(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 10 월 26 일 (26.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/183890 A1

(51) 국제특허분류:
C08J 5/22 (2006.01) *H01M 6/34* (2006.01)
F03G 7/04 (2006.01) *C02F 1/469* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) *B01D 61/42* (2006.01)
C08L 81/02 (2006.01) *B01J 39/04* (2006.01)
C08J 7/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/004147

(22) 국제출원일: 2017 년 4 월 18 일 (18.04.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

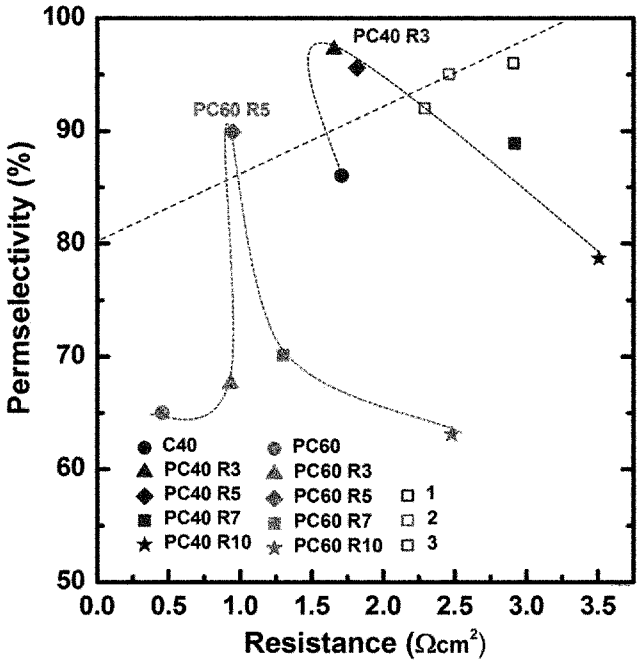
(30) 우선권정보:
10-2016-0048531 2016 년 4 월 21 일 (21.04.2016) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이영무 (LEE, Young Moo); 06602 서울시 서초구 서초대로65길 13-10, 109동 1101호, Seoul (KR). 박치훈 (PARK, Chi Hoon); 52772 경상남도 진주시 모덕로181번길 7, 109동 308호, Gyeongsangnam-do (KR). 이소영 (LEE, So Young); 08845 서울시 관악구 신림로29길 8, 107동 402호, Seoul (KR). 황두성 (HWANG, Doo Sung); 05638 서울시 송파구 위례성대로 128, 6층, Seoul (KR). 신동원 (SHIN, Dongwon); 03444 서울시 은평구 은평터널로 164, 103동 1508호, Seoul (KR). 조두희 (CHO, Doo Hee); 16898 경기도 용인시 수지구 죽전로 27번길 14-30, 601동 1403호, Gyeonggi-do (KR). 이강혁 (LEE, Kang Hyuck); 01721 서울시 노원구 중계로 184, 110동 102호, Seoul (KR).

(54) **Title:** SELF-HUMIDIFYING MEMBRANE FOR REVERSE ELECTRODIALYSIS AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭:** 역 전기투석용 자기-가습성 막 및 그 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a technique for manufacturing a self-humidifying membrane including a hydrophobic thin film-coating layer having a nano-sized crack morphology pattern on the surface of an aromatic hydrocarbon-based polymer ion exchange membrane and applying the membrane to a reverse electrodialysis process. The self-humidifying membrane including a hydrophobic thin film-coating layer having a nano-sized crack morphology pattern on the surface of an aromatic hydrocarbon-based polymer ion exchange membrane, manufactured according to the present invention, embodies a low bulk resistance of the ion exchange membrane and significantly improves ion selectivity, thereby overcoming the trade-off relationship between membrane resistance and ion selectivity, and thus may be commercially available as an anion and cation exchange membrane of a reverse electrodialysis device.

WO 2017/183890 A1

[다음 쪽 계속]

(74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 06779 서울시 서초구 동산로 23 베델회관 8층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막의 표면에 나노-크랙의 모폴로지 패턴을 갖는 소수성 박막 코팅층을 포함하는 자기-가습성 막을 제조하여 역 전기투석 공정에 응용하는 기술에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된, 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막의 표면에 나노-크랙의 모폴로지 패턴을 갖는 소수성 박막 코팅층을 포함하는 자기-가습성 막은 이온교환막의 낮은 벌크 저항을 구현하면서 이온 선택도가 현저하게 향상됨으로써, 막 저항과 이온 선택도의 트레이드-오프 관계를 극복할 수 있어, 역 전기투석 장치의 음이온 및 양이온 교환막으로 상용화 가능하다.

명세서

발명의 명칭: 역 전기투석용 자기-가습성 막 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 역 전기투석용 자기-가습성 막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막의 표면에 나노-크랙의 모폴로지 패턴을 갖는 소수성 박막 코팅층을 포함하는 자기-가습성 막을 제조하여 역 전기투석 공정에 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

[2] 일반적으로 이온교환막은 분리, 에너지 변환 및 저장 장치 등에 광범위하게 응용되고 있는데, 선택적 배리어 특성이 막-통합 시스템(membrane-integrated system)에서 고성능을 위한 필수 인자로 알려져 있다. 벌크 상태의 물질과는 대조적인 특성을 나타내는 선택적 수송 표면을 갖는 막은 다양한 응용 분야에서 공통적으로 발생하는 투과도와 선택도의 트레이드-오프 거동을 극복하는 잠재력을 지니고 있다. 특히, 에너지 변환 장치 등에 응용되는 이온교환막은 막 내 함수율의 조절이 매우 중요한바, 지금까지는 물을 공급하거나 고온에서 조작하는 등의 외적인 조절 방법을 사용하여 막의 자기-가습성을 유도함으로써 이온 전도도는 다소간 향상될 수 있었으나, 여전히 이온 선택도를 증가시키는데 한계가 있었다(특허문헌 1).

[3] 한편, 전기에너지 생산을 위한 역 전기투석(reverse electrodialysis, RED) 공정은 전기에 의해 용액상의 이온을 제거하는 전기투석의 원리를 역으로 이용한 것으로, 두 개의 농도가 다른 이온 용액의 농도차에 의해 두 용액의 사이에 있는 이온교환막(양이온교환막 및 음이온교환막이 교대로 적층된 것)을 통한 선택적 이온 투과에 따라 전기 에너지를 생산하는 것인데, 저가로 에너지를 생산할 수 있다는 장점으로 인하여 최근에 주목을 받고 있으나, 이온교환막의 출력밀도가 다소 높아 역 전기투석 공정에 이용될 수 있는 정도의 기술만 공지되어 있을 뿐, 이온교환막의 낮은 벌크 저항 구현으로 인한 막 저항과 이온 선택도의 트레이드-오프 관계를 극복할 수 방법에 대해서는 구체적으로 알려진 바 없다(특허문헌 2, 3).

[4]

[5] 또한, 열적·화학적 안정성 및 기계적 물성이 우수하여 이온교환막의 소재로 사용할 수 있는 방향족 탄화수소계 고분자로서 술폰화 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 공중합체를 합성하고, 이를 전기방사막 또는 평막의 형태로 제조하는 방법이 공지되어 있으나, 이들은 대부분 연료전지의 고분자 전해질막에 응용되는 것으로 역 전기투석 공정을 비롯한 염도차 발전의 응용에 관해서는 알려진 바 없다(특허문헌 4).

[6]

[7] 그러므로 본 발명자 등은, 이온교환막으로서 열적·화학적 안정성 및 기계적 물성이 우수한 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막의 응용분야를 확대하기 위하여 연구를 거듭한 결과, 상기 이온교환막의 표면에 선인장의 기공개폐 메커니즘과 유사한 크랙(crack) 형태의 모폴로지 패턴을 형성할 수 있는 소수성 박막을 코팅하면, 그 크랙이 나노-밸브처럼 작용하여 제습 시 막 내에서 수분의 탈착을 지연시키고 이온 전도도를 유지할 수 있으며, 이에 따라 이온교환막의 모폴로지 변형 없이 저가습 또는 무가습 환경에서 막의 수화를 조절함으로써 낮은 벌크 저항과 함께 이온 선택도가 크게 향상되므로 역 전기투석 공정의 이온교환막으로 응용될 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[8] [선행기술문헌]

[9] [특허문헌]

[10] 1. 한국등록특허공보 제10-0727216호

[11] 2. 한국등록특허공보 제10-1511990호

[12] 3. 미국공개특허공보 US 2013/0288142

[13] 4. 한국등록특허공보 제10-1292214호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 이온교환막의 낮은 벌크 저항을 구현하면서 이온 선택도가 현저하게 향상됨으로써, 막 저항과 이온 선택도의 트레이드-오프 관계를 극복할 수 있는 역 전기투석용 자기-가습성 막 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제 해결 수단

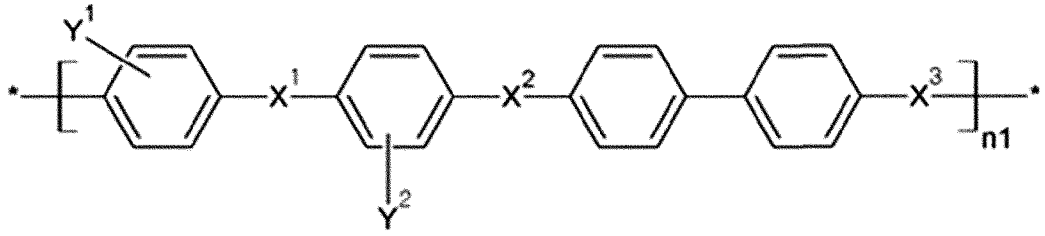
[15] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, a) 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막; 및 b) 상기 이온교환막의 표면에 나노-크랙의 모폴로지 패턴을 갖는 소수성 박막 코팅층;을 포함하는 역 전기투석용 자기-가습성 막을 제공한다.

[16] 상기 방향족 탄화수소계 고분자는 폴리벤즈이미다졸계, 폴리벤즈옥사졸계, 폴리이미드계, 폴리에테르이미드계, 폴리페닐렌술파이드계, 폴리술폰계, 폴리에테르술폰계, 폴리에테르케톤계, 폴리에테르에테르케톤계, 폴리페닐퀴녹살린계, 또는 이들의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[17] 상기 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막은 하기 화학식 1로 표현되는 제1 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표현되는 제2 반복 단위를 포함하는 방향족 탄화수소계 고분자; 하기 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5로 표현되는 방향족 탄화수소계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

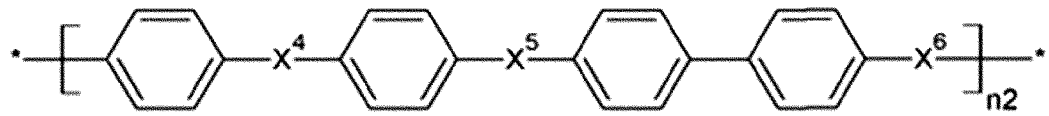
[18] [화학식 1]

[19]



[20] [화학식 2]

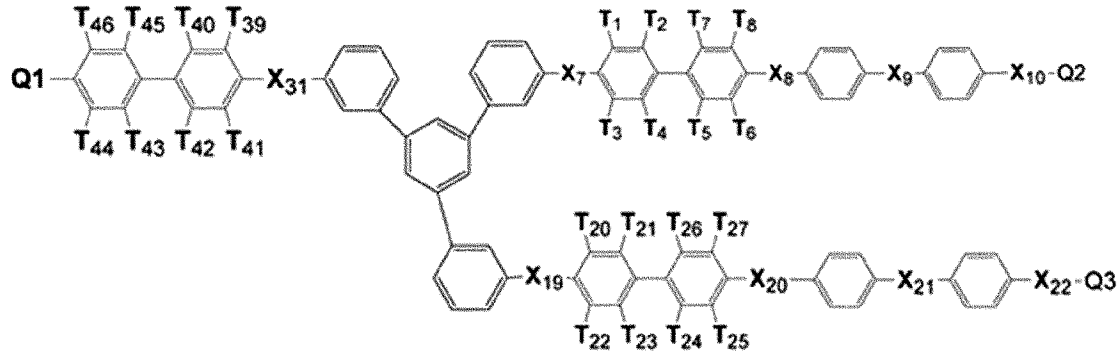
[21]



[22] (상기 화학식 1 및 2에서, X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 및 X^6은 동일하거나, 서로 상이하며, SO_2 또는 O이고, Y_1 및 Y_2는 SO_3H 또는 SO_3Na이며, n2는 100-n1이고, n1은 30 내지 70의 정수이다)

[23] [화학식 3]

