



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0065178
(43) 공개일자 2025년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 61/44 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) B01D 71/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 61/445 (2013.01)
B01D 67/0046 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0017196

(22) 출원일자 2024년02월05일

심사청구일자 2024년02월05일

(30) 우선권주장

1020230149829 2023년11월02일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

한창수

서울특별시 용산구 이촌로 347, 16동 203호(서빙고동, 신동아아파트)

채현승

서울특별시 동대문구 무학로 193, 제2층 201호(용두동, 삼영 오피스텔)

(74) 대리인

김연권

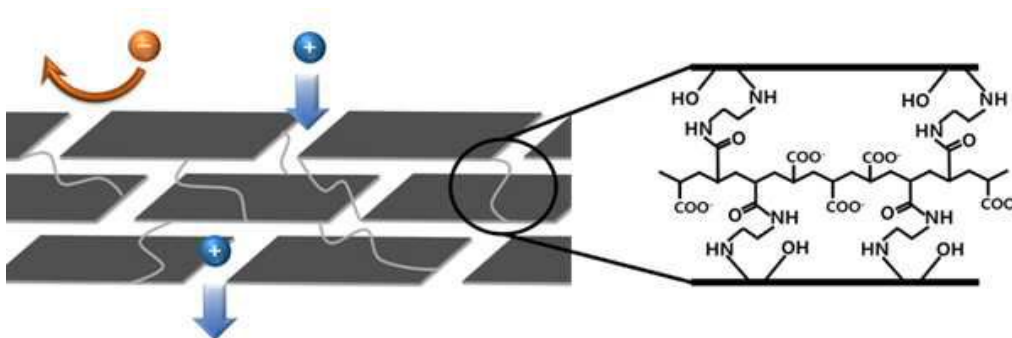
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 고분자가 가교된 복합 양이온 교환막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화 그래핀에 고분자가 가교된 구조를 가지고, 음이온의 투과를 선택적으로 제한하는 것을 특징으로 하는 양이온 교환막에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따라 산화 그래핀에 고분자를 가교하여 얇은 두께에서도 높은 양이온 선택성을 가지는 동시에 물에 쉽게 재분산되지 않는 양이온 교환막을 제공할 수 있다. 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 양이온 교환막은 통상적인 상용 이온 교환막에 비해 매우 얇아 전기 저항이 낮고, 유연한 특성을 가져 탈염 장치, 연료 전지 등에 활용 시 제품의 부피 및 제조비용의 절감이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0079 (2025.05)
B01D 67/0083 (2013.01)
B01D 69/02 (2022.08)
B01D 69/1213 (2025.05)
B01D 71/0211 (2025.05)
B01D 71/401 (2025.05)
B01D 71/4011 (2022.08)
B01D 71/403 (2025.05)
B01D 2325/42 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711188392
과제번호	2022M3C1A3081178
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(원천)미래유망융합기술파이오니어사업
연구과제명	홍분성세포 모사 인체하이브리드용 친환경 에너지소자
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

산화 그래핀 복합체를 포함하는 양이온 교환막에 있어서,

상기 산화 그래핀 복합체는 2 개의 산화 그래핀 및 상기 2 개의 산화 그래핀 사이에 배치된 고분자를 포함하는 복합 양이온 교환막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자는 상기 2 개의 산화 그래핀에 가교되고,

상기 가교는 상기 산화 그래핀에 그래프트된 다이아민 및 상기 고분자에 결합된 가교제 간의 공유결합인 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 고분자는 카르복실기를 포함하고,

상기 가교제는 상기 카르복실기에 결합되는 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복합 양이온 교환막은 상기 산화 그래핀 복합체를 다층으로 포함하는 것을 특징으로 하는 양이온 교환막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복합 양이온 교환막은 두께가 5 μm 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 2 개의 산화 그래핀의 간격은 0.35 nm 내지 1 nm인 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고분자의 평균 분자량은 1000 g/mol 내지 3000 g/mol인 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자는 이온 교환기를 포함하여 상기 복합 양이온 교환막의 양이온 선택성을 조절하는 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 2개의 산화 그래핀은 환원된 산화 그래핀이고,

상기 환원된 산화 그래핀을 포함하는 복합 양이온 교환막은 수분산성이 제어되는 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막.

청구항 10

산화 그래핀 용액에 다이아민을 반응시켜 다이아민이 그래프트된 산화 그래핀을 제조하는 단계;

카르복실기를 포함하는 고분자에 가교제를 반응시켜 가교제가 결합된 고분자를 제조하는 단계;

상기 다이아민이 그래프트된 산화 그래핀 및 상기 가교제가 결합된 고분자를 교반하여 고분자가 가교된 산화 그래핀을 제조하는 단계; 및

상기 고분자가 가교된 산화 그래핀을 박막화하여 양이온 교환막을 제조하는 단계를 포함하는 복합 양이온 교환막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 다이아민이 그래프트된 산화 그래핀을 제조하는 단계에서,

상기 산화 그래핀 용액에 상기 다이아민을 0.1 mM 내지 1 mM의 농도로 30분 내지 1시간 동안 교반하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 다이아민이 그래프트된 산화 그래핀을 제조하는 단계에서,

상기 산화 그래핀의 에폭사이드는 링-오픈링 반응을 통해 상기 다이아민과 결합되는 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 고분자가 가교된 산화 그래핀을 제조하는 단계 이후,

상기 고분자가 가교된 산화 그래핀을 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 양이온 교환막을 제조하는 단계에서,

상기 박막화는 자연 침전, 전기 침전, 진공 여과, 바코팅, 스프레이 코팅, 딥코팅 및 슬롯다이 코팅에서 선택되는 어느 하나의 공정인 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 양이온 교환막을 제조하는 단계에서,

상기 고분자가 가교된 산화 그래핀을 다공성 막 상에서 진공 여과하여 복합 양이온 교환막을 제조하고,

상기 다공성 막은 어노딕 알루미늄 옥사이드 막, 폴리에스테르술폰 막 및 혼합 셀룰로오스에스테르 막 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 양이온 교환막을 제조하는 단계 이후,

상기 양이온 교환막을 열처리하여 상기 산화 그래핀을 환원시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 양이온 교환막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자가 가교된 복합 양이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고분자가 가교된 산화 그래핀을 기반으로 하는 복합 양이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 이와 같은 복합 구조를 갖는 양이온 교환막은 보다 높은 양이온 선택성을 나타낼 수 있다.

배경 기술

[0003] 전 세계적으로 기술적 발전과 함께 물 부족과 에너지 수요는 최근 수십 년간 중요한 문제가 되어왔다. 분리막 기술은 수처리 및 회수를 위한 유망한 방법 중 하나로 간주되며, 그 외에도 연료전지(Fuel Cell) 및 역전기투석(Reverse Electrodialysis)과 같은 친환경 에너지 변환 기술의 핵심 요소로 간주되고 있다. 이에 따라 이온의 투과를 선택적으로 제어하는 기술인 이온교환막 대한 연구가 강조되고 있다.

