

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0025582 (43) 공개일자 2013년03월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 8/18 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0088980 (22) 출원일자 2011년09월02일 심사청구일자 2011년09월02일		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 황택성 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 404동 1703호 (전민동, 엑스포아파트) 백영민 대전 서구 삼천동국화아파트 505동 101호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김종관, 권오식, 박창희

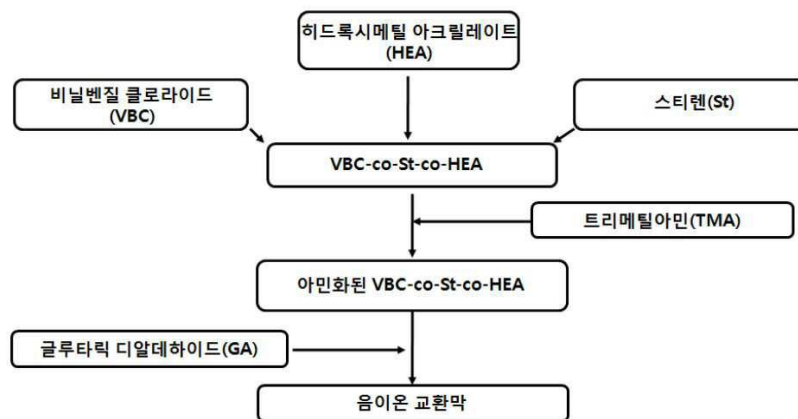
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 레독스-흐름 전지용 음이온교환막 및 이의 제조방법

(57) 요약

레독스 전지용 음이온교환막 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 음이온교환막은 4-비닐벤질 클로라이드(VBC), 스티렌(St) 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA) 단량체를 이용하여 공중합체를 합성한 후, 아민화 반응 및 가교 반응시키는 것을 포함한다. 본 발명에서는 구조상 치수안정성이 우수한 벤젠구조를 대부분 함유하고 있으며 막의 제조 시 가교 반응이 포함되어 내구성이 우수하고, 레독스 쌍인 바나듐 이온의 투과가 없어 효율적으로 레독스 흐름 전지에서 사용이 가능한 음이온교환막 및 이에 대한 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

곽노석

대전광역시 대덕구 오정로52번길 44 (오정동)

박희만

대전광역시 서구 가장로 106, 삼성래미안1단지아파트 116동 202호 (가장동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 I00087

부처명 교육과학기술부

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 특정이온 선택성 CDI 전극 원천소재 제조 및 녹색 응용 기술 개발

주관기관 (주)시온텍

연구기간 2010.07.01 ~ 2013.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S1073137

부처명 지식경제부

연구사업명 중소기업이전기술개발사업

연구과제명 고도 이온선택성 이온교환막 생산기술 개발

주관기관 (주)시온텍

연구기간 2010.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

4-비닐벤질클로라이드(4-vinylbenzyl chloride, VBC), 스티렌(styrene, St) 및 2-히드록시에틸아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate, HEA)의 공중합체를 합성한 후, 아민화 반응 및 가교 반응을 통하여 제조한 음이온 교환막.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 아민화 반응 시 트리메틸아민(trimethylamine, TMA)을 사용함을 특징으로하는 음이온교환막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 가교반응 시 글루타르디알데히드(glutaric dialdehyde, GA)을 사용함을 특징으로 하는 음이온교환막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

합성물의 4-비닐벤질클로라이드(VBC)의 몰비가 1.63 내지 2.29 임을 특징으로 하는 음이온교환막.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 음이온 교환막은 레독스 전지에 적용됨을 특징으로 하는 음이온교환막.

