



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0049961
(43) 공개일자 2020년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) H01M 8/1027 (2016.01)
H01M 8/103 (2016.01) H01M 8/1039 (2016.01)
H01M 8/1053 (2016.01) H01M 8/1058 (2016.01)
H01M 8/1072 (2016.01) H01M 8/1086 (2016.01)

(52) CPC특허분류
C08J 5/2287 (2013.01)
C08J 5/2243 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0130360
(22) 출원일자 2018년10월30일
심사청구일자 2018년10월30일

(71) 출원인
상명대학교 천안산학협력단
충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 상명대학교내 (안서동)

(72) 발명자
강문성
경기도 용인시 수지구 진산로 90, 510-1402 (풍덕천동, 진산마을삼성래미안5차아파트)

김도형
서울특별시 은평구 갈현로7가길 11-8, 401호(역촌동, 청송필타운)

(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **음이온 교환막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 일가 이온의 선택적 투과와 동시에 프로톤의 블로킹 기능을 수행할 수 있는 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

- C08K 3/042* (2017.05)
- C08K 5/0025* (2013.01)
- H01M 8/1027* (2013.01)
- H01M 8/103* (2013.01)
- H01M 8/1039* (2013.01)
- H01M 8/1053* (2013.01)
- H01M 8/1058* (2013.01)
- H01M 8/1072* (2013.01)
- H01M 8/1086* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017000140002
부처명	환경부
연구관리전문기관	한국환경산업기술원
연구사업명	환경산업선진화기술개발사업
연구과제명	평판형 전기화학 소자의 제조시 유해 화학물질 배출 저감을 위한 친환경 준고체 레독스 전
해결 소재 개발	
기 여 율	1/1
주관기관	상명대학교 천안산학협력단
연구기간	2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 고분자 기재를, 스티렌계 단량체, 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 단량체 혼합액에 함침 후 중합시켜 상기 기재의 세공이 충전된 기저막을 제조하는 단계 및

상기 세공이 충전된 기저막을, 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체와 아민 화합물의 이오노머 용액으로 코팅하고 건조하여 상기 기저막 상에 이오노머 층을 형성하는 단계

를 포함하는 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체는 4급 암모늄염이 치환된 비닐벤젠인 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체는 벤질 브롬화된 폴리페닐렌옥사이드인 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아민 화합물은 1급, 2급 및 3급 아민 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이오노머 용액은 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체 및 아민 화합물의 몰비가 1:0.25 내지 1:1.25인 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가교제는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디메타크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리아이클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 및 트리메틸올트리아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이오노머 층 형성단계는 이오노머 용액에 그래핀 옥사이드를 더 포함하는 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 이오노머 층 형성단계는 이오노머 층이 형성된 기저막을 글루타알데히드 수용액에 함침하는 것을 더 포함하는 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 이오노머 층 형성단계는 이오노머 층이 형성된 기저막을 헥사메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 2,4-디메틸헥사메틸렌디아민, 도데카 메틸렌디아민, 이소포론디아민 및 p-사이클로헥실렌디아민 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 함유한 디아민 수용액에 함침하는 것을 더 포함하는 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 중합은 광가교 또는 열가교에 의해 실시되는 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재는 두께가 1 내지 50 μm 이고, 공극률이 40 내지 80%인 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재는 필름, 시트 및 부직포 중에서 선택되는 어느 하나인 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 13

다공성 고분자 기재 상의 세공에 스티렌계 단량체 및 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체로부터 유도된 중합체가 충전된 세공충진 기저막 및

상기 세공충진 기저막 상에 형성된 할로젠화 페닐렌옥사이드계 중합체 및 아민 화합물을 포함하는 이오노머 층을 포함하는 음이온 교환막.

청구항 14

제13항의 음이온 교환막을 포함하는 전기화학 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 일가 이온의 선택적 투과와 동시에 프로톤의 블록킹 기능을 수행할 수 있는 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이온교환막은 고분자 매트릭스에 고정 전하기를 포함한다. 이는 음이온을 선택적으로 분리하는 음이온 교환막과 양이온을 선택적으로 분리하는 양이온 교환막으로 구분된다. 이온교환막은 이온을 포함한 용액의 탈염 및 농축을 위해 전기투석 (electrodialysis), 확산투석 (diffusion dialysis), 물분해 전기투석 (water splitting electrodialysis), 축전식 탈염 공정 (capacitive deionization) 등에 활발히 사용되고 있다. 또한, 최근에는 역 전기투석, 레독스 흐름 전지, 연료전지 등 다양한 에너지 전환 공정의 전해질로도 사용되고 있다.

[0003] 일반적으로 이온교환막은 낮은 전기적 저항과 동시에 우수한 이온 선택투과성을 가져야 한다. 특히, 특정이온에 대한 선택투과성이 높은 막에 대한 수요가 증대되고 있는 가운데, 이를 충족시킬 수 있는 이온교환막의 개발이 필요하다.

[0004] 한편, 음이온 교환막은 기본적으로 음이온에 대한 선택투과성을 가지나 프로톤(양성자, proton)이라고 불리는 수소이온에 대해서는 높은 투과 특성을 나타낸다. 이러한 프로톤은 수용액 내에서 일반 양이온보다 이동도 (mobility)가 훨씬 높다. 예를 들어, 나트륨 양이온과 비교하였을 때 약 7배 이상의 높은 이동도를 나타낸다.

[0005] 프로톤의 경우 다른 양이온에 비해 작고, Grotthuss 및 Vehicle 메커니즘으로 이동하기 때문에 물 분자를 매개

체로 하여 프로톤의 촉진 확산이 이루어져 높은 이동도를 갖는다.

