

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 5월 28일 (28.05.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/076641 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/10 (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011368
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 25일 (25.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0144053 2013년 11월 25일 (25.11.2013) KR
10-2014-0142475 2014년 10월 21일 (21.10.2014) KR
- (71) 출원인: 현대중공업 주식회사 (HYUNDAI HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) [KR/KR]; 682-792 울산시 동구 방어진순환도로 1000 (전하동), Ulsan (KR). 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) [KR/KR]; 790-784 경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 공지현 (KONG, Ji Hyun); 682-792 울산시 동구 방어진순환도로 1000, 315호 (전하동, 현대중공업

여자기숙사 서부동), Ulsan (KR). 김정윤 (KIM, Jung Yun); 627-825 경상남도 밀양시 단장면 표충로 397, Gyeongsangnam-do (KR). 최은정 (CHOI, Eun Jung); 502-743 광주시 서구 운천로 32번길 7, 505동 1207호 (금호동, 시영 5차아파트), Gwangju (KR). 박문정 (PARK, Moon Jeong); 790-784 경상북도 포항시 남구 청암로 77, 화학관 228호 (지곡동), Gyeongsangbuk-do (KR). 최일영 (CHOI, Il Young); 790-784 경상북도 포항시 남구 청암로 77, 화학관 230호 (지곡동), Gyeongsangbuk-do (KR). 김성연 (KIM, Sung Yeon); 790-784 경상북도 포항시 남구 청암로 77, 화학관 230호 (지곡동), Gyeongsangbuk-do (KR). 이호일 (LEE, Ho Il); 680-831 울산시 남구 대암로 51, 402동 1504호 (신정동, 신정현대홈타운 4단지아파트), Ulsan (KR).

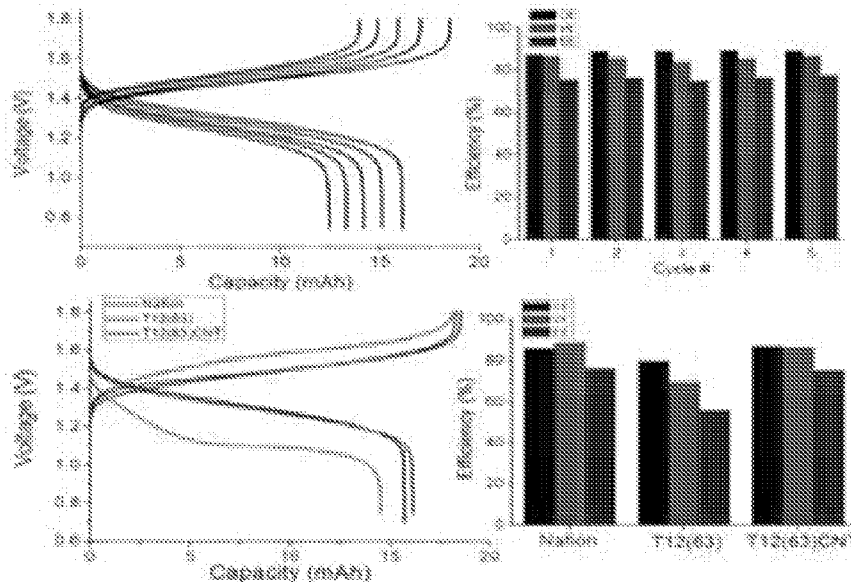
(74) 대리인: 특허법인 충정 (HWANG MOK PARK IP GROUP); 135-933 서울시 강남구 테헤란로 14길 16, 8층 (역삼동, 라인빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ION EXCHANGE MEMBRANE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 이온 교환막 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an ion exchange membrane and a manufacturing method therefor and, more specifically, to an ion exchange membrane comprising a cross-linked sulfonated triblock copolymer and carbon nanotube, which is utilizable in a redox flow energy storage device, etc. due to high ion conductivity, mechanical strength and ion selectivity. The ion exchange membrane of the present invention has superior ion selectivity and mechanical strength and thus can greatly improve the performance of a fuel battery, etc. when applied thereto.

(57) 요약서: 본 발명은 이온 교환막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이온전도성, 기계적 강도 및 이온선택성이 높아 산화환원 유동 에너지 저장장치 등에 활용 가능한 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체 및 탄소나노튜브를 포함하는 이온 교환막에 관한 것이다. 본 발명의 이온 교환막은 이온선택성 및 기계적 강도가 우수하여 연료전지 등에 적용 시 그 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

WO 2015/076641 A1



HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보장 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 이온 교환막 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 이온 교환막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이온전도성, 기계적 강도 및 이온선택성이 높아 산화환원 유동 에너지 저장장치 또는 연료전지 등에 활용 가능한 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체를 포함하는 이온 교환막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 이온 교환막(Ion Exchange Membrane)은 막 자체에 이온교환기를 지녀 이온을 선택적으로 투과시키는 막으로 전기투석, 확산투석, 연료전지 등의 분야에서 활용되며, 특히 연료전지 분야에서 중합체 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), 다이렉트 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC), 산화환원 유동 에너지 저장장치(redox flow battery, RFB) 등에 폭넓게 사용되고 있다. 이온 교환막은 전기적 저항이 작고, 이온의 선택투과성이 뛰어나며, 화학적 안정성이 있고, 기계적 강도가 클수록 그 활용도가 높다.
- [4] 현재 상용화된 이온 교환막의 대부분은 불소계 중합체에 이온교환기를 도입한 형태로 대표적인 제품으로는 듀폰(DuPont)의 나피온(Nafion), 다우 케미칼스(Dow Chemicals)의 다우(Dow)막, 아사히케미칼스(Asahi Chemicals)의 아시플렉스-에스(Aciplex-S)막, 아사히글래스(Asahi Glass)의 플레미온(Flemion)막 등을 들 수 있다. 특히 나피온(Nafion)TM은 폴리테트라플루오르에틸렌의 골격에 술폰산기를 도입한 것으로, 포화 수분 함량일 때 0.1 S/cm의 이온 전도성과 우수한 기계적 강도 및 내화학성을 지니고 있어, 바나듐 산화환원 유동 에너지 저장장치에서 전해질 분리막으로 널리 사용되고 있는 제품이다. 다만 나피온은 가격이 고가이고 불소치환 공정이 복잡하며 이온 선택성이 낮은 문제점이 있다. 따라서 이를 대체할 수 있는 고분자를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.
- [5] 현재까지 진행된 연구 결과물 중에는 비불소계 중합체 및 불소가 부분 치환된 중합체를 활용하여 개발한 이온 교환막이 있으며, 그 대표적인 예로 술폰화된 폴리(페닐렌옥사이드)계, 폴리(페닐렌설파이드)계, 폴리설폰계, 폴리(파라-페닐렌)계, 폴리에테르에테르케톤계, 폴리이미드계 등의 중합체를 이용한 이온 교환막 등을 들 수 있다(J. Membr. Sci., 197 (2002) 231; J. Membr. Sci., 185 (2001) 73; J. Electrochem. Soc., 151(21) (2004) A2150; Micromol. Symp., 175 (2001) 387; J. Membr. Sci., 281 (2006) 121 등 참조). 가령, 대한민국 공개특허공보 제2007-0098323호(2007.10.05.공개)는, 비불소계 또는 부분불소계 술폰화 제1 고분자 전해질로 형성된 제1 고분자 전해질층; 상기 제1 고분자

전해질층 위에 올려진, 비불소계 또는 부분불소계 미세 다공성 고분자 기재로서, 기공 내에 비불소계 또는 부분불소계 술폰화 제2 고분자 전해질이 함침되어 있으면서, 상기 제1 고분자 전해질과 제2 고분자 전해질이 계면 상에서 서로 엉켜 있는 미세 다공성 고분자 기재; 및 상기 제2 고분자 전해질이 함침된 미세 다공성 고분자 기재 위에 비불소계 또는 부분 불소계 술폰화 제3 고분자 전해질에 의해 형성된 제3 고분자 전해질 층으로서, 상기 제2 고분자 전해질과 제3 고분자 전해질이 계면 상에서 서로 엉켜 있는 제3 고분자 전해질층을 포함하는 복합 전해질막을 개시한다. 또한, 대한민국 공개특허공보 제2009-0044315호(2009.05.07.공개)는, 비불소계 술폰화 고분자 전해질이 함침된 폴리테트라플루오로에틸렌 미세 다공성 막 및 상기 비불소계 술폰화 고분자 전해질이 함침된 폴리테트라플루오로에틸렌 미세다공성 막의 양측면에 구비된 비불소계 술폰화 고분자 전해질층을 포함하는 연료전지용 고분자 복합 전해질막을 개시하고 있다. 그러나 술폰화된 중합체를 이용한 이온 교환막은 그 임계농도 이상으로 술폰화시 이온전도성의 저하를 피할 수 없고, 수화시 기계적 물성 감소로 인해 장시간 사용할 수 없는 문제점이 있다. 또한 나피온 등의 상용화된 막과 비교할 때도 전기저항이 높아 만족할 만한 수준의 이온 전도성을 갖지 못하는 단점이 있다.