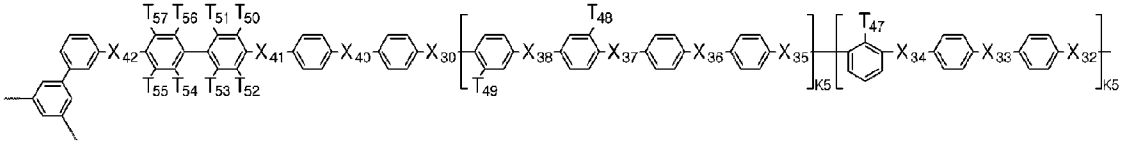
[24]



[25] (상기 화학식 3에서, Q1은 하기 화학식 3a로 표현되는 것이고,

[26] [화학식 3a]

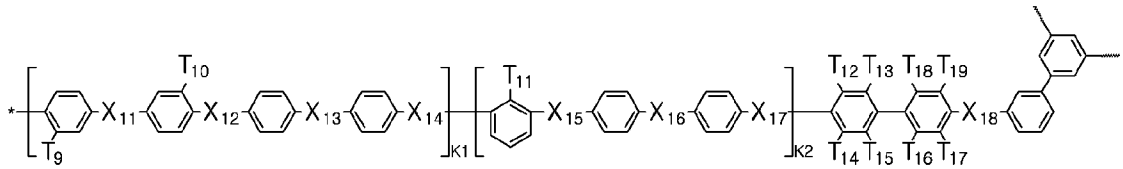
[27]



[28] Q2는 하기 화학식 3b로 표현되는 것이고,

[29] [화학식 3b]

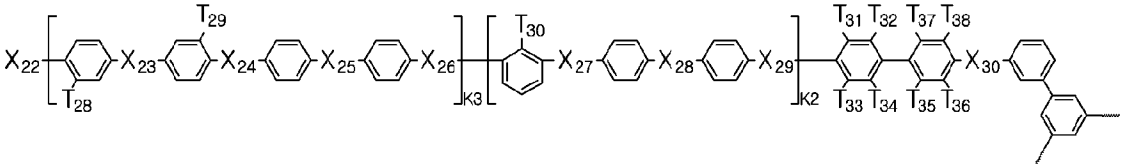
[30]



[31] Q3는 하기 화학식 3c로 표현되는 것이고,

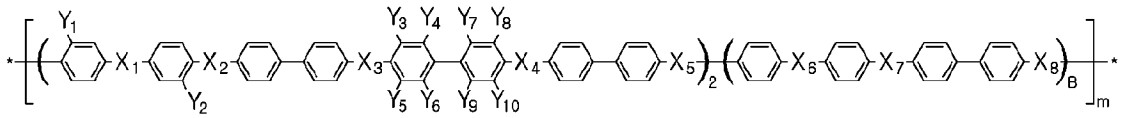
[32] [화학식 3c]

[33]



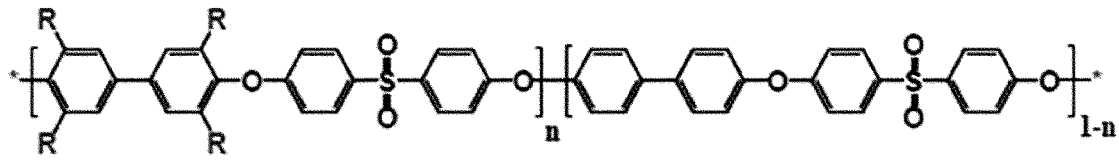
[34] (상기 화학식 3a, 3b 및 3c에서, X^7, X^8, X^9, X^{10}, X^{12}, X^{13}, X^{14}, X^{15}, X^{16}, X^{17}, X^{18}, X^{19}, X^{20}, X^{21}, X^{22}, X^{24}, X^{25}, X^{26}, X^{27}, X^{28}, X^{29}, X^{30}, X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}, X^{35}, X^{36}, X^{37}, X^{39}, X^{40}, X^{41} 및 X^{42}는 서로 동일하거나 상이하며, 술파이드(S), 에테르(O) 또는 술폰(SO_2)이고, X^{11}, X^{23}, X^{38}은 술폰(SO_2)이고, T^1, T^2, T^3, T^4, T^5, T^6, T^7, T^8, T^{12}, T^{13}, T^{14}, T^{15}, T^{16}, T^{17}, T^{18}, T^{19}, T^{20}, T^{21}, T^{22}, T^{23}, T^{24}, T^{25}, T^{26}, T^{27}, T^{31}, T^{32}, T^{33}, T^{34}, T^{35}, T^{36}, T^{37}, T^{38}, T^{39}, T^{40}, T^{41}, T^{42}, T^{43}, T^{44}, T^{45}, T^{46}, T^{50}, T^{51}, T^{52}, T^{53}, T^{54}, T^{55}, T^{56} 및 T^{57}은 서로 동일하거나 상이하며, 플루오르(F), 니트릴기(CN) 또는 술폰산기(SO_3H)이고, T^9, T^{10}, T^{28}, T^{29}, T^{48} 및 T^{49}는 술폰산기(SO_3H)이고, T^{11}, T^{30} 및 T^{47}은 니트릴기(CN)이고, k1, k3, 및 k5는 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며(친수성 부분), 0.4 내지 0.6의 정수이고, k2, k4, 및 k6는 각각 1-k1, 1-k3, 및 1-k5로서(소수성 부분), 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며, 0.6 내지 0.4의 정수이다)

[35] [화학식 4]

[36] 

[37] (상기 화학식 4에서, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7 및 X_8은 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며, SO_2 또는 O이고, Y_1 및 Y_2는 SO_3H 또는 SO_3Na이고, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7, Y_8, Y_9 및 Y_{10}은 플루오르(F)이고 A는 5 내지 30의 정수, B는 10 내지 40의 정수이다)

[38] [화학식 5]

[39] 

[40] (상기 화학식 5에서, R=$CH_2N(CH_3)_3Cl$이고, n은 30 내지 70의 정수이다)

[41] 상기 소수성 박막 코팅층은 -CF_2-, -CF_3 또는 이들의 조합인 소수성 작용기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[42] 상기 소수성 박막 코팅층은 그 두께가 10~1000 nm인 것을 특징으로 한다.

[43]

[44] 또한, 본 발명은 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막을 상압 플라즈마로 3 내지 40회 반복적으로 처리하는 공정을 포함하는 역 전기투석용 자기-가습성 막의 제조방법을 제공한다.

[45] 상기 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막을 상압 플라즈마로 3 내지 10회 반복적으로 처리하는 것을 특징으로 한다.

[46] 상기 상압 플라즈마 처리 공정은 아르곤 가스, 질소 가스, 산소 가스, 헬륨 가스 및 이들의 조합에서 선택되는 제1 가스; 및 하이드로카본 가스, 플루오로카본 가스 및 이들의 조합에서 선택되는 제2 가스를 불어넣으면서 수행하는 것을 특징으로 한다.

[47] 상기 하이드로카본 가스는 CH_4 가스 또는 C_2H_2 가스인 것을 특징으로 한다.

[48] 상기 플루오로카본 가스는 C_4F_8 가스, CF_4 가스 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 한다.

[49]

[50] 또한, 본 발명은 상기 역 전기투석용 자기-가습성 막을 포함하는 역 전기투석 장치를 제공한다.

발명의 효과

[51] 본 발명에 따라 제조된, 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막의 표면에 나노-크랙의 모폴로지 패턴을 갖는 소수성 박막 코팅층을 포함하는 자기-가습성 막은 이온교환막의 낮은 벌크 저항을 구현하면서 이온 선택도가 현저하게 향상됨으로써, 막 저항과 이온 선택도의 트레이드-오프 관계를 극복할 수 있어, 역 전기투석 장치의 음이온 및 양이온 교환막으로 상용화 가능하다.

도면의 간단한 설명

[52] 도 1은 본 발명에 따른 자기-가습성 막의 기술적 사상으로서 모델이 되는 선인장의 기공개폐 메커니즘.

[53] 도 2는 본 발명에 따라 막 표면에서 물의 교환을 조절할 수 있도록 막 표면에 수-불투과성 소수성 박막이 증착된 개념도.

[54] 도 3은 본 발명에 따른 플라즈마 처리 장치(a) 및 플루오로카본 고분자 박막층이 형성되는 기구(b).

[55] 도 4는 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 자기-가습성 양이온교환막의 표면 모포롤지 변화를 나타낸 AFM 이미지.

[56] 도 5는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 자기-가습성 양이온교환막(P-BPSH60)의 수화(hydrated) 및 탈수(dehydrated) 상태의 Voronoi diagram.

[57] 도 6은 본 발명의 실시예 5 및 6으로부터 제조된 자기-가습성 양이온교환막의 저항에 대한 투과선택도를 나타낸 그래프.

[58] 도 7은 본 발명의 실시예 7 및 8로부터 제조된 자기-가습성 음이온교환막의 저항에 대한 투과선택도를 나타낸 그래프.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[59] 이하에서는 본 발명에 따른 역 전기투석용 자기-가습성 막 및 그 제조방법에 관하여 실시예 및 첨부된 도면과 함께 상세히 설명하기로 한다.

[60] 본 발명에서는 a) 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막; 및 b) 상기 이온교환막의 표면에 나노-크랙의 모폴로지 패턴을 갖는 소수성 박막 코팅층;을 포함하는 역 전기투석용 자기-가습성 막을 제공한다.

[61] 먼저, 도 1에는 본 발명에 따른 자기-가습성 막의 기술적 사상으로서 모델이 되는 선인장의 기공개폐 메커니즘을 그림으로 나타내었다. 도 1에서 보는 바와 같이, 선인장은 주변의 환경조건에 상응하는 독특한 기공 배열에 의해 물을 보유하는바, 물의 손실을 줄이기 위하여 밤과 같이 저온 및 다습한 조건에서는

기공이 열리는 반면, 고온 및 건조한 분위기가 지배적인 낮 동안에는 기공이 닫힌다.

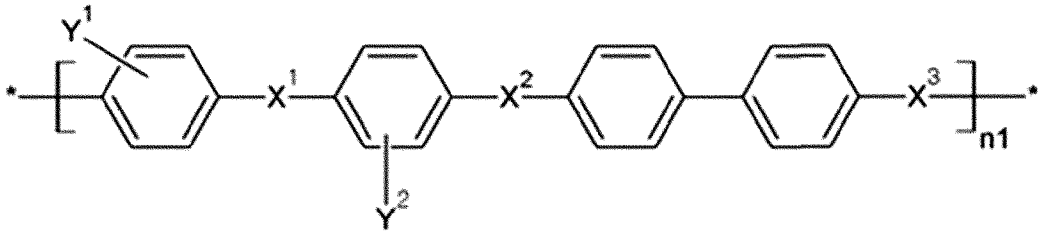
[62] 본 발명은 상기 선인장의 기공개폐 메커니즘을 모델로 한 것으로, 이온교환막의 모폴로지에 변형이 없으면서 저가습 또는 무가습 환경에서 막의 수화를 조절할 수 있는 새로운 개념으로 본 발명을 완성하였다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 막 표면에서 물의 교환을 조절할 수 있도록 막 표면에 수-불투과성 소수성 박막을 증착(코팅)한 것이다. 소수성 박막은 벌크 상태의 막 내에서 물을 보유하는 반면, 동시에 막의 표면을 통하여 물 분자와 함께 수송되는 이온을 차단하지 않는 모순점을 해결해야만 한다. 물이 수송 미디어일 때, 이온 전도 메커니즘은 박막의 소수성 배리어라도 이온 전도도를 현저하게 감소시키는 점을 주목할 필요가 있다. 따라서 이러한 모순을 극복하기 위하여 본 발명에서는 가습 조건하에서 열리는 나노-크랙의 수로(water channel)를 갖는 소수성 박막을 이온교환막의 표면에 증착한 것이다.

[63] 즉, 물을 흡수하여 이온교환막이 팽윤(swelling)하는 경우, 이온교환막의 팽윤 정도(swelling ratio)에 따라 나노-크랙 사이의 간격이 벌어져 수로가 개방되고, 수화된 이온교환막이 건조되는 경우 나노-크랙 사이 간격이 감소하여 수로가 폐쇄됨에 따라 탈수 속도가 지연되어 이온교환막 내부에서 물이 완전히 건조되지 않고 보유될 수 있다. 이와 같이 이온교환막 내부에 물이 일부 유지됨에 따라 중저온 및 저습 조건 하에서도 이온교환막을 통한 이온 전달이 효과적으로 이루어질 수 있어 자기-가습성 막이라 할 수 있는 것이다.

