

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0155920
(43) 공개일자 2022년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 13/08 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) B01D 71/62 (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01)

(52) CPC특허분류

C25B 13/08 (2013.01)
B01D 67/0006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0059742

(22) 출원일자 2022년05월16일

심사청구일자 2022년05월16일

(30) 우선권주장

1020210063659 2021년05월17일 대한민국(KR)

1020210066403 2021년05월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이정현

서울특별시 성북구 종암로25길 30, 115동 1101호
(종암동, 종암삼성래미안아파트)

전성권

경기도 부천시 조마루로 47, 2417동 301호(상동,
행복한마을 한양하이타운로즈빌1차)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 18 항

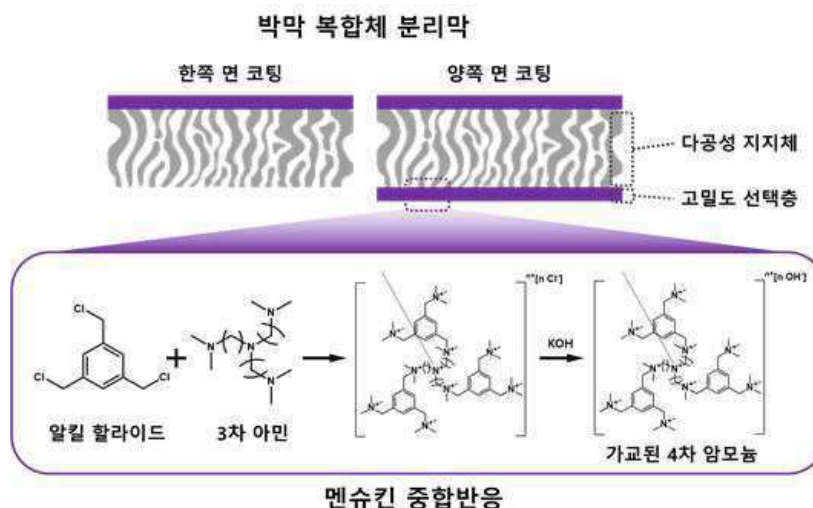
(54) 발명의 명칭 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법

(57) 요약

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 뛰어나면서 동시에 기체 투과성을 낮춰 기체 혼합을 최소화하여 높은 안전성을 갖는 박막 복합체 분리막을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0037 (2013.01)
B01D 67/009 (2013.01)
B01D 67/0093 (2022.08)
B01D 69/10 (2022.08)
B01D 69/12 (2022.08)
B01D 71/26 (2022.08)
B01D 71/62 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)

김한수

경기도 성남시 분당구 장미로 101, 826동 1301호(야탑동, 장미마을)

(72) 발명자

최주연

경기도 파주시 정담길 26, 201동 411호(아동동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711126963
과제번호	2019M3E6A1064103
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	수소에너지혁신기술개발(R&D)
연구과제명	고선택성, 고내구성 알칼라인 수전해용 박막 복합 분리막 개발
기 여 율	60/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.06.20 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168936
과제번호	20010914
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	바이오 여과막용 고성능 분리막 개발 및 특성평가 분석기술 개발
기 여 율	20/100
과제수행기관명	(주)에어레인
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711091585
과제번호	2019R1A2C1002333
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	유해물질의 고속제거를 위한 다기능성 물질 기반 고성능·저오염 나노여과 분리막 개발
기 여 율	20/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

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), 폴리에테리미드(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), 폴리에테리미드(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-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 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.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막을 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수전해 시스템은 물을 전기분해하여 수소를 얻는 방법이다. 각각의 전극에 전해질 용액이 지속적으로 공급되며, 환원극(cathode)과 산화극(anode)에서는 각각 수소와 산소 기체가 발생한다.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 종래의 알칼라인 수전해에서는 주로 다공성 분리막을 사용하였다. 대표적인 상용화된 알칼라인 수전해 분리막으로는 벨기에 Agfa사의 Zirfon[®]이 있고, 이는 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide) 지지체에 산화지르코늄(ZrO₂) 나노입자/폴리설향(polysulfone)의 용액을 도포하고, 상전이를 통해 다공성의 구조로 제조된다.

