



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0087505
(43) 공개일자 2016년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01D 67/009 (2013.01)
B01D 2323/35 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0006524
(22) 출원일자 2015년01월14일
심사청구일자 2015년01월14일

(71) 출원인
광주과학기술원
광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동)

(72) 발명자
문승현
광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동) 광주과학기술원 환경공학과

이주영
광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동) 광주과학기술원 환경공학부
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인충현

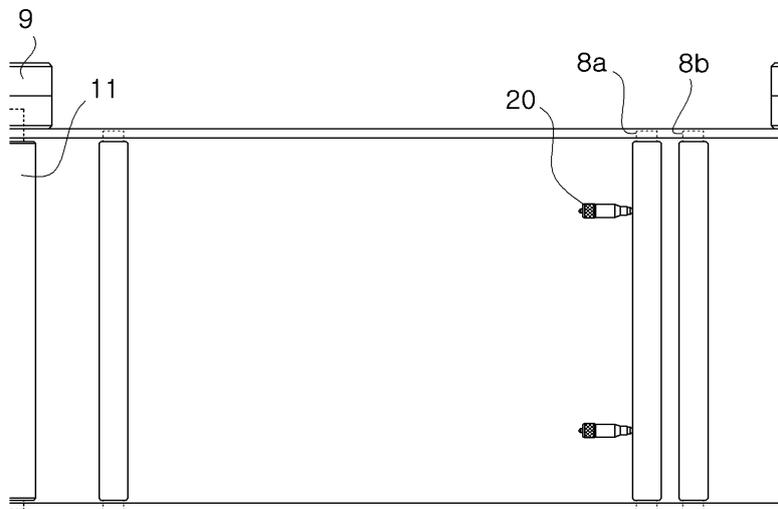
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 이온 교환막의 연속 제조장치

(57) 요약

본 발명은 이온 교환막 제조공정에 전기장 개념을 도입하여 이온 교환막 내부의 이온 채널들을 한 방향으로 편향 시킴으로써 이온 전도도를 향상시키는 기술에 관한 것으로, 구체적으로 편향된 이온 채널들은 이온의 이동거리를 감축시켜 이온 교환막의 이온전도성을 향상시킬 수 있고 이온 채널이 편향된 이온 교환막을 제조하기 위한 롤투롤(roll-to-roll) 형식의 연속 제조장치에 관한 것이다.

대표도 - 도8a



(52) CPC특허분류
B01D 2325/42 (2013.01)

(72) 발명자

이주혁

광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동) 광주과학기술원 환경공학부

윤성현

광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동) 광주과학기술원 환경공학과

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NN11930

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 단면방향으로 배열된 이온채널을 가진 고분자 전해질막의 제조와 구조분석

기여율 1/1

주관기관 광주과학기술원

연구기간 2013.12.01 ~ 2014.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

(a1) 제1 모터, (a2) 제2 모터, (b1) 제1 롤러, (b2) 제2 롤러, (c) 다공성 기질, (d) 고분자 용액, (e1) 양극 캐스팅 막대, (e2) 음극 캐스팅 막대, (f) 전원 공급 장치를 포함하는 이온 교환막 연속 제조장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온 교환막 연속 제조장치는 (g) 전류계 및 (h) 전원 공급 조절장치 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막 연속 제조장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이온 교환막 연속 제조장치는 (i) 두께 조절 장치를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 교환막 연속 제조장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고분자 용액은 이온 교환용량이 1 내지 3 meq/g인 술폰화된 폴리(2,6-디메틸-1,4페닐렌 옥사이드)가 용해되어 있는 용액인 것을 특징으로 하는 이온 교환막 연속 제조장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 고분자 용액은 술폰화된 폴리(2,6-디메틸-1,4페닐렌 옥사이드) / 디메틸아세테이트 / 메탄올의 비율(w/v/v)이 1 : 1.5-2.5 : 1-2인 것을 특징으로 하는 이온 교환막 연속 제조장치.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 다공성 기질은 0.005 내지 0.015 cm/초로 이동되고,
 상기 다공성 기질의 두께는 12 내지 38 μm 이고,
 상기 두께 조절 장치에 의해서 일정하게 유지되는 두께는 14 내지 40 μm인 것을 특징으로 하는 이온 교환막 연속 제조장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온 교환막의 연속 제조장치, 특히 이온 채널이 정렬된 이온 교환막의 연속 제조장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이온 교환막은 양이온만 선택적으로 이동시키는 양이온 교환막과 음이온만 선택적으로 이동시키는 음이온 교환막으로 나눌 수 있다. 이러한 선택적 이온의 이동이 가능한 이유는 각 이온 교환막에 부착되어있는 고유의 이온 교환기가 있기 때문이다. 예를 들어 양이온 교환막은 내부에 술폰산기(-SO₃⁻)와 같은 고정된 음이온을 포함하고 있으며, 음이온 교환막은 내부에 아민기(NH₃⁺)와 같은 고정된 양이온을 포함하고 있는데, 이러한 이온 교환기들은 자신과 반대인 전하 이온에는 인력을 발휘하고 같은 전하 이온에는 척력을 발휘하여 선택적인 이온 교환을 가능하게 하는 것이다.

[0003] 이온 교환막 내부에는 이러한 이온 교환기들이 부착되어 있는 이온 채널들이 수많이 형성되어 있다. 이온 채널에 대한 연구 결과들은 나뉘온막을 사용하여 꾸준히 발표되어 왔는데, 전자스핀공명 분광기(Electro Spin Resonance, ESR), X선 작은각 산란(Small Angle X-ray Scattering, SAXS), 핵자기공명(Nuclear magnetic

Resonance, NMR)등의 분석에 따르면, 나피온막 내부에 클러스터(cluster)라는 이온 교환기의 응집체가 존재하고, 그 응집체에 이온 채널들이 다양한 방향으로 뻗어져 연결되어 있는 모습을 형성하고 있다.

