



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0001704
(43) 공개일자 2023년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) H01M 8/1062 (2016.01)
H01M 8/1086 (2016.01)

(52) CPC특허분류
C08J 5/22 (2021.05)
B01D 67/0006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0084555
(22) 출원일자 2021년06월29일
심사청구일자 2021년06월29일

(71) 출원인
도레이첨단소재 주식회사
경상북도 구미시 3공단2로 300 (임수동, 도레이첨단소재 주식회사)

(72) 발명자
김지환
경상북도 구미시 3공단2로 300 (임수동, 도레이첨단소재 주식회사)

차봉준
경상북도 구미시 3공단2로 300 (임수동, 도레이첨단소재 주식회사)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인이름리온

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이온교환막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로써, 보다 상세하게는 해수농축탈염, 이온성물질의 분리, 유가자원의 회수 등에 적용가능한 이온교환막으로서 높은 이온 이동수를 가져 우수한 이온교환 성능을 가지는 이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01D 69/125 (2022.08)

H01M 8/1062 (2013.01)

H01M 8/1086 (2013.01)

(72) 발명자

양원용

경상북도 구미시 3공단2로 300 (임수동, 도레이첨
단소재 주식회사)

박성용

경상북도 구미시 3공단2로 300 (임수동, 도레이첨
단소재 주식회사)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 기재를 열처리하는 제1단계;
열처리한 다공성 기재를 친수화시키는 제2단계;
친수화시킨 다공성 기재를 이온성 전해질 조성물에 함침시키는 제3단계; 및
다공성 기재의 기공에 충전된 이온성 전해질 조성물을 경화시켜 이온교환막을 제조하는 제4단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온교환막 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 제1단계의 열처리는 100 ~ 130℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 이온교환막 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 열처리한 다공성 기재는 35 ~ 50%의 공극률, 120 ~ 155 μ m의 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 이온교환막 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 제2단계의 친수화는 계면활성제를 포함하는 친수화 용액에 열처리한 다공성 기재를 침지하여 수행하는 것을 특징으로 하는 이온교환막 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 친수화 용액은 전체 중량%에 대하여 0.3 ~ 1.5 중량%의 계면활성제를 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는 이온교환막 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 계면활성제는 도데실벤젠술포산(dodecylbenzenesulfonic acid)을 포함하는 것을 특징으로 하는 이온교환막 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제4단계의 경화는 산소가 차단된 조건 하에서, UV를 조사하여 수행하는 것을 특징으로 하는 이온교환막 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에틸렌테레프탈레이트 부직포, 폴리비닐알콜 부직포, 폴리벤즈이미다졸 부직포, 폴리페닐렌설파이드 부직포, 술폰화된 폴리에테르에테르케톤 부직포, 술폰화된 폴리에테르술폰 부직포, 술폰화된 폴리아릴렌에테르술폰 부직포 및 술폰화된 폴리에테르케톤 부직포 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 이온교환막 제조방법.

청구항 9

다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 기공에 형성된 이온교환물질; 을 포함하는 이온교환막으로서,

상기 이온교환물질은 이온성 전해질 조성물이 경화된 것이며,

상기 다공성 기재는 35 ~ 50%의 공극률, 120 ~ 155 μ m의 두께를 가지고,

상기 이온교환막은 0.91 ~ 1.0의 이온 이동수(transport number)를 가지는 것을 특징으로 하는 이온교환막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 이온교환막은 전기투석용, 축전식탈염용, 전기탈이온용, 역전기투석용 또는 연료전지용인 것을 특징으로 하는 이온교환막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 해수농축탈염, 이온성물질의 분리, 유가자원의 회수 등에 적용가능한 이온교환막으로서 높은 이온 이동수를 가져 우수한 이온교환 성능을 가지는 이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이온교환막은 합성기능막으로 가장 먼저 실용화된 분리막의 하나로 오늘날 해수농축과 탈염, 유기산의 정제, 유기금속의 회수 등 여러 분야에서 폭넓게 이용되고 있다. 다른 막분리법(RO, UF 등)과 달리 이온교환막은 이온성 관능기를 포함하고 기공이 없는 치밀, 가교 구조로 형성되어 전기를 구동력으로 하는 전기투석공정, 확산투석공정, 축전식탈이온공정 등에서 이온(염분)만 분리, 농축할 수 있어 물과 염분의 분리가 가능해진다. 최근에는 산업폐수처리 시장의 지속적 성장과 무방류 시스템과 같은 친환경 수처리 공정의 도입에 따라 이온교환막 및 이를 이용한 이온분리, 농축, 회수공정에 대한 관심이 날로 증가하고 있다.

[0004] 한편, 이온교환막은 양이온과 음이온을 선택하여 한쪽만을 통과시키는 합성수지막을 말하며, 양이온교환막은 음전하를 띄는 작용기를 가지고 있어 양이온을 선택적으로 투과시킬 수 있으며, 음이온교환막은 반대로 양전하를 띄는 작용기를 가지고 있어 음이온을 선택적으로 투과시킬 수 있다. 일반적으로 이온교환막은 높은 투과선택성, 낮은 전기저항, 우수한 기계적 강도, 높은 화학적 안정성 등이 요구된다.

