(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0078088
(43) 공개일자 2023년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) *H01M 8/22* (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2206 (2013.01)
C08J 5/2243 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0165505
(22) 출원일자 2021년11월26일
심사청구일자 2021년11월26일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
양승철
경남 창원시 성산구 원이대로579번길 13
김하은
경남 창원시 의창구 용동로 45
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

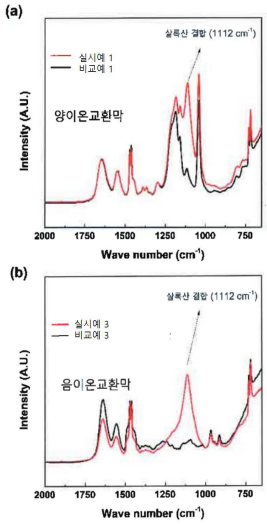
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **세공충진 복합 이온교환막 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 세공충진 복합 이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 전기화학적 염분차발전의 출력밀도(power density) 성능을 개선시키고, 무기물 분산액의 간단한 함침에 의해 제조되는 무기물이 포함된 세공충진 복합 이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 8/227 (2013.01)
(72) 발명자
박혜영
경남 창원시 성산구 대정로40번길 7
김동현
부산 강서구 명지국제5로 109
서하은
경남 창원시 의창구 태복산로13번길 29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345322877
과제번호 2020R1I1A3055553
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 R2R 공정에 적용 가능한 염분차발전용 복합 이온교환막 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 창원대학교
연구기간 2020.06.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415176073
과제번호 20214000000480
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지인력양성(에특)
연구과제명 청정가스복합화력발전 핵심요소기술 및 국산화 전문인재양성
기 여 율 1/2
과제수행기관명 재단법인경남테크노파크
연구기간 2021.04.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기공 내에 무기물을 포함하는 다공성 지지체;

올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머 또는 암모늄계 양이온 모노머; 및 가교제;를 포함하는 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에스테르(polyester), 폴리술폰(polysulfone), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 레이온(rayon)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가교제는 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide), N,N’-에틸렌비스아크릴아미드(N,N'-ethylenebisacrylamide), N,N’-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylenebisacrylamide), N,N’-메틸렌비스메타크릴아미드(N,N'-methylenebismethacrylamide), 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진(1,3,5-triacryloyl Hexahydro-1,3,5-triazine), N,N’-헥사메틸렌비스(메타크릴아미드)(N,N'-hexamethylenebis(methacrylamide)), N,N’-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아미드(N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bisacrylamide), 비스[2-(메타크릴로일옥시)에틸]포스페이트, 디에틸렌글리콜디비닐에테르(bis[2-(Methacryloyloxy) ethyl] phosphate, diethylene glycol divinyl ether) 및 트리에틸렌글리톨디비닐에테르(triethylene glycol divinyl ether)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 세공충진 복합 이온교환막에서

상기 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머가 포함되면 세공충진 복합 양이온교환막이고,

상기 암모늄계 양이온 모노머가 포함되면 세공충진 복합 음이온교환막인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막.

청구항 7

(S1) 무기물이 분산된 용액에 다공성 지지체를 함침하는 단계;

(S2) 상기 무기물이 포함된 다공성 지지체를 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머 또는 암모늄계 양이온 모노머; 가교제 및 개시제 혼합물에 함침하는 단계; 및

(S3) 상기 혼합물에 함침된 다공성 지지체를 광중합하여 세공충진 복합 이온교환막을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에스테르(polyester), 폴리술폰(polysulfone), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 레이온(rayon)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 (S1) 단계는

(S1A) 계면활성제가 용해된 용액에 다공성 지지체를 첨가하여 1차 친수화하는 단계;

(S1B) 상기 친수화된 다공성 지지체를 무기물이 분산된 용액에 함침하는 단계; 및

(S1C) 상기 함친된 다공성 지지체를 상기 계면활성제가 용해된 용액에 첨가하여 2차 친수화하는 단계;로 구성되는 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 무기물은

SiO_2, ZrO_2, MgO, MnO_2, TiO_2 및 ZrP로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비탄소계 무기질; 또는 탄소나노튜브, 그래핀, 산화그래핀, 활성탄 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소계 무기질;인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 (S2) 단계에서 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 (S2) 단계에서 상기 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 (S2) 단계에서 상기 가교제는 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide), N,N'-에틸렌비스아크

릴아미드(N,N'-ethylenebisacrylamide), N,N’-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylenebisacrylamide), N,N’-메틸렌비스메타크릴아미드(N,N'-methylenebismethacrylamide), 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진(1,3,5-triacryloyl Hexahydro-1,3,5-triazine), N,N’-헥사메틸렌비스(메타크릴아미드)(N,N'-hexamethylenebis(methacrylamide)), N,N’-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아미드(N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bisacrylamide), 비스[2-(메타크릴로일옥시)에틸]포스페이트, 디에틸렌글리콜디비닐에테르(bis[2-(Methacryloyloxy) ethyl] phosphate, diethylene glycol divinyl ether) 및 트리에틸렌글리톨디비닐에테르(triethylene glycol divinyl ether)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 (S2) 단계에서 상기 개시제는 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 2-하이드록시-2-메틸-1-(4-tert-부틸)-페닐프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-(4-tert-butyl)-phenylpropan-1-one), 2,4,6-트리메틸벤조일-디페틸포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethylbenzoyl-diethylphosphine oxide) 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법.

청구항 15

양극;

상기 양극과 대면하는 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 개재되는 단수 또는 복수의 단위셀을 포함하고,

상기 복수의 단위셀은 각각 서로 이격되어 구비되는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 이온교환막;을 포함하는 것을 특징으로 하는 역전기투석 또는 흐름전극-축전식 혼합 장치.

청구항 16

상기 이온교환막은 양이온교환막 및 음이온교환막;인 것을 특징으로 하는 역전기투석 또는 흐름전극-축전식 혼합 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 세공충진 복합 이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 전기화학적 염분차발전의 출력밀도(power density) 성능을 개선시키고, 무기물 분산액의 간단한 함침에 의해 제조되는 무기물이 포함된 세공충진 복합 이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 염분차발전 기술은 바닷물과 하천수 등 염도가 다른 물을 섞어 잠재 에너지를 얻는 차세대 신재생 에너지 기술이다. 염분차발전 기술 중 전기화학적 염분차발전 기술인 역전기투석(reverse electrodialysis) 또는 흐름전극-축전식 혼합(flow-electrode capacitive mixing)은 이온을 선택적으로 투과시키는 이온교환막을 사용하는 기술로서, 이온교환막을 통한 이온의 선택적 이동에 의해 형성된 전위와 전위에 의해 활성화된 산화-환원 전극 또는 이온 흡착-탈착에서 발생하는 전자로 인해 전기를 생산한다. 역전기투석 또는 흐름전극-축전식 혼합은 양이온교환막과 음이온교환막, 스페이서, 산화환원 용액 또는 탄소전극과 전극으로 구성된 전극시스템으로 구성된다. 고성능 역전기투석 또는 흐름전극-축전식 혼합을 개발하기 위해, 저저항과 높은 선택성을 가진 이온교환막, 적절한 형상과 이온전도도를 지니는 스페이서, 다양한 전극 시스템 및 각 구성요소의 파울링 거동 등 다양한 측면에서 연구개발이 이루어지고 있다.

