

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 23일 (23.03.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/048103 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 2/14 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) D04H 1/728 (2012.01)
H01M 8/0221 (2016.01) C02F 1/469 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/010423

(22) 국제출원일: 2016년 9월 19일 (19.09.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2015-0130034 2015년 9월 15일 (15.09.2015) KR
10-2015-0130035 2015년 9월 15일 (15.09.2015) KR
10-2015-0130036 2015년 9월 15일 (15.09.2015) KR

(71) 출원인: 주식회사 아모그린텍 (AMOGREENTECH CO., LTD.) [KR/KR]; 10014 경기도 김포시 통진읍 김포대로 1950 번길 91, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 정의영 (JEONG, Ui Young); 21512 인천시 남동구 백범로 294 번길 16, 201 동 1903 호 (간석동, 간석 LH2 단지), Incheon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이룸리온 (ERUUM & LEEON INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06575 서울 서초구 사평대로 108 3 층 (반포동), Seoul (KR).

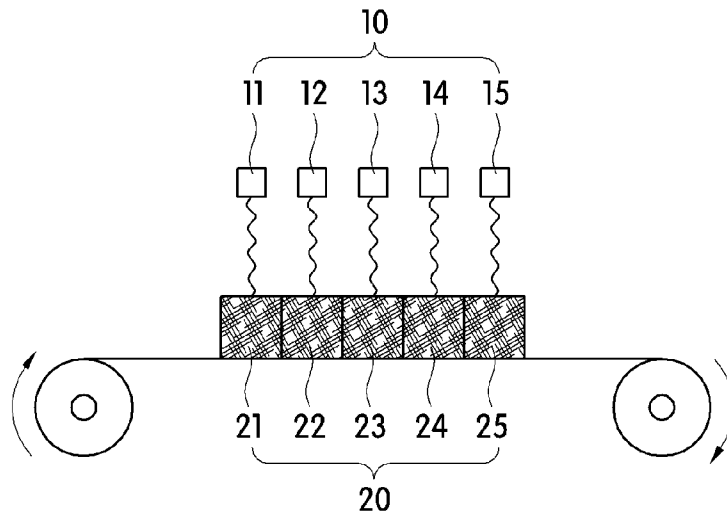
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ION EXCHANGE MEMBRANE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 이온교환막 및 그 제조방법



(57) Abstract: A method for manufacturing an ion exchange membrane is provided. The method for manufacturing an ion exchange membrane, according to one embodiment of the present invention, comprises the step of electrospinning a support fiber producing solution and an ion exchange fiber producing solution respectively to prepare a laminate in which a support fiber mat consisting of a support fiber and an ion exchange fiber mat consisting of an ion exchange fiber are alternatively laminated. According to the present invention, it is possible to simply control factors, such as the thickness, electroconductivity and mechanical strength of the membrane, and the diameter/ratio of a pore, etc. to be suitable for the use of ion exchange membrane during the manufacturing process, to simplify the manufacturing process. As such, the ion exchange membrane manufactured by the method can be utilized as a universal ion exchange membrane which has a large ion exchange capacity, a small electrical resistance, and a small diffusion coefficient as well as excellent mechanical strength and durability.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2017/048103 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보장 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

이온교환막의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 일 구현예에 따른 이온교환막의 제조방법은 지지섬유 형성용액 및 이온교환섬유 형성용액 각각을 전기방사하여 지지섬유가 축적된 지지섬유매트(mat) 및 이온교환섬유가 축적된 이온교환섬유매트(mat)가 교호적층된 적층체를 제조하는 단계를 포함한다. 이에 의하면 이온교환막의 용도에 맞도록 막의 두께, 전기전도도, 기계적강도, 공극의 직경/비율 등의 인자 조절이 제조공정상에서 용이하고, 제조공정을 단순화시킬 수 있으며, 이를 통해 제조된 이온교환막은 우수한 기계적 강도와 내구성을 가지면서도 동시에 이온교환용량이 크고, 전기저항 및 확산계수가 작은 범용의 이온교환막으로 활용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 이온교환막 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 이온 교환막에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 단순화된 제조공정 및 단축된 제조시간을 통해 구현되는 동시에 제조된 이온교환막은 우수한 기계적 강도와 내구성을 가지면서도 이온교환용량이 크고, 전기저항 및 확산계수가 작은 이온 교환막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 이온교환수지는 이온교환능이 있는 합성수지를 말한다. 1935년 영국의 B. A. 애덤스와 F. L. 홈스는 다가(多價) 페놀과 폼알데하이드를 축합시킨 수지와 m-페닐렌다이아민과 폼알데하이드를 축합시킨 수지가 이온을 교환하는 것을 발견하였다. 이 수지에 의해서 물속에 있는 각종 이온을 제거할 수 있다는 사실이 밝혀졌는데, 그 후 독일 및 미국 등에서 계통적 연구 및 공업적인 규모로 생산이 시작되었다. 제2차 세계대전 중 독일에서는 물의 정제, 인조견공장에서 구리·암모니아 회수 등에 이용하였으며, 미국에서는 핵분열 생성물·초우라늄원소·희토류원소 등의 분류에 이용하였다. 또한 이온교환수지에 의해 각종 물질(아미노산·항생물질 등)의 정제가 용이하게 되었고 이후 이온교환막이 개발되면서 전기화학적으로 더욱 중요한 역할을 하게 되었다. 현재 이온교환막은 연료전지, 레독스 흐름 전지, 전기투석, 담수화, 초순수 및 폐수처리 등의 분야에서 널리 활용되고 있다. 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.
- [3] 한편, 통상적인 이온교환막은 기계적 물성의 향상을 위해 별도의 지지체를 구비하는 경우가 많으며, 구체적으로 지지체의 일면에 시트상의 이온교환수지층이 구비될 수 있는데, 지지체와 이온교환수지층의 재질상 상용성 등의 문제로 층간 계면 사이에 박리, 분리가 빈번히 일어나고, 이에 따라 이온교환능 및/또는 기계적 물성이 현저히 저하되는 문제점이 있다. 또한, 이온교환막의 제조공정에서 용도에 맞도록 구성의 변경, 예를 들어, 막의 두께, 전기전도도, 기계적강도, 공극의 직경/비율 등의 인자 조절이 매우 어려운 문제점이 있었다.
- [4] 이에 따라 단순화된 공정임에도 용도에 맞도록 이온교환막의 구조, 물성을 변경시키기 용이한 동시에 제조된 이온교환막이 우수한 기계적 강도와 내구성을 가지면서도 동시에 이온교환용량이 크고, 전기저항 및 확산계수가 작은 범용의 이온교환막 및 이와 같은 이온교환막을 보다 용이하게 구현할 수

있는 공정에 대한 연구가 시급한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상기와 같은 점을 감안하여 안출한 것으로, 이온교환막의 제조공정에서 용도에 맞도록 막의 두께, 전기전도도, 기계적강도, 공극의 직경/비율 등의 인자 조절이 용이하고, 이온교환용액의 충전공정이 생략되는 등 제작공정이 매우 단순화된 이온교환막의 제조방법을 제공하는 것에 목적이 있다.
- [6] 또한, 본 발명은 우수한 기계적 강도와 물리적/화학적 내구성을 가지면서도 동시에 이온교환용량이 크고, 전기저항 및 확산계수가 작은 범용의 이온교환막을 제공하는 것에 다른 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [7] 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명의 제1구현에는, (1) 지지섬유 형성용액 및 이온교환섬유 형성용액 각각을 전기방사하여 지지섬유가 축적된 지지섬유매트(mat) 및 이온교환섬유가 축적된 이온교환섬유매트(mat)가 교호적층된 적층체를 제조하는 단계;를 포함하는 이온교환막의 제조방법을 제공한다.
- [8] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 지지섬유 형성용액은 지지섬유 형성성분을 5 ~ 30중량%로 포함할 수 있다.
- [9] 또한, 상기 이온교환섬유 형성용액은 양이온성 이온교환섬유 형성성분 또는 음이온성 이온교환섬유 형성성분을 5 ~ 60 중량%로 포함할 수 있다.
- [10] 또한, 상기 이온교환섬유 형성용액은 양이온성 이온교환섬유 형성성분을 포함하는 제1 이온교환섬유 형성용액 및 음이온성 이온교환섬유 형성성분을 포함하는 제2 이온교환섬유 형성용액을 포함하며, 상기 제1 이온교환섬유 형성용액 및 제2 이온교환섬유 형성용액 각각은 분리된 별도의 이온교환섬유매트를 형성하도록 전기방사 될 수 있다.
- [11] 또한, 상기 (1) 단계 이후, (2) 상기 적층체에 열 및 압력을 가하여 지지섬유매트에 포함된 적어도 일부의 지지섬유를 용융시키고, 용융된 지지섬유의 적어도 일부를 이온교환섬유매트의 기공에 침투시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [12] 이때, 상기 지지섬유의 용점이 이온교환섬유의 용점보다 낮을 수 있다.
- [13] 한편, 본 발명은 지지섬유매트; 및 이온교환섬유매트;가 교호적층된 이온교환막을 제공한다.
- [14] 본 발명의 바람직한 일구현예에 따르면, 상기 지지섬유매트 및 이온교환섬유매트 중 어느 하나 이상의 섬유매트는 섬유간 융착되어 형성된 3차원 네트워크 구조의 웹 영역을 포함할 수 있다.
- [15] 또한, 상호 대면하는 지지섬유매트 표면부 및 이온교환섬유매트의 표면부는

지지섬유 및 이온교환섬유가 혼재되어 물리적으로 결합된 영역을 포함할 수 있다.

- [16] 또한, 지지섬유매트에 포함된 지지섬유의 평균직경은 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 이고, 상기 이온교환섬유매트에 포함된 이온교환섬유의 평균직경은 $100 \sim 2000\text{nm}$ 이며, 단일 지지섬유매트의 평균공경은 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 이고, 단일 이온교환섬유매트의 평균공경은 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 일 수 있고, 단일 지지섬유매트의 두께는 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 이며, 단일 이온교환섬유매트의 두께는 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 이때, 상기 이온교환막은 액체용 필터, 공기용 필터의 용도일 수 있다.
- [17] 또한, 본 발명은 지지섬유매트; 및 이온교환섬유매트;가 교호적층되며, 상기 이온교환섬유매트를 형성하는 이온교환섬유 중 일 이온교환섬유의 표면 적어도 일부분에는 지지섬유가 용융되어 융착된 융착부를 포함하는 이온교환막을 제공한다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 지지섬유매트 및 이온교환섬유매트는 중량비가 1: $0.8 \sim 1.5$ 이며, 단일의 지지섬유매트 및 단일의 이온교환섬유 매트의 두께비가 1: $0.2 \sim 0.8$ 일 수 있다.
- [19] 또한, 상기 이온교환막은 액체용 필터, 공기용 필터, 축전식 탈염장치(capacitive deionization, CDI) 또는 전기투석(electrodialysis, ED)의 용도일 수 있다.
- [20] 또한, 본 발명은 이온교환섬유매트; 및 상기 이온교환섬유 매트의 섬유간 공간을 채워 이온교환섬유를 지지하는 지지체;를 포함하는 이온교환막을 제공한다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 이온교환막은 전지 분리막의 용도일 수 있다.
- [22] 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명의 제2구현예는, 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명은, (I)지지성분 및 이온교환성 성분이 혼합된 방사용액을 전기방사하여 섬유매트를 제조하는 단계;를 포함하는 이온교환막의 제조방법을 제공한다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이온교환성 성분은 양이온성 이온교환성 성분 또는 음이온성 이온교환성 성분일 수 있다.
- [24] 또한, 상기 방사용액은 지지성분 100 중량부에 대하여 이온교환성 성분을 20 ~ 80 중량부로 포함할 수 있다.
- [25] 또한, 상기 (I) 단계 이후, (II)기공도 및 공경을 조절하기 위하여 상기 섬유매트에 열 및 압력을 가하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [26] 또한, 상기 섬유매트에 포함된 지지성분의 융점은 이온교환성 성분의 융점보다 낮을 수 있다.
- [27] 또한, 본 발명은 지지성분 및 이온교환성 성분을 포함하는 제1섬유를 포함하는 섬유매트;를 포함하는 이온교환막을 제공한다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 섬유매트는 지지성분을 포함하는 제2섬유 및 이온교환성 성분을 포함하는 제3섬유를 더 포함할 수 있다.

- [29] 또한, 상기 섬유매트는 섬유간 융착되어 형성된 3차원 네트워크 구조의 웹(web) 영역을 포함할 수 있다.
- [30] 또한, 상기 섬유매트에 포함된 섬유의 평균직경은 $0.1 \sim 100\mu\text{m}$ 이고, 섬유매트의 평균공경은 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 이고, 섬유매트의 두께는 $0.1 \sim 200\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [31] 이때, 상기 이온교환막은 액체용 필터, 공기용 필터의 용도일 수 있다.
- [32] 또한, 본 발명은 이온교환성 성분을 포함하는 제3섬유를 포함하는 섬유매트; 및 상기 섬유매트 내 섬유간 공간을 매립하여 제3섬유를 지지하는 지지체;를 포함하는 이온교환막을 제공한다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이온교환막은 액체용 필터, 공기용 필터, 축전식 탈염장치(capacitive deionization, CDI), 전기투석(electrodialysis, ED) 또는 전지분리막 용도일 수 있다.
- [34] 또한, 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명의 제3구현예는, (A) 제1 지지섬유 형성용액을 전기방사하여 제1 지지섬유매트(mat)를 형성시키는 단계; (B) 지지섬유매트 내부로 이온교환용액이 충전되도록 상기 제1 지지섬유 매트상에 이온교환용액을 분사시키는 단계; 및 (C) 상기 이온교환용액이 분사된 제1 지지섬유매트상에 제2 지지섬유 형성용액을 전기방사하여 제2 지지섬유매트(mat)를 형성시키는 단계;를 포함하는 이온교환막의 제조방법을 제공한다.
- [35] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (C)단계 후, (D) 지지섬유매트 내부로 이온교환용액이 충전되도록 상기 제2 지지섬유매트상에 이온교환용액을 분사시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [36] 또한, 상기 제1 지지섬유 형성용액 및 제2 지지섬유 형성용액은 각각 독립적으로 지지섬유 형성성분을 포함하고, 상기 지지섬유 형성성분은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [37] 또한, 상기 제1 지지섬유 형성용액 및 제2 지지섬유 형성용액은 지지섬유 형성성분을 각각 독립적으로 5 ~ 30중량%로 포함할 수 있다.
- [38] 또한, 상기 이온교환용액은 양이온성 이온교환성 성분 또는 음이온성 이온교환성 성분을 0.1 ~ 99중량%로 포함할 수 있다.
- [39] 또한, 상기 (B) 단계 및 (D) 단계 중 어느 하나 이상의 단계는 지지섬유매트 내부로 이온교환용액이 과충진되도록 분사될 수 있다.
- [40] 또한, 상기 (C)단계 또는 (D) 단계 이후, (E) 열 및 압력을 가하여 제1 지지섬유매트 및 제2 지지섬유매트를 압축시켜 이온교환용액을 지지섬유 매트 내부에 잔존하는 보이드에 침투시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [41] 또한, 본 발명은, 적층된 복수개의 지지섬유 매트; 및 상기 복수개의 지지섬유 매트 섬유간 공간에 충전된 이온교환성 성분;을 포함하는 이온교환막을 제공한다.
- [42] 또한, 본 발명은 적층된 복수개의 지지섬유 매트; 상기 복수개의 지지섬유 매트

섬유간 공간에 충전된 이온교환성 성분; 및 상기 복수개의 지지섬유 매트 중 인접한 매트 사이에 개재되며, 상기 이온교환성 성분을 포함하여 형성된 이온교환층;을 포함하는 이온교환막을 제공한다.

