(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0056954
(43) 공개일자 2017년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/469 (2006.01) *B01D 61/44* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 71/06* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) *C25B 9/10* (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/4693 (2013.01)
B01D 61/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0160460
(22) 출원일자 2015년11월16일
심사청구일자 2015년11월16일

(71) 출원인
한국에너지기술연구원
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)
(72) 발명자
최영우
충청북도 청주시 흥덕구 2순환로1375번길 20, 507-902(대우푸르지오아파트)
이미순
전라북도 전주시 덕진구 가리내1길 7, JS빌 201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 9 항

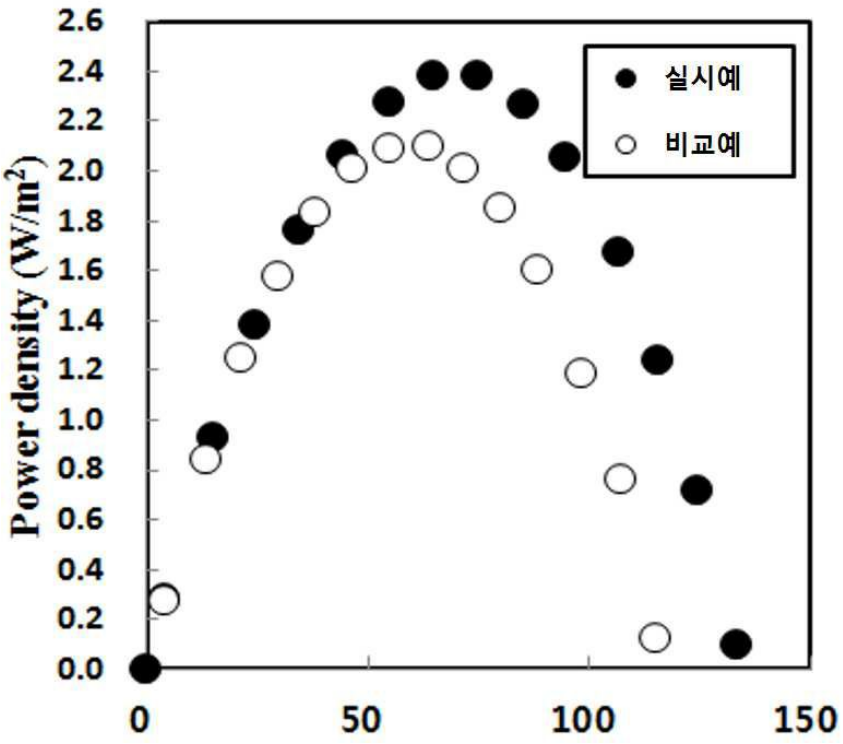
(54) 발명의 명칭 **초저박형 이온교환막을 이용한 향상된 최대 출력 밀도를 가지는 역전기투석 장치**

(57) 요 약

본 발명은 애노드(anode); 캐소드(cathode); 양이온 교환막 및 음이온 교환막을 포함하고, 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 이격되어 배치되는, 하나 이상의 단위셀(single cell); 및 상기 애노드와 상기 단위셀 사이 및/또는 상기 캐소드와 상기 단위셀 사이에 이격되어 배치되는 쉴딩 멤브레인(shielding membrane)을 포함하며, 상기

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



양이온 교환막 및 쉴딩 멤브레인은, 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함하되, 상기 고분자 전해질은, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid], (i)비스아크릴아미드계 가교제 또는 (ii)(메타)아크릴로일기 또는 알케닐기로 치환된 트리아진으로 이루어진 가교제, 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성되며, 상기 음이온 교환막은, 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함하되, 상기 고분자 전해질은, (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride], 가교제 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성되는 것을 특징으로 하는 역전기투석(reverse electrodialysis, RED) 장치용 음이온 교환막에 대한 것이다.

(52) CPC특허분류
B01D 67/0006 (2013.01)
B01D 71/06 (2013.01)
C08J 5/22 (2013.01)
C25B 9/10 (2013.01)
B01D 2325/22 (2013.01)
C02F 2103/08 (2013.01)
C02F 2201/46115 (2013.01)

(72) 발명자
윤영기
대전광역시 서구 둔산로 223, 10동 401호(둔산동, 청솔아파트)
정남조
대전광역시 유성구 문화원로 13, 103동 704호(장대동 344, 드림월드아파트)
김찬수
제주특별자치도 제주시 화삼로 12(삼화사랑으로부영2차 아파트) 209동 204호
김한기
제주특별자치도 제주시 남광로 65 혜성무지개아파트 105동 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 GP2014-0083
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업(구, 기본사업)
연구과제명 전기충전 인프라 구축용 염분차발전 원천기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국에너지기술연구원
연구기간 2015.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

