



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년04월13일  
 (11) 등록번호 10-1029090  
 (24) 등록일자 2011년04월06일

(51) Int. Cl.  
*C25B 11/04* (2006.01) *C02F 1/469* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-0073808  
 (22) 출원일자 2009년08월11일  
 심사청구일자 2009년08월11일  
 (65) 공개번호 10-2011-0016213  
 (43) 공개일자 2011년02월17일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020100025473 A\*  
 KR1020090067149 A  
 US20080182170 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**(주) 시온텍**  
 대전광역시 유성구 용산동 530  
 (72) 발명자  
**강경석**  
 대전광역시 유성구 신성동 153번지 하나아파트 106동 803호  
**김태일**  
 대전광역시 유성구 어은동 99번지 한빛아파트 125-903  
**손원근**  
 서울특별시 노원구 상계동 694번지 임광아파트 3동 201호  
 (74) 대리인  
**권오식, 김종관, 박창희**

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 박상호

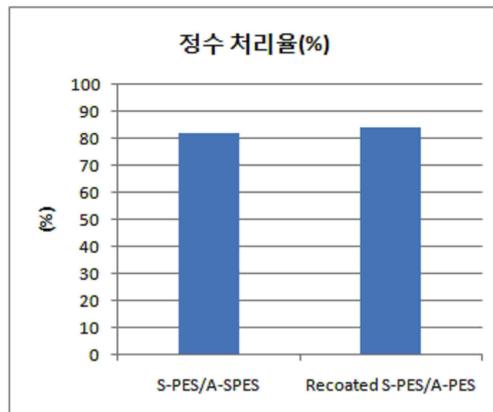
**(54) 이온교환능기를 가진 엔지니어링 플라스틱을 이용한 축전식 탈염 전극 및 그의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 a)이온교환능기를 가진 엔지니어링 플라스틱, 전극활물질 및 유기용매를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; b)상기 슬러리를 집전체에 도포하는 단계; 및 c)상기 슬러리가 도포된 집전체를 건조하는 단계; 를 포함하여 제조되는 축전식 탈염 전극의 제조방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 양이온 교환기를 가진 엔지니어링 플라스틱, 전극활물질 및 유기용매를 혼합한 슬러리를 집전체에 도포한 음극 전극; 음이온 교환기를 가진 엔지니어링 플라스틱, 전극활물질 및 유기용매를 혼합한 슬러리를 집전체에 도포한 양극 전극; 또는 상기 음극 전극 및 상기 양극 전극; 을 포함하여 구비된 축전식 탈염 제거 장치에 관한 것이다.

본 발명은 전극의 흡착용량을 높이면서 공정상의 운전과정에서 이온들의 흡착 및 탈착효율이 높고 가교반응 없이도 물속에서 안정한 전극으로 제조공정이 간단하다는 장점을 가지고 있다.

**대표도 - 도1**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- a) 이온교환관능기를 가진 엔지니어링 플라스틱, 전극활물질 및 유기용매를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;
- b) 상기 슬러리를 집전체에 도포하는 단계; 및
- c) 상기 슬러리가 도포된 집전체를 건조하는 단계; 를 포함하고,

상기 a) 단계에서 이온교환관능기를 가진 엔지니어링 플라스틱은 슬러리 전체 고형분 함량에 대하여 1 ~ 30중량% 포함하는 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 a) 단계에서 엔지니어링 플라스틱은 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아릴에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰케톤, 폴리페닐렌옥사이드 및 폴리페닐렌설파이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,

상기 a) 단계에서 엔지니어링 플라스틱은 폴리아릴에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 a) 단계에서 전극활물질은 활성탄소분말, 활성탄소섬유, 카본 나노튜브, 탄소에어로겔에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 활성탄소계열의 물질; 또는 RuO<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 금속 산화물 계열의 물질;이며, 평균입경이 10nm ~ 10μm인 것을 특징으로 하는 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 6**

제 5항에 있어서,

상기 전극활물질은 이온교환 관능기를 가진 엔지니어링 플라스틱 100중량부에 대하여 100 ~ 1100 중량부를 포함하는 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 a) 단계에서 이온교환 관능기는 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H), 카르복실기(-COOH), 포스포닉기(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 포스피닉기(-HPO<sub>2</sub>H), 아소닉기(-AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 셀리노닉기(-SeO<sub>3</sub>H) 로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 양이온 교환기 또는 암모늄염기(-NH<sub>4</sub>), 1 ~ 3 급 아민기(-NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>), 4급 포스포니움기(-PR<sub>4</sub>), 3급 술폰니움기(-SR<sub>3</sub>) 로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 음이온 교환기인 것을 특징으로 하는 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 a)단계에서 제조된 슬러리는 고형분 함량이 1 ~ 60중량%인 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