[0004] 이동하는 이온들의 이동 시간은 이온 교환막 내에 형성된 이온 채널의 길이에 의존하기 때문에, 언급한 바와 같이 다양한 방향으로 뻗어있는 이온 채널들은 이온들의 이동경로를 증가시키는 결과를 초래하므로 이온들의 신속한 이동을 기대할 수 없다. 이를 해결하기 위해서, 이온 채널들을 원하는 한 방향으로 편향시켜 이온의 이동거리를 비약적으로 감소시킴으로써 굉장히 신속하고 효율적인 이온의 이동을 실행시키고자 한다.

[0005] 종래에는 이온 교환막의 이온 전도성을 향상시키기 위하여 고분자의 구조를 개발하는 신소재 개발에 각별히 집중되어 있다. 신소재 개발은 합성 절차가 복잡하고 화학반응에 의한 위험성이 따를 뿐만 아니라, 이러한 개발은 대부분이 상업화하기에는 까다로운 제조 공정과 높은 생산 비용을 필요로 하는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2004-0092332호
 (특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2008-0083805호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서는 이러한 신소재 개발이라는 개념을 떠나 모든 종류의 이온 교환막에 적용시킬 수 있는 기술적 사상을 제시함으로써, 이온 교환기 종류에 구애받지 않고 이온전도성을 향상시킬 수 있는 방안을 제시한다.

[0008] 이온 교환막의 이온 전도성을 향상시키기 위하여, 이온 교환막 제조 과정에서 이온 채널들을 한 방향으로 정렬하며 이온 교환막을 연속적으로 제조할 수 있는 장치를 제시하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 이를 위하여, 본 발명에서는 양극과 음극 사이에 고정된 이온을 포함하는 물질을 위치시켜 고정된 이온을 전기장 방향으로 정렬시키는 방법을 제시하며, 특히 상기 물질을 전기장이 형성된 지역에 연속적으로 통과시킴으로써 내부 고정된 이온을 연속적으로 정렬시켜, 상기 물질의 물성을 향상시킬 수 있는 방법을 제시한다.

[0010] 특히, 본 발명에서는 물질 내부에 존재하는 이온 채널을 편향시켜 이온의 이동거리를 최소화함으로써 이온 전도성이 향상된 이온 교환막의 연속적 제조장치를 제시하며, 구체적으로 고분자 용액 상에서 고분자 주사슬에 부착되어 있는 이온 교환기를 한 방향으로 편향시켜 이온 채널을 형성하고 그 상태를 유지하면서 이온 교환막을 연속적으로 형성시키는 장치를 제시한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 기술은 고분자의 구조 및 이온 교환기의 종류에 구애받지 않고 적용할 수 있다.

[0012] 본 발명의 기술은 통상의 방법으로 제조한 이온교환막에 비하여 같은 이온교환용량 조건에서도 이온 전도성이 4 내지 10배 증가된 이온교환막을 제조할 수 있다.

[0013] 본 발명은 이온 교환막이 제조되는 공정에서 전기장을 형성시켜주는 공정만 추가하면 되므로, 기존의 이온 교환막 제조공정에서 쉽게 변형이 가능하여 적용 분야가 넓다.

[0014] 본 발명의 연속 제조장치는 고분자 용액이 함침된 기질이 전기장 형성 지역을 일정한 속도로 지나가, 이온 채널이 정렬된 이온 교환막을 연속적으로 제조함으로써 뛰어난 생산성을 보장할 수 있다.