청구항 6

VBC-co-St-co-HEA (4-vinylbenzyl chloride-styrene-2-hydroxyethyl acrylate, HEA 공중합체)합성 단계;

VBC-co-St-co-HEA 공중합체의 아민화 단계; 및

아민화된 공중합체에 가교제를 첨가하여 막을 제조하는 가교 단계;

를 포함하는 음이온교환막의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 레독스-흐름 전지용 음이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 4-비닐벤질 클로라이드(4-vinylbenzyl chloride, VBC), 스티렌(styren) 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate, HEA) 단량체를 이용하여 공중합체를 합성한 후, 아민화 반응 및 가교 반응을 통하여 음이온교환막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 레독스-흐름 전지 (redox flow battery, RFB) 는 태양열, 풍력 및 조력 에너지와 같은 친환경적 에너지의 저장 기술 중의 하나로서 세계적인 환경문제 및 에너지원의 확보 문제와 맞물려 관심이 증가되고 있다.
- [0003] RFB는 전해액 중 활물질의 산화 환원반응에 의한 충방전 시스템으로 전해액의 화학적 에너지를 전기에너지 형태로 저장하는 축전장치이다. 1973년 NASA에서 연구가 시작된 이래 1980년 M. Skyllas-Kazacos 등이 시스템을 제작 운전하였으며 이후 많은 연구자들에 의해 레독스 커플, 전극소재 및 이온교환막의 개발 및 레독스-흐름 전지 내에서 성능시험에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0004] RFB는 레독스 커플에 따라 Cr/Cr, V/Sn, V/Fe, 및 V/V 등과 같은 종류가 있다. 그 중 전 바나듐 레독스-흐름 전지(All-vanadium redox flow battery, VRB)는 긴 수명, 빠른 반응시간, 높은 충방전 효율로 많은 관심을 받고 있다.
- [0005] 이온교환막은 VRB의 핵심 소재로 전지의 수명 및 가격 결정에 중요한 역할을 하며, VRB용 이온교환막은 전해질로 전이금속 포함 강산성 물질을 사용하고 있어 선택투과성은 물론 내산성, 내산화성이 우수해야 하고 전기저항 및 확산계수가 작고, 내화학성 및 기계적 물성이 우수하고 제조 가격이 저렴해야 한다. 현재 VRB에 적용하는 이온교환막은 Daramic, Selemion사의 CMV 막, Selemion사 AMV 막 그리고 Dufone사의 Nafion 등이 있다. 그러나 Daramic, Selemion사의 CMV 막과 Selemion사 AMV 막은 VRB에서 내구성이 낮으며, 듀폰 사의 Nafion 막은 바나듐 이온 투과에 의한 에너지 효율이 낮은 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 4-비닐벤질 클로라이드(VBC), 스티렌(St) 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA)를 합성한 후 아민화 반응 및 가교 반응을 통하여 제조한 바나듐 이온 투과도가 적고 내구성이 우수한 이온교환막 및 이에 대한 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 이러한 과제를 해결하는 본 발명의 요지는 다음과 같다.
- [0008] (1) 벤젠구조를 가지고 있어 치수안정성이 우수하며 메틸 클로라이드기를 함유하고 있어 클로로메틸화 반응 없이 아민화 반응이 가능한 4-비닐벤질 클로라이드 단량체, 벤젠구조를 가지고 있어 치수 안정성이 우수한 스티렌 그리고 가교반응이 가능하며 유연성을 제공하는 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 자유 라디칼 중합을 통하여 합성하는 단계.
- [0009] (2) 상기 (1)에서 합성된 공중합체에 이온교환능력을 부여하기 위하여 4급 아민을 이용하여 아민화 반응을 진행하는 단계.
- [0010] (3) 상기 (2)에서 합성된 아민화된 공중합체에 글루타릭 디알데하이드(glutaric dialdehyde)를 가교제 첨가하여 캐스팅 방법을 이용하여 이온교환막을 제조하는 단계.
- [0011] (4) 상기 (1)~(3)을 포함하는 레독스 전지용 음이온교환막의 제조 방법.
- [0012] (5) 막의 두께가 0.01~0.017 cm인 레독스 전지용 음이온교환막
- [0013] (6) 막의 이온교환용량이 0.41~1.17 meq/g이고 함유율이 22.9~40.1%인 음이온교환막.
- [0014] (7) 합성물의 VBC의 몰비가 1.63~2.29 임을 특징으로 하는 음이온교환막.
- [0015] VBC의 몰비가 1.63 미만일 경우 4급 아민의 아민화 반응을 할 수 있는 site가 부족하여 이온교환능력이 높지 않으며, 2.29 초과일 경우 막의 함유율이 커 레독스 전지용 음이온교환막으로서 적합하지 못하다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따른 레독스 전지용 음이온교환막은 구조상 치수안정성이 우수한 벤젠구조를 대부분 함유하고 있으며 막의 제조 시 가교 반응이 포함되어 내구성이 우수하다. 또한 레독스 쌍인 바나듐 이온의 투과가 없어 효율이 우수한 음이온교환막을 제공한다. 본 발명은 내화학성 및 내구성을 필요로 하는 레독스 흐름 전지에서 사용이 가능한 내구성이 우수하며 효율이 우수한 레독스 흐름 전지용 음이온교환막 및 이에 대한 제조방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명 레독스 흐름 전지용 음이온교환막 제조방법을 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명 레독스 흐름 전지용 음이온교환막의 제조 메카니즘이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 레독스 흐름 전지용 음이온교환막 및 이에 대한 제조방법으로써, 본 발명을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0019] 본 발명은 VBC-co-St-co-HEA 합성과정, VBC-co-St-co-HEA 공중합체의 아민화 과정, 아민화된 공중합체에 가교제를 첨가하여 막을 제조하는 가교 과정으로 나눌 수 있다.

