



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월12일

(11) 등록번호 10-2780640

(24) 등록일자 2025년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/0239 (2016.01)

H01M 8/0245 (2016.01) H01M 8/1011 (2016.01)

H01M 8/1032 (2016.01) H01M 8/1053 (2016.01)

H01M 8/1058 (2016.01) H01M 8/1088 (2016.01)

H01M 8/18 (2015.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/2243 (2013.01)

C08J 5/2275 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7024364

(22) 출원일자(국제) 2017년02월03일

심사청구일자 2022년01월18일

(85) 번역문제출일자 2018년08월23일

(65) 공개번호 10-2018-0101593

(43) 공개일자 2018년09월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/016538

(87) 국제공개번호 WO 2017/155648

국제공개일자 2017년09월14일

(30) 우선권주장

62/290,692 2016년02월03일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130112976 A*

US20080020256 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

캠엑스 파워 엘엘씨

미합중국 02421, 메사추세츠주, 렉싱턴, 하트웰
애비뉴 35

(72) 발명자

트레거 잭

미국 02169 메사추세츠주 퀸시 유닛 604 코브 웨
이 200

(74) 대리인

특허법인더웨이브

전체 청구항 수 : 총 16 항

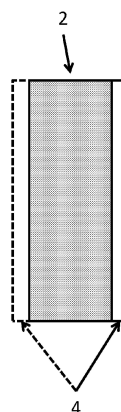
심사관 : 김유진

(54) 발명의 명칭 바이폴라 이온노머 막

(57) 요약

전기화학 또는 연료 셀에 유용한 막이 제공된다. 막은 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자와 공유 또는 이온 결합되는 술폰화 폴리머로 이루어지거나 이를 포함할 수 있다. 결과 형성되는 막은 우수한 이온 전도성 및 선택도를 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/0239 (2013.01)
H01M 8/0245 (2013.01)
H01M 8/1011 (2013.01)
H01M 8/1032 (2013.01)
H01M 8/1053 (2013.01)
H01M 8/1058 (2013.01)
H01M 8/1088 (2013.01)
H01M 8/188 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

부직 또는 미세다공성 지지 필름;

술폰화 폴리머; 및

상기 술폰화 폴리머의 술폰산에 공유 또는 이온 결합되는, 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자를 포함하고, 상기 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자는 한 면 상에만 포함되는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 헤테로시클릭 분자는 상기 술폰화 폴리머에 결합 후 9.0 미만의 pKa를 가지는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 막의 Gurley 공기투과율 수치가 86,400sec/10cc 0.20in² 보다 큼;

양성자 비저항이 20 ohm cm² 이하임; 또는

바나듐 수송이 1.0M 바나딜 설페이트/3M 황산 내 1.1 x 10⁻⁴ moles/day cm² 이하임

을 특징으로 하는 막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 헤테로시클릭 분자는 일차 아민 치환기를 포함하는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 헤테로시클릭 분자는 아데닌, 아미노이소퀴놀린, 아미노벤즈이미다졸, 아미노이미다조피리딘, 4-아미노피페리딘 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 술폰화 폴리머는 퍼(플루오로술폰산/폴리테트라플루오로에틸렌) 코폴리머, 술폰화 폴리스티렌, 술폰화 트리플루오로폴리스티렌, 술폰화 폴리스티렌-디비닐벤젠 코폴리머, 술폰화 스티렌-부타디엔, 술폰화 폴리파라페닐렌, 술폰화 폴리(에테르에테르케톤), 술폰화 폴리(에테르-케톤-에테르-케톤-케톤), 술폰화 폴리술폰, 술폰화 폴리(에테르술폰), 술폰화 2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드, 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤), 술폰화 폴리이미드, 술폰화 폴리포스파젠, 술폰화 폴리벤즈이미다졸, 술폰화 폴리페닐술폰, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-그래프트-폴리(스티렌 술폰산), 술폰화 폴리(아릴렌 티오에테르 케톤), 술폰화 폴리(아릴렌 티오에테르 케톤 케톤), 술폰화 폴리 플루오레닐 에테르 케톤, 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 술폰화 폴리머는 부직 또는 미세다공성 지지 필름과 결합됨, 또는

상기 술폰화 폴리머는 상기 부직 또는 미세다공성 지지 필름 내 복수의 기공 내에 하우징됨을 특징으로 하는 막.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 헤테로시클릭 분자는 일차 아민 치환기를 포함하고, 술폰화 폴리머의 술폰산에 결합되는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 부직 또는 미세다공성 지지 필름은 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리올레핀, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스, 혼합 셀룰로오스 에스테르, 또는 이의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 10

전기화학 셀로서

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드 및 캐소드 사이에 배치되는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 셀.

청구항 11

제10항에 있어서,

헤테로시클릭 분자가 상기 애노드에 근접하는 면 상에 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 셀.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 전기화학 셀이 배터리 형태이고, 상기 배터리가 애노드 액 및 캐소드 액을 추가로 포함하고, 상기 애노드 액 및 상기 캐소드 액이 바나듐을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 셀.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 전기화학 셀은 바나듐 레독스 배터리인 전기화학 셀.

청구항 14

제10항에 있어서,

헤테로시클릭 분자가 술폰아미드, 산 무수물 또는 에스테르를 통하여 상기 술폰화 폴리머에 공유결합되는 것을 특징으로 하는 전기화학 셀.

청구항 15

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 막의 제조 방법으로서,

술폰화 폴리머의 적어도 한 표면을 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자를 포함하는 용액과 반응 시간 동안 반응

온도에서 접촉시켜 필름을 형성하는 단계;
 상기 필름을 상기 용액으로부터 제거하는 단계; 및
 상기 필름을 건조하는 단계
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 막의 제조 방법으로서,
 다공성 지지막의 기공을 술폰화 폴리머 용액으로 충전하는 단계;
 상기 용액을 건조시켜 고체 필름을 형성하는 단계;
 상기 고체 필름을 승온에서 어닐링하는 단계; 및
 상기 고체 필름의 적어도 한 면을 헤테로시클릭 분자 용액과 반응 시간 동안 반응 온도에서 접촉시키는 단계
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본원은 2016. 2. 3자로 출원된 미국 가출원 제 62/290,692호 종속하며 이에 대한 우선권을 주장한다.

[0003] 정부 권리에 대한 진술

[0004] 본 발명은 미국 에너지부에 의하여 수여된 계약 제 DE-SC0006457호 하에 정부 보조로 행하여졌다. 정부는 본 발명에 있어서 특정 권리를 가진다.

