(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0072293
(43) 공개일자 2013년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) *C08F 8/32* (2006.01)
B01J 41/12 (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2011-0139673
(22) 출원일자 2011년12월22일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
황택성
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 404동 1703호 (전민동, 엑스포아파트)
구진선
대전광역시 유성구 신성남로 35, 301호 (신성동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 9 항

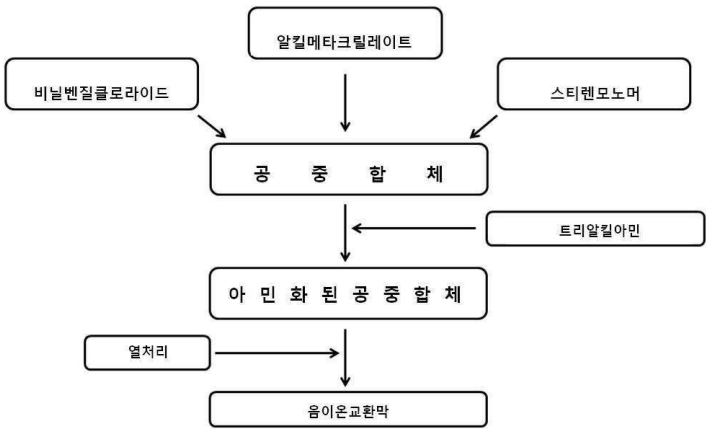
(54) 발명의 명칭 **이온교환능과 전기적 물성이 우수한 음이온교환막 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이온 교환능과 전기적 물성이 우수한 음이온교환막 및 이에 대한 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 비닐벤질클로라이드, 알킬메타크릴레이트 및 스티렌을 포함하여 제조되는 공중합체를 합성한 후, 트리프로필아민으로 아민화 반응을 통하여 제조한 음이온교환막 및 이에 따른 제조방법을 제공한다.

본 발명에서는 구조상 치수안정성이 우수한 벤젠구조를 대부분 함유하고 있으며 막의 관능화를 포함하여 이온교환용량과 전기적 물성이 우수한 음이온교환막 및 이에 대한 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

곽노석

대전광역시 대덕구 오정로52번길 44 (오정동)

박성규

대전광역시 유성구 문화원로47번길 42, A동 202-2호 (궁동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	I00087
부처명	교육과학기술부
연구사업명	한국연구재단 지원사업
연구과제명	특정이온 선택성 CDI 전극 원천소재 제조 및 녹색응용기술개발
주관기관	(주)시온텍
연구기간	2010.07.01 ~ 2013.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	S1073137
부처명	지식경제부
연구사업명	중소기업기술개발 지원사업
연구과제명	고도 이온선택성 이온교환막 생산기술 개발
주관기관	(주)시온텍
연구기간	2010.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

a) 비닐벤질클로라이드, 알킬메타크릴레이트 및 스티렌을 포함하여 제조되는 공중합체 제조단계;

b) 상기 공중합체를 아민화 하는 단계;

c) b)단계의 수득물을 캐스팅하여 열처리하는 단계;

를 포함하는 음이온교환막 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 a) 단계의 비닐벤질클로라이드의 몰농도(mol%)는 0.15~0.35 인 것을 특징으로 하는 음이온교환막 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 b) 단계의 아민화 반응 시 트리프로필아민을 사용하는 것을 특징으로 하는 음이온교환막 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 c) 단계의 열처리는 30℃에서 130℃까지 시간당 10℃ 씩 승온하고, 시간당 10℃씩 냉각을 수행하는 것을 특징으로 하는 음이온교환막 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제4항에서 선택되는 어느 한 항에 의해 제조되는 음이온교환막.

