



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년05월07일
(11) 등록번호 10-0827248
(24) 등록일자 2008년04월28일

(51) Int. Cl.

B01D 69/00 (2006.01) *B01D 71/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0008097

(22) 출원일자 2007년01월25일

심사청구일자 2007년01월25일

(56) 선행기술조사문헌

Separations Program Heavy Element Chemistry
Program Contractor's Meeting, 2005, Apr.
27-30

J. Membrane Science, 2006, vol. 283,
p.366-372

Eur. Phys. J. E, 2001, vol.5, p. 29-39

J. Membrane Science, 1995, vol. 100,
p.229-238

전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자

한밭대학교 산학협력단

대전 유성구 덕명동 산16-1

(72) 발명자

홍성욱

대전 서구 만년동 강변아파트 102-703

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

심사관 : 김대영

(54) 다층 고분자 전해질 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다층 고분자 전해질 분리막 (multilayer polyelectrolyte membrane)의 제조 방법 및 이로부터 제조된 투과성이 좋고 이온 혼합물로부터 불소 이온의 분리가 가능한 분리막에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 이온 혼합물로부터 불소 이온의 분리가 가능한 분리막을 제조하는데 있어서 고분자 전해질 층을 다공성 지지막 위에 형성시켜 분리막을 제조한다. 이렇게 제조된 분리막은 이온 혼합물로부터 불소 이온을 분리할 뿐만 아니라 투과성이 좋고 장시간의 운전상황에서도 분리 성능을 오랫동안 지속하는 특성을 나타낸다.

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 고분자막, 다공성 세라믹막 또는 다공성 탄소막에서 선택되는 다공성 지지막; 과

상기 다공성 지지막의 한면 또는 양면에 음이온 고분자 전해질과 보조염을 용매에 용해하여 pH가 1 ~ 12, 보조염의 농도가 0.01 ~ 5M, 고분자 전해질의 농도가 0.0001M ~ 1M인 용액으로 제조한 음이온 고분자 전해질용액과, 양이온 고분자 전해질과 보조염을 용매에 용해하여 pH가 1 ~ 12, 보조염의 농도가 0.01 ~ 5M, 고분자 전해질의 농도가 0.0001M ~ 1M인 용액으로 제조한 양이온 고분자 전해질용액을 교대로 한층 이상 적층하여 일면의 두께가 10 ~ 100nm인 고분자 전해질 코팅층; 을 포함하며,

상기 음이온 고분자 전해질은 폴리(스티렌 설포네이트), 폴리(아크릴산), 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(비닐 설페이트), 폴리(3-설포프로필 메타크릴레이트), 폴리(비닐 설포네이트), 폴리(아크릴아미도-2-메틸-프로파네설포네이트)에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용하고, 상기 양이온 고분자 전해질은 폴리(디알릴디메틸암모늄클로라이드), 폴리(아릴 아민 클로라이드), 폴리(에틸렌 이민), 폴리(아크릴 아마이드), 폴리(비닐 아민)에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용하고,

상기 보조염은 NaCl, NaBr, NaF, MnCl₂, CaCl₂, KCl, NaI, LiCl, RbCl, CsCl, HCl에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속염을 사용하는 것을 특징으로 하는 불소이온을 선택적으로 분리하는 다층 고분자 전해질 분리막.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 다공성 고분자막은 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene), 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene), 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 고 결정성 폴리프로필렌 (high crystalline polypropylene), 폴리에틸렌-프로필렌 공중합체(polyethylene-propylene copolymer), 폴리에틸렌-부틸렌 공중합체(polyethylene-butylene copolymer), 폴리에틸렌-헥센 공중합체(polyethylene-hexene copolymer), 폴리에틸렌-옥텐 공중합체(polyethylene-octene copolymer), 폴리스티렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-butylene-styrene copolymer), 폴리스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-ethylene-butylene-styrene copolymer), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenylene oxide), 폴리술폰 (polysulfone), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아미드(polyamide), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리올레핀(polyolefin), 아이오노머(ionomer), 폴리메틸펜텐(polymethyl pentene), 하이드로제네이트드올리고사이클로펜타디엔(hydrogenated oligocyclopentadiene, HOCP)에서 선택되는 어느 하나, 이들의 공중합체 또는 유도체에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 다공성 세라믹막은 다공성 알루미늄아막, 다공성 지르코니아막, 다공성 실리카막, 다공성 타이타니아막에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 다층 고분자 전해질 분리막.

