(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0074441
(43) 공개일자 2022년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 13/08 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 13/02 (2021.01) *C25B 13/04* (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 13/08 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2020-0162956
(22) 출원일자 2020년11월27일
심사청구일자 2020년11월27일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이경진
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101-401
김재현
대전광역시 유성구 대학로75번길 52-7 엘림빌라 203호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

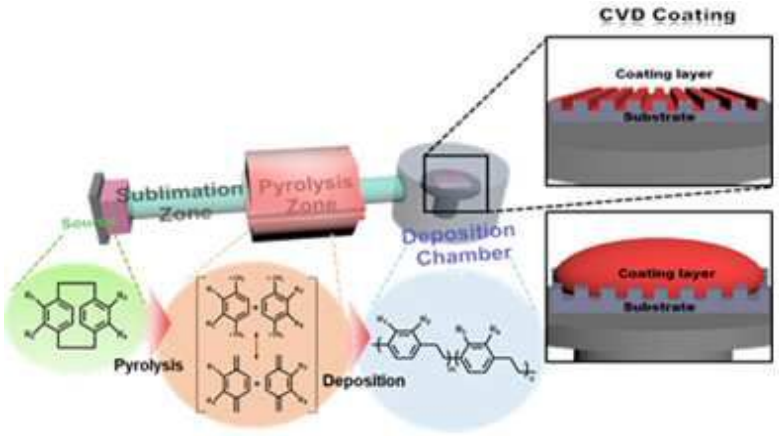
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **친수성 고분자 물질로 박막 코팅된 수전해 분리막**

(57) 요 약

본 발명은 수전해 분리막에 관한 것으로써, 구체적으로는 종래에 사용되는 다공성 지르코니아 무기 분리막에 기상 증착 방식을 도입하여 파릴렌(parylene)계 다이머로 박막코팅한 수전해 분리막에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 13/02 (2021.01)
C25B 13/04 (2022.01)
(72) 발명자
배기현
충청북도 충주시 연수동산로 26 연수힐스테이트아파트 101동 1005호

길만재
대전광역시 서구 청사로 281, 205동 603호 (둔산동, 샘머리아파트2단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019115002
과제번호	2019M3E6A106413912
부처명	미래부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	수소에너지혁신기술개발사업
연구과제명	기상 중 중합을 통한 다공막의 기공 개질 및 관능화 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2019.06.20 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

지지층; 및

상기 지지층에 친수성 관능기가 포함된 파릴렌으로 박막코팅된 수전해 분리막.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 지지층은 무기 분리막을 포함하는 것인 수전해 분리막.

청구항 3

제 2항에 있어서,

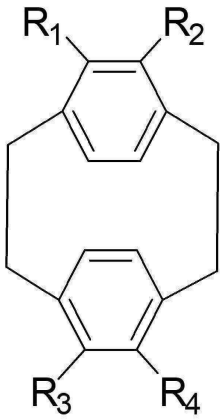
상기 무기 분리막은 지르코니아 계열 나노입자와 고분자 혼합물을 포함되는 것인 수전해 분리막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 친수성 관능기가 포함된 파릴렌은 하기 화학식 1을 포함하는 것인 수전해 분리막.

[화학식 1]



(R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 아미노, 카르복실, 하이드록시, 포밀 또는 아세틸이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 아세틸 또는 아미노이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외하는 것인 수전해 분리막.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 박막 코팅의 두께는 20 nm 내지 100nm인 것인 수전해 분리막.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 수전해 분리막은 30℃의 KOH 30% 수용액에 1시간 담지 후, 막저항이 0.6 Ω · cm^2이하인 것인 수전해 분리막.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 수전해 분리막은 버블포인트가 1 bar 내지 10 bar인 것인 수전해 분리막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수전해 분리막에 관한 것으로써, 구체적으로는 종래에 사용되는 다공성 지르코니아 무기 분리막에 기상 증착 방식을 도입하여 파릴렌(parylene)계 다이머로 박막코팅한 수전해 분리막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수전해 시스템은 수소를 생산하는 스택(Stack), 물 또는 알칼리 전해질 용액을 적정 조건으로 공급하고 전력을 제어 및 관리하는 운전장치(Balance of Plant), 기액 분리기 및 수소저장 탱크(Hydrogen tank) 등으로 구성된다.

[0003] 수전해 시스템은 전기에너지를 이용하여 물을 분해하고, 수소를 만드는 제조장치에 관한 것으로, OH^-이온을 이동시켜 수전해 반응이 일어나는 알칼라인 수전해 기술이 전기 분해에 의한 대용량 수소 생산에 많이 활용되어 왔다.

[0004] 종래의 알카라인 수전해 분리막의 경우에는 높은 내염기성을 가지는 직물 또는 멤브레인(membrane)을 사용하여, 수전해 분리막을 사용하였지만 낮은 내구성, 낮은 젖음성 및 낮은 막 저항으로 인해 원활하게 생산하는 데 어려움이 있었다.