[0005] 기술 분야

[0006] 본원 개시는 전기화학 셀 내 세퍼레이터로서 이용과 같은 전기화학적 용도에 사용하기 위한 이온 교환막에 관한 것이다.

배경 기술

[0007] 바나듐 레독스 플로우 배터리(VRB)는 다량의 재생 에너지를 액체 형태로 경제적으로 저장할 수 있고, 풍력 및 태양, 또는 오프-피크 발전의 저장과 같은 간헐적 재생가능 동력 발전소 내 에너지 어큐뮬레이터로서 유용한, 대략 20 Wh/리터의 에너지 밀도를 가지는 견고한, 멀티-K Hw 장수명 플로우 배터리이다. VRB는 막의 양 면 위의 카본 펠트 애노드 및 캐소드와 접촉하는 이온 투과성 막에 의하여 분리되는 전기화학적 반쪽셀들을 통하여 저장

탱크로부터 충전된 애노드 액 및 캐소드 액을 펌핑함에 의하여 작동한다. 셀는 전하 균형이 이온 투과성 막을 통하여 흐르는 이온, 대개 양성자에 의하여 유지되면서, 전자가 애노드 액으로부터 전력 부하를 통하여 캐소드 액으로 흐름에 의하여 방전된다.

[0008] 음극 반쪽셀 $V^{2+} \longleftrightarrow V^{3+} + e^{-}$ $E_o = -0.255V$

[0009] 양극 반쪽셀 $e^{-} + VO_2^{+} + 2H^{+} \longleftrightarrow VO^{2+} + H_2O$ $E_o = 1.00V$

[0010] 전체 $VO_2^{+} + 2H^{+} + V^{2+} \longleftrightarrow VO^{2+} + H_2O + V^{3+}$ Net $E_o = 1.255V$

[0011] 바나듐 이온은 애노드 액(V^{3+} / V^{2+} 커플) 및 캐소드 액(VO^{2+} / VO_2^{+} 커플) 모두를 구성하며, 이는 세퍼레이터가 누출되더라도, 상기 누출 종의 조성은 애노드 액과 캐소드 액 모두에 대하여 동일하고 단지 충전 상태만 변화하므로 화학적 상호 오염이 없기 때문에 배터리 수명을 크게 단순화하고 개선시킨다.

[0012] VRB 실현 가능성을 지원하는 핵심적 요소는 이온전도성 세퍼레이터 막이다. 그러나, 현재의 VRB's는 현재로서 알려진 세퍼레이터를 통한 유해한 바나듐 이온 투과로 인하여 단지 75-80%의 왕복 충/방전 효율을 가진다. 이상적인 막은 낮은 바나듐 이온 투과도를 가지고, 바나듐 오염에 저항하고, 높은 양성자 전도성, 우수한 산화 및 산성 화학물질 안정성, 우수한 기계적 강도 및 저비용을 가질 것이다. 퍼플루오로술폰산(PFSA) 막으로서 또는 상품명 Nafion[®]으로 알려진, 술폰화 테트라플루오로에틸렌계 플루오로폴리머-코폴리머 양이온 교환막이 그의 상대적으로 우수한 화학적 안정성, 긴 수명, 우수한 사이클 특성, 높은 기계적 강도 및 높은 양성자 전도성으로 인하여 최신의 VRB 세퍼레이터로 되었다.

[0013] 그러나, PFSA 막은 고비용, 바나듐 오염 및 특히 바나듐-이온 투과를 포함하는 많은 불리한 점들을 가진다. 바나듐-이온 투과는 충전된 VRB를 공회전으로 방전시키고, 또한 작동 중 쿨롬 효율을 감소시켜, 6%의 자기 방전 및 방전 전류에 따른 비효율성을 초래할 수 있다. 또한, 바나듐-이온은 수화 수를 운반하고, 막을 통한 바나듐-이온 투과는 VRB의 수분 평형을 변화시킬 수 있다. 오염은 막을 파괴시키지 않을지라도, 주기적인 막의 제거 및 세척을 필요로 하게 한다. 상대적으로 높은 막의 비용 또한 전체적인 VRB 비용 감소에 대한 근본적인 도전을 제시한다. 따라서, 바나듐 이온 누출, 막 오염 및 고비용으로 인하여, PFSA 막을 이러한 단점들에 접근하는 대안적인 막으로 대체하는 것에 많은 관심이 있다.

[0014] 음이온 양이온-교환 양성자-전도성 막 위에 얇은 양이온성 코팅으로 구성되는 바이폴라 막은, Donnan 배제 효과로도 알려진, 산성 매질 내 양성자화 후 양이온의 다른 전하와 쿨롬 반발력에 기초한 양이온 선택도를 보였다. 상기 Donnan 효과는 침투하는 양이온 전하에 따라 기하급수적으로 증가하며, 따라서, 다가 양이온이 1가 양성자보다 더 큰 정도로 반발된다.

[0015] Ogumi는 양이온-교환 PFSA (Nafion[®]) 상에 중합되는 4-비닐피리딘 플라즈마로 구성되는 바이폴라 막으로 산성 매질 내에서 2가 Fe^{2+} 와 1가 Li^{+} 사이에 수송 선택성을 입증하였다. 상기 4-비닐피리딘은 산성 매질 내에서 양성자화되어 1가 양이온 침투보다 2가 양이온 침투에 더 반발하고 억제하는 양전하를 획득한다. Sata는 PFSA 필름 상으로 화학적으로 그래프팅되는 폴리에틸렌이민과 같은, 지방족 아민 및 폴리아민으로 구성되는 바이폴라 막이 연속 전기투석 농도의 해수 내에서 1가 양이온 선택 투과성을 보였음을 보고한다.

[0016] 이러한 원리는 VRB 막 내에서도 입증되었다. Luo는 그래프팅되지 않은 Nafion 117[®]과 비교하여 Nafion 117 상으로 그래프팅된 폴리에틸렌이민(PEI)로 구성되는 막으로 VO^{2+} 수송의 20배 감소를 보고하였다. 최종 결과는 5% 그래프팅된 PEI-Nafion 117[®]를 비개질된 Nafion 117[®] 막과 비교할 때, 93.8에서 97.3%로 쿨롬 효율의 증가였다. 그러나, PEI 그래프팅된 막의 양성자 전도성 또한 대략 30% 바람직하지 않게 감소하였다.