- [43] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 복수개의 지지섬유매트 중 적어도 하나의 지지섬유매트는 섬유간 융착되어 형성된 3차원 네트워크 구조의 웹(web) 영역을 포함할 수 있다.
- [44] 또한, 단일 지지섬유매트의 두께는 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 일 수 있고, 지지섬유매트에 포함된 지지섬유의 평균직경은 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 일 수 있으며, 단일 지지섬유매트의 평균공경은 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [45] 또한, 상기 이온교환층은 제1 지지섬유매트 및 제2 지지섬유매트 중 적어도 하나의 지지섬유매트 섬유간 공간에 과충진된 이온교환성 성분에 의해 형성된 것일 수 있다.
- [46] 또한, 지지섬유매트 및 이온교환성 성분 각각의 총중량은 1: 0.5 ~ 0.9의 중량비를 가질 수 있다.
- [47] 또한, 본 발명은, 상술한 이온교환막을 포함하는 전지용 분리막을 제공한다.
- [48] 또한, 본 발명은 상술한 전지용 분리막을 포함하는 연료전지 또는 레독스플로우전지를 제공한다.
- [49] 이하, 본 발명에서 사용한 용어에 대해 설명한다.
- [50] 본 발명에서 사용한 용어인 매트의 "표면부"는 매트표면에서부터 당해 매트 전체두께의 15% 이하의 두께에 해당하는 영역을 포함하는 의미이다.
- [51] 또한, 본 발명에서 사용한 용어인 "매트(mat)"는 전기방사된 섬유가 축적되어 있는 상태를 의미하고, 상기 매트는 한 가닥의 섬유가 여러 번 굴곡되고 얹혀 형성되거나 복수개의 섬유가 굴곡되고 서로간에 얹혀 형성될 수도 있으며, 섬유 중 일부가 용융되어 비섬유상인 부분을 포함하더라도 섬유상의 부분을 포함하는 경우는 "매트"에 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [52] 본 발명에 의하면, 이온교환막의 용도에 따른 요구특성에 맞춰 전기전도도, 기계적강도, 공극 등을 쉽게 조절할 수 있고, 이온교환용액의 충전공정이 생략됨에 따라서 보다 단순화된 공정을 통해 이온교환막을 대량으로 제조할 수 있어 생산성을 현저히 증가시킬 수 있다. 또한, 지지체 내부에 이온교환성 성분의 충전성을 현저히 증가시킨 것과 같은 효과가 발현하여 제조된 이온교환막은 우수한 기계적 강도와 내구성을 가지면서도 동시에 이온교환용량이 크고, 전기저항 및 확산계수가 작음에 따라 전지분야의 분리막, CDI/ED 등의 탈염시스템이나 각종 필터류의 소재등으로 널리 응용될 수 있고, 특히 전지분리막 용도에 보다 적합할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [53] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이온교환막의 제조공정도식도,

- [54] 도 2는 도 1을 통해 제조된 본 발명의 일 실시예에 의한 이온교환막의 단면모식도,
- [55] 도 4는 도 3에 따른 이온교환막 중 A 부분의 부분확대모식도,
- [56] 도 5는 도 4 중 B 영역의 부분 확대도,
- [57] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 이온교환막의 단면 모식도,
- [58] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 이온교환막의 단면 모식도,
- [59] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 이온교환막의 제조공정모식도,
- [60] 도 9는 도 8을 통해 제조된 본 발명의 일 실시예에 의한 이온교환막의 단면모식도,
- [61] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 이온교환막의 단면 모식도,
- [62] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 이온교환막의 단면모식도, 그리고,
- [63] 도 12는 도 11 중 A' 부분에 대한 부분확대도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [64] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 부가한다.
- [65]
- [66] 본 발명의 일 구현예에 따른 이온교환막의 제조방법을 도 1을 참조하여 설명하면, 복수개의 전기방사 튜(10) 중 제1전기방사 튜(11), 제3 전기방사 튜(13) 및 제5전기방사 튜(15)을 통해 지지섬유 형성용액(미도시)이 전기방사 되어 지지섬유가 축적된 지지섬유매트(21, 23, 25)가 제조되고, 제2전기방사 튜(12) 및 제4전기방사 튜(14)을 통해 이온교환섬유 형성용액(미도시)이 전기방사 되어 이온교환섬유가 축적된 이온교환섬유매트(22, 24)가 제조되며, 인접하는 섬유매트에는 다른 종류의 섬유매트가 위치하도록 교호적으로 전기방사함을 통해 지지섬유매트 및 이온교환섬유매트가 교호적층된 적층체를 제조될 수 있다.
- [67] 상기 방사용액에 포함되는 상기 지지섬유 형성용액은 지지섬유 형성성분을 포함하고, 상기 형성성분이 용융된 용융액 또는 상기 형성성분이 용매에 의해 용해된 용해액일 수 있다. 상기 지지섬유 형성용액은 지지섬유 형성성분을 5 ~ 30 중량%로 포함할 수 있다. 만일 지지섬유 형성성분이 5 중량% 미만으로 포함되는 경우 점도가 낮게 됨에 따라 전기방사시 섬유형성이 이루어지지 않는 문제점이 있을 수 있고, 30 중량%를 초과하여 포함되는 경우 전기방사시 섬유가 녹거나 연속적인 섬유형성이 제한되는 문제점이 있을 수 있다.
- [68] 상기 지지섬유 형성성분은 통상의 이온교환막에서 지지체의 성분으로

사용되는 화합물의 경우 제한 없이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 폴리이미드(polyimides), 폴리아믹스산(polyamic acid), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 나일론(nylon), 폴리아라미드(polyaramid), 폴리벤질글루타메이트(polybenzyl-glutamate), 폴리페닐렌테레프탈아마이드(polyphenyleneterephthalamide), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리스티렌(polystyrene), 셀룰로오스(cellulose), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리락틱산(polylactic acid; PLA), 폴리글리콜산(polyglycolic acid; PGA), 폴리락틱-co-글리콜산, 폴리{폴리(에틸렌옥사이드)테레프탈레이트-co-부틸렌테레프탈레이트}(PEOT/PBT), 폴리포스포에스터(polyphosphoester; PPE), 폴리포스파젠(PPA), 폴리안하이드라이드(Polyanhydride; PA), 폴리오르쏘에스터{poly(ortho ester; POE)}, 폴리(프로필렌푸마레이트)-디아크릴레이트{poly(propylene fumarate)-diacrylate; PPF-DA}, 폴리비닐알콜, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리염화비닐, 폴리테트라플로루오에틸렌(PTFE, polytetra fluoroethylene), 폴리에틸렌테트라플로루오에틸렌(ETFE, polyethylene tetrafluoro ethylene), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, polyvinylidene fluoride), 에틸렌클로로트리플로루오에틸렌(ECTFE, Ethylene Chlorotrifluoroethylene) 및 폴리클로로트리플로루오에틸렌(PCTFE, polychlorotrifluoro ethylene) 및 폴리(스티렌-co-무수말레산)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니며 이온교환막의 용도에 따라 성분을 변경할 수 있다.

- [69] 한편, 상기 지지섬유 형성용액은 지지섬유 형성성분으로 적어도 2 종류의 지지섬유 형성성분이 방사용액에 포함되어 전기방사 되거나, 또는 적어도 2종류의 지지섬유 형성성분 각각이 서로 다른 방사용액에 포함되어 서로 다른 방사 노즐을 통하여 교차 방사될 수도 있다.
- [70] 지지섬유 형성성분으로 2 종류의 지지섬유 형성성분을 사용하여 혼합 방사용액을 형성하는 경우, 예를 들어, 내열성 지지섬유 형성성분으로서 폴리아크릴로니트릴(PAN)과 접착성 지지섬유 형성성분(또는 팽윤성 지지섬유 형성성분)으로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 혼합하는 경우, 8:2 내지 5:5 중량% 범위로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [71] 내열성 지지섬유 형성성분과 접착성 지지섬유 형성성분의 혼합비가 중량비로 5:5보다 작은 경우 내열성이 떨어져서 요구되는 고온 특성을 갖지 못하며, 혼합비가 중량비로 8:2보다 큰 경우 강도가 떨어지고 방사 트러블이 발생하게 된다.
- [72] 지지섬유 형성용액으로 내열성 지지섬유 형성성분과 팽윤성 지지섬유

형성성분의 혼합용액인 경우, 단일 용매 또는 고비등점 용매와 저비등점 용매를 혼합한 2성분계 혼합용매를 사용할 수 있다. 이 경우, 2성분계 혼합용매와 전체 지지섬유 형성성분 사이의 혼합비율은 중량비로 약 8:2로 설정되는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 단일 용매를 사용할 때는 지지섬유 형성성분의 종류에 따라 용매의 휘발이 잘 이루어지지 못하는 경우가 있다는 것을 고려하여 방사공정 이후에 프리히터에 의한 선 건조구간(Pre-Air Dry Zone)을 통과하면서 후술하는 지지섬유매트 표면에 잔존해 있는 용매와 수분의 양을 조절하는 공정을 더 거칠 수 있다.

- [73] 상기 내열성 지지섬유 형성성분은 전기방사를 위해 유기용매에 용해될 수 있고 용점이 180 이상인 수지로서, 예를 들어, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미드), 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등과 같은 방향족 폴리에스터, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디페녹시포스파젠, 폴리{비스[2-(2-메톡시에톡시)포스파젠]} 같은 폴리포스파젠류, 폴리우레탄 및 폴리에테르우레탄을 포함하는 폴리우레탄공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 등을 사용할 수 있다.
- [74] 상기 팽윤성 지지섬유 형성성분은 전해액에 팽윤이 일어나는 수지로서 전기 방사법에 의하여 초극세 섬유로 형성 가능한 것으로, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌), 퍼플루오로폴리머, 폴리비닐클로라이드 또는 폴리비닐리덴 클로라이드 및 이들의 공중합체 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에테르 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에스터를 포함하는 폴리에틸렌글리콜 유도체, 폴리(옥시메틸렌-올리 고-옥시에틸렌), 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드를 포함하는 폴리옥사이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리(비닐피롤리돈-비닐아세테이트), 폴리스티렌 및 폴리스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴로니트릴 메틸메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 폴리아크릴로니트릴 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 공중합체 및 이들의 혼합물을 들 수 있다
- [75] 상기 용매는 통상의 전기방사용액의 제조에 사용되는 용매의 경우 제한 없이 사용될 수 있고, 그 이외에도 지지섬유 형성성분을 용해하고, 쉽게 기화될 수 있는 용매의 경우 제한 없이 사용될 수 있으며, 구체적으로 선택되는 지지섬유 형성성분의 종류에 따라 용매를 달리 선택할 수 있음에 따라 구체적인 종류를 본 발명은 특별히 한정하지 않는다. 다만, 바람직하게는 용매는 단성분계 용매, 예를 들면, 다이메틸포름아마이드(DMF: dimethylformamide)를 사용하는 것도 가능하나, 2성분계 용매를 사용하는 경우는 비등점(BP: boiling point)이 높은

것과 낮은 것을 혼합한 2성분계 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 2성분계 용매는 고비등점 용매와 저비등점 용매를 중량비로 7:3 내지 9:1 범위로 혼합하여 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[76]

[77] 다음으로 상기 이온교환섬유 형성용액은 이온교환섬유 형성성분을 포함하고, 상기 형성성분이 용융액 또는 상기 형성성분이 용매에 의해 용해된 용해액일 수 있다. 상기 이온교환섬유 형성용액은 이온교환 형성성분을 5 ~ 60 중량%로 포함할 수 있다. 만일 이온교환 형성성분이 5 중량% 미만으로 포함되는 경우 점도가 낮게 됨에 따라 전기 방사시에 섬유형성이 원활하지 않을 수 있고, 60중량%를 초과하여 포함되는 경우 방사된 섬유가 연속적이지 못하고 사절의 빈도가 늘어나는 문제점이 있을 수 있다.

[78] 상기 이온교환섬유 형성성분은 양이온성 이온교환섬유 형성성분 또는 음이온성 이온교환섬유 형성성분일 수 있고, 선택되는 이온의 극성에 따라 양이온교환막 또는 음이온교환막이 구현될 수 있다.

[79] 만일 바이폴라 이온교환막을 구현하기 위한 경우 상기 이온교환섬유 형성용액은 양이온성 이온교환섬유 형성성분이 포함된 제1 이온교환섬유 형성용액 및 음이온성 이온교환섬유 형성성분이 포함된 제2 이온교환섬유 형성용액을 포함할 수 있고, 상기 제1 이온교환섬유 형성용액 및 제2 이온교환섬유 형성용액 각각은 분리된 별도의 이온교환섬유매트를 형성하도록 전기방사될 수 있다.

[80] 상기 양이온성 이온교환섬유 형성성분은 4급 암모늄염(-NH₃), 1 ~ 3급 아민(-NH₂, -NHR, -NR₂), 4급 포스포니움기(-PR₄), 3급 술포니움기(-SR₃) 등의 음이온 교환성 관능기를 가지는 고분자 화합물일 수 있다.

[81] 또한, 상기 음이온성 이온교환섬유 형성성분은 술포산기(-SO₃H), 카르복실기(-COOH), 포스포닉기(-PO₃H₂), 포스피닉기(-HPO₂H), 아소닉기(-AsO₃H₂), 셀리노닉기(-SeO₃H) 등의 양이온교환성 관능기를 가지는 고분자 화합물일 수 있고, 체적으로 폴리술포, 폴리이서술포 등을 사용할 수 있다.