[0004] 이온 교환막(Ion Exchange Membrane)은 같은 극성을 가진 이온(co-ion)의 투과를 방해하면서 반대 전하를 띤 이온(counter-ion)의 투과를 선택적으로 허용할 수 있으며, 이온교환기의 종류에 따라 음이온 교환막과 양이온 교환막으로 구분된다.

[0005] 양이온 교환막(CEM)은 $-SO_3^-$, $-COO^-$, PO_3^{2-} , PO_3H^- , $-C_6H_4O^-$ 와 같은 음이온종(음이온기)을 가지고 있으므로, 양이온(cation)과는 인력(attraction force)이 작용하여 통과하기 쉬운 반면 음이온들은 같은 음전하 간의 반발력(repulsion force)이 작용하기 때문에 양이온 교환막을 통과하기 어렵게 된다.

- [0006] 산화 그래핀(Graphene Oxide, GO)은 그래핀을 산화하여 만들어진 이차원(2D) 나노 소재로, 에폭시기, 하이드록실기, 카르복실기 등의 산소 기능기들을 포함하고 있다. 소수성(hydrophobicity)인 그래핀과는 반대로 산화 그래핀은 이러한 기능기에 의해 친수성(Hydrophilicity)을 가지며 물에 잘 분산될 수 있다. 특히 산화 그래핀 플레이크는 크기를 수 나노미터에서 밀리미터까지 다양하게 조정할 수 있을 뿐만 아니라 대규모 생산이 가능하기 때문에 전기적 센서, 복합 재료, 청정 에너지 장치, 생물학 및 의학 등 많은 분야에서 활용 가능성을 가지고 있다.
- [0007] 산화 그래핀 막은 이온이 통과할 수 없는 그래핀 시트의 영역과 나노 수준의 간격을 가지고 배열되어 있고, 산소 기능기로 인해 이온이 통과할 수 있는 채널을 동시에 보유하며, 산소 기능기의 존재로 음의 전하를 띄어 같은 음전하 이온들의 투과를 제한할 수 있기 때문에 자체적으로 양이온 교환막으로 사용될 수 있는 특성을 가지고 있다.
- [0008] 산화 그래핀 기반 이온 교환막의 경우 일반적으로 두께가 10 μm 이하 정도로 제작되고 있으며, 이에 따른 제작 비용 절감 효과를 기대할 수 있다. 그러나 상용화된 고분자 소재의 이온 교환막과 비교할 때, 이온 교환기가 부족하고, 양이온에 대한 선택성이 낮다는 문제점과 물 속에서 산화 그래핀 막이 쉽게 분산되어 기계적 안정성을 유지하기 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 산화 그래핀만으로는 양이온 교환막으로써 사용하기에 충분하지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1825323호, "이온교환막"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 일 목적은 종래 양이온 교환막의 이온 교환기가 부족하고, 양이온에 대한 선택성이 낮은 문제점과 물 속에서 산화 그래핀 막이 쉽게 분산된다는 문제점을 개선한 복합 양이온 교환막을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 산화 그래핀들의 층간 간격을 최대한 작지만 이온이 이동 가능한 정도의 적당한 간격을 갖도록 산화 그래핀 복합체를 제작하고, 이를 복합 양이온 교환막에 적용하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명에 따른 복합 양이온 교환막은 산화 그래핀 복합체를 포함하는 양이온 교환막에 있어서, 산화 그래핀 복합체는 2 개의 산화 그래핀 및 2 개의 산화 그래핀 사이에 배치된 고분자를 포함한다.
- [0015] 일 실시형태에 따라서는, 고분자는 2 개의 산화 그래핀에 가교되고, 가교는 산화 그래핀에 그래프트된 다이아민 및 고분자에 결합된 가교제 간의 공유결합일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 따라서는, 고분자는 카르복실기를 포함하고, 가교제는 카르복실기에 결합될 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 따라서는, 복합 양이온 교환막은 산화 그래핀 복합체를 다층으로 포함할 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따라서는, 복합 양이온 교환막은 두께가 5 μm 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따라서는, 2 개의 산화 그래핀의 간격은 0.35 nm 내지 1 nm일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따라서는, 고분자의 평균 분자량은 1000 g/mol 내지 3000 g/mol일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따라서는, 고분자는 이온 교환기를 포함하여 복합 양이온 교환막의 양이온 선택성을 조절할 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따라서는, 2개의 산화 그래핀은 환원된 산화 그래핀이고, 환원된 산화 그래핀을 포함하는 복합

양이온 교환막은 수분산성이 제어될 수 있다.