[0017] 바이폴라 막 내 일차 및 이차 아민은 비교적 높은 염기도, 예를 들어 약 9 보다 큰 pKa를 가질 수 있으며, 양성자화될 때, 충분히 강한 Donnan 효과를 가져 양성자 수송을 원치 않은 정도로 억제할 수 있다. 또한, 일차 및 이차 지방족 아민 및 폴리아민은 V^{5+} 이온에 의한 산화에 대하여 안정하지 않을 수 있다. 따라서, 상기한 이유로 일차 또는 이차 아민 또는 폴리아민을 함유하지 않는 바이폴라 VRB 막을 제공하는 것이 바람직하다.

[0018] 직접 메탄올 연료 셀는 PFSA 및 기타 술폰화 폴리머와 같은 양성자 전도성 막을 이용한다. 이러한 막은 막을 통

한 메탄올 크로스오버에 의하여 자기 방전이 야기되어 연료 셀 효율을 낮춘다는 문제점을 가진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 발명의 개요

[0020] 다음의 개요는 본 발명 고유의 혁신적 특징들 중 일부의 이해를 용이하게 하기 위하여 제공되는 것이며 완전한 기재인 것으로 의도되지 않는다. 명세서 전체, 청구항, 도면 및 요약서를 전체적으로 고려함으로써 본 발명의 다양한 측면들의 완전한 이해가 얻어질 수 있다.

[0021] 본 발명의 목적은 양성자 전도성을 유지 또는 개선하면서 감소된 바나듐-이온 투과를 가지는, VRB에 대한 바람직한 이온 투과 선택성 및 유전율을 가지는 바이폴라 막을 제공하는 것이다. 상기 바이폴라 막은 임의로 비-다공성이다. 본 발명의 다른 목적은 일차 또는 이차 비-고리형 지방족 아민을 함유하는 바이폴라 막보다 더 큰 산화 안정성을 가지는 바이폴라 막을 제공하는 것이다. 또 다른 목적은, 막 기공이 술폰화 폴리머로 충전되는, 저비용의 미세다공성 지지막을 포함하는 잠재적으로 더 낮은 비용의 임의로 비-다공성인 복합 막을 제공하는 것이다. 또 다른 목적은, 막 기공이 바이폴라 조성물로 충전되는, 저비용의 미세다공성 지지막을 포함하는 잠재적으로 더 낮은 비용의 비-다공성 복합 바이폴라 막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명의 일 측면에 따르면, 술폰화 폴리머, 임의로 술폰화 폴리머 필름, 및 상기 술폰화 폴리머의 적어도 한 표면에 화학적으로 결합되는, 2 이상의 질소 원자로 구성되고 이하 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자라도 언급되는 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자를 포함하는 바이폴라 막이 제공된다. 술폰화 폴리머에 결합 후, 상기 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자는 약 9.0 미만의 pKa를 가진다. 술폰화 폴리머 표면에 화학적 결합 전에, 상기 헤테로시클릭 질소 함유 분자는 임의로, 아데닌, 아미노이소퀴놀린, 아미노벤즈이미다졸, 4-아미노피페리딘, 및 아미노이미다졸피리딘으로 구성되는 군으로부터 유도되는 하나의 분자이다. 임의로, 전술한 것들 중 임의의 조합이 사용될 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 미세다공성 막의 기공들이 상기한 바이폴라 조성물로 실질적으로 충전되는, 미세다공성 지지막을 포함하는 복합 바이폴라 막이 제공된다.

[0024] 본 발명의 다른 측면은, 미세다공성 지지막의 기공이 약 10 마이크로미터 보다 작고 상기한 바이폴라 조성물로 실질적으로 충전되고, 임의로 미세다공성 지지 필름이 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아미드, 니트로셀룰로오스 및 혼합 셀룰로오스 에스테르로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머로 구성되는, 미세다공성 지지막을 포함하는 복합 바이폴라 막이다.

[0025] 본 발명의 다른 측면은, 부직 지지막의 기공이 약 10 마이크로미터 보다 크고 상기한 바이폴라 조성물로 실질적으로 충전되고, 미세다공성 지지 필름이 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아미드, 니트로셀룰로오스 및 혼합 셀룰로오스 에스테르로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나로 임의로 구성되는, 부직 지지막을 포함하는 복합 바이폴라 막이다.

[0026] 본 발명은 나아가 상기 막 또는 복합 막의 제조 방법에 관한 것이다.

[0027] 본 발명의 다른 측면은 상기한 막을 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리이다.

[0028] VRB 내에 포함 외에도, 본원에 제공되는 막 또는 복합 막은 기타 플로우 배터리 및 연료 셀, 특히 직접 메탄올 연료 셀 내에도 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명은 양성자 전도성을 유지 또는 개선하면서 감소된 바나듐-이온 투과를 가지는, VRB에 대한 바람직한 이온 투과 선택성 및 유전율을 가지는 바이폴라 막을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도면에 기재되는 측면들은 예시적 및 예증적인 것이며 청구항에 의하여 정의되는 요지의 제한을 의도하지 않는

다. 이하 예시적 측면들의 상세한 설명은 첨부 도면과 함께 읽을 때 이해될 수 있을 것이며, 도면에서 동일한 구조는 동일한 도면 부호로 나타내며:

