



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0074365
(43) 공개일자 2012년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 39/18 (2006.01) *B01J 41/12* (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0136172

(22) 출원일자 2010년12월28일

심사청구일자 2010년12월28일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동,
충남대학교)

(72) 발명자

황택성

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 404동 1703호
(전민동, 엑스포아파트)

백영민

대전 서구 삼천동국화아파트 505동 101호

곽노석

대전광역시 대덕구 오정로52번길 44 (오정동)

(74) 대리인

김종관, 권오식, 박창희

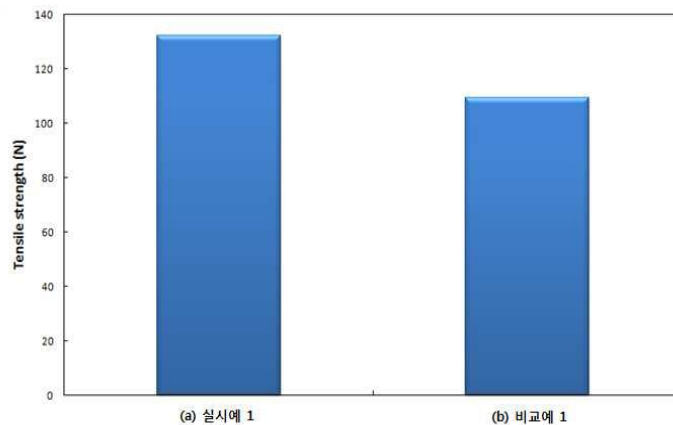
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 이온교환막 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 내구성이 높고 기계적 물성이 우수한 이온교환막의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 광가교 및 열가교를 통해 제조된 이온교환막에 추가 열처리하여 내구성이 높고 기계적 물성이 우수한 이온교환막 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2010-1365
부처명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	화학개질 및 방사선조사법을 이용한 RFB용 양이온교환막 개발
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2010.06.01 ~ 2011.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2010-1488
부처명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	나노그리드 소재를 이용한 chemical free 회수기술개발
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2010.07.01 ~ 2011.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2010-1506
부처명	한국연구재단
연구사업명	한국연구재단 지원사업
연구과제명	특정이온 선택성 CDI 적극 원천소재 제조 및 녹색응용기술개발
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2010.07.01 ~ 2011.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

이온교환능력이 있는 중합체를 포함하는 용액을 제조하는 단계;
상기 용액에 가교제를 첨가하는 단계;
제막하는 단계;
열가교 또는 광가교를 통해 1차 이온교환막을 제조하는 단계; 및
제조된 막을 40 ℃~ 150 ℃에서 추가 열처리하는 단계;
를 포함하는 이온교환막 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
이온교환능력이 있는 중합체를 포함하는 용액은 양이온 교환능력을 갖는 중합체를 포함하는 용액인 이온교환막 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 중합체는 아크릴계 중합체 또는 에스테르계 중합체인 것을 포함하는 이온교환막 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
가교제는 설표숙신산, 펜타에릭트리톨테트라아크릴레이트, 디비닐벤젠, 타타르산 및 글루타르산중에서 선택되는 하나 이상인 것을 포함하는 이온교환막 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
제막하는 단계는 지지체상에 가교체 및 이온교환능력이 있는 중합체를 포함하는 용액을 도포하고 건조하는 것을 포함하는 이온교환막의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,
지지체는 나일론 메시, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에스터 부직포 및 폴리에틸렌 부직포중에서 선택되는 하나를 사용하는 것을 포함하는 이온교환막 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
추가 열처리하는 단계가 온도를 40 ℃부터 시간당 10~20 ℃씩 승온하여 150 ℃까지 올리는 방법으로 수행되는 이온교환막 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,
추가 열처리 이후 진공오븐 안에서 8시간 내지 12시간 동안 자연 냉각하는 단계를 포함하는 이온교환막 제조방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는 이온교환막.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 내구성이 높고 기계적 물성이 우수한 이온교환막의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이온교환막의 제조 시 열처리 과정을 추가하여 막의 비가교된 사슬을 가교시켜 분자배열을 좁게 하여 기계적 물성이 우수하고 내구성이 높은 이온교환막 제조 방법을 제공한다.