[0005] 이에 따라, 친수성 고분자를 상기 알카라인 수전해 분리막을 코팅하여 상기 문제점을 극복하고자 하였으나, 알칼라인 수전해 시스템 조건상 높은 염기성을 인해 코팅된 고분자가 용해 또는 부식되는 현상이 발생하는 문제점이 있다.

[0006] 또한, 상기 코팅으로 인하여 수전해 분리막의 포어(pores)가 막히는 등의 문제점 또한 있어, 매우 얇으면서도 전체적으로 친수성 고분자를 코팅할 수 있는 방법이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제 10-2019-0135273호 (2019.12.06.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 종래에 수전해 분리막에 친수성 기를 가진 고분자로 코팅하여, 젖음성이 우수하면서 동시에 막저항이 낮은 수전해 분리막을 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 수전해 분리막 전체를 친수성 기를 가진 고분자로 균일하게 코팅함으로써, 종래의 분리막보다 높은 내구성 및 우수한 기계적 물성을 가진 분리막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

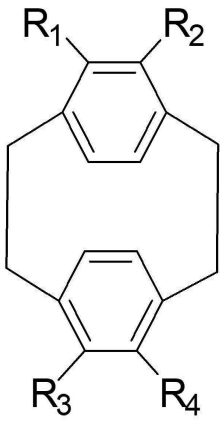
[0010] 본 발명은 지지층; 및 상기 지지층에 친수성 관능기가 포함된 파릴렌으로 박막코팅된 수전해 분리막을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 지지층은 무기 분리막을 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 무기 분리막은 지르코니아 계열 나노입자와 고분자 혼합물을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 친수성 관능기가 포함된 파릴렌은 하기 화학식 1을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] [화학식 1]

[0015] 

[0016] (R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 아미노, 카르복실, 하이드록시, 포밀 또는 아세틸이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0017] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 화학식 1에서 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 아세틸 또는 아미노이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외하는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 박막 코팅의 두께는 20 nm 내지 100nm인 것을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 수전해 분리막은 30℃의 KOH 30% 수용액에 1시간 담지 후, 막저항이 0.6 Ω · cm^2이하인 것을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 수전해 분리막은 버블포인트가 1 bar 내지 10 bar인 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 종래의 수전해 분리막으로 사용하는 다공성 지르코니아 무기 분리막에 기상 증착 반응을 통해 친수성 관능기를 포함하는 파릴렌을 박막 코팅하여, 종래의 분리막 보다 낮은 막 저항, 높은 내구성을 가지는 수전해 분리막을 제공할 수 있다.

[0022] 본 발명은 상기 다공성 지르코니아 무기 분리막의 표면을 개질함에 있어서, 딥 코팅, 스프레이 코팅 등의 방식이 아닌 기상 증착 방식을 통해 박막 코팅하는 방식을 도입함으로써, 상기 박막 코팅이 기재 전체를 코팅할 수 있는 장점이 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 박막코팅을 위한 단량체로 파릴렌(parylene)계 다이머를 사용함에 따라, 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)방식에 비해 개시제를 투입하지 않아, 표면 전체를 균일하게 박막코팅 할 수 있으며, 이에 따라 상기 직물의 표면 전체가 고르게 동일한 두께로 코팅되는 장점이 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 파릴렌계 다이머에 친수성 관능기를 도입함으로써, 상기 파릴렌계 다이머로 상기 직물을 코팅함에 따라, 기재 표면이 친수화된 수전해 분리막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 관능기가 도입된 파릴렌계 다이머를 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD) 방식을 통해 수전해 분리막에 박막 코팅하는 방법에 관한 전반적인 개략도이다.

도 2는 관능기가 도입된 파릴렌계 다이머를 CVD 방식을 통해 수전해 분리막에 박막 코팅함으로써, 상기 수전해 분리막의 접촉각의 변화를 나타낸 도이다.

도 3은 파릴렌계 다이머에 포밀, 아세틸-하이드록시 및 하이드록시를 도입한 C-NMR 그래프이다.

도 4는 실시예 및 비교예의 수전해 분리막을 강염기(KOH 30%)에 60℃, 3시간 조건에서 침지한 후의 FT-IR을 비교한 그래프이다.

도 5는 실시예 및 비교예의 수전해 분리막의 막저항을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0027] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0028] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0029] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0030] 알칼라인 수전해 분리막의 대표적인 특성으로는 KOH 전해질의 이동성, KOH 전해질 용존 수소 투과도, 분리막 두께가 있다. 분리막의 KOH 전해질의 이동성는 분리막의 porosity와 pore size가 크고, 분리막 소재가 KOH전해질에 대한 젖음성이 높을수록 증가한다. 전도도가 높을수록 부하(전력 소모)가 낮아져서 효율이 증가한다. KOH 전해질에 용존된 수소의 투과도는 분리막의 porosity와 pore size가 작을수록, 분리막 소재가 KOH전해질에 대한 젖음성이 높을수록 감소한다. 수소 투과도가 낮을수록 Anode측 가스의 수소 농도가 낮아져서보다 넓음 범위에서의 수전해 운전이 가능하다.