상기 a)단계에서 도전체를 더 혼합하여 슬러리를 제조하되, 상기 도전체는 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 초전도성(XCF;Extra Conductive Furnace)카본, 세미 강화로(SRF;Semi Reinforcing Furnace)카본, 전도성고분자, LiCl, NaCl 및 KCl로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

상기 도전체는 평균입경이 10nm ~ 10 $\mu$ m인 분말이며, 엔지니어링 플라스틱 100중량부에 대하여 1 ~ 250중량부를 포함하는 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 11**

제 1항에 있어서,

상기 b)단계에서 집전체는 알루미늄, 니켈, 구리, 티타늄, 철, 스테인레스스틸 및 흑연으로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 시트 형태, 박막 형태 또는 평직금망 형태인 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 12**

제 1항에 있어서,

상기 c)단계에서 건조는 상온 ~ 110 $^{\circ}$ C에서 1차 건조 후 50 ~150 $^{\circ}$ C에서 2차 건조하는 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 13**

제 1항에 있어서,

상기 c)단계 후 상기 a)단계에서 제조한 슬러리를 도포하여 건조하는 단계를 더 포함하는 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 14**

제 1항 또는 13항에 있어서,

상기 건조 후 도포 층 두께의 압축률이 0.001 ~ 30%가 되도록 프레스 하는 단계를 더 포함하는 축전식 탈염 전극의 제조방법.

**청구항 15**

제 1 항에 따른 방법에 의해 제조되며, 양이온 교환기를 가진 엔지니어링 플라스틱, 전극활물질 및 유기용매를 혼합한 슬러리를 집전체에 도포한 음극 전극; 제 1 항에 따른 방법에 의해 제조되며, 음이온 교환기를 가진 엔지니어링 플라스틱, 전극활물질 및 유기용매를 혼합한 슬러리를 집전체에 도포한 양극 전극; 또는 상기 음극 전극 및 상기 양극 전극; 을 포함하고,

상기 양이온 교환기는 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H), 카르복실기(-COOH), 포스포닉기(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 포스포닉기(-HPO<sub>3</sub>H), 아소닉기(-AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 셀리노닉기(-SeO<sub>3</sub>H) 로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되고, 상기 음이온 교환기는 암모늄염기(-NH<sub>4</sub>), 1 ~ 3 급 아민기(-NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>), 4급 포스포니움기(-PR<sub>4</sub>), 3급 술폰니움기(-SR<sub>3</sub>) 로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것인 축전식 탈염 제거 장치.

**청구항 16**

제 15항에 있어서,

상기 엔지니어링 플라스틱은 폴리아릴에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물인 축전식 탈염 제거 장치.

**청구항 17**

제 16항에 있어서,

상기 전극활물질은 활성탄소분말, 활성탄소섬유, 카본 나노튜브, 탄소에어로겔에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 활성탄소계열의 물질; 또는 RuO<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>에서 선택되는 어느 하나 또는 둘이상의 금속 산화물 계열의 물질;이며, 평균입경이 10nm ~ 10 $\mu$ m인 축전식 탈염 제거 장치.

**청구항 18**

제 16항에 있어서,

상기 슬러리는 도전제를 더 포함하되, 상기 도전제는 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 초전도성(XCF;Extra Conductive Furnace)카본, 세미 강화로(SRF;Semi Reinforcing Furnace)카본, 전도성고분자, LiCl, NaCl 및 KCl로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 축전식 탈염 제거 장치.

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

제 16항에 있어서,

상기 집전체는 알루미늄, 니켈, 구리, 티타늄, 철, 스테인레스스틸 및 흑연으로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 시트 형태, 박막 형태 또는 평직금망 형태인 축전식 탈염 제거 장치.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 이온교환능기를 가지면서 가교반응 없이도 물속에서 안정한 축전식 탈염 전극(CDI전극) 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 특히 본 발명은 전극의 흡착용량을 높이면서 공정상의 운전과정에서 이온들의 흡착 및 탈착효율이 높고 가교반응 없이도 물속에서 안정하며 전극의 제조공정이 간단한 축전식 탈염 전극 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다. 구체적으로는 흡착된 이온들을 탈착하는 과정에서 반대 전하의 이온들이 전극으로 이동하여 흡착효율을 떨어뜨리는 문제점을 해결하고 가교공정이 없이도 물속에서 안정한 축전식 탈염전극(CDI전극) 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

**배경기술**

[0003] 생활용수나 산업용수의 제조에서 탈염기술은 사람의 건강이나 공정의 효율, 제품의 성능을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다.

[0004] 중금속이나 질산성 질소, 불소 이온들이 포함된 물을 사람이 장기간 음용했을 때, 건강에 치명적인 영향을 끼칠 수 있다. 또한 경도물질이 포함된 보일러 수와 같은 경수(hard water)는 보일러나 열교환기에 스케일을 유발하여 공정의 효율을 크게 떨어뜨릴 수 있고, 전자산업이나 제약산업에서도 이온물질을 완전히 제거한 초순수는 제품의 성능을 결정하는 중요한 요인으로 작용한다.