[0006] 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.

[0007] 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 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 기존의 다공성 분리막과 고밀도 분리막이 가지는 단점을 동시에 해결하기 위한 것으로,

[0009] 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.

과제의 해결 수단

[0010] 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.

[0011] 본 발명은 또한, 다공성 지지체; 및

[0012] 상기 다공성 지지체의 한쪽 면, 양쪽 면 또는 기공 내부에 형성된 선택층을 포함하고,

[0013] 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.

[0014] 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

[0015] 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

[0016] 도 1은 멘슈킨 중합반응을 활용한 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 나타낸 도면이다.
 도 2는 20 μm 두께의 다공성 지지체의 표면 구조를 주사전자현미경을 통하여 확인한 이미지를 나타낸 것이다.
 도 3은 실험예 1에 따른 실시예 2의 친수화 처리 전 및 후의 지지체의 표면 구조를 주사전자현미경을 통하여 확인한 이미지를 나타낸 것이다.
 도 4는 실험예 1에 따른 실시예 2 및 실시예 3의 분리막의 표면 구조를 주사전자현미경을 통하여 확인한 이미지를 나타낸 것이다.
 도 5는 실험예 6에 따른 1 M 수산화 칼륨 용액에서 수전해 시스템 구동 시 전압 부하 값을 비교한 그래프이다.
 도 6은 실험예 6에 따른 6 M 수산화 칼륨 용액에서 수전해 시스템 구동 시 전압 부하 값을 비교한 그래프이다.
 도 7은 실험예 6에 따른 6 M 수산화 칼륨 용액에서 수전해 시스템 구동 시 전압 부하 값을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에서는, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 본 발명은 멘슈킨 중합반응(Menshutkin polymerization)을 활용한 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 본 발명에서 다공성 지지체는 폴리올레핀일 수 있으며, 시중에서 시판되는 제품을 이용하거나, 합성하여 사용할 수 있다.

[0024] 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), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리스틸렌(polystyrene), 폴리디메틸실록산

(polydimethylsiloxane), 폴리비닐플루라이드(polyvinyl fluoride), 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.

- [0025] 일 구체예에서, 다공성 지지체의 종류는 특별히 제한되지 않으나 바람직하게는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 지지체를 사용할 수 있다.
- [0026] 일 구체예에서, 다공성 폴리올레핀 지지체의 중량평균분자량은 $10,000 \sim 5,000,000 \text{ g mol}^{-1}$ 일 수 있다.
- [0027] 일 구체예에서, 다공성 폴리올레핀 지지체의 수점촉각은 120도 이하일 수 있다.
- [0028] 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.
- [0029] 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.
- [0030] 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.
- [0031] 일 구체예에서, 다공성 지지체의 기공 크기는 특별히 제한되지 않으나, 0.5 nm ~ 100 μm 일 수 있다. 구체적으로 기공 크기가 10 μm 이하, 1 μm 이하, 500 nm 이하, 200 nm 이하, 100 nm 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 1 nm ~ 10 μm , 1 nm ~ 1 μm , 또는 1 ~ 100 nm 일 수 있다.
- [0032] 일 구체예에서, 다공성 지지체의 기공도는 특별히 제한되지 않으나, 0.5 ~ 90%일 수 있으며, 구체적으로는 10 ~ 90%일 수 있다.
- [0033] 일 구체예에서, 다공성 지지체의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 ~ 1000 μm 일 수 있다. 보다 구체적으로, 1 ~ 100 μm , 1 ~ 50 μm , 3 ~ 40 μm , 또는 5 ~ 30 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0034] 본 발명의 제조 방법은 가교된 4차 암모늄 고분자 선택층을 형성하기 전에, 상기 다공성 지지체를 친수화 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0035] 친수화 처리를 하는 경우, 소수성의 다공성 지지체에 친수성을 부여할 수 있으며, 기체 투과도를 낮추면서 수산화이온의 전도도를 향상시킬 수 있고, 선택층의 형성이 용이해질 수 있다.
- [0036] 친수화 처리는 다공성 지지체의 단면, 양면 또는 기공 내부 표면에 처리될 수 있다.
- [0037] 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.
- [0038] 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 설폰산)(poly(4-styrene sulfonic acid)), 폴리(비닐설폰 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.
- [0039] 상기 친수화 처리에 있어, 유기물 코팅의 안정성을 높이기 위해, 유기물을 코팅한 다음 가교하는 단계를 추가로

포함할 수 있다.