청구항 6

제 5항에 있어서,

비닐벤질클로라이드의 몰농도(mol%)는 0.15~0.35 인 음이온교환막.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 음이온교환막은 두께가 0.09~0.15 mm 인 음이온교환막.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 음이온교환막은 이온교환용량이 0.62~2.64 meq/g 인 음이온교환막.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 음이온교환막은 전기저항이 1.9~5.4 ohm · cm^2 인 음이온교환막.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이온교환능과 전기적 물성이 우수한 음이온교환막 및 이에 따른 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 비닐벤질클로라이드, 알킬메타크릴레이트 및 스티렌을 포함하여 제조되는 공중합체를 합성한 후, 트리프로필아민으로 아민화 반응을 통하여 제조한 음이온교환막 및 이에 따른 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이온교환막은 공정이 간편하고, 특정이온에 대한 선택성이 뛰어나며, 응용범위가 넓다. 특히 화석 연료의 사용을 감소시켜 친환경적 신 재생에너지 생산 청정기술로 세계적인 주목을 받고 있다. 현재 소형 노트북, 핸드폰 등의 전자제품 사용 급증으로 인해 이에 필요한 고수명, 고용량의 배터리 개발 및 새로운 연료전지의 개발 필요성에 따라 그 핵심 소재인 이온교환막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 본 발명자는 음이온 교환막에 대하여 다년간의 연구를 진행하였으며 대한민국공개특허 10-2011-0010960(특허문헌 1) 에 스티렌계; (C1~C20)알킬 아크릴레이트계 또는 메타아크릴레이트계; 하이드록시(C1~C20)알킬 아크릴레이트계 또는 메타아크릴레이트계를 포함하는 이온교환막 제조용 공중합체의 제조방법에 대하여 개시한 바 있다.

[0004] 이러한 이온교환막은 선택투과성은 물론 이온교환능이 우수해야 하고 전기저항 및 확산계수가 작고, 전기적 물성이 우수하고 제조 가격이 저렴해야 한다. 특히 연료전지 또는 레독스 흐름 전지 분야의 이온교환막은 기존의 막보다 우수한 이온교환용량과 전기적 물성이 요구된다.

[0005] 대한민국등록특허 10-0976862(특허문헌 2) 에는 유-무기 복합 분리막을 이용한 이차전지에 대하여 개시되어 있다. 이러한 무기물을 첨가하여 제조하는 유-무기 복합 분리막은 막의 스웰링 현상이 계속되면 막의 무기물과 고분자 막 간의 틈이 생기게 되어 제대로 된 이온교환능력을 발휘할 수 없게 된다.

[0006] 상용화 음이온교환막인 Tokuyama사의 AMX는 이온교환용량과 전기적 물성이 우수한 편이나 가격이 비싼 단점을 가지고 있다.

[0007] 이러한 문제점들로 인해 여전히 이온교환용량이 높고 전기적 물성이 우수한 음이온교환막의 개발이 지속적으로 요구되어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 10-2011-0010960

(특허문헌 0002) 대한민국등록특허 10-0976862

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 비닐벤질클로라이드, 알킬메타크릴레이트, 및 스티렌을 이용하여 공중합체를 합성한 후, 트리프로필아민으로 아민화 반응을 통하여 제조한 음이온교환막 및 이에 따른 제조방법을 제공함으로써 종래기술의 문제점을 해결하였다.

과제의 해결 수단

[0010] 이러한 과제를 해결하는 본 발명의 요지는 다음과 같다.

[0011] 본 발명은,

[0012] a) 비닐벤질클로라이드, 알킬메타크릴레이트 및 스티렌을 포함하여 제조되는 공중합체 제조단계;

[0013] b) 상기 공중합체를 아민화 하는 단계;

[0014] c) b)단계의 수득물을 캐스팅하여 열처리하는 단계;

[0015] 를 포함하는 음이온교환막 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한 본 발명은 상기 제조방법을 통하여 제조한 음이온교환막을 제공한다.

[0017] 이하, 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 상술한다.

[0018] 먼저 본 발명에 따른 음이온교환막 제조방법에 대하여 상술한다.