청구항 6

제 1항 또는 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자 전해질층의 최외각층은 음이온 고분자 전해질용액이 적층되는 것을 특징으로 하는 다층 고분자 전

해질 분리막.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 다층 고분자 전해질 분리막은 분리하고자 하는 이온 혼합물에 대하여 불소 이온의 배제율이 60% 이상, 선택도가 2.5 이상, 용액의 플럭스가 $2 \text{ (m}^3/\text{m}^2\text{-day)}$ 이상인 것을 특징으로 하는 다층 고분자 전해질 분리막.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 이온 혼합물은 1종 이상의 1가 음이온과 불소 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 고분자 전해질 분리막.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 1가 음이온은 염소 이온, 요오드 이온, 질산 이온, 아질산 이온, 브롬 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 고분자 전해질 분리막.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 이온 혼합물은 1가 음이온 이외에도 2가 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 고분자 전해질 분리막.

청구항 11

a) NaCl, NaBr, NaF, MnCl_2 , CaCl_2 , KCl, NaI, LiCl, RbCl, CsCl, HCl에서 선택되는 어느 하나 이상의 보조염과 폴리(스티렌 설포네이트), 폴리(아크릴릭 액시드), 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(비닐 설포네이트), 폴리(3-설포프로필 메타크릴레이트), 폴리(비닐 설포네이트), 폴리(아크릴아미도-2-메틸-프로파네설포네이트)에서 선택되는 어느 하나 이상의 음이온 고분자 전해질을 용매에 용해하여 pH가 1 ~ 12, 보조염의 농도가 0.01 ~ 5M, 고분자 전해질의 농도가 0.0001M ~ 1M인 음이온 고분자 전해질용액을 제조하는 단계;

b) NaCl, NaBr, NaF, MnCl_2 , CaCl_2 , KCl, NaI, LiCl, RbCl, CsCl, HCl에서 선택되는 어느 하나 이상의 보조염과 폴리(디알틸디메틸암모늄클로라이드), 폴리(아릴 아민 클로라이드), 폴리(에틸렌 이민), 폴리(아크릴 아미드), 폴리(비닐 아민)에서 선택되는 어느 하나 이상의 양이온 고분자 전해질을 용매에 용해하여 pH가 1 ~ 12, 보조염의 농도가 0.01 ~ 5M, 고분자 전해질의 농도가 0.0001M ~ 1M인 양이온 고분자 전해질용액을 제조하는 단계;

c) 다공성 고분자막, 다공성 세라믹막 또는 다공성 탄소막에서 선택되는 다공성 지지막에 상기 제조된 음이온 고분자 전해질용액과 양이온 고분자 전해질용액을 교대로 적층시키고, 최외층에는 음이온 고분자 전해질용액이 적층되도록 하여 일면의 두께가 10 ~ 100nm인 고분자 전해질 코팅층을 형성하는 단계;

를 포함하여 불소이온을 선택적으로 분리하는 다층 고분자 전해질 분리막의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 다공성 고분자막은 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene), 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene), 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 고 결정성 폴리프로필렌 (high crystalline polypropylene), 폴리에틸렌-프로필렌 공중합체(polyethylene-propylene copolymer), 폴리에틸렌-부틸렌 공중합체(polyethylene-butylene copolymer), 폴리에틸렌-헥센 공중합체(polyethylene-hexene copolymer), 폴리에틸렌-옥텐 공중합체(polyethylene-octene copolymer), 폴리스티렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-butylene-styrene copolymer), 폴리스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-ethylene-butylene-styrene copolymer), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리페닐렌 옥사이드

(polyphenylene oxide), 폴리스ulfon (polysulfone), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아미드(polyamide), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리올레핀(polyolefin), 아이오노머(ionomer), 폴리메틸펜텐(polymethyl pentene), 하이드로제네이트드올리고사이클로펜타디엔(hydrogenated oligocyclopentadiene, HOCP)에서 선택되는 어느 하나, 이들의 공중합체 또는 유도체에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 다공성 세라믹막은 다공성 알루미늄막, 다공성 지르코니아막, 다공성 실리카막, 다공성 타이타니아막에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 다층 고분자 전해질 분리막의 제조방법.