[0031] 분리막 두께는 얇을수록 전력 부하가 감소하는 반면, 막의 강도가 감소하여 내구성이 떨어질 수 있다. 따라서, 높은 전도도와 낮은 수소투과도를 달성하는 최적의 다공성 및 기공 크기를 지니면서, KOH에 대한 젖음성이 뛰어난 소재를 사용하고, 두께가 얇으면서 물리적 강도가 뛰어난 분리막을 제조하기 위한 연구가 요구되고 있다.

[0032] 이에 본 발명은 지지층; 및 상기 지지층에 친수성 관능기가 포함된 파릴렌으로 박막코팅된 수전해 분리막을 제공하여, 상기 문제점을 해결하였다.

[0033] 파릴렌(parylene)은 [2,2]paracyclophane의 관용적인 이름이다. 상기 파릴렌은 다이머 형태로 되어 있으며, 50 내지 150℃ 근방에서 승화하는 성질을 가지고 있다. 상기 승화된 파릴렌 다이머는 500 내지 1000 ℃ 온도에서 열분해 되어 라디칼을 지닌 단량체로 존재한다. 상기 열분해된 단량체는 낮은 온도의 기재를 만나면 기상(vapor phase)에서 다시 고상(solid phase)로 상변화하면서, 상기 기재에 증착되며 고분자 형태, poly(p-xylene)으로 기재를 박막으로 코팅한다.

[0034] 상기 파릴렌을 사용하게 되면, 파릴렌 다이머가 고온에서 열분해 되어 파라-자일렌(paraxylene)형태로 라디칼을 지닌 모노머가 되기 때문에, 추가적인 개시제 없이도 증착이 더욱 균일하게 이루어 질수 있으며, 상기 개시제 등의 이물질이 남지 않아 더욱 깔끔하게 코팅되는 장점이 있다. 이러한 파릴렌의 경우 기재의 종류에 상관없이 증착효과가 우수하여, 금속기재, 고분자 기재 등의 대부분 기재에 잘 증착되는 장점이 있다.

[0035] 상기 효과를 통해, 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 지지층은 무기 분리막을 포함할 수 있다.

[0036] 상기 무기 분리막의 경우, 산성 또는 염기성에 내구성이 우수하여 수전해 시스템 조건인 강염기 농도가 30 % 이상의 가혹한 조건을 잘 견디는 장점이 있다.

[0037] 상기 무기 분리막은 지르코니아 계열의 무기 분리막, 알루미나 계열의 무기 분리막 및 실리카 계열의 무기 분리

막 등이 있으며, 특히 지르코니아 계열의 무기 분리막의 경우 전도성도 우수하면서 동시에 강염기에 잘 견뎌 상기 수전해 분리막으로 주로 사용되고 있다.

[0038] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 무기 분리막은 지르코니아 계열 나노입자와 고분자 혼합물을 포함할 수 있다.

[0039] 상기 다공성 지르코니아 무기 분리막은 ZrO_2 또는 ZrO_2-Y_2O_3의 조성으로 이루어질 수 있으며, 상기 ZrO_2-Y_2O_3 조성의 함량은 ZrO_2 80 내지 95 wt%, Y_2O_3 5 내지 20 wt%일 수 있다. 바람직하게는, 상기 다공성 지그코니아 무기 분리막은 90 wt% ZrO_2 , 10 wt% Y_2O_3로 구성될 수 있다.

[0040] 상기 나노 지르코니아 혼합물은 지르코니아계열 나노입자 5 내지 95 wt% 및 polysulfone 고분자 5 내지 95 wt%로 이루어질 수 있으며, 상기 지르코니아 나노입자는 ZrO_2, Al_2O_3-ZrO_2, $ZrSiO_3$ 및 $Zr(HPO_2)_4$로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상일 수 있다. 또한, 상기 지르코니아 나노입자는 5 내지 200 nm의 입자크기를 가질 수 있다. 입자크기가 5 nm 미만의 지르코니아 나노입자는 대량 생산 및 이용이 용이하지 않으며, 입자크기가 200 nm 초과의 지르코니아 나노입자는 입자의 사이즈가 커져서 분리막으로 제조할 경우 쉽게 분리막에서 빠져나오려는 경향이 강하여 분리막으로서 적합하지 않다. 상기 지르코니아계열 나노입자의 형태는 구형, 침상형, 벨트형, 폼, 메쉬, 리본, 시트 등 다양한 형상이 가능하다.