[0005] 현재 수용액 중의 이온성 물질을 제거하는 방법으로 이온교환수지를 이용한 이온교환법이 많이 사용되고 있다. 이 방법은 대부분의 이온성 물질들을 효과적으로 분리할 수 있지만, 이온교환이 완료된 수지를 재생하는 과정에서 다량의 산이나 염기성 물질이 사용되고, 또한 재생과정에서 다량의 폐액이 발생한다는 단점을 가지고 있다.

[0006] 또 다른 이온성 물질의 제거방법에는 역삼투막법이나 전기투석법 등의 분리막 기술이 적용되고 있지만, 막의 과

울링(fouling)으로 인한 처리 효율의 감소, 오염된 막의 세정, 주기적인 막의 교체 등과 같은 문제점을 안고 있다.

- [0007] 이러한 기존 탈염 기술들의 문제점을 해결하고자 최근 들어 전기이중층의 원리를 이용한 축전식 탈염기술이 연구되어 탈염공정에 적용하고 있다.
- [0008] 축전식 탈염은 전극에 전위를 인가했을 때, 전극 표면에 형성되는 전기이중층에서 전기적 인력에 의한 이온들의 흡착 반응을 이용하기 때문에, 낮은 전극전위 (약 1~2V)에서 작동하고, 그 결과 에너지 소비량이 다른 탈염기술에 비해 월등이 낮아 저에너지 소모형 차세대 탈염기술로 평가되고 있다.
- [0009] CDI 공정은 1 ~ 2 볼트(V)의 전극전위를 인가했을 때, 전극표면에 형성되는 전기이중층에서의 흡착반응으로 유입 수에 존재하는 이온물질들을 제거한다. 흡착된 이온이 전극의 축전용량에 도달하게 되면, 전극전위를 제로볼트(0 V), 또는 반대 전위로 전환하여 흡착된 이온들을 탈착시켜 전극을 재생하게 된다.
- [0010] 그러나 이온선택성이 없는 CDI 전극의 경우 흡착 후 탈착할 때 급격한 전극전위의 변화로 인해 전극에 흡착된 이온과 반대 전하의 이온들이 전기이중층으로 이동하면서 흡착된 이온들이 모두 탈착되지 못하고 전극표면에 잔류하게 되어 전극의 흡착효율을 감소시키는 문제점을 발생시킨다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 음극에 양이온 교환막과 양극에 음이온 교환막을 접착시켜 전극을 제조하게 되면 흡탈착 효율감소를 줄일 수는 있지만 전극의 제조단가가 너무 높은 단점이 있다.
- [0011] 또한 이온의 선택성을 갖는 CDI 전극을 제조하기 위해 이온교환수지 바인더 용액을 이용하여 전극을 제조할 수 있다. 그러나 이온의 선택성과 높은 전기전도도 값을 갖는 CDI 전극을 제조하기 위해서는 충분히 높은 이온교환용량을 가져야 한다. 이온교환용량이 높게 되면 물속에서 안정성이 떨어져 가교반응을 해야 하며, 이온교환용량의 값이 작으면 전도도 값이 낮아지고, 이온의 선택성과 전극 효율이 떨어지게 되는 단점을 갖게 된다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- [0012] 상기에 기재된 기존의 장점을 더욱 극대화하고 단점을 해결하기 위하여 많은 연구를 한 결과, 본 발명은 전극활물질을 이온교환관능기를 갖고 있는 엔지니어링 플라스틱과 혼합 슬러리를 제조하고 집전체에 코팅하여 제조된 축전식 탈염 전극(CDI전극)으로 전극의 흡착용량을 높이면서 공정상의 운전과정에서 이온들의 흡착 및 탈착효율이 높고 가교반응 없이도 물속에서 안정한 CDI 전극을 제조할 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0013] 따라서, 본 발명은 이온의 흡착효율이 매우 좋아, 생활용수 또는 산업용수에서 탈염효율이 매우 우수한 축전식 탈염장치에 사용되는 CDI 전극 및 이를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 또한 본 발명은 이온교환관능기를 가지는 전극에 흡착된 이온이 전극의 축전용량에 도달하게 될 때, 흡착된 이온들을 탈착시켜 전극을 재생할 때, 이온의 탈착효율이 매우 우수한 새로운 CDI전극 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 또한 본 발명은 이온선택성을 가지며, 양이온 및 음이온을 효율적으로 분리 및 제거할 수 있는 CDI전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**과제 해결수단**