[0020] (1) VBC-co-St-co-HEA 합성 단계

[0021] 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구 장치가 부착된 1 L 4구 플라스크 반응기에 용매인 톨루엔과 4-비닐벤질 클로라이드(VBC), 스티렌(St), 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA) 단량체를 넣고 중합 반응을 진행한다. 중합반응은 질소분위기 하에 70 에서 36시간 동안 수행하였고, 반응물을 증류수로 세척한 후 25 진공오븐에서 12시간 건조시켜 공중합체를 합성한다.

[0022] (2) VBC-co-St-co-HEA 공중합체의 아민화 단계

[0023] 상기 (1)에서 합성한 공중합체에 아민기를 도입하기 위하여 공중합체의 아민화 반응을 진행하는 단계이다. 아민화 반응을 위하여 공중합체를 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)에 60wt%로 용해시킨 후 4급 아민의 함량을 VSH 공중합체의 1.5 몰 비로 하여 상온에서 3시간 동안 아민화 반응을 진행한다.

[0024] (3) 아민화된 공중합체에 가교제를 첨가하여 막을 제조하는 가교 단계

[0025] 음이온교환막을 제조하기 위해서 (2)에서 제조된 아민화된 공중합체에 글루타릭 디알데하이드(glutaric dialdehyde)를 혼합한 후 독터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 두께(120)를 조절하고 캐스팅한 후, 80 진공오븐에서 7시간 건조하여 음이온교환막을 제조한다. 제조된 음이온교환막을 1 M KOH 용액에 24시간 동안 함침시켜 OH⁻ 형 음이온교환막을 제조하였다.

[0026] [실시예1 내지 실시예15]

[0027] 상기 (1)~(3)단계를 통하여 제조된 음이온교환막의 VBC, St, HEA, TMA 그리고 가교제 GA의 함량을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	VBC-co-St-co-HEA 몰비			가교제
	VBC	St	HEA	GA (wt%)
실시예 1	1.63	4.32	2.15	0
실시예 2	1.63	4.32	2.15	3
실시예 3	1.63	4.32	2.15	6
실시예 4	1.63	4.32	2.15	9
실시예 5	1.63	4.32	2.15	12
실시예 6	1.96	4.32	2.15	0
실시예 7	1.96	4.32	2.15	3
실시예 8	1.96	4.32	2.15	6
실시예 9	1.96	4.32	2.15	9
실시예 10	1.96	4.32	2.15	12
실시예 11	2.29	4.32	2.15	0
실시예 12	2.29	4.32	2.15	3
실시예 13	2.29	4.32	2.15	6
실시예 14	2.29	4.32	2.15	9
실시예 15	2.29	4.32	2.15	12

[0029] [실험예1 내지 실험예15]