청구항 13

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 다층 고분자 전해질 분리막(multilayer polyelectrolyte membrane)의 제조 방법 및 이로부터 제조된 투과성이 좋고 이온 혼합물로부터 불소 이온의 분리가 가능한 분리막에 관한 것이다. 보다 자세하게는 이온 혼합물로부터 불소 이온의 분리가 가능한 분리막을 제조하는데 있어서 고분자 전해질을 투과성이 좋고 기계적 강도가 우수한 다공성 지지막에 교대로 적층하여 분리막을 제조함으로써 이온 혼합물로부터 불소 이온을 분리할 뿐만 아니라 투과성이 좋고 장시간의 운전상황에서도 투과 성능을 오랫동안 지속하는 특성을 나타내는 분리막에 관한 것이다.
- <2> 불소는 지구상의 지각에서 흔히 볼 수 있는 원소로서 많은 광물과 암석에 불소화합물의 형태로 존재하고 있다. 그러나 2 mg/L 이상의 불소 이온이 함유된 물을 계속 마실 경우에는 뼈와 치아에 문제가 생기며 심지어는 DNA 구조도 변화되는 것으로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 미국의 경우에만 보더라도 이십만 명 이상의 사람들이 4 mg/L 이상의 농도를 가지는 불소 이온이 포함된 물을 마시는 것으로 알려져 있다. 그러나 염소 이온과 같은 이온이 이온 교환 수지에 불소 이온보다 더 강하게 결합하기 때문에 이온 교환 수지를 이용해서 물 속에 있는 불소 이온을 제거하는 것은 효과적이지 못한 것으로 알려져 있다.
- <3> 따라서 물 속에 있는 불소 이온은 일반적으로 활성 알루미늄과 같은 흡착제를 이용해서 제거되고 있다. 그러나 알루미늄의 불소 이온 결합 능력이 낮아서 이를 개선하기 위한 많은 노력들이 있어 왔다. Blachman 등은 나트륨, 칼륨, 칼슘, 그리고 마그네슘과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 산화물을 사용하여 활성 알루미늄의 흡착능을 향상시키려고 하였다. (미국 특허 6,632,326) 그 결과 기존의 활성 알루미늄에 비해서 최대 25%까지 흡착능을 향상시킬 수 있었다. 한편, Lebeau 등은 석회를 사용하여 중화하는 방법으로 불소 이온을 제거하려 시도하였으나 잔존 불소 이온의 농도를 8 mg/L 이하로 낮추지는 못하였다. (미국 특허 6,436,297) McMullen 등은 마그네슘과 알칼리 수산화물을 이용하여 마그네슘 침전물을 형성하는 방법으로 불소 이온을 제거하고자 하였으나 1 mg/L의 낮은 농도에서 0.9 mg/L 이하의 농도로 낮추는 미미한 제거 능력을 보였다. (미국 특허 6,296,773) 한편, Cargnel 등은 두 개 이상의 알루미늄 화합물을 포함하고 있는 반응기를 사용하여 불소 이온의 제거 능력을 증가시키려는 노력을 하기도 하였으며 (미국 특허 5,824,227) Krulik 등은 칼슘염을 포함하고 있는 탱크로 불소 이온을 포함하고 있는 물을 통과시켜서 반응을 시킨 후 다음 탱크에서는 불소 침전물을 제거하는 방법으로 불소 이온을 제거하고자 하였다. (미국 특허 6,645,385)
- <4> 흡착량이 크지 못한 기존의 활성 알루미늄 흡착법을 대체할 수 있는 분리공정으로서 고려해 볼 수 있는 것이 분리막을 이용한 방법이다. 분리막 기술은 지난 수 십 년간 물 속의 부유 물질의 제거, 해수의 담수화, 염료의 제거, 아미노산의 분리 등의 분리 분야에서 괄목할 진전을 보여왔다. 분리막의 기공 크기에 따른 여러 종류의 분리막 중에서 나노여과막(nanofiltration membranes)은 2가 이온은 대부분 제거하고 1가 이온은 대부분 통과시킨다. 반면에 이보다 막의 기공 크기가 작은 역삼투막(reverse osmosis membranes)은 2가 이온뿐만 아니라 1가 이온도 통과시키지 않고 오직 물만 통과 시킨다. 따라서 역삼투막을 사용하면 불소 이온을 효과적으로 제거할 수