[0015] 본 발명의 연속 제조장치는 고분자 용액이 함침된 기질이 전압이 인가된 캐스팅 막대를 접촉하며 지나감으로써 비접촉식 이온채널 정렬방법에 비하여 비약적으로 낮은 전압으로 제조가 가능하여 에너지 효율적이다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 술폰화된 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드) (SPP0)의 화학식이다.
 도 2a와 도 2b는 각각 전기장을 이용한 이온 채널 정렬 장치의 개략적인 평면도와 측면도이다.
 도 3은 전기장이 인가되어 있는 동안 관찰된 전류와 쌍극자 각도의 변화를 보여준다.
 도 4에서 편향된 이온 교환막 저항의 측정 방향이 S1 방향인 경우는 예측된 이온 채널의 편향 방향과 측정 전극들의 방향이 수직인 경우이고, S2 방향인 경우는 예측된 이온 채널의 편향 방향과 측정 전극들의 방향이 평행인 경우를 보여준다.
 도 5a와 도 5b는 각각 통상의 이온 교환막과 이온 채널이 정렬된 이온 교환막의 AFM 이미지를 보여준다.
 도 6a와 도 6b는 각각 통상의 이온 교환막과 이온 채널이 정렬된 이온 교환막에 대한 FE-TEM 이미지를 보여준다.
 도 7a와 도 7b는 각각 통상의 이온 교환막과 이온 채널이 정렬된 이온 교환막에 대한 TEM 이미지를 보여준다.
 도 8a와 도 8b는 이온 채널을 두께 방향으로 정렬시키기 위한 연속 제조장치의 (a)상면도와 (b)측면도를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 양극과 음극 사이에 고정된 이온을 포함하는 물질을 위치시켜 고정된 이온을 전기장 방향으로 정렬시키는 방법에 관한 것으로서, 특히 상기 물질을 전기장이 형성된 지역에 연속적으로 통과시킴으로써 내부 고정된 이온을 연속적으로 정렬시켜, 상기 물질의 물성을 향상시킬 수 있는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 특히, 본 발명은 물질 내부에 존재하는 이온 채널을 편향시켜 이온의 이동거리를 최소화함으로써 이온 전도성이 향상된 이온 교환막의 연속적 제조장치에 관한 것으로서, 구체적으로 고분자 용액 상에서 고분자 주사술에 부착되어 있는 이온 교환기를 한 방향으로 편향시켜 이온 채널을 형성하고 그 상태를 유지하면서 이온 교환막을 연속적으로 형성시키는 장치에 관한 것이다.
- [0019] 이를 위해서, (a1) 제1 모터, (a2) 제2 모터, (b1) 제1 롤러, (b2) 제2 롤러, (c) 다공성 기질, (d) 고분자 용액, (e1) 양극 캐스팅 막대, (e2) 음극 캐스팅 막대, (f) 전원 공급 장치를 포함하는 이온 교환막 연속 제조장치가 개시된다. 즉, 본 발명의 이온 교환막 연속 제조장치는 (a1) 제1 모터(9), (a2) 제2 모터(10), (b1) 상기 제1 모터에 의해 구동되는 제1 롤러(11), (b2) 상기 제2 모터에 의해 구동되는 제2 롤러(12), (c) 상기 제1 롤러에 감겨져 있다가 상기 제2 롤러로 이동해서 감기는 다공성 기질(21), (d) 상기 다공성 기질이 상기 제1 롤러에서 상기 제2 롤러로 이동하는 중에 침지되는 고분자 용액(22), 및 상기 다공성 기질이 상기 고분자 용액 침지 과정을 거치고 나서 상기 제2 롤러에 감기기 전 상기 다공성 기질 상하에 위치하여 전기장을 가할 수 있는 (e1) 양극 캐스팅 막대(8a)와 (e2) 음극 캐스팅 막대(8b), 및 (f) 상기 양극 캐스팅 막대와 상기 음극 캐스팅 막대에 전기장을 인가할 수 있는 전원 공급 장치(24)를 포함한다.
- [0020] 일 구현예에 따르면, 상기 이온 교환막 연속 제조장치는 (g) 전류계 및 (h) 전원 공급 조절장치 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함한다. 즉, 일 구현예에 따른 이온 교환막 연속 제조장치는 상기 전원 공급 장치로부터 공급되는 전류량을 측정할 수 있는 전류계 및 (h) 상기 전원 공급 장치로부터 전류를 일정하게 공급할 수 있도록 해주는 전원 공급 조절장치 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함한다.
- [0021] 다른 구현예에 따르면, 상기 이온 교환막 연속 제조장치는 (i) 두께 조절 장치를 추가로 포함한다. 즉, 다른 구현예에 따른 이온 교환막 연속 제조장치는 상기 양극 캐스팅 막대의 상기 음극 캐스팅 막대의 사이 간격을 조절할 수 있는 두께 조절 장치(20)를 추가로 포함한다.
- [0022] 본 발명은, 상기 고정된 이온이 SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , PHO_2^- , AsO_3^{2-} , SeO_3^- 등의 음전하를 띠는 이온인 양이온 교환막의 연속적 제조방법일 수도 있고, 또는 상기 고정된 이온이 1급 아민기, 2급 아민기, 3급 아민기, 4급 암모늄기, 폴리에틸렌아민기 및 포스포늄기 등의 양전하 이온인 음이온 교환막의 연속 제조장치일 수도 있다.
- [0023] 상기 양극과 음극의 재질은 글래시 카본 전극, 그래파이트 전극, 은 전극, 백금 전극, 금 전극, 니켈 전극, 구리 전극, 호일 중 선택될 수 있다. 상기 고분자는 탄화수소계 고분자, 불소계 고분자, 부분불소계 고분자, 지방족 탄화수소계 고분자 등일 수 있다. 상기 고분자 용액 제조를 위해 사용 가능한 유기 용매는 톨루엔, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 메탄올, 헥산, 에틸 아세테이트, 아세톤, 디메

틸 설피록사이드, 디메틸포름알데히드 등을 들 수 있다. 또한, 상기 다공성 기질의 예에는 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플로라이드 등이 포함되나, 이에 한정되지 않는다.

[0024] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 고분자 용액은 이온 교환용량이 1 내지 3 meq/g인 술폰화된 폴리(2,6-디메틸-1,4페닐렌 옥사이드)가 용해되어 있는 용액이다. 본 발명에 있어서 연속적으로 제조되는 이온 교환막이 제조 시점에 무관하게 일정한 물성을 보이는 것(즉 길이 방향의 물성 균일성)이 중요한데, 고분자 용액에 용해되어 있는 고분자의 이온 교환용량의 범위를 정교하게 조절함으로써 위 길이 방향의 물성 균일성을 현저히 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 즉 위 수치 범위를 벗어나는 경우에 본 발명의 장치를 이용하여 제조된 이온 교환막의 양성자 전도도가 길이 방향에 따라서 편차가 현저히 증가하여 길이 방향의 물성 균일성이 크게 저하될 수 있다. 이는 주로 이온 교환기가 길이 방향으로 균일하게 분포되지 않고 부분적으로 뭉쳐지는 현상이 발생하기 때문인데, 이와 같은 이온 교환기의 뭉침을 방지하고, 제조되는 이온 교환막의 길이 방향에 따른 양성자 전도도의 균일성을 현저하게 높이기 위해서는, 이온 교환용량이 1 내지 3 meq/g인 술폰화된 폴리(2,6-디메틸-1,4페닐렌 옥사이드)가 용해되어 있는 고분자 용액을 사용하는 것이 중요하다.

[0025] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 고분자 용액은 술폰화된 폴리(2,6-디메틸-1,4페닐렌 옥사이드) / 디메틸아세테이트 / 메탄올의 비율(w/v/v)이 1 : 1.5-2.5 : 1-2이다. 즉, 본 발명에 있어서 연속적으로 제조되는 이온 교환막이 폭 방향으로도 균일한 물성을 갖는 것이 중요한데, 고분자 용액의 용매 종류와 용량을 정교하게 조절함으로써 이와 같은 폭 방향 물성의 균일성을 현저히 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 즉, 사용된 고분자가 이온 교환용량이 1 내지 3 meq/g인 술폰화된 폴리(2,6-디메틸-1,4페닐렌 옥사이드)인 경우에, 디메틸아세테이트와 메탄올의 혼합 용매 이외의 용매를 사용하거나, 또는 위의 비율 수치 범위를 벗어나게 되면, 연속적으로 제조되는 이온 교환막의 폭 방향 물성의 균일성이 크게 저하될 수 있다.