[0030] 상기 표 1에 대한 이온교환용량을 측정하기 위하여 Mohr 적정법을 이용하여 시료를 NaCl 용액에 침적시켜 제4급 암모늄기를 $-N^+(CH_3)_3Cl$ 형태로 완전히 치환시킨 후 다시 0.5 M Na_2CO_3 용액에 침적시켜 $N^+(CH_3)_3CO_3^-$ 로 치환하고, 이 용액에 5 % 크롬산칼륨 용액을 1~2방울 적가한 후 $AgNO_3$ 로 적갈색 침전이 일어날 때까지 적가하여 소모된 $AgNO_3$ 의 양을 구하여 식 (2)에 의해 음이온교환막의 이온교환용량을 계산하였다.

$$IEC(meq/g) = \frac{V_{AgNO_3} \times C_{AgNO_3}}{W_{dry}} \times 100$$

[0031]

[0032] 여기서의 건조된 막의 무게, 은 소모된 $AgNO_3$ 의 부피, 은 적정에 사용된 $AgNO_3$ 용액의 농도이다. 측정된 이온교환능력 값은 표 2에 나타내었다.

표 2

실험예	실시예	이온교환용량 (meq/g)
실험예1	실시예1	0.66
실험예2	실시예2	0.58
실험예3	실시예3	0.50
실험예4	실시예4	0.44
실험예5	실시예5	0.41
실험예6	실시예6	0.66
실험예7	실시예7	0.75
실험예8	실시예8	0.68
실험예9	실시예9	0.58
실험예10	실시예10	0.52
실험예11	실시예11	1.17
실험예12	실시예12	1.02
실험예13	실시예13	0.97
실험예14	실시예14	0.87
실험예15	실시예15	0.77

[0033]

[0034] [실험예16 내지 실험예30]

[0035] 상기 표 1에 대한 함수율 측정을 위하여 3cm×3cm로 절단한 건조된 이온교환막의 무게를 측정하고, 이들을 증류수에 24시간 동안 침적시켜 충분히 팽윤시킨 후 이온교환막 표면의 수분을 제거하고 무게를 측정한 후 하기 식에 의해 음이온교환막의 함수율을 측정하였다. 측정된 함수율 값을 표 3에 나타내었다.

$$Water\ Uptake(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

[0036]

표 3

실험예	실시예	함수율 (%)
실험예16	실시예1	26.8
실험예17	실시예2	25.7
실험예18	실시예3	24.4
실험예19	실시예4	23.2
실험예20	실시예5	22.9
실험예21	실시예6	32.8
실험예22	실시예7	31.7
실험예23	실시예8	30.3
실험예24	실시예9	29.3
실험예25	실시예10	28.5
실험예26	실시예11	40.1
실험예27	실시예12	38.8
실험예28	실시예13	37.8
실험예29	실시예14	36.5
실험예30	실시예15	35.7

[0037]

[0038] [실험예31 내지 실험예45]

[0039] 상기 표 1에 대한 레독스 전지 효율 테스트를 위하여 Maccor사의 Maccor 4000을 이용하여 효율 측정을 실시하였

다. 이온교환막의 반응이 일어나는 면적은 6 cm²이고 충전 및 방전을 시작할 때 2.0 mol/L V(IV) 용액 3 ml와 2.0 mol/L V(III) 용액 3ml를 카본 펠트(carbon felt)에 주입하고 진공펌프를 이용하여 carbon felt에 남아있는 잔여 공기를 완전히 제거한 후에 실험을 진행하였다. 충전 및 방전시 전압의 최고와 최저점을 각각 1.6 V와 0.8 V로 고정하였으며 전류밀도는 40 mA/cm²으로 하여 충전 및 방전을 100회 반복하여 AVSH 이온교환막의 충방전효율과 에너지효율 및 전압효율을 측정하였다. 측정된 효율은 표 4에 나타나 있다.

표 4

실험예	실시예	충방전효율 (%)	에너지효율 (%)	전압효율 (%)
실험예 31	실시예 1	82	70	72
실험예 32	실시예 2	82	70	71
실험예 33	실시예 3	82	69	70
실험예 34	실시예 4	83	69	70
실험예 35	실시예 5	83	68	68
실험예 36	실시예 6	88	76	77
실험예 37	실시예 7	88	76	79
실험예 38	실시예 8	87	75	78
실험예 39	실시예 9	87	75	77
실험예 40	실시예 10	86	74	77
실험예 41	실시예 11	95	80	81
실험예 42	실시예 12	96	79	80
실험예 43	실시예 13	96	79	80
실험예 44	실시예 14	96	79	79
실험예 45	실시예 15	97	77	78