- [0006] 산 회수를 위한 확산투석 공정에서는 음이온 교환막의 높은 프로톤 투과도를 분리 메커니즘으로 이용하기도 하지만, 일반적으로 음이온 교환막에서의 프로톤 투과는 공정의 분리 효율을 감소시키는 문제를 야기한다.
- [0007] 따라서 프로톤의 투과를 방지할 수 있는 프로톤 블로킹(proton blocking) 특성을 갖는 음이온 교환막의 개발이 필요하다. 또한, 다양한 공정에서 분리 효율의 향상을 위하여 일가 이온에 대한 선택투과성이 우수한 음이온 교환막의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1137313호(2012.04.10)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 일가 이온 선택투과성이 우수함과 동시에 프로톤 블로킹 특성이 탁월한 음이온 교환막의 제조방법 및 이로부터 제조된 음이온 교환막을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 낮은 함수율을 가지며, 팽윤을 억제할 수 있는 음이온 교환막을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 전기적 저항을 현저히 낮출 수 있으며, 이온교환용량을 극대화할 수 있는 음이온 교환막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 양태는 다공성 고분자 기재를, 스티렌계 단량체, 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 단량체 혼합액에 함침 후 중합시켜 상기 기재의 세공이 충전된 기저막을 제조하는 단계 및
- [0013] 상기 세공이 충전된 기저막을, 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체와 아민 화합물의 이오노머 용액에 코팅하고 건조하여 상기 기저막 상에 이오노머 층을 형성하는 단계를 포함하는 음이온 교환막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체는 4급암모늄염이 치환된 비닐벤젠인 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체는 벤질 브롬화된 폴리페닐렌옥사이드인 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 아민 화합물은 1급, 2급 및 3급 아민 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 이오노머 용액은 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체 및 아민 화합물의 몰비가 1:0.25 내지 1:1.25인 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 가교제는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디메타크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 및 트리메틸올트리아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 이오노머 층 형성단계는 이오노머 용액에 그래핀 옥사이드를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 이오노머 층 형성단계는 상기 세공이 충

진된 기저막을, 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체와 아민 화합물 및 그래핀 옥사이드를 함유한 이오노머 용액으로 코팅하여 이오노머 층을 형성한 다음 글루타알데히드 수용액에 함침하는 것을 더 포함할 수 있다.

[0021] 나아가, 상기 글루타알데히드 수용액에 함침하는 공정 이후에, 기저막을, 디아민 수용액에 함침하는 것을 더 포함하는 것일 수 있다. 이때, 디아민 수용액은 헥사메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 2,4-디메틸헥사메틸렌디아민, 도데카 메틸렌디아민, 이소포론디아민 및 p-사이클로헥실렌디아민 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 중합은 광가교 또는 열가교에 의해 실시되는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 두께가 1 내지 50 μm 이고, 공극률이 40 내지 80%인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 필름, 시트 및 부직포 중에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 양태는 다공성 고분자 기재 상의 세공에 스티렌계 단량체 및 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체로부터 유도된 중합체가 충전된 세공충진 기저막 및 상기 세공충진 기저막 상에 형성된 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체 및 아민 화합물을 포함하는 이오노머 층을 포함하는 음이온 교환막에 관한 것이다.

[0026] 본 발명의 또 다른 양태는 음이온 교환막을 포함하는 전기화학 장치에 관한 것이다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 음이온 교환막은 낮은 함수율을 가지며, 팽윤을 적절히 억제할 수 있어, 수소이온 투과도를 현저히 낮춤으로써 탁월한 프로톤 블록킹 특성을 구현하는 효과를 가진다.

[0028] 이와 동시에, 일가이온에 대한 선택투과도가 현저히 향상된 효과를 가진다.

[0029] 또한, 종래 사용되는 상용막 대비 두께를 현저히 낮출 수 있어 장치 컴팩트화는 물론 전기적 저항을 획기적으로 낮추는 것은 물론 장치 컴팩트화가 가능한 효과를 가진다. 또한, 높은 이온교환용량을 가져 다양한 전기화학장치에 응용 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 음이온 교환막의 제조방법 및 이로부터 제조된 음이온 교환막에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 더 잘 이해될 수 있다. 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의해 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.

[0032] 본 발명의 발명자는 음이온 교환막이 일반적으로 높은 수소이온투과성을 가지는 것에 주목하고, 이러한 높은 수소이온투과도가 공정의 분리 효율을 감소하는 문제점이 있음을 인식하게 되었다. 이에, 분리 효율을 높이기 위한 수소이온 투과특성을 조절하고, 나아가 다양한 공정에서의 분리 효율을 증대시키기 위하여 일가 이온에 대한 선택도를 높일 수 있는 방법에 대하여 연구를 심화하던 중, 세공에 이오노머가 충전된 다공성의 기재 상에 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체와 아민 화합물을 포함하는 이오노머 층을 형성함으로써 프로톤 블록킹 특성과 동시에 일가 이온에 대한 선택투과성을 향상시킬 수 있는 음이온 교환막을 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다. 또한, 본 발명에 따른 음이온 교환막은 두께가 얇으면서도 기계적 강도가 우수하여 장치 소형화에 유리한 특성을 가지며, 낮은 전기저항 및 높은 이온교환용량을 가져 다양한 전기 화학 장치로의 응용 범위를 확장할 수 있는 장점을 가진다.