- [0023] 본 발명에 따른 복합 양이온 교환막의 제조방법은 산화 그래핀 용액에 다이아민을 반응시켜 다이아민이 그래프 트된 산화 그래핀을 제조하는 단계, 카르복실기를 포함하는 고분자에 가교제를 반응시켜 가교제가 결합된 고분 자를 제조하는 단계, 다이아민이 그래프 트된 산화 그래핀 및 가교제가 결합된 고분자를 교반하여 고분자가 가교 된 산화 그래핀을 제조하는 단계 및 고분자가 가교된 산화 그래핀을 박막화하여 양이온 교환막을 제조하는 단계 를 포함한다.
- [0024] 일 실시형태에 따라서는, 다이아민이 그래프 트된 산화 그래핀을 제조하는 단계에서, 산화 그래핀 용액에 다이아 민을 0.1 mM 내지 1 mM의 농도로 30분 내지 1시간 동안 교반하여 반응시킬 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 따라서는, 다이아민이 그래프 트된 산화 그래핀을 제조하는 단계에서, 산화 그래핀의 에폭사이드 는 링-오프닝 반응을 통해 다이아민과 결합될 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 따라서는, 고분자가 가교된 산화 그래핀을 제조하는 단계 이후, 고분자가 가교된 산화 그래핀을 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 일 실시형태에 따라서는, 양이온 교환막을 제조하는 단계에서, 박막화는 자연 침전, 전기 침전, 진공 여과, 바 코팅, 스프레이 코팅, 딥코팅 및 슬롯다이 코팅에서 선택되는 어느 하나의 공정일 수 있다.
- [0028] 일 실시형태에 따라서는, 양이온 교환막을 제조하는 단계에서, 고분자가 가교된 산화 그래핀을 다공성 막 상에 서 진공 여과하여 복합 양이온 교환막을 제조하고, 다공성 막은 어노딕 알루미늄 옥사이드 막, 폴리에스테르술폰 막 및 혼합 셀룰로오스에스테르 막 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0029] 일 실시형태에 따라서는, 양이온 교환막을 제조하는 단계 이후, 양이온 교환막을 열처리하여 산화 그래핀을 환 원시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 실시예에 따른 복합 양이온 교환막은 두께를 10 μm 이하로 제조할 수 있고, 통상적인 상용 이온 교 환막에 비해 두께가 매우 얇아 전기 저항이 낮고, 유연한 특성을 가지고, 탈염 장치, 연료 전지 등에 사용 시 부피 및 제조비용 절감이 가능하다.
- [0032] 본 발명의 실시예에 따른 복합 양이온 교환막은 풍부한 이온교환기를 보유한 고분자가 가교된 복합 구조를 포함 하여 얇은 두께를 가지더라도 높은 양이온 선택성을 나타낼 수 있고, 동시에 물에 쉽게 재분산되지 않을 수 있 다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 산화 그래핀 기반 양이온 교환막의 모식도이다.
- 도 2는 고분자 전해질이 가교된 산화 그래핀의 제조 과정을 나타낸다.
- 도 3은 양이온 교환막으로의 제조 과정을 나타낸다.
- 도 4a 및 도 4b는 고분자 전해질이 가교된 산화 그래핀 기반 양이온 교환막을 나타낸다.
- 도 5는 물속에서 24시간이 지난 후 양이온 교환막의 재분산 평가를 나타낸다.
- 도 6a는 산화 그래핀, 도 6b는 고분자 전해질이 가교된 산화 그래핀의 X선 광전자 분광법을 통해 얻은 결과를 나타낸다.
- 도 7a는 산화 그래핀과 고분자 전해질이 가교된 산화 그래핀의 적외선 분광법을 통해 얻은 결과를 나타낸다. 도 7b는 실시예 1(고분자 가교 산화 그래핀이라고 지칭)의 X선 회절법 결과를 다시 한번 나타낸 것이다.
- 도 8은 산화 그래핀과 다이아민이 그래프 트된 산화 그래핀 막 및 고분자 전해질이 가교된 산화 그래핀의 X선 회 절 분석법을 통해 얻은 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0037] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0038] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0039] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0040] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0042] 본 발명에 따른 복합 양이온 교환막은 산화 그래핀 복합체를 포함하고, 산화 그래핀 복합체는 2 개의 산화 그래핀 및 2 개의 산화 그래핀 사이에 배치된 고분자를 포함한다. 하나의 산화 그래핀 복합체 당 하나 이상의 고분자가 배치될 수 있다.
- [0044] 일 실시형태에 따라서는, 복합 양이온 교환막은 산화 그래핀 복합체를 다층으로 포함할 수 있다. 즉, 산화 그래핀 복합체를 하나의 단위로 하여 복수 개의 산화 그래핀 복합체가 복합 양이온 교환막 내에 배치되어 있을 수 있다. 본 명세서에서는 산화 그래핀 복합체를 설명하기 위해 "2개의 산화 그래핀"이라고 기재하였으나, 2개의 산화 그래핀에서 각 산화 그래핀은 구성 상 차이가 없기에 이하에서는 "산화 그래핀"이라고도 기재한다.
- [0046] 일 실시형태에 따라서는, 고분자는 2 개의 산화 그래핀에 가교되고, 가교는 산화 그래핀에 그래프트(graft)된 다이아민(diamine) 및 고분자에 결합된 가교제 간의 공유결합일 수 있다. 즉, 고분자는 산화 그래핀에 화학적 결합을 통해 가교되고, 이들을 결합시키기 위해 산화 그래핀에는 다이아민을 그래프트하고, 고분자에는 가교제를 결합시킬 수 있다. 상기 그래프트는 접목과 같은 의미로, 줄기가 되는 산화 그래핀에 다이아민을 가지 붙이는 반응을 의미한다. 다이아민은 산화 그래핀의 에폭사이드(epoxide)에 링-오픈링(ring-opening) 반응을 통해 그래프트될 수 있다. 다이아민 없이 복합 양이온 교환막을 제조할 경우 산화 그래핀과 고분자가 공유결합을 완성하지 못하고 수소결합만으로 존재할 가능성이 높다. 산화 그래핀과 고분자 모두 친수성이므로 물에 재분산되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 다이아민은 산화 그래핀과 고분자 사이에 중간다리로 작용하여 상온에서도 쉽게 공유 결합을 형성할 수 있게 하고, 이로 인해 복합 양이온 교환막은 구조적으로 안정화된다.
- [0048] 일 실시형태에 따라서는, 고분자는 이온 교환기를 포함하여 상기 복합 양이온 교환막의 양이온 선택성을 조절할 수 있다. 즉, 가교된 고분자는 이온 교환기를 다량 포함할 수 있고, 이온 교환기는 상세하게는 카르복실기일 수 있으며, 음전하를 띠는 고분자의 이온 교환기는 양이온에 대한 선택성을 향상시킨다. 따라서, 고분자가 가교되지 않은 산화 그래핀 박막보다 풍부한 이온 교환기를 함유하는 가교된 고분자로 가교된 산화 그래핀 박막은 이온 교환 성능을 증가시킨다.
- [0050] 일 실시형태에 따라서는, 2개의 산화 그래핀은 환원된 산화 그래핀이고, 환원된 산화 그래핀을 포함하는 복합

양이온 교환막은 수분산성이 제어될 수 있다. 환원된 산화 그래핀은 산화 그래핀에 함유된 산소 기능기가 환원된 형태임을 의미한다. 상기 산소 기능기는 상세하게는 고분자의 가교 반응이 일어나지 않은, 즉 다이아민이 그래프트되지 않은 미반응 산소 기능기일 수 있다. 산화 그래핀은 수많은 산소 기능기를 포함하고, 이로 인해 산화 그래핀 기반의 양이온 교환막은 물에 쉽게 분산되어 버리는 단점이 있다. 물에 대한 분산성을 제어하기 위해 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 양이온 교환막은 후처리를 통해 환원된 산소 기능기만을 포함하도록 할 수 있다. 환원된 복합 양이온 교환막은 물에 대한 분산성을 저하시켜 물 속에서도 기계적 안정성을 유지할 수 있다.

[0052] 도 1은 고분자가 가교된 복합 양이온 교환막의 모식도이다. 도 1을 참고하면, 복합 양이온 교환막은 연속적으로 배열된 산화 그래핀 기반의 복합체가 여러 층으로 적층되어 있는 박막 형태를 가질 수 있다. 원형으로 표시된 부분은 하나의 산화 그래핀 복합체를 확대한 것으로, 산화 그래핀 복합체는 상하로 배열된 하나의 산화 그래핀과 다른 산화 그래핀 사이에 고분자가 위치하고, 고분자는 상하의 산화 그래핀 각각에 가교 결합되어 있을 수 있다. 또한, 도 1을 참고하면, (+)로 표시된 양이온은 산화 그래핀 복합체 간의 틈으로 이동하여 복합 양이온 교환막을 투과할 수 있지만, (-)로 표시된 음이온은 복합 양이온 교환막을 투과하지 못한다. 가교된 고분자의 카르복실기가 음전하를 띠기 때문에 복합 양이온 교환막은 정전기적 힘을 이용하여 음이온의 투과만을 선택적으로 제한할 수 있다.

[0054] 일 실시형태에 따라서는, 고분자는 카르복실기를 포함하고, 고분자에 결합된 가교제에서 가교제는 카르복실기에 결합될 수 있다. 즉, 고분자에 포함된 카르복실기는 가교제가 부착되는 부위이며 동시에 양이온 교환을 위한 기능기로 작용할 수 있다.