애노드(anode); 캐소드(cathode); 해수가 흐르는 유로가 형성되도록 이격되어 배치된 양이온 교환막 및 음이온 교환막을 포함하고, 담수가 흐르는 유로가 형성되도록 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 이격되어 배치되는, 하나 이상의 단위셀(single cell); 및 상기 애노드와 상기 단위셀 사이 및 상기 캐소드와 상기 단위셀 사이 중 적어도 하나에 이격되어 배치되는 쉴딩 멤브레인(shielding membrane)을 포함하며,

상기 양이온 교환막 및 쉴딩 멤브레인은, 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함하되, 상기 고분자 전해질은, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid], (i)비스아크릴아미드계 가교제 또는 (ii)(메타)아크릴로일기 또는 알케닐기로 치환된 트리아진으로 이루어진 가교제, 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성되며,

상기 음이온 교환막은, 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함하되, 상기 고분자 전해질은, (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride], 가교제 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성되는 것을 특징으로 하는 역전기투석(reverse electrodialysis, RED) 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환막에 포함되는 다공성 고분자 기재는 기공 부피 30~70%, 평균 기공 크기 0.05~0.1㎛, 두께 10~55㎛인 다공성 탄화수소계 막인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아크릴아미드계 가교제는 N,N'-에틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스메타크릴아마이드 및 N,N'-비스아크릴로일피퍼라진으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환막 및 쉴딩 멤브레인의 형성에 사용되는 개시제는 광 개시제 또는 열 개시제이며, 상기 광 개시제는 시바 가이기(Ciba Geigy)사의 Doracure 시리즈 또는 Irgacure 시리즈이며, 상기 열 개시제는 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 또는 벤조일퍼옥사이드(BPO)인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환막 및 쉴딩 멤브레인에 포함되는 고분자 전해질은, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid] 및 가교제를 2~9 : 1의 중량비로 포함하는 용액을 가교 중합해 형성되는 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 비스아크릴아미드계 가교제는 N,N'-에틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스메타크릴아마이드 및 N,N'-비스아크릴로일피퍼라진으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (메타)아크릴로일기로 치환된 트리아진은 1,3,5-트리아크릴로일헥사히드로-1,3,5-트리아진인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 음이온 교환막 형성에 사용되는 개시제는 시바 가이기(Ciba Geigy)사의 Doracure 시리즈, 시바 가이기(Ciba Geigy)사의 Irgacure 시리즈 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(2-Hydroxy-2-Methy-1-Phenylpropane-1-one)인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 음이온 교환막에 포함되는 고분자 전해질은, (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] 및 가교제를 4~12 : 1의 중량비로 포함하는 용액을 가교 중합해 형성되는 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 역전기투석 장치, 보다 상세하게는, 뛰어난 이온전도성을 가져 기존의 상용 이온 교환막에 비해 전력 생산을 현저히 향상시킬 수 있는 이온 교환막을 포함하는 역전기투석 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 석유, 석탄 등의 화석 연료의 고갈 우려와 화석 연료의 사용으로 인해 발생하는 이산화탄소의 발생에 의한 지구 온난화 등의 문제로 인하여 이를 대체할 수 있는 새로운 에너지원의 개발이 요구되고 있다. 이와 관련해, 현재 전세계적으로 태양열, 바이오연료, 지열, 풍력 등 다양한 신재생 에너지원이 개발 및 연구되고 있으나, 이러한 신재생에너지원은 아직까지 전세계 에너지 소모량의 10% 미만에 머무르고 있는 실정이다.

[0003] 더욱이, 화석 연료의 유망한 대체 에너지원으로 연구되고 있는 태양열, 풍력의 경우, 에너지 생산량이 주변의 기후 환경에 매우 민감하기 때문에 에너지 생산량의 안정적인 확보 측면에서 단점을 가지며, 이로 인해 고갈의 우려가 없음은 물론 안정적으로 에너지를 생성할 수 있는 친환경적인 대체 에너지원에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0004] 이러한 측면에서, 역전기투석(reverse electrodialysis, RED)에 의한 발전기술이 주목받고 있는데, 역전기투석은 해수와 담수의 염도 차이를 이용하여 전력을 발생시키는 청정에너지 기술로서 전기를 공급하여 전해질 농도 차를 발생시키는 일반적인 전기투석 공정과는 반대로 전기투석을 이용하여 담수화의 역과정을 거치면서 에너지를 얻게 되며, 풍력이나 태양에너지 등 다른 재생 에너지원과는 달리 기상조건, 시간 등의 제약 없이 발전이 가능하다는 장점이 있다.

[0005] 하지만, 상기와 같은 장점에도 불구하고 역전기투석 시스템은 그 내부에 포함되는 이온 교환막의 높은 가격 때문에 상업화가 지연되고 있는 실정이다.