도 1은 본원에 제공되는 일부 측면들에 따른 막의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 기재는 단지 예시적인 것이며, 어떠한 방식으로든, 물론 변화할 수 있는 본 발명의 범위, 그 적용 또는 용도에 대한 제한을 의도하지 않는다. 본 발명은 본원에 포함되는 비제한적 정의 및 용어들을 참조로 기재된다. 이러한 정의 및 용어들은 본 발명의 범위 또는 실행에 대한 제한으로서 작용하도록 고안되는 것이 아니라, 예시적 및 기술적 목적으로만 제시된다. 개별 단계의 순서로서 또는 특정 물질을 이용하여 공정 또는 조성물이 기재되나, 단계들 또는 물질들은 상호교환가능하므로 본원 명세서의 기재는 당업자에 의하여 쉽게 이해되는 많은 방식으로 배열되는 복수 부분들 또는 단계들을 포함할 수 있다.
- [0032] 요소가 다른 요소 "위에" 있는 것으로 언급될 때, 이는 다른 요소 바로 위에 있거나 개재 요소가 그 사이에 존재할 수 있는 것으로 이해될 것이다. 이와 대조적으로, 요소가 "바로 위에" 있는 것으로 언급될 때, 개재 요소는 존재하지 않는다.
- [0033] 용어 "제1", "제2", "제3" 등은 본원에서 다양한 요소, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션을 기재하는데에 사용되나, 이들 요소, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들은 이러한 용어들에 의하여 제한되지 않아야 하는 것으로 이해될 것이다. 이러한 용어들은 단지 하나의 요소, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 요소, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로부터 구분하기 위하여 사용된다. 따라서, 이하 논의되는 "제1 요소", "성분", "영역", "층" 또는 "섹션"은 본원의 교시로부터 이탈됨이 없이 제2 (또는 기타) 요소, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 명명될 수 있다.
- [0034] 본원에 사용되는 용어들은 단지 특정 구현예를 기재할 목적이며 제한을 의도하지 않는다. 본원에 사용되는 단수 형태는 문맥상 분명히 달리 나타내지 않는 한, "적어도 하나"를 포함하는 복수 형태를 포함하는 것을 의도한다. "또는"은 "및/또는"을 의미한다. 본원에 사용되는 용어 "및/또는"은 열거되는 관련 항목들 중 하나 이상의 임의의 및 모든 조합들을 포함한다. 또한, 용어 "포함한다" 및/또는 "포함하는"은 본원 명세서에 사용될 때 기재된 특징, 영역, 정수, 단계, 작업, 요소 및/또는 성분들을 명시하나, 하나 이상의 다른 특징들, 영역들, 정수들, 단계들, 작업들, 요소들, 성분들 및/또는 이의 군의 첨가 또는 존재를 배제하지 않는 것으로 이해될 것이다. 용어 "또는 이의 조합"은 전술한 요소들 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 의미한다.
- [0035] 달리 정의하지 않는 한, 본원에 사용되는 모든 용어들(기술적 및 과학적 용어들을 포함)은 본원 발명의 속하는 기술 분야에서 당업자에 의하여 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 또한, 통상적으로 사용되는 사전에 정의되는 용어들은 관련 기술 및 본원 개시의 문맥 상 그들의 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본원에 분명히 기재하지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않을 것으로 이해될 것이다.
- [0036] 막 재료 및 개질제의 조합이 막의 성능을 전기화학 셀 또는 연료 셀 내에 반쪽셀들 사이의 세퍼레이터로서 유용하도록 극적으로 개선시키는, 막 폴리머 구조에 대한 개질을 포함하는 막이 제공된다. 제공되는 막은 근본적인 폴리머 막 재료의 우수한 양성자 수송 능력을 증가시키거나 실질적으로 변화시키지 않으면서 막을 가로지르는 원치 않는 이온 수송을 감소시킨다. 이와 같이, 본원 개시의 목적은 술폰산 함유 폴리머의 적어도 하나의 표면 또는 활성기에 공유 결합되는 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자를 포함하는 막을 제공하는 것이다. 바이폴라 막은 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자를 술폰산 함유 폴리머에 결합, 임의로 공유 결합시키기에 적합한 임의의 화학적 공정에 의하여 제조될 수 있다. 일부 측면에서, 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자는, 막이 아민 내비결합 전자쌍의 양성자화를 통한 산-염기 염 형성 또는 술폰아미드 커플링에 의한 아민화 공정을 사용하여 형성되도록, 하나 이상의 위치에서 고리(들) 상에 아민 또는 아미드 작용기 치환체를 포함한다. 이와 같이, 일부 비-제한적 측면에서, 아민 시약 또는 전구체는 술폰산 함유 폴리머에 결합을 위한 일차 또는 이차 아민 부위를 임의로 함유한다. 이하의 개시는 주로 바나듐 레독스 배터리 내 사용을 위한 막에 관한 것이나, 이러한 것은 예시적인 목적일 뿐이며 제한적이지 않은 것으로 이해된다. 막은 기타 전기화학 셀 또는 직접 메탄올 연료 셀와 같은 연료 셀 내에 사용될 수 있다.
- [0037] 일부 측면에서, 막은 바나듐 레독스 배터리 내 세퍼레이터로서 유용하다. 바나듐 이온 투과도는 표면 아민화된 술폰산 폴리머 내에서 매우 낮으나, 아민이 폴리에틸렌이민 또는 폴리아미도아민 하이퍼브랜치드 덴드리머와 같은 일차 또는 이차 아민인 경우 또는 아민이 술폰산 폴리머에 결합 후 약 9.0 보다 큰 pKa를 가질 때에도, 바이폴라 막은 허용불가능하게 낮은 양성자 투과도를 가질 수 있는 것으로 발견되었다. 집중적인 연구를 통하여, 본

발명자들은 아민이 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자, 임의로 복수 질소 함유 헤테로시클릭 아민이고, 및/또는 술폰산 폴리머에 결합 후 약 9.0 미만의 pKa를 가진다면, 높은 양성자 투과도 및 낮은 바나듐 이온 투과도 모두 달성될 수 있음을 발견하였다. 임의의 특정 이론에 구애되고자 하지 않으나, 산성 VRB 전해질 내 양성자화 후, 약 9.0 미만의 pKa를 가지는 술폰산 폴리머에 결합되는 헤테로시클릭 분자는 약 9.0 보다 큰 pKa를 가지는 개질제 분자보다 더 약한 Donnan 반발력을 가져, 낮은 바나듐 이온 거부를 유지하면서 더 낮은 양성자 투과도가 달성되는 것으로 믿어진다. 나아가, 임의의 특정 이론에 구애되고자 하지 않으나, 막 표면 상에 술폰산 양성자를 하나 이상의 9.0 미만의 pKa를 가지는 헤테로시클릭 분자로 대체함으로써, 수소 결합/분해 메커니즘에 의하여 하나의 결합된 헤테로시클릭 부위로부터 옆으로 Grothaus 양성자 "호핑" 수송을 증진할 수 있다. 수화된 바나듐 이온은 Grothaus 수송에 참여하지 않고 대신 베히클 수송에 의하여 그들의 침투가 증진되지 않을 것이므로, 바나듐 양이온 수송보다 양성자 수송이 우세하다.