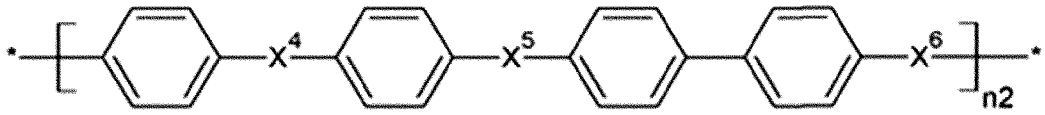
[64] 본 발명에서는 열적·화학적 안정성 및 기계적 물성이 우수하여 이온교환막의 소재로 사용할 수 있는 방향족 탄화수소계 고분자를 사용한다. 상기 방향족 탄화수소계 고분자는 폴리벤즈이미다졸계, 폴리벤즈옥사졸계, 폴리이미드계, 폴리에테르이미드계, 폴리페닐렌술파이드계, 폴리술폰계, 폴리에테르술폰계, 폴리에테르케톤계, 폴리에테르에테르케톤계, 폴리페닐퀴녹살린계, 또는 이들의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용하며, 고분자 사슬의 측쇄에는 양이온 교환기 또는 음이온 교환기를 갖는다.

[65] 또한, 상기 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막은 하기 화학식 1로 표현되는 제1 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표현되는 제2 반복 단위를 포함하는 방향족 탄화수소계 고분자; 하기 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5로 표현되는 방향족 탄화수소계 고분자를 포함하는 것일 수 있다.

[66] [화학식 1]

[67] 

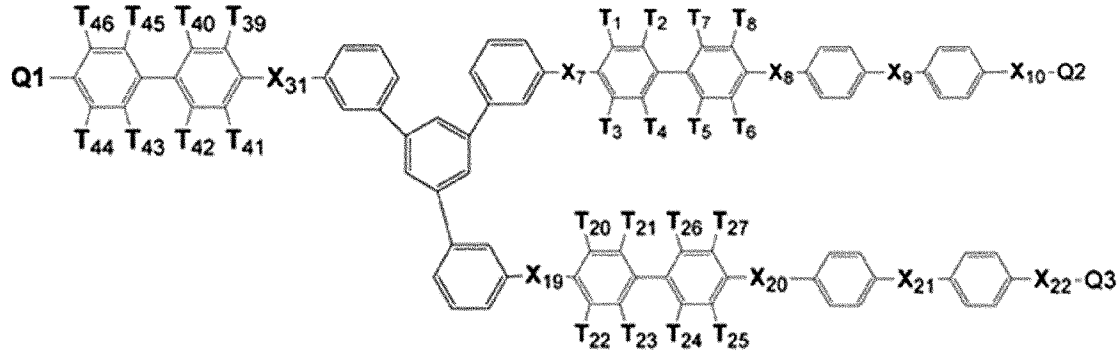
[68] [화학식 2]

[69] 

[70] (상기 화학식 1 및 2에서, X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 및 X^6은 동일하거나, 서로 상이하며, SO_2 또는 O이고, Y_1 및 Y_2는 SO_3H 또는 SO_3Na이며, n2는 100-n1이고, n1은 30 내지 70의 정수이며, 바람직하기로는 40 내지 60의 정수이다)

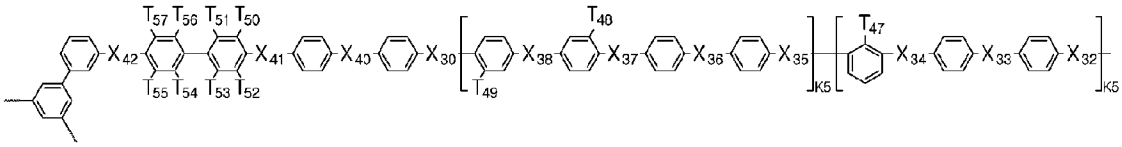
[71] 상기 화학식 1에서, n1과 n2가 상기 범위에 포함될 때, 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막 내 충분한 친수성 이온 채널 영역을 포함하게 되어 높은 이온 전도성을 확보할 수 있으며, 이를 바탕으로 소수성 박막 코팅을 통해 표면의 모폴로지와 소수성의 조절이 가능하다는 장점이 있다.

[72] [화학식 3]

[73] 

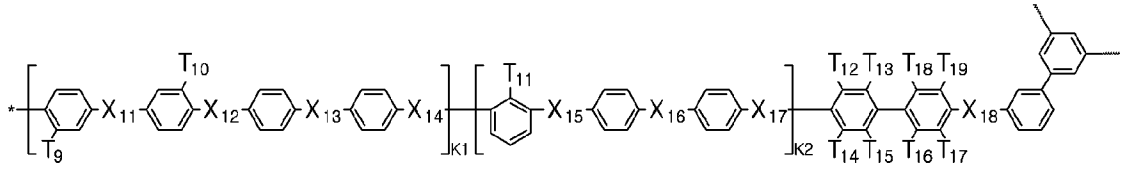
[74] (상기 화학식 3에서, Q1은 하기 화학식 3a로 표현되는 것이고,

[75] [화학식 3a]

[76] 

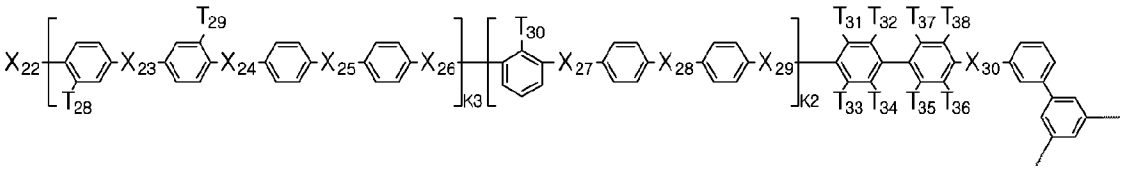
[77] Q2는 하기 화학식 3b로 표현되는 것이고,

[78] [화학식 3b]

[79] 

[80] Q3는 하기 화학식 3c로 표현되는 것이고,

[81] [화학식 3c]

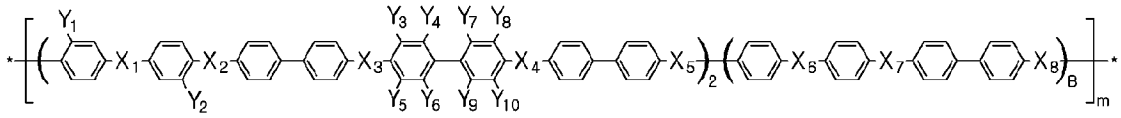
[82] 

[83] (상기 화학식 3a, 3b 및 3c에서, X^7, X^8, X^9, X^{10}, X^{12}, X^{13}, X^{14}, X^{15}, X^{16}, X^{17}, X^{18}, X^{19},

X^{20}, X^{21}, X^{22}, X^{24}, X^{25}, X^{26}, X^{27}, X^{28}, X^{29}, X^{30}, X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}, X^{35}, X^{36}, X^{37}, X^{39}, X^{40}, X^{41} 및 X^{42}는 서로 동일하거나 상이하며, 술파이드(S), 에테르(O) 또는 술폰(SO_2)이고, X^{11}, X^{23}, X^{38}은 술폰(SO_2)이고, T^1, T^2, T^3, T^4, T^5, T^6, T^7, T^8, T^{12}, T^{13}, T^{14}, T^{15}, T^{16}, T^{17}, T^{18}, T^{19}, T^{20}, T^{21}, T^{22}, T^{23}, T^{24}, T^{25}, T^{26}, T^{27}, T^{31}, T^{32}, T^{33}, T^{34}, T^{35}, T^{36}, T^{37}, T^{38}, T^{39}, T^{40}, T^{41}, T^{42}, T^{43}, T^{44}, T^{45}, T^{46}, T^{50}, T^{51}, T^{52}, T^{53}, T^{54}, T^{55}, T^{56} 및 T^{57}은 서로 동일하거나 상이하며, 플루오르(F), 니트릴기(CN) 또는 술폰산기(SO_3H)이고, T^9, T^{10}, T^{28}, T^{29}, T^{48} 및 T^{49}는 술폰산기(SO_3H)이고, T^{11}, T^{30} 및 T^{47}은 니트릴기(CN)이고, k1, k3, 및 k5는 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며(친수성 부분), 0.4 내지 0.6의 정수이고, k2, k4, 및 k6는 각각 1-k1, 1-k3, 및 1-k5로서(소수성 부분), 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며, 0.6 내지 0.4의 정수이다)

[84] [화학식 4]

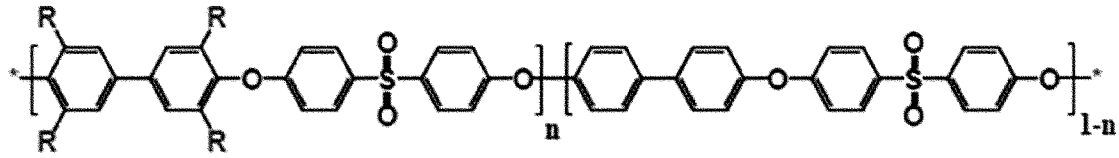
[85]



[86] (상기 화학식 4에서, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7및 X_8은 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며, SO_2또는 O이고, Y_1 및 Y_2는 SO_3H 또는 SO_3Na이고, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7, Y_8, Y_9 및 Y_{10}은 플루오르(F)이고, A는 5 내지 30의 정수, B는 10 내지 40의 정수로서 친수성 올리고머의 사슬 길이를 의미한다)

[87] [화학식 5]

[88]



[89] (상기 화학식 5에서, R=$CH_2N(CH_3)_3Cl$이고, n은 30 내지 70의 정수이다)

[90]

[91] 또한, 상기 소수성 박막 코팅층은 -CF_2-, -CF_3 또는 이들의 조합인 소수성 작용기를 포함할 수 있으며, 이때, 상기 소수성 박막 코팅층은 그 두께가 10~1000 nm인 것이 바람직하고, 10~50 nm이면 더욱 바람직하다. 상기 소수성 박막 코팅층의 두께가 10~1000 nm범위를 벗어나면 막의 저항에 따른 이온 전도성이 떨어질 수 있다.

[92]

[93] 또한, 본 발명은 상술한 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막을 상압 플라즈마로 3 내지 40회 반복적으로 처리하는 공정을 포함하는 역 전기투석용 자기-가습성 막의 제조방법을 제공한다.

[94] 상기 상압 플라즈마 처리 공정은 플라즈마 상태에서 부분적으로 이온화된 가스에 이온교환막의 표면을 노출시켜 표면을 개질하는 방법으로서, 이런 방법은 아주 적은 표면에서 일어나기에 이온교환막 자체에 손상 및 내부의 큰 물성 변화 없이 처리할 수 있고, 오염물질이 적다는 장점을 갖는다.

[95] 이때, 상기 상압 플라즈마 처리 공정은 아르곤 가스, 질소 가스, 산소 가스, 헬륨 가스 및 이들의 조합에서 선택되는 제1 가스; 및 하이드로카본 가스, 플루오로카본 가스 및 이들의 조합에서 선택되는 제2 가스를 불어넣으면서 수행하는 것인바, 상기 하이드로카본 가스는 CH_4 가스 또는 C_2H_2 가스일 수 있고, 상기 플루오로카본 가스는 C_4F_8 가스, CF_4 가스 또는 이들의 조합일 수 있다.

[96] 상기 상압 플라즈마 처리 공정의 반복 횟수가 3회 미만이면, 소수성 코팅층이 충분하게 증착하지 못하여 코팅층이 완벽하게 형성되지 못하며, 40회를 초과하는 하는 경우에는 플라즈마 중합(plasma polymerization)이 너무 활성화되면서 코팅층이 너무 두껍게 형성되어 이온 전도성을 저하시킬 수 있다.

[97] 아울러 상기 상압 플라즈마 처리 공정의 반복 횟수가 3 내지 10회이면 플라즈마 처리한 막의 낮은 저항을 구현함과 더불어 현저하게 높은 투과선택도를 나타낼 수 있어 역 전기투석 막으로 응용하기에 더욱 바람직하다.