- [0016] 본 발명은 전극활물질을 이온교환관능기를 가진 엔지니어링 플라스틱을 혼합하여 슬러리를 제조하고, 이를 집전체에 도포 건조하여 탈염효율 및 재생효율이 우수한 축전식 탈염전극(CDI 전극)을 제조하는 방법에 관한 것이며, 상기 제조된 전극은 가교반응 없이도 물속에서 안정하다.
- [0017] 또한 본 발명은 전극활물질 및 도전체(Conductive Material)를 이온교환관능기를 가진 엔지니어링 플라스틱과 혼합하여 슬러리를 제조하고, 이를 집전체에 도포 건조하여 탈염효율 및 재생효율이 우수한 CDI 전극을 제조하는 방법에 관한 것이며, 전해질을 더 추가하여 CDI 전극을 제조하는 방법 또한 본 발명의 범주에 속한다. 본 발명에 의한 축전식 탈염 전극(CDI 전극)은 부가적인 가교반응이 없이도 물속에서 안정하고 전극의 전기전도성이 우수하며, 이온의 선택성, 흡착, 탈착효율을 향상시키는 장점이 있다.
- [0018] 이하 본 발명에 의한 CDI 전극을 제조하는 방법을 구체적으로 설명하고자 한다.
- [0019] 본 발명은 a)이온교환관능기를 가진 엔지니어링 플라스틱, 전극활물질 및 유기용매를 혼합하여 슬러리를 제조하

는 단계;

- [0020] b)상기 슬러리를 집전체에 도포하는 단계; 및
- [0021] c)상기 슬러리가 도포된 집전체를 건조하는 단계;
- [0022] 를 포함하여 제조되는 축전식 탈염 전극의 제조방법에 관한 것이며, 또한 본 발명은 상기 제조된 전극을 포함하는 축전식 탈염 제거 장치에 관한 것이다.
- [0023] 상기 이온교환관능기를 가진 엔지니어링 플라스틱이라 함은 구조용 및 기계 부품에 적합한 엔지니어링 플라스틱으로써 주로 금속 대체를 목표로 한 플라스틱이거나, 자동차 부품, 기계부품, 전기부품, 전자부품과 같이 공업적 용도에 사용되는 플라스틱으로써, 인장강도, 굴곡 탄성율, 내열성 및 고온에서 장시간 사용가능한 고분자에 이온교환 작용기를 포함하고 있는 이온교환이 가능한 고분자를 의미한다.
- [0024] 상기 a)단계에서 엔지니어링 플라스틱은 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아릴에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰케톤, 폴리페닐렌옥사이드 및 폴리페닐렌설파이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 폴리아릴에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 a)단계에서 이온교환관능기를 가진 엔지니어링 플라스틱은 슬러리 전체 고형분 함량에 대하여 1 ~ 30중량% 포함하는 것이 바람직하며, 상기 이온교환관능기를 가진 엔지니어링 플라스틱의 함량이 1중량% 미만일 경우 상기 슬러리가 전극활물질 입자를 완전히 결합(binding) 하지 못하여 제조된 전극의 내구성이 낮아지게 될 뿐 아니라 도포된 슬러리가 집전체에 견고히 밀착되기 어려울 수 있다. 30중량%를 초과하는 경우 집전체로부터 전극활물질에 이르는 전기전도도가 낮아져 이온의 선택성 및 이온의 흡착력이 낮아진다.
- [0026] 상기 a)단계에서 제조된 슬러리는 용매로는 물과 잘 섞일 수 있어 물속에서도 용출되는 극성 유기용매를 사용하는 것이 좋다. 상기 극성 유기 용매로는 상기 엔지니어링 플라스틱의 종류에 따라 선택하여 사용하며, 보다 바람직한 예시로는 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 아세톤, 클로로포름, 디클로로메탄, 트리클로로에틸렌, 에탄올, 메탄올, 노르말헥산에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이들에 제한되는 것은 아니다. 상기 슬러리는 전체 조성성분에 대하여 크게 제한되지 않지만 총 고형분 함량이 1 ~ 60중량%, 총계는 10 ~ 40중량%인 것이 좋다. 상기 고형분 함량이 1중량% 미만일 경우에는 슬러리의 점도가 낮아 흐름성이 좋아져 전극표면을 균일하게 만들 수 있지만, 전극의 두께 조절이 어려우며 60중량%를 초과하는 경우에는 슬러리의 점도가 증가함으로써 흐름성이 낮아져, 전극의 두께 조절은 용이하나 전극표면이 균일하지 않을 수 있다. 상기 고형분 함량이 상기 범위에서 벗어날 경우 슬러리의 도포가 용이하지 않을 수 있다.
- [0027] 그리고 상기 a)단계에서 사용할 수 있는 전극활물질은 활성탄소 계열의 물질 또는 금속산화물 계열의 물질을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로, 비표면적이 높은 활성탄소 계열의 물질로서, 활성탄소분말, 활성탄소섬유, 카본 나노튜브, 탄소에어로겔에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 분말형태로 사용하는 것이 보다 바람직하다. 그리고 금속산화물 계열의 물질으로써, 바람직하게는 RuO<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 전극활물질은 크게 제한 받지 않지만 입자 평균입경이 10nm ~ 10 $\mu$ m인 것이 전극의 비표면적과 축전용량을 증가시킬 수 있어 바람직하다. 상기 전극활물질의 함량은 구체적으로 제한되지는 않으나, 교환관능기를 가진 엔지니어링 플라스틱 100중량부에 대하여 100 ~ 1100중량부 포함하는 것이 이온선택성을 나타내면서 축전용량이 높은 전극을 제조하는데 좋다.
- [0028] 본 발명은, 상기 a)단계에서 이온교환 관능기는 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H), 카르복실기(-COOH), 포스포닉기(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 포스포닉기(-HPO<sub>3</sub>H), 아소닉기(-AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 셀레노닉기(-SeO<sub>3</sub>H) 로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 양이온 교환기; 또는 암모늄염기(-NH<sub>4</sub>), 1 ~ 3 급 아민기(-NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>), 4급 포스포늄기(-PR<sub>4</sub>), 3급 술포늄기(-SR<sub>3</sub>) 로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 음이온 교환기;인 것을 특징으로 한다. 본 발명에서 상기 양이온 교환기를 갖고 있는 엔지니어링 플라스틱의 혼합물로 만들어진 슬러리를 사용한 CDI전극은 음극으로 사용할 수 있고, 음이온 교환기를 가지는 경우에는 양극 전극으로 사용할 수 있다.
- [0029] 상기 a)단계에서 도전체를 더 혼합하여 슬러리를 제조할 수 있으며, 상기 도전체(conductive material)는 이온의 흡착, 탈착의 속도를 증가시킬 뿐 아니라 이온의 흡착을 높여주는 역할을 할 수 있다. 상기 도전체의 종류로