[0056] 일 실시형태에 따라서는, 복합 양이온 교환막은 박막 형태이고, 두께가 5 μm 내지 10 μm 일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 양이온 교환막은 유기막(고분자막)과 같은 통상적인 상용 이온 교환막에 비해 두께가 매우 얇아 부피를 최소화할 수 있고, 제조 비용을 절감할 수 있다. 복합 양이온 교환막의 두께가 5 μm 미만이면 너무 얇아 기계적 강도가 약하기 때문에 수처리 필터, 연료 전지 등으로 제품 시 손상될 위험이 커서 적합하지 않다. 복합 양이온 교환막의 두께가 10 μm 를 초과하면 전기 저항이 증가하여 전기화학적 특성을 고려 시 전기 투석 장치에 활용하기에 적합하지 않다.

[0058] 일 실시형태에 따라서는, 2 개의 산화 그래핀의 간격은 0.35 nm 내지 1 nm일 수 있다. 바람직하게는 2 개의 산화 그래핀의 간격은 0.5 nm 내지 1 nm일 수 있다. 산화 그래핀만으로 막을 제작할 경우 물 속에서 막이 쉽게 분산되어 기계적 안정성을 유지하기 어렵다는 문제점이 있어 이온 교환막으로 사용하기 적절하지 않다. 일반적으로 이러한 문제를 해결하기 위해 추가적인 환원 과정을 실시하거나 가교제를 투입하여 물 속에서 안정성을 유지할 수 있다. 그러나 이와 같은 화학적 가교 방식이나 환원 방식은 산화 그래핀의 산소 기능기의 탈락을 동반하여 음이온기의 감소로 인해 양이온 선택성이 감소하며, 산소 기능기들이 전부 환원되는 경우 그래파이트(graphite)가 되어 층간 간격은 0.34nm까지 감소한다. 층간 간격이 이와 같이 좁아지면 이온이 투과할 수 없는 상태가 되고, 이온 교환막으로서 작용하지 못하게 된다. 따라서 양이온 교환막으로 사용하기 위해서는 이온이 이동할 수 있을 정도의 적절한 간격을 보유해야 하고, 충분한 음이온기를 가지도록 제작하여 음이온과의 정전기적 반발 효과를 높여 양이온 선택성을 증가시켜야 한다.

[0060] 일 실시형태에 따라서는, 다이아민은 에틸렌디아민(EDA), 1,6-헥산디아민(HDA), 트리에틸렌테트라민(TETA) 및 파라자일렌렌디아민(PXDA)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는 다이아민은 EDA를 선택할 수 있다. EDA는 상기 다이아민들 중 길이가 가장 짧기 때문에 얇은 두께의 양이온 선택성이 높은 복합 양이온 교환막을 구현해낼 수 있다.

[0062] 고분자에 함유된 음이온종이 가교 반응에 참여하고, 반응에 참여하지 않은 카르복실기가 산화 그래핀 복합체의 표면 전하, 즉 복합 양이온 교환막의 표면 전하를 결정한다.

- [0063] 일 실시형태에 따라서는, 고분자는 폴리(아크릴산) (PAA), 폴리(메타크릴산), 폴리(말레산) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는 고분자는 PAA일 수 있다. PAA는 단위 길이 당 카르복실기의 함유량이 많으면서도 전체 길이가 적당하다. 이로 인해 산화 그래핀과 가교 시 산화 그래핀 복합체의 층간 간격을 넓히지 않으면서도 카르복실기의 함유량은 많아 표면 전하량이 높게 나타나고, 양이온 선택성이 높은 복합 양이온 교환막을 구현할 수 있다.
- [0065] 일 실시형태에 따라서는, 고분자의 평균 분자량은 1000 g/mol 내지 3000 g/mol일 수 있다. 상기와 같은 분자량 범위의 고분자를 사용할 때, 제조된 복합 양이온 교환막의 전기 화학적 특성과 화학적 안정성이 우수하다. 보다 상세하게는, 고분자의 평균 분자량이 1,000 g/mol 미만이면 고분자가 가교된 이후 표면 전하를 결정하는 카르복실기의 함유량이 부족하다는 문제가 있다. 반면 고분자의 평균 분자량이 3,000 g/mol을 초과하면, 고분자의 길이가 너무 길어 산화 그래핀 복합체의 층간 간격이 증가하게 되고, 이로 인해 두께가 증가한 복합 양이온 교환막은 양이온 선택성이 감소하는 문제가 생길 수 있다.
- [0067] 일 실시형태에 따라서는, 가교제는 제로-LENGTH(zero-length) 가교제일 수 있다. 상기 제로-LENGTH 가교제는 스페이서 분자를 도입하지 않고도 가교 결합을 달성할 수 있는 가교제를 의미한다. 제로-LENGTH 가교제를 이용하면 일반 가교제와 비교하여 상온에서도 쉽게 반응하여 화학결합을 완성할 수 있으며, 반응 후 길이가 증가되지 않아 층간에 위치하게 되는 가교제로 인해 층간 간격이 불필요하게 증가되는 것을 막을 수 있다. 따라서 산화 그래핀 복합체의 층간 간격을 얇게 제작하여 두께가 얇은 복합 양이온 교환막을 제공할 수 있다.
- [0068] 또한, 가교제는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(EDC) 및 N-하이드록시석신이미드(NHS) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0070] 본 발명에 따른 복합 양이온 교환막의 제조방법은 산화 그래핀 용액에 다이아민을 반응시켜 다이아민(diamine)이 그래프트(graft)된 산화 그래핀을 제조하는 단계, 카르복실기를 포함하는 고분자에 가교제를 반응시켜 가교제가 결합된 고분자를 제조하는 단계, 다이아민이 그래프트된 산화 그래핀 및 가교제가 결합된 고분자를 교반하여 고분자가 가교된 산화 그래핀을 제조하는 단계 및 고분자가 가교된 산화 그래핀을 박막화하여 양이온 교환막을 제조하는 단계를 포함한다. 이때 양이온 교환막은 복합 양이온 교환막이다.
- [0072] 이하에서는, 산화 그래핀 용액에 다이아민을 반응시켜 다이아민이 그래프트된 산화 그래핀을 제조하는 단계에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0073] 상기 산화 그래핀 용액은 산화 그래핀 시트를 탈이온수에 용해시켜 제조할 수 있고, 산화 그래핀의 농도는 3 g/L 내지 5 g/L로 제조할 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 따라서는, 다이아민이 그래프트된 산화 그래핀을 제조하는 단계에서, 산화 그래핀 용액에 다이아민을 0.1 mM 내지 1 mM의 농도로 30 분 내지 1 시간 동안 교반하여 반응시킬 수 있다. 상기 범위 이하에서 다이아민은 스티칭(Stitching)까지 진행되지 않고 그래프팅(Grafting)에서 반응이 종결될 수 있다. 상기 시간 범위를 초과하여 다이아민을 반응시키면 그래프팅 반응에서 스티칭 반응으로 넘어가게 되는데, 스티칭 반응이 발생할 경우, 양 말단의 아민기가 모두 소모되어 고분자가 결합할 부위가 사라지게 된다. 따라서, 상기 시간 범위 내에서 다이아민을 반응시켜 다이아민의 한쪽 아민기는 산화 그래핀에 부착되고, 반대쪽의 아민기는 고분자에 부착될 수 있게 한다.
- [0077] 일 실시형태에 따라서는, 다이아민이 그래프트된 산화 그래핀을 제조하는 단계에서, 산화 그래핀의 에폭사이드(epoxide)는 링-오픈링(ring-opening) 반응을 통해 다이아민과 결합될 수 있다.
- [0079] 도 2는 고분자 전해질이 가교된 산화 그래핀의 반응 과정을 나타낸다. PAA(고분자)는 EDS, NHS(가교제)와 반응