있다. 그러나 역삼투막은 투과량이 나노여과막에 비해서 매우 작으며 사용하는데 고압이 필요할 뿐만 아니라 모든 이온을 제거하기 때문에 미네랄을 다시 보충해 주어야 한다는 문제가 있다.

- <5> 따라서 이온 혼합물에서 불소 이온을 효과적으로 분리할 수 있으면서도 투과량이 좋고 운전 시 고압을 필요로 하지 않는 분리막의 개발이 절실히 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <6> 앞에서 설명한 바와 같이 일반적인 역삼투막을 사용해서는 이온 크기와 전하가 비슷한 이온 혼합물을 효과적으로 분리하지 못하므로 불소 이온만을 선택적으로 분리하면서도 투과량이 좋고 운전 시 고압이 필요 없는 나노여과막의 사용이 필요하다. 그러나, 기존의 나노여과막은 2가 이온은 분리할 수 있으나 1가 이온은 그대로 통과시키므로 새로운 개념의 분리막의 제조가 필요하다.
- <7> 상기 문제점을 해결하기 위한 본 발명은 이온 혼합물로부터 불소 이온을 분리하는데 적용하기 위하여, 고분자 전해질을 다공성 지지막 위에 교대로 적층하여 복합 분리막을 제조하며, 따라서 불소 이온에 대한 선택성과 용액 플럭스가 높을 뿐만 아니라 장시간의 운전상황에서도 투과 성능을 지속하는 등 탁월한 특성을 나타내는 분리막을 제공하고자 한다.
- <8> 즉, 본 발명에서는 고분자 전해질을 다공성 지지막 위에 교대로 적층함으로써 투과성이 좋고 이온 혼합물로부터 불소 이온을 분리하면서도 운전 시 고압이 필요하지 않는 분리막을 제조하고자 한다.
- <9> 또한 본 발명에 의해 제조된 다층 고분자 전해질 분리막에서는 사용하는 고분자 전해질의 종류, 적층 조건, 그리고 적층 수를 적절히 변화시킴으로써 분리막의 기공 크기를 적절히 조절하여 이온 혼합물에서 불소 이온을 선택적으로 분리할 수 있는 분리막을 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