는 전기저항이 낮은 전도성 물질이라면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 도전체는 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 초전도성(XCF;Extra Conductive Furnace)카본, 세미 강화로(SRF;Semi Reinforcing Furnace)카본, 전도성고분자, LiCl, NaCl 및 KCl로 이루어진 균으로부터 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 도전체는 평균입径이 10nm ~ 10 $\mu$ m인 분말형태인 것이 좋으며, 상기 범위에서 전극의 전기전도도를 높일 수 있다. 또한 엔지니어링 플라스틱 100중량부에 대하여 1 ~ 250중량부를 포함하는 것이 본 발명에 의한 탈염 전극의 전기전도도와 축전용량을 높이는데 좋으며, 더욱 좋게는 전극활물질 100중량부에 대하여 1 ~ 30중량부를 사용하는 것이 좋다.

[0030] 상기 b)단계에서 집전체는 전원공급 장치를 통해 제조한 축전식 탈염 전극에 전류를 공급했을 때 전기장이 전극 표면에 균일하게 분포할 수 있도록 전도성이 우수한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 구체적인 예로는 알루미늄, 니켈, 구리, 티타늄, 철, 스테인레스스틸 및 흑연으로 이루어진 균으로부터 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 시트 형태, 박막 형태 또는 평직금망 형태를 사용할 수 있다. 본 발명에서 슬러리를 도포하는 방법으로는 스프레이, 딥 코팅, 나이프 캐스팅, 닥터블레이드, 스펀코팅 등에 의해 제한되지 않고 가능하며, 도포 두께는 50 ~ 300  $\mu$ m 범위로 하는 것이 전극의 전기저항을 줄이면서 탈염 효율을 높이는데 바람직하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 필요에 따라 상기 b)단계를 한번 이상 반복하여 제조하고자 하는 특정한 두께의 전극을 제조할 수 있다. 본 발명에서는 상기 c)단계후 제조된 축전식 탈염전극을 적절한 형태로 가공할 수 있다.

[0031] 상기 c)단계에서 건조는 상온 ~ 110 $^{\circ}$ C에서 1차 건조 후 50 ~150 $^{\circ}$ C에서 2차 건조하는 것이 좋은데 이는 2차로 서로 다른 온도 영역에서 건조하는 것이 표면평활성이 좋으며, 경제적인 이점이 있다. 건조가 덜 될 경우 건조후 프레스 작업 시 달라붙어 전극표면이 균일하지 못하며, 전극이 파손될 수도 있다. 너무 많이 건조될 경우 건조후 프레스 작업 시 균일한 전극표면을 가지는 일정한 두께의 전극을 얻기가 어렵게 된다.

[0032] 또한 본 발명에서는 c) 단계 후 표면의 평활성을 위하여 필요에 따라 프레스 하는 단계를 더 구비할 수 있다.프레스 단계에서 프레스 시 압축율은 c)단계에서 건조된 도포 층 두께의 0.001~ 30 % 정도를 압축하는 것이 바람직하다. 압축율이 30%를 초과하는 경우 전극표면과 전극활물질의 밀도는 좋아지나, 단단해져서 부서지기 쉬우며 따라서 취급이 어렵게 된다. 좋게는 압축율이 1~25%로 하는 것이 전극의 표면이 균일하고 전극활물질의 밀도가 충분하게 되어 전극특성의 재현성이 우수하게 된다. 또한 상기 c)단계 후 상기 a)단계에서 제조한 슬러리를 도포하여 건조하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 도포의 일정한 두께를 확보하기 위해 반복 도포 할 수 있다.