배경 기술

[0002] 현재 이온교환막은 연료전지, 확산투석, 레독스 흐름 전지, 수처리, 해수의 담수화 등의 분야에서 활용되고 있다.

[0003] 이러한 이온교환막은 높은 선택성을 가져야하며 용매 및 비 이온 용질의 낮은 투과성, 선택된 투과이온의 확산에 대한 낮은 저항, 높은 기계적 강도 및 내화확성을 필요로 한다.

[0004] 특히 연료전지 또는 레독스 흐름 전지 분야의 이온교환막은 기존의 막보다 우수한 기계적 강도와 내구성이 요구된다.

[0005] 이러한 요구를 충족시키기위해 보편적으로 사용되는 방법은 무기물을 첨가하여 하이브리드 복합 막을 제조하는 방법, 촉매 혼합물을 가열 압착하는 핫프레스 법, 경화제를 첨가하는 방법등이 있다.

[0006] 하이브리드 복합막 제조 방법은 막의 스웰링 현상이 계속된다면 막의 무기물과 고분자 막 간의 틈이 생기게 되어 제대로된 이온교환능력을 발휘할 수 없게 된다는 단점이 있다.

[0007] 촉매 혼합물을 가열 압착하는 핫프레스 법은 시간의 경과에 따라 촉매층이 녹아 나오는 단점이 있다.

[0008] 또한 경화제를 첨가하는 방법 역시 시간의 경과에 따라 경화제가 녹아 나오는 단점이 있다.

[0009] 앞서 기술한 바와 같은 문제점들로 인해 여전히 내구성이 높고 기계적 물성이 우수한 이온교환막의 개발이 요구 되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 이온교환막의 제조 시 추가 열처리 과정을 포함하여 내구성이 높고 기계적 물성이 우수한 이온교환막 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 이온교환능력이 있는 용액을 제조하는 단계; 가교제를 첨가하는 단계; 제막하는 단계; 열가교 또는 광가교를 통해 1차 이온교환막을 제조하는 단계; 및 제조된 막을 40 °C~ 150 °C에서 추가 열처리하는 단계를 포함하는 이온교환막 제조방법을 제공한다.

[0012] 상기 이온교환능력이 있는 중합체를 포함하는 용액은 양이온 교환능력을 갖는 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0013] 또한 상기 중합체는 아크릴계 중합체 또는 에스테르계 중합체인 것이 바람직하며 가교제는 설포숙신산, 펜타에릭트리톨테트라아크릴레이트, 디비닐벤젠, 타타르산 및 글루타르산중에서 선택되는 하나이상이 사용되어질 수 있다.

[0014] 제막하는 단계는 지지체상에 이온교환능력이 있는 중합체를 포함하는 용액을 도포하고 건조하는 것으로 수행될 수 있으며 이때 지지체로는 나일론 메시, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에스터 부직포 및 폴리에틸렌 부직포가 사용될 수 있다.

[0015] 또한 추가 열처리하는 단계는 온도를 40 °C부터 시간당 10~20 °C씩 승온하여 150 °C까지 올리는 방법으로 수

행되는 것이 바람직하고 추가 열처리 이후 진공오븐 안에서 8시간 내지 12시간 동안 자연 냉각하는 하는 것이 바람직하다.