[0026] 또 다른 구현예에 따르면, (i) 상기 다공성 기질은 0.005 내지 0.015 cm/초로 이동되고, (ii) 상기 다공성 기질의 두께는 12 내지 38 μm 이고, (iii) 상기 두께 조절 장치에 의해서 일정하게 유지되는 두께는 14 내지 40 μm 이다. 본 발명에 있어서 술폰화된 고분자가 다공성 기질에 충분히 함침(pore-filling)되는 것이 중요하다. 충분히 함침되지 않는 경우 운전 중 술폰화된 고분자가 다공성 기질과 분리되어 전체적인 성능 저하를 일으키기 때문이다. 이와 같은 분리를 방지하고 충분한 함침을 위해서는 다공성 기질의 이동 속도와 다공성 기질 및 그 표면 및 기공에 함침되는 술폰화된 고분자의 두께가 중요하다. 즉 다공성 기질의 이동 속도가 위 수치 범위를 벗어나거나, 다공성 기질의 두께가 위 수치 범위를 벗어나는 경우, 또는 다공성 기질과 그 표면 및 기공에 함침되는 술폰화된 고분자의 전체 두께가 위 수치 범위를 벗어나게 되면 충분한 함침이 이루어지지 않아 이온 교환막의 내구성이 크게 저하되는 것을 확인하였다.

[0027] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0028] **실시예**

[0029] 제조예 1: 고분자의 합성 및 고분자 용액 제조

[0030] 다음과 같은 공정을 통해서 술폰화된 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드) (SPP0) (이온 교환 용량: 2.5 meq/g)를 합성하였다. 200 mL의 클로로포름에 PPO 20 g을 용해한 후, 3.5 mL의 클로로술폰산을 서서히 주입하여 PPO를 술폰화함으로써 도 1과 같은 SPP0를 수득하였다. 수확한 SPP0의 4 g과 16 mL의 디메틸아세트아미드를 교반하여 고분자 용액을 제조하였다.

[0031] 제조예 2: 이온 채널 정렬

[0032] 전기장을 사용하여 이온 채널을 정렬하기 위하여 아래 실험을 수행하였고, 형성된 이온 채널을 용이하게 분석하기 위하여 이온 채널은 표면 방향으로 정렬하였다. 도 2에서 도시하였듯이, 백금선(1a, 1b)을 유리관(2) 위에 2 cm의 간격을 두고 고정하였다. 전위를 공급하는 전원 공급기(5)와 전기장이 형성되는 동안 전류의 흐름을 측정할 수 있는 피코 단위 전류계(4)를 직렬 형태로 연결하였다. 위에서 제조한 고분자 용액(3)을 두 백금선(1a, 1b)에 걸쳐질 수 있도록 캐스팅하고 60 °C의 가열기 위에 올려놓은 상태에서 50 V의 전압을 두 백금선(1a, 1b)에 걸어 전기장을 형성시켰다. 이온 교환기가 전기장에 거동할 수 있도록 전기장이 형성된 상태에서 1 시간 동안 방치하였다. 동시에 고분자 용액 내에 일어나는 현상을 관찰하기 위하여 전류를 측정하였다. 한 시간이 지난

후 인가된 전압을 제거하고, 용매를 완전히 제거하기 위하여 같은 조건에서 2시간 더 방치하였다. 제조된 이온 교환막은 0.1 N 황산용액에 6 시간 동안 담가두어 산 세척을 진행한 후, 이온 교환막 표면에 남은 산을 증류수로 씻어낸 다음 새로운 증류수에 담가두어 보관하였다.

[0033] 비교제조예 1: 대조군을 위한 이온 교환막 제조

[0034] 위 제조예 1에서 제조한 고분자 용액(3)을 유리판(2) 위에 캐스팅하고 용매를 완전히 건조하기 위하여 60 °C 가 열기 위에 세 시간 동안 방치하였다. 제조된 이온 교환막은 0.1 N 황산 용액에 6 시간 동안 담가두어 산 세척을 진행한 후, 이온 교환막 표면에 남은 산을 증류수로 씻어낸 다음 새로운 증류수에 담가두어 보관하였다.

[0035] 시험예 1: 전류 측정

[0036] 전류의 변화는 고분자 용액 내에서 전하의 이동이 발생했음을 의미한다. 따라서 전기장에 반응하는 전류를 측정함으로써 반응 정도 및 이온 교환기의 정렬 상태를 확인할 수 있다. 도 3에 제시한 바와 같이, 전류는 시간이 지날수록 0 A로 수렴하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전기장이 형성된 초기에는 전하의 이동이 활발히 일어났다가 시간이 지날수록 전하의 이동이 서서히 멈추었음을 의미한다.

[0037] 외부 전기장에 의하여 쌍극자가 회전한다는 이론의 관점으로 보았을 때, 위 그림에서 도시한 전류의 지배적인 원인은 쌍극자의 회전이다. 전류와 쌍극자 정렬의 관계는 수치적으로도 해석될 수 있다. 외부 전기장은 쌍극자를 회전시켜 회전에너지를 발생시키고, 이 에너지는 전기에너지와 결합하여 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

[0038] [수학식 1]

[0039]
$$I = \sqrt{nEqd(1 - \cos\theta)}/R$$

[0040] 위 식에서 I 는 전류(A), n 은 분자의 개수, E 는 외부 전기장(V/m), q 는 전하(C), d 는 쌍극자 두 입자의 거리(m), θ 는 쌍극자와 전기장의 각도(°), R 은 멤브레인의 저항(Ω)을 각각 나타낸다. 위의 식에서 쌍극자와 전기장의 각도(이하 쌍극자 각도)외에는 모두 일정한 값이기 때문에 전류의 변화는 쌍극자 각도의 변화를 대변할 수 있다. 도 3에서 관찰된 전류와 쌍극자 각도를 연관지어 계산하면 초기에 쌍극자들의 평균 각도가 약 73.2°에서 서서히 0°로 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 즉, 모든 쌍극자들이 전기장의 영향으로 인하여 정렬되었음을 확인할 수 있다.