[0005] 현재 상용화되고 있는 이온교환막은 균질한(Homogeneous) 탄화수소계 및 불소계 고분자 막에 이온교환기를 도입

한 형태이며, 듀폰(DuPont), 다우(Dow), 아사히 케미칼(Asahi Chemical), 아사히 글래스(Asahi Glass), 도쿠야마(Tokuyama) 등에서 실용화되어 공급되고 있다. 또한 불균질(Heterogeneous)한 이온교환막의 경우 상용화된 이온교환수지를 비이온성 고분자 바인더와 혼합하여 시트(sheet)로 만들어 탈염기술에 사용하고 있으나, 막의 두께가 두껍고 이온교환용량이 낮아 전기저항이 높고 탈염효율이 낮은 단점을 갖고 있다.

[0006] 탄화수소계 이온교환막은 내산화환원성과 열적, 기계적 안정성에 대한 단점을 지니고 있어 이를 개선하기 위하여 테플론과 같은 지지체에 과불소계 혹은 탄화수소계 고분자를 그 기공에 함침시켜 세공충진 이온교환막을 제조하는 방법이 제시되고 있다. 또한, 스티렌을 디비닐벤젠 가교제과 함께 테플론, 폴리에틸렌(PE), 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVDF) 등의 다양한 다공성 지지체에 함침시켜 가교한 후 술폰화시키는 방법 등이 제시되고 있으나, 이들 이온교환막은 전해액에 유동하지 않는 이차전지에 적합하나 전해액이 유동하는 산화환원전지(RFB)와 탈염기술분야에서는 이물질의 존재로 막이 쉽게 손상되는 문제점을 갖고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 등록특허번호 제10-2019-0126562호(공개일 : 2019.11.12)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 높은 이온 이동수를 가져 우수한 이온교환 성능을 가지는 이온교환막 및 이의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상술한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 이온교환막 제조방법은 다공성 기재를 열처리하는 제1단계, 열처리한 다공성 기재를 친수화시키는 제2단계, 친수화시킨 다공성 기재를 이온성 전해질 조성물에 함침시키는 제3단계 및 다공성 기재의 기공에 충전된 이온성 전해질 조성물을 경화시켜 이온교환막을 제조하는 제4단계를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 제1단계의 열처리는 100 ~ 130℃의 온도에서 수행할 수 있다.

[0013] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 열처리한 다공성 기재는 35 ~ 50%의 공극률, 120 ~ 155 μ m의 두께를 가질 수 있다.

[0014] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 제2단계의 친수화는 계면활성제를 포함하는 친수화 용액에 열처리한 다공성 기재를 침지하여 수행할 수 있다.

[0015] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 친수화 용액은 전체 중량%에 대하여 0.3 ~ 1.5 중량%의 계면활성제를 포함하는 수용액일 수 있다.

[0016] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 계면활성제는 도데실벤젠술폰산(dodecylbenzenesulfonic acid)을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 제4단계의 경화는 산소가 차단된 조건 하에서, UV를 조사하여 수행할 수 있다.

[0018] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 다공성 기재는 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 부직포, 폴리비닐알콜 부직포, 폴리벤즈이미다졸 부직포, 폴리페닐렌설파이드 부직포, 술폰화된 폴리에테르에테르케톤 부직포, 술폰화된 폴리에테르술폰 부직포, 술폰화된 폴리아릴렌에테르술폰 부직포 및 술폰화된 폴리에테르케톤 부직포 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0019] 한편, 본 발명의 이온교환막은 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 기공에 형성된 이온교환물질을 포함하고,

상기 이온교환물질은 이온성 전해질 조성물이 경화된 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 다공성 기체는 35 ~ 50%의 공극률, 120 ~ 155 μm 의 두께를 가지고, 이온교환막은 0.91 ~ 1.0의 이온 이동수(transport number)를 가질 수 있다.

[0021] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 이온교환막은 전기투석용, 축전식탈염용, 전기탈이온용, 역전기투석용 또는 연료전지용일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 이온교환막 및 이의 제조방법은 높은 이온 이동수를 가져 우수한 이온교환 성능을 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 부가한다.

[0027] 본 발명의 이온교환막은 양이온교환막 또는 음이온교환막일 수 있다.