[0006] 따라서, 역전기투석 기술의 상업화를 위해서는 역전기투석 시스템의 내부 스택 저항을 최소화하고 총 전력 생산을 극대화할 수 있도록 기존의 상용 이온 교환막에 비해 낮은 전기 저항성을 가져 전력 밀도를 현저히 향상시킬 수 있는 이온 교환막의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1394081호 (등록일 : 2014.05.07)

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2014-0038892호 (공개일 : 2014.04.01)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 뛰어난 이온전도성을 가져 역전기투석 시스템에 사용될 경우 기존의 상용 이온 교환막에 비해 전력 생산을 현저히 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 우수한 내수성 및 내열성을 가지는 이온 교환막을 포함하는 역전기투석 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 전술한 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 애노드(anode); 캐소드(cathode); 해수가 흐르는 유로가 형성되도록 이격되어 배치된 양이온 교환막 및 음이온 교환막을 포함하고, 담수가 흐르는 유로가 형성되도록 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 이격되어 배치되는, 하나 이상의 단위셀(single cell); 및 상기 애노드와 상기 단위셀 사이 및 상기 캐소드와 상기 단위셀 사이 중 적어도 하나에 이격되어 배치되는 쉴딩 멤브레인(shielding membrane)을 포함하며, 상기 양이온 교환막 및 쉴딩 멤브레인은, 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함하되, 상기 고분자 전해질은, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid], (i)비스아크릴아미드계 가교제 또는 (ii)(메타)아크릴로일기 또는 알케닐기로 치환된 트리아진으로 이루어진 가교제, 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성되며, 상기 음이온 교환막은, 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함하되, 상기 고분자 전해질은, (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride], 가교제 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성되는 것을 특징으로 하는 역전기투석(reverse electrodialysis, RED) 장치를 제안한다.

[0010] 또한, 상기 양이온 교환막에 포함되는 다공성 고분자 기재는 기공 부피 30~70%, 평균 기공 크기 0.05~0.1㎛, 두께 10~55㎛인 다공성 탄화수소계 막인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치를 제안한다.

[0011] 또한, 상기 아크릴아미드계 가교제는 N,N'-에틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스메타크릴아마이드 및 N,N'-비스아크릴로일피퍼라진으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치를 제안한다.

[0012] 또한, 상기 양이온 교환막 및 쉴딩 멤브레인의 형성에 사용되는 개시제는 광 개시제 또는 열 개시제이며, 상기 광 개시제는 시바 가이기(Ciba Geigy)사의 Doracure 시리즈 또는 Irgacure 시리즈이며, 상기 열 개시제는 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 또는 벤조일퍼옥사이드(BPO)인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치를 제안한다.

[0013] 또한, 상기 양이온 교환막 및 쉴딩 멤브레인에 포함되는 고분자 전해질은, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid] 및 가교제를 2~9 : 1의 중량비로 포함하는 용액을 가교 중합해 형성되는 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치를 제안한다.

[0014] 또한, 상기 비스아크릴아미드계 가교제는 N,N'-에틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스메타크릴아마이드 및 N,N'-비스아크릴로일피퍼라진으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치를 제안한다.

[0015] 또한, 상기 (메타)아크릴로일기로 치환된 트리아진은 1,3,5-트리아크릴로일헥사히드로-1,3,5-트리아진인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치를 제안한다.

[0016] 또한, 상기 음이온 교환막 형성에 사용되는 개시제는 시바 가이기(Ciba Geigy)사의 Doracure 시리즈, 시바 가이기(Ciba Geigy)사의 Irgacure 시리즈 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(2-Hydroxy-2-Methy-1-Phenylpropane-1-one)인 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치를 제안한다.

[0017] 또한, 상기 음이온 교환막에 포함되는 고분자 전해질은, (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] 및 가교제를 4~12 : 1의 중량비로 포함하는 용액을 가교 중합해

형성되는 것을 특징으로 하는 역전기투석 장치를 제안한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 역전기투석장치용 양이온 교환막 및 음이온 교환막은 우수한 이온 전도성을 바탕으로 이온교환막의 막 저항을 최소화함으로써 역전기투석 장치의 최대 출력 밀도를 현저히 향상시킬 수 있으며, 우수한 내수성 및 내열성을 가져 역전기투석 장치의 안정적인 운용을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 역전기투석 장치의 일례에 대한 단면 모식도이다.

