하에서 양의 표면 전하를 가질 것으로 예상된다.

[0112] 전하 기반 배제 메커니즘이 균일하게 코팅된 멤브레인에서 관찰된 선택도를 실제로 발생시켰는지를 확인하기 위해, 알루콘 층의 IEP보다 약간 높은 pH ~ 9.5 에서 x25 멤브레인으로 ED를 수행하였다. 이 실험을 위해, 공급수의 pH는, 0.1 M NaOH를 첨가함으로써, ED 이전에 증가되었다. 그 다음, pH가 목적하는 pH 아래로 적어도 0.25 pH 단위들만큼 떨어질 때마다 50 μL 0.1 M NaOH를 수동으로 첨가하여 희석액 구획에서 공급수의 pH를 모니터링하고 일정하게 유지하였다; 용액에 첨가된 부피 및 공급물에 추가된 Na^+ 농도는 무시할 수 있었다($<1\%$). 이 pH에서, 코팅된 멤브레인의 선택도는 코팅되지 않은 멤브레인의 선택도와 유사하였으며, 이는, 선택도가 양전하를 띤 알루콘 층에 의해 유도되고, 코팅이 IEP에서 그것의 양의 표면 전하를 잃으면 선택도가 사라짐을 확증한다.

[0113] 고해상도 SEM을 사용하여 증착된 층의 모폴로지를 조사하였다. 알루콘은 PCTM-SK 표면 상에 균일하게 증착되지 않았다; 오히려 초기에는, 일부 구역들이 연속 층들로 코팅된 반면, 원형의 20 nm 내지 30 nm 함몰 영역들('딴플들(dimples)')은 코팅되지 않은 것으로 나타났다. 이러한 딴플들에 Al이 없고, 주변 영역들에 Al이 존재한다는 것은, SEM-EDS 원소 매핑에 의해 확인되었다. 또한, 표면의 딴플들은 단일 MLD 사이클 후에 식별할 수 있었지만, 원래의 PCTM-SK 멤브레인에서는 관찰되지 않았으며, 이는, 딴플들이, 고진공에서의 건조 및 적재로부터가 아니라, MLD 공정으로부터의 발생했다는 것을 나타낸다. 더 많은 알루콘 층들을 추가하면, 딴플들 위에 '알루콘 돔들(alucone domes)'의 형성이 발생하였으며, 즉 딴플들 위에 알루콘 코팅이 형성되었으며, 이 돔들은 ~ 25 사이클의 알루콘 증착 후에 닫히는 것으로 나타났다. 추가 코팅 층들은 균일하게 알루콘 돔 층을 두껍게 하는 것으로 나타난 반면, 딴플된 영역들은 대부분 사라졌고, 멤브레인 표면은 매끄러운 것으로 나타났다. 더 두꺼운 코팅 두께에서는, 코팅에 균열이 생기기 더 쉬워 졌고(그러나 박리되지는 않음), 특히 멤브레인이 접히거나 거칠게 취급될 때는, 일부가 관찰되었다.

[0114] 실시예 5: 멤브레인 안정성

[0115] EG-Aluc-CEM은 ED 공정 동안 안정한 것으로 밝혀졌으며, 신선한 용액들을 사용한 적어도 5회의 잇달은 ED 실험들에서 그것의 선택도를 유지하였다. 개질된 EG-Aluc-PC-SK 멤브레인의 안정성을 시험하기 위해, 모든 실험들에 동일한 멤브레인을 사용하되 공급물을 신선한 용액들로 새로 공급하면서, 여러 번의 잇달은 60 분 탈염 실험들을 수행하였다. 작동 성능(전압 및 전류)은 안정적으로 유지되었고, 공급 용액을 새로 공급한 후 선택도가 회복되었다. 이 결과는 시험된 작동 조건들 하에서 코팅된 멤브레인의 안정성을 실증한다.