[0038] 이와 같이, 베이스 물질(예를 들어, 필름 또는 막 형태)을 포함하는 막이 제공되며, 상기 베이스 물질은 하나 이상의 폴리술폰산 폴리머이거나 이를 포함할 수 있고, 상기 베이스 물질의 하나 이상의 표면은 한 면 또는 양면 상에 개질제로서 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자로 코팅될 수 있다. 예시적 막의 개략적 예시가 도 1에 제공된다. 도시되는 바와 같이, 베이스 물질(2)은 개질제(4)로 코팅, 이와 접촉 또는 그렇지 않으면 결합되어 베이스 물질 상에 노출되는 표면인 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자층을 형성한다. 상기 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자는 임의로 상기 표면 상에 필름 층을 형성하고, 상기 베이스 물질 표면을 부분적으로 또는 전체적으로 침투하거나, 이들의 조합이다. 상기 헤테로시클릭 복수 분자 함유 분자층은 임의로 상기 베이스 물질 상에 있거나, 임의로 상기 베이스 물질 바로 위에 있다. 상기 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자층은 임의로 상기 베이스 물질 표면 상에 실질적으로 연속적이거나 불연속적이다. 상기 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자와 술폰산 폴리머의 반응은 술폰산 양성자를 헤테로시클릭 아민으로 어느 정도 치환을 초래한다. 양성자에 대한 헤테로시클릭 분자의 치환 정도는 0.01 내지 100%, 또는 그 사이의 임의의 값 또는 범위, 임의로 0.1 내지 80%, 임의로 10 내지 80%, 임의로 10 내지 50%일 수 있다.

[0039] 폴리술폰산과 공유, 이온 결합 등으로 결합되는 하나 이상의 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자를 가지는 막이 제공된다. 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자는 고리 구조 내에 탄소 및 적어도 두 개의 질소 원자를 포함한다. 헤테로원자는 상기 헤테로시클릭 고리에 염기도를 제공하는 임의의 헤테로원자이다. 일부 측면에서 기타 적합한 헤테로원자 또한 상기 고리 구조 내에 포함될 수 있다. 헤테로시클릭 분자는 적어도 하나의 헤테로시클릭 고리 구조를 포함한다. 임의로, 개질제는 적어도 하나의 인 치환체를 가지고, 폴리술폰산에 결합후 임의로 9.0 이하의 pKa를 가지는 비-고리형 분자이다. 일부 측면에서, 복수 고리, 임의로 복수 헤테로시클릭 고리들이 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자 내에 포함되나, 임의로 각각의 고리는 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 것이 요구되지 않는다. 일부 측면에서, 1, 2, 3, 4, 5 또는 그 이상의 헤테로시클릭 고리 또는 비-헤테로시클릭 고리들이 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자 내에 포함될 수 있다. 임의로, 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자는 폴리머가 아니다.

[0040] 제공되는 막은 임의로, 술폰산 폴리머에 결합 후 9.0 이하의 pKa를 가지는 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자를 가진다. 임의로, 상기 pKa는 9.0, 8.5, 8.0, 7.5, 7.0, 6.5, 6.0, 5.5, 5.0, 4.5, 4.0, 3.5, 또는 3.0 이하이다. 일부 측면에서, 상기 pKa는 3.0 내지 9.0 또는 그들 사이의 임의의 값 또는 범위, 임의로 6.0 내지 8.0이다. 일부 측면에서, 막은 폴리머에 결합 9.0 보다 큰 pKa를 가지는 술폰산 함유 폴리머 상의 개질제가 없다.

[0041] 결과 형성되는 막은 임의로 비-다공성 막이다. 비-다공성 막은 $86,400 \text{ sec}/10 \text{ cc } 0.20 \text{ in}^2$ 보다 큰 Gurley 공기 투과율 수치를 가지는 것이다. 일부 측면에서, 막은 $3600 \text{ sec}/10 \text{ cc } 0.20 \text{ in}^2$ 이상, 임의로 $40,000 \text{ sec}/10 \text{ cc } 0.20 \text{ in}^2$ 이상의 Gurley 공기 투과율을 가진다.

[0042] 폴리머와 결합된 헤테로시클릭 분자 개질제를 가지는 제공되는 막은 개질제가 없는 폴리머 시스템에 비하여 동등하거나 감소된 양성자 비저항을 가진다. 일부 측면에서, 양성자 비저항은 20 ohm cm^2 이하, 임의로 1 ohm cm^2 이하이다. 일부 측면에서, 양성자 비저항은 0.1 내지 0.5 ohm cm^2 , 임의로 0.2 내지 0.4 ohm cm^2 이다.

[0043] 제공되는 막은 임의로, 헤테로시클릭 분자 개질제에 의한 개질이 없는 막에 비하여, 감소되거나 실질적으로 동등한 바나듐 이온 수송을 가진다. 일부 측면에서, 바나듐 이온 수송은 1.0M 바나듐 설페이트/3M 황산 내에 $1.1 \times 10^{-4} \text{ moles/day cm}^2$ 이하, 임의로 1.0M 바나듐 설페이트/3M 황산 내에 $1.0 \times 10^{-5} \text{ moles/day cm}^2$ 이하이다.