도 2는 본원 실시예 및 비교예 각각에서 제조된 역전기투석 셀에 대해 수행한 전력 밀도 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0021] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 설시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0024] 도 1은 상기 본 발명에 따른 역전기투석 장치의 일례에 대한 모식도로서, 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 역전기투석 장치(100)는, 애노드(anode)(110); 캐소드(cathode)(120); 및 담수(fresh water)가 흐르는 유로가 형성되도록 상기 애노드 및 캐소드 사이에 이격되어 배치되는 하나 이상의 단위셀(single cell)(130)을 포함하며, 이때, 상기 단위셀은 해수(sea water)가 흐르는 유로가 형성되도록 이격되어 배치된 양이온 교환막(132) 및 음이온 교환막(131)을 포함하고, 또한, 상기 애노드와 상기 단위셀 사이 및 상기 캐소드와 상기 단위셀 사이 중 적어도 하나에 이격되어 배치되는 쉴딩 멤브레인(shielding membrane)(140)을 포함한다.

[0025] 상기 양이온 교환막(132) 및 쉴딩 멤브레인(140)은, 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함한다.

[0026] 참고로, 상기 쉴딩 멤브레인(shielding membrane)은 산화환원쌍(redox couples)의 크로스오버 및 전극 측으로의 물의 역확산(back-diffusion)을 방지하는 역할을 한다.

[0027] 상기 다공성 고분자 기재로서 기공 부피 30~70%, 평균 기공 크기 0.05~0.1㎛, 두께 10~55㎛인 다공성 탄화수소계 막을 사용할 수 있으며, 그 재질의 구체적인 예로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리프로필렌옥시드, 폴리에테르술폰, 폴리우레탄 등을 들 수 있다.

[0028] 한편, 상기 다공성 고분자 기재의 기공에는 고분자 전해질이 함입되어 있는데, 상기 고분자 전해질은 단량체 등이 포함된 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 열가교 또는 광가교를 통해 가교 중합함으로써 다공성 고분자 기재의 기공 내에 형성될 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 상기 고분자 전해질은, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid], (i)비스아크릴아미드계 가교제 또는 (ii)(메타)아크릴로일기 또는 알케닐기로 치환된 트리아진으로 이루어진 가교제, 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성된다.

[0030] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 역전기투석 장치용 양이온 교환막 및 쉴딩 멤브레인은, (a) 술폰산기 함유 단

량체인 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid] 단량체, 아크릴아미드계 가교제 및 개시제를 포함하는 용액에 다공성 고분자 기재를 함침시키는 단계; 및

[0031] (b) 상기 단계 (a)에서 얻어지는 용액이 함침된 다공성 고분자 기재에 열을 가하거나 광(light)을 조사하여 다공성 고분자 기재 내에 가교 중합된 고분자 전해질을 형성시키는 단계를 포함하는 제조방법을 통해 제조될 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 역전기투석 장치용 양이온 교환막 및 쉴딩 멤브레인의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (a)에서는 후술할 단계 (b)에서의 가교 중합에 앞서 다공성 고분자 기재를 상기 단량체 및 가교제 포함 용액에 함침시키는 단계로서 이하에서는 상기 용액에 대해 상세히 설명한다.

[0033] 상기 용액은 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid] 단량체, 아크릴아미드계 가교제, 개시제가 혼합된 혼합 용액으로서, 상기 단량체 및 가교제를 혼합한 용액을 100 중량부로 보았을 때, 혼합용액 100 중량부에 대해 술폰산 함유 지방족 액상 단량체 60~90 중량부, 아크릴아미드계 가교제 10~40 중량부와 혼합용액 100중량부에 추가로 개시제 0.1~0.5 중량부가 첨가될 수 있다.

[0034] 이때, 술폰산기 함유 무단량체의 함량이 60 중량부 미만이면 이온전도도를 향상시킬 수 있는 이온교환용량이 부족하며 전해질 혼합용액의 제조가 어렵고, 90 중량부 이상이면 막의 내구성을 감소시킨다. 이것은 가교제의 함량이 10 중량부 미만일 경우에는 가교도가 부족하여 막의 내구성을 감소시키고, 40 중량부를 초과할 경우에는 전해질 혼합용액의 제조가 어렵고 가교도가 너무 높아 막의 전도도를 현저히 감소시키는 역할과 동일하다.

[0035] 나아가, 상기 혼합 용액은 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid] 및 가교제를 2~9 : 1의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다.

[0036] 상기 아크릴아미드계 가교제는 N,N'-에틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스메타크릴아마이드, N,N'-비스아크릴로일피퍼라진 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 개시제는 광 개시제로서 스위스의 시바 가이기(Ciba Geigy)사 제품의 Doracure 또는 Irgacure 시리즈 중 어느 하나를 사용할 수 있으며, 열 개시제로서 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드(BPO) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0037] 한편, 본 단계 (a)에 제공되는 상기 고분자 기재는 용액의 기공 내로의 충진율을 높이거나 후술할 단계 (b)에서 이루어지는 가교 중합을 촉진시킬 목적으로 상기 용액에 함침되기 전에, 그 표면 및 내부 기공이 친수화 처리될 수 있다.