[0041] 상기 지르코니아계열 나노입자를 polysulfone 고분자에 비하여 높은 함량을 이용함으로써, KOH 전해질에 대하여 우수한 젖음성을 제공할 수 있다. 이로 인하여 KOH 전해질의 이동이 원활하여 높은 전도도를 갖는 분리막을 제공한다.

[0042] 상기 분리막은 다공성 지르코니아 무기 분리막을 분리막의 지지층로서 이용하여, 종래 분리막의 인장력을 강화하기 위한 PPS mesh 등의 강화재를 이용하지 않으며, 이로 인하여 분리막의 두께를 얇게 제작하여, 전력부하를 낮추면서, 분리막의 인장강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 지르코니아 세라믹이 이온 전도성을 구비하고 있으므로, 지지체 역할과 동시에 분리막으로 하여금 전해질에 대한 높은 젖음성을 부여할 수 있다.

[0043] 상기 수전해 분리막은 다공성 지르코니아 무기 분리막을 이용함으로써, 종래의 PPS mesh등이 포함된 분리막 보다 기공크기가 작고, 다공률이 높은 분리막을 제공할 수 있다.

[0044] 상기 수전해 분리막은 다공률(porosity)이 50 % 이상, 기공크기(pore size)가 150 nm 이하, 두께가 100 내지 900 ㎛일 수 있다.

[0045] 상기 수전해 분리막의 기공크기를 150 nm 이하로 한정함으로써 수소의 교차이동을 억제함으로써 분리막의 전력부하는 완화시킬 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명은 상기의 수전해 분리막을 포함하는 수전해 스택(Stack)을 제공할 수 있다.

[0047] 상기 지르코니아 계열 나노입자와 고분자 혼합물로 제조된 수전해 분리막에 파릴렌 다이머를 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD) 방식으로 코팅함으로써, 기공의 크기 제어 및 분리막의 내구성을 증가시킬 수 있다. 이는 상기 파릴렌 자체의 우수한 내화학성, 내산성 및 내염기성을 가지고 있어, 수전해 분리조건인 강한 염기성에서도 내구성이 우수하다.

[0048] 또한, 상기 지르코니아 계열 나노입자와 고분자 혼합물로 제조된 수전해 분리막을 박막으로 코팅함으로써, 내염기성 뿐만 아니라 기계적 물성 또한 높아져 수전해로 발생되는 기체로 인한 압력을 견딜 수 있다.

[0049] 상기 CVD의 방식은 상기 파릴렌 다이머를 승화 온도에서 승화시키고 이를 고온에서 열분해 하여 낮은 온도 기판에 박막코팅되는 기술로써, 상기 파릴렌 승화온도는 50 내지 150 ℃일수 있으며, 바람직하게는 75 내지 130 ℃일수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 또한 상기 승화된 파릴렌 다이머를 열분해장치로 운송하고 최종적으로는 증착하는 기재 또는 기판으로 운송하기 위해서는 비활성 기체를 흘려보낼수 있다. 상기 비활성 기체로는 질소 및 아르곤 등이 사용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 또한, 상기 비활성 기체의 흐름 속도는 1 내지 50 sccm 일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 40 sccm 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 10 내지 30 sccm 일수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 상기 승화된 파릴렌 다이머는 비활성 기체의 흐름에 열분해장치로 이송되고 열 분해되어 라디칼을 갖게 된다. 상기 라디칼로 인하여 열분해 후 낮은 온도를 갖는 기판 또는 기재 표면에 증착되어 고분자 형태의 박막으로 구

성된다. 상기 열분해 온도는 500 내지 1,000 ℃일수 있으며, 바람직하게는 550 내지 900 ℃ 일수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 또한, 상기 열 분해된 파릴렌은 라디칼 상태로 있어 강한 반응성을 가지는데, 상기 반응성으로 인해 CVD 장치 내부의 이물질 등에 강하게 반응하여 부반응이 나올 수 있다.

[0054] 따라서, 상기 CVD 장치 내부를 진공상태로 유지하는 것이 박막코팅시에 유리할 수 있다. 다만, 상기 진공상태가 0 torr에 가까울수록 박막코팅의 수율이 낮아져 어느 정도 진공상태를 유지하는 것이 좋다.

[0055] 상기 진공상태는 0.01 내지 0.5 torr일 수 있으며, 바람직하게는 0.05 내지 0.20 torr 일수 있으나, 박막코팅이 원활하다면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 상기 파릴렌이 증착되는 기판 또는 기재 온도는 -10 내지 10 ℃일 수 있으며, 바람직하게는 -5 내지 10 ℃일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

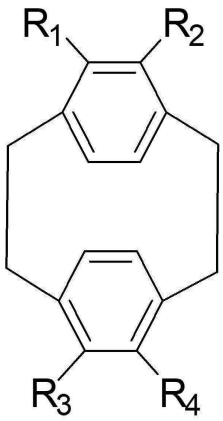
[0057] 상기 파릴렌 다이머의 종류로는 노말형태인 파릴렌-N(parylene-N), 상기 파릴렌-N의 벤질기 수소 하나가 염소로 치환된 파릴렌-C(parylene-C), 상기 기 파릴렌-N의 벤질기 수소 두개가 염소로 치환된 파릴렌-D(parylene-D) 등이 있다.