[0033] 본 발명은 상기 제조된 축전식 탈염 전극을 채용한 축전식 탈염 제거 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 전극을 채용한 탈염 셀은 축전식 탈염 제거 장치의 범주에 속한다. 보다 구체적으로 본 발명은 양이온 교환기를 가진 엔지니어링 플라스틱, 전극활물질 및 유기용매를 혼합한 슬러리를 집전체에 도포한 음극 전극; 음이온 교환기를 가진 엔지니어링 플라스틱, 전극활물질 및 유기용매를 혼합한 슬러리를 집전체에 도포한 양극 전극; 또는 상기 음극 전극 및 상기 양극 전극; 을 포함하여 구비된 축전식 탈염 제거 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 축전식 탈염 전극에서 엔지니어링 플라스틱, 전극활물질, 도전제, 양이온 교환기, 집전체는 본 발명에 따른 축전식 탈염 전극에서 사용된 것과 같으며, 앞서 설명하였으므로 다시 설명하지 않는다.

[0034] 본 발명에 따른 축전식 탈염 전극은 양극 또는 음극에서 선택되는 어느 하나의 전극에만 채용하고, 이온의 선택성이 없는 전극을 상대 전극으로 채용하는 경우에도 이온의 흡착과 탈착을 달성할 수 있으며, 보다 바람직하게는 음극과 양극 모두 채용함으로써, 축전용량이 높으며, 공정의 운전과정에서 이온의 흡착과 탈착을 원활히 할 수 있다.

**효 과**

[0035] 본 발명은 전극의 흡착용량을 높이면서 공정상의 운전과정에서 이온들의 흡착 및 탈착효율이 높고 가교반응 없이도 물속에서 안정한 전극으로 제조공정이 간단하다는 장점을 가지고 있다. 또한 주체에 방향족 물질을 포함하고 있는 엔지니어링 플라스틱을 전극활물질의 바인더로 사용하기 때문에 낮은 이온교환용량에서도 높은 전기전도도를 가질 뿐만 아니라 물에 대한 안전성이 극히 우수하게 되어 가교체에 의한 가교반응을 하지 않아도 우수한 내구성을 갖는 축전식 탈염 전극(CDI 전극)을 제조할 수 있는 장점을 갖고 있으며, 공정의 단순화가 가능하여 제조단가를 낮출 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

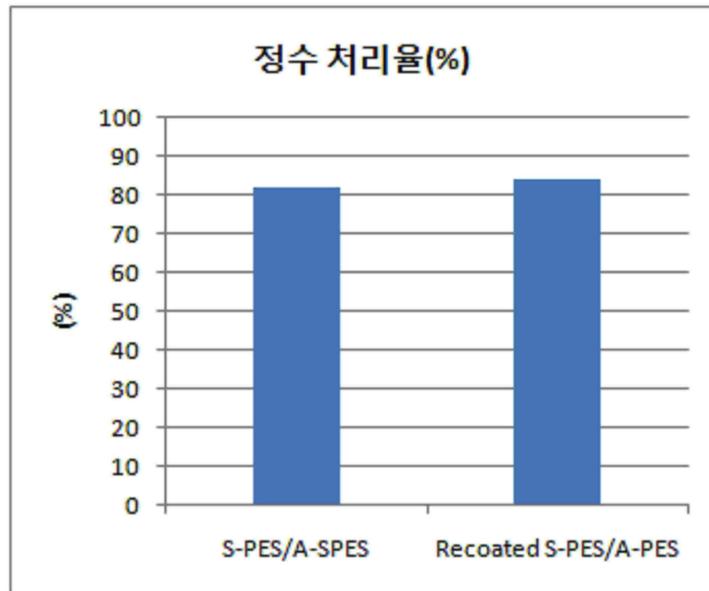
[0036] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일례를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