[0038] 이때, 친수화 처리를 위한 구체적인 방법은 특별히 제한되지 않으며, 술폰친수화 또는 계면활성제를 이용한 친수화 등을 그 예로 들 수 있다.

[0039] 술폰친수화의 경우에는, 다공성 고분자 기재를 농도 98% 이상의 황산과 농도 96% 이상의 염화황산을 1:1 ~ 3:1 중량비로 혼합한 용액에 침지하여, 30 ~ 60 ℃에서 2 ~ 5 시간, 보다 바람직하게는 45 ~ 50 ℃에서 3 ~ 4 시간 반응시킨 후, 1 ~ 3 노르말 농도의 수산화나트륨 용액으로 1일 이상 세정함으로써 친수화 전처리를 수행할 수 있다.

[0040] 또한, 계면활성제를 이용한 친수화의 경우에는, 다공성 고분자 기재를 계면활성제 용액에 침지시켜 세공 표면을 친수화할 수 있다. 이때, 다공성 고분자 기재를 친수화 할 수 있기만 하면 사용되는 계면활성제의 종류는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 비이온성 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 역전기투석 장치용 양이온 교환막 및 쉴딩 멤브레인의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (b)에서는 단계 (a)에서 얻어지는 용액이 함침된 다공성 고분자 기재에 열을 가하여 열가교를 수행하거나 광(light)을 조사하여 광가교를 수행하여 다공성 고분자 기재 내에 가교 중합된 고분자 전해질을 형성시키는 단계로서, 상기에서 자세히 언급한 용액의 조성, 가교도, 기재의 열적 안정성 등을 고려하여 적절한 가교 조건(열중합을 위한 온도, 광가교를 위한 광 조사 에너지, 가교 중합이 이루어지는 분위기 등)으로 열가교 또는 광가교를 수행할 수 있다.

[0042] 한편, 본 단계는 상기 용액이 함침된 다공성 고분자 기재의 일측면 및 타측면에 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethylelenterephthalate) 필름 등의 고분자 필름을 적층한 상태에서 이루어질 수 있으며, 이 경우, 상기 고분자 필름은 본 단계가 완료된 후에 다공성 고분자 기재로부터 분리되어 제거된다.

[0043] 다음으로, 본 발명에 따른 역전기투석 장치에 포함되는 음이온 교환막(131)에 대해 이하에서 상세히 설명한다.

[0044] 상기 음이온 교환막은, 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 다공성 고분자 기재로서 기공 부피 30~70%, 평균 기공 크기 0.05~0.1㎛, 두께 10~55㎛인 다공성 탄화수소계 막을 사용할 수 있으며, 그 재질의 구체적인 예로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리프로필렌옥시드, 폴리에테르술폰, 폴리우레탄 등을 들 수 있다.

[0046] 한편, 상기 다공성 고분자 기재의 기공에는 고분자 전해질이 함입되어 있는데, 상기 고분자 전해질은 단량체 등이 포함된 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 열가교 또는 광가교를 통해 가교 중합함으로써 다공성 고분자 기재의 기공 내에 형성될 수 있다.

[0047] 바람직하게는, 상기 음이온 교환막은, 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함하되, 상기 고분자 전해질은, (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride], 가교제 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성될 수 있다.

[0048] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 역전기투석 장치용 음이온 교환막은, (a) 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체인 (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 용액에, 다공성 고분자 기재를 함침시키는 단계; 및

[0049] (b) 상기 단계 (a)에서 얻어지는 용액이 함침된 다공성 고분자 기재에 열을 가하거나 광(light)을 조사하여 다공성 고분자 기재 내에 가교 중합된 고분자 전해질을 형성시키는 단계를 포함하는 제조방법을 통해 제조될 수 있다.

[0050] 상기 단계 (a)에서는 후술할 단계 (b)에서의 가교 중합에 앞서 다공성 고분자 기재를 상기 (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 용액에 함침시키는 단계이다.

[0051] 상기 가교제는 비스아크릴아미드계 가교제나 (메타)아크릴로일기 또는 알케닐기로 치환된 트리아진을 사용하는 것이 바람직한데, 상기 비스아크릴아미드 가교제를 사용할 경우에는 N,N'-에틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스메타크릴아마이드, N,N'-비스아크릴로일피퍼라진 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, (메타)아크릴로일기로 치환된 트리아진으로는 1,3,5-트리아크릴로일헥사히드로-1,3,5-트리아진 등을 사용할 수 있다.

[0052] 그리고, 상기 개시제로서 스위스 시바 가이기(Ciba Geigy)사의 Doracure 또는 Irgacure 시리즈 등의 광개시제가 사용될 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 그리고, 상기 용액을 형성하는데 사용되는 용매로는 본 발명의 기술분야에서 통상 사용되는 공지의 용매를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 물 또는 물과 극성용매(디메틸포름아미드, 디메틸아세트아마이드, 니트로메틸피롤리돈, 디메틸술폭시드, 디메틸플로라이드 등)의 혼합용매 등을 사용할 수 있다.