[6] 한편 비불소계 중합체를 이용하여 이온 교환막을 제조할 경우 발생하는 기계적 물성의 저하를 개선하고자, 높은 중형비(300-1000) 및 우수한 기계적 강도(150-180 GPa)를 지닌 탄소나노튜브(Carbon Nano Tube, CNT)를 이온교환막에 적용하려는 연구가 시도되고 있다. 가령, 대한민국 공개특허공보 제2013-0040022호(2013.04.23.공개)는, 이온 전도성 작용기를 가지는 이온 전도성 고분자, 이온 전도성 작용기를 가지는 탄소나노튜브, 및 가교제를 포함하는 고분자 전해질막; 그 제조 방법 및 이를 포함하는 연료 전지를 개시하고 있다.

[7] 이에 본 발명자는 우수한 이온 전도성, 화학적 안정성 및 기계적 강도를 지니면서도 이온 선택성이 높은 이온 교환막을 개발하고자 예의 연구한 결과, 비불소계 중합체를 이용하여 삼중 블록 공중합체를 제조하되 술폰화도 및 가교도를 조정할 경우 상용화된 제품 이상의 이온 전도성 및 이온 선택성을 갖는 이온 교환막을 제조할 수 있음을 확인하였다. 또한 이온교환막의 분자량을 더욱 증가 시켜 기계적 강도를 향상시킬 경우, 이온교환막이 플로우 전지에서 용액의 흐름에 의해 생기는 추가적인 압력을 버틸 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은 높은 이온 전도성, 화학적 안정성, 기계적 강도 및 이온

선택성을 갖는 이온 교환막 및 그 제조방법을 제공함에 있다. 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 이온 교환막을 이용한 산화환원 유동 에너지 저장장치 또는 연료전지를 제공함에 있다. 또한 본 발명의 목적은 플로우 전지에서도 기존의 고정 전지에 비해 성능이 감소되지 않는 이온 교환막 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

[10]

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체를 포함하는 이온 교환막을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 삼중 블록 공중합체는 비불소계 중합체로 제 1 술폰화 블록, 가교 블록 및 제 2 술폰화 블록이 순차적으로 배열된 것일 수 있다.
- [12] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제 1 술폰화 블록과 제 2 술폰화 블록은 서로 동일하거나 다른 술폰화 블록일 수 있다.
- [13] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 술폰화 블록은 폴리스티렌(polystyrene, PS) 블록일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 가교 블록은 폴리이소프렌(polyisoprene, PI) 블록일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체의 가교는 가교 블록에서만 형성되는 것일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 가교 블록에서의 가교도는 0.5 내지 5%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 가교도는 수치가 제한되지는 않지만, 일반적으로 가교도가 증가할수록 기계적 강도가 증가하나, 5% 이상의 높은 가교도를 가지면 용매에 용해되지 않아 가공성이 문제가 생겨, 기계적 강도가 증가하나 용해도의 문제가 발생하지 않는 범위를 제안하였다.
- [17] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체의 술폰화는 상기 술폰화 블록에서 이루어질 수 있다.
- [18] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 술폰화 블록에서의 술폰화도는 25 내지 65%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 술폰화도가 증가할수록 고분자 내의 술폰산기가 많아지기 때문에 전도도가 향상 될 수 있다. 하지만 25% 미만일 경우 전도도가 낮아 이온교환막으로 사용하기 어려운 반면, 술폰산기가 많아지게 되면 친수성이 증가하여 더 많은 물을 흡수하므로 팽윤 정도가 높아져 내구성이 떨어지는 문제가 있어 25% 이상 65% 미만으로 제안하였다.
- [19] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 블록 공중합체의 단일 단량체 블록 각각의 분자량은 20 내지 150kg/mol인 것일 수 있다.
- [20] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 이온 교환막은 탄소나노튜브(Carbon Nano Tube, CNT)를 추가로 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니나 상기 탄소나노튜브는 술폰화된 탄소나노튜브인 것이 바람직하다. 본 발명의

일실시에에 있어서, 상기 숄폰화된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브 100중량부를 기준으로 0.1 내지 70중량부의 숄폰산기를 포함할 수 있다.

[21] 본 발명의 일실시에에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 이온 교환막 100중량부에 대해 1 내지 5 중량부의 비율로 포함될 수 있다.

[22] 또한, 본 발명은 상기 이온 교환막을 포함하는 산화환원 유동 에너지 저장장치를 제공한다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 산화환원 유동 에너지 저장장치는 바나듐 산화환원 유동 에너지 저장장치일 수 있다.

[23] 또한, 본 발명은 상기 이온 교환막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

[24] 또한, 본 발명은 상기 이온 교환막을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 이온 교환막 제조방법은: 제 1 숄폰화 블록, 가교 블록 및 제 2 숄폰화 블록이 순차적으로 배열된 삼중 블록 공중합체를 제조하는 단계; 상기 가교 블록의 이중 결합 중 적어도 일부를 수소화하는 단계; 상기 숄폰화 블록의 적어도 하나 이상을 숄폰화하는 단계; 및 상기 가교 블록을 가교하여 가교된 숄폰화 삼중 블록 공중합체를 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[25] 본 발명의 일실시에에 있어서, 상기 가교 및 숄폰화는 아세틱설페이트를 이용하여 동시에 진행될 수 있다.

[26] 본 발명의 일실시에에 있어서, 상기 방법은 가교된 숄폰화 삼중 블록 공중합체에 숄폰화된 탄소나노튜브를 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[27] 본 발명의 일실시에에 있어서, 상기 숄폰화된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브를 수용액상의 황산암모늄과 혼합한 후, 200 내지 250°C의 온도에서 25 내지 40분간 가열하여 제조할 수 있다.

[28]

발명의 효과

[29] 본 발명의 이온 교환막은 상용화된 나피온(Nafion)에 상응하는 수준의 이온전도성, 기계적 강도 및 화학적 안정성을 나타내면서도 개선된 이온선택성을 가지고 있다. 또한 가교된 삼중블록 공중합체에 숄폰화된 탄소나노튜브를 첨가함으로써 이온 교환막의 기계적 강도 및 이온전도성이 동시에 향상됨을 확인하였다. 또한 단량체 및 개시제의 비율을 조절하여 이온 교환막의 분자량을 증가시킴으로써, 기계적 강도, 전지 용량이 향상되고 안정된 충방전 곡선을 갖는 것을 확인하였다. 따라서 본 발명의 이온 교환막은 산화환원 유동 에너지 저장장치 또는 연료전지에 유용하게 사용될 수 있다.

[30]

도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 본 발명에 따른 이온 교환막의 이온 선택성을 측정하기 위하여, 본 발명의 일실시에에 따라 제조된 T12(30)와 비교예인 Nafion을 각각 적용한 전지를 충/방전한 후 분리막에 남아있는 V⁴⁺ 이온 농도를 ICP-AES를 통해 측정한 그래프이다.

- [32] 도 2는 본 발명에 따른 이온 교환막의 크로스오버(cross-over) 감소 효율을 측정하기 위하여, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 T6(47)와 비교예인 Nafion의 V4+ 이온 투과도를 실험한 결과이다.
- [33] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 T6(47) 및 T12(47)와 비교예인 Nafion의 이온전도성이 전지 용량에 미치는 영향을 보여주는 충전 그래프이다.
- [34] 도 4는 본 발명의 술폰화된 탄소나노튜브의 합성방법 및 합성 전후의 탄소나노튜브 표면 상태를 보여주는 그림이다.
- [35] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 T12(63), 술폰화된 탄소나노튜브가 함유된 T12(63)CNT 및 비교예인 Nafion의 이온전도성이 전지 용량에 미치는 영향을 보여주는 충/방전 그래프이다.
- [36] 도 6은 나피온(Nafion)을 이용하여 플로우 전지와 고정 전지에서의 분리막 성능 차이를 보여주는 충/방전 그래프이다.
- [37] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 T12(63) 및 분자량이 증가된 T24(40)의 충/방전 그래프이다.