[0116] 추가 데이터를 도 7a에 나타내었다. 이 도면에서, CEM들의 1가 선택도 및 비저항을 나타냈다. 주된 (왼쪽) 축은, 코팅되지 않은 PCTM-SK 멤브레인, 5, 25 또는 50 사이클의 알루콘 MLD로 코팅된 PC-SK 멤브레인, 및 상용 1가 선택성 PCTM-MVK 멤브레인을 사용한 전기투석 60분 후의 선택도를 나타낸다. 2차 (오른쪽) 축은 0.1 M KCl에서의 비 멤브레인 저항(specific membrane resistance)을 나타낸다. 코팅되지 않은 SK 멤브레인에 대해 나타난 저항은, 코팅된 멤브레인들의 것들과 동일한 조건에서 건조 후 측정되었다. 값들 및 오차 막대들은 각각의 멤브레인에 대한 네 번의 실험들의 평균 및 표준 편차를 나타낸다. 도 7b에서, x25 알루콘 코팅된 CEM 멤브레인을 사용한 잇달은 60분 전기투석 세션들에 대한 결과는, 시간 경과에 따라 안정적인 성능을 보여준다. 각각의 단일 탈염 실험 동안 선택도의 감소는 선택성 멤브레인들(selective membranes)에 의한 Mg^{2+} 대비 Na^+ 의 더 큰

고갈(이는, 용액 내 그것들의 비율의 변화를 초래하며, 그에 따라, Na^+ 이용가능성(availability)을 낮추며, 그에 따라, Mg^{2+} 수송을 증가시킴)에 기인한다. 오차 막대는 ICP-OES에 의한 농도 측정에서의 추산된 불확실성에 기초한다.

[0117] 실시예 6: 공지된 ED 멤브레인들과의 에너지 효율 비교

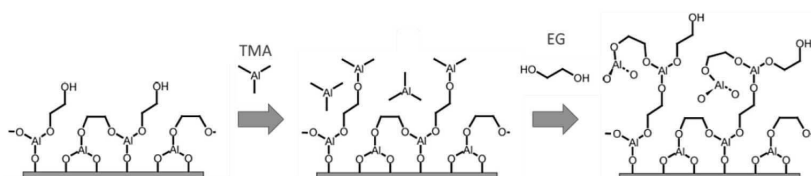
[0118] 위에서 자세히 설명된 바와 같이, 에너지 소비 비율의 상대적 증가를 추산하는 것이 가능한데, 이는, 공정 규모에 관계없이 그리고 특정 공정의 많은 기술적 세부사항(예를 들어, 멤브레인 면적들, 셀 쌍들의 개수, 등)을 고려할 필요 없이 측정될 수 있다.

[0119] 그러므로, x25 멤브레인 비저항 $10 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이, 비저항 $73 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ 을 갖는 상용 멤브레인 PCTM-MVK와 비교되었고, 여기서, 둘 다 동일한 베이스(비선택성(non-selective)) 멤브레인(PCTM-SK)을 코팅하여 제조되었다. 본 발명에 따른 x25 멤브레인을 사용하면, 선택적 탈염(selective desalination)을 위한 에너지 소비를 5배까지 줄일 수 있다. 추가적으로, x25 멤브레인에 대한 1가 선택성(selective) 층들의 추가된 저항으로부터 발생하는 당해 기술분야에 알려진 다른 선택성(selective) CEM의 에너지 페널티(energy penalty)를 비교한 결과, 밝혀진 바에 따르면, 이전에 보고된 1가 선택성 층들은 본 개시된 알루미늄 코팅에 의해 부과된 것보다 65% 내지 2030(!) 더 높은 에너지 페널티를 부과한다. 그 결과가 도 8에 요약되어 있다. 선택도 대 에너지 페널티는, 선택성 층으로 코팅된 멤브레인 및 코팅되지 않은 비선택성 멤브레인을 사용하여 계산된 에너지 소비 사이의 비율로서 나타낸다. 파선은, 위에서 설명된 바와 같이, 소금기 있는 물 탈염(brackish water desalination)에 대해 계산된 요구된 선택도 값을 보여준다. x25 알루미늄 멤브레인은 MVS-CEM에 대한 문헌에서 발견된 가장 낮은 에너지 페널티를 가지면서도, 요구된 선택도를 충족한다. 참고 문헌들은 다음과 같다: **Ref 1** - S. Abdu et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 1843-1854, **Ref 2** - T. Sata, J Polym Sci Polym Chem Ed, 1978, 16, 1063-1080, **Ref 3** - X. Pang et al, J. Memb. Sci., 2020, 595, 117544, **Ref 4** - S. Yang, et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 17730-17741, 및 **Ref 5** - N. White et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 6620-6628. 참고 문헌들은 위에서 간략하게 논의되었다.