[0058] 상기 파릴렌 다이머의 경우에는 내구성 및 내화학성이 우수하지만, 친수성이 낮아 상기 염기성 용액에 젖음성 또한 낮고 이로 인해 수전해 분리막으로 사용하기에 용하지 못한 단점이 있다.

[0059] 따라서, 본 발명자는 상기 문제점을 해결하기 위하여, 상기 파릴렌에 친수성 관능기를 도입하여 우수한 내구성을 가지면서 동시에 젖음성 또한 우수한 친수성 관능기를 가진 파릴렌을 개발하였다.

[0060] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 친수성 관능기가 포함된 파릴렌은 하기 화학식 1을 포함하는 것일 수 있다.

[0061] [화학식 1]

[0062] 

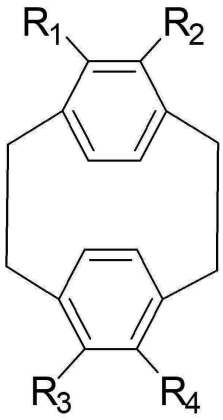
[0063] (R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 아미노, 카르복실, 하이드록시, 포밀 또는 아세틸이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0064] 상기 파릴렌-N에 포밀기, 카르복실기, 아미노, 하이드록시 및 아세틸기 등의 친수성 관능기를 포함함으로써, 친수성이 크게 증가 할 수 있다. 구체예로, 하기 도 3를 보면, 아세틸기 또는 포밀기로 치환된 파릴렌을 상기 무기 분리막에 박막 코팅을 함으로써, 접촉각이 종래의 무기 분리막 보다 10 내지 20 ° 으로 접촉각이 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

[0065] 상기 화학식 1의 파릴렌을 사용하여, 상기 무기 분리막을 박막 코팅함으로써, 강염기에 대한 내성 및 기포에 대한 기계적 물성이 증가하면서 동시에 젖음성 또한 증가하여, 수전해 분리막으로 사용되기에 탁월하다.

[0066] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 친수성 관능기가 포함된 파릴렌은 하기 화학식 2을 포함하는 사용함으로써, 막저항이 낮아지는 효과를 가질 수 있다.

[0067] [화학식 2]

[0068] 

[0069] (R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 아미노 또는 아세틸이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0070] 본 발명의 발명자는 상기 화학식 2의 친수성 관능기인 아미노 또는 아세틸 관능기를 포함함으로써, 염기에 대한 내성, 상기 무기 분리막의 내구성 및 젖음성이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 막 저항이 낮아지는 효과 또한 확인하였다.

[0071] 상기 파릴렌계 화합물이 하이드록시 친수성 관능기만 포함하는 경우 오히려 종래의 무기 분리막보다 막 저항이 더 높은 수치를 확인하였으며, 상기 친수성 관능기인 아미노기와는 상반된 효과를 확인할 수 있다.

[0072] 또한, 어떠한 이유인지는 모르겠지만, 상기 하이드록시 관능기만 포함하는 파릴렌계 단량체보다는 아세틸 관능기와 하이드록시 관능기가 동시에 존재하는 복합 관능기를 포함하는 파릴렌계 단량체가 더욱 막 저항이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0073] 이는 단순히 상기 무기 분리막에 친수성 관능기를 가지는 파릴렌계 화합물을 박막 코팅하여서는 발휘되지 않는 것을 입증한 것으로, 상기 화학식 2와 같이 아미노 또는 아세틸과 같은 친수성 관능기가 꼭 포함되어야 발휘되는 현저한 효과이다.

[0074] 상기 박막 코팅의 두께는 두꺼울수록, 상기 무기 분리막의 염기성의 내성 및 기계적 물성이 증가하지만, 반대로 상기 무기 분리막의 기공의 크기가 매우 저하되어 이온전도도가 감소하여 수전해 반응이 저하될 수 있다. 또한, 상기 박막 코팅의 두께가 너무 얇을 경우 반대로 무기 분리막의 염기성의 내성 및 기계적 물성이 감소하는 문제점이 있어, 적절한 두께가 필요하다.

[0075] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 박막 코팅의 두께는 20 nm 내지 100nm일 수 있으며, 바람직하게는 70 nm 내지 100 nm일수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 범위의 두께의 박막을 제공함으로써, 상기 무기 분리막 기공을 막지 않으면서 동시에 염기성의 내성 및 기계적 물성이 우수할 수 있다.