[0034] 본 발명의 일 양태는 다공성 고분자 기재, 스티렌계 단량체, 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 단량체 혼합액에 함침 후 중합시켜 상기 기재의 세공이 충전된 기저막을 제조하는 단계 및

- [0035] 상기 세공이 충전된 기저막을, 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체와 아민 화합물의 이오노머 용액으로 코팅하고 건조하여 상기 기저막 상에 이오노머 층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0036] 상기 세공이 충전된 기저막을 제조하는 단계는 스티렌계 단량체, 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 단량체 혼합액에 다공성 고분자 기체를 함침하여 기공에 단량체 혼합액이 침투되도록 한 후 단량체의 중합이 수행되도록 하는 공정이다. 이때, 함침 공정은 단량체 혼합액 내에 다공성 고분자 기체를 5분 이상, 구체적으로 10분 이상 함침하여 실시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 단량체 혼합액은 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체를 포함한다. 상기 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체는 중합 후 음이온 교환을 수행할 수 있는 작용기를 포함하는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 비한정적인 일례로, 4급암모늄염이 치환된 비닐벤젠인 것일 수 있으며, 구체적으로 (비닐벤질)트리(C1-C8)알킬암모늄 클로라이드, 보다 구체적으로 (비닐벤질)트리메틸암모늄 클로라이드((vinylbenzyl)trimethylammonium chloride, VBTMAC)일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체는 단량체 혼합액 내 20 내지 60중량%, 구체적으로 30 내지 50중량%, 보다 구체적으로 35 내지 45중량% 포함될 수 있으나, 이는 비한정적인 일례일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.
- [0039] 상기 스티렌계 단량체는 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니지만, 비한정적인 일례로, 스티렌, t-부틸스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 플루오로스티렌, 에틸스티렌, N,N-디에틸아미노스티렌 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지 않는다.
- [0040] 상기 스티렌계 단량체는 단량체 혼합액 내 20 내지 60중량%, 구체적으로 30 내지 50중량%, 보다 구체적으로 35 내지 45중량% 포함될 수 있으나, 이는 비한정적인 일례일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.
- [0041] 상기 단량체 혼합액 내 상기 스티렌계 단량체 및 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체의 함량이 상기의 범위를 만족하는 경우 우수한 이온교환능을 구현하고, 높은 이온선택투과도와 동시에 내구성, 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 특성을 가지나, 이는 비한정적인 일례일 뿐, 상기 수치범위에 제한받지 않는다.
- [0042] 상기 단량체 혼합액 내 상기 스티렌계 단량체, 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체는 몰비가 크게 제한되는 것은 아니지만, 1:0.5 내지 1:2.0, 구체적으로 1:1 내지 1.5인 것일 수 있다. 상기 범위에서 이온교환용량, 함수율 및 전기적 저항 특성이 우수한 특성을 가지나, 이는 비한정적인 일례일 뿐, 상기 수치범위에 제한받지 않는다.
- [0043] 상기 단량체 혼합액은 용매를 포함한다. 이때, 용매는 상기 단량체들을 용해할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 구체적이고 비한정적인 일례로 에탄올을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매는 그 함량이 크게 제한되는 것은 아니지만, 5 내지 30중량%, 구체적으로 8 내지 25중량%인 것일 수 있다.
- [0044] 상기 가교제는 스티렌계 단량체, 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체의 중합을 수행하고, 가교될 수 있는 것이라면 크게 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 말단에 2개 이상의 아크릴레이트기, 메타아크릴레이트기, 비닐기 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 제한되지 않는다.
- [0045] 보다 구체적이고 비한정적인 일례로, 상기 가교제는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디메타크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리아이클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올트리아크릴레이트 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 가교제는 고분자 사슬 간 거리, 자유체적 등의 조절 측면에서 둘 이상의 성분이 혼합된 가교제 혼합물이 사용될 수 있다. 비교적 분자량이 큰 가교제를 고품량 포함하여 가교반응을 수행하는 경우, 고분자 사슬간 거리를 멀게 할 수 있으며, 이는 막의 전기저항(membrane electrical resistance, MER)을 낮출 수 있는 특성을 가진다. 이에, 가교제 혼합물의 성분 및 그 함량을 조절함으로써 이온선택도 뿐만 아니라 막의 전기저항을 제어할 수 있다. 일 구체예로, 상기 가교제 혼합물은 디비닐벤젠 (divinylbenzene, DVB), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA), 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트 (1,3-butanediol dimethacrylate, BDDMA) 및 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트 (1,6-hexanediol dimethacrylate, HDDMA)이 혼합된 것일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이때, 상기 가교제 혼합물 내 성분들의 함량은 목적하는

막의 물성에 따라 제어가능하나, 바람직하게는 디비닐벤젠의 함량이 다른 성분 대비 2 내지 5배 이상 함유되는 것이 본 발명의 목적하는 물성 달성에 더욱 효과적이다.