[82] 또한, 양이온성 또는 음이온성 이온교환섬유 형성성분은 가교반응 작용기로 에스테르 결합에 의해 가교반응을 할 수 있는 수산기(-OH), 아민기(-NH₂, -NH-, -NR-, -NR₂) 및 카르복실산기 (-COOH)를 갖는 것과 에폭시기나 우레탄 결합을 할 수 있는 이소시아네이트 작용기 등을 포함하고 있는 축합중합형 가교반응 작용기를 가지고 있는 고분자 화합물 또는 부가중합에 의한 가교반응을 할 수 있는 2중 결합구조를 갖고 있는 고분자 화합물을 사용할 수 있고, 이와 같은 고분자수지는 유기용매에 녹아서 용액형태로 존재할 수 있는 것으로, 구체적으로 예를 들면, 폴리스티렌, 폴리술포, 폴리이서술포, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리글리시딜메타크릴레이트에서 선택되는 어느

하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [83] 상기 이온교환섬유 형성용액이 용해액인 경우 상기 형성용액은 용매를 더 포함하며, 상기 용매는 통상의 전기방사용액의 제조에 사용되는 용매의 경우 제한 없이 사용될 수 있고, 그 이외에도 이온교환 형성성분을 용해하고, 쉽게 기화될 수 있는 용매의 경우 제한 없이 사용될 수 있으며, 구체적으로 선택되는 이온교환섬유 형성성분의 종류에 따라 용매를 달리 선택할 수 있음에 따라 구체적인 종류를 본 발명은 특별히 한정하지 않는다. 다만, 바람직하게는 γ -부티로락톤, 사이클로헥사논, 3-헥사논, 3-헵타논, 3-옥타논, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 아세트산, 톨루엔, 포름산, 아세톤, 클로로포름, 디클로로메탄, 트리클로로에틸렌, 에탄올, 메탄올, 노르말헥산 및 디메틸포름아마이드로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [84]
- [85] 방사용액으로 상술한 지지섬유 형성용액 및 이온교환섬유 형성용액은 통상의 전기방사장치에 투입될 수 있다. 상기 전기방사장치는 선택되는 방사용액의 구체적 종류에 따라 습식방사 또는 건식방사를 위한 장치일 수 있다.
- [86] 예를 들어, 상기 방사용액은 전기방사장치의 공급부로 투입되고, 공지된 시린지 펌프와 같은 펌프유닛을 통해 노즐부로 이송될 수 있다. 상기 노즐부는 노즐과 상기 노즐을 공급부와 연결시키는 연결부로 구성될 수 있다. 다만 연결부 없이 노즐이 공급부에 결합되어 노즐부를 형성할 수 있어 노즐부의 구체적인 구성은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 통상의 전기방사 장치에 구비되는 노즐부의 구성을 선택, 변경할 수 있다.
- [87] 상기 노즐부의 노즐의 직경은 목적하는 섬유메트의 평량, 기공도, 공경, 기계적 강도 등을 고려하여 달리 선택할 수 있어 본 발명에서는 이를 특별히 한정하지 않는다. 또한 노즐의 횡단면 형상은 원형, 타원형, 다각형 등 다양한 형상이 수 있고, 노즐의 종단면 형상은 단일노즐, 이중노즐, 삼중노즐 등 통상의 전기방사 노즐의 단면형상일 수 있다. 또한, 노즐부는 노즐을 목적에 따라 복수개로 포함할 수 있고, 복수개로 포함되는 노즐 각각의 직경을 달리할 수 있는 등 본 발명은 노즐의 구체적 형상, 크기, 개수 등을 한정하지 않는다. 또한, 노즐의 재질은 통상의 전기방사에 사용되는 노즐의 재질일 수 있고, 바람직하게는 전기전도성이 있는 금속소재일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [88] 상기 노즐부의 일부분은 전기방사를 위한 전기장을 형성하기 위하여 전기장형성부, 예를 들어 고전압장치와 전기적으로 연통될 수 있도록 연결될 수 있다. 상기 전기장형성부는 노즐부에서 컬렉터로 방사용액의 제트를 형성시키기 위한 것으로써, 노즐부의 노즐팁 및 상기 노즐팁과 컬렉터를 직선으로 통과하는 가상의 어느 일지점 사이에 전기장을 형성시킬 수 있는 구성인 경우 제한 없이 채용될 수 있고, 통상의 전기방사장치에 구비되는 전기장형성부의 구성이 선택될 수 있어 본 발명에서는 이를 특별히 한정하지 않는다. 다만, 상기 전기장형성부는 집전판 및 고전압발생장치를 포함할 수 있고, 상기

집전판은 지면에 접지될 수 있으며, 상기 고전압발생장치는 노즐부와 전기적으로 연결될 수 있다.

- [89] 만일 습식전기방사를 수행할 경우 컬렉터에 응고조를 더 구비할 수 있다. 상기 응고조는 방사용액의 제트를 섬유형상으로 응고시키기 위한 외부응고액을 포함할 수 있다. 상기 외부응고액은 물, 유기용매 등을 제한 없이 사용할 수 있음에 따라서 그 구체적인 종류에 대해서는 본 발명은 특별히 한정하지 않으며, 이에 대한 비제한적인 예로써, 헥산, 벤젠, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 아세톤, 부탄올, 디메틸포름아미드 및 테트라하이드로푸란 등에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [90] 한편, 상술한 노즐부의 노즐팁과 컬렉터 또는 응고조의 외부응고액 표면 간의 수직거리인 에어갭은 0 ~ 50cm일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [91] 상술한 제조방법으로 제조된 이온교환막은 지지섬유매트 및 이온교환섬유매트가 교호적층된 구조를 가지고, 도 2에 도시된 것과 같이 지지섬유(21a, 21b)가 축적된 제1 지지섬유매트(21), 제2 지지섬유 매트(23) 및 제3 지지섬유 매트(25) 사이에 제1 이온교환섬유매트(22) 및 제2 이온교환섬유매트(24)가 개재되어 각 섬유매트가 교호적으로 적층될 수 있다.
- [92]
- [93] 또한, 도 3에 도시된 것과 같이, 제1지지섬유매트(21) 및 제1 이온교환섬유매트(22)의 표면부(A)는 지지섬유(21a)와 이온교환섬유(22a)가 혼재되어 얹힘에 따라 물리적으로 이들 섬유(21a, 22a)가 결합될 수 있고, 이에 따라 제1 지지섬유매트(21) 및 제1 이온교환섬유매트(22)가 별도의 접착성분 없이도 서로 분리되지 않고 결합될 수 있어서 매트간의 박리를 최소화 할 수 있다.
- [94] 또한, 이온교환막은 지지섬유매트(21,23,25) 및 이온교환섬유매트(22,24) 중 어느 하나 이상의 섬유매트는 섬유간 융착되어 형성된 3차원 네트워크 구조를 가지는 영역을 포함할 수 있다. 도 4를 참조하면 제1 지지섬유(21a) 및 제1 이온교환섬유(22a)는 표면의 일부가 융착(B₁)되어 있고, 제1 지지섬유(21a) 및 제2 지지섬유(21b)의 표면 일부가 융착(B₂)되어 3차원 네트워크 구조의 웹(web)을 형성할 수 있다. 상기 융착은 별도의 가온공정을 통한 섬유의 일부융합만을 의미하지는 않는다. 구체적으로 전기 방사되는 과정에서 방사용액에 포함된 용매는 전기방사의 방법에 무관하게 통상적으로 방사된 후 공기 중에서 기화되고, 습식 전기방사의 경우에는 기화되지 못한 잔량의 용매가 외부응고액에 용해되어 제거될 수 있는데, 잔량 기화 및/또는 용해되어 나오지 못하고 방사된 섬유에 존재하는 용매는 섬유간의 접촉이 발생했을 때 접촉점 또는 접촉면의 부착을 유도할 수 있다.
- [95] 상기 융착은 도 4와 같이 서로 다른 두 매트 사이의 표면부에서만 발생하는 것이 아니고, 각각의 섬유매트에 포함된 지지섬유 간 또는 이온교환섬유간에도 발생할 수 있고, 이를 통해 각각의 섬유매트는 3차원 네트워크 구조인 영역을

포함할 수 있다. 상기 3차원 네트워크 구조의 웹이 단일 섬유매트 내에 포함될 경우 섬유간의 안정된 기공구조 형성 및 단일 섬유매트의 기계적 강도를 향상시킬 수 있고, 인접하는 서로 다른 섬유매트의 표면부에서 발생할 경우 상술한 섬유간의 얽힘으로 발현되는 매트간 결합력 이상의 상승된 결합력이 발현될 수 있어 이온교환막의 기계적 강도 향상에 매우 유리한 이점이 있고, 인접하는 서로 상이한 섬유매트 사이가 박리됨에 따라 발생하는 이온교환능의 저하 또는 여과효율의 감소 등의 물성저하를 수반하는 치명적인 문제점을 방지할 수 있다.

- [96] 한편, 상기 지지섬유매트(21,23,25)에 포함된 지지섬유의 평균직경은 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 만일 지지섬유의 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 미만일 경우 기계적 강도가 약해 지지섬유로써의 기능을 제대로 수행할 수 없고, 방사성이 저하될 수 있다. 또한, 만일 직경이 $100 \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 상술한 (1) 단계를 통해 제조된 이온교환막을 용도에 따라 열/압력을 가하여 지지섬유를 용융시킬 때 지지섬유의 용융이 쉽지 않고, 이에 따라 지지섬유 매트의 공경 조절이 용이하지 않을 수 있다. 다만, 상기 지지섬유의 직경범위에 제한되는 것은 아니고, 이온교환막이 사용되는 용도에 따라 섬유 직경 범위는 변경될 수 있다.
- [97] 상기 지지섬유매트(21,23,25) 중에서 단일 지지섬유매트의 평균공경은 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 만일 평균공경이 $0.1 \mu\text{m}$ 미만의 경우 필터 용도에서 유량이 현저히 감소하게 되는 문제점이 있을 수 있다. 또한, 만일 평균공경이 $10 \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 필터용도에서 여과효율의 저하를 초래할 수 있다. 다만, 상기 평균공경 범위에 제한되는 것은 아니고, 이온교환막이 사용되는 용도에 따라 평균공경은 변경될 수 있다.
- [98] 또한, 상기 지지섬유매트(21,23,25) 중에서 단일 지지섬유매트의 두께는 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 두께가 $0.1 \mu\text{m}$ 미만일 경우 기계적 물성이 현저히 감소할 수 있고, $200 \mu\text{m}$ 를 초과할 경우 제조단가의 상승 및 이온교환막의 부피가 커져 한정된 공간에 구비되는 이온교환막의 양이 줄어드는 문제점이 있을 수 있다.
- [99] 또한, 지지섬유매트(21,23,25)는 후술하는 (2) 단계를 통해 목적하는 이온교환막의 용도에 따라 공경과 두께가 조절될 수 있고, 지지섬유의 융점 이상으로 가해지는 열은 지지섬유의 일부 또는 전부용융 시켜 후술하는 이온교환섬유매트의 기공에 흘러 들어갈 수 있어서 이온교환섬유의 공경, 기공도의 조절에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 목적에 따라 지지섬유매트에는 무기물을 코팅하거나 충전시킬 수 있고, 상기 무기물은 니켈(Ni), 구리(Cu), 스텐레스 스틸(SUS), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 은(Ag), 금(Au), 알루미늄(Al) 중 적어도 하나 이상의 금속이나 이들의 산화물 등을 포함할 수 있다.
- [100]
- [101] 또한, 상기 이온교환섬유매트(22,24)에 포함된 이온교환섬유의 평균직경은 100

~ 2000nm 일 수 있다. 또한, 상기 이온교환섬유매트(22,24) 중에서 단일 이온교환섬유매트의 평균공경은 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 또한, 단일 이온교환섬유매트의 두께는 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 다만, 상기 이온교환섬유의 평균직경, 이온교환섬유의 평균공경 및 두께범위는 이온교환막이 사용되는 용도에 따라 달리 변경될 수 있음에 따라서 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

- [102] 또한, 상기 지지섬유매트(21,23,25) 및 이온교환섬유매트(22,24) 전체에 포함된 지지섬유 및 이온교환섬유는 중량비가 1: 0.8 ~ 1.5 일 수 있다. 만일 지지섬유에 대하여 이온교환섬유가 1: 0.8 중량비 미만으로 적게 포함되는 경우 이온교환능의 발현이 미미할 수 있는 등 목적하는 물성을 달성하기 어렵고, 또한 지지섬유에 대하여 이온교환섬유가 1: 1.5 중량비를 초과하여 많이 포함되는 경우 기계적강도가 저하되는 등 목적하는 물성을 달성하기 어려울 수 있다. 다만, 이온교환막에 포함되는 지지섬유 및 이온교환섬유가 상기 중량비를 만족하는 경우에도 더욱 향상된 기계적 강도 및 이온교환능의 동시 발현을 위하여 단일의 지지섬유매트 및 단일의 이온교환섬유매트의 두께비가 1: 0.2 ~ 0.8 일 수 있다. 만일 단일 지지섬유매트에 기준하여 단일 이온교환섬유매트가 1: 0.2 두께비 미만이 되도록 두께가 얇아질 경우 이온교환능의 발현 향상이 미미할 수 있고, 또한, 단일 지지섬유매트에 기준하여 단일 이온교환섬유매트가 1: 0.8 두께비를 초과하여 두께가 두꺼워질 경우 기계적 강도의 약화 또는 기계적 강도의 향상정도가 미미할 수 있고, 화학적 안정성이 저하되어 강한 산화/환원환경에서 이온교환막의 손상 및 이에 따른 이온교환능의 저하가 있을 수 있다.

- [103] 한편, 용도에 따라 본 발명의 바람직한 일 구현예에 포함되는 (2) 단계로써, 지지섬유매트와 이온교환섬유매트가 교호적층된 적층체에 열 및 압력을 가하여 지지섬유매트에 포함된 적어도 일부의 지지섬유를 용융시키고, 용융된 지지섬유의 적어도 일부를 이온교환섬유매트의 기공에 침투시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [104] 이를 위하여 본 발명의 일 구현예에 의하면, 지지섬유매트에 포함되는 지지섬유의 재질의 융점이 이온교환섬유매트에 포함되는 이온교환섬유 재질의 융점보다 낮을 수 있고, 상기 (2) 단계를 통해 가해지는 열 및 압력에 의해 지지섬유 매트에 포함된 지지섬유의 일부는 용융될 수 있다.

- [105] 이를 통해 본 발명의 일 구현예에 따른 이온교환막은 지지섬유매트 및 이온교환섬유매트가 교호적층되며, 상기 이온교환섬유매트를 형성하는 이온교환섬유 중 일 이온교환섬유의 표면 적어도 일부분에는 지지섬유가 용융되어 융착된 융착부를 포함하고, 도 5에 도시된 것과 같이 제1 이온교환섬유매트(22) 중 제1 이온교환섬유(22a)의 일표면에 제1 지지섬유매트(21)를 형성했던 지지섬유(21e)가 용융되어 융착된 융착부를 포함한다.

- [106] 또한, 지지섬유의 용융 및 용착은 이온교환섬유매트 표면부에서만 일어나지 않고, 단일의 지지섬유매트 내에서도 일어나며, 도 5와 같이 제1 지지섬유매트(21)의 제1 지지섬유(21c)의 일표면에 다른 지지섬유가 용융되어 용착된 용착부(21d)를 포함할 수 있다.
- [107] 이와 같은 이온교환막은 지지섬유의 용점보다 이온교환섬유의 용점이 낮음에 따라 열/압력에 의해 지지섬유의 일부용융 및 용융된 지지섬유가 섬유간 공간을 채우거나 섬유표면에 용착되고, 지지섬유매트 및 이온교환섬유매트가 압축됨에 따라서 매트에 포함된 공경, 기공도 등이 조절되고, 용융된 지지섬유가 이온교환섬유간을 더욱 견고하게 결합 및 지지시킴에 따라 통상의 이온교환막 특히, 섬유웹 형상의 지지체에 이온교환성분을 충전시켜 제조하는 이온교환막에 비해 매우 뛰어난 이온교환성능을 발현하는 동시에 기계적 강도가 현저히 향상될 수 있다.
- [108] 더불어 공경, 기공도가 더욱 조절된 이온교환막은 상술한 액체용 필터, 기체용 필터 이외에 축전식 탈염장치(capacitive deionization, CDI), 전기투석(electrodialysis, ED) 또는 전지분리막의 용도에 요구되는 물성을 우수하게 발현하는데 더욱 적합할 수 있다.
- [109] 또한, 상기 이온교환막의 용도가 액체필터 또는 공기필터의 용도인 경우 상기 (2) 단계를 생략하거나 (2) 단계를 수행하더라도 가해지는 열 및/또는 압력이 낮을 수 있고, 및/또는 (2) 단계 수행시간도 짧을 수 있다. 또한, 동일한 필터의 용도일지라도 여과시키려는 목적물질의 크기에 따라 구체적으로 가해지는 열/압력/수행시간은 달라질 수 있다.
- [110]
- [111] 한편, 본 발명의 바람직한 일구현예에 따른 이온교환막은 상술한 (2) 단계에서 가해지는 열을 지지섬유의 용점보다 높게 가하여 지지섬유를 용융시키고, 용융된 지지섬유가 이온교환섬유매트를 충전 및 고형화된 이온교환막이 구현될 수 있다.
- [112] 이를 도 6을 참고하여 설명하면, 제1 이온교환섬유매트(22) 및 제2 이온교환섬유매트(24)의 경우 방사된 그대로 이온교환섬유가 섬유상으로 매트를 형성하고 있으나, 제1 지지섬유매트(21) 내지 제3 지지섬유매트(25)는 매트를 형성하던 섬유상의 지지성분이 용융되어 더 이상 섬유집합체 형상의 매트를 형성하지 않고, 상기 지지성분이 제1 이온교환섬유매트(22) 및 제2 이온교환섬유매트(24)의 섬유간 공간을 채워 필름상으로 고형화될 수 있다. 한편, 도면상으로 표현한 제1 지지섬유매트(21) 내지 제3 지지섬유매트(25)는 섬유상이었던 지지섬유매트가 위치한 영역을 나타낼 뿐, 도 6에 따른 이온교환막이 여전히 섬유상의 지지섬유매트를 포함하고 있음을 의미하지 않는다.
- [113] 상기 도 6에 따른 이온교환막은 제1 이온교환섬유매트(22) 및 제2 이온교환섬유매트(24)의 섬유간 공간을 용융된 지지섬유가 채우게 됨으로써,

기공도가 5 % 이하, 보다 바람직하게는 3%이하, 보다 더 바람직하게는 1% 이하인 이온교환막일 수 있고, 더욱 바람직하게는 기공도가 0%인 무공의 이온교환막일 수 있고, 이와 같은 기공도가 현저히 적거나 무공의 이온교환막은 연료전지 또는 레독스플로우전지 등의 전지 분리막이 요구하는 기계적 물성 및 전기적 물성 등을 더욱 현저히 만족시킴에 따라 전지분리막의 용도로써 매우 적합할 수 있다.