[98] 상기 상압 플라즈마 처리 공정의 일 구현예로서, 제1 가스인 캐리어 가스로 헬륨 가스를, 제2 가스인 반응가스로 옥타플루오로사이클로부탄(C_4F_8)을 사용하여 RF(radio-frequency) 전력을 공급받아 $-CF_2$, $-CF_3$ 등의 라디칼, 이온 및 플라즈마를 상압에서 발생하여 반복 처리(3 내지 40회)함에 따라 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막의 표면에 두께 10~1000 nm의 플루오로카본 고분자 박막층을 효과적으로 증착(코팅)함으로써 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막의 소수성을 증가시킨다. 종래 소수성 처리는 소수성 유무기 입자 및 물질을 첨가하여 이온교환막 전체의 물성과 구조가 변하였으나, 본 발명에 따른 상압 플라즈마 처리의 경우에는 기존 이온교환막의 물성 및 물리화학적 구조 변화 없이 오직 표면의 모폴로지와 친수성/소수성을 변화시키는 것이 가능하다. 아울러 유전체 배리어 방전(dielectric barrier discharge, DBD) 방식의 대기압 플라즈마 처리와는 달리, 컨베이어 벨트식 대용량 연속 플라즈마 처리가 가능하며 이온교환막의 소수성 표면처리에 적합한 플라즈마 중합 반응 조절이 가능하다. 도 3에 본 발명에 따른 플라즈마 처리 장치(a) 및 플루오로카본 고분자 박막층이 형성되는 기구(b)를 나타내었다.

[99] 본 발명의 상기 상압 플라즈마 처리 공정에 따르면, 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막의 나노크기의 친수성 영역(hydrophilic domain)과 소수성 영역(hydrophobic domain)의 비율에 따라 다양하게 형성되는 소수성 플라즈마 코팅층은 이온교환막의 수화 팽창률에 따라 수화시 소수성 플라즈마 코팅층 표면에 10 nm 내지 500 nm 너비의 나노-크랙(nano-crack)이 형성된 후, 건조과정과 함수율 및 팽창률에 따라 나노-크랙의 크기가 5 nm 내지 100 nm로 축소하고, 나노-크랙의 분포가 제어되어 이온교환막으로부터 수분 방출을 효과적으로 지연시킴으로써 중고온(30~120℃) 및 저가습 조건(상대습도 30% 내지 100%)에서 우수한 수화 유지 능력을 확보할 수 있다. 이러한 소수성 플라즈마 코팅층 제어 메커니즘은 수화 조건에 따라 가역적으로 제어 가능하며, 이온교환막의 내구성을 향상시킨다. 이는 종래 고분자 필름 및 무기물질 표면에

형성된 1 ㎛를 초과하는 소수성 플라즈마 코팅층에서는 볼 수 없었던 자율적 표면제어 시스템으로 단순한 소수성 처리를 벗어나 습윤 팽창에 따른 표면 모폴로지의 제어가 가능하다.

[100] 특히, 술폰화기(SO_3H 또는 SO_3Na)를 갖는 폴리아릴렌에테르술폰계 이온교환막의 경우에는 술폰화도(40~60)에 따라 특유의 친수성 나노 크기의 크랙 표면 모폴로지를 형성하면서 고유의 이온 전도도(ion conductivity) 감소 및 이온교환능력(ion exchange capacity) 감소 현상 없이 이온교환막 내부로부터 수분 확산을 효과적으로 지연하고 그 결과 저가습 조건에서도 이온 전도도가 향상되는 효과를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

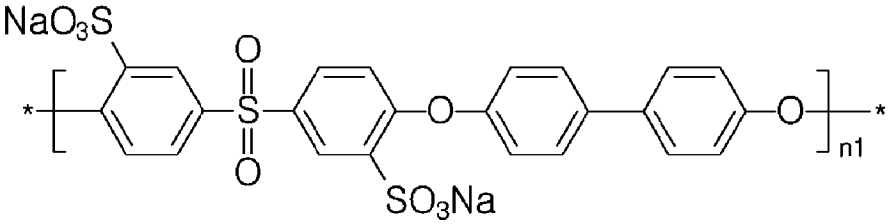
[101] 이하 본 발명에 따른 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[102]

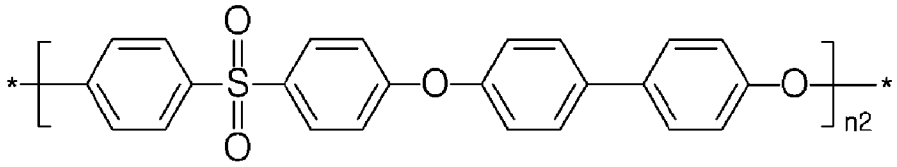
[103] (실시예 1)

[104] 하기 [화학식 1a]로 표현되는 제1 반복 단위 및 하기 [화학식 2a]로 표시되는 제2 반복 단위를 갖는 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰을 공지의 방법으로 합성하고, 이를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 15 중량%로 용해시킨 후 캐스팅 법으로 제막하여 두께가 50 ㎛인 양이온교환막(BPSNa 형태, CBPS)을 얻고(BPSNa를 황산으로 처리하여 Na를 H로 전환시킨 BPSH도 얻었다), 상기 얻어진 양이온교환막을 플라즈마 챔버 안에서 샘플 고정대에 올려놓아 위로 향하는 일면은 플라즈마 발생장치를 향하게 하고, 이에 대향하는 다른 일면은 샘플 고정대 바닥을 향하게 하였다. 이어서, 헬륨 가스를 20L/분의 속도로, 또한 C_4F_8 가스를 10ml/분의 속도로 불어넣으면서, 13.56 MHz RF 및 150W 출력 조건 하에서 플라즈마 처리하여 일면이 소수성 표면 처리된 양이온교환막을 제조하였다. 다음으로, 상기 일면이 소수성 표면 처리된 양이온교환막의 소수성 처리되지 않은 면(소수성 처리된 면에 대향하는 면)에 동일한 조건으로 다시 플라즈마를 처리하여, 양면이 모두 소수성 처리된 양이온교환막을 제조하였고, 상기 소수성 처리를 30회 반복 수행하여 목적물인 박막 두께 50 nm의 자기-가습성 양이온교환막(P-BPSH60)을 제조하였다.

[105] [화학식 1a]

[106] 

[107] [화학식 2a]

[108] 

[109] (상기 화학식 1a 및 2a에서, n1은 60이고, n2는 40이다)

[110]

[111] (실시예 2)

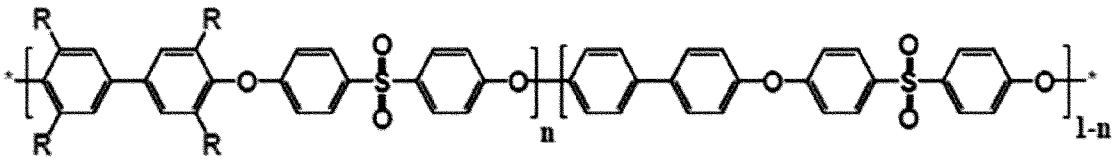
[112] 상기 실시예 1의 [화학식 1a] 및 [화학식 2a]에서 n1은 40이고, n2는 60이며, 상기 소수성 처리를 20회 반복 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 목적물인 박막 두께 10 nm의 자기-가습성 양이온교환막(P-BPSH40)을 제조하였다.

[113]

[114] (실시예 3)

[115] 하기 [화학식 5a]로 표현되는 반복단위를 갖는 아민화 폴리아릴렌에테르술폰을 공지의 방법으로 합성 및 캐스팅 법으로 제막하여 두께가 50 ㎛인 음이온교환막을 얻고, 상기 얻어진 음이온교환막을 실시예 1과 동일한 방법으로 플라즈마 처리하여 목적물인 박막 두께 50 nm의 자기-가습성 음이온교환막(P-ABPS60)을 제조하였다.

[116] [화학식 5a]

[117] 

[118] (상기 화학식 5a에서, R=$CH_2N(CH_3)_3Cl$이고, n은 60이다)

[119]

[120] **(실시예 4)**

[121] 상기 실시예 3의 [화학식 5a]에서 n은 40이고, 상기 소수성 처리를 20회 반복 수행한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 목적물인 박막 두께 10 nm의 자기-가습성 음이온교환막(P-ABPS40)을 제조하였다.

[122]

[123] **(실시예 5)**

[124] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 자기-가습성 양이온교환막을 제조하되, 플라즈마에 의한 소수성 처리를 각각 3회(PC60 R3), 5회(PC60 R5), 7회(PC60 R7) 및 10회(PC60 R10) 반복하였다.

[125]

[126] **(실시예 6)**

[127] 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 자기-가습성 양이온교환막을 제조하되, 플라즈마에 의한 소수성 처리를 각각 3회(PC40 R3), 5회(PC40 R5), 7회(PC40 R7)

및 10회(PC40 R10) 반복하였다.

[128]

[129] **(실시예 7)**

[130] 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 자기-가습성 음이온교환막을 제조하되, 플라즈마에 의한 소수성 처리를 각각 3회(PA60 R3), 5회(PA60 R5), 7회(PA60 R7) 및 10회(PA60 R10) 반복하였다.

[131]

[132] **(실시예 8)**

[133] 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 자기-가습성 음이온교환막을 제조하되, 플라즈마에 의한 소수성 처리를 각각 3회(PA40 R3), 5회(PA40 R5), 7회(PA40 R7) 및 10회(PA40 R10) 반복하였다.

[134]

[135] **(비교예 1 내지 4)**

[136] 비교예 1은 상기 실시예 1에 따르되, 플라즈마 처리를 수행하지 않은 양이온교환막(C60), 비교예 2는 상기 실시예 2에 따르되, 플라즈마 처리를 수행하지 않은 양이온교환막(C40), 비교예 3은 상기 실시예 3에 따르되, 플라즈마 처리를 수행하지 않은 음이온교환막(A60), 비교예 4는 상기 실시예 4에 따르되, 플라즈마 처리를 수행하지 않은 음이온교환막(A40)을 제조하였다.

[137]

[138] 도 4에는 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 자기-가습성 양이온교환막의 표면 모폴로지 변화를 AFM 이미지로 나타내었다. 도 4로부터 플라즈마 처리한 양이온교환막의 수화 정도에 따른 자기-조절 메커니즘을 알 수 있다. 즉, 플라즈마 처리하여 코팅된 표면에서는 나노-크랙을 전혀 볼 수 없으나, 수화(hydration)가 진행됨에 따라 막이 팽윤되면서 나노-크랙의 개방을 유도하여 물을 흡수할 수 있는 상태가 된다. 한편, 플라즈마 처리한 막의 탈수(dehydration)가 진행되는 동안에는 나노-크랙이 더 좁아지면서 물의 손실을 감소시킨다.

[139]

[140] 또한, 도 5에 나타낸 Voronoi diagram analysis and tessellation entropy는 실시예 1로부터 제조된 자기-가습성 양이온교환막(P-BPSH60)의 조절가능한 나노-크랙의 표면 패턴을 입증한다.

[141] 또한, 도 6에는 본 발명의 실시예 5 및 6으로부터 제조된 자기-가습성 양이온교환막의 저항에 대한 투과선택도를, 도 7에는 본 발명의 실시예 7 및 8로부터 제조된 자기-가습성 음이온교환막의 저항에 대한 투과선택도를 플라즈마 처리하지 않은 이온교환막(비교예 1 내지 4) 및 상용화된 이온교환막(도 6의 □ 1 : CMX, □ 2 : FKD, □ 3 : CMV; 도 7의 □ 1 : AMX, □ 2 : AM-1, □ 3 : AFN, □ 4 : FAD, □ 5 : DSV, □ 6 : APS)과 비교하여 각각 나타내었다.

[142] 도 6 및 도 7에서 보는 바와 같이, 기본적으로 본 발명의 실시예 5 내지 8로부터

제조된 자기-가습성 양이온교환막 및 음이온교환막은 상용화된 양이온교환막 및 음이온교환막의 성능보다 우수한 것을 확인할 수 있다. 특히, 도 6에 보이는 것처럼 플라즈마를 3회 또는 5회 처리한 양이온교환막의 경우에는 1.75Ω·cm^2 미만의 낮은 막 저항 값을 가지면서도 95%를 상회하는 현저하게 높은 투과선택도를 나타낸다. 아울러 이온 선택적 코팅 막은 이온성 작용기의 비율이 높은 막(CBPS60, ABPS60)의 투과선택도를 65% 내지 89% 또는 92%까지 크게 증가시킨다.

[143] 즉, 본 발명의 실시예 5 내지 8로부터 제조된 자기-가습성 양이온교환막 및 음이온교환막의 향상된 이온 수송능은 최적화된 두께와 나노-크랙의 모폴로지를 갖는 소수성 막 표면에 의존하는바, 이는 전기 이중층에서 이온농도분극에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 카운터 이온의 수송을 제한한다. 특히, 이온 선택적 코팅 막이 낮은 막 저항을 유지하는 반면에 이온교환막(PC60 또는 PA60)의 투과선택도를 현저하게 증가시킴으로써 막 저항과 이온 선택도의 트레이드-오프 관계를 극복할 수 있는 것이다.