- [0047] 상기 가교제는 그 함량이 크게 제한되는 것은 아니지만, 단량체 혼합액 내 전체 중량 중 1 내지 30 중량%, 구체적으로 5 내지 25 중량%, 더욱 구체적으로 10 내지 20 중량% 포함될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 개시제는 다공성 고분자 기재 내 기공에 침투된 단량체들의 중합 반응을 개시할 수 있는 것이라면 크게 제한되지 않고 사용되며, 일례로 벤조페논(benzophenone), 벤조일퍼옥사이드(benzoylperoxide) 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 개시제는 단량체 혼합액 내 0.01 내지 5중량%, 구체적으로 0.1 내지 4중량%일 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 다공성 고분자 기재 내의 기공에 침투된 단량체 혼합액은 중합되는 공정이 수행된다. 이때, 중합은 광 또는 열에 의해 실시될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적인 일례로, 광가교로 실시될 수 있으며, 이때, 광중합 조건은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 통상적인 방법으로 실시될 수 있다.
- [0050] 상기 중합 전 잉여단량체를 제거하는 공정을 수행할 수 있다. 구체적이고 비한정적인 일례로 두 장의 이형필름 사이에 단량체 혼합액이 세공에 충전된 다공성 고분자 기재를 개재하고 롤링을 통하여 밀착시켜 잉여 단량체를 제거하여 잉여 단량체를 제거할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 중합이 완료된 상기 다공성 고분자 기재, 즉 중합에 의해 제조되는 세공이 충전된 기저막은 통상적인 이온 교환막에 비하여 두께를 보다 얇게 할 수 있으므로 전기저항을 낮출 수 있다. 또한, 별도의 음이온교환기 도입을 위한 공정을 요하지 않아 공정을 단순화하고, 대량생산이 용이한 장점을 가진다.
- [0052] 본 발명에서 다공성 고분자 기재는 상기 단량체 혼합물이 충전된 후 중합이 수행될 수 있도록 기공을 포함하는 경우 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적이고 비한정적인 일례로, 필름, 시트, 부직포 등일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 바람직하게는 상기 다공성 고분자 기재는 필름일 수 있으며, 이온의 통과가 용이한 정도의 두께, 기공을 가지는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적이고 비한정적인 일례로, 상기 다공성 고분자 기재는 기공의 평균입경이 0.05 내지 1 μ m, 구체적으로는 0.1 내지 0.5 μ m일 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 다공성 고분자 기재는 두께가 1 내지 50 μ m, 구체적으로는 2 내지 30 μ m일 수 있으며, 공극률(porosity)이 40 내지 80%, 구체적으로 45 내지 75%일 수 있다. 상기의 범위에서 음이온 교환막의 기계적 물성이 저하되는 것을 방지하면서도 높은 이온교환성능을 구현할 수 있으며, 두께 상승에 따라 전기저항이 높아지는 부담을 줄일 수 있는 효과를 가진다.
- [0054] 상기 다공성 고분자 기재는 음이온 교환막의 지지가 가능한 재질이라면 크게 제한되지 않고 사용될 수 있으나, 비한정적인 일례로 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 세공이 충전된 기저막을 제조하는 단계 이후에, 상기 세공이 충전된 기저막을 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체와 아민 화합물을 포함하는 이오노머 용액으로 코팅하고 건조하여 상기 기저막 상에 이오노머 층을 형성하는 단계를 수행한다. 이러한 공정을 통해 상기 세공이 충전된 기저막과 이오노머 층의 조합을 포함함으로써 프로톤 투과도를 억제하며 동시에 일가 이온에 대한 선택투과성을 현저히 향상시킬 수 있는 효과를 가진다.
- [0056] 나아가, 상기 이오노머 층의 음이온 교환 가능한 화합물의 함량을 최소화할 수 있고, 두께를 줄임에도 불구하고 이온교환 성능이 크게 저하되지 않도록 함으로써 이온 교환 공정에서 기저막에서의 팽윤 양상과 달리 이오노머 층의 팽윤 가속을 억제할 수 있다. 또한, 수소 이온 투과 특성을 제어할 수 있으며, 일가 이온에 대한 선택투과도를 획기적으로 높일 수 있는 효과를 가진다.
- [0057] 상기 이오노머 용액은 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체와 아민 화합물을 포함한다.
- [0058] 상기 이오노머 용액은 그 구성성분이 이오노머 층을 형성하면서 음이온 교환 가능한 작용기를 형성하거나 이미 혼합용액 내에서 음이온 교환 가능한 작용기가 형성된 상태 또는 그 모두를 포함한 상태일 수 있다. 이때, 상기 아민 화합물은 1급, 2급 및 3급 아민 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적이고 비한정적인 일례로, 메틸아민, 에틸아민, 모노이소프로필아민, n-부틸아민, sec-부틸아민, 이소부틸아민, t-부틸아민, 헥실아민 등의 1급 아민; 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 디이소부틸아민, 메틸에틸아민, 메틸프로필아민, 메틸이소프로필아민, 메틸부틸아민, 메틸이소부틸아민 등의 2급 아민; 트리