[0041] 시험예 2: 표면 방향 양성자 전도도 측정

[0042] 이온 채널의 정렬을 확인하기 위하여 이온 교환막의 저항을 편향된 방향으로 측정하고, 그 결과를 통하여 양성자 전도도를 계산하였다. 도 4에 제시한 것처럼 예측된 이온 채널의 편향 방향과 측정 전극의 방향이 수직이 되게 하는 방향과 평형을 이루게 하는 방향으로 나누어 측정하였다. 이온 교환막 저항은 4전극 시스템으로 임피던스 측정기(AutoLab, PGSTAT30)를 사용하여 측정하였다. 측정된 저항은 다음과 같은 식으로 양성자 전도도를 계산하여, 표 1에 제시하였다.

[0043] [수학식 2]

[0044]
$$\sigma = \frac{L}{R \cdot w \cdot d}$$

[0045] 위 식에서 σ 는 양성자 전도도(S/cm), R 은 이온 교환막의 저항(Ω), w 는 이온 교환막의 폭(cm), d 는 이온 교환막의 두께(cm), 그리고 L 은 측정전극들의 거리(cm)를 각각 나타낸다.

표 1

[0046]

	S1 방향	S2 방향
통상의 이온 교환막	8.0 mS/cm	7.1 mS/cm
이온 채널이 정렬된 이온 교환막	22.0 mS/cm	4.8 mS/cm

[0047] 표면방향 양성자 전도도는 제조예 2에서 제조한 이온 채널이 정렬된 이온 교환막과 비교제조예 1에서 제조한 통상의 이온 교환막을 비교 분석하였다. 통상의 이온 교환막에 대해 측정된 양성자 전도도는 S1 방향과 S2 방향의 값이 매우 비슷한 결과를 보여주고 있고, 이는 이온 채널들이 편향되지 않은 상태에서 다양한 방향으로 뿔어져 형성되어있는 것을 간접적으로 보여주고 있다. 반면, 이온 채널이 정렬된 이온 교환막에서는 S1 방향이 22.0

mS/cm의 양성자 전도도 값을 보여주고, S2 방향은 4.8 mS/cm 값을 보여준다. 측정 방향에 따라 큰 차이를 보이는 것은 이온 채널이 편향되어있다는 현상을 보여주고 있다.

[0048] S1 방향과 같이, 예측된 이온 채널의 편향 방향과 측정 전극들의 방향이 수직으로 놓인 경우는 이온 채널이 두 측정 전극들을 연결해주는 형상이기 때문에, 한 쪽 측정전극으로부터 흐르는 양성자가 이온 채널을 통해 자연스럽게 반대편 측정 전극으로 이동될 수 있는 것이다. 따라서 높은 양성자 전도도 값을 얻을 수 있었다. 반면, S2 방향과 같이 예측된 이온 채널의 편향 방향과 측정 전극들의 방향이 수평으로 놓인 경우는 이온 채널이 두 측정 전극을 동시에 덮지 않는 형상이다. 이는 한 측정 전극에서 흐르는 양성자가 반대편 측정 전극으로 이동하기 위한 수월한 통로(이온 채널)가 없기 때문에 이온 교환막의 저항은 높게 나타나고 양성자 전도도는 S1 방향과 비교하여 굉장히 낮은 값을 기록한 것이다. 그러므로 이 결과는 이온 채널이 전기장에 의하여 정렬될 수 있음을 증명하며, 본 발명에서 원하는 방향으로 정렬할 수 있음을 의미한다.

[0049] 시험예 3: AFM 분석

[0050] 원자현미경(AFM)은 이온 교환막의 표면을 분석하여 친수성과 친유성을 구분할 수 있다. 이온 채널들은 물 분자를 포함하고 있기 때문에 친수성의 성질을 나타내고, 친유성은 이온 교환막 제조에 사용된 고분자들의 탄화수소 및 벤젠계열의 주사슬을 나타낸다. 본 시험예에서는 비접촉 모드 팁(PPP-NCHR, Nanosensors)을 장착한 AFM(XE-100, Park System)을 사용하여 실시하였으며, 이온 교환막의 표면은 이온 채널의 형상을 비교하기 위하여 비교 제조예 1에서 제조한 통상의 이온 교환막과 제조예 2에서 제조한 이온 채널이 정렬된 이온 교환막을 비교하여 분석하였다.

[0051] 도 5a에 제시된 통상의 이온 교환막에 대한 이미지는 이온 교환기의 집합체인 클러스터가 임의의 장소들에 흩어져 있으며, 눈에 띄는 실린더 형태의 이온 채널을 이루고 있지 않으므로 이온 채널이 표면 아래쪽에서 클러스터들과 연결되어 다양한 방향으로 뻗어져 있을 것으로 예상할 수 있다. 반면, 도 5b에서는 지름이 15 내지 18 nm 인 이온 채널이 실린더 형태를 이루며 한 방향으로 뻗어 있는 것을 확인할 수 있다. 이 이미지는 이온 채널들이 전기장 하에서 편향되어 형성되어 있음을 보여준다.

[0052] 시험예 4: TEM 분석

[0053] 투과전자현미경(TEM)을 통하여 이온 교환막의 이온 채널의 형상을 분석하였다. TEM 분석은 전자가 이온 교환막을 통과하며 분석하므로 이온 교환막 내부에 뻗어져 있는 이온 채널을 형상화 할 수 있다. 이미지의 색 대비를 극대화하기 위하여 1M Pb(NO₃)₂ 용액을 사용하여 Pb 이온으로 이온 채널을 염색한 후, TEM 분석을 실시하였다. TEM 분석은 전계방출 투과전자현미경(FE-TEM, JEM-2100F, JEOL)과 투과전자현미경(TEM, JEM-2100, JEOL)을 사용하여 분석하였다. FE-TEM과 TEM의 차이는 분석에 사용되는 필라멘트의 차이로 해상도에 차이를 들 수 있다. 이온 채널의 형상을 비교하기 위하여 이온 채널이 정렬된 이온 교환막과 통상의 이온 교환막을 비교하여 분석하였다.