- [0044] 본 발명자들은 전술한 특성들을 충족하거나 생성하는 헤테로시클릭 복수 질소 함유 아민들 중에서, 일부가 다른 것들보다 훨씬 더 높은 양성자/바나듐 이온 선택투과성을 가짐을 발견하였다. 특히, 양성자화된 형태의 퍼플루오로술폰산(PFSA)(예를 들어, Nafion[®])과 아데닌, 아미노이소퀴놀린, 아미노벤즈이미다졸, 4-아미노피페리딘 또는 아미노이미다조피리딘의 직접 반응으로부터 제조되는 바이폴라 막은 높은 바나듐 이온 거부를 보였으며, 아데닌 및 아미노이미다조피리딘의 경우, 바람직한 양성자 전도성 또한 나타났다. 전술한 아데닌, 아미노이소퀴놀린, 아미노벤즈이미다졸, 4-아미노피페리딘 및 아미노이미다조피리딘의 조합 또한 전구체 헤테로시클릭 복수 질소 함유 분자로서 사용될 수 있다. 일부 측면에서, 술폰산 폴리머는 오로지 아데닌, 아미노이소퀴놀린, 아미노벤즈이미다졸, 4-아미노피페리딘 및 아미노이미다조피리딘 및 이의 조합인 아민만을 함유하는 물질로 개질된다. 일부 측면에서, 술폰산 폴리머는 오로지 아데닌, 아미노이미다조피리딘 또는 이의 조합인 아민 함유 분자로 개질된다.
- [0045] 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자의 술폰산 폴리머, 임의로 술폰산 폴리머 필름의 하나 이상의 표면에 결합은 술폰아미드 커플링 또는 아민화로 이후 언급되는 산-염기 염 형성에 의하여 달성될 수 있다. 이러한 것은 헤테로시클릭 분자와 술폰산 폴리머의 결합 메커니즘의 비제한적 예이다. 예시적 결합은 술폰아미드, 산 무수물, 에스테르 또는 이의 조합에 의하여 또는 이를 통하여 형성되는 것들이다. 이와 같이, 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자는 임의로, 술폰산 폴리머와 결합에 적합한 작용기를 포함하는 하나 이상의 치환체를 포함한다. 이러한 치환체는 이에 제한되지 않으나, 예시적으로, 아민, 임의로 일차 또는 이차 아민, 히드록실, 또는 카르복시산을 포함한다. 일부 측면에서, 술폰산 폴리머 필름이 먼저 술포네이트기에서 개질되어 하나 이상의 헤테로시클릭 분자를 상이한 작용기들과 결합시킨다. 예를 들어, PCl_3 또는 PCl_5 를 이용하여 술포네이트기를 아실 클로라이드로 전환시킨 다음, 헤테로시클릭 분자 상에 산, 아민 또는 알콜 부위 함유 치환체와 반응시킴으로써 폴리머가 임의로 개질된다. 기타 적합한 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자와 폴리머 사이의 결합이 마찬가지로 적합하다.
- [0046] 일부 측면에서, 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자는 술폰산 양성자로 양성자화에 의한 술폰아미드 커플링 또는 산-염기 염 형성에 이용가능한 비공유 질소 전자를 가지는 일차 또는 이차 아민을 포함하는 치환체를 포함할 수 있다. 술폰아미드 커플링은 직접 축합, 산 클로라이드 커플링 또는 카르보디이미드 커플링을 포함하는 몇가지 방법에 의하여 달성될 수 있다. 일부 측면에서 직접 축합이 그의 더 낮은 비용, 독성 및 부식성 시약의 방지 및 더 적은 반응 단계 수로 인하여 사용될 수 있다. 직접 축합은 양성자 형태의 술폰산 폴리머 및 헤테로시클릭 아민 용액 사이의 반응으로 구성된다. 상기 반응은 술폰아미드 커플링의 형성 및 물의 제거를 초래할 수 있다. 상기 반응은 다음과 같이 예시될 수 있다:
- [0047] $RSO_3H + R'NH_2 \rightarrow RSO_2NHR' + H_2O$ (여기서, R은 술폰산 폴리머 함유 부위이고, R'는 헤테로시클릭 아민 부위이다).
- [0048] 산-염기 염 형성 또한 술폰산아미드 커플링과 유사한 조건에 의하여 달성될 수 있으며, 산 형태의 술폰산 폴리머로부터 헤테로시클릭 아민 내 비공유 전자로 양성자 이동을 초래한다. 상기 반응은 다음과 같이 도시될 수 있다:
- [0049] $RSO_3H + R'NH_2 \rightarrow RSO_3^- + NH_3^+R'$ (여기서 R은 술폰산 폴리머 함유 부위이고, R'는 헤테로시클릭 아민 부위이다).
- [0050] 직접 축합 및 산-염기 염 형성 모두에서, 아민 치환체를 가지는 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자가 술폰화 폴리머 상에 고정화된다.
- [0051] 또한, 직접 축합 및 산-염기 염 형성 모두에서, 바이폴라 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자-술폰산 폴리머 필름은 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자를 술폰산 폴리머 필름 바로 위에 코팅하거나 술폰산 폴리머 필름을 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자 함유 용액의 베스 내로 침지함으로써 제조될 수 있다. 일부 측면에서, 헤테로시클릭 분자의 필름 한 면에 결합을 제한하기 위하여, 필름의 한 면이 일시적으로 차단되거나 마스킹될 수 있다. 반응이 원하는 정도로 진행된 후, 과량의 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자가 술폰화된 필름으로부터 선택 제거될 수 있다.
- [0052] 상기 술폰산 폴리머는 임의로 필름 또는 막 형태이다. 이러한 예에서, 술폰산 폴리머 필름 또는 막은 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자와 접촉 전에 임의로 예비 팽윤될 수 있으며, 예비 팽윤은 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자와 반응 전에 상기 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자를 용해시키는데 사용되는 순수 용매 (즉, 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자가 없는) 내로 침지에 의해서일 수 있다. 이는 술폰산 폴리머 필름이 복수 질소 함유

헥테로시클릭 분자 용액 내에 침지될 때 물리적 변형을 방지할 수 있다.