[0003] 전기화학적 염분차발전의 구성요소인 이온교환막은 전기화학적 염분차발전의 성능을 결정하는 핵심 구성요소이다. 따라서, 많은 상용 이온교환막이 전기화학적 염분차발전 스택에서 활용되고 평가되며, 최근 많은 연구자들이 전기화학적 염분차발전의 성능 향상을 위한 낮은 저항성과 높은 투과율을 동시에 가진 맞춤형 이온교환막에

대해 연구하고 있다. 이러한 연구에 일환으로 Guler는 전기화학적 염분차발전의 전력 밀도를 위한 저저항과 중간 수준의 선택도를 지닌 맞춤형 이온교환막을 처음으로 보고하였다. Y. chen은 유기질 매트릭스와 산화탄소나노튜브, 설폰화철(II) 산화물, 설폰화실리카 등 다양한 무기나노물질을 이용한 mixed matrix membranes (MMMs)을 제안했다. 또한, 고성능 전기화학적 염분차발전을 위해 저정항과 고선택성을 동시에 갖는 얇은 다공성 지지체 내에 기공을 이온 전도성 고분자로 채워 제조되는 세공충진 이온교확막이 개발되었다.

[0004] 세공충진 이온교환막은 얇은 두께로 인해 사용 이온교환막 대비 낮은 저항을 지니고 있고, 다공성 지지체의 소수성 특성 및 다공성 지지체에 기인한 우수한 치수안정성으로 얇은 두께에도 불구하고 우수한 선택도를 지니고 있다.

[0005] 이러한 세공충진 이온교환막은 높은 선택도 및 낮은 저항은 가져 전기화학적 염분차발전 성능 개선에 크게 기여하였으나, 전기화학적 염분차발전 추가적인 성능 개선을 위해 낮은 저항을 유지한 상태에서 더 높은 선택도를 가지며, 높은 선택도를 유지한 상태에서 더 낮은 저항을 갖고, 더 높은 선택도와 더 낮은 저항을 동시에 갖는 세공충진 이온교환막이 개발될 필요가 있다.

[0006] 따라서, 전술한 문제점을 보완하기 위해 본 발명가들은 전기화학적 염분차발전에 적용되기 가장 적합한 저항 및 선택도를 갖는 새로운 형태의 세공충진 복합 이온교환막의 개발이 시급하다 인식하여, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0056954호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0017691호

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Journal of Membrane Science, Vol.455, 254-270, 2014

(비특허문헌 0002) Journal of Membrane Science, Vol.486, 71-88, 2015

(비특허문헌 0003) Journal of Membrane Science, Vol.486, 71-88, 2015

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 전기화학적 염분차발전의 출력밀도(power density) 성능을 개선시키고, 무기물 분산액의 간단한 함침에 의해 제조되는 무기물이 포함된 세공충진 복합 이온교환막을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 전기화학적 염분차발전의 출력밀도(power density) 성능을 개선시키고, 무기물 분산액의 간단한 함침에 의해 제조되는 무기물이 포함된 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 세공충진 복합 이온교환막 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0013] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0014] 본 발명은 기공 내에 무기물을 포함하는 다공성 지지체; 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머 또는 암모늄계 양이온 모노머; 및 가교제;를 포함하는 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막을 제공한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 지지체는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에스테르

(polyester), 폴리술폰(polysulfone), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 레이온(rayon)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 가교제는 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide), N,N’-에틸렌비스아크릴아미드(N,N'-ethylenebisacrylamide), N,N’-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylenebisacrylamide), N,N’-메틸렌비스메타크릴아미드(N,N'-methylenebismethacrylamide), 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진(1,3,5-triacryloyl Hexahydro-1,3,5-triazine), N,N’-헥사메틸렌비스(메타크릴아미드)(N,N'-hexamethylenebis(methacrylamide)), N,N’-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아미드(N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bisacrylamide), 비스[2-(메타크릴로일옥시)에틸]포스페이트, 디에틸렌글리콜디비닐에테르(bis[2-(Methacryloyloxy) ethyl] phosphate, diethylene glycol divinyl ether) 및 트리에틸렌글리톨디비닐에테르(triethylene glycol divinyl ether)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법을 제공한다.

[0020] (S1) 무기물이 분산된 용액에 다공성 지지체를 함침하는 단계;

[0021] (S2) 상기 무기물이 포함된 다공성 지지체를 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머 또는 암모늄계 양이온 모노머; 가교제 및 개시제 혼합물에 함침하는 단계; 및

[0022] (S3) 상기 혼합물에 함침된 다공성 지지체를 광중합하여 세공충진 복합 이온교환막을 제조하는 단계.

[0023] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 지지체는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에스테르(polyester), 폴리술폰(polysulfone), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 레이온(rayon)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 (S1) 단계는 하기의 단계로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0025] (S1A) 계면활성제가 용해된 용액에 다공성 지지체를 첨가하여 1차 친수화하는 단계;

[0026] (S1B) 상기 친수화된 다공성 지지체를 무기물이 분산된 용액에 함침하는 단계; 및

[0027] (S1C) 상기 함침된 다공성 지지체를 상기 계면활성제가 용해된 용액에 첨가하여 2차 친수화하는 단계.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 무기물은 SiO_2, ZrO_2, MgO, MnO_2, TiO_2 및 ZrP로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비탄소계 무기질; 또는 탄소나노튜브, 그래핀, 산화그래핀, 활성탄 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소계 무기질;인 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 (S3) 단계에서 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머인 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 (S3) 단계에서 상기 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머인 것을 특징으로 한다.

[0031] 본 발명에 있어서, 상기 (S3) 단계에서 상기 가교제는 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide), N,N’-에틸렌비스아크릴아미드(N,N'-ethylenebisacrylamide), N,N’-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylenebisacrylamide), N,N’-메틸렌비스메타크릴아미드(N,N'-methylenebismethacrylamide), 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진(1,3,5-triacryloyl Hexahydro-1,3,5-triazine), N,N’-헥사메틸렌비스(메타크릴아미드)(N,N'-hexamethylenebis(methacrylamide)), N,N’-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아미드(N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bisacrylamide), 비스[2-(메타크릴로일옥시)에틸]포스페이트, 디에틸렌글리콜디비닐에테르(bis[2-(Methacryloyloxy) ethyl] phosphate, diethylene glycol divinyl ether) 및 트리에틸렌글리톨디비닐에테르(triethylene glycol divinyl ether)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로

한다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 (S3) 단계에서 상기 개시제는 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 2-하이드록시-2-메틸-1-(4-tert-부틸)-페닐프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-(4-tert-butyl)-phenylpropan-1-one), 2,4,6-트리메틸벤조일-디페틸포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethylbenzoyl-diethylphosphine oxide) 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0033] 또한, 본 발명은 양극; 상기 양극과 대면하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 복수의 단위셀을 포함하고, 상기 복수의 단위셀은 각각 서로 이격되어 구비되는 상기 이온교환막을 포함하는 것을 특징으로 하는 역전기투석 또는 흐름전극-축전식 혼합 장치를 제공한다.