산업상 이용가능성

[144] 그러므로 본 발명의 상압 플라즈마 처리 공정에 따라 제조된 자기-가습성 이온교환막은, 1.0Ω·cm^2 미만의 낮은 막 저항 값을 가지면서도 매우 높은 이온 선택도를 나타낼 수 있어 고전력 발전을 위한 역 전기투석 장치에 이온교환막으로 응용되어 상용화가 기대된다.

청구범위

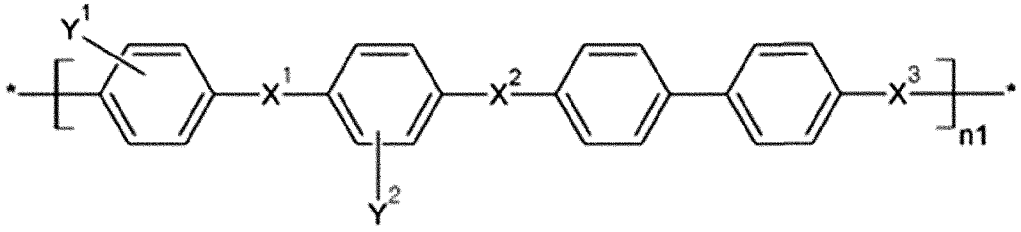
[청구항 1] a) 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막; 및

b) 상기 이온교환막의 표면에 나노-크랙의 모폴로지 패턴을 갖는 소수성 박막 코팅층;을 포함하는 역 전기투석용 자기-가습성 막.

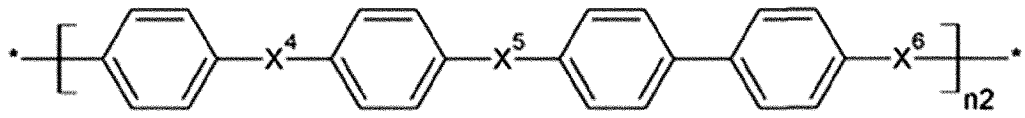
[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 고분자는 폴리벤즈이미다졸계, 폴리벤즈옥사졸계, 폴리이미드계, 폴리에테르이미드계, 폴리페닐렌술파이드계, 폴리술폰계, 폴리에테르술폰계, 폴리에테르케톤계, 폴리에테르에테르케톤계, 폴리페닐퀴녹살린계, 또는 이들의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 역 전기투석용 자기-가습성 막.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막은 하기 화학식 1로 표현되는 제1 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표현되는 제2 반복 단위를 포함하는 방향족 탄화수소계 고분자; 하기 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5로 표현되는 방향족 탄화수소계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 역 전기투석용 자기-가습성 막.

[화학식 1]

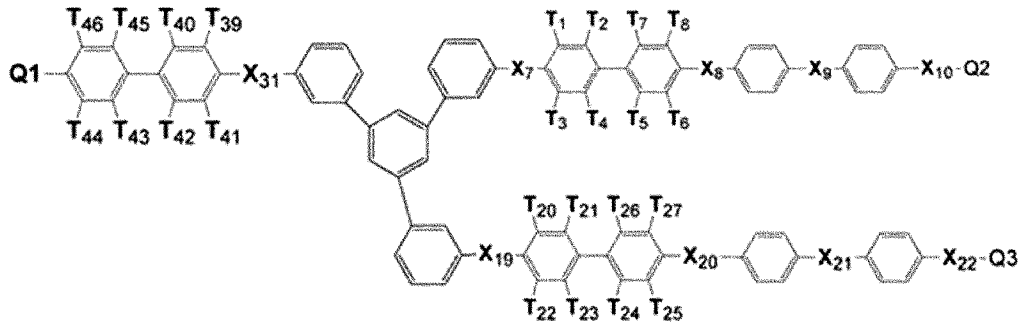


[화학식 2]



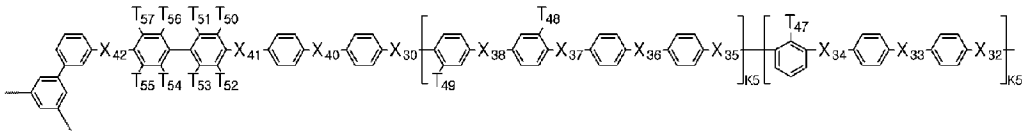
(상기 화학식 1 및 2에서, X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 및 X^6은 동일하거나, 서로 상이하며, SO_2 또는 O이고, Y_1 및 Y_2는 SO_3H 또는 SO_3Na이며, n2는 100-n1이고, n1은 30 내지 70의 정수이다)

[화학식 3]



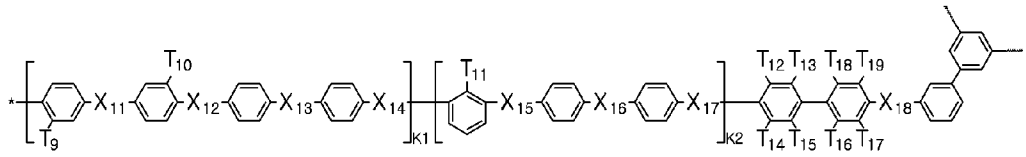
(상기 화학식 3에서, Q1은 하기 화학식 3a로 표현되는 것이고,

[화학식 3a]



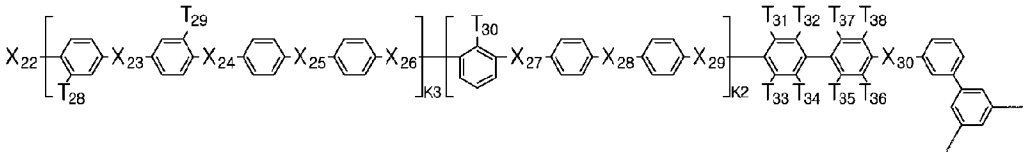
Q2는 하기 화학식 3b로 표현되는 것이고,

[화학식 3b]



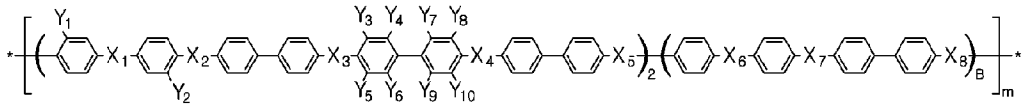
Q3는 하기 화학식 3c로 표현되는 것이고,

[화학식 3c]



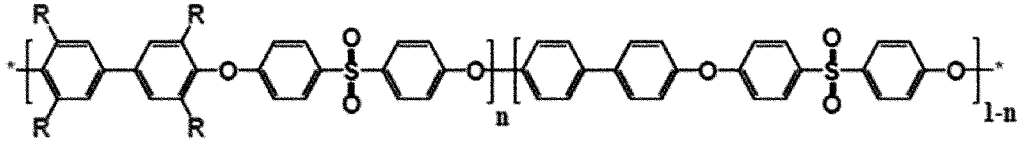
(상기 화학식 3a, 3b 및 3c에서, X^7, X^8, X^9, X^{10}, X^{12}, X^{13}, X^{14}, X^{15}, X^{16}, X^{17}, X^{18}, X^{19}, X^{20}, X^{21}, X^{22}, X^{24}, X^{25}, X^{26}, X^{27}, X^{28}, X^{29}, X^{30}, X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}, X^{35}, X^{36}, X^{37}, X^{39}, X^{40}, X^{41} 및 X^{42}는 서로 동일하거나 상이하며, 술파이드(S), 에테르(O) 또는 술폰(SO_2)이고, X^{11}, X^{23}, X^{38}은 술폰(SO_2)이고, T^1, T^2, T^3, T^4, T^5, T^6, T^7, T^8, T^{12}, T^{13}, T^{14}, T^{15}, T^{16}, T^{17}, T^{18}, T^{19}, T^{20}, T^{21}, T^{22}, T^{23}, T^{24}, T^{25}, T^{26}, T^{27}, T^{31}, T^{32}, T^{33}, T^{34}, T^{35}, T^{36}, T^{37}, T^{38}, T^{39}, T^{40}, T^{41}, T^{42}, T^{43}, T^{44}, T^{45}, T^{46}, T^{50}, T^{51}, T^{52}, T^{53}, T^{54}, T^{55}, T^{56} 및 T^{57}은 서로 동일하거나 상이하며, 플루오르(F), 니트릴기(CN) 또는 술폰산기(SO_3H)이고, T^9, T^{10}, T^{28}, T^{29}, T^{48} 및 T^{49}는 술폰산기(SO_3H)이고, T^{11}, T^{30} 및 T^{47}은 니트릴기(CN)이고, k1, k3, 및 k5는 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며(친수성 부분), 0.4 내지 0.6의 정수이고, k2, k4, 및 k6는 각각 1-k1, 1-k3, 및 1-k5로서(소수성 부분), 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며, 0.6 내지 0.4의 정수이다)

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7및 X_8은 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며, SO_2또는 O이고, Y_1 및 Y_2는 SO_3H 또는 SO_3Na이고, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7, Y_8, Y_9 및 Y_{10}은 플루오르(F)이고 A는 5 내지 30의 정수, B는 10 내지 40의 정수이다)

[화학식 5]



(상기 화학식 5에서, R=$CH_2N(CH_3)_3Cl$이고, n은 30 내지 70의 정수이다)

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 소수성 박막 코팅층은 $-CF_2-$, $-CF_3$ 또는 이들의 조합인 소수성 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 역 전기투석용 자기-가습성 막.

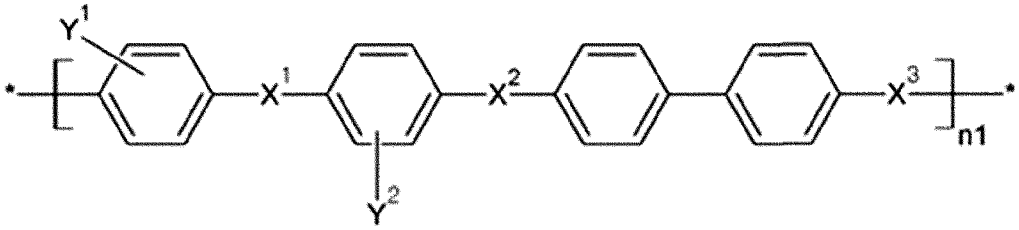
[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 소수성 박막 코팅층은 그 두께가 10~1000 nm인 것을 특징으로 하는 역 전기투석용 자기-가습성 막.

[청구항 6] 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막을 상압 플라즈마로 3 내지 40회 반복적으로 처리하는 공정을 포함하는 역 전기투석용 자기-가습성 막의 제조방법.

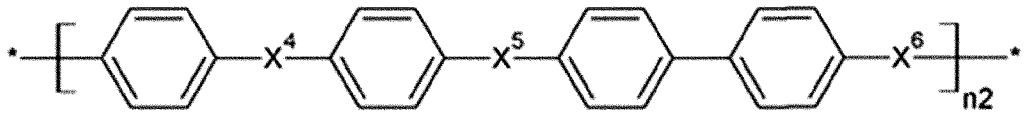
[청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막을 상압 플라즈마로 3 내지 10회 반복적으로 처리하는 것을 특징으로 하는 역 전기투석용 자기-가습성 막의 제조방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 고분자 이온교환막은 하기 화학식 1로 표현되는 제1 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표현되는 제2 반복 단위를 포함하는 방향족 탄화수소계 고분자; 하기 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5로 표현되는 방향족 탄화수소계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 역 전기투석용 자기-가습성 막의 제조방법.