- [0016] 또한 본 발명은 이온교환능력이 있는 용액을 제조하여 가교제를 첨가하고 제막한 후 열가교 또는 광가교를 통해 막을 형성하고 온도를 40 ℃부터 시간당 10~20 ℃씩 승온하여 150 ℃까지 올린 후 진공오븐 안에서 8시간 내지 12시간 동안 자연 냉각하는 추가 열처리과정을 거친 이온교환막을 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 이온교환막 제조방법은 막의 비가교된 사슬을 가교시키고 분자사이의 배열을 좁게 만들어 내구성이 높고 기계적 물성이 우수한 이온교환막을 제공한다. 내구성이 높고 기계적 물성이 우수하므로 특히 레독스 흐름전지 분야에 응용이 가능할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도1은 실시예 1과 비교예 1의 인장강도 결과를 나타낸 그래프이다.
 도2는 실시예 4과 비교예 2의 인장강도 결과를 나타낸 그래프이다.
 도3은 실시예 1과 비교예 1의 내구성 결과를 나타낸 그래프이다.
 도4는 실시예 4와 비교예 2의 내구성 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 종래의 문제를 해결하고자 이온교환막의 제조 시 추가 열처리 과정을 포함하는 이온교환막 제조 방법을 제공한다. 더욱 상세하게는 광가교 및 열가교를 통해 제조된 이온교환막을 추가 열처리하여 막의 비가교된 사슬을 가교시키고 분자사이의 배열을 좁게 만들어 내구성이 높고 기계적 물성이 우수한 이온교환막 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 이하 본 발명의 각 단계를 상술한다.
- [0021] 본 발명의 이온교환능력이 있는 중합체를 포함하는 용액을 제조하는 단계는 통상의 양이온교환기를 갖는 중합체, 음이온 교환기를 갖는 중합체 전반에 걸쳐 한정이 있는 것은 아니나, 바람직한 일례로 양이온 교환기를 갖는, 보다 구체적으로 술폰산기를 갖는 중합체일 수 있다. 이온교환능력이 있는 중합체는 수지종류에 한정 없으나 일례로 아크릴계 중합체 또는 에스테르계 중합체를 사용할 수 있다.
- [0022] 다음으로 중합체를 형성한 용액에 가교제를 첨가한다.
- [0023] 이때 가교제는 일반적으로 열가교 또는 광가교에서 사용되는 일반적인 것을 사용할 수 있으며, 일례로 설포숙신산, 펜타에릭트리톨테트라아크릴레이트, 디비닐벤젠, 타타르산 및 글루타르산중에서 선택되는 하나 이상이 사용되어질 수 있다.
- [0024] 다음으로 가교제를 배합한 이온교환능력이 있는 중합체를 포함하는 용액을 이용하여 제막한다. 이때의 제막은 통상의 이온교환막의 제막 방법을 채용할 수 있으며 일례로 지지체 상에 가교제를 배합한 이온교환능력이 있는 중합체를 포함하는 용액을 도포하고 건조할 수 있다. 여기서 지지체는 특별히 한정이 있는 것은 아니나 나일론 메시, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에스터 부직포 및 폴리에틸렌 부직포가 사용될 수 있다.
- [0025] 막을 제조한 후 열가교 또는 광가교로 1차 이온교환막을 제조할 수 있으며 이때 열가교는 일반적으로 60℃~80℃에서 8~10시간 진행되며 본 발명에서는 70℃ 진공오븐내에서 10시간 진행한다.
- [0026] 광가교는 가교제를 첨가 후 UV를 조사하여 진행한다.
- [0027] 상기 제조된 1차 이온교환막의 추가 열처리는 40 ℃~ 150 ℃에서 진행되는 것이 바람직한데 이것은 150 ℃ 이상에서는 이온교환막의 술폰산기의 분해 현상이 빨리 일어나므로 기계적 강도와 내구성은 향상되나 이온교환능력이 떨어질 염려가 있기 때문이다.
- [0028] 막의 균열이 일어나거나 변형을 막기위해 상기 열처리는 온도를 40 ℃부터 점차적으로 시간당 10~20 ℃씩 승온하여 150 ℃까지 올리는 것이 바람직하다.
- [0029] 또한 급격한 온도변화로 인하여 막이 균열이 생기거나 변형을 막기위해 상기 추가열처리의 온도를 150 ℃까지

올린 후 진공오븐 안에서 8시간 내지 12시간 동안 자연 냉각하는 것이 바람직하다.