[0034] 본 발명에 있어서, 상기 이온교환막은 양이온교환막 및 음이온교환막인 것을 특징으로 한다.

[0035] 상기 세공충진 복합 이온교환막 및 이의 제조방법에서 언급된 모든 사항은 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 무기물이 포함된 세공충진 복합 이온교환막 및 이의 제조방법은 전기화학적 염분차발전의 출력밀도(power density) 성능을 개선시키고, 무기물 분산액의 간단한 함침에 의해 제조되어 대량 산업에 적용되기 용이하여 상용화가 가능하다.

[0037] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명에 따른 세공충진 복합 이온교환막 내에 무기질 포함 여부를 확인한 FT-IR 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명에 따른 세공충진 복합 이온교환막 내에 무기질 포함 여부를 투과율로 확인한 UV/Vis/NIR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명에 따른 양이세공충진 복합 이온교환막을 염분차발전에 적용 시 성능을 확인한 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0040] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0041] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0042] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0043] **세공충진 복합 이온교환막**

[0044] 본 발명은 기공 내에 무기물을 포함하는 다공성 지지체; 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머 또는 암모늄

계 양이온 모노머; 및 가교제;를 포함하는 세공충진 복합 이온교환막을 제공한다.

[0045] 상기 다공성 지지체는 1 내지 100 nm의 기공 크기 및 20 내지 90%의 기공률을 가지며, 1 내지 100 ㎛의 두께를 갖는 다공성 지지체일 수 있다.

[0046] 또한, 상기 다공성 지지체는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에스테르(polyester), 폴리술폰(polysulfone), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 레이온(rayon)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0047] 상기 무기물은 상기 다공성 지지체의 기공 크기보다 적은 것으로, SiO_2, ZrO_2, MgO, MnO_2, TiO_2 및 ZrP로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비탄소계 무기질; 또는 탄소나노튜브, 그래핀, 산화그래핀, 활성탄 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소계 무기질;일 수 있다. 바람직하게는 SiO_2인 비탄소계 무기질; 또는 탄소나노튜브, 그래핀 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소계 무기질;일 수 있다.

[0048] 상기 무기물의 입자 크기는 상기 다공성 지지체의 기공 크기보다 작은 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 상기 무기물은 상기 다공성 지지체의 기공 내에 삽입되어 구비되는 바, 상기 무기물 입자 크기는 상기 다공성 지지체의 기공 크기보다 작은 것을 바람직하다.

[0049] 상기 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머일 수 있다.

[0050] 또한, 상기 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머는 비닐술포닉 산(Vinylsulfonic acid), 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산 나트륨 염(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt), 알릴술폰산 나트륨(sodium allylsulfonate), 4-4 스티렌술폰산 나트륨 염(4-4 styrenesulfonic acid sodium salt), 4-비닐벤젠술폰산염 나트륨(4-vinylbenzenesulfonate sodium), 비닐술폰산 나트륨 염(vinylsulfonic acid sodium salt), 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판술폰산 나트륨 염(3-allyl Oxy-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid sodium salt), 3-설포프로필 아크릴레이트 칼륨 염(3-sulfopropyl acrylate potassium salt), 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), 2-프로펜-1-술폰산(2-propene-1-sulfonic acid) 및 4-스티렌술폰산(4-styrene sulfonic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0051] 상기 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머가 포함된 경우, 상기 세공충진 복합 이온교환막은 세공충진 복합 양이온교환막일 수 있다.

[0052] 상기 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머일 수 있다.

[0053] 또한, 상기 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머는 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모니움 클로라이드((3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride), (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드((vinylbenzyl)trimethylammonium chloride), N-(2-아크릴록시에틸)-N-벤질-N,N-다이메틸암모늄클로라이드(N-(2-acryloxyethyl)-N-benzyl-N,N-dimethylammonium chloride) 및 트리메틸비닐암모늄 브로마이드(trimethylvinylammonium bromide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0054] 상기올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머가 포함된 경우, 상기 세공충진 복합 이온교환막은 세공충진 복합 음이온교환막일 수 있다.

[0055] 상기 가교제는 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide), N,N'-에틸렌비스아크릴아미드(N,N'-ethylenebisacrylamide), N,N'-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylenebisacrylamide), N,N'-메틸렌비스메타크릴아미드(N,N'-methylenebismethacrylamide), 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진(1,3,5-triacryloyl Hexahydro-1,3,5-triazine), N,N'-헥사메틸렌비스(메타크릴아미드)(N,N'-hexamethylenebis(methacrylamide)), N,N'-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아미드(N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bisacrylamide), 비스[2-(메타크릴로일옥시)에틸]포스페이트, 디에틸렌글리콜디비닐에테르(bis[2-(Methacryloyloxy) ethyl] phosphate, diethylene glycol divinyl ether) 및 트리에틸렌글리톨디비닐

에테르(triethylene glycol divinyl ether)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0056] **세공충진 복합 이온교환막의 제조방법**

[0057] 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 세공충진 복합 이온교환막의 제조방법을 제공한다.

[0058] (S1) 무기물이 분산된 용액에 다공성 지지체를 함침하는 단계;

[0059] (S2) 상기 무기물이 포함된 다공성 지지체를 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머 또는 암모늄계 양이온 모노머; 가교제 및 개시제 혼합물에 함침하는 단계; 및

[0060] (S3) 상기 혼합물에 함침된 다공성 지지체를 광중합하여 세공충진 복합 이온교환막을 제조하는 단계.

[0061] 상기 다공성 지지체는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에스테르(polyester), 폴리술폰(polysulfone), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 레이온(rayon)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0063] 상기 (S1) 단계는 무기물이 분산된 용액에 다공성 지지체를 함침하는 단계;로, 하기의 단계로 구성될 수 있다.

[0064] (S1A) 계면활성제가 용해된 용액에 다공성 지지체를 첨가하여 1차 친수화하는 단계;

[0065] (S1B) 상기 친수화된 다공성 지지체를 무기물이 분산된 용액에 함침하는 단계; 및

[0066] (S1C) 상기 함침된 다공성 지지체를 상기 계면활성제가 용해된 용액에 첨가하여 2차 친수화하는 단계.

[0067] 상기 (S1B) 단계에서, 상기 무기물이 분산된 용액에 함침된 다공성 지지체는 세척 및 건조하는 단계;를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0068] 상기 세척은 상기 다공성 지지체의 화학적 또는 물리적 성질을 변화시키지 않는 용매라면 어떠한 것이든 한정되지 않는다.