[114]

[115] 다음으로 본 발명의 제2구현예에 따른 이온교환막 및 이의 제조방법에 대해 설명한다. 다만, 제1구현예에 따른 제조방법에서 설명된 동일한 내용에 대한 설명은 생략한다.

[116] 본 발명의 제2구현예에 따른 이온교환막은 (I) 지지성분 및 이온교환성 성분이 혼합된 방사용액을 전기방사하여 섬유매트를 제조하는 단계;를 포함하여 구현된다. 상기 제2구현예에 따른 이온교환막은 제1구현예와 다르게 제1구현예에서 지지섬유를 구현한 지지섬유형성성분 및 이온교환섬유를 구현한 이온교환섬유형성성분이 단일의 방사용액에 혼합되어 방사되는 것에 가장 큰 차이가 있다.

[117] 구체적으로 도 1의 전기방사장치를 이용할 경우 복수개의 전기방사 팁(10)을 통해 지지성분 및 이온교환성 성분이 혼합된 방사용액이 전기방사 되어 섬유가 집적되어 형성된 섬유매트(21 ~ 25)가 제조될 수 있다.

[118] 상기 방사용액은 지지성분 및 이온교환성 성분을 포함하고, 방사용액은 지지성분 및 이온교환 성분이 혼합/용융된 용융액 또는 상기 성분들이 용매에 의해 용해된 용해액일 수 있다. 이때, 상기 방사용액은 지지성분 100 중량부에 대하여 이온교환성 성분을 20 ~ 80 중량부로 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 30 ~ 60 중량부로 포함할 수 있다. 만일 이온교환성 성분이 20 중량부 미만으로 포함되는 경우 이온교환능이 현저히 저하될 수 있고, 80중량부를 초과하여 포함되는 경우 비드로 방사되는 등 제사성이 현저히 저하되고, 기계적 강도 저하의 문제가 있을 수 있다.

[119] 상기 방사용액은 용매를 더 포함할 수 있는데, 제2구현예의 방사용액에 구비되는 지지성분, 이온교환성분 및 용매는 제1구현예의 지지섬유형성성분, 이온교환섬유 형성성분 및 용매에 대한 설명과 동일하다.

[120] 상기 방사용액은 전기방사를 통해 이온교환막으로 구현될 수 있으며, 이때 이용되는 전기방사장치 및 그 방법에 대한 설명은 제1구현예에 대한 설명을 참조한다.

[121] 단일의 방사용액을 전기방사하여 제조된 제2구현예에 따른 이온교환막은 지지성분 및 이온교환성 성분을 포함하는 제1섬유를 포함한다.

[122] 상기 섬유매트를 형성하는 섬유 한가닥은 지지성분 및 이온교환성분을 모두 포함한 상태로 방사된 것일 수 있으나, 섬유매트에 포함된 섬유의 일부는 방사과정에서 성분간의 상분리로 인하여 각각의 성분이 분리되어 각 성분마다

한 가닥의 섬유를 형성할 수 있음에 따라서 섬유매트는 지지성분을 포함하는 제2섬유 및 이온교환성 성분을 포함하는 제3섬유 중 어느 하나 이상을 더 포함할 수 있고, 도 7과 같이 이온교환막은 제1섬유(21a'/22b'), 제2섬유(21a') 및 제3섬유(22b')를 모두 포함할 수 있다.

[123] 또한, 상기 섬유매트는 섬유간 융착되어 형성된 3차원 네트워크 구조를 가지는 웹(web)영역을 포함할 수 있고, 이는 상술한 도 4의 설명을 참조한다.

[124] 또한, 상기 섬유매트는 (I) 단계 이후, (II)단계로써, 기공도 및 공경을 조절하기 위하여 상기 섬유매트에 열 및 압력 중 어느 하나 이상을 가하는 단계;를 더 수행할 수 있다. 이를 통해 목적하는 이온교환막의 용도에 따라 공경과 두께가 조절될 수 있고, 지지성분의 용점 이상으로 가해지는 열은 섬유 중 지지성분을 포함하는 모노사 일부분 또는 전부를 용융시켜 기공의 일부 또는 전부를 매립하여 제조되는 섬유매트의 공경, 기공도를 조절할 수 있으며, 일례로, 섬유매트내 섬유간 융접합 및/또는 섬유매트내 기공에 용융된 지지성분이 채워질 수 있다. 가해지는 열은 60 ~ 180 일 수 있고, 압력은 2 psi이하일 수 있으나 구체적인 이온교환막의 용도, 지지성분 및 이온교환성분의 구체적 종류에 따라 달라질 수 있어서 이에 한정되는 것은 아니다.

[125] 또한, 상기 섬유매트에 포함된 섬유(21a', 21a'/22b', 22b')의 평균직경은 0.1 ~ 100 μm 일 수 있다. 만일 섬유의 직경이 0.1 μm 미만일 경우 기계적 강도가 약해 안정된 기공구조를 형성하기 어려워 일부 용도, 예를 들어 필터에 사용이 부적합할 수 있고, 방사성이 저하될 수 있다. 또한, 만일 직경이 100 μm 를 초과하는 경우 용도에 따라 후술하는 열/압력을 별도로 가해 섬유 중 지지성분을 용융시킬 때 지지성분의 용융이 쉽지 않고, 이에 따라 섬유 매트의 공경, 기공도 조절이 용이하지 않을 수 있다. 다만, 상기 섬유의 직경범위에 제한되는 것은 아니고, 이온교환막이 사용되는 용도에 따라 섬유 직경 범위는 변경될 수 있다.

[126] 상기 섬유 매트의 평균공경은 0.1 ~ 10 μm 일 수 있다. 만일 평균공경이 0.1 μm 미만의 경우 필터 용도에서 유량이 현저히 감소하게 되는 문제점이 있을 수 있고, 10 μm 를 초과하는 경우 필터용도에서 여과효율이 저하될 수 있는 문제점이 있다. 다만, 상기 평균공경 범위에 제한되는 것은 아니고, 이온교환막이 사용되는 용도에 따라 평균공경은 변경될 수 있다.

[127] 또한, 상기 섬유매트의 두께는 0.1 ~ 200 μm 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며 용도에 따라서 두께는 변경될 수 있다.

[128] 또한, 이온교환막의 용도가 액체필터 또는 공기필터의 용도인 이온교환막의 경우 별도로 열/압력을 가하는 단계를 생략하거나 당해 단계를 수행하더라도 가해지는 열 및/또는 압력이 낮을 수 있고, 및/또는 당해 단계의 수행시간도 짧을 수 있다. 또한, 동일한 필터의 용도일지라도 여과시키려는 목적물질의 크기에 따라 구체적으로 가해지는 열/압력/수행시간은 달라질 수 있다.

[129] 한편, 상술한 별도로 열/압력을 가하는 단계를 거치지 않더라도 도 1에 도시된 것과 같이 제조공정상 복수개의 방사노즐(11 ~ 15)의 각각 직경 및/또는 시간당

방사량의 조절을 통해 기공도/공경 등이 상이한 매트(21 ~ 25)들이 적층된 섬유매트(20)를 구현할 수 있고, 이를 통해 섬유매트의 일표면부에서 타표면부로 갈수록 공경 및/또는 기공도의 구배를 가지는 이온교환막을 구현할 수 있다.

[130] 본 발명의 바람직한 다른 일구현예에 따른 이온교환막은 지지섬유매트에 포함되는 지지섬유의 재질의 용점이 이온교환섬유매트에 포함되는 이온교환섬유 재질의 용점보다 낮을 수 있고, 상기 (II) 단계를 통해 가해지는 열 및 압력은 적어도 일부의 지지성분을 용융시키고, 이를 통해 섬유매트내 섬유간 융접합 및/또는 섬유매트내 기공에 용융된 지지성분이 채워질 수 있다.

[131] 이에 따라 본 발명의 일 구현예에 따른 이온교환막은 이온교환성 성분을 포함하는 섬유를 포함하는 섬유매트 및 상기 섬유매트 내 섬유간 공간을 채워 섬유들을 지지하는 지지체를 포함하도록 구현된다.

[132] 상기 섬유매트를 형성하는 섬유는 지지성분이 열/압력에 의해 용융됨에 따라 이온교환성 성분이 섬유형성성분의 주재로 포함되고, 일부 섬유의 경우 용융되지 않은 지지성분을 포함할 수 있다. 상기 지지체는 (I) 단계를 통해 제조된 섬유매트에 포함된 섬유 중 제1섬유에 포함된 지지성분이나 제2섬유에 포함된 지지섬유가 용융되어 형성된 것으로써, 섬유매트내 섬유간 공간을 채워 기공도, 공경이 조절될 수 있고 이온교환성 성분이 주재인 섬유 간에 접합이 증가하여 기계적 강도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[133]

[134] 상술한 본 발명의 제2구현예를 통해 제조된 이온교환막은 이온교환성 성분을 포함하는 적어도 하나의 섬유가 집적되어 형성된 섬유매트 및 상기 섬유매트 내 섬유간 공간을 채워 섬유들을 지지하는 지지체를 포함하도록 구현된다.

[135] 상기 섬유매트를 형성하는 섬유는 지지성분이 열/압력에 의해 용융됨에 따라 이온교환성 성분이 섬유형성성분의 주재로 포함되고, 일부 섬유의 경우 용융되지 않은 지지성분을 포함할 수 있다. 상기 지지체는 상술한 제2구현예에 대한 제조방법에서 제조된 섬유매트에 포함된 섬유 중 지지성분이 용융되어 형성된 것으로써, 섬유매트내 섬유간 공간을 채워 기공도, 공경이 조절될 수 있고, 섬유매트내 이온교환성 성분이 주재인 섬유들 간에 접합이 증가하여 기계적 강도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[136] 또한, 기공도가 조절된 이온교환막은 축전식 탈염장치(capacitive deionization, CDI) 또는 전기투석(electrodialysis, ED)의 용도에 적합하도록 구현될 수 있다.

[137] 또한, 기공도가 5 % 이하, 보다 바람직하게는 3%이하, 보다 더 바람직하게는 1% 이하, 더욱 바람직하게는 기공도가 0%인 무공의 이온교환막은 연료전지 또는 레독스플로우전지 등의 전지 분리막이 요구하는 기계적 물성 및 전기적 물성 등을 더욱 현저히 만족시킴에 따라 전지분리막의 용도로써 매우 적합할 수 있다.

[138]

[139] 다음으로 본 발명의 제3구현예에 따른 이온교환막 및 이의 제조방법에 대해

설명한다. 다만, 상술한 제1구현예 또는 제2구현예에 따른 제조방법에서 설명된 동일한 내용에 대한 설명은 생략한다.

- [140] 본 발명의 제3구현예에 따른 이온교환막은 (A) 제1지지섬유 형성용액을 전기방사하여 제1지지섬유매트(mat)를 형성시키는 단계; (B) 지지섬유매트 내부로 이온교환용액이 충전되도록 상기 제1 지지섬유 매트상에 이온교환용액을 분사시키는 단계; 및 (C) 상기 이온교환용액이 분사된 제1지지섬유매트상에 제2지지섬유 형성용액을 전기방사하여 제2지지섬유매트(mat)를 형성시키는 단계;를 포함하여 제조되며, 상기 (C) 단계 이후에 (D) 단계로써, 지지섬유매트 내부로 이온교환용액이 충전되도록 상기 제2 지지섬유매트상에 이온교환용액을 분사시키는 단계;를 더 수행할 수 있다.
- [141] 본 발명의 제3구현예에 따른 이온교환막의 제조방법을 도 8을 참조하여 설명하면, 복수개로 구비되는 전기방사 팁(10) 중 제1 전기방사 팁(11) 및 제3 전기방사 팁(13)을 통해 지지섬유 형성용액(미도시)이 전기방사 되어 지지섬유가 축적된 지지섬유매트(121, 123)가 제조되고, 제2 전기방사 팁(12) 및 제4 전기방사 팁(15)을 통해 이온교환용액(122, 124)이 전기분사되어 이온교환용액이 지지섬유매트(121, 123) 내부로 충전될 수 있다.
- [142] 보다 구체적으로 상기 제1 전기방사 팁(11)을 통해서 제1 지지섬유 형성용액이 전기방사되면, 제1 지지섬유매트(121)가 제조될 수 있는데, 제조된 제1 지지섬유매트(121)는 컨베이어 벨트를 통해 제2 전기방사 팁(12)이 위치한 곳으로 이동 후, 제2 전기방사 팁(12)을 통해 이온교환용액이 제1 지지섬유매트(121) 상부에 전기분사될 수 있다. 이때, 상기 이온교환용액은 전기방사 되더라도 섬유를 형성하지 않도록 조절됨에 따라 방사된 이온교환용액은 제1 지지섬유매트 내부의 섬유간 공간으로 흘러 들어가 상기 공간을 충전시킬 수 있다. 이후 이온교환용액(122)으로 충전된 제1 지지섬유매트(121)는 제3 전기방사팁(13)이 위치한 곳으로 이동 후, 상기 제3 전기방사팁(13)을 통해 제2 지지섬유형성용액이 전기 방사되어 제1 지지섬유매트(121)(및/또는 이온교환용액(122)상)상에 제2 지지섬유매트(123)가 형성되게 된다. 이후 적층된 지지섬유매트(121, 123)는 제4 전기방사팁(14)이 위치한 곳으로 이동하여 전기분사된 이온교환용액에 의해 제2 지지섬유매트(124)의 내부 섬유간 공간이 충전될 수 있다.
- [143] 한편, 도 8은 지지섬유매트/이온교환용액의 방사/분사를 1세트로 할 때 2세트가 반복된 제조공정이나, 이에 제한되는 것은 아니며 해당 세트가 다수회 반복될 수 있으며, 이에 더 나아가 최상층의 지지섬유매트의 상부에는 이온교환용액이 분사되지 않을 수 있다.
- [144] 상술한 도 8과 같은 공정을 통해 이온교환막을 제조할 경우 지지체를 전기방사된 지지섬유매트로 구현시킴에 따라 지지섬유의 섬유도, 방사량 등의 조건에 따라 지지섬유매트의 공경, 기공도 조절이 매우 용이하여 목적하는 물성의 조절에 보다 유리할 수 있다. 또한, 목적하는 지지체를 구현함에 있어서

지지섬유매트를 한번에 전부 방사하여 형성하지 않고 지지섬유매트가 층층이 적층되도록 구현하고, 층층이 지지섬유매트를 적층시키는 중간과정에서 이온교환용액을 지지섬유매트에 충전시킴에 따라사 지지섬유매트를 한번에 전부방사한 후 이온교환용액을 충전시키는 경우에 비해 이온교환용액의 충전성이 현저히 향상될 수 있는 이점이 있다.