[0054] 또한, 상기 용액은 (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] 60~75 중량부, (메타)아크릴로일기로 치환된 트리아진 5~16 중량부 및 용매 20~25 중량부를 포함하는 개시제 미포함 용액 100 중량부에 대하여 개시제 0.5~2 중량부가 포함된 조성을 가질 수도 있다.

[0055] 나아가, 상기 용액은 (비닐벤질)트리메틸암모니움클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] 및 가교제를 4~12 : 1의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다.

[0056] 한편, 본 단계 (a)에 제공되는 상기 고분자 기재는 용액의 기공 내로의 충진율을 높이거나 후술할 단계 (b)에서 이루어지는 가교 중합을 촉진시킬 목적으로 상기 용액에 함침되기 전에, 그 표면 및 내부 기공이 친수화 처리될 수 있다.

[0057] 이때, 친수화 처리를 위한 구체적인 방법은 특별히 제한되지 않으며, 술폰친수화 등을 그 예로 들 수 있다.

[0058] 술폰친수화의 경우에는, 다공성 고분자 기재를 농도 98% 이상의 황산과 농도 96% 이상의 염화황산을 1:1 ~ 3:1 중량비로 혼합한 용액에 침지하여, 30 ~ 60 ℃에서 2 ~ 5 시간, 보다 바람직하게는 45 ~ 50 ℃에서 3 ~ 4 시간 반응시킨 후, 1 ~ 3 노르말 농도의 수산화나트륨 용액으로 1일 이상 세정함으로써 친수화 전처리를 수행할 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 역전기투석 장치용 음이온 교환막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (b)에서는 단계 (a)에서 얻어지는 용액이 함침된 다공성 고분자 기재에 열을 가하여 열가교를 수행하거나 광(light)을 조사하여 광가교를 수행하여 다공성 고분자 기재 내에 가교 중합된 고분자 전해질을 형성시키는 단계로서, 상기에서 자세히 언급한 용액의 조성, 가교도, 기재의 열적 안정성 등을 고려하여 적절한 가교 조건(열중합을 위한 온도, 광가교를 위한 광 조사 에너지, 가교 중합이 이루어지는 분위기 등)으로 열가교 또는 광가교를 수행할 수 있다.

[0060] 한편, 본 단계는 상기 용액이 함침된 다공성 고분자 기재의 일측면 및 타측면에 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethylelenterephthalate) 필름 등의 고분자 필름을 적층한 상태에서 이루어질 수 있으며, 이 경우, 상기 고분자 필름은 본 단계가 완료된 후에 다공성 고분자 기재로부터 분리되어 제거된다.

[0061] 상기 본 발명에 따른 역전기투석 장치의 작동 원리에 대해 간단히 설명하면, 양이온 교환막과 음이온 교환막이 교대로 이격되어 배치되어 이온 교환막 간에 형성되는 유로에 담수와 해수를 교대로 흘려주면, 담수와 해수 간의 농도 차이로 인해 해수에 존재하는 양이온과 음이온이 각각 양이온 교환막과 음이온 교환막을 통과하여 담수 쪽으로 이동하고, 그에 따라 역전기투석 장치의 양단의 전극 간에 전위차가 발생되며, 전극에서 일어나는 산화-환원 반응을 통해 전기에너지를 생성시키게 된다.

[0062] 한편, 본 발명에 따른 역전기투석 장치는 상기에서 언급한 구성 부재 외에, 애노드(또는 캐소드)와 그에 최인접하는 이온교환막 사이에 유로(전극 세정 용액(electrode rinse solution)의 유동을 위한 유로)를 형성하거나, 단일셀 사이에 유로(담수의 유동을 위한 유로)를 형성하거나, 단일셀에 포함되는 양이온 교환막과 음이온 교환막 사이에 유로(해수의 유동을 위한 유로)를 형성하기 위한 수단으로서 스페이서(spacer)를 추가로 구비할 수 있다. 이때, 상기 스페이서는 이온 투과성 및 전기 절연성을 가지는 소재로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0063] 아래에서 본 발명에 대해 실시예를 기초로 하여 상세하게 설명한다. 그러나, 본 출원에 제시된 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 출원의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 출원의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 출원을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0064] **<실시예> 역전기투석 셀의 제조**

[0065] (1) 역전기투석 장치용 양이온 교환막의 제조

[0066] 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid] : N,N'-에틸렌비스아크릴아미드를 2 : 1의 중량부로 혼합 교반하고, 개시제로서 상기 혼합 용액 100 중량부에 대해 메탄올에 10 중량부로 희석시킨 Darocur1173을 1 중량부로 혼합하였다.