- [0037] [제조예 1]
- [0038] 음극 제조
- [0039] 무게 평균 분자량이 70,000 ~ 100,000 인 폴리에테르술폰(PES;Victrex 사)를 진공 오븐에 넣고, 70℃에서 24시간 동안 건조시킨다. 1L 3구 플라스크에 20 g의 PES를 100 ml 메틸황산에 용해시키고 97% 황산 수용액 800 ml을 넣고 질소 분위기에서 희석시킨 후 72시간 동안 50℃에서 반응시킨다. 술폰화된 PES(S-PES)는 과량의 0℃ 물로 침전시킨다. 침전물은 여과하고 증류수로 여러 번 세척한 후, 실온에서 24시간 건조하고, 최종 막자사발로 갈아 진공 오븐에서 70℃의 온도로 건조하였다. 이때 이온교환용량은 산업기 적정법으로 측정하였으며, 2.1 meq/g 이었다.
- [0040] 상기 합성된 S-PES의 1g을 디메틸아세트아마이드(DMAc) 20g에 용해한 후 활성탄소 (P-60: Kuraray Chemical. co.,ltd., 비표면적; 1600m<sup>2</sup>/g) 10 g, 카본블랙(super-p: Timcal Co., 평균입경=40nm) 1.5g 혼합하여 양이온선택성 전극 코팅용 슬러리를 제조 하였다.
- [0041] 상기 제조된 슬러리를 각각 전도성 흑연 시트(두께: 130μm, 동방카본(주), Cat. No. F02511C) 위에 닥터블레이드(Doctor blade)로 한 면의 코팅층 두께가 220 μm가 되도록 코팅한 후 상온에서 3시간 건조한 다음 70℃에서 30분간 열풍 건조하고 코팅층의 두께가 200 μm가 되도록 70℃에서 롤 프레싱(Roll pressing)하여 양이온 선택성을 가지는 음극을 제조하였다.
- [0042] [제조예 2]
- [0043] 양극 제조
- [0044] 교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 2 L의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 폴리에테르술폰(PES)(20 g), 파라포름알데하이드(PFA)(13.56g), 클로로트라이메틸실란(CTMS)(49.2g), 틴(IV)클로라이드(TC)(2.356g)를 클로로포름(CF)(660 ml)에 첨가하고 72 시간 동안 반응한 후 메탄올에 침전분리하고 증류수로 여러 번 세척하여 건조했다.
- [0045] 상기 건조된 클로로메틸화된 폴리에테르술폰(PES)을 DMAc 용매에 용해시켜 12% 용액 500 mL를 만든 후 3급 아민인 트리메틸아민(TMA) 100g과 N,N,N',N'-테트라메틸 헥사메틸렌 디아민(TMHA) 33.3g을 혼합하여 30℃에서 48 시간 동안 아민화 반응을 하였으며, 메탄올에 침전분리 후 세척 건조하여 아민화된 폴리에테르술폰(A-PES)를 얻었다. 이때 이온교환용량은 산업기 적정법으로 측정하였으며, 1.5 meq/g 이었다.
- [0046] 상기 합성된 아민화된 폴리에테르술폰(A-PES)의 1g을 디메틸아세트아마이드(DMAc) 20g에 용해한 후 활성탄소(P-60: Kuraray Chemical. co.,ltd., 비표면적 = 1600m<sup>2</sup>/g) 10 g, 카본블랙(super-p: Timcal Co., 카본블랙, 평균 입경=40nm) 1.5g 혼합하여 음이온선택성 전극 코팅용 슬러리를 제조 하였다.
- [0047] 상기 제조된 슬러리를 각각 전도성 흑연 시트(두께: 130μm, 동방카본(주), Cat. No. F02511C) 위에 닥터블레이드(Doctor blade)로 한 면의 코팅층 두께가 220 μm가 되도록 코팅한 후 상온에서 3시간 건조한 다음 70℃에서 30분간 열처리하고 코팅층의 두께가 200 μm가 되도록 70℃에서 롤 프레싱(Roll pressing)하여 음이온 선택성을 가지는 양극을 제조하였다.
- [0048] [제조예 3]
- [0049] 양이온선택성 전극의 코팅용 용액 제조
- [0050] 상기 제조된 S-PES를 15% DMAc용액으로 제조하여 양이온선택성 전극 코팅용 용액을 제조하였다.
- [0051] [제조예 4]
- [0052] 음이온선택성 전극의 코팅용 용액 제조
- [0053] 상기 제조된 A-PES를 15% DMAc용액으로 제조하여 음이온선택성 전극 코팅용 용액을 제조하였다.
- [0054] [제조예 5]
- [0055] 제조예 1에서 제조된 전극을 제조예 3의 코팅용액에 딥(dip) 코팅하여 양이온 선택성을 갖는 음극을 제조하였다.
- [0056] [제조예 6]