- [0040] 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.
- [0041] 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.
- [0042] 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.
- [0043] 다공성 지지체 기공 내부에 선택층이 형성되는 경우, 다공성 지지체의 기공 내부에 선택층이 세공 충전된 형태를 나타낼 수 있다.
- [0044] 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.
- [0045] 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.
- [0046] 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.
- [0047] 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.
- [0048] 중합반응을 위한 상기 제 1 용액의 용매와 제 2 용액의 용매는 서로 상이하고, 서로 섞이지 않는 성질을 나타낼 수 있다.
- [0049] 상기 3차 아민 계열의 단량체는 멘슈킨 중합반응의 반응물로서 가교된 4차 암모늄 고분자를 형성할 수 있는 3차 아민기를 포함하는 단량체라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0050] 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.
- [0051] 상기 3차 아민 계열의 단량체는 분자량이 50 ~ 1,000,000 g mol^{-1} 범위의 물질일 수 있다.
- [0052] 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.
- [0053] 일 구체예에서, 3차 아민 계열의 단량체를 포함하는 제 1 용액의 용매 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들

어 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), 아세토펜론(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.

[0054] 상기 알킬 할라이드 계열의 단량체는 멘슈킨 중합반응의 반응물로서 가교된 4차 암모늄 고분자 박막을 형성할 수 있는 알킬 할라이드기를 포함하는 단량체라면 특별히 제한되지 않는다.

[0055] 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.

[0056] 상기 알킬 할라이드 계열의 단량체는 분자량이 50 ~ 1,000,000 g mol⁻¹ 범위의 물질일 수 있다.

[0057] 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-디아यो도부탄(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.

[0058] 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), 아세토펜론(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.

[0059] 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.

[0060] 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.

[0061] 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.

[0062] 본 발명의 박막 복합체 분리막에 대한 내용은 상기 박막 복합체 분리막의 제조 방법에 전술한 내용을 동일하게 적용할 수 있다.

[0063] 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.

[0064] 또한, 본 발명은 다공성 지지체를 친수화 처리하는 단계를 포함하는 알칼라인 수전해용 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.

- [0065] 여기서, 친수화 처리 및 다공성 지지체에 대한 설명은 상기 멘슈킨 중합반응을 활용한 박막 복합체 분리막의 제조 방법에서 전술한 내용을 동일하게 적용할 수 있다.
- [0066] 선택층 없이 다공성 지지체의 친수화 처리만으로도 상용되고 있는 다공성 분리막보다 우수한 수전해 성능과 낮은 기체 투과도 및 높은 안전성을 나타낼 수 있다.
- [0067] 상기 친수화 처리는 유기물 코팅으로 수행되는 것일 수 있다. 유기물 코팅은 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)으로 다공성 지지체에 친수성 고분자가 결합되어, 형성 방법이 용이하다.
- [0068] 일 구체예에서, 상기 다공성 지지체는 폴리올레핀(polyolefin)이고, 상기 친수화 처리는 폴리올레핀 상에 에틸렌비닐알코올(ethylene vinyl alcohol)을 코팅시키는 것일 수 있다.
- [0069] 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.
- [0070] 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.
- [0071] **실시예**
- [0072] **재료 선정**
- [0073] (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.
- [0074] 도 2에는 20 μm 두께의 폴리에틸렌 지지체의 단면도를 나타내었으며, 폴리에틸렌 지지체는 앞, 뒷면의 구조가 유사하며, 균일하면서도 기공연결도가 우수한 단면 구조를 가진다.
- [0075] (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.
- [0076] (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'*-펜타메틸디아틸렌트리아민(*N,N,N',N',N'*-pentamethyldiethylenetriamine), 알킬 할라이드 계열 단량체로는 1,3,5-트리스(브로모메틸)벤젠(1,3,5-tris(bromomethyl)benzene)을 사용하였다.
- [0077] (4) 비교예 1 및 2
- [0078] 비교예 1로 상용 다공성 분리막인 Agfa사의 Zirfon[®] 분리막을 준비하였다.
- [0079] 비교예 2로 상용 고밀도 분리막인 Fumatech사의 FAA-3-50 분리막을 준비하였다.
- [0081] **제조예 1. 실시예 1의 지지체 제조**
- [0082] 하기 (1) 단계를 거쳐 실시예 1의 지지체를 제조하였다.
- [0083] **(1) 다공성 지지체의 친수화 처리 단계**
- [0084] 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.