[0028] 본 발명의 이온교환막은 전하를 띤 작용기(functional group)가 막에 고정되어 있어 이들 작용기의 도난(Donnan) 배제에 의해 작용기와 다른전하를 가진 이온(counter-ion)만을 선택적으로 투과시키고 같은전하를 띤 이온(co-ion)들은 배제시키는 기능을 하는 것을 말한다. 그러나 완전하게 코-이온(co-ion)들을 배제시킬 수 있는 이온교환막은 실제로 불가능하고 일정비율의 코-이온(co-ion)들은 상대-이온(counter-ion)과 함께 이온교환막을 투과하게 된다. 이온교환막의 선택성(permelectivity)이란 막이 얼마나 효과적으로 코-이온(co-ion)들을 배제시키고 상대-이온(counter-ion)만을 통과 시킬 수 있는 지를 나타내는 지표로 이온교환막의 성능을 나타내는 중요한 인자이다. 이온교환막의 선택성은 이온교환막의 이온 이동수(transport number)로 표현되며, 일 예로서, 이온교환막이 양이온교환막일 때, 양이온교환막의 이온 이동수(transport number)가 1 이라고 하면, 이 막은 음이온은 투과시키지 않고 양이온만을 투과시키는 이상적인 막을 의미한다.

[0029] 본 발명의 이온교환막은 0.91 ~ 1.0의 이온 이동수, 바람직하게는 0.91 ~ 0.95의 이온 이동수를 가짐으로서, 높은 이온 이동수를 가져 우수한 이온교환 성능을 가질 수 있는 것이다.

[0031] 먼저, 본 발명의 이온교환막 제조방법에 대해 설명하면, 본 발명의 이온교환막 제조방법은 제1단계 내지 제4단계를 포함한다.

[0032] 본 발명의 이온교환막 제조방법의 제1단계는 다공성 기체를 열처리할 수 있다.

[0033] 본 발명의 다공성 기체는 이온교환막의 지지기능을 수행하는 역할을 하며, 바람직하게는 섬유 형상의 물질이 층을 형성하는 부재일 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 다공성 기체는 다수개의 섬유가 집합되어 형성된 것일 수 있으며, 구체적 형상은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으나, 일 예로, 직물, 편물 또는 부직포일 수 있으며, 바람직하게는 웹 형상인 부직포일 수 있다. 본 발명의 부직포는 섬유의 배열에 방향성이 없는 것으로서, 그 형성방법에 본 발명은 특별히 한정하지 않는다.

[0034] 또한, 본 발명의 다공성 기체는 소재에 있어서, 후술할 이온성 전해질 조성물이 경화하여 형성되는 이온교환층간의 우수한 밀착성을 가지는 소재인 경우에는 그 제한이 없으며, 바람직하게는 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에틸렌테레프탈레이트 부직포, 폴리비닐알콜 부직포, 폴리벤즈이미다졸 부직포, 폴리페닐렌설파이드 부직포, 술폰화된 폴리에테르에테르케톤 부직포, 술폰화된 폴리에테르술폰 부직포, 술폰화된 폴리아릴렌에테르술폰 부직포 및 술폰화된 폴리에테르케톤 부직포 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리프로필렌 부직포를 포함할 수 있다.