[0069] 상기 (S1C) 단계는 2차 친수화가 수행되는 단계로, 상기 다공성 지지체가 상기 무기물이 분산된 용액에 함침되어 습윤(wetting)됨으로써 친수화가 수행될 수 있다. 이때, 상기 무기질 입자가 상기 다공성 지지체의 기공 내에 습윤되지 않았을 때 수행되고, 상기 무기질 입자가 상기 다공성 지지체의 기공 내에 습윤되었을 경우에는 수행하지 않아도 무방하다.

[0070] 상기 계면활성제는 물, 알코올 또는 둘의 혼합물에 용해될 수 있으며, 바람직하게는 물에 용해될 수 있다.

[0071] 또한, 상기 계면활성제는 음이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제가 적용될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 음이온성 계면활성제는 도데실벤젠설포닉산(dodecylbenzenesulfonic acid)일 수 있고, 상기 비이온성 계면활성제는 옥틸페놀에톡시레이트(octylphenol ethoxylate), 알킬 폴리글루코사이드(alkyl polyglucoside) 및 2차 알코올 에톡시레이트(secondary alcohol eothoxylate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0072] 상기 계면활성제는 용매에 100 : 1 내지 10 중량부 (용매 : 계면활성제)로 용해될 수 있다.

[0073] 상기 무기물은 SiO_2, ZrO_2, MgO, MnO_2, TiO_2 및 ZrP로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비탄소계 무기질; 또는 탄소나노튜브, 그래핀, 산화그래핀, 활성탄 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소계 무기질;일 수 있다. 바람직하게는 SiO_2인 비탄소계 무기질; 또는 탄소나노튜브, 그래핀, 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소계 무기질;일 수 있다.

[0074] 상기 (S1) 단계를 통해 상기 다공성 지지체 내의 기공에 무기물이 포함될 수 있다.

[0075] 상기 (S2) 단계는 상기 무기물이 포함된 다공성 지지체를 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머 또는 암모늄계 양이온 모노머; 가교제 및 개시제 혼합물에 함침하는 단계;일 수 있다.

[0076] 상기 (S2) 단계는 상기 친수화된 다공성 지지체를 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머 또는 암모늄계 양이온 모노머; 가교제 및 개시제 혼합물에 함침하는 단계;일 수 있다.

[0077] 상기 (S2) 단계에서 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머일 수 있다.

[0078] 또한, 상기 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머는 비닐술포닉 산(Vinylsulfonic acid), 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산 나트륨 염(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt), 알릴술폰산 나트륨(sodium allylsulfonate), 4-4 스티렌술폰산 나트륨 염(4-4 styrenesulfonic acid sodium salt), 4-비닐벤젠술폰산염 나트륨(4-vinylbenzenesulfonate sodium), 비닐술폰산 나트륨 염(vinylsulfonic acid sodium salt), 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판술폰산 나트륨 염(3-allyl Oxy-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid sodium salt), 3-설포프로필 아크릴레이트 칼륨 염(3-sulfopropyl acrylate potassium salt), 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), 2-프로펜-1-술폰산(2-propene-1-sulfonic acid) 및 4-스티렌술폰산(4-styrene sulfonic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0079] 상기 올레핀을 포함하는 술폰계 음이온 모노머가 포함된 경우, 상기 세공충진 복합 이온교환막은 세공충진 복합 양이온교환막일 수 있다.

[0080] 상기 (S2) 단계에서 상기 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머는 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머일 수 있다.

[0081] 또한, 상기 아크릴아마이드/아크릴레이트/비닐/아릴/스탈렌 그룹으로 구성된 올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머는 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모니움 클로라이드((3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride), (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드((vinylbenzyl)trimethylammonium chloride), N-(2-아크릴록시에틸)-N-벤질-N,N-다이메틸암모늄클로라이드(N-(2-acryloxyethyl)-N-benzyl-N,N-dimethylammonium chloride) 및 트리메틸비닐암모늄 브로마이드(trimethylvinylammonium bromide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0082] 상기올레핀을 포함하는 암모늄계 양이온 모노머가 포함된 경우, 상기 세공충진 복합 이온교환막은 세공충진 복합 음이온교환막일 수 있다.

[0083] 상기 (S2) 단계에서 상기 가교제는 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide), N,N’-에틸렌비스아크릴아미드(N,N'-ethylenebisacrylamide), N,N’-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylenebisacrylamide), N,N’-메틸렌비스메타크릴아미드(N,N'-methylenebismethacrylamide), 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진(1,3,5-triacryloyl Hexahydro-1,3,5-triazine), N,N’-헥사메틸렌비스(메타크릴아미드)(N,N'-hexamethylenebis(methacrylamide)), N,N’-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아미드(N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bisacrylamide), 비스[2-(메타크릴로일옥시)에틸]포스페이트, 디에틸렌글리콜디비닐에테르(bis[2-(Methacryloyloxy) ethyl] phosphate, diethylene glycol divinyl ether) 및 트리에틸렌글리톨디비닐에테르(triethylene glycol divinyl ether)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0084] 상기 (S2) 단계에서 상기 개시제는 라디칼 중합 반응을 위한 광개시제일 수 있다.

[0085] 또한, 상기 개시제는 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 2-하이드록시-2-메틸-1-(4-tert-부틸)-페닐프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-(4-tert-butyl)-phenylpropan-1-one), 2,4,6-트리메틸벤조일-디페틸포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethylbenzoyl-diethylphosphine oxide) 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0086] 상기 (S3) 단계는 광중합을 통해 본 발명에 따른 세공충진 복합 이온교환막을 제조하는 단계로, 상기 혼합물에 광을 조사함으로써 수행될 수 있다.

[0087] **세공충진 복합 이온교환막을 포함하는 역전기투석 또는 흐름전극-축전식 혼합 장치**

[0088] 본 발명은 양극; 상기 양극과 대면하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 복수의 단위셀을 포함하고, 상기 복수의 단위셀은 각각 서로 이격되어 구비되는 상기 세공충진 복합 이온교환막을 포함하는 역전기투석 또는 흐름전극-축전식 혼합 장치를 제공한다.

[0089] 상기 세공충진 복합 이온교환막 및 이의 제조방법은 앞서 언급한 바와 같다.

[0090] 상기 이온교환막은 양이온교환막 및 음이온교환막일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전기화학적 발전장치는 양극; 상기 양극과 대면하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 단수 또는 복수의 단위셀을 포함하고, 상기 단수 또는 복수의 단위셀은 각각 서로 이격되어 구비되는 음이온교환막 및 양이온교환막을 포함할 수

있다.

[0092] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해 질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하세 알려 주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0093] **실시예 1. 세공충진 복합 양이온교환막 1 제조**

[0094] 계면활성제를 물에 용해하고, 상기 계면활성제 수용액에 폴리에틸렌 다공성 지지체(두께 : 16 ㎛, 기공도 : 43% 및 기공크기 70 nm)를 첨가하여 친수화하였다. 그리고, SiO_2 입자(평균입자 크기 : 10 내지 20 nm)를 물에 분산하여 상기 SiO_2가 30 wt% 분산된 무기물 분산액을 제조하고, 상기 친수화된 폴리에틸렌 다공성 지지체를 상기 SiO_2 분산액에 5분 동안 함침(impregnation)하였다. 상기 함침에 의해 SiO_2가 포함된 다공성 지지체를 분산액에서 꺼낸 뒤, 다공성 지지체의 표면을 증류수로 세척하고, 50 ℃에서 건조하여 기공 내에 SiO_2가 포함된 다공성 지지체를 제조하였다.