[0054] FE-TEM 이미지에서 형상화된 어두운 부분은 Pb 이온들이 염색된 이온 채널들이다. 비교적 밝은 부분은 이온 교환막 제조에 사용된 고분자의 주사슬 부분이다. 통상의 이온 교환막에 대한 도 6a에서는 이온 채널이 다양한 방향으로 뻗어져 있는 것을 확인할 수 있다. 반면, 이온 채널이 정렬된 이온 교환막에 대한 도 6b에서는 이온 채널들이 한 방향으로 편향되어 뻗어져 있음을 확인할 수 있다. 한 이온 채널의 지름은 18.6 내지 21.1 nm 정도로, AFM에서 관찰한 이온 채널의 지름과 유사하였다.

[0055] 도 7a와 도 7b에 제시한 TEM 이미지에서는 좀 더 확실한 Pb의 입자 형태를 확인할 수 있다. 확인된 형상은 도 6의 FE-TEM 이미지와 굉장히 유사하다. 통상의 이온 교환막에서는 이온 채널들이 일정하지 않은 방향들로 뻗어져 있고, 그 반대로 이온 채널이 정렬된 이온 교환막에서는 채널들이 한 방향으로 뻗어져 있는 형태를 보여주고 있다. 따라서 이온 교환막 내부의 이온 채널들은 막의 제조 당시 형성된 전기장에 의하여 정렬이 가능하다는 것을 증명해주고 있다.

[0056] 실시예 1: 이온 채널의 두께방향 정렬을 위한 연속 제조장치

[0057] 전기화학 기반의 에너지 저장장치, 에너지 발생장치 및 수처리 장치에 적용하기 위해서는 이온 교환막의 이온 채널은 두께 방향으로 정렬이 되어야 한다. 위 시험예 2의 결과에서 확인하였듯이 이온 채널은 전기장의 방향에 따라 편향되기 때문에, 두께방향으로 이온 채널을 정렬하기 위해서는 전기장을 두께방향으로 형성시켜야 한다.

[0058] 본 발명의 일 구현예에 따른 연속 제조장치는 롤투롤(roll-to-roll) 방식의 연속 제조장치로서, 도 8에서 도시한 바와 같다. 다공성인 기질을 고분자 용액에 침지시켜 고분자를 기질 공극에 충전하는 포어필링(Pore-

filling)기법을 토대로 설비하였다. 더 자세히 설명하면, 다공성 재질의 기질(21)인 폴리에틸렌(PE)은 왼쪽 롤러(11)에 감겨 있다가 0.01 cm/초의 일정한 속도로 우측으로 이동하게 된다. 이동은 왼쪽 롤러(11)와 오른쪽 롤러(12) 각각에 원형 모터(9, 10)를 설치하여 속도를 조절하며 이동시켰다. 이동되는 동안 다공성 기질(21)을 시험에 1에서 제조한 고분자 용액에 메탄올이 추가된 고분자 용액(SPPO : DMAc : MeOH = 1 : 2 : 1.6 (w/v/v)) (22)에 침지하고, 고분자 용액은 기질의 공극에 충전하였다.

[0059] 충전이 끝난 이온 교환막은 오른쪽의 롤러(12)로 이동하게 되는데, 이동되는 동안 전원 공급 장치(24)로부터 전압을 공급받은 양극 캐스팅 막대(8a)와 음극 캐스팅 막대(8b) 사이로 이동시켰다. 두 롤러 바로 인하여 생기는 전기장에 의하여 고분자 용액에 있는 이온 교환기는 두께 방향으로 정렬하게 된다. 캐스팅 막대(8a, 8b)의 간격은 두께 조절 장치(20)로 조절하여 막의 두께를 일정하게 조절한다. 정렬되는 과정은 전류계(23)를 통하여 전류를 관찰함으로써 이온 채널의 정렬 과정 및 합선을 실시간으로 확인한다.

[0060] 전기장의 세기에 따른 이온 채널의 정렬 정도를 확인하기 위하여 0.4 V, 0.8 V, 1.2 V, 그리고 1.6 V의 조건에서 제조하였으며, 대조군을 위하여 전기장을 형성 시키지 않은 채 이온 교환막을 제조한 통상의 이온 교환막을 추가 제조하였다.

[0061] 시험예 5: 두께방향 양성자 전도도 측정

[0062] 양성자 전도도는 이온 채널의 정렬 정도를 확인하기 위하여 측정되었다. 이온 채널은 이온 교환막의 두께방향으로 정렬이 되었으므로 양성자 전도도는 기존 등록특허 제10-1237771호에 개시되어 있는 두께 방향 저항 측정 장치를 사용하였으며, 임피던스 측정기(AutoLab, PGSTAT30)를 사용하여 이온 교환막의 저항을 측정하였다. 측정된 저항은 다음과 같은 식으로 양성자 전도도를 계산하여, 아래 표 2에 제시하였다.

[0063] [수학식 3]

[0064]
$$\sigma = \frac{d}{R \cdot A}$$

[0065] 상기 식에서, σ 는 양성자 전도도(S/cm), R은 이온 교환막의 저항(Ω), A는 측정된 이온 교환막의 넓이(cm^2), d는 이온 교환막의 두께(cm)를 각각 나타낸다.

표 2

[0066]

인가 전위(V)	0	0.4	0.8	1.2	1.6
양성자 전도도(mS/cm)	4.2	14.5	18.9	7.8	4.6

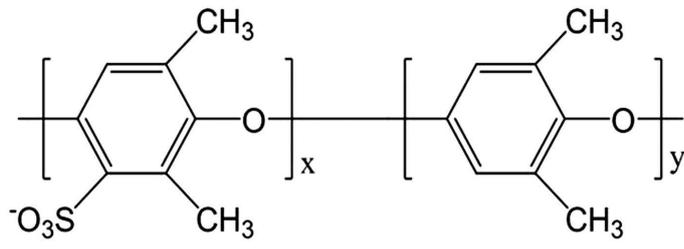
[0067] 전체적으로 전기장 하에서 제조된 이온 교환막들이 전기장 없이 제조된 이온 교환막보다 높은 양성자 전도도의 결과를 보였다. 이는 전기장 형성에 따라 이온 채널이 편향되었으며 양성자 전도도가 향상되었음을 보여주는 결과이다. 특히, 0.8 V 조건에서 제조된 이온 교환막과 통상의 이온 교환막 전도도가 가장 큰 차이를 보였다.