- [0035] 또한, 본 발명의 다공성 기체는 160 ~ 250 μm 의 두께, 바람직하게는 170 ~ 230 μm 의 두께를 가질 수 있고, 40 ~ 70%의 공극률, 바람직하게는 45 ~ 60%의 공극률을 가질 수 있다.
- [0036] 한편, 제1단계의 열처리는 100 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 바람직하게는 110 ~ 125 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행할 수 있으며, 만일, 열처리 온도가 100 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면 후술할 이온성 전해질 조성물이 용출되는 문제가 있을 수 있고, 130 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 다공성 기체가 높아 버리는 문제가 있을 수 있다. 구체적인 일 실시예로서, 만일, 양이온교환막에 사용될 다공성 기체이면 제1단계의 열처리는 110 ~ 125 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 바람직하게는 118 ~ 122 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행할 수 있고, 음이온교환막에 사용될 다공성 기체이면 제1단계의 열처리는 110 ~ 125 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 바람직하게는 113 ~ 117 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0037] 또한, 제1단계를 통해 열처리한 다공성 기체는 35 ~ 50%의 공극률, 120 ~ 155 μm 의 두께를 가질 수 있다. 만일, 열처리한 다공성 기체의 공극률이 35% 미만이면 이온성 전해질 조성물의 충전량 감소로 막저항이 증가하는 문제가 있을 수 있고, 50%를 초과하면 투과 선택성이 감소하는 문제가 있을 수 있다. 또한, 열처리한 다공성 기체의 두께가 120 μm 미만이면 이온성 전해질 조성물의 충전량 감소의 문제가 있을 수 있고, 155 μm 를 초과하면 이온성 전해질 조성물이 용출 및 막 컬링의 문제가 있을 수 있다.
- [0038] 구체적인 일 실시예로서, 양이온교환막에 사용될 열처리한 다공성 기체는 35 ~ 50%의 공극률, 바람직하게는 43 ~ 48%의 공극률, 120 ~ 155 μm 의 두께, 바람직하게는 145 ~ 155 μm 의 두께를 가질 수 있고, 음이온교환막에 사용될 열처리한 다공성 기체는 35 ~ 50%의 공극률, 바람직하게는 36 ~ 40%의 공극률, 120 ~ 155 μm 의 두께, 바람직하게는 125 ~ 135 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0039] 한편, 제1단계의 열처리는 질소분위기 조건 또는 2장의 PET 필름 사이에 다공성 기체를 위치시킨 다음, 일정 온도로 조절된 열 라미네이터(heat laminator)에 투입 및 압착시켜 수행할 수 있으며, 이와 같은 방법에 의해서 열처리를 진행함으로써, 다공성 기체 양면이 동일하여 막의 컬링을 해결할 수 있고, 투과선택성이 향상되는 장점이 있다. 또한, 제2단계를 수행하기 전에, 열처리한 다공성 기체의 양면에 부착된 PET 필름은 박리될 수 있다. 이 때, 사용된 PET 필름의 두께는 20 ~ 80 μm , 보다 바람직하게는 25 ~ 60 μm 일 수 있다.
- [0041] 다음으로, 본 발명의 이온교환막 제조방법의 제2단계는 제1단계에서 열처리한 다공성 기체를 친수화시킬 수 있다. 이와 같은 친수화 과정을 통해 열처리한 다공성 기체의 표면 전체가 후술할 친수성인 이온성 전해질 조성물이 친수-친수 상호작용(hydrophilic-hydrophilic interaction)에 의해 효과적이고 용이하게 다공성 기체 내부 표면에 충전이 가능하게 될 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 제2단계의 친수화는 계면활성제를 포함하는 친수화 용액에 열처리한 다공성 기체를 침지하여 수행할 수 있다. 이 때, 친수화 용액은 계면활성제를 포함하는 수용액일 수 있고, 바람직하게는 친수화 용액은 전체 중량%에 대하여 0.3 ~ 1.5 중량%의 계면활성제를 포함하는 수용액일 수 있다. 만일, 친수화 용액에 포함된 계면활성제가 0.3 중량% 미만이면 이온성 전해질 조성물의 충전량 감소의 문제가 있을 수 있고, 1.5 중량%를 초과하면 투과선택성이 감소하는 문제가 있을 수 있다.
- [0043] 구체적인 일 실시예로서, 양이온교환막을 제조할 시에는 친수화 용액은 전체 중량%에 대하여 0.3 ~ 1.5 중량%, 바람직하게는 0.8 ~ 1.2 중량%의 계면활성제를 포함하는 수용액일 수 있고, 음이온교환막을 제조할 시에는 친수화 용액은 전체 중량%에 대하여 0.3 ~ 1.5 중량%, 바람직하게는 0.3 ~ 0.7 중량%의 계면활성제를 포함하는 수용액일 수 있다.
- [0044] 계면활성제는 계면활성제의 소수부가 소수성인 열처리한 다공성 기체 표면과 소수-소수 상호작용(hydrophobic-hydrophobic interaction)에 의해 결합되면 계면활성제의 친수부가 열처리한 다공성 기체의 표면을 대신하게 되어 친수화가 이루어질 수 있다. 계면활성제는 도데실벤젠술포산(dodecylbenzenesulfonic acid, DBSA), 알킬벤젠술포산(alkylbenzenesulfonic acid, ABS), 리니어알킬벤젠술포산(linearalkylbenzenesulfonic acid, LAS), 알파술포산(alphasulfonic acid, AS), 알파올레핀술포산(alphaolefinsulfonic acid, AOS), 알콜폴리옥시에틸렌에테르(alcoholpolyoxyethyleneether, AE) 및 알콜폴리옥시에틸렌에테르술포산(alcoholpolyoxyethyleneethersulfonic acid, AES) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 도데실벤젠술포산을 포함할 수 있다.
- [0046] 다음으로, 본 발명의 이온교환막 제조방법의 제3단계는 친수화시킨 다공성 기체를 이온성 전해질 조성물에 함침

시킬 수 있다. 이와 같은 함침을 통해 이온성 전해질 조성물을 다공성 기재의 기공에 충전시킬 수 있다. 이 때, 이온성 전해질 조성물은 음이온성 전해질 조성물 또는 양이온성 전해질 조성물일 수 있으며, 만일 이온성 전해질 조성물이 음이온성 전해질 조성물일 경우, 후술할 제4단계에서 이로 인해 다공성 기재의 기공에 충전된 음이온성 전해질 조성물이 경화되어 양이온교환막을 제조할 수 있고, 이온성 전해질 조성물이 양이온성 전해질 조성물일 경우, 후술할 제4단계에서 이로 인해 다공성 기재의 기공에 충전된 양이온성 전해질 조성물이 경화되어 양이온교환막을 제조할 수 있다.

[0047] 또한, 제3단계의 함침하는 방법에 있어서, 다양한 방법을 단독 또는 병용하여 수행할 수 있고, 일 예로, 딥핑, 스프레이, 캐스팅 등의 다양한 방법을 단독 또는 병용하여 수행할 수 있고, 횡수 또한 1회 또는 2회 이상 반복하여 수행할 수 있다.