[0076] 상기 조건들을 만족함으로써, 강염기에서도 낮은 막 저항을 가지면서 동시에 기계적 물성까지 우수한 성능의 수전해 분리막을 제공할 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 수전해 분리막은 30℃의 KOH 30% 수용액에 1시간 담지 후, 막 저항이 0.6 Ω · cm^2이하인 것을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 30℃의 KOH 30% 수용액에 1시간 담지 후, 막 저항이 0.4 Ω · cm^2이하인 것을 포함할 수 있다.

[0078] 또한, 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 수전해 분리막의 버블포인트가 1 bar 내지 10 bar인 것을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 4 내지 7 bar인 것을 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0081] [버블 포인트 측정 방법]

[0082] 상기 버블 포인트는 한양과학기기산업(주)에서 구입한 장치로 측정하였다.

[0083] 상기 장치에 막을 통과하는 부분 외에 기체가 통과할 수 없도록 막을 설치하고 증류수를 부어 막을 물에 잠기게 하였다.

[0084] 이후 막 아랫면에서 질소 가스를 이용하여 압력을 가하였다. 가하는 압력을 천천히 증가시키다가 기체가 막을 뚫고 올라와 막 위쪽으로 기포가 발생하면, 이때의 압력을 기록하였다.

[0086] [막저항 측정 방법]

[0087] 막저항은 임피던스 측정 장비는 vium-n-Stat(회사 Ivium Technologies) 및 H셀은 VB8(회사 EC-Frontier)를 사용하여 측정하였으며, 상기 측정 방법은 H셀 이용 KOH 30% solution, 30° C 조건에서 샘플 하나당 20회 측정 후, 양 끝 값 20% 제외 후 평균 막저항 값을 구하였다.

[0089] [제조예 1] 4-formyl[2,2]paracyclophane 제조

[0090] 250 ml 둥근 플라스크에 [2,2]파라사이클로로판([2,2]paracyclophane, aldrich) 3 g를 메틸 클로라이드(methyl chloride) 120 ml에 용해시켜 용액을 제조하였다.

[0091] 상기 둥근 플라스크를 얼음 배스(ice bath)에 담아 0℃로 유지하면서, 상기 용액에 촉매로 $TiCl_4$ 2.7 ml를 적가(drop wise)하고 1시간정도 교반하였다.

[0092] 이후 상기 교반된 용액에 α,α-다이클로로메틸 메틸 에테르(α,α-dichloromethyl methyl ether) 2.1 ml를 천천히 적가하여 1시간 30분 동안 교반하여 반응시켰다.

[0093] 상기 반응이 끝난 상기 용액을 3M HCl 120 ml로 상기 용매에 남아있는 $TiCl_4$를 제거하였다. 상기 촉매가 제거된 용액을 증류수 120 ml 두 번정도 정제하였다.

[0094] 상기 정제된 용액에 Na_2SO_4로 물을 제거한 후, 여과 후 감압 건조 하여 4-formyl[2,2]paracyclophane를 2.7g을 얻었다. 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.

[0096] [제조예 2] 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane의 제조

[0097] 250 ml 둥근 플라스크에 메틸 클로라이드 40 ml 및 메탄올(methanol) 40ml를 투입하고 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 상기 제조예 1에서 제조된 4-formyl[2.2]Paracyclophane 2 g를 투입한 후 전부 용해될 때까지 교반하였다. 4-formyl[2.2]Paracyclophane가 용해된 상기 용액에 H_2SO_4 (95%) 0.15 ml를 투입하고 이후 H_2O_2(35%) 0.1 ml를 투입한 후 상온에서 16시간 동안 교반하였다.

[0098] 반응이 끝난 상기 용액을 감압건조하여 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane의 분말 1.8 g을 얻었다.

[0099] 상기 분말을 메틸 클로라이드 40 ml에 용해시킨 후, 상기 용해된 용액에 증류수 40ml를 투입한 후, 볼텍스(vortex)로 3분정도 쉐이킹하였다. 이후, 상기 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane가 용해된 메틸렌 클로라이드에 Na_2SO_4로 물을 제거하고 이를 감압 건조하여 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane의 분말 1.6 g을 얻었다. 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.

[0101] [제조예 3] 5-acetyl-4-hydroxy[2,2]paracyclophane 제조

[0102] 제조예 2에서 제조된 4-hydroxy[2.2]Paracyclophane 2.5 g와 메틸렌 클로라이드 100ml를 질소로 퍼지(purge)되고 있는 둥근 플라스크에 투입하고 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 둥근 플라스크를 얼음 배스(ice bath)에 투입해 상기 용액의 온도를 0℃ 로 유지하였다.

[0103] 상기 0℃의 용액에 $TiCl_4$ 1.24 ml를 적가한 후 1 시간 동안 교반하였다. 상기 교반이 끝난 용액에 아세틸 클로라이드(Acetyl chloride, aldrich) 0.75 ml를 적가한 후, 상온에서 2시간 교반하였다.