[0068] 인가된 전압에 따라 양성자 전도도의 값이 달라지는 것은 형성된 전기장 세기에 따라 이온 채널의 정렬 정도가 다르다는 것을 의미한다. 전압의 세기에 따른 양성자 전도도의 경향은 0.8 V의 조건까지 증가하였지만 1.2 V부터는 오히려 감소된 값을 확인할 수 있었다. 인가된 전압이 증가할수록 형성되는 전기장이 강하므로 이온 채널들이 더 신속하고 효율적으로 정렬이 될 수 있으나, 과도한 전압이 인가되었을 경우는 고분자의 주사슬이나 정렬시키고자 하는 쌍극자 형태를 붕괴시켜 고분자의 분해를 일으킬 수 있어 부정적인 형태 변화를 유발함에 따른 것으로 보인다.

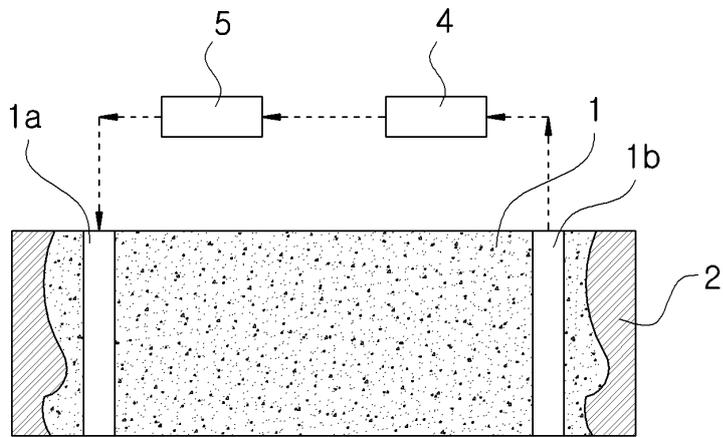
[0069] 결론적으로 적절한 전압 조건에서 제조한 이온 교환막은 일반 이온 교환막보다 4 내지 5배 가량 향상된 이온전도성을 확인할 수 있었고, 이는 개발된 이온 교환막을 전기화학 기반의 에너지 저장장치, 에너지 발생장치 및 수처리 장치에 적용하였을 경우, 향상된 효율을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