[화학식 1]

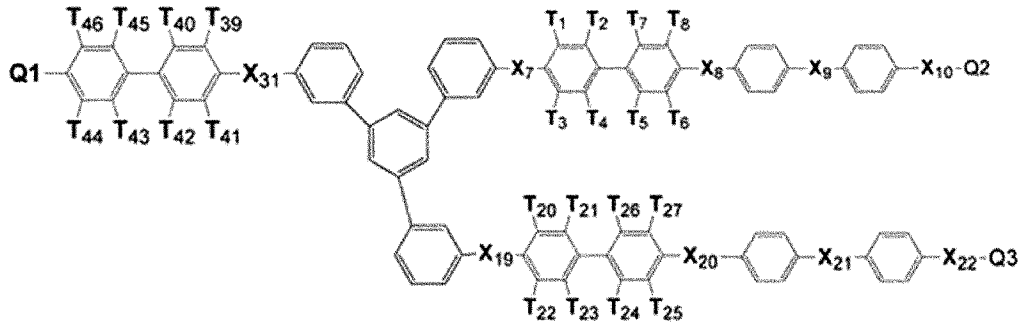


[화학식 2]



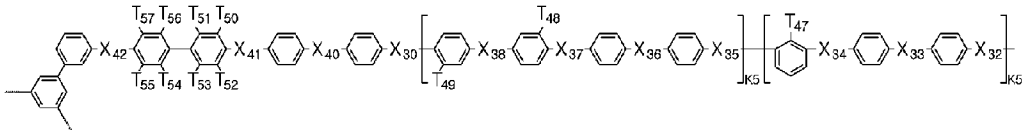
(상기 화학식 1 및 2에서, X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 및 X^6은 동일하거나, 서로 상이하며, SO_2 또는 O이고, Y_1 및 Y_2는 SO_3H 또는 SO_3Na이며, n2는 100-n1이고, n1은 30 내지 70의 정수이다)

[화학식 3]



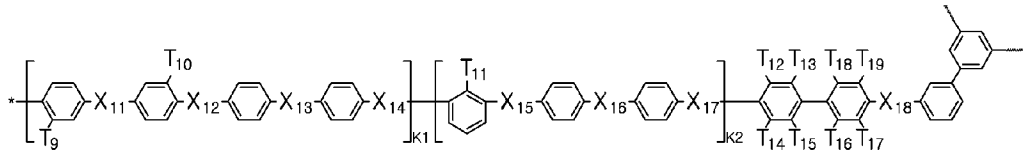
(상기 화학식 3에서, Q1은 하기 화학식 3a로 표현되는 것이고,

[화학식 3a]



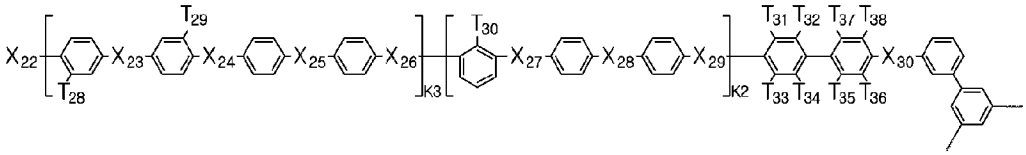
Q2는 하기 화학식 3b로 표현되는 것이고,

[화학식 3b]



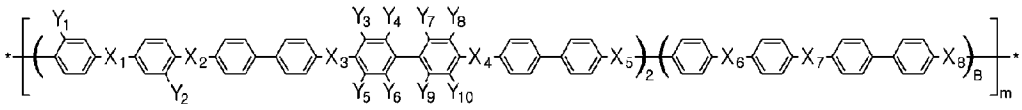
Q3는 하기 화학식 3c로 표현되는 것이고,

[화학식 3c]



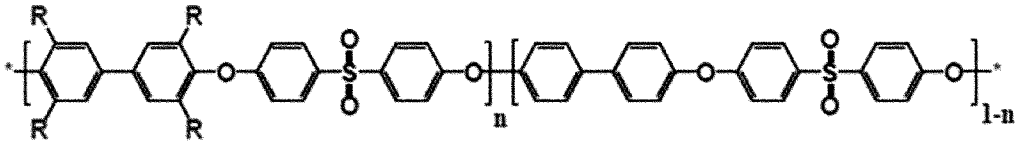
(상기 화학식 3a, 3b 및 3c에서, X^7, X^8, X^9, X^{10}, X^{12}, X^{13}, X^{14}, X^{15}, X^{16}, X^{17}, X^{18}, X^{19}, X^{20}, X^{21}, X^{22}, X^{24}, X^{25}, X^{26}, X^{27}, X^{28}, X^{29}, X^{30}, X^{31}, X^{32}, X^{33}, X^{34}, X^{35}, X^{36}, X^{37}, X^{39}, X^{40}, X^{41} 및 X^{42}는 서로 동일하거나 상이하며, 술파이드(S), 에테르(O) 또는 술폰(SO_2)이고, X^{11}, X^{23}, X^{38}은 술폰(SO_2)이고, T^1, T^2, T^3, T^4, T^5, T^6, T^7, T^8, T^{12}, T^{13}, T^{14}, T^{15}, T^{16}, T^{17}, T^{18}, T^{19}, T^{20}, T^{21}, T^{22}, T^{23}, T^{24}, T^{25}, T^{26}, T^{27}, T^{31}, T^{32}, T^{33}, T^{34}, T^{35}, T^{36}, T^{37}, T^{38}, T^{39}, T^{40}, T^{41}, T^{42}, T^{43}, T^{44}, T^{45}, T^{46}, T^{50}, T^{51}, T^{52}, T^{53}, T^{54}, T^{55}, T^{56} 및 T^{57}은 서로 동일하거나 상이하며, 플루오르(F), 니트릴기(CN) 또는 술폰산기(SO_3H)이고, T^9, T^{10}, T^{28}, T^{29}, T^{48} 및 T^{49}는 술폰산기(SO_3H)이고, T^{11}, T^{30} 및 T^{47}은 니트릴기(CN)이고, k1, k3, 및 k5는 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며(친수성 부분), 0.4 내지 0.6의 정수이고, k2, k4, 및 k6는 각각 1-k1, 1-k3, 및 1-k5로서(소수성 부분), 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며, 0.6 내지 0.4의 정수이다)

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7및 X_8은 서로 동일하거나 또는 서로 상이하며, SO_2또는 O이고, Y_1 및 Y_2는 SO_3H 또는 SO_3Na이고, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7, Y_8, Y_9 및 Y_{10}은 플루오르(F)이고 A는 5 내지 30의 정수, B는 10 내지 40의 정수이다)

[화학식 5]



(상기 화학식 5에서, R=$CH_2N(CH_3)_3Cl$이고, n은 30 내지 70의 정수이다)

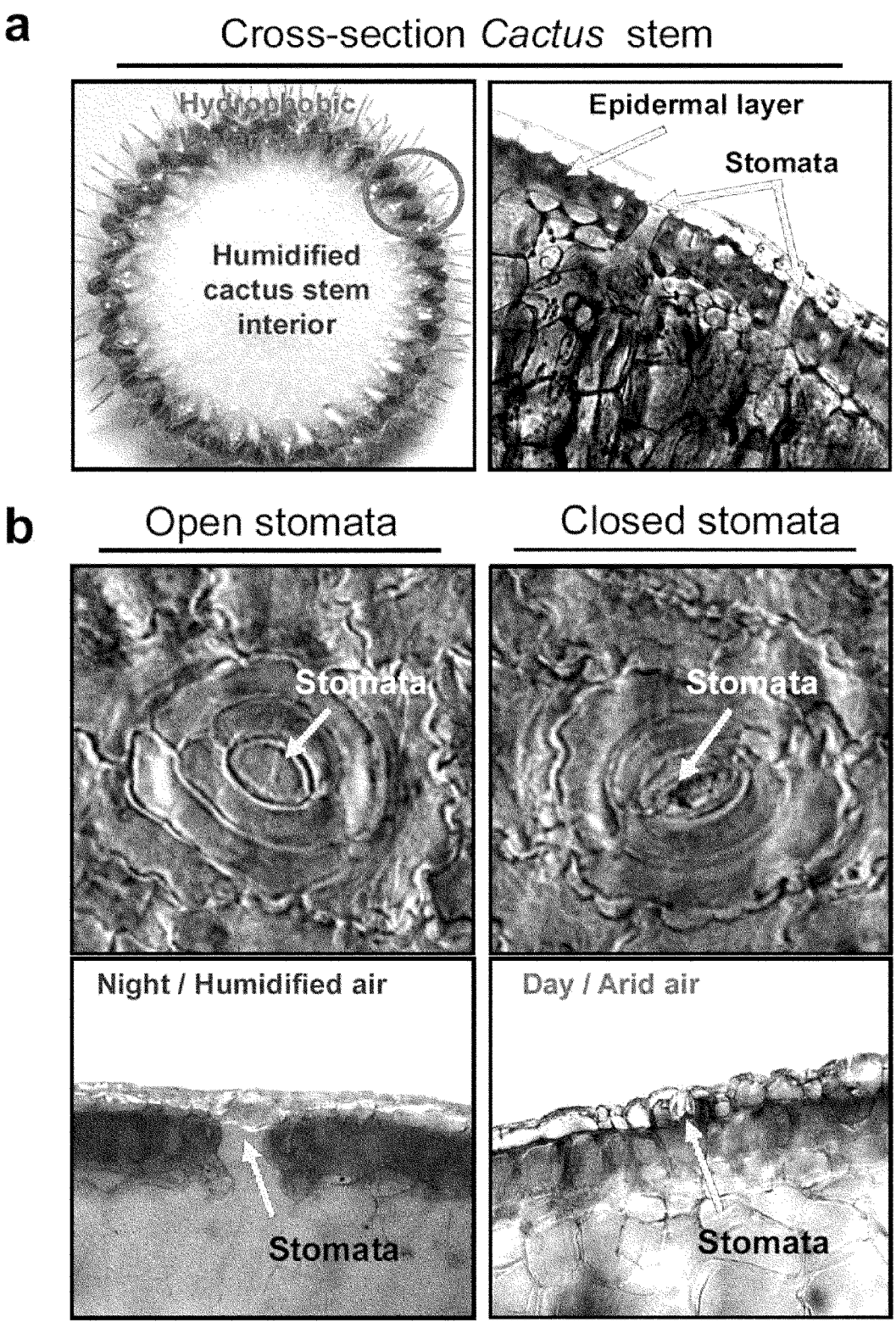
[청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 상압 플라즈마 처리 공정은 아르곤 가스, 질소 가스, 산소 가스, 헬륨 가스 및 이들의 조합에서 선택되는 제1 가스; 및 하이드로카본 가스, 플루오로카본 가스 및 이들의 조합에서 선택되는 제2 가스를 불어넣으면서 수행하는 것을 특징으로 하는 역 전기투석용 자기-가습성 막의 제조방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 하이드로카본 가스는 CH_4 가스 또는 C_2H_2 가스인 것을 특징으로 하는 역 전기투석용 자기-가습성 막의 제조방법.

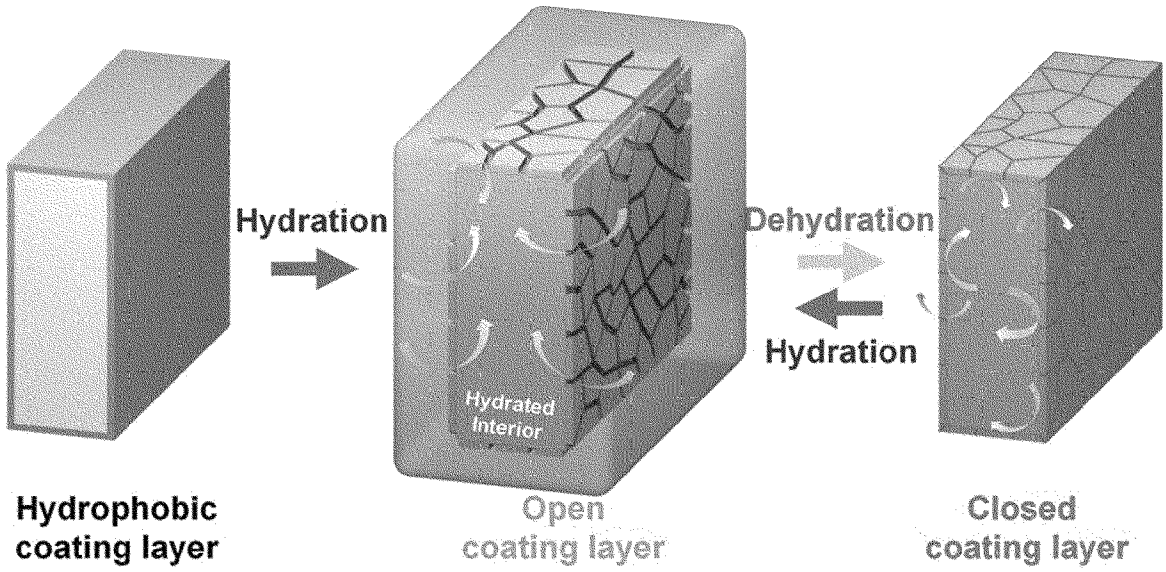
[청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 플루오로카본 가스는 C_4F_8 가스, CF_4 가스 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 역 전기투석용 자기-가습성 막의 제조방법.

[청구항 12] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 역 전기투석용 자기-가습성 막을 포함하는 역 전기투석 장치.