[38]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [39] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [40] 시중에서 널리 사용되는 이온 교환막의 대부분은 불소계 중합체에 양이온교환기를 도입한 것으로 제조 시 불소 치환 과정이 복잡해 제조단가가 높은 문제점이 있다. 이에 본 발명자는 비불소계 중합체를 사용하여 제조단가를 낮추되 화학적 안정성, 이온 전도성, 기계적 강도 등에서 시중의 제품과 성능이 상응하거나 개선된 이온 교환막을 개발하고자 중합체의 종류 및 구조, 술폰화 또는 가교화의 정도, 첨가물의 종류 및 조성비 등을 최적화하였다.
- [41] 본 발명의 이온 교환막은 삼중 블록 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 일실시예에서 상기 삼중 블록 공중합체는 제1 술폰화 블록, 가교 블록, 및 제2 술폰화 블록이 순차적으로 배열되어 있다. 본 발명의 양이온 교환막이 삼중 블록의 형태를 갖는 이유는, 이중 블록 형태에서는 이온 전도성이 현저히 저감되고, 삼중 블록 형태에 비해 중합체 사슬 간에 얽힘이 효과적이지 않아 막 내부에 형성되는 나선 또는 다리형 구조가 우수한 기계적 강도를 제공할 수 없기 때문이다. 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 삼중 블록 공중합체는 이온교환기가 도입되는 제 1 및 제 2 술폰화 블록과 그 사이에 가교 블록이 위치하는 배열을 가지며, 이는 이온전도성 및 이온 선택성을 향상시키면서도 화학적 안정성 및 기계적 강도가 향상된 이온 교환막을 제공하기 위해서이다. 본 발명의 일실시예에서, 상기 제1술폰화 블록과 제2술폰화 블록은 서로 동일하거나 다른 물질일 수 있다.
- [42] 본 발명의 '술폰화 블록'은 술폰산기가 측쇄에 도입되는 삼중 블록 공중합체의 일정 영역을 의미하는 것이다. 본 발명의 이온 교환막이 산화환원 유동 에너지

저장장치에 활용될 경우 상기 술폰화 블록에는 술폰산기만이 도입되는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다. 따라서 용도에 따라 상기 술폰화 블록에는 술폰산기 이외에 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 또는 이들의 유도체 등이 함께 도입될 수 있다.

[43] 본 발명의 '가교 블록'은 수용액 하에서 기계적 강도를 향상시키기 위해 삼중 블록 공중합체 간에 연결되는 일정 영역을 의미한다. 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면 상기 가교는 가교 블록에서만 형성된다. 이는 일반적으로 가교화 과정을 거치면 고분자 사슬의 완화(relaxation)가 제한을 받으면서 이온 전도도가 20 내지 50% 정도 감소하기 때문에 이러한 문제를 최소화하기 위해서이다.

[44] 본 발명의 술폰화 블록 및 가교블록에는 서로 동일하거나 상이한 물질이 사용될 수 있으며, 예를 들어 당업계에서 일반적으로 사용되는 불소계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리에스테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌술폰파이드계분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자 또는 폴리페닐퀴녹살린계 고분자 등이 사용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 보다 구체적인 예로는 폴리(퍼플루오로술폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 설폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과플루오로비닐에테르의 공중합체, 황화 폴리에테르케톤, 아릴 케톤, 폴리[2,2' m-페닐렌)-5,5'바이벤즈이미다졸] 또는 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만 본 발명에서는 시중의 제품과 비교하여 제조공정을 단순화하고 제조단가를 낮추기 위하여 불소계 고분자를 사용하지 않는 것이 바람직하다.본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서,상기 술폰화 블록에는 폴리스티렌(polystyrene, PS) 블록이 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 가교 블록에는 폴리이소프렌(polyisoprene, PI) 블록이 사용될 수 있다.

[45] 본 명세서에서 사용되는 '술폰화도'는 술폰화 블록내에 치환되어 있는 술폰산의 몰 퍼센트를 의미한다. 상기 술폰화도는 크로스오버(coss-over)를 포함한 이온 전도성 및 기계적 강도를 고려하여 조절될 수 있다. 본 발명의 일실시예에 있어서, 술폰화도는 25 내지 65%인 것이 바람직한데, 술폰화도가 25% 미만이면 이온 전도성이 낮아지고, 65%를 초과하면 물 등의 용매에서 스웰링(swelling) 현상이 발생하여 기계적 강도가 낮아지기 때문이다. 한편 상기 가교 블록에서의 가교도는 기계적 물성 및 이온 전도성을 고려하여 가교 블록의 이중결합 함량을 적절히 조절하여 결정할 수 있다. 이중결합 함량은 가교 블록의 수소화를 통해서 조절이 가능하다. 일반적으로 이중 블록 공중합체는 가교화의 첫 반응에서 수소화가 90%정도 진행되지만, 삼중 블록 공중합체는 첫 반응에서 80%만 진행된다. 따라서 원하는 수소화가 이루어질 때까지 가교화 반응을 반복하여 수행할 수 있으며, 본 발명의 일실시예에 있어서 상기 가교 블록에서의

가교도는 0.5% 내지 5%인 것이 바람직하다.

[46]

[47] 한편, 본 발명의 이온 교환막은 선택적 이온교환이 필요한 다양한 분야에서 활용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 이온 교환막은 연료전지의 전해질막으로 사용될 수 있다. 연료전지는 산화에 의해 발생하는 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 전지로, 수소 연료전지는 수소를 연료로 산소를 산화제로 이용하며, 탄화수소나 알코올 등을 연료로 공기, 염소, 이산화 염소 등을 산화제로 이용할 수도 있다. 연료전지는 사용하는 전해질에 따라 용융탄산염, 고분자 전해질, 고체산화물, 직접메탄올, 직접에탄올, 인산형 등으로 나뉜다. 본 발명의 이온 교환막이 사용될 수 있는 연료전지의 구체적인 예로는 PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC) 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 이온 교환막이 사용되는 연료전지는 양극(cathode), 음극(anode), 및 양극과 음극 사이에 위치하는 이온 교환막을 포함한다. 상기 양극은 산소의 환원반응이 일어나는 곳으로, 환원반응의 촉진을 위하여 촉매 입자와 양이온 교환기를 갖는 촉매를 포함할 수 있다. 상기 음극은 연료의 산화반응이 일어나는 곳으로, 산화반응의 촉진을 위하여 촉매 입자와 양이온교환기를 갖는 촉매를 포함할 수 있다. 상기 양극 및 음극에 사용되는 촉매는 촉매금속 입자와 촉매 담체를 포함할 수 있으며, 본 발명의 이온 교환막과 접촉할 수 있다. 그 외 본 발명의 이온 교환막이 사용될 수 있는 연료전지에는 당업계에 알려져 있는 여러 구성요소들이 선택적으로 부가될 수 있다. 또한, 본 발명의 이온 교환막은 산화환원 유동 에너지 저장장치, 특히 바나듐 산화환원 유동 에너지 저장장치의 전해질막으로 사용될 수 있다. 상기 바나듐 산화환원 유동 에너지 저장장치(vanadium redox flow battery, VRFB)는 산화상태(oxidation state)가 서로 다른 네 종류의 바나듐 이온들을 사용하여 화학 에너지를 축적하는 2차 플로우 전지로 이온 교환막, 상기 이온 교환막에 의해 분리된 두 전해질 및 전극을 포함하는 셀; 위 각각의 전해질과 각각 연결되는 양극 전해질 저장탱크 및 음극 전해질 저장탱크; 그리고 상기 셀 및 저장탱크에 연결되어 충전 또는 방전시 전해질을 순환시키는 펌프로 구성되어 있다. VRFB에서 이온 교환막은 항상 전해질 용액에 침지된 채로 존재하기에 산화 등으로 인하여 성능이 저하될 가능성이 다른 구성에 비해 높아 기계적 강도 및 물리적 내구성이 필요하다.

[48] 이온 교환막의 기계적 강도 및 내구성을 높이기 위한 본 발명의 바람직한 일 양태는 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체 및 술폰화탄소나노튜브(Carbon Nano Tube, CNT)를 포함하는 이온 교환막에 관한 것이다.

[49] 본 발명에서 탄소나노튜브는 통상적으로 구입 가능한 제품을 사용할 수 있으며, 비표면적이 매우 우수한 단일벽 나노튜브(Single-Walled NanoTube, SWNT) 또는 상기 SWNT의 이차 성장을 통하여 결정성이 우수한 다중벽나노튜브(Multi-Walled NanoTube, MWNT) 모두 사용 가능하다.