[0095] 그리고, 술폰계 음이온 모노머인 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산나트륨염 (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt, 50 wt% in H_2O) 288 g 및 가교제인 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide) 12 g을 혼합 및 교반하여 투명한 술폰계 음이온 전해질을 수득하였다. 상기 투명한 술폰계 음이온 전해질에 광개시제로 메탄올에 10 중량부로 희석 시킨 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone) 1 g을 첨가하고 교반하여 투명 혼합물을 제조하였다.

[0096] 상기 SiO_2가 포함된 다공성 지지체를 투명 혼합물에 함침하여 상기 투명 혼합물이 충분히 상기 다공성 지지체의 기공(pore) 내에 스며들게 한 뒤, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고, 메탈 할라이드 램프(1 kW)를 사용하여 3분 동안 광을 조사하여 광중합을 수행하였다. 상기 광중합 후, 상기 PET 필름을 제거하고 상기 다공성 지지체의 표면 부산물을 제거하여 SiO_2가 포함된 세공충진 복합 양이온교환막 1을 제조하였다.

[0097] **실시예 2. 세공충진 복합 양이온교환막 2 제조**

[0098] 계면활성제를 물에 용해하고, 상기 계면활성제 수용액에 폴리에틸렌 다공성 지지체(두께 : 16 ㎛, 기공도 : 43% 및 기공크기 70 nm)를 첨가하여 친수화하였다. 그리고, 탄소나뉴튜브(평균지름 : 9.5 nm 및 평균길이 : 1.5 ㎛)를 물에 분산하여 상기 탄소나노튜브가 6 wt% 분산된 무기물 분산액을 제조하고, 상기 친수화된 폴리에틸렌 다공성 지지체를 상기 탄소나노튜브 분산액에 5분 동안 함침(impregnation)하였다. 상기 함침에 의해 탄소나노튜브가 포함된 다공성 지지체를 분산액에서 꺼낸 뒤, 다공성 지지체의 표면을 증류수로 세척하고, 50 ℃에서 건조하여 기공 내에 탄소나노튜브가 포함된 다공성 지지체를 제조하였다. 상기 탄소나노튜브가 포함된 다공성 지지체를 상기 계면활성제 수용액으로 다시 친수화시키고, 50 ℃에서 건조하여 친수화되고 기공 내에 탄소나노튜브가 포함된 다공성 지지체를 제조하였다.

[0099] 그리고, 술폰계 음이온 모노머인 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산나트륨염 (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt, 50 wt% in H_2O) 288 g 및 가교제인 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide) 6 g을 혼합 및 교반하여 투명한 술폰계 음이온 전해질을 수득하였다. 상기 투명한 술폰계 음이온 전해질에 광개시제로 메탄올에 10 중량부로 희석 시킨 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone) 1 g을 첨가하고 교반하여 투명 혼합물을 제조하였다.

[0100] 상기 탄소나노튜브가 포함된 다공성 지지체를 투명 혼합물에 함침하여 상기 투명 혼합물이 충분히 상기 다공성 지지체의 기공(pore) 내에 스며들게 한 뒤, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고, 메탈 할라이드 램프(1 kW)를 사용하여 3분 동안 광을 조사하여 광중합을 수행하였다. 상기 광중합 후, 상기 PET 필름을 제거하고 상기 다공성 지지체의 표면 부산물을 제거하여 탄소나노튜브가 포함된 세공충진 복합 양이온교환막 2를 제조하였다.

[0101] **실시예 3. 세공충진 복합 음이온교환막 1 제조**

[0102] 계면활성제를 물에 용해하고, 상기 계면활성제 수용액에 폴리에틸렌 다공성 지지체(두께 : 16 ㎛, 기공도 : 43%

및 기공크기 70 nm)를 첨가하여 친수화하였다. 그리고, SiO_2 입자(평균입자 크기 : 10 내지 20 nm)를 물에 분산하여 상기 SiO_2가 30 wt% 분산된 무기물 분산액을 제조하고, 상기 친수화된 폴리에틸렌 다공성 지지체를 상기 SiO_2 분산액에 5분 동안 함침(impregnation)하였다. 상기 함침에 의해 SiO_2가 포함된 다공성 지지체를 분산액에서 꺼낸 뒤, 다공성 지지체의 표면을 증류수로 세척하고, 50 ℃에서 건조하여 기공 내에 SiO_2가 포함된 다공성 지지체를 제조하였다.

[0103] 그리고, 암모늄 양이온 모노머인 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드 (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride, 75 wt% in H_2O) 192 g 및 가교제인 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide) 12 g을 혼합 및 교반하여 투명한 암모늄 양이온 전해질을 수득하였다. 상기 투명한 술폰계 음이온 전해질에 광개시제로 메탄올에 10 중량부로 희석 시킨 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone) 1 g을 첨가하고 교반하여 투명 혼합물을 제조하였다.

[0104] 상기 SiO_2가 포함된 다공성 지지체를 투명 혼합물에 함침하여 상기 투명 혼합물이 충분히 상기 다공성 지지체의 기공(pore) 내에 스며들게 한 뒤, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고, 메탈 할라이드 램프(1 kW)를 사용하여 3분 동안 광을 조사하여 광중합을 수행하였다. 상기 광중합 후, 상기 PET 필름을 제거하고 상기 다공성 지지체의 표면 부산물을 제거하여 SiO_2가 포함된 세공충진 복합 음이온교환막 1을 제조하였다.

[0105] **실시예 4. 세공충진 복합 음이온교환막 2 제조**

[0106] 계면활성제를 물에 용해하고, 상기 계면활성제 수용액에 폴리에틸렌 다공성 지지체(두께 : 16 ㎛, 기공도 : 43% 및 기공크기 70 nm)를 첨가하여 친수화하였다. 그리고, 탄소나튜브(평균지름 : 9.5 nm 및 평균길이 : 1.5 ㎛)를 물에 분산하여 상기 탄소나노튜브가 6 wt% 분산된 무기물 분산액을 제조하고, 상기 친수화된 폴리에틸렌 다공성 지지체를 상기 탄소나노튜브 분산액에 5분 동안 함침(impregnation)하였다. 상기 함침에 의해 탄소나노튜브가 포함된 다공성 지지체를 분산액에서 꺼낸 뒤, 다공성 지지체의 표면을 증류수로 세척하고, 50 ℃에서 건조하여 기공 내에 탄소나노튜브가 포함된 다공성 지지체를 제조하였다. 상기 탄소나노튜브가 포함된 다공성 지지체를 상기 계면활성제 수용액으로 다시 친수화시키고, 50 ℃에서 건조하여 친수화되고 기공 내에 탄소나노튜브가 포함된 다공성 지지체를 제조하였다.