- <10> 본 발명은 다층 고분자 전해질 분리막(multilayer polyelectrolyte membrane)의 제조 방법 및 이로부터 제조된 투과성이 좋고 이온 혼합물로부터 불소 이온의 분리가 가능한 분리막에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 다공성 지지막; 및 상기 다공성 지지막의 한 면 또는 양면에 음이온 고분자 전해질용액과 양이온 고분자 전해질용액이 교대로 한층 이상 적층된 고분자 전해질층을 포함하여 불소이온을 선택적으로 분리하는 다층 고분자 전해질 분리막에 관한 것이다.
- <11> 이하 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- <12> 본 발명에서 제조한 분리막은 그 구조로 볼 때 불소 이외의 1가 음이온에 대해서 선택적 투과성을 나타내는 고분자 전해질 층과 이를 지지하는 다공성 지지막으로 구성되어 있다. 지지막은 투과성이 좋으며 충분한 기계적 강도를 유지할 수 있는 것이면 어떤 것이든지 사용 가능하다. 예를 들면 일반적인 다공성 고분자막이나 세라믹막을 모두 사용 가능하며 지지막의 형상도 평판형, 튜브형, 실판형 등 어떤 것이든지 이용 가능하다.
- <13> 보다 구체적으로는 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene), 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene), 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 고 결정성 폴리프로필렌 (high crystalline polypropylene), 폴리에틸렌-프로필렌 공중합체(polyethylene-propylene copolymer), 폴리에틸렌-부틸렌 공중합체(polyethylene-butylene copolymer), 폴리에틸렌-헥센 공중합체(polyethylene-hexene copolymer), 폴리에틸렌-옥텐 공중합체(polyethylene-octene copolymer), 폴리스티렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-butylene-styrene copolymer), 폴리스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-ethylene-butylene-styrene copolymer), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenylene oxide), 폴리술폰 (polysulfone), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아미드(polyamide), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리올레핀(polyolefin), 아이오노머(ionomer), 폴리메틸펜텐(polymethyl pentene), 하이드로제네이티드올리고사이클로펜타디엔(hydrogenated oligocyclopentadiene, HOCP)에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 공중합체 또는 유도체로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 다공성 고분자막 또는 다공성 알루미늄막, 다공성 지르코니아막, 다공성 실리카막, 다공성 타이타니아막 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 다공성 세라믹막 또는 다공성 탄소막을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- <14> 본 발명에서 상기 고분자 전해질 층은 음이온성 고분자 전해질과 양이온성 고분자 전해질로 구성되어 있다. 그

런데 고분자 전해질 층에는 음이온성 고분자 전해질과 양이온성 고분자 전해질이 교대로 적층되어 있다. 불소 이온과 같은 음이온의 분리에 있어서는 마지막 층에 음이온성 고분자 전해질을 적층하는 것이 바람직하다.