[0086] **제조예 2. 실시예 2의 지지체 제조**

[0087] 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.

[0089] **제조예 3. 실시예 3의 분리막 제조**

[0090] 상기 제조예 2에 추가로, 하기 (2) 단계를 거쳐 실시예 3의 분리막을 제조하였다.

[0091] **(2) 멘슈킨 계면중합반응을 이용한 다공성 지지체 상에 선택층의 형성 단계**

[0092] 앞서 제작된 친수화 처리된 다공성 폴리에틸렌 지지체 위에, 멘슈킨 계면중합반응을 이용하여 고밀도의 박막 선택층을 합성하였다.

[0093] 1) N,N,N',N',N'' -펜타메틸디에틸렌트리아민을 디메틸프탈레이트 용매에 100 g L^{-1} 로 녹인 후, 친수화된 폴리에틸렌 지지체를 1시간 담지시켰다.

[0094] 2) 담지한 지지체를 꺼내 표면의 과잉 용액을 롤러로 적당히 제거한 후, 1,3,5-트리스(브로모메틸)벤젠을 n -헥산에 2 g L^{-1} 로 녹인 용액에 담지시켜 25 ° C에서 24시간 동안 반응시켰다.

[0095] 3) 반응 후, 분리막을 꺼내 표면에 남은 용액을 n -헥산으로 세척하고, 25 ° C에서 5분 동안 건조시켰다.

[0096] 4) 미반응된 단분자들을 추가 가교 반응시키기 위하여, 70 ° C 오븐에서 5분 동안 반응시켰다.

[0097] 5) 이후, 1 M 수산화칼륨 용액에 1시간 이상 담지시켜, 반응 후 생성된 브로모이온(Br^-)을 수산화이온(OH^-)으로 교환시켰다.

[0099] **실험예 1. 지지체/분리막 표면 관찰**

[0100] 상기 제조예 2에서 제조된 실시예 2의 지지체의 표면을 주사전자현미경을 통하여 확인하였으며, 다양한 위치에서 확인하여 도 3에 나타내었다.

[0101] 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.

[0102] 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.

[0104] **실험예 2. 지지체의 친수성 확인**

[0105] 상기 제조예 1 및 2에서 에틸렌비닐알코올로 친수성 코팅하기 전과 후의 폴리에틸렌 지지체의 친수성을 수접촉각을 통하여 확인하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0106]

	실시예 1 (두께 9 μm)		실시예 2 (두께 20 μm)	
	코팅 전	코팅 후	코팅 전	코팅 후
수접촉각 (°)	113	47	119	55

[0107] 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.

[0109] **실험예 3. 기체 투과 특성**

[0110] 실시예 1 내지 3과 비교예 1의 기체 투과 특성을 평가하기 위하여 용존수소투과도를 측정하였다. 용존수소투과도는 수투과도를 이용하여 평가하였고, 수투과도는 증류수를 원수로 사용하여, 25 ° C에서 데드엔드셀 장비를 이용하여 측정하였다.

[0111] 구체적으로, 측정압력(차압)에서 투과된 증류수의 양을 측정하여 수투과도를 계산하였고, 증류수에 수소기체가 포화되었다고 가정하고 용존수소투과도를 산출하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0112]

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

[0113] 표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 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.

[0115] **실험예 4. 면적비저항 측정**

[0116] 실시예 1 내지 3과 비교예 1의 면적비저항을 H형 전해셀을 사용하여, 임피던스분광법으로 측정하였다. 알칼라인 전해질로는 2 M 수산화칼륨 용액 25 ° C를 사용하였다. 측정된 면적비저항을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0117]

	실시예 1 (두께 9 μm)	실시예 2 (두께 20 μm)	실시예 3 (박막 복합체 분리막)	비교예 1 (Zirfon 분리막)
면적비저항 ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$)	61	68	68	379

[0118] 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예 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.