[0019] 상기 a)단계는 벤젠구조를 가지고 있어 치수안정성이 우수하며 메틸 클로라이드기를 함유하고 있어 클로로메틸화 반응 없이 아민화 반응이 가능한 비닐벤질클로라이드(4-vinylbenzyl chloride, VBC) 단량체, 벤젠구조를 가지고 있어 치수 안정성이 우수한 사슬연장제인 스티렌 단량체(styrene monomer, SM) 그리고 유연성을 제공하는 알킬메타크릴레이트(alkylmethacrylate)를 자유 라디칼 중합을 통하여 합성하는 단계이다.

[0020] 상기 자유 라디칼 중합 조건은 크게 제한되지는 않으나, 일예로 질소분위기 70 ℃에서 6시간 동안 반응하고, 반응물을 증류수로 세척한 후 25 ℃ 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켜 공중합체를 합성할 수 있다.

[0021] 상기 b)단계는 상기 a)단계에서 합성된 공중합체에 이온교환능력을 부여하기 위하여 4급 아민을 이용하여 아민화 반응을 진행하는 단계이며, 4급아민이라면 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 트리프로필아민을 사용하여 아민화 반응을 진행하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 실시예에서는 트리프로필아민(tripropylamine, TPA)을 사용하였다.

[0022] 아민화 반응 조건은 크게 제한되지 않으나 일예로, 상기 a)의 공중합체를 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)에 60wt% 로 용해 후 트리프로필아민의 함량을 상기 공중합체 함량의 1.5 몰% 비로 하여 60 ℃ 에서 3시간 동안 아민화 반응을 진행하여 제조할 수 있다. 아민화 반응의 반응 메커니즘을 도 2에 구체적으로 나타내었다.

[0023] 상기 c)단계는 상기 b)단계에서 합성된 아민화 반응된 공중합체를 유리판에 캐스팅 방법을 이용하여 이온교환막을 제조 및 열처리하는 단계이다.

[0024] 상기 c)단계에서 캐스팅 전에 퀀칭(quenching)하여 미반응물과 불순물을 제거하는 단계가 추가될 수 있다.

[0025] 상기 퀀칭은 종결반응을 이르는 말로 메탄올이나 에탄올 등에 합성한 물질을 적가하여 불순물과 미반응물을 제거하는 단계이다.

[0026] 상기 캐스팅은 두께가 조절될 수 있는 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 제조할 수 있다.

[0027] 또한 상기 열처리는 30℃에서 130℃까지 시간당 10℃ 씩 승온 및 냉각하여 음이온교환막을 제조할 수 있다.

[0028] 제조된 음이온교환막은 1 M KOH 용액에 24시간 동안 함침시켜 OH^--form 음이온교환막을 제조 할 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 음이온교환막은 제조된 막의 두께가 0.09~0.15 mm 일때, 이온교환능과 전기적 물성이 보다 우수한 특성을 보인다.

[0030] 이때, 본 발명에 따른 음이온교환막은 막의 이온교환용량이 0.62~2.64 meq/g를 갖는다.

[0031] 또한, 본 발명에 따른 음이온교환막은 막의 전기저항이 1.9~5.4 ohm · cm^2를 갖는다.

[0032] 이와 같이, 상기 제조방법에 따른 음이온교환막은 이온교환능과 전기적 물성이 우수한 특성을 보인다.

[0033] 다음으로 본 발명의 조성에 대하여 상술한다.

[0034] 본 발명은 비닐벤질클로라이드(4-vinylbenzyl chloride, VBC), 알킬메타크릴레이트(ethylmethacrylate, EMA) 및 스티렌 단량체(styrene monomer, SM)를 함유하는 공중합체를 트리프로필아민으로 아미네이션한 음이온교환막을 제공한다.