[145] 먼저, 본 발명에 따른 (A)단계로써, 제1지지섬유 형성용액을 전기방사하여 제1지지섬유매트를 형성시키는 단계를 수행한다. 상기 제1 지지섬유에 대한 구체적인 설명은 상술한 제1구현예에서 지지섬유 형성용액에 대한 설명과 동일하여 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.

[146] 다음으로 본 발명에 따른 (B)단계로써, 제조된 제1지지섬유매트 내부로 이온교환용액이 충전되도록 상기 제1 지지섬유 매트상에 이온교환용액을 분사시키는 단계를 수행한다.

[147] 상기 이온교환용액은 이온교환성 성분을 포함하고, 상기 이온교환성 성분이 용융액 또는 상기 이온교환성 성분이 용매에 의해 용해된 용해액일 수 있다. 상기 이온교환용액이 용해액인 경우 이온교환성 성분을 0.1 ~ 99중량%로 포함할 수 있다.

[148] 또한, 상기 이온교환성 성분은 양이온성 이온교환성 성분 또는 음이온성 이온교환성 성분일 수 있고, 선택되는 이온의 극성에 따라 양이온교환막 또는 음이온교환막이 구현될 수 있다. 상기 이온교환성분에 대한 종류, 상기 이온교환용액이 용해액인 경우 용매 등에 대한 설명은 상술한 제1구현예에서의 설명과 동일하여 생략한다.

[149] 한편, 상술한 이온교환용액(122)은 제1 지지섬유매트(121)의 내부로 충전되도록 분사된다.

[150] 상기 분사는 이온교환용액을 액적상태 또는 스트림 상태로 분사할 수 있는 통상의 방법에 의한 것일 수 있고, 예를 들어 전기방사, 전기분사, 초음파 분사등의 방법을 제한 없이 사용될 수 있다. 만일 전기방사의 방법을 이용할 경우 이온교환용액은 섬유형성성이 없도록 용액의 성분, 조성비를 조절하거나 방사조건을 조절하여 방사시킬 수 있다.

[151] 제1 지지섬유매트(121)상 분사된 이온교환용액(122)은 제1 지지섬유매트의 섬유간 공간에 흘러 들어가 지지섬유매트의 내부를 충전시킬 수 있고, 만일 지지섬유매트 내부로 이온교환용액이 과충진되도록 분사될 경우 이온교환용액은 제1 지지섬유매트(121) 상에 별도의 층을 형성할 수 있다. 이를 도 9를 참조하여 설명하면, 상기 제1 지지섬유매트(121) 내부에 이온교환용액(122)이 충전되며, 과충진된 이온교환용액(122)이 제1 지지섬유매트(121) 상에 별도의 층(122)을 형성할 수 있다.

[152]

[153] 다음으로 본 발명에 따른 (C)단계로써, 상기 이온교환용액(122)이 분사된 제1 지지섬유매트(121)상에 제2 지지섬유 형성용액을 전기방사하여 제2

지지섬유매트(mat)(123)를 형성시키는 단계를 수행한다.

[154] 상기 (C) 단계에서 전기방사에 대한 설명은 상술한 (A) 단계에서와 동일하여 생략한다.

[155] 또한, (C) 단계에서 상기 제2 지지섬유 형성용액은 제1구현예에서 설명한 지지섬유 형성용액에 대한 설명과 동일하여 생략하며, 제2 지지섬유 형성용액은 제1 지지섬유 형성용액과 동일하거나 또는 섬유형성성분이 상이할 수 있고, 섬유형성성분이 동일하더라도 함량이 상이할 수 있는 등 목적에 따라 달리 설계될 수 있다.

[156] 다음으로, 상기 (C)단계 후 (D) 단계로써, 지지섬유매트 내부로 이온교환용액을 충전되도록 제조된 제2 지지섬유매트상에 이온교환용액을 분사시키는 단계를 더 수행할 수 있다. 이때, 상기 이온교환용액은 상술한 (B) 단계에서의 이온교환용액과 동일할 수 있다. 다만, 동일한 전하, 예를 들어 (B) 단계에서의 이온교환용액이 양이온교환성 성분을 포함하는 경우 (D) 단계에서의 이온교환용액도 양이온 교환성 성분을 포함하면 되고, 반드시 동일한 성분 및/또는 함량으로 이온교환성 성분이 사용될 필요는 없다.

[157] 또한, 상기 이온교환용액이 제2 지지섬유매트(123)를 충전시키고 남은 정도로 분사될 경우 제2 지지섬유매트(123)상에 이온교환용액은 별도의 이온교환층(124)을 형성할 수 있다.

[158] 본 발명의 바람직한 일구현예에 따르면, 마지막 단계인 상기 (C) 단계 후 또는 (D) 단계 이후에 (E) 단계로써, 열 및 압력 중 어느 하나 이상을 가하여 제1 지지섬유매트 및 제2 지지섬유매트를 압축시키고 이온교환용액을 지지섬유매트내 잔존하는 보이드에 침투시키는 단계를 더 수행할 수 있다.

[159] 상기 (E) 단계는 적층된 지지섬유매트의 기공도, 공경, 이온교환능, 전기적물성의 정도 조절을 위한 단계이다. 상기 적층된 지지섬유매트에 가해지는 열은 온도가 60 ~ 180 °C일 수 있고, 압력은 2psi 이하일 수 있으나 구체적인 이온교환막의 용도, 지지섬유 및 이온교환성분의 구체적인 종류에 따라 달라질 수 있어서 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 이온교환막의 용도가 액체필터 또는 공기필터의 용도인 이온교환막의 경우 상기 (E) 단계를 생략하거나 (E) 단계를 수행하더라도 가해지는 열 및/또는 압력이 낮을 수 있고, 및/또는 (E) 단계 수행시간도 짧을 수 있다. 또한, 동일한 필터의 용도일지라도 여과시키려는 목적물질의 크기에 따라 구체적으로 가해지는 열/압력/수행시간은 달라질 수 있다. 나아가, 만일 이온교환막의 용도가 전지분리막 용도인 경우 기공도가 낮을수록 요구하는 물성을 잘 만족할 수 있음에 따라 기공이 거의 없도록, 보다 바람직하게는 기공이 없도록 열 및 압력이 가해질 수 있다.

[160] 한편, 지지섬유매트에 기공을 불포함하도록 구현함에 반드시 상기 (E) 단계를 수행해야 하는 것은 아니며, 상술한 (B) 및 (D) 단계를 통해 이온교환용액이 지지섬유매트의 기공을 모두 충전시킬 경우에도 이온교환막의 기공은 존재하지

않을 수 있다.

- [161] 상술한 제조방법을 통해 제조된 본 발명의 제3구현예에 따른 이온교환막은 도 10에 도시된 것과 같이, 제1 지지섬유매트(210), 제2 지지섬유매트(220) 및 제3 지지섬유매트(230)를 포함해 복수개의 지지섬유 매트가 순차적으로 적층되며, 상기 지지섬유 매트들(210, 220, 230)에 있는 섬유간 공간에 이온교환성 성분(미도시)이 충전될 수 있다.
- [162] 또한, 도 11에 도시된 것과 같이 제1 지지섬유매트(121), 제2 지지섬유매트(123)가 적층되고, 상기 제1 지지섬유매트(121)의 섬유간 공간에 이온교환성 성분(122a)이 충전되고, 제2 지지섬유매트(123)의 섬유간 공간에 이온교환성 성분(124)이 충전되어 있으며, 상기 제1 지지섬유매트(121) 및 제2 지지섬유매트(123) 사이에는 제1 지지섬유매트(121)에 충전된 이온교환성 성분(122a)과 동일한 성분이 별도의 이온교환층(122a)을 형성하도록 구현될 수 있다.
- [163] 상기 이온교환층(122a)은 제1 지지섬유매트(121)에 과충진된 제1 이온교환성 성분(122a)에 의해 형성된 것일 수 있다. 도 12는 모식도임에 따라 이온교환층(22a) 층의 경계를 점선으로 나타내었으나 실제 이온교환막에서는 별도의 층으로 구분되기 보다는 제1 지지섬유매트(121) 및 제2 지지섬유매트(123) 사이에 갭이 있고 그 사이를 이온교환성 성분이 채우고 있는 것으로 보여질 수 있다. 또한, 제1 지지섬유매트(121)와 제2 지지섬유매트(123) 사이에 개재되어 있는 이온교환층은 그 성분이 반드시 제1 이온교환성 성분(122a)에 의한 것이 아니라 제2 이온교환성 성분(124)에 의한 것일 수 있고, 상기 이온교환층의 유래가 제조공정상 어느 단계에서 비롯된 것인지는 본 발명에서 특별히 한정하는 것은 아니다.
- [164] 또한, 도 12에 도시된 것과 같이, 제2 지지섬유매트(123)에 충전된 이온교환성 성분은 모두 제2 이온교환성 성분(124)이 아닐 수 있고, 제2 지지섬유매트(123)의 하부 표면부에 충전된 이온교환성 성분은 제1 이온교환성 성분(122a)이 충전된 것일 수도 있다.
- [165] 한편, 본 발명의 바람직한 제3구현예에 따른 이온교환막은 상기 복수개의 지지섬유매트 중 적어도 하나의 지지섬유매트는 섬유간 융착되어 형성된 3차원 네트워크 구조를 가지는 웹(web)영역을 포함할 수 있으며, 이는 상술한 도 4의 설명을 참조한다.
- [166] 또한, 상기 지지섬유매트(121,123)에 포함된 지지섬유의 직경은 평균직경은 0.1 ~ 100 μm 일 수 있다. 만일 지지섬유의 직경이 0.1 μm 미만일 경우 기계적 강도가 약해 지지섬유로써의 기능을 제대로 수행할 수 없고, 방사성이 저하될 수 있다. 또한, 만일 직경이 100 μm 를 초과하는 경우 제조된 이온교환막을 용도에 따라 열/압력을 가하여 지지섬유를 용융시킬 때 지지섬유의 용융이 쉽지 않고, 이에 따라 지지섬유 매트의 공경 조절이 용이하지 않을 수 있다. 다만, 상기 지지섬유의 직경범위에 제한되는 것은 아니고, 이온교환막이 사용되는 용도에

따라 섬유 직경 범위는 변경될 수 있다.

- [167] 상기 지지섬유 매트(121,123) 중에서 단일 지지섬유매트의 평균공경은 0.1~10 μm 일 수 있다. 만일 평균공경이 0.1 μm 미만의 경우 필터 용도에서 유량이 현저히 감소하게 되는 문제점이 있을 수 있다. 또한, 만일 평균공경이 10 μm 를 초과하는 경우 필터용도에서 여과효율의 저하를 초래할 수 있다. 다만, 상기 평균공경 범위에 제한되는 것은 아니고, 이온교환막이 사용되는 용도에 따라 평균공경은 변경될 수 있다.
- [168] 또한, 상기 지지섬유 매(121,123)트 중에서 단일 지지섬유매트의 두께는 0.1 ~ 200 μm 인 것이 바람직하며, 두께가 0.1 μm 미만일 경우 기계적 물성이 현저히 감소할 수 있고, 200 μm 를 초과할 경우 제조단가의 상승 및 이온교환막의 부피가 커져 한정된 공간에 구비되는 이온교환막의 양이 줄어드는 문제점이 있을 수 있다.
- [169] 한편, 상기 지지섬유매트 및 이온교환성 성분 각각의 총중량은 1: 0.5 ~ 0.9의 중량비를 가질 수 있고, 이를 통해 목적하는 물성을 만족하기에 더욱 적합할 수 있고, 특히 기계적강도가 담보되어 내구성 및 분리막의 용도일 경우 여과효율이나 에너지효율을 동시에 만족시킬 수 있다. 만일 이온교환성 성분이 지지섬유매트 중량에 대해 1: 0.5 중량비 보다 적게 포함될 경우 여과효율이나 에너지효율을 목적하는 수준으로 달성할 수 없으며, 또한, 만일 이온교환성 성분이 지지섬유매트 중량에 대해 1: 0.9 중량비를 초과하여 포함될 경우 기계적강도, 내구성 등이 저하될 우려가 있다.
- [170]
- [171] 상술한 본 발명의 일 구현예에 따른 이온교환막은 이를 포함하는 전지용 분리막으로 구현될 수 있다.
- [172] 상기 전지용 분리막은 이온교환막 자체로 구성되거나 전지용 분리막이 구비하는 통상의 다른 구성이 더 구비되어 구성될 수 있다. 이에 대한 일례로써, 기계적 강도의 보강을 위해 부직포와 같은 별도의 지지부재가 이온교환막의 일면에 더 포함될 수 있다. 상기 지지부재는 예를 들어, 코어로서 PP 섬유의 외주에 PE가 코팅된 이중 구조의 PP/PE 섬유로 이루어진 부직포, 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET: polyethyleneterephthalate) 섬유로 이루어진 PET 부직포, 셀룰로즈 섬유로 이루어진 부직포 중 어느 하나를 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 부직포의 평량, 두께 등은 목적에 따라 변경하여 사용할 수 있어 본 발명에서 특별히 한정하지 않는다.
- [173] 한편, 상기 전지용 분리막은 기공도가 5 % 이하, 보다 바람직하게는 3%이하, 보다 더 바람직하게는 1% 이하인 이온교환막일 수 있고, 더욱 바람직하게는 기공도가 0%인 무공의 이온교환막일 수 있고, 이와 같은 기공도가 현저히 적거나 무공의 이온교환막은 연료전지 또는 레독스플로우전지 등의 전지 분리막이 요구하는 기계적 물성 및 전기적 물성 등을 더욱 현저히 만족시킴에 따라 전지분리막의 용도로써 매우 적합할 수 있다.

[174] 또한, 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따른 전지용 분리막은 이를 구비하는 연료전지 또는 레독스플로우전지로 응용될 수 있는데, 전지용 분리막 이외에 연료전지 또는 레독스플로우전지에 구비되는 다른 구성은 통상의 구성을 그대로 채용할 수 있음에 따라 본 발명에서는 이를 특별히 한정하지 않으며, 상기 통상의 구성에 대한 설명도 생략한다.

[175] 또한, 목적에 따라 섬유매트 및/또는 부직포에는 무기물을 코팅하거나 충전시킬 수 있고, 상기 무기물은 니켈(Ni), 구리(Cu), 스텐레스 스틸(SUS), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 은(Ag), 금(Au), 알루미늄(Al) 중 적어도 하나 이상의 금속이나 이들의 산화물 등을 포함할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[176] 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[177]

[178] <실시예 1>

[179] 먼저, 지지섬유 방사용액을 제조하기 위하여 지지섬유형성성분으로 폴리비닐리덴플루오라이드(Arkema사, Kynar761) 12g을 디메틸아세트아마이드와 아세톤의 중량비를 90:10으로 하여 88g에 60°C의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시켜 혼합용액을 제조했다. 다음으로, 이온교환섬유 방사용액을 제조하기 위하여 이온교환섬유형성성분으로 음이온 교환 수지인 APS(PolyStyrene:VinylBenzeneChloride:MethylMethAcrylate = 1:1:2)수지 12g을 디메틸아세트아마이드 88g에 60°C의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시켜 혼합용액을 제조했다. 상기 방사용액들을 전기방사장치의 용액탱크 두 대에 각각 투입하고, 지지섬유 방사용액의 경우 15 μ l/min/hole의 속도로, 이온교환섬유형성성분의 경우 10 μ l/min/hole 토출하였다. 이때 방사구간의 온도는 28°C, 습도는 45%를 유지하고, 콜렉터와 방사노즐팁 간 거리를 25cm로 하였다.