- <15> 바람직하게는 상기 음이온 고분자 전해질용액은 음이온 고분자 전해질과 보조염을 용매에 용해하여 pH가 1 ~ 12, 보조염의 농도가 0.01 ~ 5M, 고분자 전해질의 농도가 0.0001M ~ 1M인 용액으로 제조한 것이고, 상기 양이온 고분자 전해질용액은 양이온 고분자 전해질과 보조염을 용매에 용해하여 pH가 1 ~ 12, 보조염의 농도가 0.01 ~ 5M, 고분자 전해질의 농도가 0.0001M ~ 1M인 용액으로 제조한 것으로서, 본 발명에서 상기 음이온 고분자 전해질은 폴리(스티렌 설포네이트), 폴리(아크릴산), 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(비닐 설포네이트), 폴리(3-설포프로필 메타크릴레이트), 폴리(비닐 설포네이트), 폴리(아크릴아미도-2-메틸-프로파네설포네이트)에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용하고, 상기 양이온 고분자 전해질은 폴리(디알릴디메틸암모늄클로라이드), 폴리(아릴 아민 클로라이드), 폴리(에틸렌 이민), 폴리(아크릴 아미드), 폴리(비닐 아민)에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 이들에 제한되지 않고 고분자 전해질로는 교대로 적층이 가능한 모든 종류의 고분자 전해질이 사용 가능하다. 보다 바람직하게는 음이온 고분자 전해질로 폴리(스티렌 설포네이트)를 사용하는 것이 좋으며, 양이온 고분자 전해질은 폴리(디알릴디메틸암모늄클로라이드)를 사용하는 것이 좋다.
- <16> 다층 고분자 전해질 분리막 제조에 있어서 사용할 수 있는 보조 염으로는 NaCl, NaBr, NaF, MnCl₂, CaCl₂, KCl, NaI, LiCl, RbCl, CsCl, HCl 등이 있다. 그러나 여기에서 예시한 염 이외에도 많은 종류의 염이 있으며 본 발명의 목적에 부합하는 보조 염은 여기에서 예시한 것들에 국한하는 것은 아니다. 또 본 발명의 분리막에는 단일염 뿐 아니라 1종 이상의 염들의 물리적 혼합물도 사용 가능하다.
- <17> 본 발명에서 제조한 분리막에서 불소 이온을 선택적으로 분리하는데 실질적으로 영향을 미치는 것은 분리막의 전하와 기공 크기이며 투과량에 영향을 미치는 것은 고분자 전해질 층의 두께이다. 분리막의 기공 크기, 전하, 그리고 투과에 영향을 미치는 인자로는 고분자 전해질의 종류, 적층 용액의 pH, 고분자 전해질의 농도, 고분자 전해질 용액 내의 보조 염의 농도, 적층 시간, 그리고 적층 수 등이다. 이들 변수에 의해서 이온 혼합물 중에서 불소 이온을 선택적으로 투과 분리하는 특성이 결정된다. 즉 고분자 전해질의 종류, 적층 용액의 pH, 적층 용액 내의 염의 농도, 적층 시간(적층 두께), 그리고 적층 수 각각을 잘 선정해야만 선택성과 투과성이 높은 분리막을 얻을 수 있게 된다.
- <18> 본 발명에서는 바람직하게는 상기한 음이온 고분자 전해질과 양이온 고분자 전해질을 교대로 한층 이상 적층함과 동시에 적층된 전해질 층의 두께가 10 ~ 100nm인 경우 가장 우수한 불소 이온 배제율을 달성할 수 있음을 발견하였으며, 10nm 미만인 경우 다공성 알루미늄막의 기공을 모두 덮기가 어렵고, 100nm를 초과하는 경우 투과 플럭스가 너무 낮아지므로 바람직하지 않다. 또한, 전해질 고분자 용액의 pH를 1 ~ 12로 제조하며, 보조염의 농도를 0.01 ~ 5M로 제조하는 것이 바람직하며, 고분자 전해질의 농도가 0.0001 ~ 1M으로 용액을 제조하는 것이 바람직하며, 상기 범위를 만족하는 경우에 불소이온의 배제율이 높은 것을 확인하였다.
- <19> 상기한 본 발명에 따른 다층 고분자 전해질 분리막은 분리하고자 하는 이온 혼합물에 대하여 불소 이온의 배제율이 60% 이상, 선택도가 2.5 이상, 용액의 플럭스가 2 (m³/m²-day) 이상인 불소 이온의 선택적 분리가 향상되는 효과가 있다.
- <20> 상기 이온 혼합물은 1종 이상의 1가 음이온과 불소 이온을 포함하며, 상기 1가 음이온은 염소 이온, 요오드 이온, 질산 이온, 아질산 이온, 브롬 이온을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 이온 혼합물은 1가 음이온 이외에도 2가 음이온을 포함하는 것도 가능하다.
- <21> 이하는 본 발명에 따른 다층 고분자 전해질 분리막을 제조하는 방법에 대하여 설명하면,
- <22> a) 음이온 고분자 전해질 또는 양이온 고분자 전해질을 각각 보조염과 함께 용매에 용해하여 pH가 1 ~ 12, 보조염의 농도가 0.01 ~ 5M, 고분자 전해질의 농도가 0.0001M ~ 1M인 용액을 제조하는 단계;
- <23> b) 다공성 지지막에 상기 제조된 음이온 고분자 전해질용액을 적층시켜 음이온 고분자 전해질층을 형성하는 단계;
- <24> c) 상기 음이온 고분자 전해질층의 상부에 양이온 고분자 전해질용액을 적층시켜 양이온 고분자 전해질층을 형성하는 단계;
- <25> d) 상기 양이온 고분자 전해질층의 상부에 다시 음이온 고분자 전해질용액을 적층시켜 최외각에 음이온 고분자 전해질층을 형성하는 단계;