[0035] 먼저, 비닐벤질클로라이드(4-vinylbenzyl chloride, VBC) 단량체는 벤젠구조를 가지고 있어 치수안정성이 우수하며 메틸 클로라이드기를 함유하고 있어 클로로 메틸화 반응 없이 아미네이션이 가능하다. 이는 기존의 클로로메틸화 반응이 가지고 있는 문제점, 즉 클로로 메틸화 반응시 발암물질로서 인체에 유해한 클로로메틸 에테르를 사용하지 않아도 된다는 이점을 가지고 있다.

[0036] 다음으로, 스티렌 모노머(styrene monomer, SM)는 벤젠구조를 가지고 있어 치수 안정성이 우수한 사슬연장제로 사용된다.

[0037] 또한 본 발명에 따른 알킬메타크릴레이트는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트 및 부틸메타크릴레이트 등에서 선택될 수 있으나, 가장 바람직하게는 에틸메타크릴레이트(ethylmethacrylate, EMA)를 사용하며, 이는 본 발명에 따른 음이온교환막의 유연성을 제공한다.

[0038] 상기 공중합체를 구성하는 세가지 물질은 자유 라디칼 중합을 통하여 공중합체를 형성할 수 있다.

[0039] 상기 공중합체에서 VBC의 함량(mol%)은 0.15 ~ 0.35 인 것이 적합하다.

[0040] VBC의 몰비가 0.15% 미만일 경우 4급 아민의 아민네이션을 할 수 있는 사이트(site)가 부족하여 이온교환능력이 높지 않으며, 0.35% 초과일 경우 막의 함수율이 커 이온교환막으로 사용하기에 적합하지 못하다.

[0041] 마지막으로 트리프로필아민은 상기 공중합체와 아민화 반응을 할 때 사용되며, 이는 음이온교환막의 제조 시 비교적 벌키(bulky)특성을 가지고 아민화 반응을 하므로 이온교환능과 전기적 물성이 우수한 특성을 가지고 있다.

발명의 효과

[0042] 본 발명에 따른 이온교환능과 전기적 물성이 우수한 음이온교환막은 구조상 치수안정성이 우수한 벤젠구조를 대부분 함유하고 있으며 막의 제조 시 비교적 벌키(bulky)한 트리프로필아민(tripropylamine, TPA)으로 아미네이션을 하여 이온교환능과 전기적 물성이 우수하다.

[0043] 본 발명은 이온교환능과 전기적 물성이 우수함을 필요로 하는 폐수 처리공정이나 연료전지 혹은 레독스 흐름전지용으로 사용가능한 이온교환막 및 이에 대한 제조방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명 이온교환능과 전기적 물성이 우수한 음이온교환막 제조방법을 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명 이온교환능과 전기적 물성이 우수한 음이온교환막의 제조 메카니즘이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본 발명은 이온교환능과 전기적 물성이 우수한 음이온교환막 및 이에 대한 제조방법으로써, 본 발명을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0046] 본 발명은

[0047] a) 비닐벤질클로라이드, 알킬메타크릴레이트 및 스티렌을 포함하여 제조되는 공중합체 제조단계;

[0048] b) 상기 공중합체를 아민화 하는 단계;

[0049] c) b)단계의 수득물을 캐스팅하여 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0050] **a) 비닐벤질클로라이드, 알킬메타크릴레이트 및 스티렌을 포함하여 제조되는 공중합체 제조단계**

[0051] 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구 장치가 부착된 1L 크기의 4구 플라스크 반응기에 개시제와 4-비닐벤질클로라이드(4-vinylbenzyl chloride, VBC), styrene monomer(SM), 에틸메타크릴레이트(ethylmethacrylate, EMA) 단량체를 넣고 중합 반응을 진행한다. 중합반응은 질소분위기 70 ℃에서 6시간 동안 반응하였고, 반응물을 증류수로 세척한 후 25 ℃ 진공오븐에서 12시간 건조시켜 공중합체를 합성한다.