[0048] 한편, 본 발명의 이온성 전해질 조성물은 이온성 단량체, 가교제, 개시제 및 용매 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 이온성 단량체, 가교제, 개시제 및 물을 포함할 수 있다. 이 때, 이온성 전해질 조성물이 음이온성 전해질 조성물일 경우, 이온성 단량체는 음이온성 단량체일 수 있고, 이온성 전해질 조성물이 양이온성 전해질 조성물일 경우, 이온성 단량체는 양이온성 단량체일 수 있다.

[0049] 이온성 단량체는 이온교환성능을 발현하는 수용성 물질이다.

[0050] 이온성 단량체가 음이온성 단량체일 경우, 음이온기를 가지는 술폰산 함유 전해질 단량체를 포함할 수 있고, 바람직하게는 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰네이트 소듐(2-acrylamide-2-methylpropanesulfonate sodium), 비닐 술폰닉 에시드(vinylsulfonic acid), 비닐술폰네이트 소듐(vinylsulfonate sodium), 알릴술폰네이트 소듐(allyl sulfonate sodium), 2-메틸-2-프로펜-1-술폰네이트 소듐(2-methyl-2-propene-1-sulfonate sodium) 및 3-술폰프로필 아크릴레이트 소듐(3-sulfopropyl acrylate sodium) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰네이트 소듐을 포함할 수 있다.

[0051] 이온성 단량체가 양이온성 단량체일 경우, 양이온기를 가지는 4 가 암모늄염의 전해질 단량체를 포함할 수 있고, 바람직하게는 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드[(3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride] 및 (비닐벤질)트리메틸암모늄 클로라이드[(vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드를 포함할 수 있다.

[0052] 가교제는 이온성 전해질 조성물에 포함된 구성성분들을 서로 가교시켜주는 역할을 하는 물질로서, 3 차 아민 작용기를 가지는 아크릴아미드계 가교제를 포함할 수 있고, 바람직하게는 N,N'-비스(아크릴로일)피페라진[N,N'-bis(acryloyl)piperazine], N,N'-(1,2-디히드록시에틸렌)비스아크릴아미드[N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bisacrylamide], N,N'-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylenebisacrylamide) 및 N,N'-메틸렌비스메타크릴아미드(N,N'-methylenebismethacrylamide) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 N,N'-비스(아크릴로일)피페라진을 포함할 수 있다.

[0053] 개시제는 이온성 전해질 조성물이 경화하여 형성되는 이온교환층을 성형시킬 때, UV 광원에 의한 라디칼 반응을 개시, 수행하는 역할을 하는 물질로서, 광 개시제일 수 있고, 바람직하게는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropane-1-one)을 포함할 수 있다.

[0054] 또한, 용매로서는 물을 포함할 수 있다.

[0055] 한편, 본 발명의 이온성 전해질 조성물은 이온성 단량체 100 중량부에 대하여, 가교제 17.5 ~ 43.33 중량부, 개시제 0.12 ~ 0.3 중량부 및 용매 35 ~ 130 중량부를 포함할 수 있다.

[0056] 구체적인 일 실시예로서, 이온성 전해질 조성물이 음이온성 전해질 조성물일 때는 음이온성 단량체 100 중량부에 대하여, 가교제 23.33 ~ 43.33 중량부, 바람직하게는 26.67 ~ 40 중량부, 더욱 바람직하게는 30 ~ 36.67 중량부를 포함할 수 있고, 개시제 0.15 ~ 0.29 중량부, 바람직하게는 0.17 ~ 0.27 중량부, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 0.25 중량부를 포함할 수 있으며, 용매 70 ~ 130 중량부, 바람직하게는 80 ~ 120 중량부, 더욱 바람직하게는 90 ~ 110 중량부를 포함할 수 있다.

[0057] 또한, 구체적인 일 실시예로서, 이온성 전해질 조성물이 양이온성 전해질 조성물일 때는 양이온성 단량체 100 중량부에 대하여, 가교제 17.5 ~ 32.5 중량부, 바람직하게는 20 ~ 30 중량부, 더욱 바람직하게는 22.5 ~ 27.5 중량부를 포함할 수 있고, 개시제 0.12 ~ 0.23 중량부, 바람직하게는 0.14 ~ 0.21 중량부, 더욱 바람직하게는 0.15 ~ 0.2 중량부를 포함할 수 있으며, 용매 35 ~ 65 중량부, 바람직하게는 40 ~ 60 중량부, 더욱 바람직하게

는 45 ~ 55 중량부를 포함할 수 있다.