메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 디메틸에틸아민, 메틸디에틸아민 및 메틸디프로필아민 등의 3급 아민;등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0059] 본 발명의 상기 이오노머 용액에 세공이 충전된 기저막을 함침하여 이오노머 층을 형성한 방법은, 종래 이온 교환 중합체의 용해도가 높지 않아 얇고 균일하게 코팅하는 문제를 완전히 해결한 것으로 큰 기술적 진보를 갖는 것이다.
- [0060] 상기 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체는 벤질 브롬화된 폴리페닐렌옥사이드인 것일 수 있다. 구체적으로, 폴리디메틸페닐렌옥사이드(poly(2,6-dimethyl)phenylene oxide)(PPO) 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체는 도입되는 할로겐 작용기를 이용하여 음이온 교환기를 도입하고자 한 것으로 상기 이온 교환 고분자를 할로겐화한 것이나 혹은 시판되는 것을 사용할 수 있다. 할로겐화 조건으로는 반응온도, 반응시간, 교환 조건, 또는 사용되는 할로겐 원소가 크게 제한되지 않으나, 제조되는 막의 크기, 성능 등에 따라 조절될 수 있다. 할로겐 원소로는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 구체적인 일례로, 상기 할로겐화 중합체는 브롬화된 폴리디메틸페닐렌옥사이드일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지 않는다.
- [0062] 상기 이오노머 용액은 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체와 아민 화합물의 몰비가 1:0.25 내지 1:1.25인 것일 수 있다. 상기 범위에서 낮은 함수율을 가지며, 프로톤 투과도를 낮추는 측면에서 효과적이나, 이는 비한정적인 일례일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.
- [0063] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 이오노머 용액은 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)를 더 포함할 수 있다. 상기 그래핀 옥사이드는 막 표면의 친수도를 낮추고 기계적 물성 안정성을 확보할 수 있는 점에서 더욱 효과적이다. 또한, 상기 이오노머 층의 두께를 얇게 하면서도 높은 이온교환 성능을 가질 수 있는 점에서 유리한 특성을 가진다.
- [0064] 상기 그래핀 옥사이드는 이오노머 용액 내 함량이 크게 제한되는 것은 아니지만, 이오노머 용액 전체 중량에 대하여 0.5 내지 10중량%, 구체적으로 1 내지 5중량%인 것일 수 있으나, 이는 비한정적인 일례일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.
- [0065] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 이오노머 층 형성단계는 더욱 좋게는, 상기 세공이 충전된 기저막을, 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체와 아민 화합물 및 그래핀 옥사이드를 함유한 이오노머 용액으로 코팅하여 이오노머 층을 형성한 다음 글루타알데히드 수용액에 함침하는 것을 더 포함할 수 있다. 이는 상기 그래핀 옥사이드 분자 내 카르복시기를 이용하여 글루타알데히드와 가교를 유도함으로써 이오노머 층의 친수도를 현저히 낮춰 낮은 함수율과 막의 기계적 물성의 상승효과를 구현하는 측면에서 더욱 효과적이다. 또한, 프로톤 투과도를 현저히 낮출 수 있으며, 일가 이온 선택투과도를 획기적으로 향상시킬 수 있는 효과를 가진다.
- [0066] 이때, 이오노머 층이 형성된 세공이 충전된 기저막은 이오노머 용액에 함침되어 젖은 상태일 수 있다. 혹은 일부 또는 전부가 건조된 것을 포함할 수 있으나, 후 공정 상 가교 효율을 높이기 위하여 팽윤되어 있는 상태인 젖은 상태인 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 글루타알데히드 수용액은 산촉매를 더 포함할 수 있다. 산촉매는 가교 반응을 촉진할 수 있는 것이라면 크게 제한되지 않으나, 일례로 염산을 들 수 있으며, 그 함량은 목적하는 물성을 달성하는데 저해되지 않는 범위 내에서 조절될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 이오노머 층 형성단계는 더욱 좋게는, 상기 세공이 충전된 기저막을, 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체와 아민 화합물 및 그래핀 옥사이드를 함유한 이오노머 용액에 함침시켜 코팅하여 이오노머 층을 형성한 다음, 글루타알데히드 수용액에 함침하여 가교 또는 처리하고, 다시 상기 디아민 수용액에 함침하여 가교 또는 처리한 다음 건조하는 것을 더 포함하는 것일 수 있다. 이는 이오노머 층의 물리적 안정성을 향상시키는 것은 물론 가교도를 더욱 높임으로써 이온 교환 공정에서의 막의 팽윤을 억제할 수 있어 프로톤 블록킹 특성 및 일가 이온 선택투과특성의 상승효과를 구현하는 측면에서 더욱 더 효과적이다.
- [0069] 이때, 상기 세공이 충전된 기저막은 코팅 대상물에 함침되기 전 젖은 상태일 수 있으며, 혹은 일부 또는 전부가 건조된 것일 수 있으나, 후 공정 상 가교 효율을 높이기 위하여 팽윤되어 있는 상태인 젖은 상태인 것이 바람직하다.
- [0070] 상기 디아민 수용액은 헥사메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 2,4-디메틸헥사메틸렌디아민, 도데카 메틸렌디아

민, 이소포론디아민 및 p-사이클로헥실렌디아민 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이에 제한되지 않는다.