- <26> 를 포함하여 불소이온을 선택적으로 분리하는 다층 고분자 전해질 분리막을 제조할 수 있다.
- <27> 보다 바람직하게는 상기 b)단계 및 c)단계를 반복하여 고분자 전해질층의 두께가 10 ~ 100nm가 되도록 제조하는 것이 불소이온의 분리능이 향상되는 효과가 있다.
- <28> 구체적으로 설명하면, 본 발명의 분리막은 먼저 음이온성 고분자 전해질과 양이온성 고분자 전해질을 각각 보조 염을 포함하는 액체 용매에 녹여 고분자 전해질 용액을 만들고 이 용액을 다공성 지지막 위에 교대로 적층하여 제조한다. 이때 각 전해질 층의 적층 사이에 물을 사용하여 적층되지 않은 과량의 고분자 전해질을 제거한다. 적층 과정에서 이용되는 액체 용매는 고분자 전해질을 용해할 수 있어야 하고 지지막에 손상을 주지 않는 것이면 어떤 것이든지 사용 가능하다. 만약 고분자 전해질을 구성하는 고분자가 수용성이라면 물을 용매로 사용하면 된다. 고분자 전해질 용액에서 보조 염의 농도, 고분자 전해질 용액의 pH, 고분자 전해질 용액의 농도, 적층 시간, 적층 수는 고분자 전해질 층의 두께와 전하를 감안하여 결정한다. 지지막 위에 전해질 코팅 용액을 도포하는 방식은 이미 잘 알려진 바와 같이 여러 가지가 있으며 간편하게는 스핀(spin) 코팅 법 또는 딥(dip) 코팅 법과 같은 방식을 이용할 수 있다. 지지막 위에 형성한 고분자 전해질 층의 두께는 투과성을 증대시키기 위해 되도록 작게 하는 것이 바람직하다. 그러나 고분자 전해질 층의 두께가 너무 작으면 다공성 지지막의 기공을 다 막지 못하거나 운전 시 압력차에 의해 구멍이 생겨 선택성이 저하될 우려가 있다. 이렇게 제조한 분리막의 또 다른 특징은 불소 이온의 높은 배제율과 선택도이다. 여기서 배제율과 선택도는 수학적 1과 2와 같이 정의된다.
- <29> 배제율 = $1 - [\text{투과물의 농도} / \text{공급물의 농도}] \times 100$ (1)
- <30> 선택도 = $[100 - \text{다른 음이온의 배제율}] / [100 - \text{불소이온의 배제율}]$ (2)
- <31> 불소 이온의 배제율은 불소 이온을 얼마나 잘 제거할 수 있는 지를 나타내는 값이며 선택도는 다른 음이온에 대비하여 불소 이온을 얼마나 선택적으로 분리할 수 있는지를 나타내는 값으로 1mM 혼합 용액을 이용하여 측정하였다. 따라서 불소이온의 배제율과 선택도가 클수록 분리 성능이 좋은 막이며 실제 적용하는데 유리하게 된다. 본 발명에서 제조한 분리막은 불소 이온의 배제율이 60% 이상, 보다 바람직하게는 60 ~ 90%이며, 선택도가 2.5 이상, 보다 바람직하게는 2.5 ~ 5로 높은 특징을 가진다. 분리막에 있어서 선택도와 더불어 중요한 값은 용액의 플럭스이다. 본 발명에서 제조한 분리막은 용액의 플럭스가 $2(\text{m}^3/\text{m}^2\text{-day})$ 이상, 보다 바람직하게는 $2 \sim 5(\text{m}^3/\text{m}^2\text{-day})$ 로 높은 특징을 가진다.
- <32> 다음의 실시예들은 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위한 것이지 본 발명이 이에 국한하는 것은 아니다.
- <33> [실시예 1]
- <34> 다공성 알루미늄막 [0.02 μm Whatman Anodisk 필터]을 홀더에 장착한 후, 0.5M NaCl을 포함하는 0.02M 폴리(스티렌 설포네이트)(분자량=70,000, Aldrich)(PSS) 용액(pH=5.5)을 부어 3분간 유지한 후, 물을 이용하여 1분간 세척하였다. 그 후, 0.5M NaCl을 포함하는 0.02M 폴리(디알릴디메틸 암모늄 클로라이드)(분자량=150,000, 20 wt% 수용액, Aldrich)(PDADMAC) 용액(pH=5.2)을 부어 3분간 유지한 후, 물을 이용하여 1분간 세척하였다. 다시 PSS 용액을 부어 3분간 유지하고, 물을 이용하여 1분간 세척하였다. 이러한 적층 과정을 PSS 용액은 모두 5번, PDADMAC 용액은 모두 4번 거쳐 마지막 적층 용액은 PSS 용액이 되도록 하였다. 이렇게 제조된 분리막은 일면에 두께가 약 30nm인 고분자 전해질 코팅층을 함유하고 있으며, 막의 면적은 1.5 cm^2 이었다.
- <35> 제조된 분리막을 사용하여 투과 실험을 실시하였다. 공급물은 1mM의 NaCl과 1mM의 NaF를 포함하고 있으며, 투과 실험은 실온에서 공급물 압력이 70 psig이고 투과물 압력이 0 psig의 조건에서 수행하였으며, 공급물의 유속은 18mL/min 이었다. 용액 플럭스를 계산하기 위하여 눈금 실린더를 사용하여 투과물의 부피 유량을 측정하였으며 투과물과 공급물의 농도는 이온 크로마토그래피 (Dionex 600)을 사용하여 측정하였다. 하기 표 1에는 분리막이 갖는 용액 플럭스와 선택도를 나타내었다.
- <36> [표 1]