- [0059] 마지막으로, 본 발명의 이온교환막 제조방법의 제4단계는 다공성 기재의 기공에 충전된 이온성 전해질 조성물을 경화시켜 이온교환막을 제조할 수 있다.
- [0060] 제4단계의 경화는 산소가 차단된 조건 하에서, UV를 조사하여 수행할 수 있으며, 산소가 차단된 조건이란, 질소 분위기 조건 또는 2장의 PET 필름 사이에 이온성 전해질 조성물에 함침시킨 다공성 기재를 위치시켜, 이온성 전해질 조성물의 젖음면적이 다공성 기재 면적을 초과하는 조건일 수 있다. 구체적으로, 2장의 PET 필름 사이에 이온성 전해질 조성물에 함침시킨 다공성 기재를 위치시킨 산소가 차단된 조건에 있어서, 일반적으로 적절한 가압 조건하에서 이온성 전해질 조성물이 다공성 기재 면적을 초과하도록 수행됨이 바람직하다.
- [0061] 또한, UV 조사는 음이온성 전해질 조성물의 조성, 점도, 표면장력 등을 고려하여 적절한 조건하에서 수행될 수 있으나, 바람직하게는 10 ~ 100 mW/cm² 광량의 UV 강도로 수행될 수 있다. 또한, 상기 UV 조사시간은 60 ~ 300초 간 수행될 수 있다.
- [0062] 또한, PET 필름은 240 ~ 300nm의 자외선 파장을 투과시키는 것이면 어느 것도 무방하며 바람직한 PET 필름의 두께는 20 ~ 80 μ m, 보다 바람직하게는 25 ~ 60 μ m일 수 있다. 만약 PET 필름의 두께가 20 μ m 미만이면, PET 필름의 UV조사에 의한 열적, 기계적변형으로 이온교환막 제막이 어려울 수 있고, 60 μ m를 초과하게 되면 UV 강도가 감소하여 단계는 다공성 기재의 기공에 충전된 이온성 전해질 조성물의 경화가 어려울 수 있다.
- [0064] 한편, 본 발명의 이온교환막 제조방법의 제4단계에서 형성되는 이온교환층은 다공성 기재의 두께 대비 90 ~ 110%의 두께를 가질 수 있으며, 만일 110% 초과시 전해질 탈리 등의 문제가 일어날 수 있어, 바람직한 이온교환 성능을 기대하기 어려운 문제가 있을 수 있고, 90% 미만이면 막저항이 증가하여 이 역시 바람직한 이온교환막 사용에 제한이 있을 수 있다. 구체적인 일 실시예로서, 제4단계에서 형성되는 이온교환층이 양이온교환층일 때는 다공성 기재의 두께 대비 90 ~ 110%의 두께, 바람직하게는 95 ~ 105%의 두께, 더욱 바람직하게는 95 ~ 100%의 두께를 가질 수 있고, 제4단계에서 형성되는 이온교환층이 음이온교환층일 때는 다공성 기재의 두께 대비 90 ~ 110%의 두께, 바람직하게는 95 ~ 105%의 두께, 더욱 바람직하게는 95 ~ 100%의 두께를 가질 수 있다.
- [0066] 나아가, 본 발명의 이온교환막은 다공성 기재 및 다공성 기재의 기공에 형성된 이온교환물질을 포함할 수 있다. 이 때, 이온교환물질은 이온성 전해질 조성물이 경화된 것일 수 있다.
- [0067] 또한, 본 발명의 이온교환막은 0.91 ~ 1.0의 이온 이동수(transport number)를 가질 수 있다. 구체적인 일 실시예로서, 본 발명의 이온교환막이 양이온교환막일 때는 0.91 ~ 1.0의 이온 이동수, 바람직하게는 0.92 ~ 0.95의 이온 이동수를 가질 수 있고, 본 발명의 이온교환막이 음이온교환막일 때는 0.92 ~ 1.0의 이온 이동수, 바람직하게는 0.946 ~ 0.97의 이온 이동수를 가질 수 있다.
- [0068] 한편, 본 발명의 이온교환막을 구성하는 다공성 기재 및/또는 이온성 전해질 조성물은 앞서 설명한 바와 같으며, 본 발명의 이온교환막은 전기투석용, 축전식탈염용, 전기탈이온용, 역전기투석용 또는 연료전지용으로 사용할 수 있다.
- [0070] 이상에서 본 발명에 대하여 구현예를 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명의 구현예를 한정하는 것이 아니며, 본 발명의 실시예가 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 본 발명의 구현예에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부된 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.
- [0072] **준비예 1 : 음이온성 전해질 조성물의 제조**
- [0073] (1) 음이온성 단량체 100 중량부에 대하여, 가교제 33.33 중량부, 개시제 0.222 중량부 및 용매 100 중량부를

혼합하여 음이온성 전해질 조성물을 제조하였다. 이 때, 음이온성 단량체로서 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술포네이트 소듐을 사용하였고, 가교제로서 N,N'-비스(아크릴로일)피페라진을 사용하였으며, 개시제로서 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온을 사용하였고, 용매로서 물을 사용하였다.