[0120] **실험예 5. 기계적 강도 측정**

[0121] 실시예 2 및 3과 비교예 1 및 2의 기계적 강도를 만능재료시험기를 이용하여 측정하였다. 기계적 강도는 면적 75 mm^2 ($5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$)인 지지체 또는 분리막을 증류수에 젖은 상태로 20 mm/분의 속도로 연신하여 측정하였고, 측정된 기계적 강도를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0122]

	실시예 2 (두께 20 μm 지지체)	실시예 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

[0123] 표 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예 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.

[0125] 실험예 6. 전압부하 특성

[0126] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 2의 성능을 전류에 따른 전압을 측정하여 평가하였다.

[0127] 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°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, 실시예 3과 비교예 2에 대해, 1 M 수산화 칼륨 용액 80°C 에서 수전해 시스템 구동 시 성능을 비교하였다. 여기서, 비교예 2는 열화학적 안정성이 낮아 80°C 조건에서 분해되어, 비교예 2의 성능은 60°C 에서 측정하였으며, 실시예 3은 그대로 80°C 조건에서 측정하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

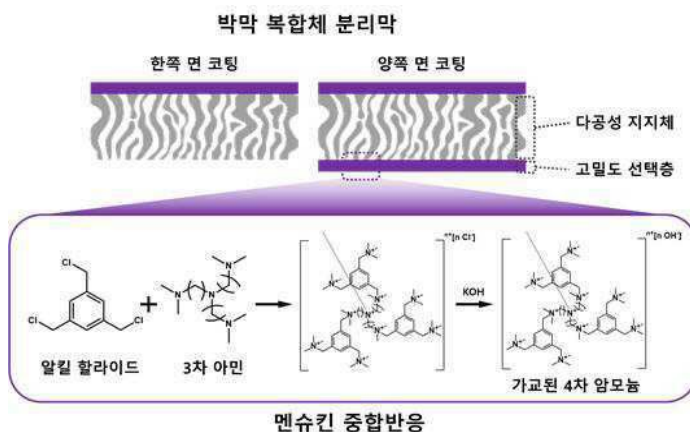
[0128] 도 5에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 3은 비교예 2와 동일한 전류밀도에서 유사한 전압부하 값을 보였다. 또한, 80°C 에서 분해되는 비교예 2와 달리 실시예 3은 80°C 에서 구동이 가능하였고, 보다 낮은 온도(60°C)에서의 비교예 2와 유사한 정도의 수전해 효율을 나타낼 수 있었다.

[0129] 한편, 실시예 1 내지 3과 비교예 1에 대해, 6 M 수산화칼륨 용액 80°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.

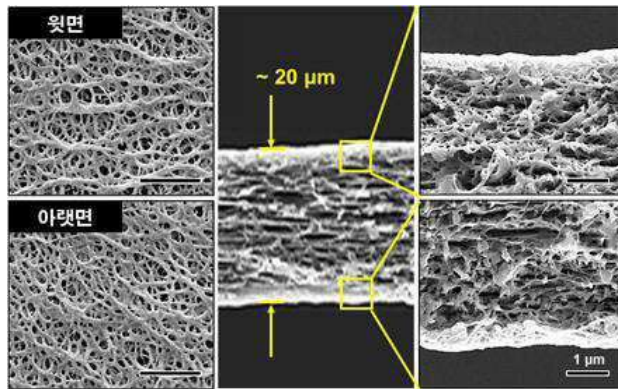
[0130] 이 결과를 통해 폴리에틸렌 지지체 혹은 이를 기반으로 한 박막 복합체 분리막을 수전해 시스템에 적용할 경우, 다양한 운전조건에서 구동이 가능하며, 높은 수소 생산 효율을 기대할 수 있다.