[0104] 상기 용액을 증류수 120 ml로 두 번 정도 정제한 후, Na_2SO_4로 물을 제거 및 감압 건조하여 5-acetyl-4-hydroxy[2,2]paracyclophane의 분말 2.2 g을 얻었다. 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.

[0106] [제조예 4] 4-amino[2,2]paracyclophane 의 제조 방법

[0107] [2.2]Paracyclophane 4 g와 메틸렌 클로라이드 100ml를 질소로 퍼지(purge)되고 있는 둥근 플라스크에 투입하고 교반하여 용액을 제조하였다. 상기 둥근 플라스크를 얼음 배스(ice bath)에 투입해 상기 용액의 온도를 0℃ 로 유지하였다.

[0108] 상기 용액에 H_2SO_4 4.3 ml 및 HNO_3 2.4 ml를 투입한 후, 0℃를 유지한 채로 12시간 교반하였다. 상기 용액을 얼음위에 decanting하고, 상기 얼음이 용해된 후 15 min 교반하였다.

[0109] 상기 용액을 증류수 120 ml로 두 번 정도 정제한 후, Na_2SO_4로 물을 제거 및 감압 건조하여 4-nitro[2,2]paracyclophane 분말을 제조하였다. 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.

[0110] 상기 제조된 4-nitro[2,2]paracyclophane을 1.5 g을 증류수 40 ml 및 에탄올 40ml의 혼합용액에 투입하여 용해시킨 수 30분간 교반하였다.

[0111] 상기 혼합용액에 Iron powder 1g을 투입하고 105 ℃에서 15 분동안 환류 가열하였다. 상기 환류 가열이 끝나고, 상온으로 온도를 낮춘 후 35% HCl 10ml를 30분간 적가하면서 교반하였다.

[0112] 이후, 2시간동안 더 교반한 후, 1 M NaOH 300ml 얼음용액에 넣어 반응을 종료하였다.

[0113] 이후 과량의 메틸 클로라이드 과량을 투입 후, Na_2SO_4를 투입하여 물을 제거하고 이를 감압 건조하여 4-amino[2,2]paracyclophane를 제조하였다.

[0114] 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.

[0116] [실시예 1]

[0117] 막 기재(Zirfon, alfa)에 제조예 1에서 제조된 4-formyl[2,2]paracyclophane를 박막 코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(teraleader)을 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 내부 기압 0.09 torr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 110 ℃, pyrolysis zone 온도 560 ℃ 및 증착부 기판 온도 5 ℃ 조건으로 박막코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 100nm으로 측정되었다. 상기 코팅된 기재를 막저항 및 버블 포인트를 측정하여 표 1에 기재하였다.

[0119] [실시예 2]

[0120] 실시예 1에서 상기 제조예 1의 4-formyl[2,2]paracyclophane 대신에 제조예 2의 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane를 사용하여 박막코팅 한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 상기 박막 두께는 100nm으로 측정되었다. 상기 코팅된 기재를 막저항 및 버블 포인트를 측정하여 표 1에 기재하였다.

[0122] [실시예 3]

[0123] 실시예 1에서 상기 제조예 1의 4-formyl[2,2]paracyclophane 대신에 제조예 2의 5-acetyl-4-hydroxy[2,2]paracyclophane를 사용하여 박막코팅 한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 상기 박막 두께는 100nm으로 측정되었다. 상기 코팅된 기재를 막저항 및 버블 포인트를 측정하여 표 1에 기재하였다.

[0125] [실시예 4]

[0126] 실시예 1에서 상기 제조예 1의 4-formyl[2,2]paracyclophane 대신에 제조예 2의 4-amino[2,2]paracyclophane를 사용하여 박막코팅 한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 상기 박막 두께는 100nm으로 측정되었다. 상기 코팅된 기재를 막저항 및 버블 포인트를 측정하여 표 1에 기재하였다.

[0128] [비교예 1]

[0129] 실시예 1에서 상기 4-formyl[2,2]paracyclophane 대신에 파릴렌 C(parylene-C, Aldrich)를 사용하여 박막코팅 한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 상기 박막 두께는 100nm으로 측정되었다. 상기 코팅된 기재를 막저항 및 버블 포인트를 측정하여 표 1에 기재하였다.

[0131] [비교예 2]

[0132] 실시예 1에서 박막코팅을 하지 않은 막 기재(Zirfon, alfa)을 사용하여 막저항 및 버블 포인트를 측정하여 표 1에 기재하였다.