[180] 고전압 발생기 두 대를 사용하여 각각의 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 45kV 이상의 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐 당 0.05MPa의 에어압력을 부여하여 도 1과 같이 방사시켜 지지섬유매트와 이온교환섬유매트가 제1지지섬유매트/제1이온교환섬유매트/제2지지섬유매트/제2이온교환섬유매트의 구조로 적층된 두께 100 μ m인 적층체를 제조하였다. 이때, 적층체에 포함된 전체 지지섬유매트와 전체 이온교환섬유매트의 중량비가 1:1이며, 단일의 지지섬유매트 및 단일의 이온교환섬유매트 두께가 각각 33 μ m, 17 μ m로 하여 두께비가 1:0.51이 되도록 제조하였다. 다음으로 적층된 섬유매트에 잔존하는 용매, 수분을 건조시키기 위해 140 및 1kgf/cm²로 열과 압력을 가해 캘린더링

공정을 실시하여 총 두께가 95 μ m이며, 기공도가 60%인 하기 표 1과 같은 이온교환막을 제조하였다.

[181]

[182] <실시예 2 ~ 8>

[183] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, 이온교환막에 구비된 지지섬유 및 이온교환섬유의 중량비, 단일의 섬유매트의 두께비를 하기 표 1 또는 표 2와 같이 변경하여 하기 표 1 또는 표 2와 같은 이온교환막을 제조하였다.

[184]

[185] <비교예 1>

[186] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, 지지섬유방사용액을 방사하지 않고, 이온교환섬유 방사용액만을 방사하여 하기 표 2와 같은 이온교환막을 제조하였다.

[187]

[188] <비교예 2>

[189] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, 지지섬유방사용액을 방사한 후 총 두께 100 μ m인 지지섬유매트를 제조한 후 동일조건으로 캘린더링 실시하여 두께가 95 μ m인 지지막을 제조하였다. 당해 지지막을 음이온 교환 수지인 APS(PolyStyrene:VinylBenzeneChloride:MethylMethAcrylate = 1:1:2)수지 8g을 디메틸아세트아마이드 92g에 60°C의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시켜 혼합용액에 1시간 침지시킨 후 80°C온도로 건조시켜 하기 표 2와 같은 이온교환막을 제조하였다.

[190]

[191] <실험예 1>

[192] 실시예 및 비교예에서 제조된 이온교환막에 대하여 하기의 물성을 평가하여 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[193]

[194] 1. 치수변화도(%)

[195] 이온교환막의 기계적강도를 가늠하기 위하여 막의 치수 변화도를 측정하였다. 구체적으로 제조된 막을 24시간 동안 증류수에 담근 후 젖은 막의 부피(V_{wet})를 측정하고 상기 젖은 막을 120에서 24시간 동안 다시 진공건조시켜 부피(V_{dry})를 측정하였다. 이들 측정된 수치를 하기 식 1에 대입하여 치수 변화도를 계산하였다.

[196] [식 1]

[197]
$$\text{치수변화도}(\%) = (V_{wet} - V_{dry}) \times 100 / V_{dry}$$

[198] 치수변화가 클수록 기계적 강도가 좋지 않고, 내구성까지 좋지 않다고 볼 수 있다.

[199] 2. 레독스플로우 전지용도의 분리막 성능

[200] 셀 안에 표면적이 30cm²인 이온교환막을 중심에 위치시킨 후, 상기 이온교환막

양면에 양쪽 전극으로써 카본펠트(GF020, JMTG) 한쌍, 흑연판(Graphite plate) 한쌍, 집전판 한 쌍 및 경판(End plate)을 순차적으로 위치시킨 후, 충/방전기(WBCS 3000, WonAtech), 펌프, 이온교환막으로 양분된 셀의 한쪽 영역으로 연결된 양극 전해액 탱크 및 셀의 다른쪽 영역에 연결된 음극 전해액 탱크를 포함하는 레독스 흐름전지를 제조하였다. 이때, 상기 양극 전해액 탱크에는 황산 2.0 M 및 옥시황산바나듐 1.0 M을 포함하는 용액 40 ml를 채우고, 상기 음극전해액 탱크에는 황산 2.0 M 및 V3+ 1.0 M을 포함하는 용액 40 ml 채웠다.

[201] 충전은 전류 밀도를 60mA/cm²으로 유지하여 1.5V까지 진행하였고, 방전은 동일한 전류밀도로 1.0V까지 진행하여 충/방전 사이클에 대한 성능을 측정하였다.

[202] 이때, 각 사이클에서 시간에 따른 전압의 변화를 측정하여 하기 식 2에 따라 각 사이클에서의 에너지효율을 계산하였으며, 충/방전 사이클 10회 때 실시예1의 에너지 효율을 100%로 기준하여 나머지 실시예 및 비교예의 충/방전 사이클 10회때 에너지 효율을 상대적으로 표시했다. 또한, 각각의 실시예/비교예의 최초 1사이클에서의 에너지 효율에 비해 2% 에너지 효율이 감소한 사이클을 함께 표시하였다.

[203] [식 2]

[204]

$$\text{Energy Efficiency} = \frac{\int_0^t I_d V_d dt}{\int_0^t I_c V_c dt}$$

[205] (Energy Efficiency : 에너지효율, Id : 방전 전류량, Ic : 충전 전류량, V : 방전 전압, VC : 충전 전압, t : 충전 시간 또는 방전 시간)

[206] [표1]

	실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	실시 예5	실시 예6
단일 지지섬유매트 두께(μm)	33	33	33	33	33	45
단일 이온교환섬유매트 두께(μm)	17	17	17	17	17	5
지지섬유매트 : 이온교환섬유매트 중량비	1:1	1:0.5	1:0.8	1:1.4	1:1.6	1:1
지지섬유매트 : 이온교환섬유매트 두께비	1:0.51	1:0.51	1:0.51	1:0.51	1:0.51	1:0.11
치수변화도(%)	3	2	2	6	15	1
에너지효율(%)	100	80	97	102	104	69
에너지효율2% 감소했을 때 사이클 수(회)	802	846	825	760	594	863

[207] [표2]

	실시예7	실시예8	비교예1	비교예2
단일 지지섬유매트 두께(μm)	29.4	26	0	100
단일 이온교환섬유매트 두께(μm)	20.6	24	100	0
지지섬유매트 : 이온교환섬유매트 중량비	1:1	1:1	-	-
지지섬유매트 : 이온교환섬유매트 두께비	1:0.7	1:0.92	-	-
치수변화도(%)	5	22	68	1
에너지효율(%)	105	110	22	92
에너지효율2% 감소했을 때 사이클 수(회)	799	640	13	730

[208] 표 1 및 표 2를 통해 확인할 수 있듯이,

[209] 이온교환섬유를 통해서만 이온교환막을 제조한 비교예1의 경우 실시예들에 비해 치수변화가 현저히 큼에 따라서 내구성이 좋지 않고, 10회 충/방전 사이클에서의 에너지효율이 실시예 1에 대비 22%에 지나지 않으며, 에너지효율을 오랜기간 유지할 수 없음을 확인할 수 있다.

[210] 또한, 지지섬유매트에 이온교환액을 충전한 비교예 2의 경우 실시예1에 비해 에너지효율이 감소했으며, 에너지효율의 유지기간도 짧아진 것을 확인할 수 있다. 비교예2의 에너지효율이 실시예1보다 적은 것은 이온교환액이 지지섬유매트에 100% 충전되지 않음에 기인한 것으로 예상된다.

[211] 또한, 실시예 중에서도 지지섬유매트 전체와 이온교환섬유매트 전체 각각의 중량비가 바람직한 범위를 벗어난 실시예2, 실시예 5의 경우 실시예1에 대비하여 물성이 저하되었고, 바람직한 중량비를 만족하는 경우에도 단일의 지지섬유매트, 단일의 이온교환섬유매트의 두께비가 바람직한 범위를 벗어난 실시예 6 및 실시예 8의 경우 물성이 저하된 것을 확인할 수 있다.

[212]

[213] <실시예9>

[214] 먼저, 지지성분으로 폴리비닐리덴플루오라이드(Arkema사, Kynar761) 12g을 디메틸아세트아마이드와 아세톤의 중량비를 90:10으로 하여 88g에 60의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시켜 제1혼합용액을 제조했다. 다음으로, 이온교환성 성분으로 음이온 교환 수지인

APS(PolyStyrene:VinylBenzeneChloride:MethylMethAcrylate = 1:1:2)수지 12g을 디메틸아세트아마이드 88g에 60의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시켜 제2혼합용액을 제조했다. 이후 상기 제1혼합용액과 제2혼합용액을

다시 혼합하여 교반하여 방사용액을 제조하되, 지지성분 100 중량부에 대해 이온교환성 성분이 50중량부가 되도록 하여 혼합하였다. 제조된 방사용액을 전기방사장치의 용액탱크에 투입하고, $15\mu\text{l}/\text{min}/\text{hole}$ 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 28, 습도는 45%를 유지하고, 콜렉터와 방사노즐팁 간 거리를 25cm로 하였다.

- [215] 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 45kV 이상의 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐 당 0.05MPa의 에어압력을 부여하여 도 1과 같이 방사시켜 섬유매트를 제조하였다. 이후 섬유매트에 잔존하는 용매, 수분을 건조시키기 위해 140 및 $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ 로 열과 압력을 가해 캘린더링 공정을 실시하여 총 두께가 $95\mu\text{m}$ 이며, 기공도가 65%인 하기 표 3과 같은 이온교환막을 제조하였다.

[216]

[217] <실시에 10 ~ 13>

- [218] 실시예 9와 동일하게 실시하여 제조하되, 방사용액의 지지성분 및 이온교환성 성분의 함량을 하기 표 3과 같이 변경하여 하기 표 3과 같은 이온교환막을 제조하였다

[219]

[220] <비교예 3>

- [221] 실시예 9와 동일하게 실시하여 제조하되, 방사용액에 지지성분을 불포함 시켜 하기 표 3과 같은 이온교환막을 제조하였다.

[222]

[223] <비교예 4>

- [224] 지지섬유체를 제조하기 위하여 지지섬유형성성분으로 폴리비닐리덴플루오라이드(Arkema사, Kynar761) 12g을 디메틸아세트아마이드와 아세톤의 중량비를 90:10으로 하여 88g에 60°C의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시켜 방사용액을 제조했다. 상기 방사용액을 전기방사장치의 용액탱크에 투입하고, $15\mu\text{l}/\text{min}/\text{hole}$ 의 속도로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 28°C, 습도는 45%를 유지하고, 콜렉터와 방사노즐팁 간 거리를 25cm로 하였다. 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 45kV 이상의 전압 및 방사 팩 노즐 당 0.05MPa의 에어압력을 부여하여 방사시켜 두께 $100\mu\text{m}$ 인 지지섬유매트를 제조하였다. 이후 섬유매트에 잔존하는 용매, 수분을 건조시키기 위해 140 및 $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ 로 열과 압력을 가해 캘린더링 공정을 실시하여 총 두께가 $95\mu\text{m}$ 인 지지막을 제조하였다. 이후 상기 지지막을 음이온 교환 수지인 APS(PolyStyrene:VinylBenzeneChloride:MethylMethAcrylate = 1:1:2)수지 8g을 디메틸아세트아마이드 92g에 60°C의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시켜 혼합용액에 1시간 침지시킨 후 80°C온도로 건조시켜 하기 표 3과 같은 이온교환막을 제조하였다.

[225]

[226] <실험예2>

[227] 실시예 9 내지 13 및 비교예 3 내지 4에서 제조된 이온교환막에 대하여 하기의 물성을 평가하여 하기 표 3에 나타내었다.

[228] 이때, 치수변화도 및 레독스플로우 전지용도의 분리막 성능은 실험예1의 평가방법과 동일하게 하여 평가를 수행했고, 분리막성능의 에너지효율의 경우 실시예 9를 기준으로 실시예 10 내지 13 및 비교예 3 내지 4의 에너지효율을 상대적으로 나타내었다.

[229] 1. 제사성

[230] 섬유메트 표면에 대해 2000배 배율로 SEM 사진을 촬영하여 촬영된 이미지 상에서 섬유의 전체 개수 및 비드개수를 카운팅 한 후, 하기의 식 3에 따라서 제사성을 계산하였다.

[231] [식 3]

[232] 제사성(%) = (전체섬유개수 - 비드개수) × 100 / 전체 섬유개수

[233] [표3]

		실시 예9	실시 예10	실시 예11	실시 예12	실시 예13	비교 예3	비교 예4
방 사 용 액	지지성분 함량(중량부)	100	100	100	100	100	0	100
	이온교환성성분 함량(중량부)	50	10	25	75	90	100	0
이 온 교 환 막	치수변화도(%)	9	2	4	12	25	68	1
	제사성(%)	99	100	100	96	78	76	100
	에너지효율(%)	100	46	78	106	110	25	109
	에너지효율2% 감소했을 때 사이클 수(회)	716	902	705	658	493	14	730

[234]

[235] 상기 표 3을 통해 확인할 수 있듯이,

[236] 이온교환섬유를 통해서만 이온교환막을 제조한 비교예3의 경우 실시예들에 비해 치수변화가 현저히 큼에 따라서 내구성이 좋지 않고, 10회 충/방전 사이클에서의 에너지효율이 실시예 9에 대비 25%에 지나지 않으며, 에너지효율을 오랜기간 유지할 수 없음을 확인할 수 있다.

[237] 한편, 지지막에 이온교환용액을 충전한 통상의 이온교환막인 비교예4의 경우 실시예9와 비교하여 물성이 다소 우위에 있으나 침지시간이 별도로 소요됨에

따라서 생산성에 있어서 실시예9가 더 우수함을 확인할 수 있다.

[238]

[239] 또한, 실시예 중에서도 방사용액내 이온교환성 성분의 함량이 과소 또는 과도한 실시예10, 실시예 13은 실시예9에 대비하여 모든 물성을 동시에 만족시키기 어려운 것을 확인할 수 있다.

[240]

[241] <실시예 14>

[242] 먼저, 지지섬유매트를 제조하기 위한 방사용액을 제조하기 위하여 지지섬유형성성분으로 폴리비닐리덴플루오라이드(Arkema사, Kynar761) 12g을 디메틸아세트아마이드와 아세톤의 중량비를 90:10으로 하여 88g에 60°C의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시킨 혼합용액을 제조했다. 다음으로, 이온교환용액을 제조하기 위하여 이온교환성 성분으로 음이온 교환 수지인 APS(PolyStyrene:VinylBenzeneChloride:MethylMethAcrylate = 1:1:2)수지 8g을 디메틸아세트아마이드 92g에 60°C의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시켜 혼합용액을 제조했다. 상기 방사용액 및 이온교환용액을 전기방사장치의 용액탱크 두 대에 각각 투입하고, 방사용액의 경우 15 μ l/min/hole의 속도로, 이온교환용액의 경우 10 μ l/min/hole 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 28°C, 습도는 45%를 유지하고, 콜렉터와 방사노즐팁 간 거리를 25cm로 하였다.

[243] 고전압 발생기 두 대를 사용하여 각각의 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 45kV 이상의 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐 당 0.05MPa의 에어압력을 부여하여 도 1과 같이 방사시켜 제1지지섬유매트/분사된 제2이온교환용액의 구조를 갖는 적층체를 제조하였다. 이때, 적층체에 포함된 전체 지지섬유매트와 전체 이온교환성 성분의 중량비가 1:0.67이었다. 다음으로 적층체에 잔존하는 용매, 수분을 건조시키기 위해 140 및 1kgf/cm²로 열과 압력을 가해 캘린더링 공정을 실시하여 총 두께가 95 μ m 인 하기 표 4와 같은 이온교환막을 제조하였다.