[0075] 준비예 2 : 양이온성 전해질 조성물의 제조

[0076] (1) 양이온성 단량체 100 중량부에 대하여, 가교제 25 중량부, 개시제 0.175 중량부 및 용매 50 중량부를 혼합하여 양이온성 전해질 조성물을 제조하였다. 이 때, 양이온성 단량체로서 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드를 사용하였고, 가교제로서 N,N'-비스(아크릴로일)피페라진을 사용하였으며, 개시제로서 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온을 사용하였고, 용매로서 물을 사용하였다.

[0078] 실시예 1 : 양이온 교환막의 제조

[0079] (1) 180 μ m의 두께, 47%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 115 $^{\circ}$ C의 온도로 열처리하여, 130 μ m의 두께, 38%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 제조하였다.

[0080] 구체적으로, 열처리된 2장의 PET 필름(두께 : 50 μ m)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 115 $^{\circ}$ C의 온도를 가지는 열 라미네이터(heat laminator)에 투입 및 압착시켜 수행하였다.

[0081] (2) 열처리된 폴리프로필렌 부직포 양면에 부착된 PET 필름을 박리시키고, 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 0.5 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.

[0082] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.

[0083] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μ m)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 130 μ m의 두께를 가지는 양이온 교환막을 제조하였다.

[0085] 실시예 2 : 양이온 교환막의 제조

[0086] (1) 180 μ m의 두께, 47%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 115 $^{\circ}$ C의 온도로 열처리하여, 130 μ m의 두께, 38%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 제조하였다.

[0087] 구체적으로, 열처리된 2장의 PET 필름(두께 : 50 μ m)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 115 $^{\circ}$ C의 온도를 가지는 열 라미네이터(heat laminator)에 투입 및 압착시켜 수행하였다.

[0088] (2) 열처리된 폴리프로필렌 부직포 양면에 부착된 PET 필름을 박리시키고, 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 1.0 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.

[0089] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.

[0090] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μ m)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 130 μ m의 두께를 가지는 양이온 교환막을 제조하였다.

[0092] 실시예 3 : 양이온 교환막의 제조

- [0093] (1) 220 μm 의 두께, 58%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열처리하여, 150 μm 의 두께, 47%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 제조하였다.
- [0094] 구체적으로, 열처리하는 2장의 PET 필름(두께 : 50 μm)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 가지는 열 라미네이터(heat laminator)에 투입 및 압착시켜 수행하였다.
- [0095] (2) 열처리한 폴리프로필렌 부직포 양면에 부착된 PET 필름을 박리시키고, 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 1.0 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.
- [0096] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.
- [0097] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μm)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 150 μm 의 두께를 가지는 양이온 교환막을 제조하였다.

[0099] **실시예 4 : 음이온 교환막의 제조**

- [0100] (1) 180 μm 의 두께, 47%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 115 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열처리하여, 130 μm 의 두께, 38%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 제조하였다.
- [0101] 구체적으로, 열처리하는 2장의 PET 필름(두께 : 50 μm)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 115 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 가지는 열 라미네이터(heat laminator)에 투입 및 압착시켜 수행하였다.
- [0102] (2) 열처리한 폴리프로필렌 부직포 양면에 부착된 PET 필름을 박리시키고, 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 0.5 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.
- [0103] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.
- [0104] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μm)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 130 μm 의 두께를 가지는 음이온 교환막을 제조하였다.

[0106] **실시예 5 : 음이온 교환막의 제조**

- [0107] (1) 180 μm 의 두께, 47%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 115 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열처리하여, 130 μm 의 두께, 38%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 제조하였다.
- [0108] 구체적으로, 열처리하는 2장의 PET 필름(두께 : 50 μm)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 115 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 가지는 열 라미네이터(heat laminator)에 투입 및 압착시켜 수행하였다.
- [0109] (2) 열처리한 폴리프로필렌 부직포 양면에 부착된 PET 필름을 박리시키고, 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 1.0 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.
- [0110] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.
- [0111] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μm)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사

하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 130 μ m의 두께를 가지는 음이온 교환막을 제조하였다.

[0113] 실시예 6 : 음이온 교환막의 제조

[0114] (1) 220 μ m의 두께, 58%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 120 $^{\circ}$ C의 온도로 열처리하여, 150 μ m의 두께, 47%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 제조하였다.

[0115] 구체적으로, 열처리된 2장의 PET 필름(두께 : 50 μ m)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 120 $^{\circ}$ C의 온도를 가지는 열 라미네이터(heat laminator)에 투입 및 압착시켜 수행하였다.

[0116] (2) 열처리한 폴리프로필렌 부직포 양면에 부착된 PET 필름을 박리시키고, 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 1.0 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.

[0117] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.

[0118] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μ m)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 150 μ m의 두께를 가지는 음이온 교환막을 제조하였다.

[0120] 비교예 1 : 양이온 교환막의 제조

[0121] (1) 180 μ m의 두께, 47%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 준비하였다.

[0122] (2) 준비한 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 0.5 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.

[0123] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.

[0124] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μ m)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 130 μ m의 두께를 가지는 양이온 교환막을 제조하였다.