[0052] **b) 상기 공중합체를 아민화 하는 단계**

[0053] 상기 a)에서 합성한 공중합체에 아민기를 도입하기 위하여 공중합체의 아미네이션을 진행하는 단계이다. 아미네이션을 위하여 공중합체를 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)에 60wt% 로 용해 후 트리프로필아민의 함량을 VES 공중합체의 1.5 몰 비로 하여 60℃ 에서 3시간 동안 아미네이션 반응을 진행한다.

[0054] **c) b)단계의 수득물을 캐스팅하여 열처리하는 단계**

[0055] 음이온교환막을 제조하기 위해서 b)에서 제조된 아민화된 공중합체를 두께(120㎛) 조절된 doctor blade로 캐스팅한 후, 30℃에서 130℃까지 시간당 10℃ 씩 승온 및 냉각하여 음이온교환막을 제조한다. 제조된 음이온교환막을 1 M KOH 용액에 24시간 동안 함침시켜 OH^--form 음이온교환막을 제조하였다.

[0056] [표 1] VBC, EMA 및 SM의 함량

조성비	(mol%)		
	VBC	EMA	SM
실시예 1	0.15	0.25	0.6
실시예 2	0.15	0.4	0.45
실시예 3	0.15	0.55	0.3
실시예 4	0.25	0.2	0.55
실시예 5	0.25	0.35	0.4
실시예 6	0.25	0.5	0.25
실시예 7	0.35	0.15	0.5
실시예 8	0.35	0.3	0.35
실시예 9	0.35	0.45	0.2

[0057]

[0058] 상기 표 1의 함량을 하기의 구체적인 실시예에 적용하여 본 발명에 따른 음이온교환막을 제조하였다.

[0059] [실시예1]

[0060] 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구 장치가 부착된 1L 크기의 4구 플라스크 반응기에 개시제와 4-비닐벤질클로라이드(4-vinylbenzyl chloride, VBC), styrene monomer(SM) 및 에틸메타크릴레이트(ethylmethacrylate, EMA) 단량체를 상기표 1과 같은 비율로 500 mL 반응기에 200 mL 넣고 중합 반응을 진행한다. 중합반응은 질소분위기 70 ℃에서 6시간 동안 반응하였고, 반응물을 증류수로 세척한 후 25 ℃ 진공오븐에서 12시간 건조시켜 공중합체를 합성하였다.

[0061] 상기 공중합체를 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)에 60wt% 로 용해 후 트리프로필아민(tripropylamine, TPA)의 함량을 상기 공중합체의 1.5 몰 비로 하여 60℃ 에서 3시간 동안 아민화 반응을 진행하였다.

[0062] 아민화된 공중합체를 두께(120㎛)로 조절된 닥터 블레이드(doctor blade)로 캐스팅한 후, 30℃에서 130℃까지 시간당 10℃ 씩 승온 및 냉각하여 음이온교환막을 제조하였다. 제조된 음이온교환막을 1 M 수산화칼륨(KOH) 용액에 24시간 동안 함침시켜 OH^--form 음이온교환막을 제조하였다.

[0063] 제조된 음이온교환막의 이온교환용량을 측정하기 위하여 모아(Mohr) 적정법을 이용하여 시료를 염화나트륨(NaCl)용액에 침적시켜 제4급 암모늄기를 $-N^+(C_3H_5)3Cl^-$ 형태로 완전히 치환시킨 후 다시 0.5 M 탄산나트륨(Na_2CO_3) 용액에 침적시켜 $N^+(C_3H_5)3CO_3^-$로 치환하고, 이 용액에 5 % 크롬산칼륨 용액을 1~2방울 적가한 후 질산은($AgNO_3$)으로 적갈색 침전이 일어날 때까지 적가하여 소모된 $AgNO_3$의 양을 구하여 식 (1)에 의해 음이온교환막의 이온교환용량을 계산하였다.

[0064] 식 (1)

[0065] 이온교환용량 :

$$IEC(meq/g)=\frac{V_{AgNO_3}\times C_{AgNO_3}}{W_{dry}}\times 100$$

[0066] 여기서 W_{dry}는 건조된 막의 무게, V_{AgNO_3}은 소모된 $AgNO_3$의 부피, C_{AgNO_3}은 적정에 사용된 $AgNO_3$ 용액의 농도이다. 측정한 이온교환용량 값은 표 2에 나타내었다.