- [0071] 본 발명의 다른 양태는 상술한 음이온 교환막의 제조방법에 의해 제조된 음이온 교환막에 관한 것일 수 있다. 구체적으로, 다공성 고분자 기재 상의 세공에 스티렌계 단량체 및 4급 암모늄염이 치환된 비닐계 단량체로부터 유도된 중합체가 충전된 세공충진 기저막 및 상기 세공충진 기저막 상에 형성된 할로겐화 페닐렌옥사이드계 중합체 및 아민 화합물을 포함하는 이오노머 층을 포함하는 음이온 교환막을 제공하는 것이다.
- [0072] 상기 음이온 교환막은 낮은 함수율을 가지며, 상용막 대비 두께를 얇게할 수 있어 전기적 저항을 획기적으로 낮출 수 있고, 프로톤 블록킹 및 일가 이온 선택투과특성이 탁월한 효과를 가진다.
- [0073] 본 발명의 일 양태에 따른 음이온 교환막은 일가 이온 선택 투과도가 1.5이상, 구체적으로 1.8, 보다 구체적으로 2.0 이상인 것으로 일가 이온 선택투과특성이 탁월하다. 이에 상기 음이온 교환막을 역전기투석 공정에 적용시, 더욱 높은 효율로 전력 생산이 가능한 효과를 가진다.
- [0074] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 음이온 교환막을 포함하는 전기화학 장치에 관한 것이다. 상기 전기화학장치는 본 발명에 따른 음이온 교환막을 포함하는 장치에서 화학반응 또는 전기반응을 수행하는 장치인 경우 제한이 없다. 구체적이고 비한정적인 일례로 본 발명의 일 실시예에 의한 전기화학장치는 전지 또는 수처리 설비일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0076] 이하, 본 발명에 따른 음이온 교환막에 대한 일례를 들어 설명한다. 이는 이해를 돕기 위한 바람직한 실시예로 제시된 것으로, 하기 실시예는 본 발명의 예시일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] (실시예 1)
- [0080] 다공성 고분자 기재로 25 μ m 두께의 다공성 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 필름 (HiporeTM, Asahi Kasei)을 사용하였다. 상기 다공성 고분자 기재를 아세톤으로 세척한 후 60 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 진공 건조한 다음, 스티렌 35중량%, 비닐벤질트리메틸 암모늄클로라이드 35중량%, 가교제 18%, 벤조페논 1중량% 및 나머지 잔량의 에탄올을 혼합한 단량체 혼합액에 20분 동안 침시켰다. 이때, 상기 가교제로는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트 및 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트의 가교제 혼합물을 사용하고, 상기 가교제 혼합물 내 각 성분의 함량은 55:15:15:15의 중량비로 하였다. 이후, 단량체 혼합액에 침시켰던 다공성 고분자 기재를 꺼내어 두 장의 이형필름 사이에 넣고 라미네이션한 후 1 KW UV 램프를 사용하여 15분 동안 광조사하여 중합한 다음 이형필름으로부터 분리하여 기재의 세공이 충전된 기저막을 수득하였다.
- [0081] 상기 수득된 기저막을 브롬화(brominated) 폴리디메틸페닐렌옥사이드(poly(2,6-dimethyl)phenylene oxide)(PPO)가 5중량% 함유된 디메틸포름아마이드에 트리메틸아민(45wt% in H₂O)를 PPO 대비 0.5 몰비로 투입한 이오노모 용액에 침시켜 딥 코팅을 실시하여 상기 기저막 상에 이오노머 층(두께 4 μ m)을 형성하였다. 이를 상온(20 $^{\circ}$ C)에서 12시간 동안 건조시킨 후, 40 $^{\circ}$ C 진공오븐에서 6시간 동안 건조하여 음이온 교환막을 제조하였다.
- [0083] (실시예 2)
- [0085] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 이오노모 용액에 그래핀 옥사이드 수분산액(그래핀 옥사이드 4중량% 함유)을 용액 내 함량이 1중량%가 되도록 더 포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음이온 교환막을 제조하였다.
- [0087] (실시예 3)
- [0089] 실시예 2에서 그래핀 옥사이드 수분산액의 함량을 이오노모 용액 내 3중량%가 되도록 변경한 것을 제외하고는

실시예 2와 동일한 방법으로 음이온 교환막을 제조하였다.

[0091] (실시예 4)

[0093] 실시예 2에서 그래핀 옥사이드 수분산액의 함량을 이오노모 용액 내 5중량%가 되도록 변경한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 음이온 교환막을 제조하였다.

[0095] (실시예 5)

[0097] 다공성 고분자 기재로 25 μ m 두께의 다공성 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 필름 (HiporeTM, Asahi Kasei)을 사용하였다. 상기 다공성 고분자 기재를 아세톤으로 세척한 후 60 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 진공 건조한 다음, 스티렌 35중량%, 비닐벤질트리메틸 암모늄클로라이드 35중량%, 가교제 18%, 벤조페논 1중량% 및 나머지 잔량의 에탄올을 혼합한 단량체 혼합액에 20분 동안 함침시켰다. 이때, 상기 가교제로는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트 및 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트의 가교제 혼합물을 사용하고, 상기 가교제 혼합물 내 각 성분의 함량은 55:15:15:15의 중량비로 하였다. 이후, 단량체 혼합액에 함침시킨 다공성 고분자 기재를 꺼내어 두 장의 이형필름 사이에 넣고 라미네이션한 후 1 KW UV 램프를 사용하여 15분 동안 광조사하여 중합한 다음 이형필름으로부터 분리하여 기재의 세공이 충전된 기저막을 획득하였다.

[0098] 상기 획득된 기저막을 브롬화(brominated) 폴리디메틸페닐렌옥사이드(poly(2,6-dimethyl)phenylene oxide)(PPO)가 5중량% 함유된 디메틸포름아마이드에 트리메틸아민(45wt% in H₂O)를 PPO 대비 0.5 몰비로 투입하고, 용액 전체 내 함량이 5중량%가 되도록 그래핀 옥사이드 수분산액(그래핀 옥사이드 4중량% 함유)을 포함한 이오노모 용액에 함침시켜 딥 코팅을 실시하여 상기 기저막 상에 이오노머 층을 형성하였다. 이후, 상기 기저막 상에 이오노머 층이 형성된 막을, 글루타알데히드 및 염산 수용액(염산 함량 32중량%)이 혼합된 글루타알데히드 수용액에 함침시켜 딥 코팅을 실시하였다. 이때, 상기 글루타알데히드 및 염산은 이오노머 용액 전체 중량을 기준으로 각각 1중량% 및 0.02중량%가 되도록 그 함량을 조절하였다. 이후, 상온(20 $^{\circ}$ C)에서 12시간 동안 건조시킨 후, 40 $^{\circ}$ C 진공오븐에서 6시간 동안 건조하여 최종 음이온 교환막을 제조하였다.