[50] 본 발명에서 사용하는 탄소나노튜브는 소수성으로 인해 분산도가 낮아져 막의 이온전도성을 저감시킬 수 있다. 따라서 이를 극복하기 위하여 본 발명은 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기, 히드록실기 또는 이들의 유도체로부터 선택된 1 이상의 양이온 교환기를 탄소나노튜브 표면에 치환하였으며, 보다 바람직하게는 술폰산기를 이용하였다. 본 발명의 일실시예에 있어서, 술폰화탄소나노튜브 내의 술폰산기는 탄소나노튜브 100중량부를 기준으로 0.1 내지 70 중량부인 것이 바람직하며, 이는 0.1 중량부 미만에서는 이온전도성 향상의 효과가 적고, 70 중량부를 초과하면 이온전도성이 더 이상 향상됨 없이 기계적 물성의 증가 정도가 감소할 우려가 있기 때문이다. 또한 본 발명의 탄소나노튜브는 양이온 교환막 100중량부를 기준으로 1 내지 5 중량부 포함하는 것이 바람직한데, 이는 1 중량부 미만에서는 기계적 강도 제공 효과가 미미하고, 5 중량부를 초과하면 양이온 교환막의 이온 전도성이 감소하기 때문이다.

[51]

[52] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 제 1 술폰화 블록, 가교 블록 및 제 2 술폰화 블록이 순차적으로 배열된 삼중 블록 공중합체를 제조하는 단계, 상기 가교 블록의 이중 결합 중 적어도 일부를 수소화하는 단계, 상기 술폰화 블록의 적어도 하나 이상을 술폰화하는 단계 및 상기 가교 블록을 가교하여 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체를 얻는 단계를 포함하는 이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

[53] 본 발명의 이온 교환막 제조방법은 불소계중합체를 사용하지 않는다. 또한, 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 가교 및 술폰화 단계는 아세틱설페이트를 이용하여 동시에 진행될 수 있어 전체적인 제조공정이 간단한 장점이 있으며, 제조단가도 낮출 수 있다.

[54] 본 발명의 이온 교환막 제조방법에서는 이온전도성 및 기계적 강도를 향상시키기 위해서 상기 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체에 탄소나노튜브, 바람직하게는 술폰화된 탄소나노튜브를 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 여기서 상기 술폰화된 탄소나노튜브는 도 4에 나타난 바와 같이 탄소나노튜브를 물이 존재하는 상태에서 황산암모늄과 혼합한 후, 200 내지 250°C의 온도에서 25 내지 40분간 가열할 경우 최적의 상태를 유지할 수 있다.

[55] 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체에 술폰화된 탄소나노튜브를 첨가한 후에는 공지의 방법에 따라 그 조성물을 캐스팅 또는 코팅법에 따라 지지체에 가하고 이를 건조하여 이온 이온막을 제조할 수 있다. 그 후 산처리 과정을 거칠 수 있는데, 이는 전해질막을 황산 수용액에 담그고 이를 끓는점에서 처리한 후 탈이온수로 세척 및 실내에서 약 24시간 방치함으로써 이루어진다. 이러한 과정을 통해 제조한 이온 교환막은 연료전지 또는 산화환원 유동 에너지 저장장치, 바람직하게는 바나듐산 화환원 유동 에너지 저장장치에 사용할 수 있다. 본 발명의 이온 교환막은 화학안정성, 기계적 강도 및 이온 전도성이

우수하면서도 이온선택성이 높은 장점이 있다.

[56]

[57] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[58]

발명의 실시를 위한 형태

[59]

<실시예 1>

[60]

이온 교환막의 제조 1

[61]

[62] 폴리스티렌(PS) 및 폴리이소프렌(PI)의 삼중 블록 공중합체를 Balsara, N, P. et al.(Macromolecules 1994, 27(5), 1216-1220)의 음이온 중합법에 따라 합성하였다(실시예 1-1 내지 1-3).

[63]

또한 J, Yeo, et al.(nanotechnology, 2012)의 방법에 따라 술폰화 및 가교를 진행하였다. 술폰화 및 가교 반응은 동시에 다음과 같이 진행되었다. 1 g의 PS-PI 또는 PS-PI-PS를 40 ml의 1,2-dichloroethane에 녹여 질소환경하에서 40°C로 유지하였다. 1.8 ml의 acetic anhydride와 5.4 ml의 1,2-dichloroethane를 섞어 0°C로 낮춘 후 0.5 ml의 96% sulfufic acid를 넣어 Acetic sulphate를 제조하였다. 이렇게 합성한 acetic sulphate를 즉시 고분자/1,2-dichloroethane 혼합액에 넣어 40°C에서 반응시켰다. 술폰화도는 반응 시간에 따라 조절되며 예를 들어 0.25h에 $SL = 17 \pm 3$ mol%, 1h 반응에 $SL = 37 \pm 4$ mol%, 4시간 반응으로 $SL = 49 \pm 2$ mol%, 그리고 6시간 반응으로 $SL = 63 \pm 3$ mol%를 얻었다. 본 반응은 20 ml의 2-propanol을 이용하여 반응을 종결시켰다.

[64]

삼중 블록 공중합체는 PS-PI-PS가 순차적으로 배열되고, 공중합체의 분자량은 30.3-62.4kg/mol 범위가 되도록 중합하였다. 합성된 모든 중합체의 분자량 분산 정도 (polydispersity indices, PDI)는 1.03보다 낮았다. 폴리이소프렌 블록의 선택적 수소화는 2L의 Parr 고압반응기에서 시클로헥산에 녹아있는 Ni-Al 촉매 하에서 83 °C, 420 psi 압력 조건으로 진행되었다. Ni-Al 촉매는 PI 사슬 0.5g당 0.1 M의 Nickel 2-ethylhexanoate in cyclohexane (Aldrich) 50ml와 1.0 M의 triethylaluminium in hexane (Aldrich) 20ml를 혼합하여 만들었다. 일반적으로 이중 블록 공중합체는 반응 첫 반응에서 수소화가 90%정도 진행이 되지만 삼중 블록 공중합체의 경우 첫 반응에서 80%의 수소화가 진행되었으며 이는 ^1H -NMR을 통해 확인하였다. 원하는 수소화 정도 (hydrogenation level, HL)를 얻기 위하여 여러 번의 반복된 수소화 반응을 진행하였다. 모든 ^1H -NMR 실험은 300 MHz Bruker AV300 분광계를 이용하여 확인하였으며 또한 이를 통해 스티렌은 수소화가 되지 않고 안전하게 유지되고 있음을 알 수 있었다. 또한 겔

투과크로마토그래피(Gel permeation chromatography, GPC)를 통하여 사슬의 파괴가 없었음을 확인하였다. 이때 아세틱설페이트를 이용한 술폰화 반응을 통해 PS의 술폰화 뿐만 아니라 남아있던 PI 이중결합의 가교 반응까지 동시에 진행되었다.

- [65] 삼중 블록 공중합체를 얻은 후 5중량% THF 용액에 녹여 용매 캐스팅(solvent casting)을 통해 양이온 교환막을 제조하였으며 그 두께는 30-60 μ m이었다. 양이온 교환막은 상온에서 약 3일 동안 N₂블랭킷(blanket)에서 건조를 시킨 후 5일 동안 50°C의 진공 오븐에서 건조시켰다.

[66]

[67] 비교예

- [68] 이중 블록 공중합체를 만든 것을 제외하고, 상기 실시예와 동일한 방법으로 D10[20] 이온교환막(비교예 1)을 제조하였다. 비교예 2는 시중에서 판매되는 나피온(nafion) 117 이온 교환막이다.

[69]

[70] <실시예 2>

[71] 이온 교환막의 성능 비교평가

[72]

- [73] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 이온 교환막들의 물성을 표 1에 나타내었다. 샘플명에서 D는 이중 블록 공중합체를 T는 삼중 블록 공중합체를 나타내며, 각각 전구체가 PS-PI, PS-PI-PS의 형태를 갖는다. 또한 D, T 옆의 숫자는 술폰화 반응을 보내기 전 PS 블록의 분자량(kg/mol)을 의미하며, 괄호 안의 숫자는 술폰화도를 나타낸다.

[74]

- [75] 표 1

[Table 1]

샘플명	분자량(kg/mol)	술포화도(mol%)	IEC값(mmol/g)	RH=95%에서의 상온 전도성(s/cm)	나노구조
실시예 1-1(T6[47])	6.5-12.6-6.8	47	1.85	0.1	라멜라
실시예 1-2(T12[30])	15.3-25-15.9	30	1.49	0.07	라멜라
실시예 1-3(T12[63])	18.6-24.6-19.2	63	2.47	0.08	라멜라
비교예 1(D10[20])	11.7-18.6	22	0.74	0.021	라멜라
비교예 2(Nafion 117)	1.1	-	0.99	0.1	-

[76] 표 1의 술포화도는 PS 블록 내에 치환되어있는 술포산의 몰%를 의미하며 양이온 교환막의 이온 전도성은 술포화도에 크게 의존한다. 술포화도는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 술포산기가 치환된 PS의 몰과 치환되지 않은 PS의 몰 비율을 이용하여 계산하였다. 양이온 교환막의 이온전도성과 술포화도의 상관관계는 가습환경(RH=95%)에서 술포화도를 달리해 가며 Impedance analyzer를 이용하여 전도도를 측정하였다. 물리적 가교점이 존재하지 않는 비교예 1의 이온 교환막의 경우 수용액 하에서의 기계적 안정성을 쉽게 잃기 때문에 VRFB 분리막으로 사용 시 내구성에 문제점이 있음을 확인할 수 있었다. 이에 반해 본 발명의 이온 교환막(실시예 1-1 내지 1-3)인 삼중 블록 공중합체의 경우 높은 내구성을 보였으며, 표 1에 나타낸 바와 같이 본 발명의 이온 교환막(실시예 1-1 내지 1-3)의 경우 시중의 Nafion 117과 비교하여 상응하는 수준의 수소 전도성을 보임을 확인할 수 있었다.