[0067] 상기 표 1의 함량으로 제조된 실시예 1의 음이온교환막에 대한 전기저항 및 전기전도도 측정을 위하여 막을 2 cm × 2 cm 로 절단하여 24 시간 이상 0.5 M NaCl 용액에 침적시켜 평형에 도달시켰다. 그 후, 막을 전기화학

셀(cell)에 끼운 다음 0.5 M NaCl 용액에서 전기저항 (R_1)을 측정하고, 막을 제거한 전해질 용액만의 저항 (R_2)을 측정하여 하기 식(2), (3)에 의해 음이온교환막의 전기저항 및 전기전도도를 계산하였다. 측정된 전기저항 및 전기전도도 값을 표 2에 나타내었다.

[0068] **식 (2)**

[0069] 전기저항 : $$Electrical resistance(\Omega \cdot cm^2) = (R_1 - R_2) \times A$$

[0070] **식 (3)**

[0071] 전기전도도 : $$Conductivity(\frac{S}{cm}) = \frac{L}{R \times A}$$

[0072] [실시예 2~9]

[0073] 표 1의 단량체의 비율로 투입량을 정하여 상기 실시예1의 방법으로 음이온교환막을 제조하였다. 제조된 음이온교환막을 실시예 1과 같은 방법으로 이온교환용량, 전기저항 및 전기전도도를 계산하여 표 2에 나타내었다.

[0074] [표 2]

[0075]

실시예	이온교환용량 (meq/g)	전기저항($\Omega \cdot cm^2$)	전기전도도(mS/cm)
실시예1	**0.62**	6.92	**1.3**
실시예2	0.68	6.05	**1.5**
실시예3	0.75	4.98	**1.8**
실시예4	1.77	4.27	**2.1**
실시예5	1.82	3.62	**2.5**
실시예6	1.98	2.43	**3.7**
실시예7	2.53	2.01	**4.5**
실시예8	2.61	1.95	**4.6**
실시예9	**2.64**	1.24	**7.3**

[0076] [비교예 1 내지 3]

[0077] 비교예 1은 VBC, EMA 및 SM의 함량을 각각 0.1 / 0.3 / 0.6 mol% 비로 합성한 이온교환막을 상기 실시예 1과 동일한 실험 방법으로 성능을 측정하였고, 비교예 2는 실시예 1의 트리프로필아민 대신에 트리부틸아민(tributylamine), 비교예 3은 실시예 1의 트리프로필아민 대신에 트리펜틸아민(tripentylamine)을 아민화제로 사용하여 음이온교환막을 제조하였다. 측정한 이온교환용량, 전기저항 및 전기전도도 평가의 결과값은 하기 표 3 에 나타내었다.

[0078] [참조예 1]

[0079] 상용화 막인 AMX를 상기 실시예 1 내지 9와 동일한 방법으로 성능을 측정하였다. 측정한 이온교환용량, 전기저항 및 전기전도도 평가의 결과값은 하기 표 3 에 나타내었다.

[0080] [표 3]