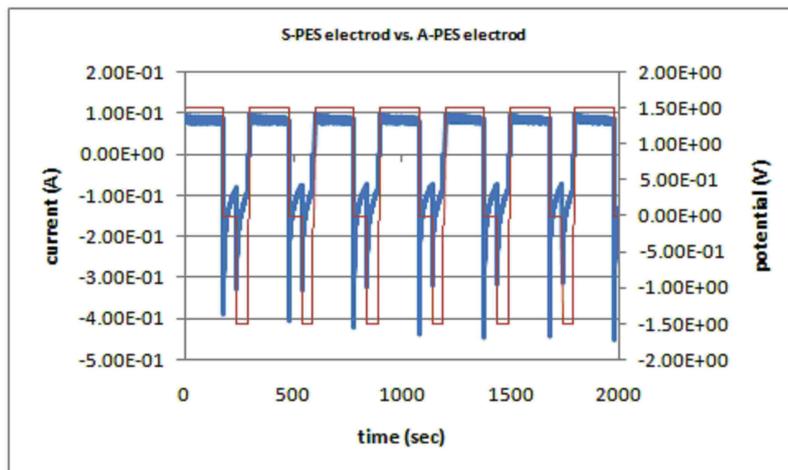
- [0057] 제조예 2에서 제조된 전극을 제조예 4의 코팅용액에 딥(dip) 코팅하여 음이온 선택성을 갖는 양극을 제조하였다.
- [0058] [실시예 1]
- [0059] 상기 제조예 1에서 제조된 전극을 음극으로 사용하고, 제조예 2에서 제조된 전극을 양극으로 사용하여 탈염 셀을 제조하였다.
- [0060] 제조된 전극을 10 x 10 cm로 절단한 후 양극과 음극 사이에 두 전극이 접촉되는 것을 방지하면서 유체가 통과할 수 있도록 100 μm 두께의 스페이서(200mesh, 폴리아미드)를 장착하였다. 전극의 중앙에 1cm의 구멍을 뚫어 용액이 전극의 사면에서 스페이서를 통과해 중앙으로 빠져 나갈 수 있도록 하였다. 양극과 음극의 외부에 15 x 15 cm<sup>2</sup> 크기의 아크릴 판을 대고 볼트로 고정하여 축전식 탈염용 단일 셀을 구성하였다.
- [0061] 상기 실시예1에 의해 제조된 탈염 셀에 전극전위를 1.5 V로 일정하게 인가하면서 100 mg/L의 NaCl 용액을 30 mL/min의 속도로 공급하였다. 유출수의 전기전도도를 측정하여 탈염효율을 분석하였다. 3분 동안 흡착시킨 후 전극전위를 0.0 V로 변화시켜 2분 동안 탈착시키는 방식으로 운전하였다. 제조된 셀로 탈염실험을 진행 한 결과를 하기 도 1과 2에 나타내었다.
- [0062] 하기 도 1은 실시예 1(S-PES/A-SPES)의 정수 처리용인 염의 제거율(%)을 나타낸 것이다.
- [0063] 하기 도 2는 실시예 1(S-PES electrod vs.A-PES electrod)의 반복 흡탈착시의 시간에 따른 전류 값과 전압 값의 변화를 나타낸 것이다.
- [0064] [실시예 2]
- [0065] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 제조예5에서 제조된 전극을 음극으로 사용하고, 상기 제조예 6에서 제조된 전극을 양극으로 사용한 것에 차이가 있으며, 나머지는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0066] 상기 실시예2에 의해 제조된 탈염 셀의 전극전위를 1.5 V로 일정하게 인가하면서 100 mg/L의 NaCl 용액을 30 mL/min의 속도로 공급하였다. 유출수의 전기전도도를 측정하여 탈염효율을 분석하였다. 3분 동안 흡착시킨 후 전극전위를 0.0 V로 변화시켜 2분 동안 탈착시키는 방식으로 운전하였다. 제조된 셀로 탈염실험을 진행 한 결과를 하기 도 1과 3에 나타내었다.
- [0067] 하기 도 1은 실시예 2(Recoated S-PES/A-SPES)의 정수 처리용인 염의 제거율(%)을 나타낸 것이다.
- [0068] 하기 도 3은 실시예 2(S-PES recoating vs.A-PES recoating)의 반복 흡탈착시의 시간에 따른 전류 값과 전압 값의 변화를 나타낸 것이다.
- [0069] 도 1에서 보이는 바와 같이, 상기 실시예 1에 의해 제조된 탈염 셀은 수용액 중에서 우수한 염 제거율(82%)을 보였으며, 또한 실시예2에 의해 제조된 탈염 셀은 수용액 중에서 우수한 염 제거율(84%)을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0070] 도 2 및 3에서 보이는 바와 같이, 상기 실시예1 및 2에서 제조된 탈염 셀은 흡탈착을 시간에 따라 반복하였을 때 인가된 전압에 대한 전류의 변화가 항상 일정하다는 것은 반복 흡착과 탈착 시 이온의 흡착량과 탈착량이 거의 일정하여 균일한 성능을 갖고 있음을 알 수 있다.
- 도면의 간단한 설명**
- [0071] 도 1은 실시예1(S-PES/A-SPES), 실시예 2(Recoated S-PES/A-SPES)의 정수 처리용인 염의 제거율(%)을 나타낸 것이다.
- [0072] 도 2는 실시예 1(S-PES electrod vs.A-PES electrod)의 반복 흡탈착시의 시간에 따른 전류 값과 전압 값의 변화를 나타낸 것이다.
- [0073] 도 3은 실시예 2(S-PES recoating vs.A-PES recoating)의 반복 흡탈착시의 시간에 따른 전류 값과 전압 값의 변화를 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