[0100] (실시예 6)

[0102] 다공성 고분자 기재로 25 μ m 두께의 다공성 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 필름 (HiporeTM, Asahi Kasei)을 사용하였다. 상기 다공성 고분자 기재를 아세톤으로 세척한 후 60 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 진공 건조한 다음, 스티렌 35중량%, 비닐벤질트리메틸 암모늄클로라이드 35중량%, 가교제 18%, 벤조페논 1중량% 및 나머지 잔량의 에탄올을 혼합한 단량체 혼합액에 20분 동안 함침시켰다. 이때, 상기 가교제로는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트 및 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트의 가교제 혼합물을 사용하고, 상기 가교제 혼합물 내 각 성분의 함량은 55:15:15:15의 중량비로 하였다. 이후, 단량체 혼합액에 함침시킨 다공성 고분자 기재를 꺼내어 두 장의 이형필름 사이에 넣고 라미네이션한 후 1 KW UV 램프를 사용하여 15분 동안 광조사하여 중합한 다음 이형필름으로부터 분리하여 기재의 세공이 충전된 기저막을 획득하였다.

[0103] 상기 획득된 기저막을 브롬화(brominated) 폴리디메틸페닐렌옥사이드(poly(2,6-dimethyl)phenylene oxide)(PPO)가 5중량% 함유된 디메틸포름아마이드에 트리메틸아민(45wt% in H₂O)를 PPO 대비 0.5 몰비로 투입하고, 용액 전체 내 함량이 5중량%가 되도록 그래핀 옥사이드 수분산액(그래핀 옥사이드 4중량% 함유)을 포함한 이오노모 용액에 함침시켜 딥 코팅을 실시하여 상기 기저막 상에 이오노머 층을 형성하였다. 이후, 상기 기저막 상에 이오노머 층이 형성된 막을, 글루타알데히드 및 염산 수용액(염산 함량 32중량%)이 혼합된 글루타알데히드 수용액에 함침시켜 딥 코팅을 실시하였다. 이때, 상기 글루타알데히드 및 염산은 이오노머 용액 전체 중량을 기준으로 각각 1중량% 및 0.02중량%가 되도록 그 함량을 조절하였다. 다음으로, 상기 딥 코팅을 마친 막을, 이후, 상온(20 $^{\circ}$ C)에서 12시간 동안 건조시킨 후, 40 $^{\circ}$ C 진공오븐에서 6시간 동안 건조하여 최종 음이온 교환막을 제조하였다.

[0105] 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하여 제조된 기저막 상에 이오노머 층이 형성된 막을, 글루타알데히드 및 염산 수용액(염산 함량 32중량%)이 혼합된 글루타알데히드 수용액에 함침시켜 딥 코팅을 실시한 다음 상온(20℃)에서 12시간 동안 건조시킨 후, 40℃ 진공오븐에서 6시간 동안 건조하였다. 이후, 헥사메틸렌디아민 수용액에 함침시켜 딥 코팅을 실시하였다. 이때, 상기 헥사메틸렌디아민 수용액 내 헥사메틸렌디아민의 함량은 상기 이오노머 용액 전체 중량을 기준으로 1중량%가 되도록 하였다. 다음으로, 상온(20℃)에서 12시간 동안 건조시킨 후, 40℃ 진공오븐에서 6시간 동안 건조하여 최종 음이온 교환막을 제조하였다.

[0107] (비교예 1)

[0109] 상용 음이온 교환막인 Astom사의 ACM 막을 대조군으로 사용하였다.

[0111] (평가)

[0112] 제조된 실시예 1 내지 6에 따른 음이온 교환막과 비교예 1의 상용 음이온 교환막을 하기 평가 항목에 따라 시험하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0114] (1) 이온교환용량

[0115] 음이온 교환막의 이온교환용량 (ion-exchange capacity, IEC)은 전통적인 산-염기 적정을 통해 측정되었으며, 다음 식 1에 의해 산출되었다.

[0116] [식 1]

$$IEC = \frac{C \times V}{W_{dry\ mem}}$$

[0117]

[0118] 식 1에서 $W_{dry\ mem}$ 은 건조된 멤브레인의 질량이고, C 는 적정용액의 농도이고 V 는 적정을 위해 사용된 용액의 부피이다.

[0120] (2) 흡수율

[0121] 흡수율 (water uptake, WU)은 막의 젖은 무게 (W_{wet})와 건조 무게 (W_{dry})를 측정하여 다음 식 2에 의해 산출되었다.

[0122] [식 2]

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\%$$

[0123]

[0125] (3) 막 전기저항

[0126] 막의 전기저항 (membrane electrical resistance, MER)은 교류 임피던스 측정법을 통하여 산출되었다. 음이온 교환막을 0.5 M NaCl 전해질 용액에 함침시킨 후, 2-point probe 클립 셀 (clip cell)과 impedance analyzer가 포함된 potentiostat/galvanostat 을 연결하여 전기저항을 측정하고, 다음 식 3로부터 MER을 산출하였다.

[0127] [식 3]

[0128] $MER = (R_1 - R_2) \times Area$

[0129] 식 3에서, R_1 은 전해질과 멤브레인 저항의 합, R_2 는 전해질 용액의 저항을 나타내며, Area는 멤브레인과 전극의 유효면적이다.

[0131] (4) 이온수송수

[0132] 이온수송수 (transport number, \bar{t}_c)는 2-compartment diffusion cell을 이용한 emf 방법으로 측정되며, 다음 식 4 및 5에 의하여 산출되었다.