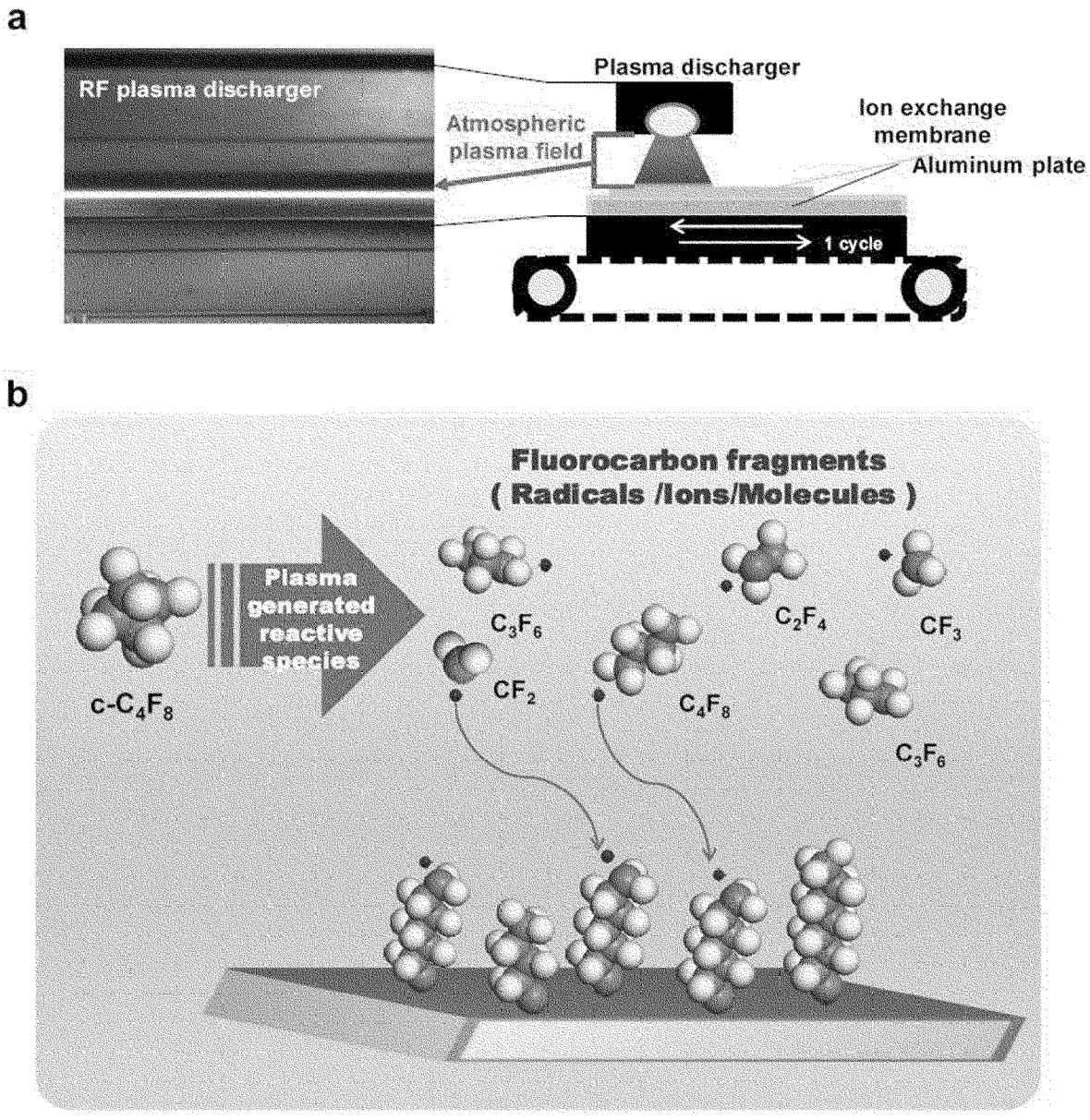
[도1]


a
Cross-section Cactus stem
Hydrophobic
Humidified cactus stem interior
Epidermal layer
Stomata
b
Open stomata
Closed stomata
Stomata
Stomata
Night / Humidified air
Day / Arid air
Stomata
Stomata

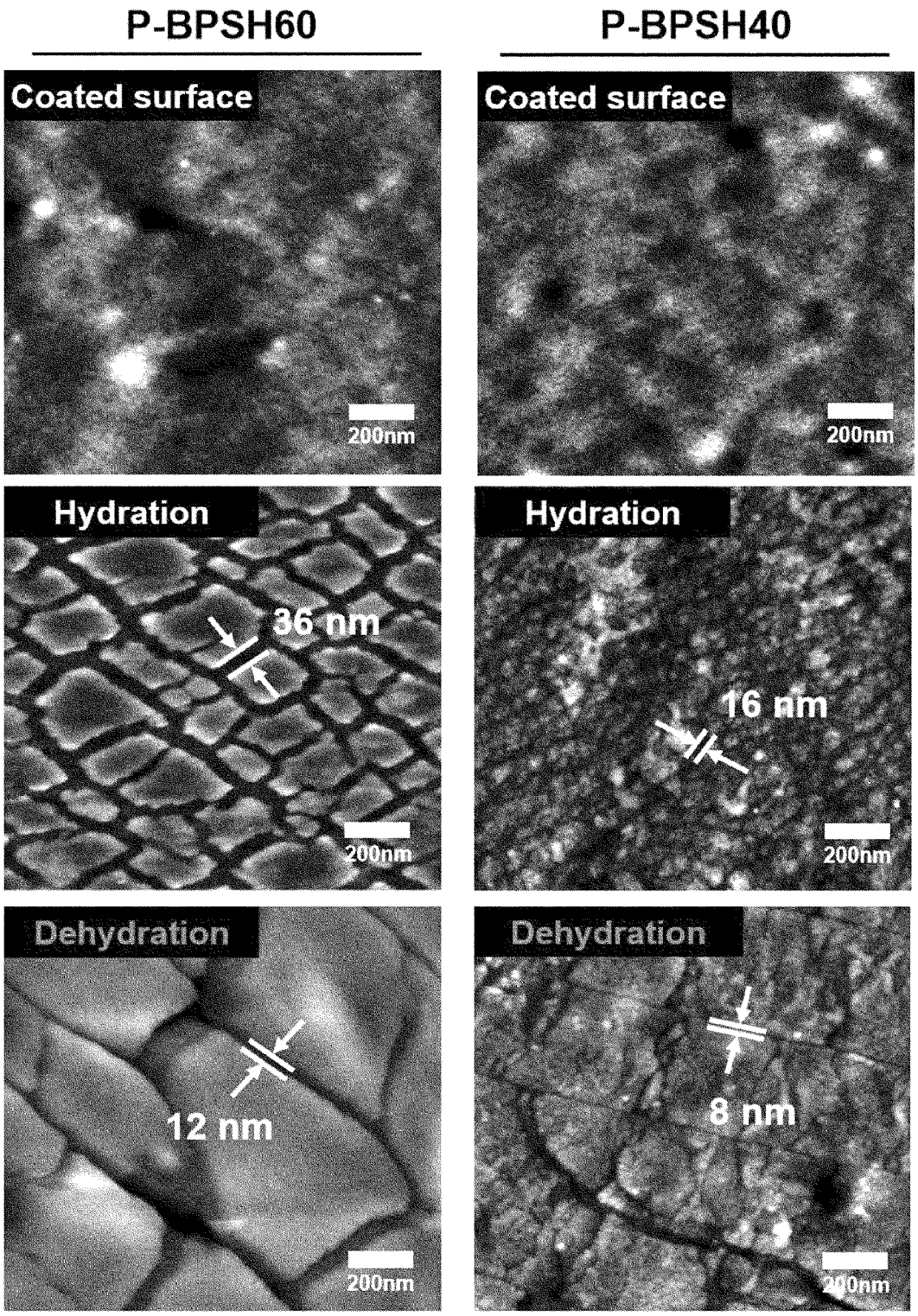
[도2]


Hydration
Dehydration
Hydration
Hydrated Interior
Hydrophobic coating layer
Open coating layer
Closed coating layer

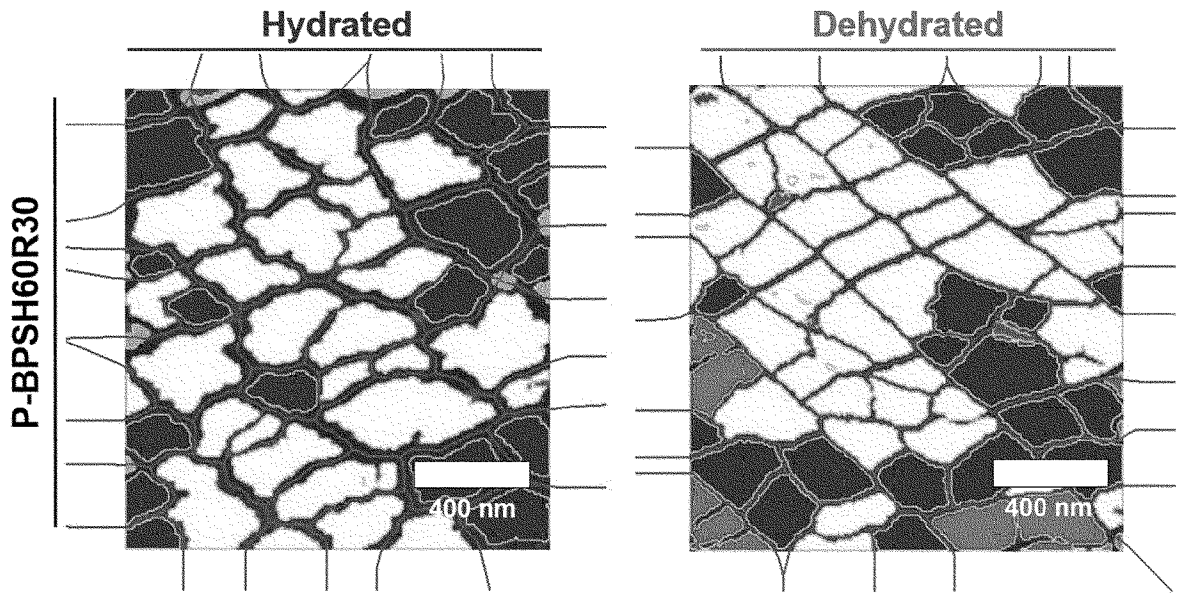
[도3]


a
RF plasma discharger
Plasma discharger
Atmospheric plasma field
Ion exchange membrane
Aluminum plate
1 cycle
b
Fluorocarbon fragments
(Radicals /Ions/Molecules)
Plasma generated reactive species
c-C4F8
C3F6
CF2
C4F8
C2F4
CF3
C3F6

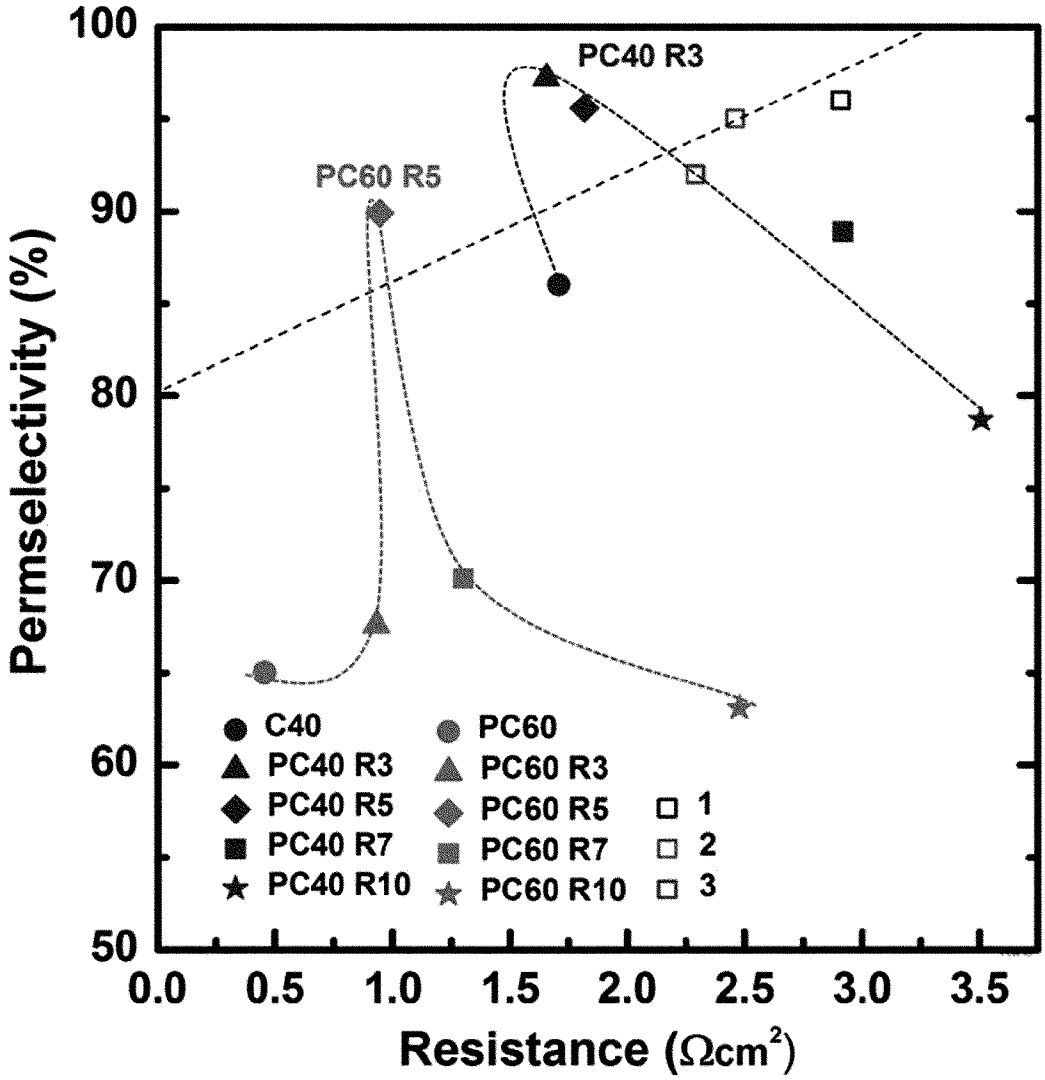
[도4]