하여 활성화된 PAA를 생성하는데, 활성화된 PAA는 가교제가 결합된 PAA로, 산화 그래핀에 가교될 수 있는 상태의 PAA를 의미한다. 가교제는 고분자의 일부 카르복실기에 결합한다. 한편 GO(산화 그래핀)는 다이아민과 링-오픈링 반응을 통해 에폭사이드 자리에 다이아민이 결합하고, 아민기를 포함하는 다이아민 그래프트된 산화 그래핀이 생성된다. 그래프트된 산화 그래핀의 아민기는 활성화된 PAA에 결합된 가교제와 반응하여 PAA가 두 층의 산화 그래핀 사이에 가교된 구조(GO-PAA)를 형성한다.

- [0081] 이하에서는, 카르복실기를 포함하는 고분자에 가교제를 반응시켜 가교제가 결합된 고분자를 제조하는 단계에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0082] 상기 단계는 탈이온수에 분산시킨 고분자 용액에 가교제를 투입함으로써 진행될 수 있다. 고분자 용액에 가교제를 투입한 직후에는 불투명한 흰색을 띄나, 충분한 교반 과정을 거치며 투명한 무색 용액으로 변화된다.
- [0083] 고분자 및 가교제의 질량비는 1:0.3 내지 1:0.6로 반응시킬 수 있다. 두가지 가교제를 동시에 사용할 경우, 두 가교제는 동일한 몰 수로 반응시킬 수 있다. 예를 들어, 가교제로 EDC 및 NHS를 사용한다면, 고분자와 EDC는 상기와 같은 질량비로 준비하고, NHS는 EDC와 같은 몰수로 준비하여 사용할 수 있다.
- [0084] 상기 범위에서 제조된 가교제가 결합된 고분자를 이용하여 복합 양이온 교환막 제조시 카르복실기의 함량을 높게 유지하여 복합 양이온 교환막에서 높은 양이온 선택성을 달성하면서도 고분자가 산화 그래핀과 안정적인 가교를 형성할 수 있다.
- [0086] 상기 가교제는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(EDC) 및 N-하이드록시석신이미드(NHS) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 가교제는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(EDC) 및 N-하이드록시석신이미드(NHS)를 동시에 사용할 수 있다.
- [0088] 카르복실기를 포함하는 고분자에 가교제를 반응시켜 가교제가 결합된 고분자를 제조하는 단계에서, 카르복실기를 포함하는 고분자는 평균 분자량이 1000 g/mol 내지 3000 g/mol일 수 있다. 상기와 같은 분자량 범위의 고분자를 사용할 때, 제조된 복합 양이온 교환막의 전기 화학적 특성과 화학적 안정성이 우수하다.
- [0090] 이하에서는, 다이아민이 그래프트된 산화 그래핀 및 가교제가 결합된 고분자를 교반하여 고분자가 가교된 산화 그래핀을 제조하는 단계에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0091] 전술한 바와 같이 흰색에서 무색으로의 색 변화를 통해 가교제가 고분자에 모두 결합된 것을 확인할 수 있고, 반응이 완료된 가교제가 결합된 고분자 용액에 아민기가 그래프트된 산화 그래핀을 천천히 적하시켜 투입하는 것이 바람직하다.
- [0093] 다이아민이 그래프트된 산화 그래핀 및 가교제가 결합된 고분자를 교반하여 고분자가 가교된 산화 그래핀을 제조하는 단계에서, 교반은 20 ℃ 내지 80 ℃에서 3 시간 내지 24 시간 동안 수행할 수 있다. 교반을 20 ℃ 미만 또는 3 시간 미만으로 수행할 경우 다이아민과 고분자 간의 공유 결합이 잘 형성되지 않는다. 반면 교반을 80 ℃ 초과 또는 24 시간을 초과하여 수행할 경우 산화 그래핀이 환원되어 버릴 수 있고, 이 단계에서 산화 그래핀이 환원될 경우 고분자와 결합을 형성할 수 없게 된다.
- [0095] 일 실시형태에 따라서는, 고분자가 가교된 산화 그래핀을 제조하는 단계 이후, 고분자가 가교된 산화 그래핀을 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다. 정제 단계는 반응에 참여하지 않은 고분자를 제거하여 산화 그래핀 복합체를 제조하기 위해 실시할 수 있다. 고분자가 가교된 산화 그래핀을 정제하는 단계는, 고분자가 가교된 산화 그래핀을 원심 분리하여 침전시키는 단계, 침전된 고분자가 가교된 산화 그래핀을 탈이온수 및 에탄올의 혼합 용액에 분산시켜 원심 분리하는 단계 및 원심 분리된 고분자가 가교된 산화 그래핀을 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 이때 탈이온수 및 에탄올의 혼합 용액은 탈이온수 및 에탄올이 1:1의 부피비로 혼합될 수 있다. 또한, 고분자가 가교된 산화 그래핀을 원심 분리하여 침전시키는 단계 및 침전된 고분자가 가교된 산화 그래핀을 탈이온

수 및 에탄올의 혼합 용액에 분산시켜 원심 분리하는 단계를 5회 내지 10회 반복할 수 있다. 또한, 원심 분리된 고분자가 가교된 산화 그래핀을 건조하는 단계에서, 건조는 진공오븐에서 50 °C 내지 70 °C로 고온 건조할 수 있다.

[0097] 이하에서는, 고분자가 가교된 산화 그래핀을 박막화하여 양이온 교환막을 제조하는 단계에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0098] 일 실시형태에 따라서는, 양이온 교환막을 제조하는 단계에서, 박막화는 자연 침전(natural sedimentation), 전기 침전(electro-sedimentation), 진공 여과(vacuum filtration method), 바코팅(bar coating), 스프레이 코팅(spray coating), 딥코팅(dip coating) 및 슬롯다이 코팅(slot dye coating)에서 선택되는 어느 하나의 공정일 수 있다. 바람직하게는 진공 여과 공정을 통해 박막화할 수 있고, 상기 공정은 산화 그래핀이 평면으로 적층되는 구조로 형성되기 용이하다는 장점이 있다. 이와 같이 정제가 완료된 고분자가 가교된 산화 그래핀 용액으로부터 박막을 형성하는 방법은 박막 제작 속도와 박막의 균일도 측면에서 다양한 방법을 사용할 수 있고, 용액 기반으로 박막을 제조할 수 있는 공정이라면 상기 공정에 제한되지 않는다.