[77] 또한 본 발명에 따라 제조한 양이온 교환막의 이온 선택성을 확인하였다. 본 발명에 따른 양이온 교환막과 상용화된 Nafion 117을 각각 충/방전 후, 그리고 투과도 실험을 통해 분리막에 남아있는 V^{4+} 이온 농도를 ICP-AES를 통해 확인하였고 그 결과는 도 1 및 도 2와 같다.

[78] 도 1은 충/방전 후에 분리막에 흡착되어 남아있는 V^{4+} 이온 농도를 보여주는 결과이다. 본 발명에 따라 합성한 양이온 교환막을 사용할 경우 상용화된 Nafion 117보다 충/방전 후 잔여 V^{4+} 이온이 3배 가량 낮아짐을 확인할 수 있다. 도 2의 투과도 실험에서도 마찬가지로 크로스오버(cross-over) 현상을 나피온 117보다 약 2배 정도 감소시킴을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는, 본 발명에 따라

제조한 양이온 교환막에 형성된 나노미터 크기의 이온 채널이 V^{4+} 이온의 크로스오버를 막아주는 역할을 하기 때문이라 판단된다. 따라서 본 발명의 양이온 교환막을 사용할 경우 이온의 크로스오버 저감 특성이 향상되며 이는 RFB 전지의 내구성 뿐만 아니라 전지 성능에도 향상을 가져올 수 있다.

- [79] 다음으로 본 발명에 따라 제조한 양이온 교환막의 이온 전도도가 전지의 용량에 미치는 영향을 확인하였고 술폰화도를 달리하여 서로 다른 전도도를 가지는 양이온 교환막을 준비하였고, 이들을 이용하여 VRFB cell에서의 용량을 측정하였다. 양쪽 전극으로는 carbon felt와 graphite foil을 이용하였으며, V^{3+} 와 V^{4+} 용액을 양쪽에 주입하여 anolyte, catholyte로 이용하였다. $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 속도로 실험을 진행하였으며, 이때의 첫 번째 charge capacity를 비교해 보았다. 그 결과를 도 3에 나타내었다. 결론적으로 상용화된 나피온 117(Nafion 117) 및 본 발명에 따라 합성한 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체 양이온 교환막 T6(47), T12(30)이 충전 특성에서 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 즉, 도 3을 보면 알 수 있듯이 IEC값 1.49 mmol/g , 상온 전도도 0.07 S/cm 를 보이는 T12(30)의 경우 나피온과 흡사한 충전용량을 보이나, 이보다 높은 IEC값 1.85 mmol/g , 상온전도도 0.1 S/cm 를 갖는 T6(47)을 사용할 경우 충전 용량을 약 70%정도 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

[80]

[81] <실시예 3>[82] 술폰화된 탄소나노튜브를 함유하는 이온 교환막의 제조

[83]

- [84] 본 발명에 따라 제조한 이온 교환막의 기계적 내구성을 강화시키기 위한 방안으로 술폰화된탄소나노튜브(CNT)가 첨가된 양이온 교환막을 제조하였다. 탄소나노튜브는 상용화된 제품(Carbon nanotube single walled, Aldrich)을 구입하였으며, 술폰화 과정은 도 4에 나타난 바에 따라 진행하였다.

- [85] 술폰화 반응 전후 CNT의 확연히 다른 중합체 내 분산도 차이를 통해 CNT 표면에 술폰산이 효과적으로 치환되었음을 확인할 수 있었다. 술폰산의 치환 정도는 반응시킨 CNT와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 비율을 달리하여 쉽게 조절 가능하다. CNT는 잘 알려진 소수성 물질로써 용액 내에서 분산이 용이하지 않다. 하지만 술폰산이CNT표면에 높은 비율로 치환된 경우 용액 내에서 확연히 다른 분산도를 확인할 수 있었으며, 이를 통해 CNT표면에 술폰산이 높은 비율로 치환되었음을 알 수 있었다. 이온 교환막 내부에 균일하게 분산되어있는 SO_3H CNT의 존재는 교환막의 기계적 안정성 및 이온 전도성 전도도를 동시에 향상시키는 역할을 제공할 수 있다.

[86]

[87] <실시예 4>[88] 술폰화된 탄소나노튜브 함유 이온 교환막의 성능 비교평가

[89]

- [90] 도 5에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따라 제조한 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체 T12(63)에 약 3중량% SO_3H CNT가 첨가된 이온 교환막을 이용하여 동일한 조건에서 충/방전 실험을 진행하였다. 0.75V - 1.8 V의 범위에서 실험을 진행하였으며, 이때의 충/방전 속도는 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 고정하였다. 전지의 양쪽 전극에 V^{3+} 와 V^{4+} 용액을 주입하고, 준비한 분리막을 가운데에 끼워넣어 전지를 준비하였다. 총 5 cycle을 진행하였으며, 각각의 단계에서의 CE (capacity efficiency), VE (voltage efficiency), EE (energy efficiency)를 계산하여 지속된 단계에서의 특성변화를 비교해 보았다. 도 5에 나타낸 바와 같이, 술폰화된 탄소나노튜브 함유 이온 교환막의 경우 전지의 성능이 현저히 향상됨을 확인할 수 있다. 도 5의 위쪽 결과를 보면, 그동안 문제가 되어왔던 지속된 충/방전에 따라 전기 용량이 감소 되는 문제를 크게 완화시킨 것을 알 수 있다. 이는 고분자 분리막 내에 잘 분산된 CNT가 내구성을 크게 향상시킨 결과라 할 수 있다. 다음으로 도 5의 아래쪽 결과는, nafion 117과 T12(63)분리막의 첫번째 충/방전 곡선을 같이 비교해 보았으며, 또한 그때의 CE, VE, EE의 값을 옆에 같이 정리하였다. 특히 계속된 충/방전에 따른 전기용량 감소가 완화되었고, 안정된 충/방전 효율을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한 처음의 충/방전 곡선을 Nafion 117, T12(63)와 비교해 보았을 때 가장 높은 전기용량의 값을 가지며, 전체적인 효율 또한 높은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 표면에 술폰산으로 치환된 CNT가 효과적으로 양이온 교환막에 존재하고 있으며, 이온 교환막의 내구성을 크게 향상시킴과 동시에 이온 전도도에도 영향을 주는 것을 반영하는 결과이다.

[91]

[92] <실시예 5>[93] 이온 교환막의 제조 2

[94]

[95] 폴리스티렌(PS) 및 폴리이소프렌(PI)의 삼중 블록 공중합체를 Balsara, N. P. et al. (Macromolecules 1994, 27(5), 1216-1220)의 음이온 중합법에 따라 합성하였다.

[96] 또한 J, Yeo, et al. (nanotechnology, 2012)의 방법에 따라 술폰화 및 가교를 진행하였다. 술폰화 및 가교 반응은 동시에 다음과 같이 진행되었다. 1 g의 PS-PI 또는 PS-PI-PS을 40 ml의 1,2-디클로로에테인(1,2-dichloroethane)에 녹여 질소환경하에서 40°C 로 유지하였다. 3 ml의 아세트 무수물(acetic anhydride)와 9 ml의 1,2-dichloroethane를 섞어 0°C 로 낮춘 후 0.9 ml의 96% 황산(sulfuric acid)을 넣어 아세트 설페이트(Acetic sulphate)를 제조하였다. 이렇게 합성한 acetic sulphate를 즉시 고분자/1,2-dichloroethane 혼합액에 넣어 40°C 에서 반응시켰다. 술폰화도는 반응 시간에 따라 조절되며 예를 들어 0.25h에 $\text{SL} = 17 \pm 3 \text{ mol}\%$, 1h 반응에 $\text{SL} = 37 \pm 4 \text{ mol}\%$, 4시간 반응으로 $\text{SL} = 49 \pm 2 \text{ mol}\%$, 그리고 6시간 반응으로 $\text{SL} = 63 \pm 3 \text{ mol}\%$ 를 얻었다. 본 반응은 20 ml의 2-프로판올(2-propanol)을 이용하여 반응을 종결시키고 30분 동안 교반시켰다.