P-BPSH60
P-BPSH40
Coated surface
Coated surface
200nm
200nm
Hydration
Hydration
36 nm
16 nm
200nm
200nm
Dehydration
Dehydration
12 nm
8 nm
200nm
200nm

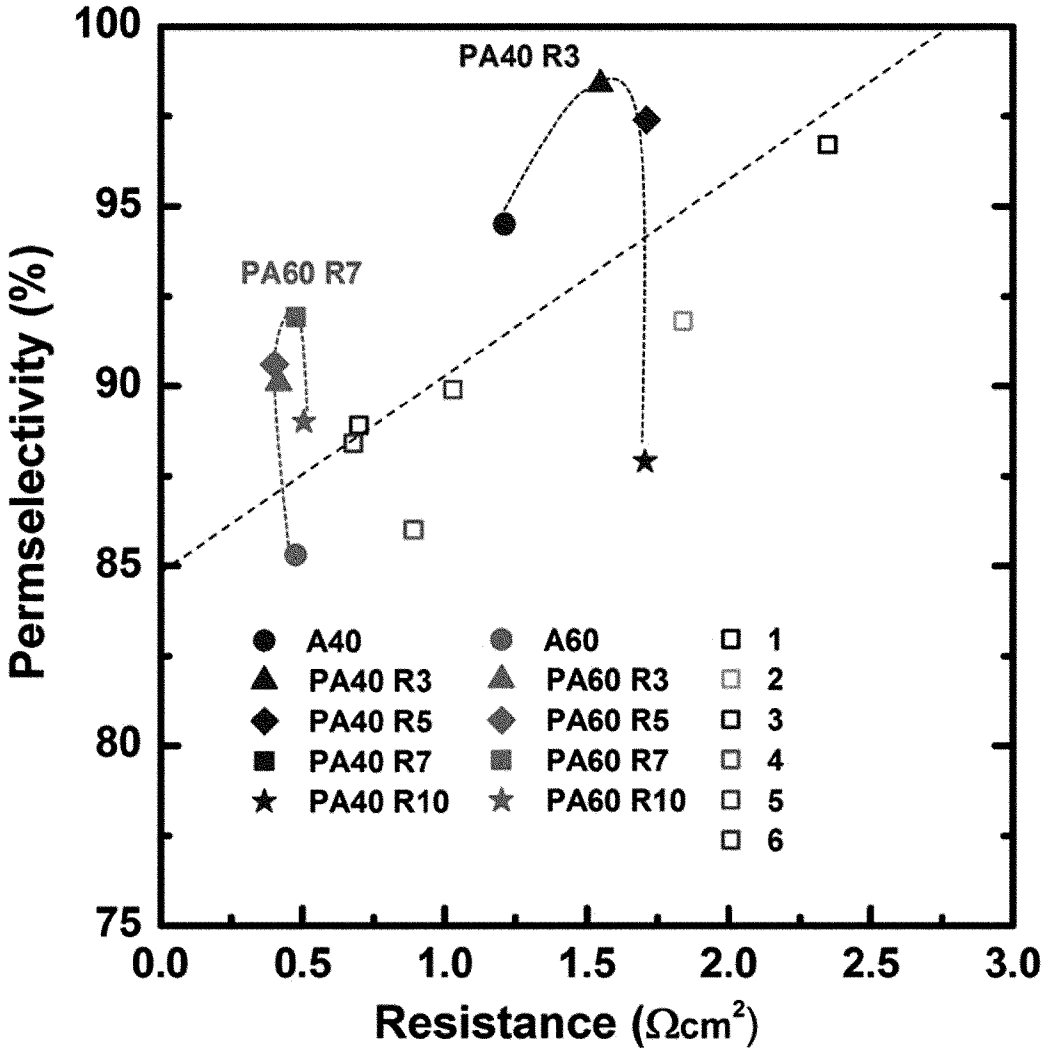
[도5]


Hydrated
Dehydrated
P-BPSH60R30
400 nm
400 nm

[도6]


PC40 R3
PC60 R5
Permselectivity (%)
Resistance (Ωcm²)
100
90
80
70
60
50
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
C40
PC40 R3
PC40 R5
PC40 R7
PC40 R10
PC60
PC60 R3
PC60 R5
PC60 R7
PC60 R10
1
2
3

[도7]


PA40 R3
PA60 R7
Permselectivity (%)
Resistance (Ωcm²)
100
95
90
85
80
75
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
A40
PA40 R3
PA40 R5
PA40 R7
PA40 R10
A60
PA60 R3
PA60 R5
PA60 R7
PA60 R10
1
2
3
4
5
6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/004147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/22(2006.01)i, F03G 7/04(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, C08L 81/02(2006.01)i, C08J 7/12(2006.01)i, H01M 6/34(2006.01)i, C02F 1/469(2006.01)i, B01D 61/42(2006.01)i, B01J 39/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/22; H01M 8/04; B01D 71/32; H01M 8/10; B01D 69/12; B01D 71/56; B01D 61/46; B82Y 30/00; F03G 7/04; C08G 61/12; C08L 81/02; C08J 7/12; H01M 6/34; C02F 1/469; B01D 61/42; B01J 39/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: self-humidifying, self-humidifying, ion-exchange membrane, conductive membrane, electrolyte membrane, exchange membrane, membrane, membrane, prime number, crack, gap, pattern, plasma, plasma

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0111852 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 06 October 2015 See claims 1, 6-7, 10-11, 13-16; paragraphs [0001], [0007].	1-12
A	KR 10-1999-0003661 A (HANGUK JEONGSU GONGEOP CO., LTD.) 15 January 1999 See claims 1-4.	1-12
A	KR 10-2011-0110362 A (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED et al.) 06 October 2011 See claims 1-34.	1-12
A	KR 10-2010-0100861 A (HEO, Chin-Seun) 15 September 2010 See claims 1-15.	1-12
A	KR 10-2010-0047517 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 10 May 2010 See claims 1-8.	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 JULY 2017 (24.07.2017)	**25 JULY 2017 (25.07.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/004147

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0111852 A	06/10/2015	KR 10-1725967 B1	12/04/2017
		KR 10-2011-0020186 A	02/03/2011
		KR 10-2013-0041015 A	24/04/2013
		US 2012-0141913 A1	07/06/2012
		US 2014-0335439 A1	13/11/2014
		WO 2011-021870 A2	24/02/2011
		WO 2011-021870 A3	14/07/2011
KR 10-1999-0003661 A	15/01/1999	NONE	
KR 10-2011-0110362 A	06/10/2011	CN 102317350 A	11/01/2012
		CN 102317350 B	29/01/2014
		EP 2398839 A1	28/12/2011
		EP 2398839 B1	23/10/2013
		JP 2012-516788 A	26/07/2012
		JP 5342019 B2	13/11/2013
		KR 10-1410345 B1	20/06/2014
		TW 201041950 A	01/12/2010
		TW I461471 B	21/11/2014
		US 2010-0216899 A1	26/08/2010
		US 8754139 B2	17/06/2014
		WO 2010-096563 A1	26/08/2010
KR 10-2010-0100861 A	15/09/2010	EP 2234704 A1	06/10/2010
		EP 2234704 B1	15/05/2013
		FR 2923494 A1	15/05/2009
		FR 2923494 B1	15/01/2010
		JP 2011-504207 A	03/02/2011
		MX 2010005121 A	04/08/2010
		US 2010-0285301 A1	11/11/2010
		WO 2009-092922 A1	30/07/2009
KR 10-2010-0047517 A	10/05/2010	JP 2010-108894 A	13/05/2010
		JP 5420262 B2	19/02/2014
		KR 10-1071778 B1	11/10/2011
		US 2010-0102026 A1	29/04/2010
		US 8486280 B2	16/07/2013

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/004147

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/22(2006.01)i, F03G 7/04(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, C08L 81/02(2006.01)i, C08J 7/12(2006.01)i, H01M 6/34(2006.01)i, C02F 1/469(2006.01)i, B01D 61/42(2006.01)i, B01J 39/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08J 5/22; H01M 8/04; B01D 71/32; H01M 8/10; B01D 69/12; B01D 71/56; B01D 61/46; B82Y 30/00; F03G 7/04; C08G 61/12; C08L 81/02; C08J 7/12; H01M 6/34; C02F 1/469; B01D 61/42; B01J 39/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 자기가습, 자기-가습, 이온교환막, 전도성막, 전해질막, 교환막, 막, 멤브레인, 소수, 크랙, 틈, 패턴, 플라즈마, 플라스마

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0111852 A (한양대학교 산학협력단) 2015.10.06 청구항 1, 6-7, 10-11, 13-16; 단락 [0001], [0007] 참조.	1-12
A	KR 10-1999-0003661 A (한국정수공업 주식회사) 1999.01.15 청구항 1-4 참조.	1-12
A	KR 10-2011-0110362 A (샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 등) 2011.10.06 청구항 1-34 참조.	1-12
A	KR 10-2010-0100861 A (허친슨) 2010.09.15 청구항 1-15 참조.	1-12
A	KR 10-2010-0047517 A (현대자동차주식회사 등) 2010.05.10 청구항 1-8 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2017년 07월 24일 (24.07.2017)	2017년 07월 25일 (25.07.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/004147

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0111852 A	2015/10/06	KR 10-1725967 B1	2017/04/12
		KR 10-2011-0020186 A	2011/03/02
		KR 10-2013-0041015 A	2013/04/24
		US 2012-0141913 A1	2012/06/07
		US 2014-0335439 A1	2014/11/13
		WO 2011-021870 A2	2011/02/24
		WO 2011-021870 A3	2011/07/14
KR 10-1999-0003661 A	1999/01/15	없음	
KR 10-2011-0110362 A	2011/10/06	CN 102317350 A	2012/01/11
		CN 102317350 B	2014/01/29
		EP 2398839 A1	2011/12/28
		EP 2398839 B1	2013/10/23
		JP 2012-516788 A	2012/07/26
		JP 5342019 B2	2013/11/13
		KR 10-1410345 B1	2014/06/20
		TW 201041950 A	2010/12/01
		TW I461471 B	2014/11/21
		US 2010-0216899 A1	2010/08/26
		US 8754139 B2	2014/06/17
		WO 2010-096563 A1	2010/08/26
KR 10-2010-0100861 A	2010/09/15	EP 2234704 A1	2010/10/06
		EP 2234704 B1	2013/05/15
		FR 2923494 A1	2009/05/15
		FR 2923494 B1	2010/01/15
		JP 2011-504207 A	2011/02/03
		MX 2010005121 A	2010/08/04
		US 2010-0285301 A1	2010/11/11
		WO 2009-092922 A1	2009/07/30
KR 10-2010-0047517 A	2010/05/10	JP 2010-108894 A	2010/05/13
		JP 5420262 B2	2014/02/19
		KR 10-1071778 B1	2011/10/11
		US 2010-0102026 A1	2010/04/29
		US 8486280 B2	2013/07/16