[244]

[245] <실시예15 ~ 18>

[246] 실시예 14와 동일하게 실시하여 제조하되, 이온교환막에 구비된 지지섬유매트 및 이온성성분의 중량비를 하기 표 4와 같이 변경하여 하기 표 4와 같은 이온교환막을 제조하였다.

[247]

[248] <비교예 5>

[249] 실시예 14와 동일하게 실시하여 제조하되, 지지섬유방사용액을 방사하지 않고, 이온교환용액만을 방사하여 하기 표 4와 같은 이온교환막을 제조하였다. 이때 이온교환용액은 APS 12g을 디메틸아세트아마이드 88g에 용해시킨 혼합용액을 사용하였다.

[250]

[251] <비교예 6>

[252] 실시예 14와 동일하게 실시하여 제조하되, 이온교환용액을 분사하지 않고, 지지섬유매트에 대한 방사용액만을 방사하여 총 두께 100 μ m인 지지섬유매트를 제조한 후 동일조건으로 캘린더링 실시하여 두께가 95 μ m인 지지막을 제조하였다. 당해 지지막을 음이온 교환 수지인

APS(PolyStyrene:VinylBenzeneChloride:MethylMethAcrylate = 1:1:2)수지 8g을 디메틸아세트아마이드 92g에 60°C의 온도로 6시간 마그네틱바를 사용하여 용해시킨 이온교환용액에 1시간 침지시킨 후 80°C온도로 건조시켜 하기 표 4와 같은 이온교환막을 제조하였다.

[253]

[254] <실험예3>

[255] 실시예 14 내지 18 및 비교예 5 내지 6에서 제조된 이온교환막에 대하여 실험예1에 따른 방법으로 레독스플로우 전지용도의 분리막 성능을 평가하여 하기 표 4에 나타내었다. 이때 실시예 14의 에너지효율을 100%로 기준하여 나머지 실시예 15 내지 18 및 비교예 5 내지 6에 따른 이온교환막의 에너지효율을 상대적으로 나타내었다.

[256] [표4]

	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	비교예 5	비교예 6
전체 지지섬유매트: 총 이온교환성 성분(중량비)	1:0.67	1:0.45	1:0.52	1:0.85	1:0.92	0	100
에너지 효율(%)	100	82	95	104	104	23	97
에너지 효율2% 감소했을 때 사이클 수(회)	735	760	756	718	675	13	730

[257] 상기 표 4를 통해 확인할 수 있듯이,

[258] 이온교환섬유를 통해서만 이온교환막을 제조한 비교예5의 경우 실시예들에 비해 10회 충/방전 사이클에서의 에너지효율이 실시예14에 대비 23%에 지나지 않으며, 에너지효율을 오랜기간 유지할 수 없음을 확인할 수 있다.

[259] 한편, 지지막에 이온교환용액을 충전한 통상의 이온교환막인 비교예6의 경우 실시예14와 비교하여 물성이 유사하나 침지시간이 별도로 소요됨에 따라서 생산성에 있어서 실시예14가 더 우수함을 확인할 수 있다.

[260] 또한, 실시예 중에서도 섬유매트 총중량에 대비하여 이온교환성 성분의 함량이 과소 또는 과도한 실시예15, 실시예 18은 실시예14에 대비하여 에너지 효율 및

에너지 효율의 유지성에 있어서 좋지 않은 것을 확인할 수 있다.

[261]

[262] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시 예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시 예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.

청구범위

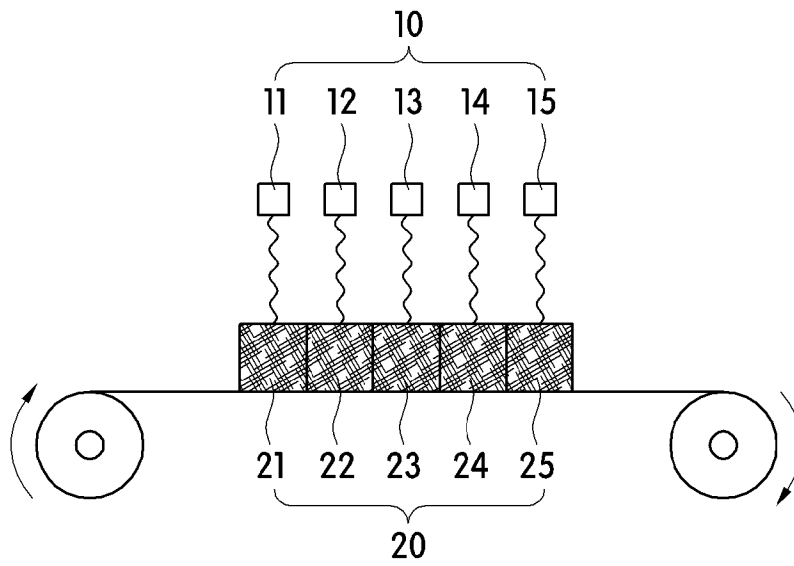
- [청구항 1] (1) 지지섬유 형성용액 및 이온교환섬유 형성용액 각각을 전기방사하여 지지섬유가 축적된 지지섬유매트(mat) 및 이온교환섬유가 축적된 이온교환섬유매트(mat)가 교호적층된 적층체를 제조하는 단계;를 포함하는 이온교환막의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 지지섬유 형성용액은 지지섬유 형성성분을 포함하고,
 상기 지지섬유 형성성분은 폴리아미드(polyimides),
 폴리아믹스산(polyamic acid), 폴리카프로락톤(polycaprolactone),
 폴리에테리미드(polyetherimide), 나일론(nylon),
 폴리아라미드(polyaramid), 폴리벤질글루타메이트(polybenzyl-glutamate),
 폴리페닐렌테레프탈아마이드(polyphenyleneterephthalamide),
 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),
 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리스티렌(polystyrene),
 셀룰로오스(cellulose), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate),
 폴리락틱산(polylactic acid; PLA), 폴리글리콜산(polyglycolic acid; PGA),
 폴리락틱-co-글리콜산,
 폴리{폴리(에틸렌옥사이드)테레프탈레이트-co-부틸렌테레프탈레이트}(PEOT/PBT), 폴리포스포에스터(polyphosphoester; PPE),
 폴리포스파젠(PPA), 폴리안하이드라이드(Polyanhydride; PA),
 폴리오르쏘에스터{poly(ortho ester; POE)},
 폴리(프로필렌푸마레이트)-디아크릴레이트{poly(propylene fumarate)-diacrylate; PPF-DA}, 폴리비닐알콜, 폴리에스테르, 폴리우레탄,
 폴리염화비닐, 폴리테트라플로루오에틸렌(PTFE, polytetra fluoroethylene),
 폴리에틸렌테트라플로루오에틸렌(ETFE, polyethylene tetrafluoro ethylene), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, polyvinylidene fluoride),
 에틸렌클로로트리플로루오에틸렌(ECTFE, Ethylene Chlorotrifluoroethylene) 및 폴리클로로트리플로루오에틸렌(PCTFE, polychlorotrifluoro ethylene) 및 폴리(스티렌-co-무수말레산)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 이온교환막의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 상기 지지섬유 형성용액은 지지섬유 형성성분을 5 ~ 30 중량%로 포함하며,
 상기 이온교환섬유 형성용액은 양이온성 이온교환섬유 형성성분 또는 음이온성 이온교환섬유 형성성분을 5 ~ 60 중량%로 포함하는 이온교환막의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 이온교환섬유 형성용액은

양이온성 이온교환섬유 형성성분을 포함하는 제1 이온교환섬유 형성용액 및 음이온성 이온교환섬유 형성성분을 포함하는 제2 이온교환섬유 형성용액을 포함하며,
 상기 제1 이온교환섬유 형성용액 및 제2 이온교환섬유 형성용액 각각은 분리된 별도의 이온교환섬유매트를 형성하도록 전기방사 되는 이온교환막의 제조방법.

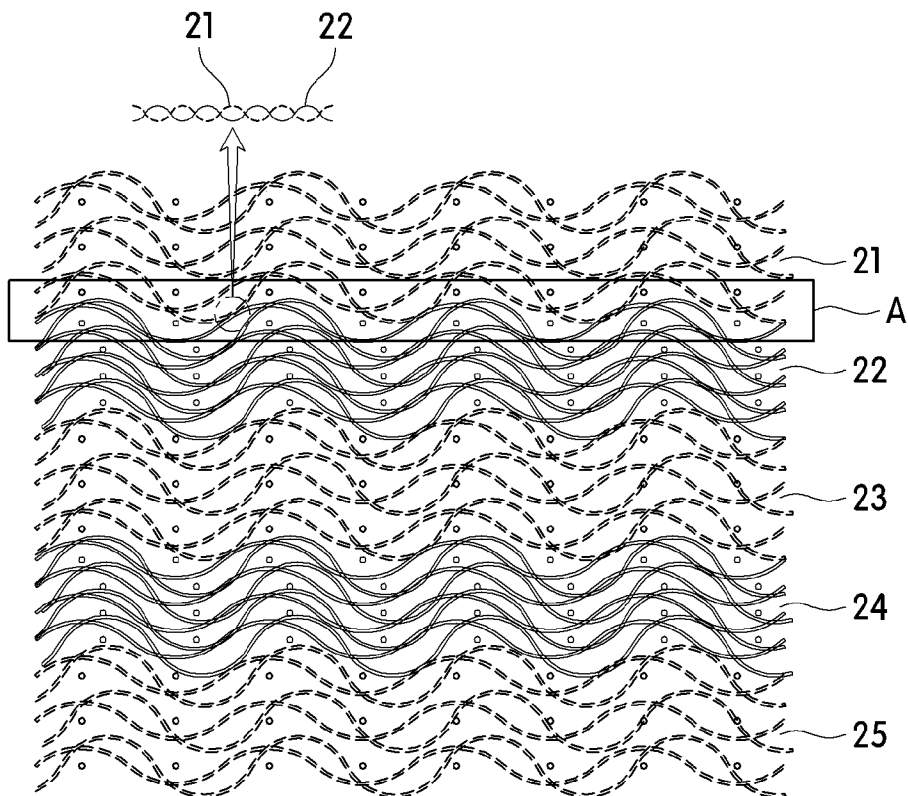
- [청구항 5] 제1항에 있어서, (1) 단계 이후,
 (2) 상기 적층체에 열 및 압력을 가하여 지지섬유매트에 포함된 적어도 일부의 지지섬유를 용융시키고, 용융된 지지섬유의 적어도 일부를 이온교환섬유매트의 기공에 침투시키는 단계;를 더 포함하는 이온교환막의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 지지섬유의 용점이 이온교환섬유의 용점보다 낮은 것을 특징으로 하는 이온교환막의 제조방법.
- [청구항 7] 지지섬유매트; 및 이온교환섬유매트;가 교호적층된 이온교환막.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
 상기 지지섬유매트 및 이온교환섬유매트 중 어느 하나 이상의 섬유매트는 섬유간 융착되어 형성된 3차원 네트워크 구조의 웹(web) 영역을 포함하는 이온교환막.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
 상기 지지섬유매트 및 이온교환섬유매트는 중량비가 1: 0.8 ~ 1.5이며, 단일의 지지섬유매트 및 단일의 이온교환섬유 매트의 두께비가 1: 0.2 ~ 0.8인 이온교환막.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
 지지섬유매트에 포함된 지지섬유의 평균직경은 0.1 ~ 100 μm 이고, 상기 이온교환섬유매트에 포함된 이온교환섬유의 평균직경은 100 ~ 2000nm인 이온교환막.
- [청구항 11] 제7항에 있어서,
 단일의 지지섬유매트 평균공경은 0.1 ~ 10 μm 이고, 단일의 이온교환섬유매트 평균공경은 0.1 ~ 1 μm 인 이온교환막.
- [청구항 12] 지지섬유매트; 및 이온교환섬유매트;가 교호적층되며,
 상기 이온교환섬유매트에 구비된 이온교환섬유 중 일 이온교환섬유의 표면 적어도 일부분에는 인접하여 배치된 지지섬유매트에 구비된 지지섬유가 용융되어 융착된 융착부를 포함하는 이온교환막.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
 상기 지지섬유매트 및 이온교환섬유매트는 중량비가 1: 0.8 ~ 1.5이며, 단일의 지지섬유매트 및 단일의 이온교환섬유 매트의 두께비가 1: 0.2 ~ 0.8인 이온교환막.

- [청구항 14] 이온교환섬유매트; 및
상기 이온교환섬유 매트의 섬유간 공간을 채워 이온교환섬유를 지지하는 지지체;를 포함하는 이온교환막.
- [청구항 15] 제7항에 있어서,
상기 이온교환막은 액체용 필터, 공기용 필터, 축전식 탈염장치(capacitive deionization, CDI), 전기투석(electrodialysis, ED) 또는 전지분리막 용도인 이온교환막.

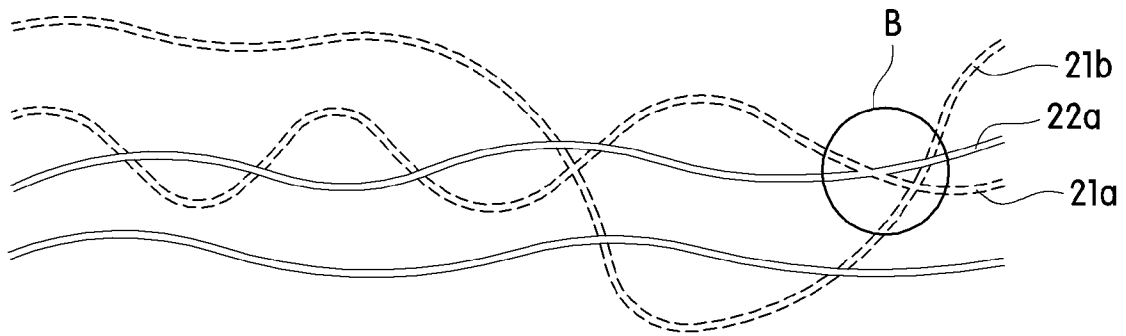
[도1]



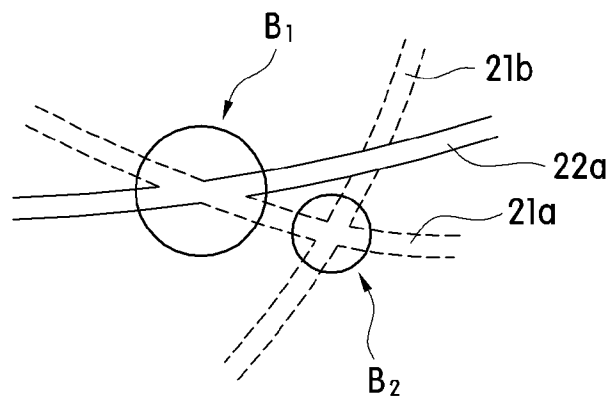
[도2]