[실험예 46]

상기 실시예 15에 대한 음이온교환막의 내구성 테스트를 위하여 막을 일정한 크기 (55 cm)로 자른 후 진공오븐에서 24시간 동안 완전히 건조시킨 후에 각각 2.0 mol/L의 황산 용액에 용해되어 있는 2.0 mol/L의 V(III), V(IV), V(V) 용액에 넣어 시간에 따른 무게 변화를 관찰하여 다음 식에 의해 계산하였다. V(II)에 대한 내구성 시험은 V(II)가 공기 중에서 산화가 빠르게 일어나 측정할 수가 없었다.

$$Durability (\%) = \frac{W_2}{W_1} \times 100$$

위 식에서 W₁과 W₂는 각각 건조된 막의 무게와 변화된 막의 무게를 나타낸다. 측정된 내구성 평가는 하기 표 5에 나타나 있다.

표 5

시간(day)	실시예 15		
	Durability (%)		
	V(III)	V(IV)	V(V)
1	100	100	100
2	100	100	100
3	99.6	100	100
4	99.1	100	100
5	98.6	99.7	100
6	98.2	99.6	100
7	97.8	99.3	100
8	97.3	99.1	99.8
9	96.5	98.5	99.7

[비교예 1 내지 4]

레독스 전지에 사용이 가능한 상용화 막인 Nafion 117을 상기 실험예와 동일한 실험 방법으로 성능을 측정하였다. 측정한 함수율, 이온교환용량, 레독스 전지 효율, 내구성 평가의 결과값은 하기 표 6 내지 9에 나타나 있다.

표 6

비교예	이온교환용량 (meq/g)
비교예 1	0.9

[0048]

표 7

비교예	함수율 (%)
비교예 2	20

[0049]

표 8

비교예	충방전효율 (%)	에너지효율 (%)	전압효율 (%)
비교예 3	96	82	83

[0050]

표 9

시간(day)	비교예 4		
	Durability (%)		
	V(III)	V(IV)	V(V)
1	100	100	100
2	100	100	100
3	99.6	100	100
4	99.6	100	100
5	98.5	99.8	100
6	98.4	99.6	100
7	97.6	99.6	100
8	97.4	99.6	99.9
9	96.9	99.2	99.9

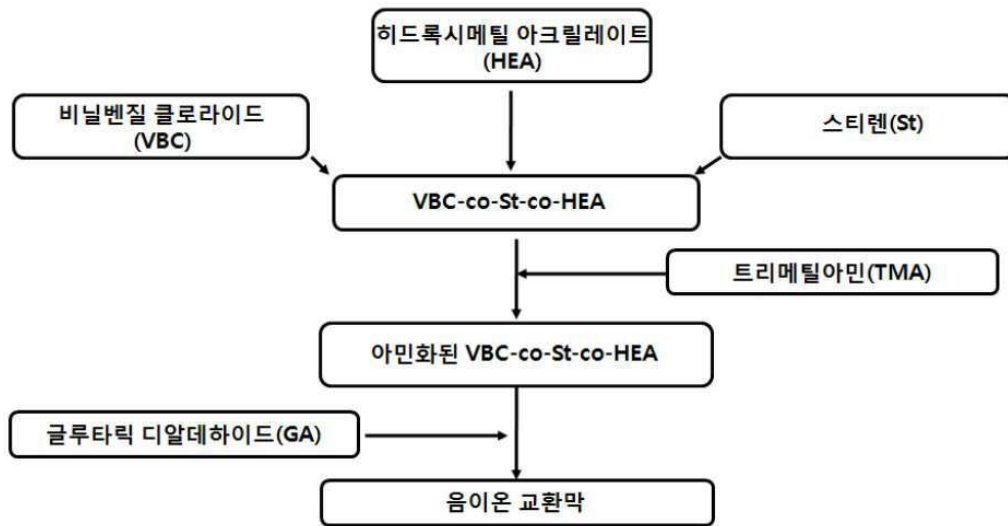
[0051]

[0052]

이상에서는 본 발명의 바람직한 구체예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2