[0107] 그리고, 암모늄 양이온 모노머인 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드 (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride, 75 wt% in H_2O) 192 g 및 가교제인 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide) 6 g을 혼합 및 교반하여 투명한 암모늄 양이온 전해질을 수득하였다. 상기 투명한 술폰계 음이온 전해질에 광개시제로 메탄올에 10 중량부로 희석 시킨 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone) 1 g을 첨가하고 교반하여 투명 혼합물을 제조하였다.

[0108] 상기 탄소나노튜브가 포함된 다공성 지지체를 투명 혼합물에 함침하여 상기 투명 혼합물이 충분히 상기 다공성 지지체의 기공(pore) 내에 스며들게 한 뒤, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고, 메탈 할라이드 램프(1 kW)를 사용하여 3분 동안 광을 조사하여 광중합을 수행하였다. 상기 광중합 후, 상기 PET 필름을 제거하고 상기 다공성 지지체의 표면 부산물을 제거하여 탄소나노튜브가 포함된 세공충진 복합 음이온교환막 2를 제조하였다.

[0109] **비교예 1. 비교 세공충진 고분자 양이온교환막 1 제조**

[0110] 계면활성제를 물에 용해하고, 상기 계면활성제 수용액에 폴리에틸렌 다공성 지지체(두께 : 16 ㎛, 기공도 : 43% 및 기공크기 70 nm)를 첨가하여 친수화하였다.

[0111] 그리고, 술폰계 음이온 모노머인 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산나트륨염 (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt, 50 wt% in H_2O) 288 g 및 가교제인 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide) 12 g을 합 및 교반하여 투명한 술폰계 음이온 전해질을 수득하였다. 상기 투명한 술폰계 음이온 전해질에 광개시제로 메탄올에 10 중량부로 희석 시킨 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone) 1 g을 첨가하고 교반하여 투명 혼합물을 제조하였다.

[0112] 상기 친수화된 다공성 지지체를 투명 혼합물에 함침하여 상기 투명 혼합물이 충분히 상기 다공성 지지체의 기공(pore) 내에 스며들게 한 뒤, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고, 메탈 할라이드 램프(1 kW)를 사용하여 3분 동안 광을 조사하여 광중합을 수행하였다. 상기 광중합 후, 상기 PET 필름을 제거하고 상기 다공

성 지지체의 표면 부산물을 제거하여 비교 세공충진 고분자 양이온교환막 1을 제조하였다.

[0113] **비교예 2. 비교 세공충진 고분자 양이온교환막 2 제조**

[0114] 계면활성제를 물에 용해하고, 상기 계면활성제 수용액에 폴리에틸렌 다공성 지지체(두께 : 16 ㎛, 기공도 : 43% 및 기공크기 70 nm)를 첨가하여 친수화하였다.

[0115] 그리고, 술폰계 음이온 모노머인 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산나트륨염 (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt, 50 wt% in H_2O) 288 g 및 가교제인 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide) 6 g을 합 및 교반하여 투명한 술폰계 음이온 전해질을 수득하였다. 상기 투명한 술폰계 음이온 전해질에 광개시제로 메탄올에 10 중량부로 희석 시킨 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone) 1 g을 첨가하고 교반하여 투명 혼합물을 제조하였다.

[0116] 상기 친수화된 다공성 지지체를 투명 혼합물에 함침하여 상기 투명 혼합물이 충분히 상기 다공성 지지체의 기공(pore) 내에 스며들게 한 뒤, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고, 메탈 할라이드 램프(1 kW)를 사용하여 3분 동안 광을 조사하여 광중합을 수행하였다. 상기 광중합 후, 상기 PET 필름을 제거하고 상기 다공성 지지체의 표면 부산물을 제거하여 비교 세공충진 고분자 양이온교환막 1을 제조하였다.

[0117] **비교예 3. 비교 세공충진 고분자 음이온교환막 1 제조**

[0118] 계면활성제를 물에 용해하고, 상기 계면활성제 수용액에 폴리에틸렌 다공성 지지체(두께 : 16 ㎛, 기공도 : 43% 및 기공크기 70 nm)를 첨가하여 친수화하였다.

[0119] 그리고, 암모늄 양이온 모노머인 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드 (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride, 75 wt% in H_2O) 192 g 및 가교제인 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide) 12 g을 혼합 및 교반하여 투명한 암모늄 양이온 전해질을 수득하였다. 상기 투명한 술폰계 음이온 전해질에 광개시제로 메탄올에 10 중량부로 희석 시킨 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone) 1 g을 첨가하고 교반하여 투명 혼합물을 제조하였다.

[0120] 상기 친수화된 다공성 지지체를 투명 혼합물에 함침하여 상기 투명 혼합물이 충분히 상기 다공성 지지체의 기공(pore) 내에 스며들게 한 뒤, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고, 메탈 할라이드 램프(1 kW)를 사용하여 3분 동안 광을 조사하여 광중합을 수행하였다. 상기 광중합 후, 상기 PET 필름을 제거하고 상기 다공성 지지체의 표면 부산물을 제거하여 비교 세공충진 고분자 음이온교환막 1을 제조하였다.

[0121] **비교예 4. 비교 세공충진 고분자 음이온교환막 2 제조**

[0122] 계면활성제를 물에 용해하고, 상기 계면활성제 수용액에 폴리에틸렌 다공성 지지체(두께 : 16 ㎛, 기공도 : 43% 및 기공크기 70 nm)를 첨가하여 친수화하였다.

[0123] 그리고, 암모늄 양이온 모노머인 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드 (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride, 75 wt% in H_2O) 192 g 및 가교제인 피페라진 디아크릴아미드(piperazine diacrylamide) 6 g을 혼합 및 교반하여 투명한 암모늄 양이온 전해질을 수득하였다. 상기 투명한 술폰계 음이온 전해질에 광개시제로 메탄올에 10 중량부로 희석 시킨 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone) 1 g을 첨가하고 교반하여 투명 혼합물을 제조하였다.

[0124] 상기 친수화된 다공성 지지체를 투명 혼합물에 함침하여 상기 투명 혼합물이 충분히 상기 다공성 지지체의 기공(pore) 내에 스며들게 한 뒤, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고, 메탈 할라이드 램프(1 kW)를 사용하여 3분 동안 광을 조사하여 광중합을 수행하였다. 상기 광중합 후, 상기 PET 필름을 제거하고 상기 다공성 지지체의 표면 부산물을 제거하여 비교 세공충진 고분자 음이온교환막 2을 제조하였다.

[0126] **실험예 1. 세공충진 복합 이온교환막의 FT-IR 분석**

[0127] 본 발명에 따른 세공충진 복합 이온교환막 내에 무기질 포함 여부를 확인하기 위해, 상기 실시예 1 및 3에 의해 제조된 본 발명에 따른 세공충진 복합 양이온교환막 1 및 음이온교환막 1과, 상기 비교예 1 및 3에 의해 제조된 비교 세공충진 고분자 양이온교환막 1 및 음이온교환막 1에 대해 FT-IR(JASCO 社)을 측정하였으며, 이를 도 1에 나타내었다.