반응물을 air-blowing을 통해 1,2-dichloroethane을 모두 증 시킨 후, THF에 녹였다. 셀룰로스 투석막(Cellulose dialysis membrane)과 증류수를 이용하여 투석시켰다. 이때 증류수의 pH가 순수한 증류수의 pH와 같아질 때까지 투석을 10일간 지속하였다. 다음으로 생성물을 진공 오븐에 25°C에서 7일 동안 건조하고, ¹H-NMR을 통하여 술폰화 정도를 계산하였다.

- [97] 삼중 블록 공중합체는 PS-PI-PS가 순차적으로 배열되고, 공중합체의 분자량은 각각 20~50 kg/mol 범위가 되도록 중합하였다. 합성된 모든 중합체의 분자량 분산 정도 (polydispersity indices, PDI)는 1.03보다 낮았다.
- [98] CNT(Carbon nanotube, single walled, Sigma-Aldrich, 704121) 질량 보다 많은 양의 (NH₄)₂SO₄를 D.I.water에 녹여 초음파발생장치(sonicator)를 이용하여 30분씩 5 사이클 정도로 충분히 CNT를 분산시켰다. 감압증류기로 물을 모두 증발시킨 후 위의 혼합물을 오일 배스를 이용하여 235°C로 가열시키고 30분 동안 반응시켰다. 반응 후 정제하고 건조하였다.
- [99] 삼중 블록 공중합체를 얻은 후 5중량%에 해당하는 술폰화된 CNT 및 Al₂O₃를 DMAC(Dimethylacetamide) 0.25ml에 녹이고 분산이 되도록 초음파 처리하였다. 잘 분산된 솔루션을 테플론으로 이루어진 틀에 부은 후 65°C 오븐에서 3일 동안 용액을 증발시켰다. 진공 오븐에 25°C에서 7일, 80°C에서 7일 건조한 후 테플론 틀을 제거한 후 사용하였다. 그 결과 제조된 이온 교환막의 두께는 120-150 μ m이었다.

[100]

[101] <실시예 6>

[102] 이온 교환막의 성능 비교평가2

[103]

[104] 1) 고정전지와 플로우 전지에서의 성능 비교

[105] 플로우 전지(flow cell)에서 분리막의 성능이 고정전지(static cell)에 비해 어느 정도 향상되었는지를 확인하기 위하여 나피온(Nafion)을 이용하여, 동일한 전류밀도 (10mA/cm²)에서 실험을 진행하였다. 그 결과 플로우 전지에서 초기 용량이 약 12% 향상된 값을 가지는 것을 알 수 있다(도 6의 왼쪽 그림 참조). 또한 CE (75 → 84%), VE(95 → 95%), EE(71 → 80%)로써 전지의 효율이 크게 향상되었다(도 6 오른쪽 그림 참조). 뿐만 아니라, 충/방전 곡선의 전압차를 비교해 보았을 때, 전지에서의 분극화가 이전에 비해 줄어든 것을 확인할 수 있다(도 6 왼쪽 그림 참조). 이러한 결과들을 통해서 플로우 시스템 환경 하에서 전해액들이 보다 효율적으로 레독스 반응에 참여하게 되었으며, 전극 내에서 한쪽으로 고여 있지 않고 균일한 상태로 존재한 결과라 할 수 있다.

[106]

[107] 2) 이온교환막의 기계적 강도에 따른 전기화학적 특성 변화

[108] 이온교환막의 기계적 강도에 따른 전기화학적 특성을 비교해 보기 위하여, 이온교환막의 분자량을 증가시켜 그 특성을 비교해 보았다. 그 결과

이온교환막의 분자량에 따라 확연히 다른 전기화학적 특성을 보이는 것을 확인하였다. 기존의 T12(63)의 경우 충전곡선에 비해 상대적으로 짧은 방전을 가지고 있으며 이들의 용량 또한 매우 작음을 알 수 있다. 이는 이온교환막의 낮은 기계적 강도로 인하여 방전시 전압이 급격히 떨어진다고 예상할 수 있다. 하지만 증가된 분자량의 이온교환막(T24(40))의 경우 이전에 비해 월등히 향상된 용량과 안정된 충전곡선을 가지는 것을 확인하였다(도 7 참조). 이러한 결과들을 통해 이온교환막의 기계적 강도가 전지의 안정성과 성능을 향상시키는 중요한 요소라는 것을 확인할 수 있었다.

[109]

[110] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

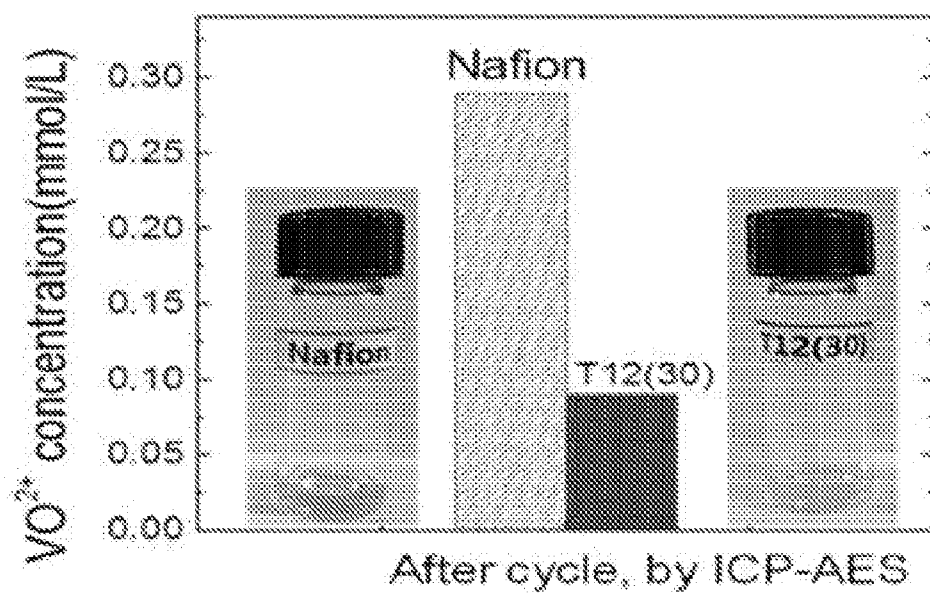
[111]

청구범위

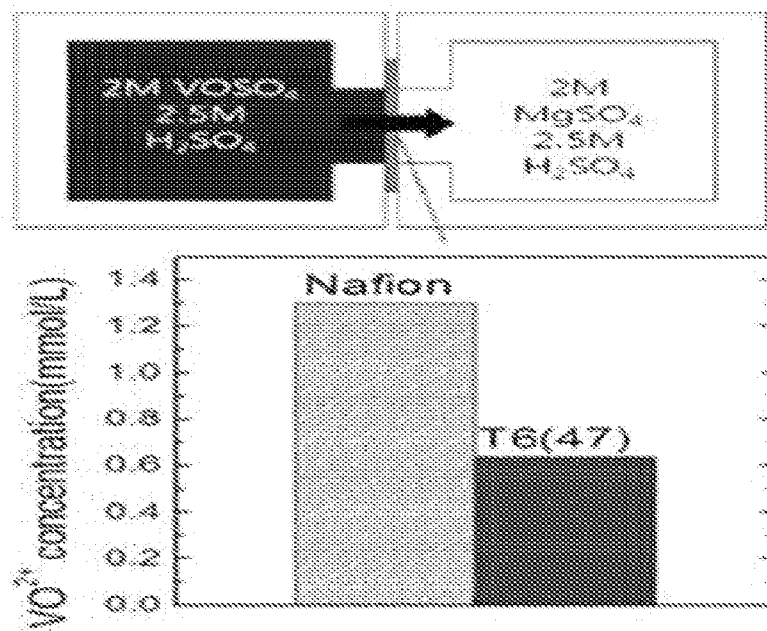
- [청구항 1] 제1 술폰화 블록, 가교 블록 및 제2 술폰화 블록이 순차적으로 배열된 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체, 및 탄소나노튜브(CNT)를 포함하는 이온 교환막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 술폰화 블록은 폴리스티렌 블록인 이온 교환막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 가교 블록은 폴리이소프렌 블록인 이온 교환막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 가교는 가교 블록에서만 형성된 이온 교환막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 가교 블록에서의 가교도는 0.5 내지 5%인 이온 교환막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 술폰화는 상기 술폰화 블록에서 이루어지고, 상기 술폰화 블록에서의 술폰화도는 25 내지 65%인 이온 교환막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체의 단일 단량체 블록 각각의 분자량은 20 내지 150kg/mol인 것을 특징으로 하는 이온 교환막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 술폰화된 탄소나노튜브인 이온 교환막.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 술폰화된 탄소나노튜브가 이온 교환막 100중량부를 기준으로 1 내지 5 중량부 포함된 이온 교환막.
- [청구항 10] 제1항의 이온 교환막을 포함하는 산화환원 유동 에너지 저장장치.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 산화환원 유동 에너지 저장장치는 바나듐 산화환원 유동 에너지 저장장치인 산화환원 유동 에너지 저장장치.
- [청구항 12] 제1 술폰화 블록, 가교 블록 및 제2 술폰화 블록이 순차적으로 배열된 삼중 블록 공중합체를 제조하는 단계; 상기 가교 블록의 이중 결합 중 적어도 일부를 수소화하는 단계; 상기 술폰화 블록의 적어도 하나 이상을 술폰화하는 단계; 및 상기 가교 블록을 가교하여 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체를 얻는 단계를 포함하는 이온 교환막 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 술폰화 블록은 폴리스티렌 블록이고, 상기 가교 블록은 폴리이소프렌블록인 제조방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 가교 및 술폰화는 아세틱설페이트를 이용하여 동시에 진행되는 제조방법.
- [청구항 15] 제12항에 있어서, 상기 가교된 술폰화 삼중 블록 공중합체에 술폰화된 탄소나노튜브를 첨가하는 단계를 더 포함하는 제조방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 술폰화된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브를