[0067] 이후, 상기 용액에, 시판되는 계면활성제(dodecylbenzenesulfonic acid, DBSA)를 1 중량부로 물에 희석한 용액에 2 분 침지한 후 건조시켜 세공 표면을 친수화한 것으로서, 두께 22㎛, 평균 기공 크기 0.07㎛, 기공 부피 45%의 폴리올레핀으로 이루어진 마이크로다공성 기재에 함침시켜 지지체 내에 단량체 용액이 충분히 스며들 수 있게 한 후 지지체를 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고 150 mJ/cm^2가 되도록 자외선 에너지를 조사하였다.

[0068] 상기 가교과정을 수행한 후, PET 필름을 제거하고 복합막 표면의 부산물을 제거하여 표면을 균일하게 한 다음, 초순수로 수차례 세척하여 최종적으로 역전기투석 장치용 양이온 교환막을 제조하였다.

[0069] (2) 역전기투석 장치용 음이온 교환막의 제조

[0070] (비닐벤질)트리메틸암모니움 클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] : N,N'-비스아크릴로일피퍼라진을 12 : 1의 중량부로 혼합 교반하고, 개시제로서 상기 혼합 용액 100 중량부에 대해 메탄올에 10 중량부로 희석시킨 Darocur1173을 1 중량부로 혼합하였다.

[0071] 이후, 상기 용액에, 시판되는 계면활성제(dodecylbenzenesulfonic acid, DBSA)를 1 중량부로 물에 희석한 용액에 2 분 침지한 후 건조시켜 세공 표면을 친수화한 것으로서, 두께 22㎛, 평균 기공 크기 0.07㎛, 기공 부피 45%의 폴리올레핀으로 이루어진 마이크로다공성 기재에 함침시켜 지지체 내에 단량체 용액이 충분히 스며들 수 있게 한 후 지지체를 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고 150 mJ/cm^2가 되도록 자외선 에너지를 조사하였다.

[0072] 상기 가교 과정을 수행한 후, 상기 PET 필름을 제거하고 복합막 표면의 부산물을 제거하여 표면을 균일하게 한

다음, 탈이온수로 수차례 세척하여 역전기투석 장치용 음이온 교환막을 제조하였다.

[0073] (3) 역전기투석 장치용 쉴딩 멤브레인의 제조

[0074] 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산[2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid] : N,N'-에틸렌비스아크릴아미드를 2 : 1의 중량부로 혼합 교반하고, 개시제로서 상기 혼합 용액 100 중량부에 대해 메탄올에 10 중량부로 희석시킨 Darocur1173을 1 중량부로 혼합하였다.

[0075] 이후, 상기 용액에, 시판되는 계면활성제(dodecylbenzenesulfonic acid, DBSA)를 1 중량부로 물에 희석한 용액에 2 분 침지한 후 건조시켜 세공 표면을 친수화한 것으로서, 두께 22㎛, 평균 기공 크기 0.07㎛, 기공 부피 45%의 폴리올레핀으로 이루어진 마이크로다공성 기재에 함침시켜 지지체 내에 단량체 용액이 충분히 스며들 수 있게 한 후 지지체를 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고 150 mJ/cm^2가 되도록 자외선 에너지를 조사하였다.

[0076] 상기 가교과정을 수행한 후, PET 필름을 제거하고 복합막 표면의 부산물을 제거하여 표면을 균일하게 한 다음, 초순수로 수차례 세척하여 최종적으로 역전기투석 장치용 쉴딩 멤브레인을 제조하였다.

[0077] (4) 상기 (1) 내지 (3)에서 제조된 이온 교환막을 포함하는 역전기투석 셀의 제조

[0078] 그라파이트(graphite) 전극을 폴리싱(polishing)하여 제조된 애노드 및 캐소드(10cm×10cm, 유효면적 $0.0071m^2$) 사이에 상기 (2)에서 제조된 음이온 교환막 및 상기 (1)에서 제조된 양이온 교환막이 스페이서에 의해 이격되어 설치되고, 전극에 인접해 상기 (3)에서 제조된 쉴딩 멤브레인이 설치되고, 전극 세정 용액(50mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$수용액 및 0.5M Na_2SO_4 수용액)이 흐를 수 있는 유로를 확보하기 위하여 carbon type의 전극 스페이서(두께 0.1mm) 및 PTFE gasket(두께 0.1mm)이 구비된 역전기투석(RED) 셀을 제작하였다.

[0079] **<비교예> 역전기투석 셀의 제조**

[0080] 비닐술폰산(vinyl sulphonic acid) 단량체 : N,N'-에틸렌비스아크릴아미드를 8.83 : 1의 몰비로 혼합한 용액을 가교 중합해 제조된 양이온 교환막을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예과 동일한 방법으로 역전기투석 셀을 제작하였다.