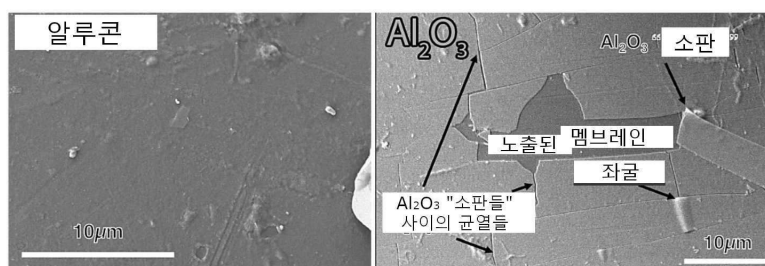
[0120] 이러한 결과는, 본 명세서에 개시된 멤브레인들이 오늘날 이용가능한 멤브레인들 중에서 가장 에너지 효율적이라는 것을 설득력 있게 실증한다. 약 1.15(공정 종료 시)의 적당한 선택도를 갖는 시험된 멤브레인조차도, 요구된 양의 2가 양이온을 갖는 식수(potable water)를 제공하기에 실제로 충분하며, 달성된 선택도는 알루미늄으로 코팅된 멤브레인의 경우 약 1.6 정도로 높을 수 있고, 가능하게는 훨씬 더 높을 수 있으며, 그에 따라, 탁월한 효율성을 제공한다.