- [0053] 상기 술폰산 폴리머와 결합을 위한 헥테로시클릭 분자에 대한 용매는 임의로 알콜, 케톤, 에스테르, 물 또는 이의 혼합물이다. 일부 측면에서, 용매는 물, 임의로 오로지 물이다.
- [0054] 상기 술폰산 폴리머는 임의로, 퍼(플루오로술폰산/폴리테트라플루오로에틸렌) 코폴리머, 술폰화 폴리스티렌, 술폰화 트리플루오로폴리스티렌, 술폰화 폴리스티렌-디비닐벤젠 코폴리머, 술폰화 스티렌-부타디엔, 술폰화 폴리파라페닐렌, 술폰화 폴리(에테르에테르케톤), 술폰화 폴리(에테르-케톤-에테르-케톤-케톤), 술폰화 폴리술폰, 술폰화 폴리(에테르술폰), 술폰화 2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드, 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤), 술폰화 폴리이미드, 술폰화 폴리포스파젠, 술폰화 폴리벤즈이미다졸, 술폰화 폴리페닐술폰, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-그래프트-폴리(스티렌 술폰산), 술폰화 폴리(아릴렌 티오에테르 케톤), 술폰화 폴리(아릴렌 티오에테르 케톤 케톤), 및 술폰화 폴리 플루오레닐 에테르 케톤, 및 이의 조합으로 구성되는 군 중 하나 이상이다. 특정 측면에서, 술폰산 폴리머는 상품명 Nafion[®] 또는 Flemion[®]로도 알려진 퍼(플루오로술폰산-폴리테트라플루오로에틸렌) 코폴리머일 수 있다.
- [0055] 일부 측면에서, 상기 술폰산 폴리머 필름 또는 막은 5 내지 500 마이크로미터, 또는 그들 사이의 임의의 값 또는 범위의 두께를 가진다. 임의로, 상기 술폰산 폴리머 필름은 15 내지 200 마이크로미터의 두께를 가진다.
- [0056] 일부 측면에서, 술폰산 폴리머 필름은 부직, 임의로 다공성 막에 라미네이션되어, 임의로 술폰산 폴리머 필름에 부가적인 강도를 제공한다. 임의로, 술폰산 폴리머는 필름 형태가 아니라, 상이한 물질의 부직 또는 다공성 막에 결합된다. 임의로, 술폰산 폴리머는 다공성 막에 결합되며, 상기 막의 기공들 중 일부 또는 전부가 술폰산 폴리머로 충전되어 본원에 정의되는 실질적으로 비-다공성인 막을 제공한다.
- [0057] 아민화 공정은 폴리머가 반응 용매 내에서 소정의 충분한 반응 시간 및 온도에서 충분히 팽윤된다면 술폰산 폴리머 표면 아래 어느 정도로 진행될 수 있다. 복수 질소 함유 헥테로시클릭 분자에 의한 술포네이트 양성자 치환 정도는 주로 반응 용매 내 복수 질소 함유 헥테로시클릭 아민의 농도, 반응 시간, 반응 온도 및 반응 용매 조성에 의하여 조절된다. 침지법을 이용하는 공정에서, 복수 질소 함유 헥테로시클릭 아민의 농도는 용액 내 10% 미만, 임의로 1 중량% 미만일 수 있다. 임의로, 침지 시간은 1 초 내지 24 시간, 임의로 10 분 내지 10 시간이다. 반응 온도는 임의로 0℃ 보다 크고 1.0 대기압에서 용매의 비점 미만, 임의로 30℃ 보다 크고 100℃ 미만이다. 상기 복수 질소 함유 헥테로시클릭 분자 용매는 물, 알콜, 케톤, 에스테르, 아마이드, 시클릭 아마이드 또는 이의 혼합물을 포함하거나 이들 단독일 수 있다. 임의로, 상기 복수 질소 함유 헥테로시클릭 분자 용매는 물, 임의로 물 단독이다.
- [0058] 상기 복수 질소 함유 헥테로시클릭 분자는 임의로 막의 한 면 또는 양 면 상에서 막과 결합된다. 일부 측면에서, 상기 복수 질소 함유 헥테로시클릭 분자와 폴리머와의 반응은 막의 한 면 상에서만 제공될 수 있고, 막의 한 면을 반응 용액에 불투과성인 물질로 마스크링 또는 차단함으로써 달성될 수 있다. 상기 마스크링 또는 차단을 제공하기 위한 물질은 임의로, 폴리올레핀, 부틸 고무, 실리콘 고무 및 에틸렌프로필렌 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리머 시트 또는 필름이다.
- [0059] 일부 측면에서, 부직 또는 미세다공성 필름을 술폰화 폴리머 용액으로 함침시키고, 상기 용액을 건조하고, 상기 술폰화 폴리머 함침 필름을 상기 술폰화 폴리머의 유리 전이 온도 위의 온도에서 어닐링하고, 마지막으로 상기 복합 필름의 적어도 한 표면 상에서 상기 복수 질소 함유 헥테로시클릭 분자를 상기 술폰화 폴리머와 결합시킴으로써 제조될 수 있는 부직 또는 미세다공성 지지 필름을 포함하는, 비-다공성 복합 막이 제공된다. 비제한적 예로서, 비다공성 복합 바이폴라 막은 상기 미세다공성 지지 필름을 Dupont[™]으로부터 이용가능한 D520 또는 Sigma-Aldrich로부터 이용가능한 Nafion[®] 퍼플루오르화 수지 용액과 같은 PFSA 용액 내에 딥 코팅 또는 침지하고, 상기 필름을 60 내지 120℃에서 건조하고, 상기 필름을 80 내지 250℃에서 어닐링하고, 마지막으로 상기 어닐링된 필름을 한 면 또는 양 면 상에서 하나 이상의 복수 질소 함유 헥테로시클릭 분자와 결합시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 어닐링 온도는 지지 필름의 기공 내에 연속 비다공성 술폰화 폴리머 브릿지를 형성하기 위하여 임의로 상기 술폰화 폴리머의 유리 전이 온도 위이다. 상기 미세다공성 지지 필름은 임의로 상기 복합 막 제조에 사용되는 건조 및 어닐링 온도에서 용융 또는 흐르지 않는다. 상기 미세다공성 지지 필름은 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리올레핀, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스, 혼합 셀룰로오스 에스테르 및 이의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머를 포함할 수 있다. 상기 미세다공성 지지 필름의 평균 기공 크기(단면 치수)는 임의로 0.01 내지 1000 마이크로미터 또는 이들 사이의 임의의 값 또는 범위, 임의로 0.05 내지 20 마이크로미터이다. 상기 지지 필름의

두께는 5 내지 500 마이크로미터, 또는 이들 사이의 임의의 값 또는 범위, 임의로 15 내지 200 마이크로미터이다.

[0060] 본원에 제공되는 막은 임의로 전기화학 셀, 연료 셀 내에, 또는 선택 투과성이 요구되는 기타 목적을 위하여 사용된다. 일부 측면에서, 막은 바나듐 레독스 셀과 같은 전기화학 셀 내에 포함된다. 전기화학 셀은 임의로 음극 반쪽셀 및 양극 반쪽셀을 포함한다. 상기 음극 반쪽셀은 애노드 및 애노드 액을 포함한다. 양극 반쪽셀은 임의로 캐소드 및 캐소드 액을 포함한다. 본원에 제공되는 막은 두 반 셀들 사이에 배치되어 애노드 액과 캐소드 액 사이의 배리어를 형성한다. 상기 막의 선택적 투과성은 하나의 반 셀로부터 다른 반 셀로 상기 막의 바나듐 (또는 기타 반응물) 침투를 감소시키면서 이온 전도성을 유지 또는 개선함으로써 셀의 기능 및 효율을 개선한다.

[0061] 일부 측면에서, 막은 막의 한 면 상에서만 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자와 결합된다. 이러한 경우, 막 성능 개선을 위하여 상기 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자 결합면은 임의로 상기 셀의 음극 반쪽셀 면에 근접한다.

[0062] 일부 측면에서, 전기화학 셀은 바나듐 레독스 배터리 또는 그 일부이다. 임의로, 애노드 액 및 캐소드 액은 상이한 산화 상태의 바나듐 이온을 포함한다. 바나듐 산화물 배터리 내에, 술폰산 폴리머와 복수 질소 함유 헤테로사이클 사이의 결합은 임의로 아마이드 또는 아민-산 염 결합, 임의로 술폰아미드기에 의한 결합이다.

[0063] 일부 측면에서, 본원에 제공되는 막은 연료 셀 내에 포함된다. 연료 셀은 애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 캐소드를 분리하는 본원에 제공되는 막을 포함한다. 일부 측면에서, 막은 막의 한 면 상에서만 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자와 결합된다. 이러한 경우, 막 성능 개선을 위하여 상기 복수 질소 함유 헤테로시클릭 분자 결합면은 임의로 상기 셀의 애노드 면에 근접한다.