[0133] [식 4]

$$E_m = \frac{RT}{F} (2\bar{t}_c - 1) \ln \frac{C_L}{C_H}$$

[0134]

[0135] [식 5]

$$\bar{t}_a + \bar{t}_c = 1$$

[0136]

[0137] 상기 식에서 E_m 은 측정된 셀 전위, R 은 기체상수, T 는 절대온도, F 는 Faraday 상수이며, C_L 과 C_H 는 NaCl 용액의 농도로 각각 1 mM과 5 mM으로 실험하였다. 셀 전위는 한 쌍의 Ag/AgCl 전극을 디지털 전압계에 연결하여 측정하였다.

[0139] (5) 수소이온 투과도

[0140] 이온수송수 측정과 동일한 2-compartment cell을 이용하여 측정하였다. Feed compartment에 4 M HCl 수용액을 채우고, permeate compartment에 증류수를 채워 permeate compartment에서 시간에 따른 HCl의 농도 변화를 확인하였다. 막을 통한 수소이온(산)의 투과도는 다음 식 6으로부터 산출되었다.

[0141] [식 6]

$$K_A = \frac{V^{II}}{A\tau} \frac{k_V}{1+k_V} \ln \frac{C_{A0}^I}{C_{A0}^I - ((1+k_V)/k_V)C_A^{II}}$$

[0142]

[0143] 위 식에서 C_A^I 과 C_A^{II} 은 각각 feed(I)와 permeate(II) compartment에서의 산의 농도이고 C_{A0}^I 는 feed compartment에서의 산의 초기 농도이다. A 는 막의 유효면적이고, τ 는 시간, V^I 과 V^{II} 는 각각 feed(I)와 permeate(II) compartment의 부피이며 k_v 는 양 compartment의 부피비 (V^I/V^{II}) 이다.

[0145] (6) 일가 이온 선택투과성

[0146] 이온교환막의 일가 이온에 대한 선택투과성을 평가하기 위하여 SO_4^{2-} 이온과 Cl^- 이온을 기준물질로 선정하였으며 두 이온의 농도비가 다른 혼합 용액을 5가지 비율로 제조하였다. 이때 용액의 chloride와 sulfate 이온의 농도비는 각각 $[Cl^-]:[SO_4^{2-}] = 5:1, 5:2, 5:3, 5:4, 5:5$ 로 조절하였다. 상기 제조한 용액에 이온교환막을 상온에서 12 시간 이상 함침시켜 막 내부의 치환된 이온 농도가 평형 상태에 이르도록 하였다. 이어 막 표면에 있는 잉여의 용액을 제거하기 위해 2~3 차례 증류수로 표면을 세척한 후 각각의 막을 전해질 용액 (0.1 M $NaNO_3$, 10 mL)에 12 시간 이상 담가두어 멤브레인 내부의 이온이 외부 용액으로 치환 될 수 있도록 하였다. 그리고 치환된 용액의 chloride와 sulfate 이온 농도를 이온 크로마토그래피를 이용하여 정량 분석하였다. 상기 측정된 이온의

농도를 다음 식 7에 대입하여 최종적으로 선택투과성 계수 ($k_{Cr/SO_4^{2-}}$)를 산정하였다.

[식 7]

$$k_{Cr/SO_4^{2-}} = \frac{[\bar{a}]/[SO_4^{2-}]}{[a^-]/[SO_4^{2-}]}$$

위 식에서 $[\bar{a}]/[SO_4^{2-}]$ 는 막 상에서의 농도비이고, $[a^-]/[SO_4^{2-}]$ 는 용액 상에서의 농도비를 나타낸다.

[표 1]

음이온 교환막의 분석 결과

구분	두께 (μm)	함수율 (%)	IEC (meq./g)	전기저항 (Ω · cm ²)	이온 수송수 (-)	$K_1 (\times 10^7)$ (m/s)	$k_{Cr/SO_4^{2-}}$ (-)
비교예 1	110	37.00	1.80	2.60	0.989	2.14	1.31
실시예 1	30	24.02	1.81	0.358	0.984	0.921	1.98
실시예 2	30	24.98	1.84	0.342	0.981	0.912	2.31
실시예 3	30	25.14	1.82	0.344	0.980	0.901	2.45
실시예 4	30	25.87	1.80	0.349	0.984	0.892	2.57
실시예 5	30	22.03	1.78	0.363	0.987	0.682	3.01
실시예 6	30	21.98	1.72	0.378	0.988	0.653	3.28

상기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예들은 비교예 1 대비 높은 이온교환성능 및 낮은 함수율을 나타내었다. 이는 실시예에 따른 음이온 교환막이 세공 충전 기저막을 포함하여 과도한 팽윤을 억제하는 것을 나타낸다. 또한, 비교예 1 대비 얇은 막 두께로 인해 약 1/20 수준의 낮은 전기적 저항을 나타내었다.

특히, 실시예 2 내지 4에서는 그래핀 옥사이드를 함유하는 이오노머 층에 따른 수소이온 투과도를 현저히 낮출 수 있었으며, 그래핀 옥사이드의 친수성 작용기가 다수 포함됨에도 낮은 함수율을 유지할 수 있었다. 이와 동시에 일가 이온 선택투과도가 현저히 향상되었다. 실시예 5는 글루타알데히드를 이용하여 이오노머 층 내 그래핀 옥사이드를 가교함으로써 물리적 안정성을 향상시키고, 막의 함수율을 더욱 낮출 수 있었다. 또한, 수소이온의 투과도가 현저히 감소하였으며, 나아가 일가 이온 선택투과도가 현저히 향상되었다. 또한, 실시예 6은 디아민을 포함한 가교가 수행되어 실시예 5 대비 수소이온 투과도의 감소 및 일가 이온 선택성이 더욱 향상되는 효과를 나타내었다.

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있으며, 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 정하는 것이 아니다.