[0126] 비교예 2 : 양이온 교환막의 제조

[0127] (1) 180 μ m의 두께, 47%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 준비하였다.

[0128] (2) 준비한 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 1.0 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.

[0129] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.

[0130] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μ m)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 130 μ m의 두께를 가지는 양이온 교환막을 제조하였다.

[0132] 비교예 3 : 양이온 교환막의 제조

- [0133] (1) 220 μm 의 두께, 58%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 준비하였다.
- [0134] (2) 준비한 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 1.0 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.
- [0135] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.
- [0136] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μm)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 1에서 제조한 음이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 150 μm 의 두께를 가지는 양이온 교환막을 제조하였다.

[0138] **비교예 4 : 음이온 교환막의 제조**

- [0139] (1) 180 μm 의 두께, 47%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 준비하였다.
- [0140] (2) 준비한 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 0.5 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.
- [0141] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.
- [0142] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μm)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 130 μm 의 두께를 가지는 음이온 교환막을 제조하였다.

[0144] **비교예 5 : 음이온 교환막의 제조**

- [0145] (1) 180 μm 의 두께, 47%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 준비하였다.
- [0146] (2) 준비한 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 1.0 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.
- [0147] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.
- [0148] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μm)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 130 μm 의 두께를 가지는 음이온 교환막을 제조하였다.

[0150] **비교예 6 : 음이온 교환막의 제조**

- [0151] (1) 220 μm 의 두께, 58%의 공극률을 가지는 폴리프로필렌 부직포를 준비하였다.
- [0152] (2) 준비한 폴리프로필렌 부직포를 친수화 용액에 1분 동안 침지한 후, 건조시켜 폴리프로필렌 부직포를 친수화시켰다. 친수화 용액으로 1.0 중량%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 수용액을 사용하였다.
- [0153] (3) 친수화시킨 폴리프로필렌 부직포를 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 1분 동안 함침시켰다.
- [0154] (4) 2장의 PET 필름(두께 : 50 μm)을 준비하고, 준비한 2장의 PET 필름 사이에 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물에 함침시킨 폴리프로필렌 부직포를 위치시킨 다음, 라미네이터(laminator)에 투입 및 압착시켜 산소를 차단시켰다. 그 후, 상기 폴리프로필렌 부직포에 UV 조사기를 이용하여 35 mW/cm² 광량의 UV를 3분간 조사하여, 상기 폴리프로필렌 부직포의 기공에 충전된 준비예 2에서 제조한 양이온성 전해질 조성물을 경화시킨 후, 2장의 PET 필름은 제거하여 150 μm 의 두께를 가지는 음이온 교환막을 제조하였다.

[0156] **실험예 1 : 이온 교환막의 이온 이동수의 측정**

[0157] 실시예 1 ~ 3에서 제조된 양이온 교환막, 실시예 4 ~ 6에서 제조된 음이온 교환막, 비교예 1 ~ 3에서 제조된 양이온 교환막 및 비교예 4 ~ 6에서 제조된 음이온 교환막 각각을 가로, 세로 5cm×5cm로 재단하여 시편을 제조하고, 제조한 시편은 증류수에 12시간 이상 침지 후 두개의 셀로 구분된 이동수 측정용 셀(Cell) 중앙에 위치시킨다. 이후, 일측면 셀에 0.507M NaCl 용액을, 타측면 셀에 0.017 M NaCl 용액을 같은 수위가 유지되도록 투입한 후에 각각의 셀 안에 Ag/AgCl 전극과 수은온도계를 삽입한 뒤, 20분 경과 후 멀티미터의 DC(직류전류)모드를 이용하여 양 전극사이의 전위차와 온도를 측정하였으며, 이후 하기 관계식 1에 의해 양이온 교환막 및 음이온 교환막 각각의 이온 이동수를 측정하였다.

[0158] [관계식 1]

[0159]
$$E_m = \frac{RT}{F} (2t - 1) \ln \frac{C_1}{C_2}$$

[0160] 상기 관계식 1에 있어서, E_m 은 막 전위차, R은 기체상수($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T는 절대온도(K), F은 패러데이 상수(96485 C mol^{-1}), C_1 은 고농도 이온활동도(0.507M NaCl)×활동계수(0.62), C_2 는 저농도 이온활동도(0.0107M NaCl)×활동계수(0.87), t는 이온 이동수를 나타낸다.

표 1

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
이온 이동수	0.913	0.916	0.923	0.948	0.945	0.935
구분	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
이온 이동수	0.900	0.903	0.909	0.907	0.919	0.926

[0162]

[0163] 표 1에서 확인할 수 있듯이, 열처리를 수행한 폴리프로필렌 부직포를 사용하여 제조된 이온교환막(실시예 1 ~ 실시예 6)은 열처리를 수행하지 않은 폴리프로필렌 부직포를 사용하여 제조된 이온교환막(비교예 1 ~ 비교예 6)보다 높은 이온 이동수(transport number)를 가짐을 확인할 수 있었다.

[0165] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시 예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시 예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.