[0100] 일 실시형태에 따라서는, 양이온 교환막을 제조하는 단계에서, 고분자가 가교된 산화 그래핀을 다공성 막 상에서 진공 여과하여 복합 양이온 교환막을 제조하고, 다공성 막의 기공 크기는 0.02 μm 내지 0.4 μm 일 수 있으며, 다공성 막은 어노딕 알루미늄 옥사이드(Anodic aluminum oxide) 막, 폴리에스테르술폰(Polyester sulfone) 막 및 혼합 셀룰로오스에스테르(Mixed cellulose ester) 막 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0101] 도 3은 진공 여과를 통한 양이온 교환막으로의 제조 과정을 나타낸 모식도이다. 다공성 막에서 분리한 박막은 자립형 단독 양이온 교환막으로 사용 가능하다.

[0103] 일 실시형태에 따라서는, 양이온 교환막을 제조하는 단계 이후, 양이온 교환막을 열처리하여 산화 그래핀을 환원시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때 열처리 공정은 80 °C 내지 100 °C에서 3 시간 내지 24 시간 동안 수행하여 복합 양이온 교환막을 제조할 수 있다. 이와 같이 고분자 가교 산화 그래핀 박막을 고온에서 완전 건조하여 산화 그래핀에 함유된 반응에 참여하지 않은 일부 산소 기능기를 환원시킬 수 있다. 환원된 산소 기능기를 포함한 산화 그래핀은 물에 대한 분산성이 매우 낮아져 복합 양이온 교환막이 물에 용해되는 것을 방지할 수 있다.

[0104] 양이온 교환막을 80 °C 미만 또는 3 시간 미만으로 열처리할 경우 환원이 전혀 진행되지 않을 수 있다. 또한, 양이온 교환막을 100 °C 초과 또는 24 시간을 초과하여 열처리할 경우 과도한 환원이 발생하며 산소 기능기가 소실되어 음전하가 사라지고, 이로 인해 이온이 투과하지 못하게 된다.

[0105] 이와 같이 산화 그래핀에 고분자를 가교하는 과정 및 추가적인 환원 과정을 통해 제조된 복합 양이온 교환막은 물에 재분산되지 않고, 0.35 nm 내지 1 nm, 바람직하게는 0.5 nm 내지 1 nm의 최적화된 산화 그래핀 간의 층간 간격을 유지하며, 높은 양이온 선택성을 제공할 수 있다.

[0107] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1] 복합 양이온 교환막 제조

1. 산화 그래핀에 다이아민 그래프팅

[0111] 플라스크 안에 산화 그래핀 200 mg을 탈이온수 50 ml에 용해시켰다. 초음파를 이용하여 탈이온수에 산화 그래핀을 1시간 이상 분산시켰고, 잘 분산된 산화 그래핀 용액을 얻었다. 산화 그래핀 용액에 에틸렌디아민(EDA)을 0.5 mM 농도로 첨가한 후, 30°C에서 30분간 교반시켜 다이아민이 그래프팅된 산화그래핀 용액을 얻었다.

[0113] 2. 산화 그래핀에 고분자 가교

[0114] 다른 플라스크 안에 폴리(아크릴산)(PAA) 1 g을 탈이온수 100ml에 용해시켰다. 초음파를 이용하여 탈이온수에 PAA를 1시간 동안 분산시킨 후, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(EDC) 300 mg과 N-하이드록시석신 이미드(NHS) 100 mg을 투입하였다. EDC와 NHS가 투입된 용액을 60℃에서 30분간 교반하였다. 용액은 EDC와 NHS가 투입된 직후에는 불투명한 하얀색을 띠다가 교반 이후에는 투명한 무색의 용액이 되었다. 교반을 유지하며 무색의 용액에 다이아민이 그래프팅된 산화 그래핀 용액을 한 방울씩 첨가한 후 30℃에서 12시간동안 교반시켜 고분자가 가교된 산화 그래핀 용액을 수득하였다.

[0116] 3. 고분자 가교 산화 그래핀의 정제

[0117] 고분자가 가교된 산화 그래핀 용액을 15 ml 코니컬 튜브에 나누어 담은 후 원심분리를 통해 침전시켰다. 침전물 위로 생성된 투명한 용액을 버린 후 탈이온수와 에탄올을 1:1로 넣어주어 분산시킨 후 원심분리를 재진행하였다. 다시 떠오른 용액을 버리고 위 정제 과정을 5회 반복하여 충분히 정제된 고분자 가교 산화 그래핀 침전물을 얻었다. 침전물은 50℃ 진공 오븐에서 건조시켜 정제된 고분자 가교 산화 그래핀의 고형분을 수득하였다.

[0119] 4. 정제된 고분자 가교 산화 그래핀의 박막화 및 산화

[0120] 건조된 고분자 가교 산화 그래핀 15 mg을 취하여 탈이온수 50 ml에 용해시켜 완전히 분산된 고분자 가교 산화 그래핀 용액을 제조하였다. 진공 여과 장치에 지름 47mm에 기공 직경이 0.2 μm 인 어노딕 알루미늄 옥사이드(AAO) 막을 올린 후 그 위에 고분자 가교 산화 그래핀 용액을 부어 진공 여과를 진행하였다. 진공 여과를 통해 용매는 모두 내려가고, 남겨진 침전물은 AAO 필터 위에 7 μm 의 두께를 가진 박막의 형태로 형성되었다.

[0121] 박막은 AAO 필터에서 물리적으로 쉽게 떼어낼 수 있으며, 이후 80℃ 진공오븐에서 24시간동안 완전 건조시켜 산소 기능기가 환원된 복합 양이온 교환막을 제조하였다.

[0123] 도 4a 및 도 4b는 제조된 복합 양이온 교환막을 촬영한 이미지이다. 도 4b를 참고하면, 복합 양이온 교환막은 유연한 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 유연한 특성과 함께 7 μm 로 얇게 제작 가능하여 낮은 전기 저항을 갖는 복합 양이온 교환막은 탈염 장치 또는 연료 전지에 사용되기에 용이하다.