수용액상의 황산암모늄과 혼합한 후, 200 내지 250°C의 온도에서 25 내지 40분간 가열하여 제조하는 제조방법.

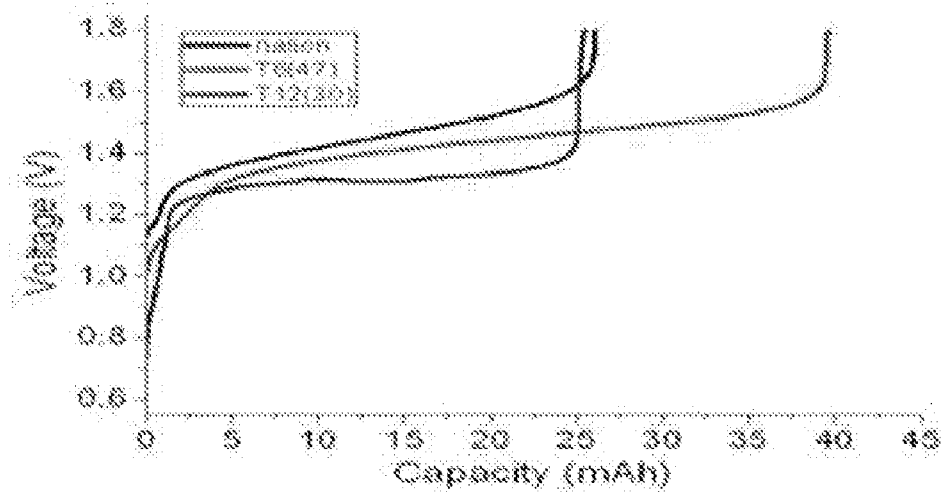
[Fig. 1]



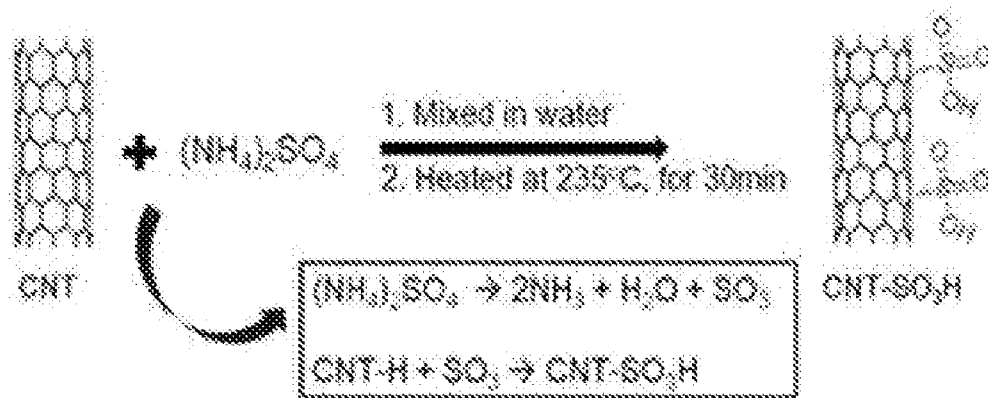
[Fig. 2]



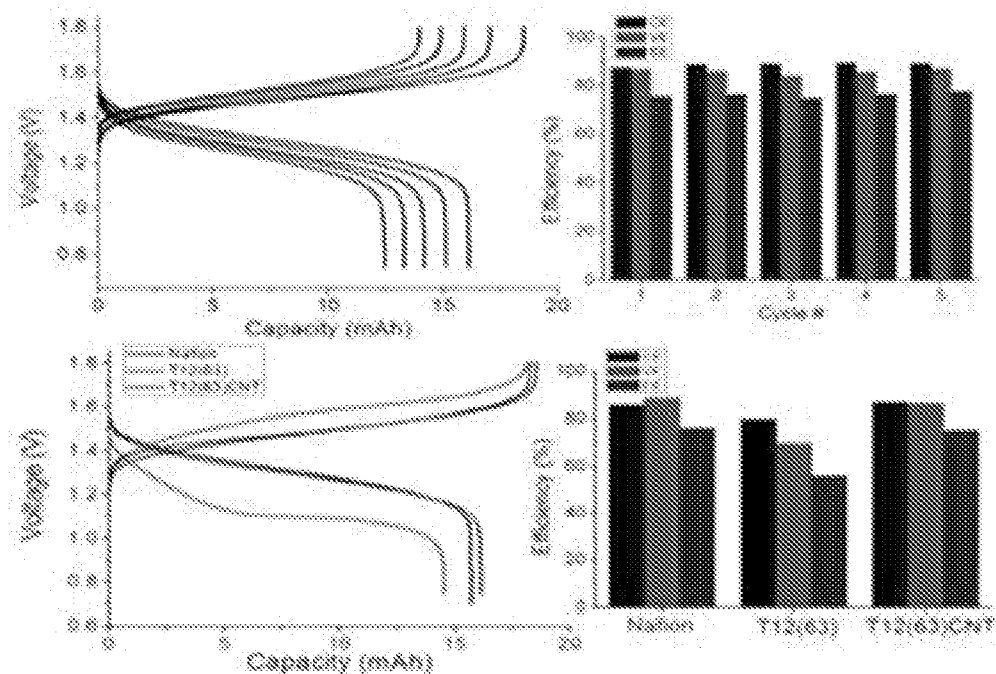
[Fig. 3]



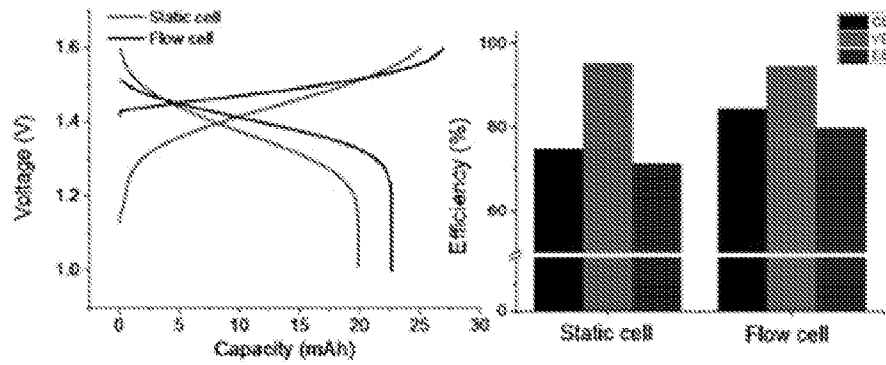
[Fig. 4]