[0128] 도 1을 참조하면, 실시예 1 및 3에 의해 제조된 본 발명에 따른 세공충진 복합 양이온교환막 1 및 음이온교환막 1은 비교예 1 및 3에 의해 제조된 비교 세공충진 고분자 양이온교환막 1 및 음이온교환막 1과 비교하여 실록산 결합 관련 피크가 1112 cm^{-1}에서 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

[0129] 상기 결과는 본 발명에 따른 세공충진 복합 이온교환막 내에 나노크기의 무기질이 성공적으로 들어갔음을 의미하는 것이라 할 수 있다.

[0130] **실험예 2. 세공충진 복합 이온교환막의 투과율 분석**

[0131] 본 발명에 따른 세공충진 복합 이온교환막 내에 무기질 포함 여부를 투과율로 확인하기 위해, 상기 실시예 2 및 4에 의해 제조된 본 발명에 따른 세공충진 복합 양이온교환막 2 및 음이온교환막 2와, 상기 비교예 2 및 4에 의해 제조된 비교 세공충진 고분자 양이온교환막 2 및 음이온교환막 2에 대해 UV/Vis/NIR 스펙트럼 분석기(Shimadzu 社, UV-3101PC)를 이용하여 측정하였으며, 이를 도 2에 나타내었다.

[0132] 도 2를 참조하면, 상기 실시예 2 및 4에 의해 제조된 본 발명에 따른 세공충진 복합 양이온교환막 2 및 음이온교환막 2는 비교예 2 및 4에 의해 제조된 비교 세공충진 고분자 양이온교환막 2 및 음이온교환막 2와 비교하여 자외선 및 가시광선 파장에서 투과율이 감소되었음을 확인할 수 있다.

[0133] 상기 결과는 본 발명에 따른 세공충진 복합 이온교환막 내에 나노크기의 무기질이 성공적으로 들어갔음을 의미하는 것이라 할 수 있다.

[0134] **실험예 3. 전기화학적 염분차발전 성능 평가**

[0135] 본 발명에 따른 세공충진 복합 이온교환막을 염분차발전에 적용 시 성능을 확인하기 위해, 하기의 단계로 발전셀을 제조하여 실험을 수행하였다.

[0136] 보다 구체적으로, Mesh 형태의 백금이 코팅된 티타늄 전극을 포함하는 원형 유로 구조를 갖는 정사각형의 양극 집전체 및 음극 집전체 (아크릴레이트, 100 mm × 100 mm, 유효면적 19.6 cm^2) 사이에 상기 실시예 2 및 4에서 제조된 탄소나노튜브가 포함된 세공충진 복합 양이온교환막 및 세공충진 복합 음이온교환막이 스페이서에 의해 이격되어 설치된 역전기투석 발전셀을 제작하였다. 그리고, 상기 발전셀에 사용되는 전극용액으로서 0.05 M $K_4Fe(CN)_6$ 와 0.05 M $K_3Fe(CN)_6$ 조성의 수용액을 제조하였다. 상기 역전기투석 발전셀에 전극용액을 50 ml/min의 유속으로 원형 양극 및 음극 유로에 통과시키면서, 0.5M과 0.017M의 농도를 갖는 NaCl 전해질을 정량펌프를 이용하여 각각 50 ml/min의 유량으로 스페이서로 확보된 역전기투석 발전셀의 전해질 유로에 통과시켰다. 이때, 상기 역전기투석 발전셀의 current densty-power density curve를 potentiostat ZIVE MP2를 이용하여 Linear Sweep Voltammetry (LSV) 방법으로 측정하였고, 이를 도 3에 나타내었다.

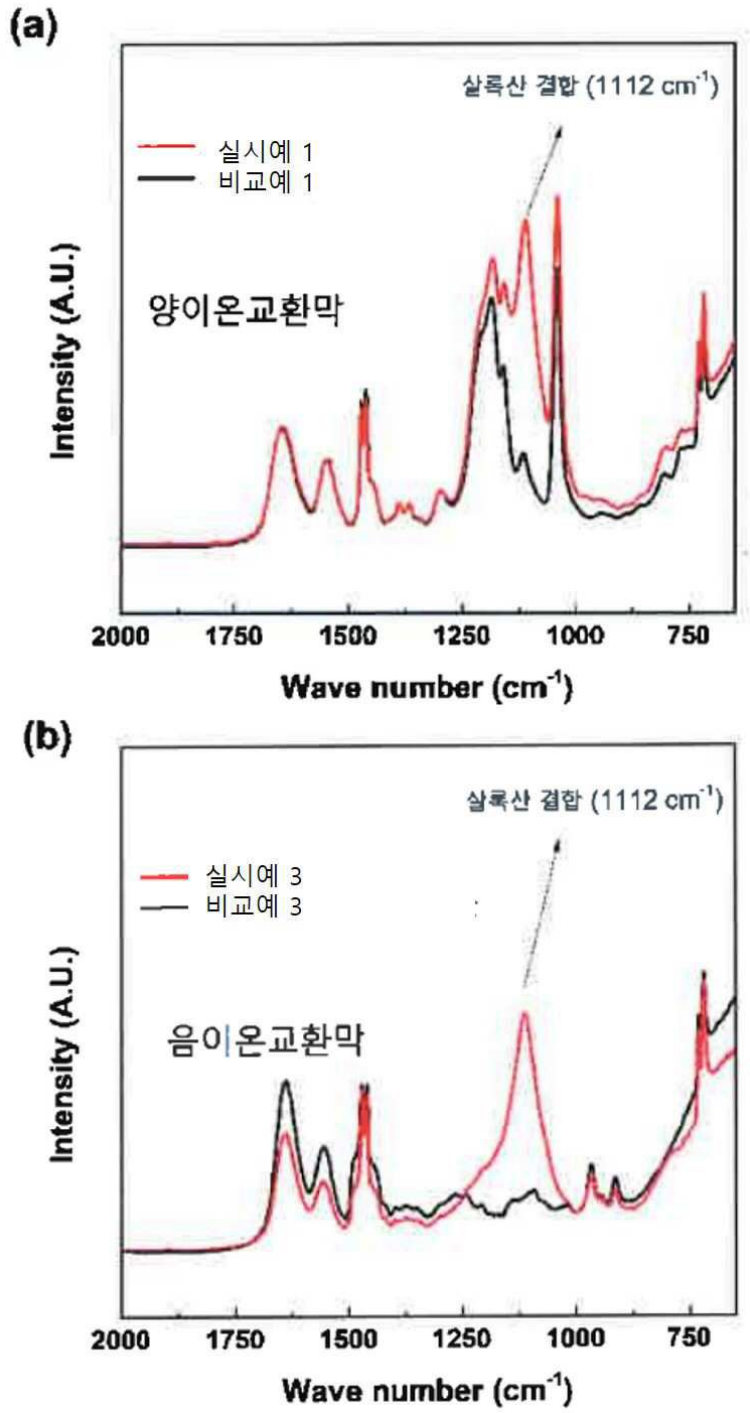
[0137] 도 3을 참조하면, current densty-power density curve에 나타난 것처럼, 탄소나노튜브가 포함된 세공충진 복합 양이온교환막 2 및 음이온교환막 2(실시예 2 및 4)으로 조립된 역전기투석 발전셀은 비교 세공충진 고분자 양이온교환막 2 및 음이온교환막 2(비교예 2 및 4)로 조립된 역전기투석 발전셀과 비교하여 높은 출력밀도와 전류밀도를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 세공충진 복합 이온교환막의 높은 선택도 및 이온교환용량 특성으로 인한 것이라 할 수 있다.