[0125] 도 5a 및 도 5b는 각각 산화 그래핀 막 및 실시예 1(복합 양이온 교환막; 고분자 가교 산화 그래핀이라고 지칭)의 X선 광전자 분광법으로 확인한 C 1s 스펙트럼이다. 도 5a와 비교하여 도 5b에는 286.9eV 및 288.1eV에서 에폭사이드(C-O-C) 및 카르보닐(C=O)의 감소를 확인할 수 있고, 288.8eV에서 카르복실기(O-C=O) 피크의 증가를 확인할 수 있어 EDA의 그래프트 반응 및 카르복실산을 포함한 PAA의 결합이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0127] 도 6은 산화 그래핀 막과 실시예 1(복합 양이온 교환막; 고분자 가교 산화 그래핀이라고 지칭)의 적외선 분광 스펙트럼이다. 도 6의 실시예 1 결과를 참고하면, 1727 cm^{-1} 및 1050 cm^{-1} 에서 카르복실기 피크의 증가를 확인할 수 있고, 1545 cm^{-1} 및 1356 cm^{-1} 에서 N-H 및 C-N 피크의 생성을 확인할 수 있어 EDA의 그래프트 반응 및 카르복실산을 포함한 PAA의 결합이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0129] 도 7a는 산화 그래핀 막, EDA가 그래프트된 산화 그래핀 막(아민 그래프트 산화 그래핀이라고 지칭) 및 실시예 1(복합 양이온 교환막; 고분자 가교 산화 그래핀이라고 지칭)의 X선 회절법 결과이다. 도 7b는 실시예 1(고분자 가교 산화 그래핀이라고 지칭)의 X선 회절법 결과를 다시 한번 나타낸 것이다. X선 회절법을 통해 얻어진 결과를 Bragg's law에 대입하여 산화 그래핀의 층간 사이 간격을 계산하였다. 그 결과, EDA가 그래프트되었을 때 두 층의 산화 그래핀 사이의 간격이 0.80nm에서 0.84nm로 증가했다가 PAA와의 결합 이후 0.75nm로 감소한 것으로 측정되어 PAA가 산화 그래핀에 정상적으로 가교되었음을 확인할 수 있다.

[0131] [실험예 1] 복합 양이온 교환막의 물에 대한 재분산성 평가

[0132] 도 8은 물에 침지한 후 일정 시간이 지난 복합 양이온 교환막을 촬영한 이미지이다. 복합 양이온 교환막을 물에 침지하고 24 시간이 경과한 후 복합 양이온 교환막은 물에 재분산되지 않음을 확인하였고, 이는 제조된 복합 양이온 교환막이 물 속에서의 구조적 안정성을 확보하였음을 의미한다.

[0134] [실험예 2] 복합 양이온 교환막의 성능 평가

[0135] 실시예 1(복합 양이온 교환막)을 기준으로 양쪽에 서로 다른 농도의 KCl 전해질을 배치하고 발생 전압을 측정하였다. 이때 저농도의 KCl 전해질 구획은 1 mM로 농도를 고정하였으며, 고농도 구획은 10배 ~ 1,000배의 농도구배를 가지도록 구성하여 테스트를 진행하였다. 양이온 수송 수는 발생 전압을 기준으로 네른스트 방정식을 토대로 하여 계산되었다.

[0136] 아래 표 1은 상기 조건에서 실시예 1(복합 양이온 교환막)의 이온 선택성을 측정한 결과이다. 표 1을 참고하면, 상기 농도구배 하에서 0.9 이상의 높은 양이온 수송 수가 유지되어 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 양이온 교환막은 7 μ m의 두께에서도 높은 양이온 선택성을 나타낼 수 있음을 확인하였다.

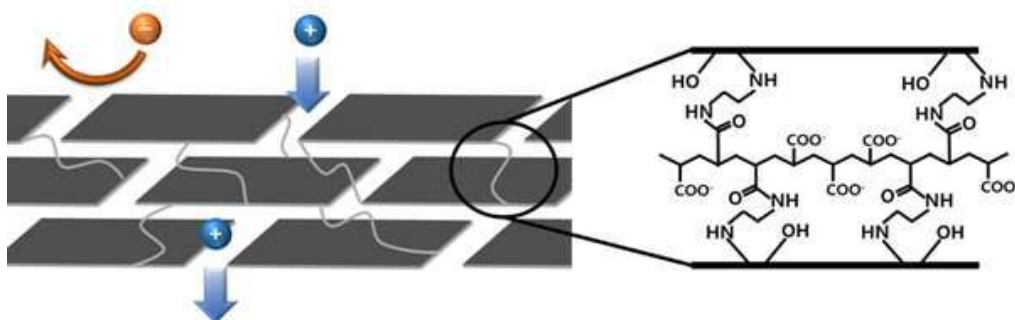
표 1

전해질		막전위 (mV)	양이온 수송 수
저농도	고농도		
1 mM	0.01 M	47.2	0.914
	0.0316 M	79.4	0.967
	0.1 M	100.6	0.952
	0.316 M	126.7	0.960
	1 M	147.2	0.949

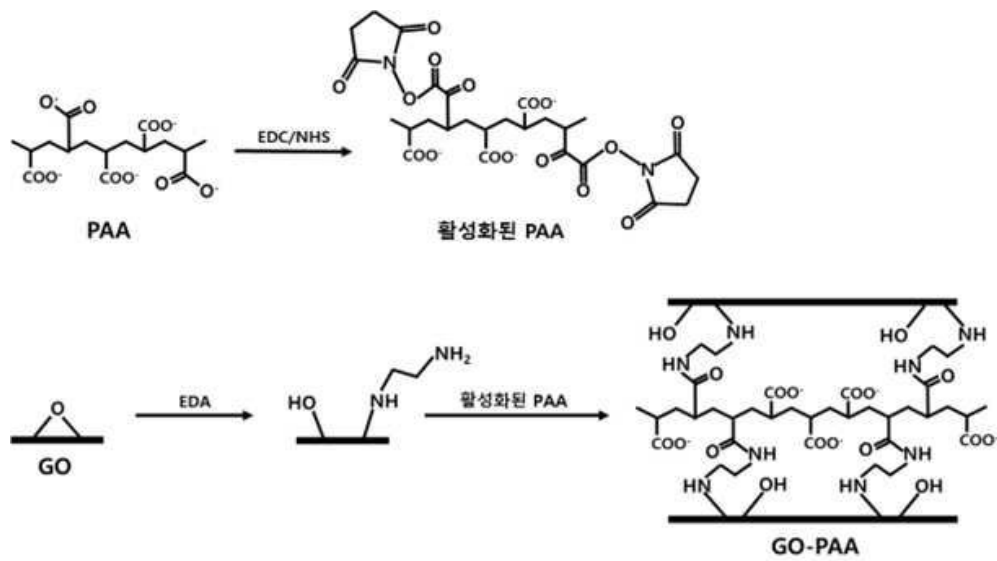
[0139] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