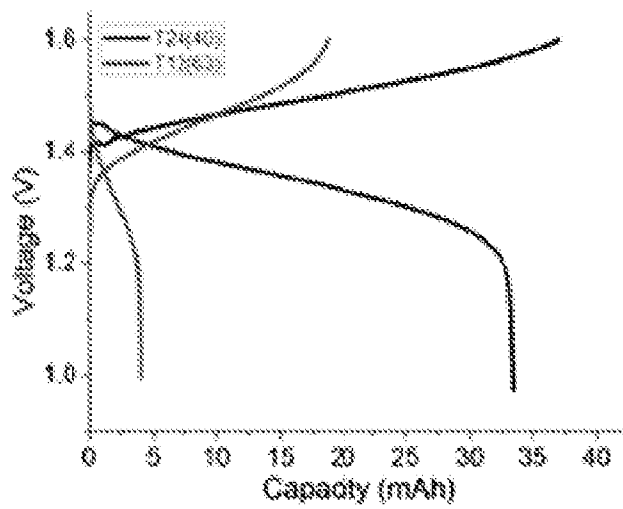
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/011368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/10(2006.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, C08L 53/00(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/10; C08F 297/04; H01B 1/06; H01M 8/02; C01B 31/02; H01B 1/20; C08F 236/10; C08J 5/22; C08L 53/00; C08K 3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: sulfonation block, crosslinking block, triblock copolymer, carbon nano tube, ion exchange membrane, redox flow energy storage device, sulfonation degree, crosslinking degree

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0048519 A (INDUSTRY-ACADEMIA COOPERATION GROUP OF SEJONG UNIVERSITY) 10 May 2013 See paragraphs [0013]-[0015] and [0025]-[0036]; claims 1-16; the examples; and figure 2.	12-14
Y		1-11,15,16
Y	KR 10-2013-0040022 A (CHUNG ANG UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 23 April 2013 See paragraphs [0017]-[0030]; claims 1-6; manufacturing examples 1 and 2; and examples 1-5.	1-11,15,16
A	KR 10-2011-0128817 A (KURARAY CO., LTD.) 30 November 2011 See paragraphs [0001], [0034]-[0059], [0067], [0068] and [0092]-[0096]; synthetic examples 1-3; manufacturing example 1-4; and examples 1-3.	1-16
A	JP 2007-103375 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 April 2007 See claims 1-21; synthetic example 1; and example 1.	1-16
A	JP 2012-015118 A (SHOWA DENKO KK) 19 January 2012 See paragraphs [0023]-[0030], [0036], [0051] and [0059]-[0067]; and claims 1-13.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 MARCH 2015 (17.03.2015)

Date of mailing of the international search report

18 MARCH 2015 (18.03.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/011368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0048519 A	10/05/2013	KR 10-1350382 B1	06/01/2014
KR 10-2013-0040022 A	23/04/2013	NONE	
KR 10-2011-0128817 A	30/11/2011	CN 102318011 A	11/01/2012
		CN 102318011 B	29/10/2014
		EP 2400507 A1	28/12/2011
		JP 5449314 B2	19/03/2014
		US 2011-0300469 A1	08/12/2011
		WO 2010-095562 A1	26/08/2010
JP 2007-103375 A	19/04/2007	CN 1944503 A	11/04/2007
		CN 1944503 B	21/11/2012
		JP 4611956 B2	12/01/2011
		KR 10-0668357 B1	12/01/2007
		US 2007-0104993 A1	10/05/2007
		US 7842410 B2	30/11/2010
JP 2012-015118 A	19/01/2012	CN 1890829 A	03/01/2007
		EP 1692737 A1	23/08/2006
		EP 1692737 B1	13/02/2008
		JP 2005-187811 A	14/07/2005
		JP 5025079 B2	12/09/2012
		JP 5436505 B2	05/03/2014
		KR 10-0798121 B1	28/01/2008
		KR 10-2006-0101516 A	25/09/2006
		US 2007-0114497 A1	24/05/2007
		US 7674402 B2	09/03/2010
		WO 2005-055351 A1	16/06/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/10(2006.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, C08L 53/00(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/10; C08F 297/04; H01B 1/06; H01M 8/02; C01B 31/02; H01B 1/20; C08F 236/10; C08J 5/22; C08L 53/00; C08K 3/04 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 술폰화 블록, 가교 블록, 삼중 블록 공중합체, 탄소나노튜브, 이온 교환막, 산화환원 유동 에너지 저장장치, 술폰화도, 가교도																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2013-0048519 A (세종대학교산학협력단) 2013.05.10 단락 [0013]-[0015] 및 [0025]-[0036]; 청구항 1-16; 실시예; 및 도면 2 참조.</td> <td>12-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-11, 15, 16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2013-0040022 A (중앙대학교 산학협력단) 2013.04.23 단락 [0017]-[0030]; 청구항 1-6; 제조예 1 및 2; 및 실시예 1-5 참조.</td> <td>1-11, 15, 16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2011-0128817 A (가부시키키가이샤 구라레) 2011.11.30 단락 [0001], [0034]-[0059], [0067], [0068] 및 [0092]-[0096]; 합성에 1-3; 제조예 1-4; 및 실시예 1-3 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-103375 A (삼성에스디아이 주식회사) 2007.04.19 청구항 1-21; 합성에 1; 및 실시예 1 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-015118 A (쇼와 덴코 가부시키키가이샤) 2012.01.19 단락 [0023]-[0030], [0036], [0051] 및 [0059]-[0067]; 및 청구항 1-13 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2013-0048519 A (세종대학교산학협력단) 2013.05.10 단락 [0013]-[0015] 및 [0025]-[0036]; 청구항 1-16; 실시예; 및 도면 2 참조.	12-14	Y		1-11, 15, 16	Y	KR 10-2013-0040022 A (중앙대학교 산학협력단) 2013.04.23 단락 [0017]-[0030]; 청구항 1-6; 제조예 1 및 2; 및 실시예 1-5 참조.	1-11, 15, 16	A	KR 10-2011-0128817 A (가부시키키가이샤 구라레) 2011.11.30 단락 [0001], [0034]-[0059], [0067], [0068] 및 [0092]-[0096]; 합성에 1-3; 제조예 1-4; 및 실시예 1-3 참조.	1-16	A	JP 2007-103375 A (삼성에스디아이 주식회사) 2007.04.19 청구항 1-21; 합성에 1; 및 실시예 1 참조.	1-16	A	JP 2012-015118 A (쇼와 덴코 가부시키키가이샤) 2012.01.19 단락 [0023]-[0030], [0036], [0051] 및 [0059]-[0067]; 및 청구항 1-13 참조.	1-16
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	KR 10-2013-0048519 A (세종대학교산학협력단) 2013.05.10 단락 [0013]-[0015] 및 [0025]-[0036]; 청구항 1-16; 실시예; 및 도면 2 참조.	12-14																					
Y		1-11, 15, 16																					
Y	KR 10-2013-0040022 A (중앙대학교 산학협력단) 2013.04.23 단락 [0017]-[0030]; 청구항 1-6; 제조예 1 및 2; 및 실시예 1-5 참조.	1-11, 15, 16																					
A	KR 10-2011-0128817 A (가부시키키가이샤 구라레) 2011.11.30 단락 [0001], [0034]-[0059], [0067], [0068] 및 [0092]-[0096]; 합성에 1-3; 제조예 1-4; 및 실시예 1-3 참조.	1-16																					
A	JP 2007-103375 A (삼성에스디아이 주식회사) 2007.04.19 청구항 1-21; 합성에 1; 및 실시예 1 참조.	1-16																					
A	JP 2012-015118 A (쇼와 덴코 가부시키키가이샤) 2012.01.19 단락 [0023]-[0030], [0036], [0051] 및 [0059]-[0067]; 및 청구항 1-13 참조.	1-16																					
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																							
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																							
국제조사의 실제 완료일 2015년 03월 17일 (17.03.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 03월 18일 (18.03.2015)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82 42 472 7140		심사관 한인호 전화번호 +82-42-481-3362 																					

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/011368

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0048519 A	2013/05/10	KR 10-1350382 B1	2014/01/06
KR 10-2013-0040022 A	2013/04/23	없음	
KR 10-2011-0128817 A	2011/11/30	CN 102318011 A CN 102318011 B EP 2400507 A1 JP 5449314 B2 US 2011-0300469 A1 WO 2010-095562 A1	2012/01/11 2014/10/29 2011/12/28 2014/03/19 2011/12/08 2010/08/26
JP 2007-103375 A	2007/04/19	CN 1944503 A CN 1944503 B JP 4611956 B2 KR 10-0668357 B1 US 2007-0104993 A1 US 7842410 B2	2007/04/11 2012/11/21 2011/01/12 2007/01/12 2007/05/10 2010/11/30
JP 2012-015118 A	2012/01/19	CN 1890829 A EP 1692737 A1 EP 1692737 B1 JP 2005-187811 A JP 5025079 B2 JP 5436505 B2 KR 10-0798121 B1 KR 10-2006-0101516 A US 2007-0114497 A1 US 7674402 B2 WO 2005-055351 A1	2007/01/03 2006/08/23 2008/02/13 2005/07/14 2012/09/12 2014/03/05 2008/01/28 2006/09/25 2007/05/24 2010/03/09 2005/06/16