용액의 플럭스	3.5 [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{-day}$]
불소 이온의 배제율	73%
염소 이온의 배제율	10%
선택도	3.4

<38> [실시예 2]

<39> 실시예 1에 설명한 방법을 사용하여 PSS와 PDADMAC의 복합막을 제조하였다. 단, 공급물은 1mM의 NaBr과 1mM의 NaF를 포함하고 있다. 하기 표 2에는 용액 플럭스와 배제율, 그리고 선택도를 나타내었다.

<40> [표 2]

용액의 플럭스	3.7 [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{-day}$]
불소 이온의 배제율	73%
브롬 이온의 배제율	-4%
선택도	3.8

<41>

<42> [실시예 3]

<43> 실시예 1에 설명한 방법을 사용하여 PSS와 PDADMAC의 복합막을 제조하였다. 단, 마지막 층의 적층에는 1.0M NaCl을 포함하는 0.02M 폴리(스티렌 설포네이트)(PSS) 용액을 사용하였다. 하기 표 3에는 용액 플럭스와 배제율, 그리고 선택도를 나타내었다.

<44> [표 3]

용액의 플럭스	3.4 [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{-day}$]
불소 이온의 배제율	78.4%
염소 이온의 배제율	41%
선택도	2.7

<45>

<46> [실시예 4 ~ 6]

<47> 실시예 4 ~ 6에서는 실시예 1에서 제조한 PSS와 PDADMAC의 나노 분리막에 대해 공급물 압력을 변화시켜가며 투과 실험을 실시하였다. 하기 표 4에는 용액 플럭스와 배제율, 그리고 선택도를 나타내었다.

<48> [표 4]

구분	공급물 압력 [psig]	용액 플럭스 [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{-day}$]	염소이온의 배제율 [%]	불소이온의 배제율 [%]	선택도
실시예 1	70	3.5	10	73	3.4
실시예 4	35	2.0	-6	62	2.8
실시예 5	53	3.0	5	70	3.1
실시예 6	88	4.8	8	71	3.2

<49>

<50> [실시예 7 ~ 8]

<51> 실시예 7 ~ 8에서는 실시예 1에서 제조한 PSS와 PDADMAC의 나노 분리막에 대해 공급물의 유속을 변화시켜가며 투과 실험을 실시하였다. 하기 표 5에는 용액 플럭스와 배제율, 그리고 선택도를 나타내었다.

<52> [표 5]

구분	공급물 유속 (mL/min)	용액 플럭스 [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{-day}$]	염소이온의 배제율 [%]	불소이온의 배제율 [%]	선택도
실시예 1	18	3.5	10	73	3.4
실시예 7	30	3.7	6	70	3.1
실시예 8	42	3.8	0	70	3.3

<53>

<54> 상기 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 분리막은 이온 혼합물에 대하여 불소 이온의 배제율이 60% 이상, 선택도가 2.5 이상, 용액의 플럭스가 2 ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{-day}$) 이상인 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

<55>

본 발명에서는 고분자 전해질 용액을 다공성 지지막에 교대로 적층하여 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막은 적절한 전하와 기공 크기를 가짐으로써 불소 이온의 배제율과 선택도가 높을 뿐만 아니라 용액의 플럭스도 높아서 실제 불소이온 분리 공정에 적용하기에 적합하다.