[0138] 상기 결과를 통해, 본 발명에 따른 무기물을 포함하는 세공충진 복합 이온교환막은 종래 세공충진 고분자 이온교환막과 비교하여 우수한 전기적 특성을 가지며, 전기화학적 염분차발전의 출력밀도(power density) 같은 성능을 개선시킬 수 있음을 알 수 있다.

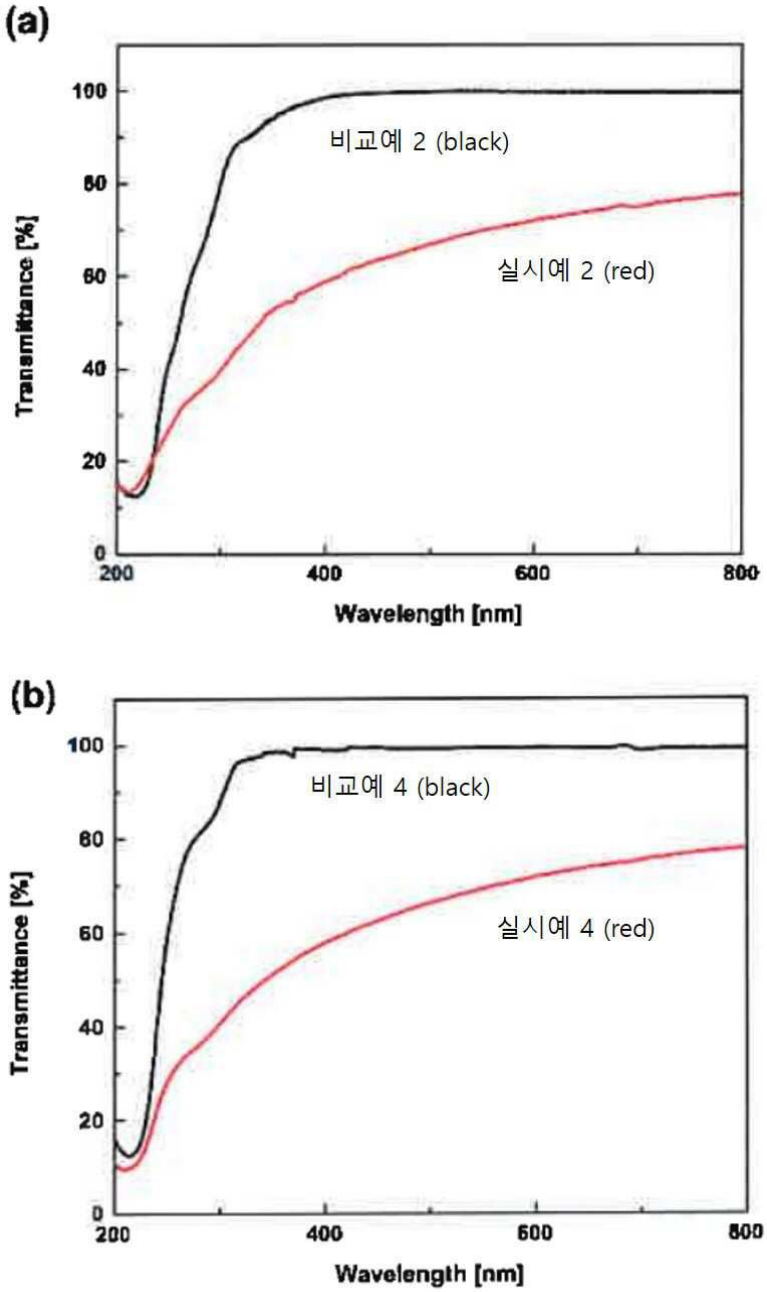
[0139] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

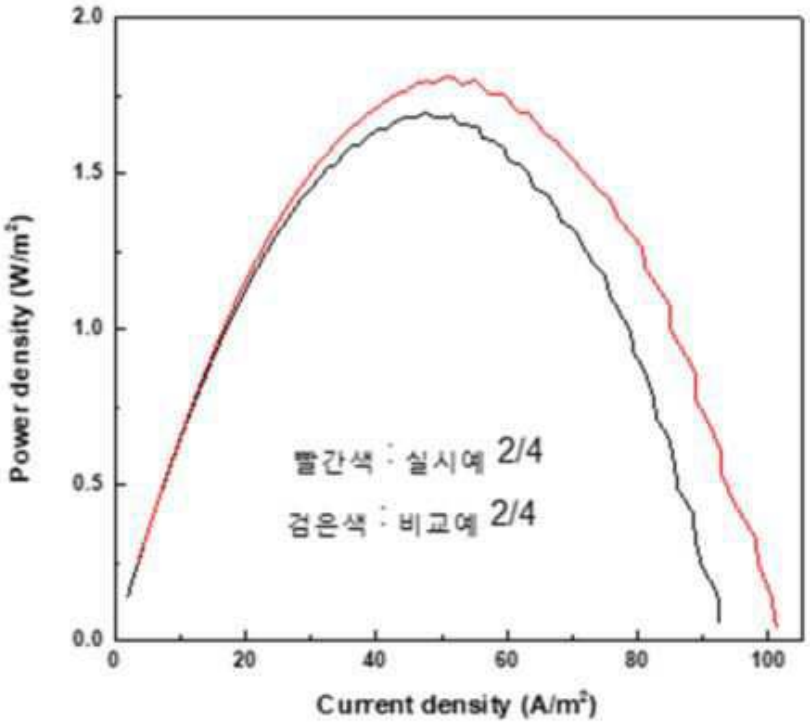
도면1


(a)
살록산 결합 (1112 cm-1)
실시예 1
비교예 1
양이온교환막
Intensity (A.U.)
2000
1750
1500
1250
1000
750
Wave number (cm-1)
(b)
살록산 결합 (1112 cm-1)
실시예 3
비교예 3
음이온교환막
Intensity (A.U.)
2000
1750
1500
1250
1000
750
Wave number (cm-1)

도면2


(a)
100
80
60
40
20
0
Transmittance [%]
200
400
600
800
Wavelength [nm]
비교예 2 (black)
실시예 2 (red)
(b)
100
80
60
40
20
0
Transmittance [%]
200
400
600
800
Wavelength [nm]
비교예 4 (black)
실시예 4 (red)

도면3


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
20
40
60
80
100
Power density (W/m²)
Current density (A/m²)
빨간색 : 실시예 2/4
검은색 : 비교예 2/4