도면

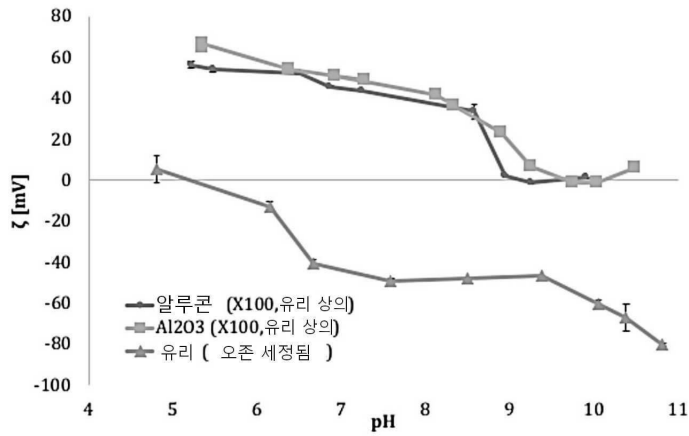
도면1a



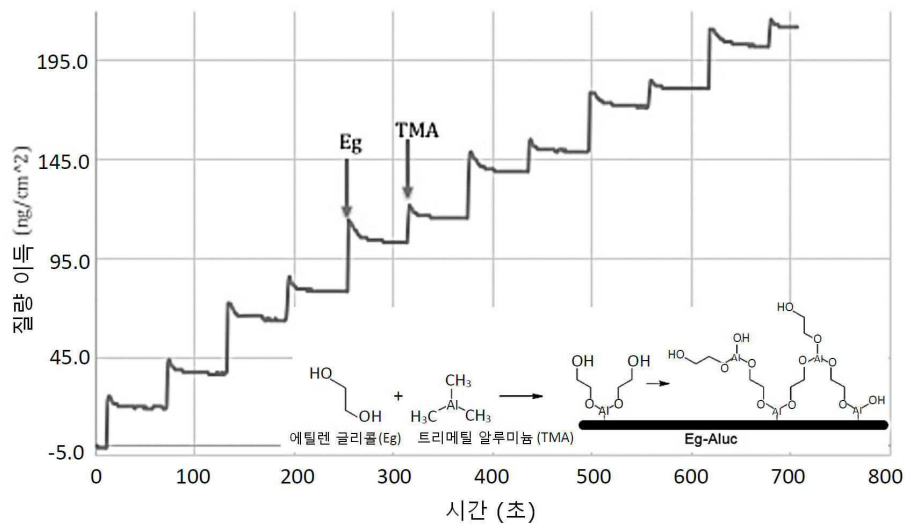
도면1b



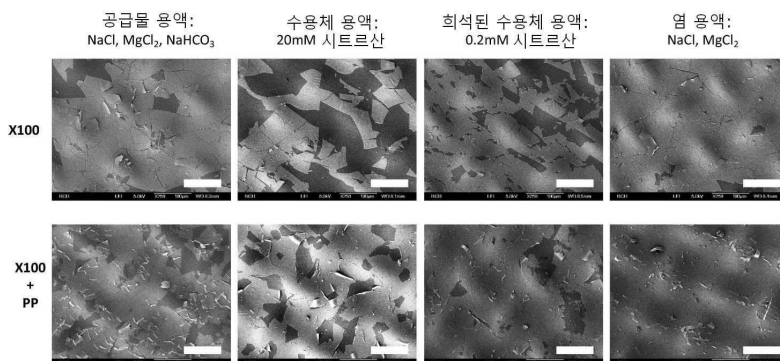
도면1c



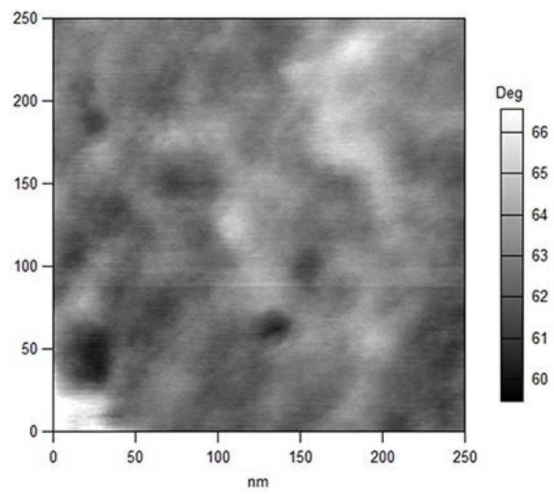
도면2



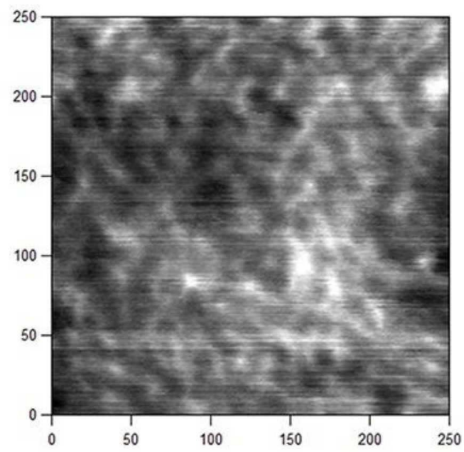
도면3



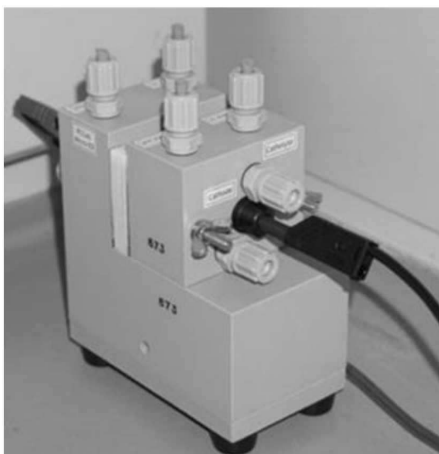