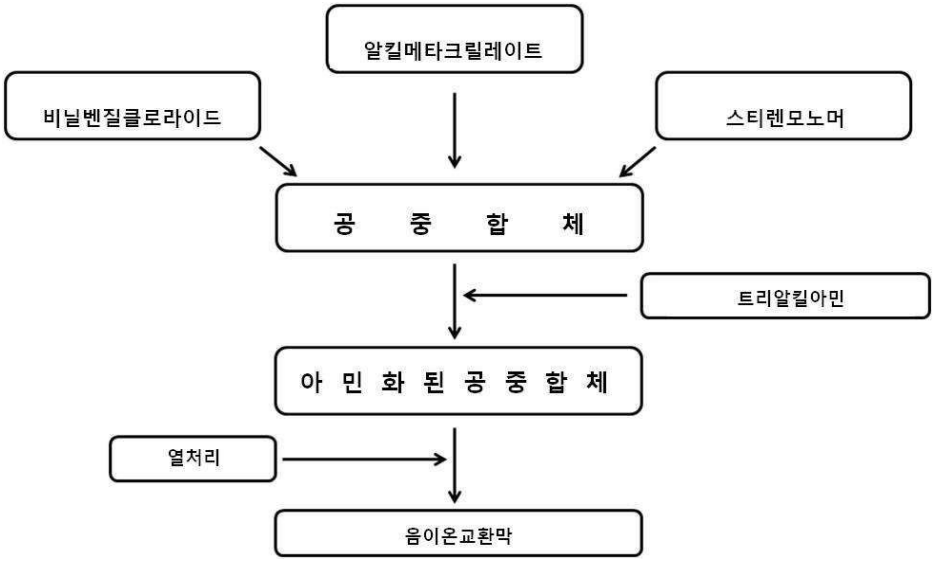
비교예	이온교환용량 (meq/g)	전기저항 ($\Omega \cdot cm^2$)	전기전도도 (mS/cm)
비교예1	0.31	15.24	0.6
비교예2	0.60	10.57	0.9
비교예3	0.52	8.37	1.1
참조예1	2.0	4.536	2.8

[0081]

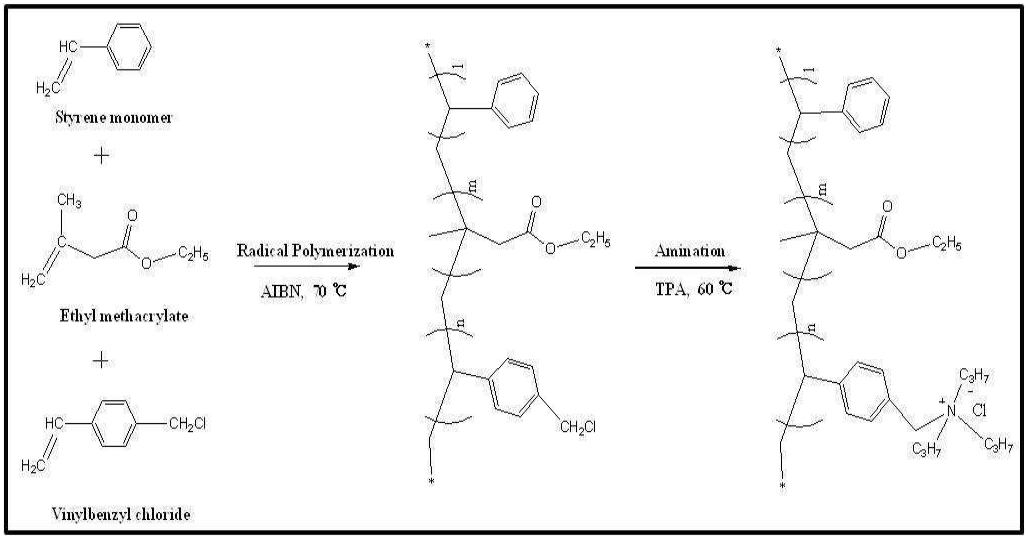
[0082] 이와 같이 실시예를 통해 참조예 1의 상용화 막인 AMX와 동등한 수준의 이온교환막이 형성되었음을 확인하였고, VBC의 몰농도(mol%) 0.15~0.35 범위를 벗어난 비교예 1 및 트리프로필아민이 아닌 다른 아민화제를 사용한 비교예 2 내지 3 또한 전기적 특성이 좋지 않음을 확인하였다.

도면

도면1



도면2


Styrene monomer
Ethyl methacrylate
Vinylbenzyl chloride
Radical Polymerization
AIBN, 70 ℃
Amination
TPA, 60 ℃