[0030] 이하 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 보다 상세히 설명하고자 한다. 하지만 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 사상과 범위 내에서 여러 가지 변형 또는 수정할 수 있다.

[0031] [실시예 1]

[0032] 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구 및 열전대가 부착된 4구 둥근플라스크를 준비하여 쇼돔 피로피-2-엔-1-술포네이트 (Sodium prop-2-ene-1-sulfonate) 30 g, 메타아크릴릭산 30 g, 하이드록시에틸 아크릴레이트 40 g를 용매인 디메틸설포옥사이드(DMSO) 110 g에 용해시킨 후 70 ℃, 질소상태에서 촉매 AIBN 1.1 g을 첨가하여 9시간 교반하여 이온교환능력이 있는 중합체를 포함한 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 가교제 설포숙신산(Sulfosuccinic acid)을 첨가하여 닥터블레이드를 이용한 캐스팅방법으로 막을 제조하였다. 진공 오븐 70 ℃에서 10시간 동안 열가교 방법을 통하여 1차 이온교환막을 제조하였다. 제조된 1차 이온교환막을 다시 진공오븐에 넣어 40 ℃부터 점차적으로 시간당 10℃씩 승온하여 150 ℃까지 올린 후 10시간 자연냉각하는 것으로 추가 열처리하여 이온교환막을 제조하였다.

[0033] [실시예 2]

[0034] 제조된 이온교환막을 진공오븐에 넣어 40 ℃부터 점차적인 승온없이 150 ℃까지 승온하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 이온교환막을 제조하였다.

[0035] [실시예 3]

[0036] 제조된 이온교환막을 진공오븐에 넣어 40 ℃부터 점차적으로 시간당 10~20 ℃씩 승온하여 150 ℃까지 올린 후 오븐 내에서 자연냉각하지 않고 꺼내어 방치하는 것만 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 이온교환막을 제조하였다.

[0037] [비교예 1]

[0038] 1차 이온교환막 제조이후의 과정을 모두 생략하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 이온교환막을 제조하였다.

[0039] [실시예 4]

[0040] 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구 및 열전대가 부착된 4구 둥근플라스크를 준비하여 질소 상태에서 디메틸-5-설피이소프탈레이트(DMSIP) 275 g을 헥산디올(HDO) 550 g에 넣고 220 ℃가열하였다. 여기에 부틸스테노익산(Butyl stannic acid)0.1 g를 첨가하여 5시간동안 중합 반응을 시키고 상기 질소상태에서 합성된 중합반응물을 140 ℃로 내린 후 이소프탈산(Isophthalic acid(IPA))100 g과 무수말릭산(MA)100 g를 첨가하고 다시 220 ℃로 승온하여 하이드로퀴논(Hydroquinone) 0.1 g을 첨가하여 반응을 진행시켜 이온교환능력을 가진 액체 상태의 합성물을 합성하였다. 또한 반응이 종결되면 상온으로 온도를 낮추고 점도를 조절하기위해 디메틸설포옥사이드(DMSO) 250 g을 첨가하고 여기에 가교제인 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(Pentaerythritol tetraacrylate (PETA))를 합성물의 20 중량%를 촉매인 벤조페논(Benzophenone)을 합성물의 3 중량%를 첨가하고 교반하였다. 제조된 용액을 테프론판에 기재를 놓고 바코더를 이용하여 캐스팅법으로 제막 후, $3228 \text{ mJ} \times \text{cm}^{-2}$ UV 경화를 통해 1차 이온교환막을 제조하였다. 제조된 1차 이온교환막을 진공오븐에 넣어 40 ℃부터 점차적으로 시간당 10 ℃씩 승온하여 150 ℃까지 올린 후 오븐내에서 10시간 자연냉각하는 것으로 추가 열처리하여 이온교환막을 제조하였다.