도면

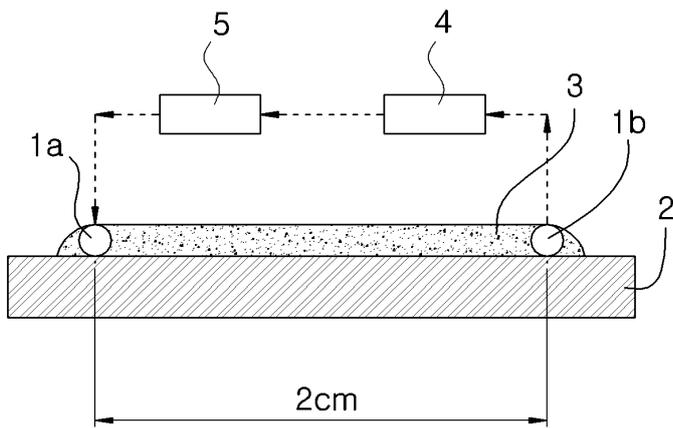
도면1



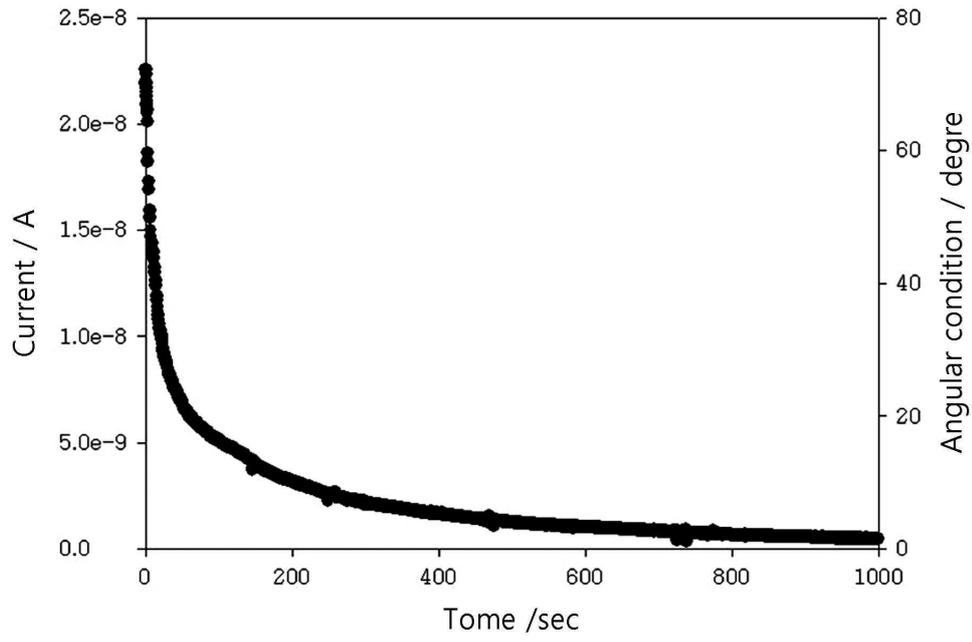
도면2a



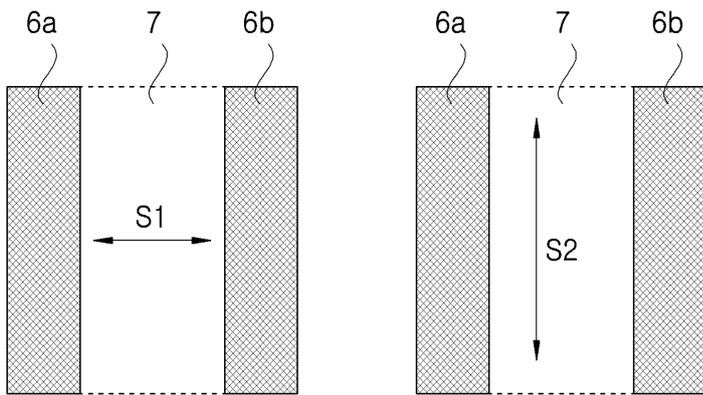
도면2b



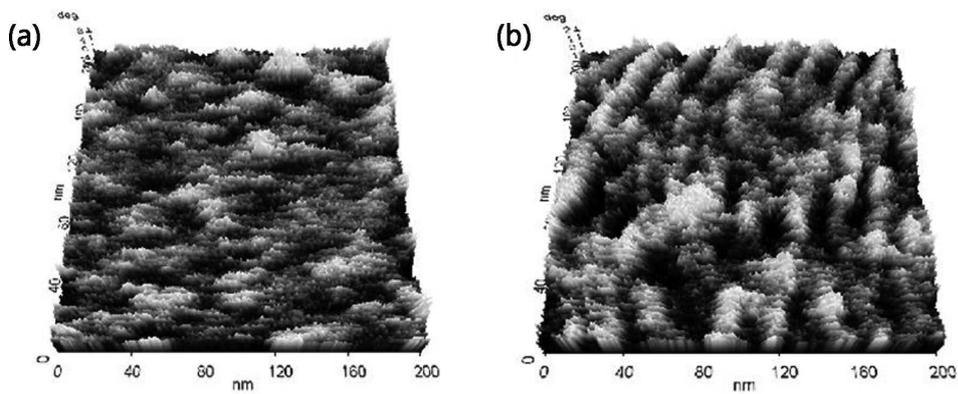
도면3



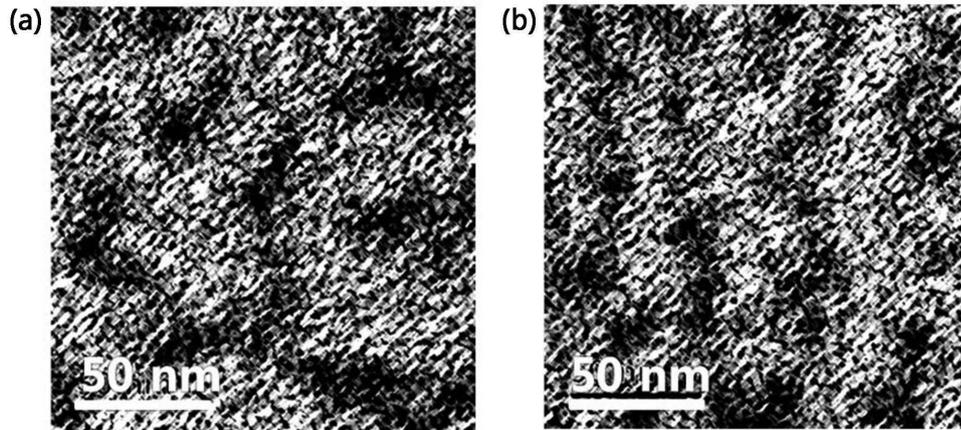
도면4



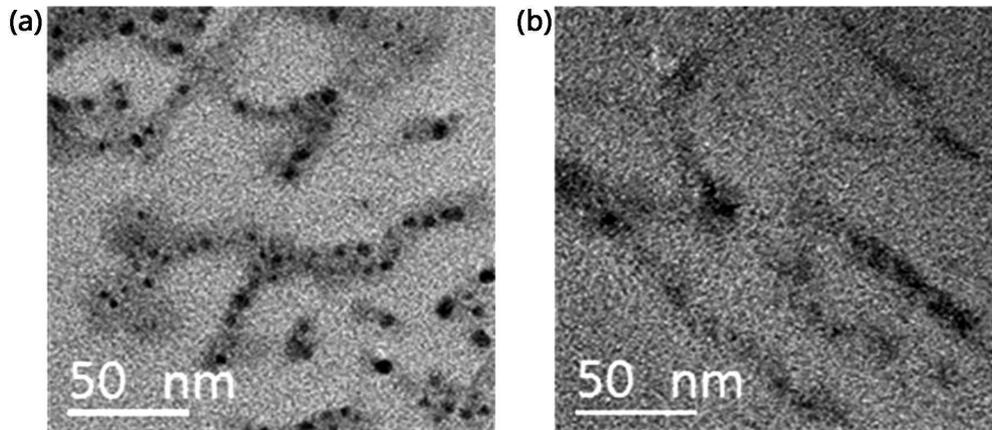
도면5



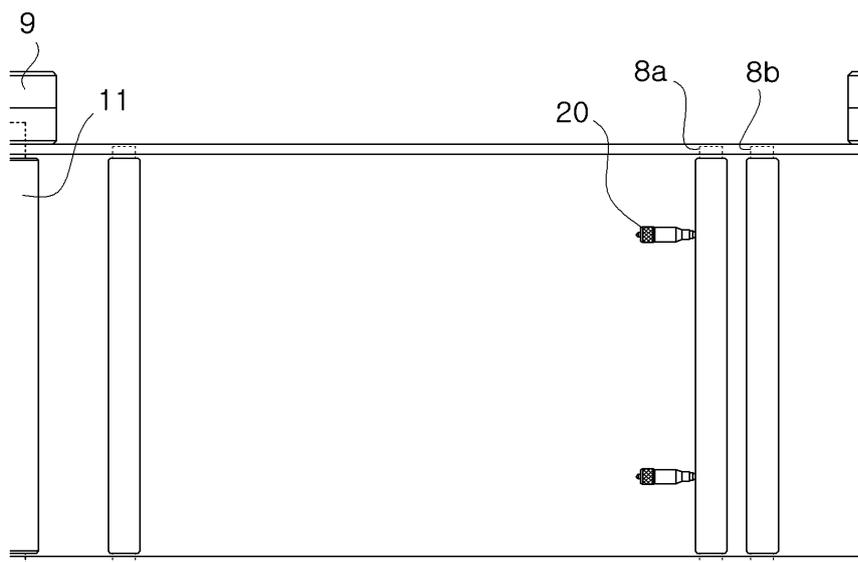
도면6



도면7



도면8a



도면8b