도면4a



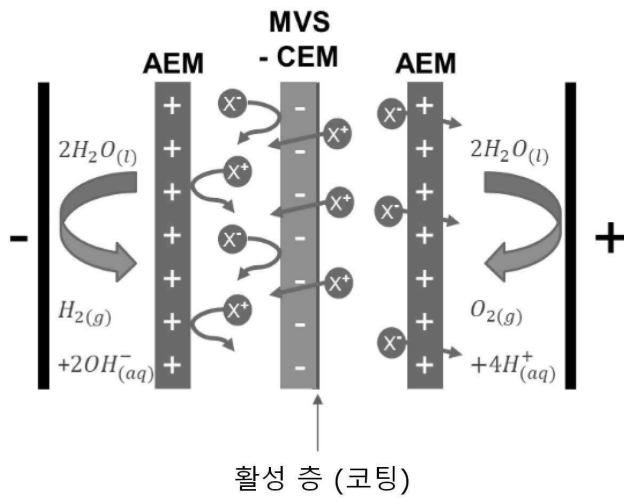
도면4b



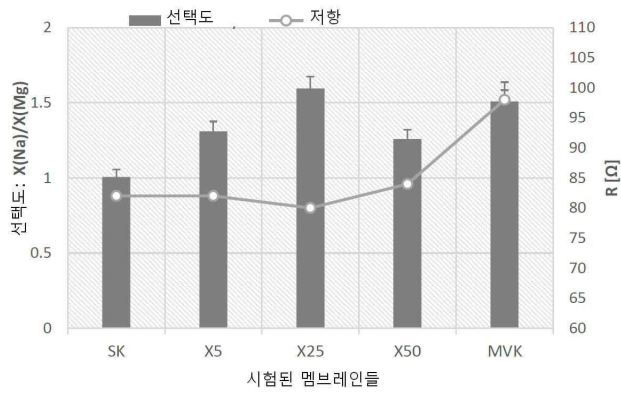
도면5a



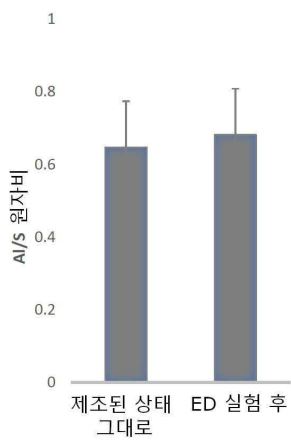
도면5b



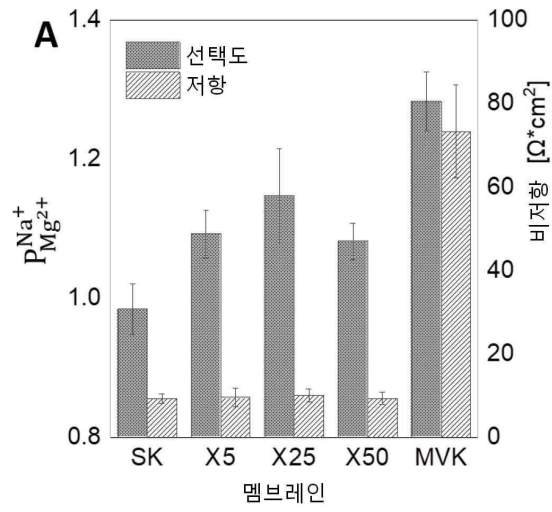
도면6a



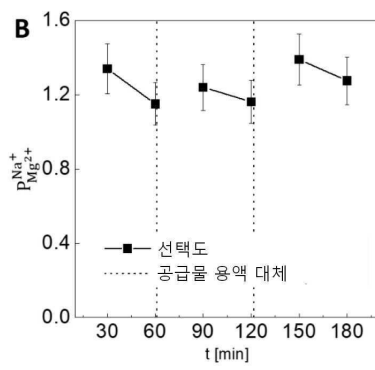
도면6b



도면7a



도면7b



도면8