[0041] [실시예 5]

[0042] 광가교로 제조된 이온교환막을 진공오븐에 넣어 40 ℃부터 점차적인 승온없이 150 ℃까지 승온하는 것을 제외하고 실시예 4과 동일한 방법으로 이온교환막을 제조하였다.

[0043] [실시예 6]

[0044] 광가교로 제조된 이온교환막을 진공오븐에 넣어 40 ℃부터 점차적으로 시간당 10~20 ℃씩 승온하여 150 ℃까지 올린 후 오븐 내에서 자연냉각하지 않고 꺼내어 방치하는 것만을 제외하고 실시예 4와 동일한 방법으로 이온교환막을 제조하였다.

[0045] [비교예 2]

[0046] 1차 이온교환막을 제조이후 과정을 모두 생략한 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 방법으로 이온교환막을 제

조하였다.

[0047] [실험예 1 : 실시예 와 비교예에 대한 인장강도의 비교]

[0048] 실시예와 비교예에 따라 얻어진 각각의 막에 대하여 막의 폭 25.4 mm, 표점거리 50 mm로 고정하고 SHIMADZU사의 Universal Testing Machines를 이용하여 막의 폭 25.4 mm, 표점거리 50 mm, 시험속도 50 mm/min로 하여 각 실시예와 비교예의 인장강도를 측정하였다.

[0049] 그 결과를 표 1에 나타내었다. 또한 도 1과 도 2에 실시예 1과 비교예 1, 실시예 4와 비교예 2의 인장강도 결과를 나타내었다. 결과에 보이는 바와 같이, 132 N과 109 N, 163 N과 132 N으로 열처리 과정을 통해 인장강도가 높아짐을 확인하였다. 또한 실시예 2, 실시예 3, 실시예 5 그리고 실시예 6을 통하여 열처리과정 중에 급격한 온도변화를 주면 막이 균열이 가거나 모양의 변형이 일어나고, 실시예 1과 실시예 4와 비교하였을 때 보다 낮은 인장강도 값을 가짐을 확인하였다.

[0050] [실험예 2 : 실시예와 비교예에 대한 내구성 비교]

[0051] 실시예와 비교예에 따라 얻어진 각각의 막에 대하여 시편규격이 5 cm X 5 cm로 2M 3가 바나듐을 첨가한 2M 황산용액에 함침하여 30 ℃, 50 rpm 으로 진동기에서 진동시키면서 25시간 동안 각 5시간 마다 무게변화에 의해 실시예와 비교예의 내구성을 비교하였다.

[0052] 무게변화율은 다음 식 1에 의거 산출하여 다음 표 1에 나타내었다.

[0053] <식 1>

[0054] $\text{무게변화율}(\%) = (\text{초기시편의 무게} - \text{최종시편의 무게}) \times 100 / \text{초기시편의 무게}$

[0055] 도 3과 도 4에 실시예 1과 비교 예 1, 실시예 4와 비교 예2의 내구성 실험결과를 나타내었다. 도 3과 도 4에서의 무게 감소에 대한 기울기를 통하여 열처리한 막이 열처리를 하지 않은 막에 비교하여 내구성이 우수함을 확인하였다.