도면

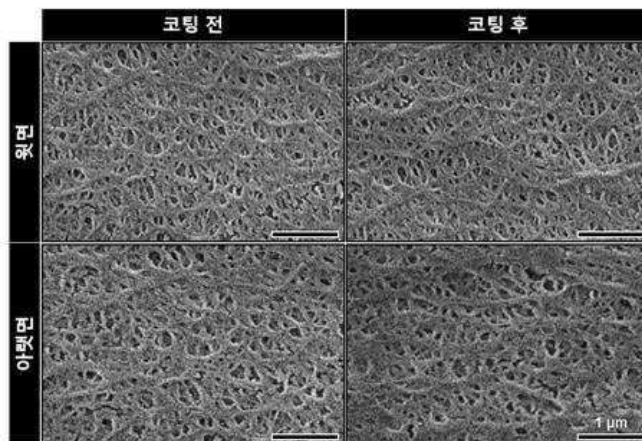
도면1



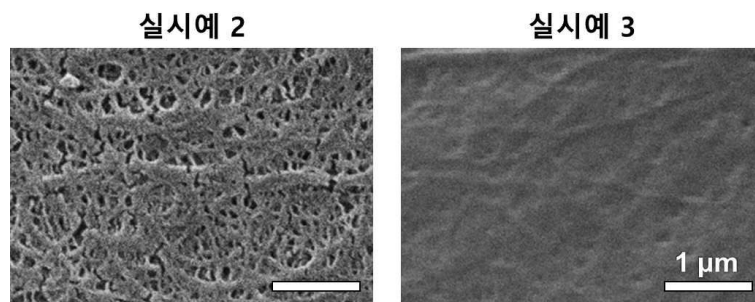
도면2



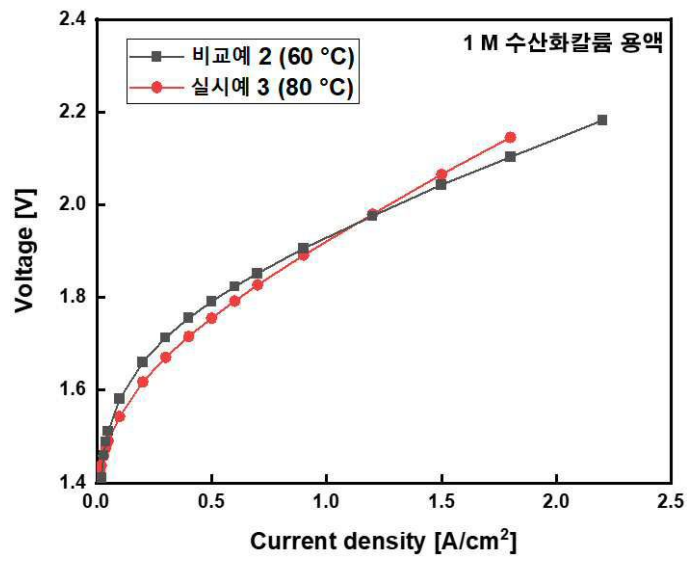
도면3



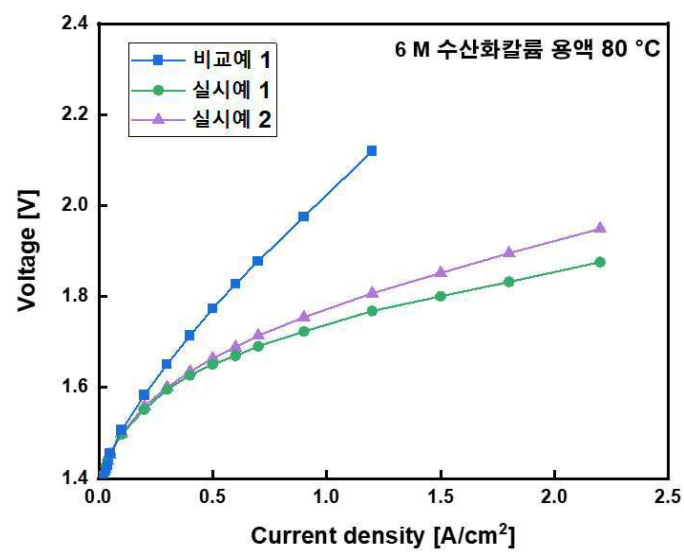
도면4



도면5



도면6



도면7