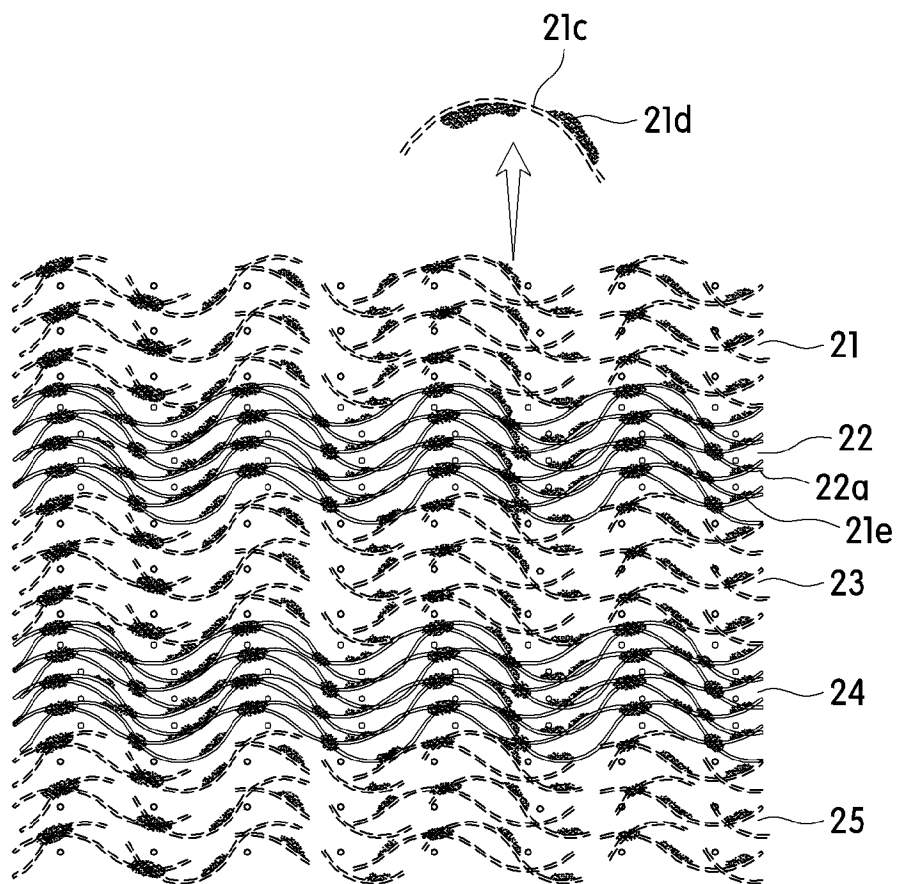
[도3]



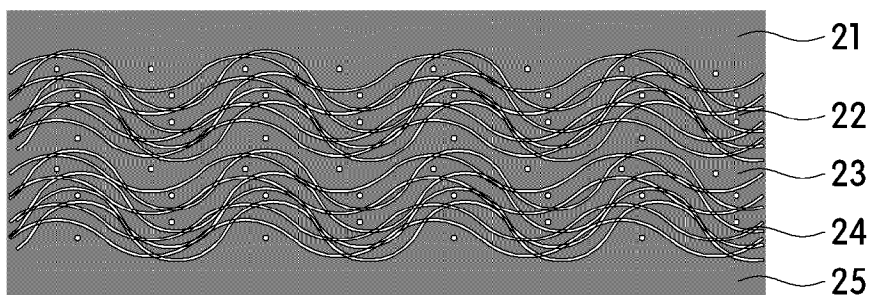
[도4]



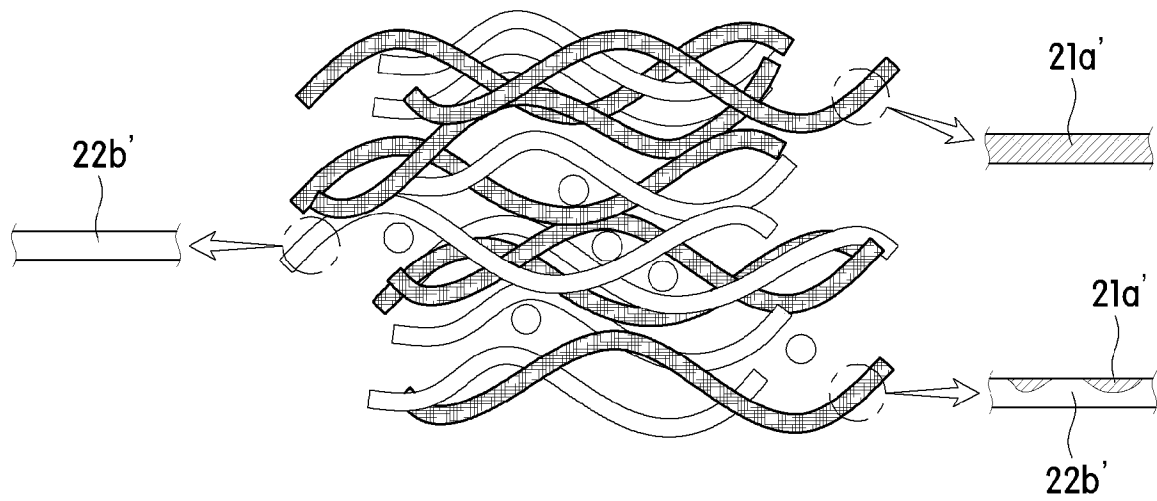
[도5]



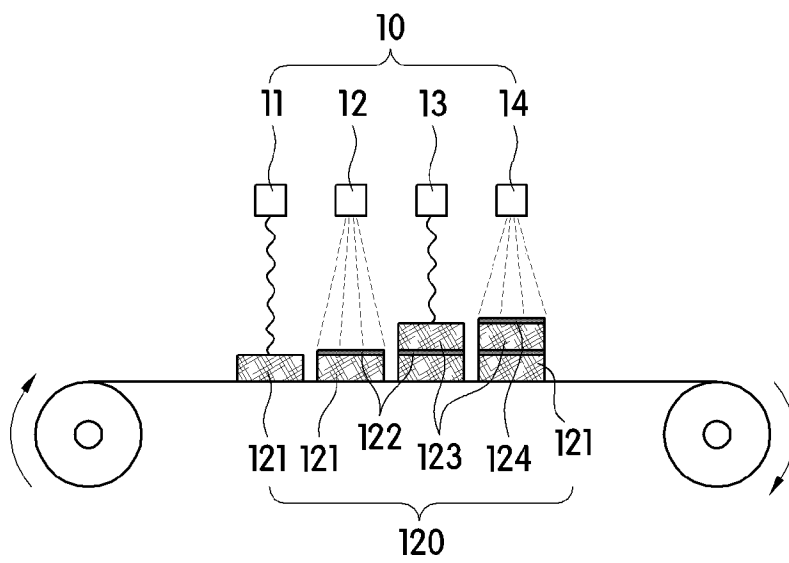
[도6]



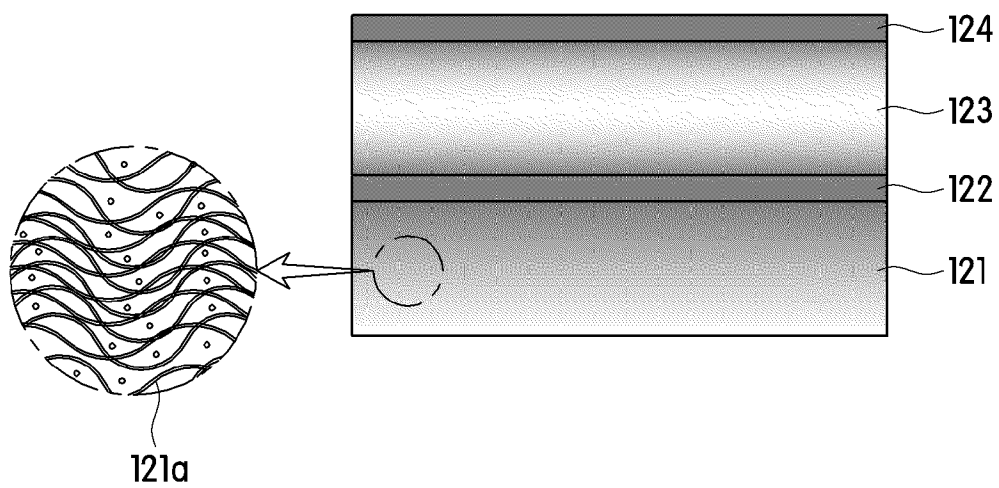
[도7]



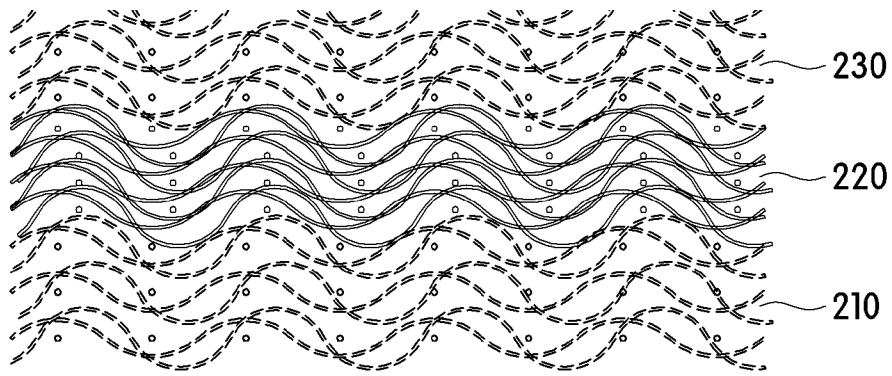
[도8]



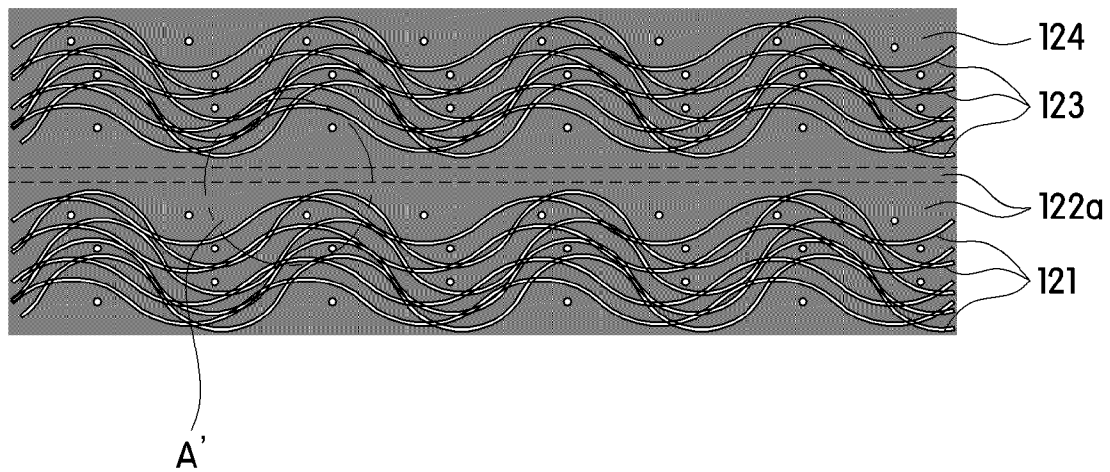
[도9]



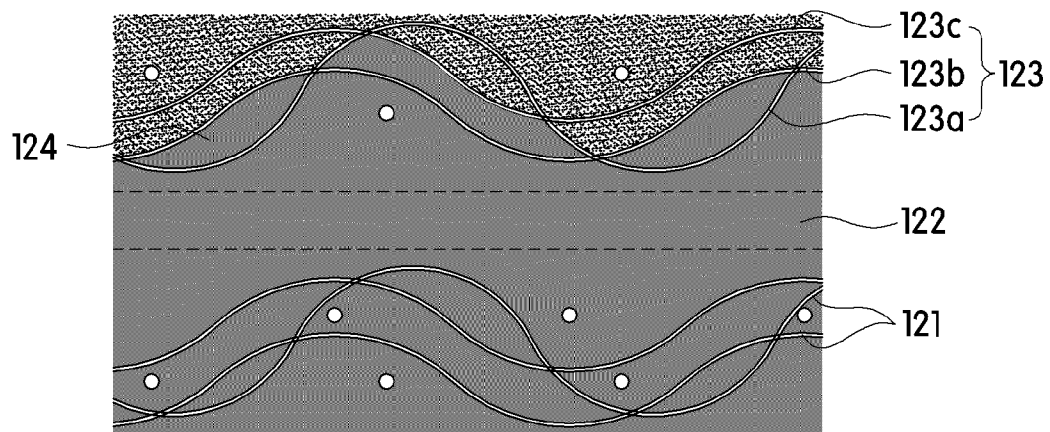
[도10]



[도11]



[도12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/010423**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 2/14(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 8/0221(2016.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, D04H 1/728(2012.01)i, C02F 1/469(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)

H01M 2/14; H01M 8/02; B01D 71/32; B01D 39/16; B01D 69/12; B01D 39/14; B01D 69/02; C08J 5/22; H01M 2/16; H01M 8/0221; C08L 101/00; D04H 1/728; C02F 1/469

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: ion exchange, spinning, spinning, fiber, non-woven fabric, web, support, substrate, base material, alternation, cross, mixed weaving

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-202116 A (KURITA WATER IND. LTD. et al.) 10 September 2009 See claims 1-6; paragraphs [0021]-[0023], [0028], [0032], [0043]; figure 1.	1-4,7,9-11,15
Y		5-6,8,12-14
Y	KR 10-2014-0103866 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 27 August 2014 See claims 1-4; paragraph [0053].	5-6,12-13
Y	KR 10-2014-0137194 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 02 December 2014 See paragraph [0095].	8
Y	JP 2005-285549 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY et al.) 13 October 2005 See abstract; claim 1; figure 1.	14
A	KR 10-1422918 B1 (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 23 July 2014 See the entire document.	1-15



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

10 FEBRUARY 2017 (10.02.2017)

Date of mailing of the international search report

13 FEBRUARY 2017 (13.02.2017)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/010423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-202116 A	10/09/2009	JP 5177506 B2	03/04/2013
KR 10-2014-0103866 A	27/08/2014	CN 104994928 A US 2015-0360157 A1 WO 2014-126443 A1	21/10/2015 17/12/2015 21/08/2014
KR 10-2014-0137194 A	02/12/2014	KR 10-1619235 B1	10/05/2016
JP 2005-285549 A	13/10/2005	NONE	
KR 10-1422918 B1	23/07/2014	KR 10-2014-0031738 A US 2014-0065906 A1	13/03/2014 06/03/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/14(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 8/0221(2016.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, D04H 1/728(2012.01)i, C02F 1/469(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/14; H01M 8/02; B01D 71/32; B01D 39/16; B01D 69/12; B01D 39/14; B01D 69/02; C08J 5/22; H01M 2/16; H01M 8/0221; C08L 101/00; D04H 1/728; C02F 1/469

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: 이온교환, 방사, 스피닝, 섬유, 부직포, 웹, 지지, 기재, 모재, 교호, 교차, 교직

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2009-202116 A (KURITA WATER IND. LTD. 등) 2009.09.10 청구항 1-6; 단락 [0021]-[0023], [0028], [0032], [0043]; 도면 1 참조.	1-4, 7, 9-11, 15
Y		5-6, 8, 12-14
Y	KR 10-2014-0103866 A (주식회사 아모그린텍) 2014.08.27 청구항 1-4; 단락 [0053] 참조.	5-6, 12-13
Y	KR 10-2014-0137194 A (주식회사 아모그린텍) 2014.12.02 단락 [0095] 참조.	8
Y	JP 2005-285549 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY 등) 2005.10.13 요약; 청구항 1; 도면 1 참조.	14
A	KR 10-1422918 B1 (삼성전기주식회사) 2014.07.23 전체 문헌 참조.	1-15

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 02월 10일 (10.02.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 02월 13일 (13.02.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



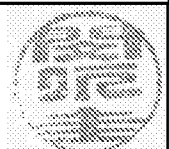
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-202116 A	2009/09/10	JP 5177506 B2	2013/04/03
KR 10-2014-0103866 A	2014/08/27	CN 104994928 A	2015/10/21
		US 2015-0360157 A1	2015/12/17
		WO 2014-126443 A1	2014/08/21
KR 10-2014-0137194 A	2014/12/02	KR 10-1619235 B1	2016/05/10
JP 2005-285549 A	2005/10/13	없음	
KR 10-1422918 B1	2014/07/23	KR 10-2014-0031738 A	2014/03/13
		US 2014-0065906 A1	2014/03/06