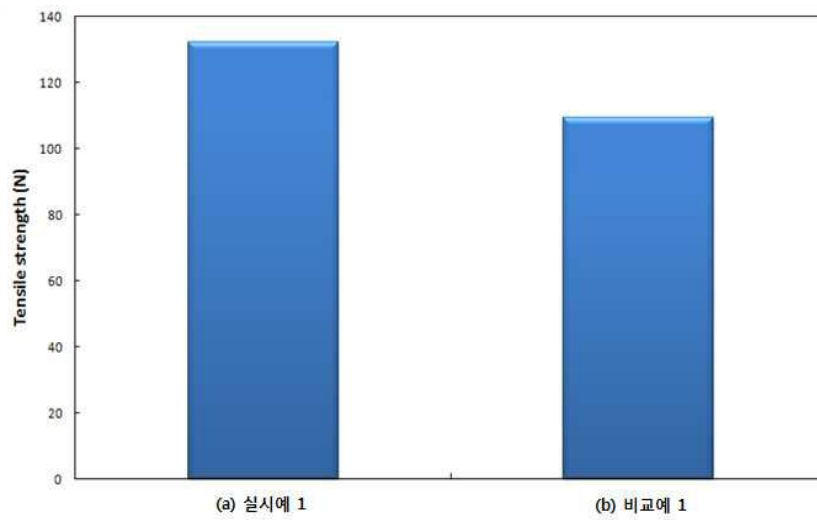
표 1

[0056]

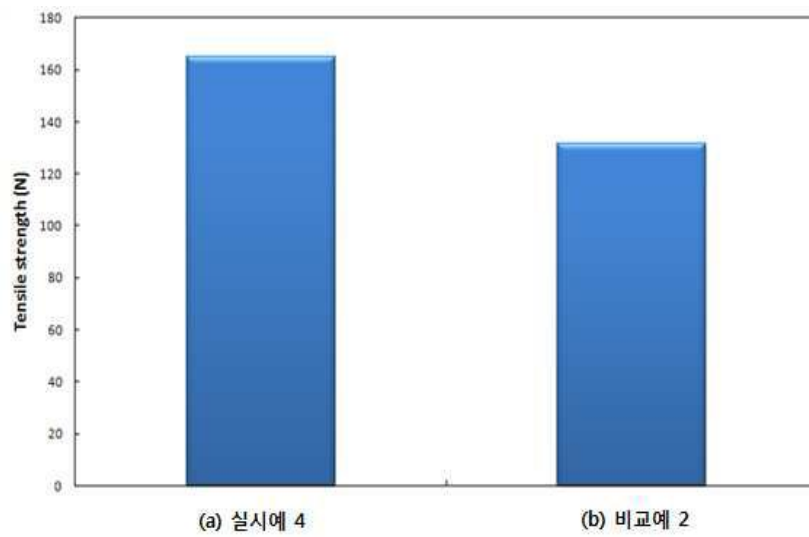
	실시예						비교예	
	1	2	3	4	5	6	1	2
인장강도 (단위 N)	132	126	123	163	150	148	109	132
무게변화율 (%)	2.43	7.45	6.92	4.83	10.21	9.40	11.53	15.48

도면

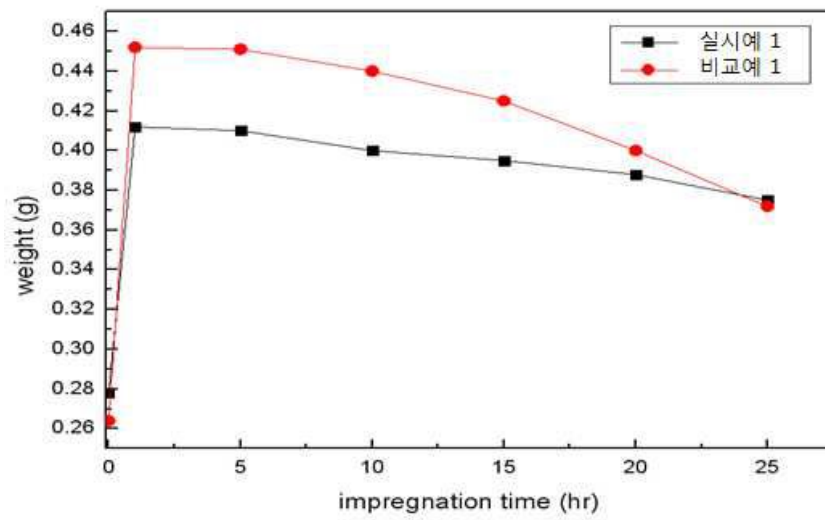
도면1



도면2



도면3



도면4