표 1

[0134]

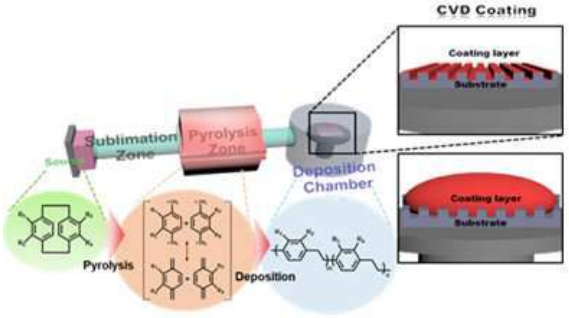
	막 저항 ($\Omega \cdot cm^2$)	버블포인트 (bar)
실시예 1	0.552	4.01
실시예 2	0.450	4.21
실시예 3	0.310	4.29
실시예 4	0.277	4.11
비교예 1	1.309	4.1
비교예 2	0.345	3.5

[0136] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0137] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

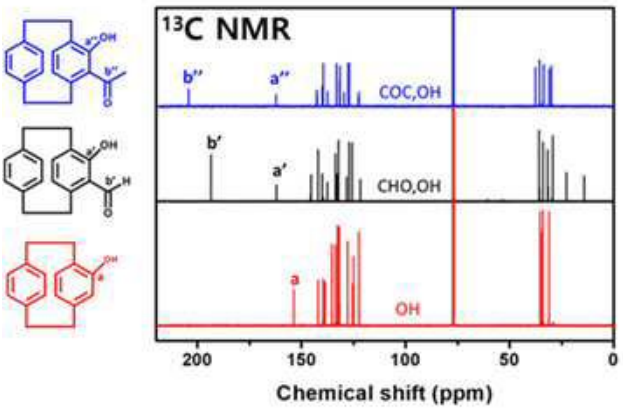
도면1



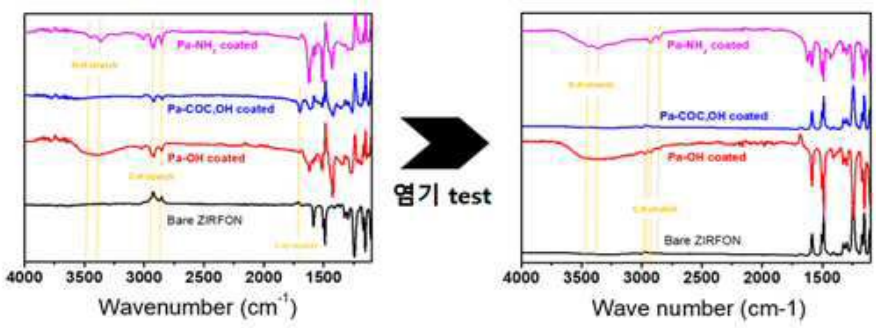
도면2


Water contact angle of PTFE,
Bare
Ave 141.94°
poly[(4-formyl-p-xylene)-co-(p-xylylene)]
Ave 131.01°
poly[(4-hydroxy-p-xylene)-co-(p-xylylene)
Ave 104.28°

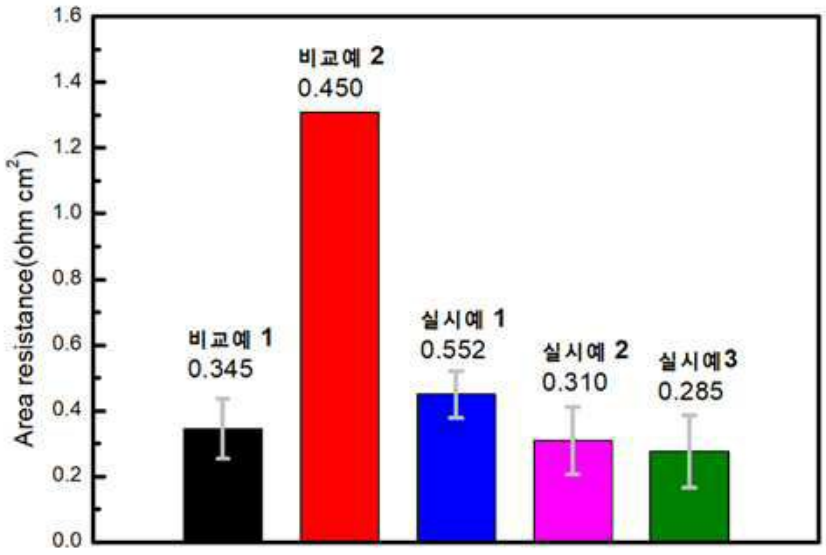
도면3


13C NMR
b''
a''
COC,OH
b'
a'
CHO,OH
a
OH
200
150
100
50
0
Chemical shift (ppm)

도면4


Pa-NH2 coated
Pa-COC,OH coated
Pa-OH coated
Bare ZIRFON
4000
3500
3000
2500
2000
1500
Wavenumber (cm-1)
염기 test
Pa-NH2 coated
Pa-COC,OH coated
Pa-OH coated
Bare ZIRFON
4000
3500
3000
2500
2000
1500
Wave number (cm-1)

도면5


Area resistance(ohm cm^2)
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
비교예 1
0.345
비교예 2
0.450
실시예 1
0.552
실시예 2
0.310
실시예3
0.285