[0081] **<실험예> 실시예 및 비교예에서 제조된 역전기투석 셀의 최대 전력밀도 측정**

[0082] 실시예 및 비교예에서 제조된 역전기투석 셀 각각에 대해, peristatic pump를 사용하여 전극 세정 용액이 80 mL/min의 유량으로 애노드와 캐소드를 폐순환 할 수 있도록 하고, Sodium Chloride(99%)를 사용해 3.0%(W/W, 0.5M, 45~50 mS/cm)의 해수를 모사한 염수를 50mL/min의 유량으로 셀에 공급하였으며, tap water(150~200 uS/cm)인 담수를 30 mL/min의 유량으로 셀에 공급하면서 셀의 출력을 측정하였다. 그리고, 상기 측정에 따른 결과를 도 2의 출력밀도 그래프에 나타내었다.

[0083] 도 2에 따르면, 본원 실시예에서 제조된 역전기투석 셀의 경우에는 이온교환막 면적당 최대 약 $2.4W/m^2$의 상당히 높은 출력 밀도를 나타냄을 알 수 있다.

[0084] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 역전기투석 장치는 우수한 이온 전도성을 바탕으로 막 저항이 최소화된 이온교환막을 포함함으로써 최대 출력 밀도가 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다.

부호의 설명

[0085] 100: 역전기투석 장치

110: 애노드(anode)

120: 캐소드(cathode)

130: 단일셀(single cell)

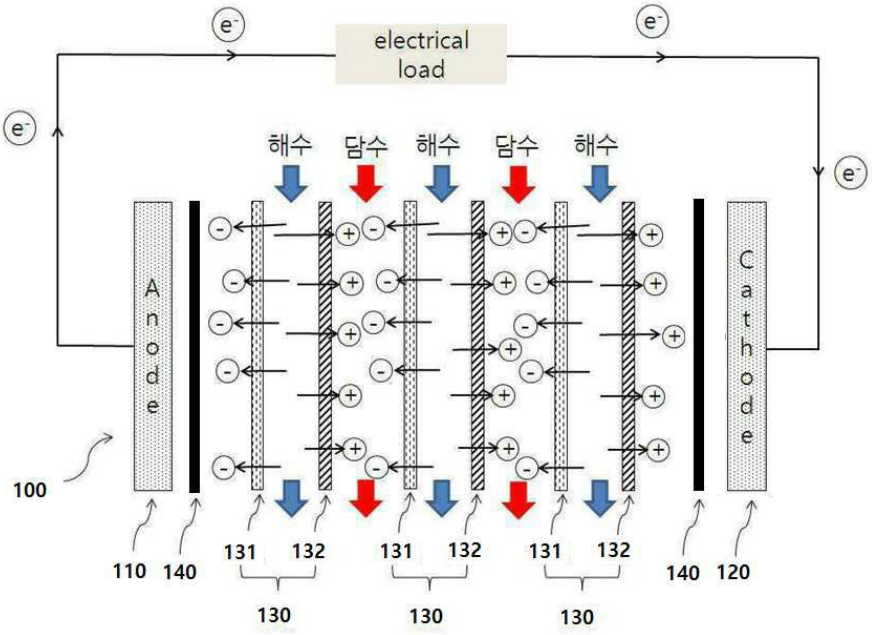
131: 음이온 교환막

132: 양이온 교환막

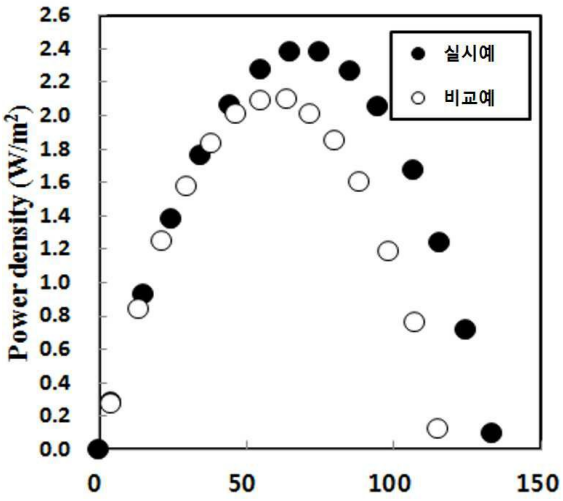
140: 쉴딩 멤브레인(shielding membrane)

도면

도면1


e-
electrical load
e-
e-
e-
해수
담수
해수
담수
해수
Anode
Cathode
100
110
140
131
132
131
132
131
132
140
120
130
130
130

도면2


Power density (W/m²)
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
50
100
150
실시예
비교예