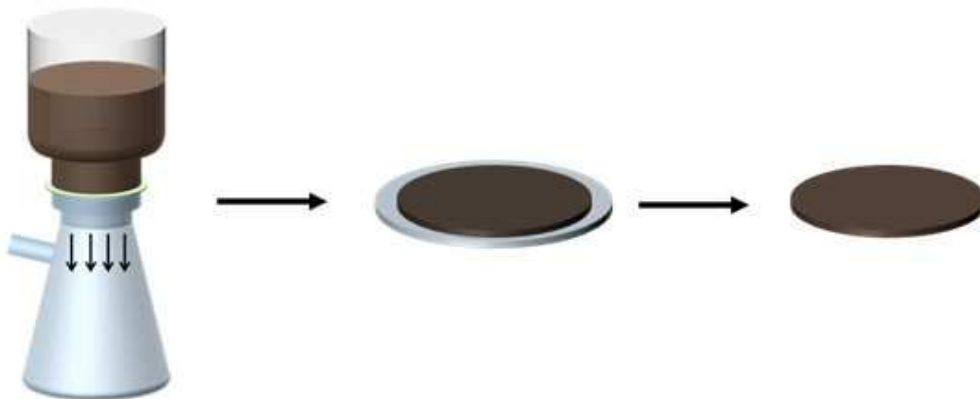
도면1



도면2



도면3



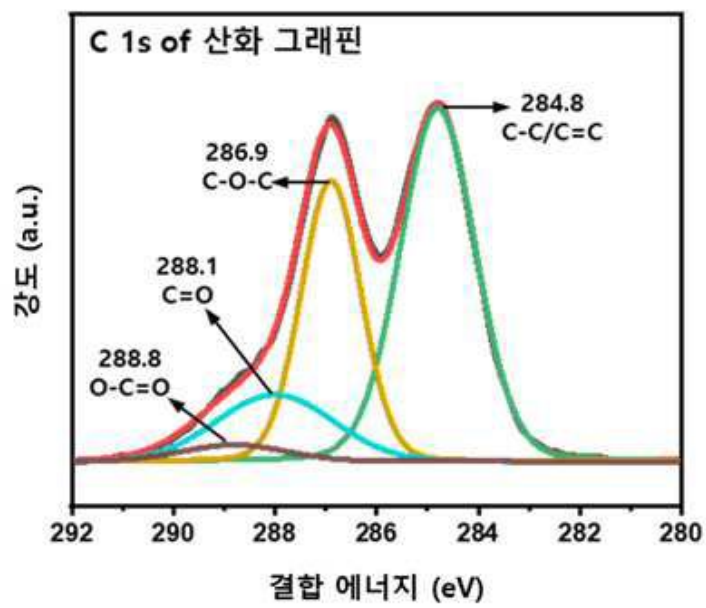
도면4a



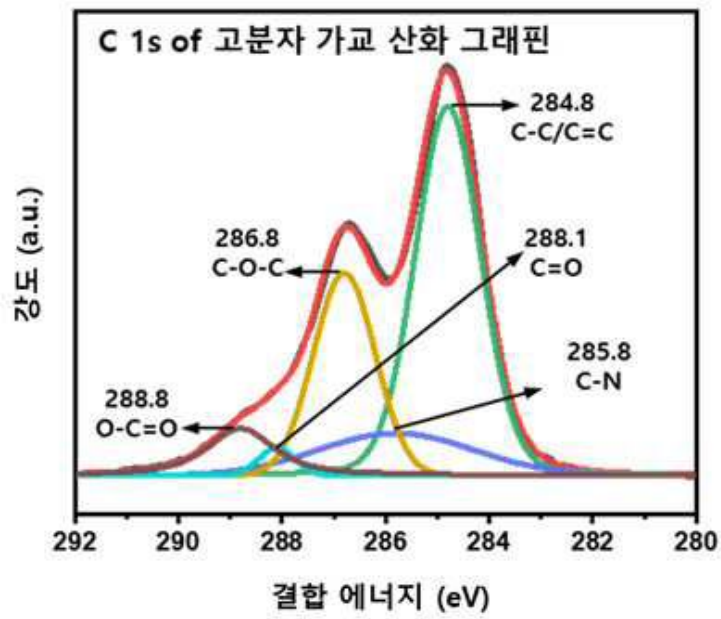
도면4b



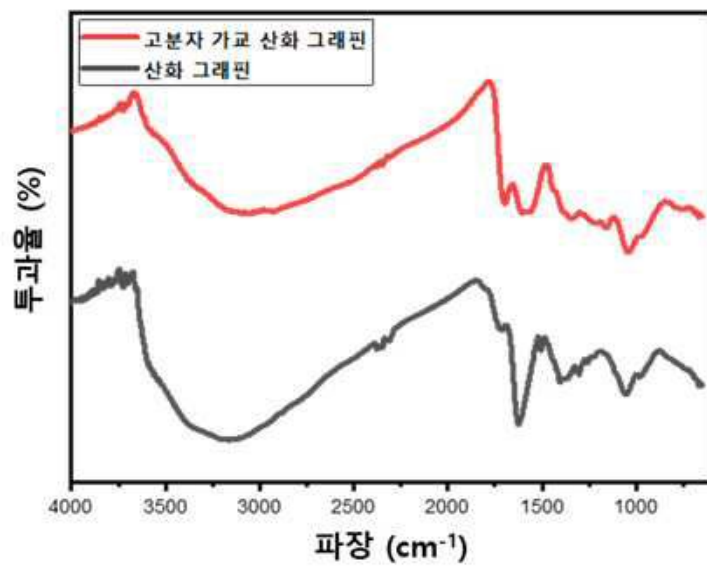
도면5a



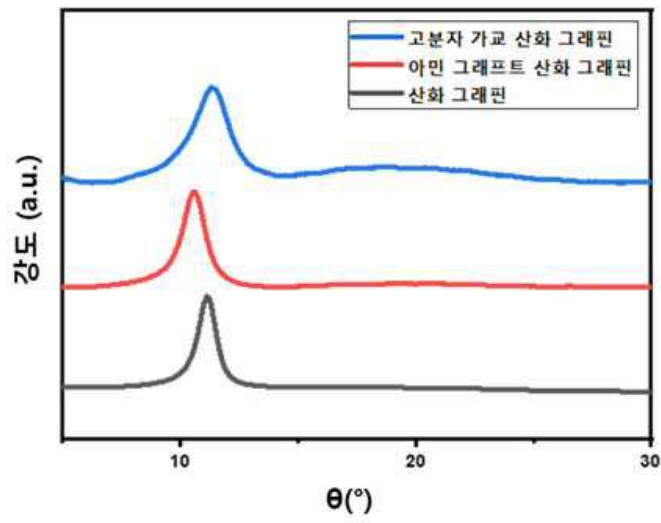
도면5b



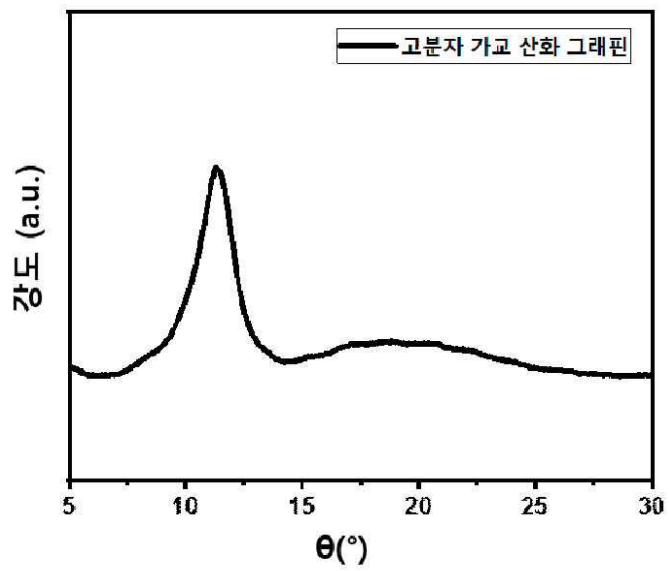
도면6



도면7a



도면7b



도면8