[0064] 일부 측면에서, 연료 셀은 직접 메탄올 연료 셀이다. 직접 메탄올 연료 셀 내에, 술폰산 폴리머와 복수 질소 함유 헤테로사이클 사이의 결합은 임의로 아마이드 또는 아민-산 염 결합, 임의로 술폰아미드기에 의한, 임의로 산 무수물을 통한, 또는 에스테르 결합이다.

[0065] 본 발명의 다양한 측면들에 이하 비제한적 실시예에 의하여 예시된다. 이들 실시예들은 예시적 목적이며 본 발명의 실행에 대한 제한을 가하지 않는다.

[0066] 실험

[0067] 양성자 비저항

[0068] 양성자 비저항은 $2M$ 황산 전해질, 1.3 cm^2 전극 면적 및 백금 전극을 이용하여 4 포인트 프로브 쓰루-플레인 클램프된 전도성 셀 내에서 측정한다. AC 임피던스를 600KHz 에서 10Hz 로 스캐닝되는 10mv 시그널을 이용하여 EGG Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273A로 측정한다. 벌크 저항을 복합 임피던스 평면의 실제 임피던스 축 상에 고주파 반원의 저 임피던스 교차로부터 유도한다. 다음, 막을 함유하지 않는 시험 고정부의 저항으로부터 상기 벌크 저항을 감하여 막의 저항을 얻는다. 비저항을 면적에 대하여 정규화하고 ohm cm^2 로 면적 저항으로서 보고한다.

[0069] 바나듐 이온 수송

[0070] 바나듐 이온 수송을 삼투압 균형을 위하여 시험 막의 한 면 상에 $3M$ 황산 내 $1.0M$ 바나딜 설페이트(VO^{2+} 이온) 및 다른 면 상에 $3M$ 황산 내 $1.0M$ Mg_2SO_4 를 가지는 클램프된 확산 셀 내에서 측정한다. 일정 시간 후, Mg_2SO_4 체임버 내 바나듐 농도를 분광기로 측정한다. 바나듐 이온 누출을 바나듐 $\text{moles/cm}^2 \text{ day}$ 로서 보고한다.

[0071] 이온교환능

[0072] 바이폴라 막의 이온교환능(IEC)을 산-염기 적정에 의하여 결정한다. IEC는 필름 내 접근가능한 양성자 교환 부위의 수에 대한 유용한 정보를 제공한다. 건조 바이폴라 막을 $2 \text{ 시간}/60^\circ\text{C}$ 다음 $24 \text{ 시간}/30^\circ\text{C}$ 동안 포화 NaCl 용액 내에 침지하여 H^+ 를 Na^+ 로 이온 교환하고, 배출된 H^+ 를 산-염기 적정하여 양성자의 mequiv. g^{-1} 를 결정한다. IEC는 다음과 같이 계산된다: $\text{IEC} = (\text{H}^+ \text{ mequiv.}) / \text{건조 wt 막} = \text{meq/gram}$.

[0073] 공극률

[0074] 막 공극률을 Gurley 공기 침투도 장치에 의하여 결정한다. $86,400\text{sec}/10\text{cc } 0.20\text{in}^2$ 보다 큰 Gurley 수치를 가지

는 막은 비-다공성으로 간주된다.

[0075] 실시예 1

[0076] 0.470 g 퍼플루오로술폰산(PFSA)(Nafion[®] 117) 필름을 상기 필름의 한 면에 부틸 고무 막을 기계적으로 부착함으로써 한 면을 부틸 고무로 차단하여, 상기 필름의 한 면상에서만 아민화를 허용한다. 상기 차단된 필름을 50g 증류수 내에 80℃에서 30 분 동안 침지하여 상기 필름을 예비 팽윤시킨다. 다음, 수팽윤된 필름을 0.05% 5-아미노이소퀴놀린 수용액(Alfa Aesar L01223) 50g 내에 80℃에서 3 시간 동안 침지한 다음, 증류수로 행구어 낸다. 상기 필름은 2M 황산 내 0.30 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 0.821 meq/gram의 이온 교환능, 및 1.0M 바나딜 설페이트/3M 황산 내 2.75 X 10⁻⁵ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다. 상기 바나딜 이온 수송은 비개질된 PFSA에 비하여 4배 더 느리고, 양성자 전도성은 유사하다.

[0077] 실시예 2

[0078] 0.470 g 퍼플루오로술폰산(PFSA)(Nafion[®] 117) 필름을 상기 필름의 한 면에 부틸 고무 막을 기계적으로 부착함으로써 한 면을 부틸 고무로 차단하여, 상기 필름의 한 면상에서만 아민화를 허용한다. 상기 차단된 필름을 50g 증류수 내에 80℃에서 30 분 동안 침지하여 상기 필름을 예비 팽윤시킨다. 다음, 수팽윤된 필름을 0.125% 5-아미노이소퀴놀린 수용액(Alfa Aesar L01223) 50g 내에 80℃에서 3 시간 동안 침지한 다음, 증류수로 행구어 낸다. 상기 필름은 2M 황산 내 1.0 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 0.749 meq/gram의 이온 교환능, 및 1.0M 바나딜 설페이트/3M 황산 내 9.2 X 10⁻⁶ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다. 상기 바나딜 이온 수송은 비개질된 PFSA에 비하여 12배 더 느리다.

[0079] 실시예 3

[0080] 0.470 g 퍼플루오로술폰산(PFSA)(Nafion[®] 117) 필름을 상기 필름의 한 면에 부틸 고무 막을 기계적으로 부착함으로써 한 면을 부틸 고무로 차단하여, 상기 필름의 한 면상에서만 아민화를 허용한다. 상기 차단된 필름을 50g 증류수 내에 80℃에서 30 분 동안 침지하여 상기 필름을 예비 팽윤시킨다. 다음, 수팽윤된 필름을 0.25% 5-아미노이소퀴놀린 수용액(Alfa Aesar L01223) 50g 내에 80℃에서 3 시간 동안 침지한 다음, 증류수로 행구어 낸다. 상기 필름은 2M 황산 내 1.3 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 0.67 meq/gram의 이온 교환능, 및 1.0M 바나딜 설페이트/3M 황산 내 5.7 X 10⁻⁶ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다. 상기 바나딜 이온 수송은 비개질된 PFSA에 비하여 19배 더 느리다.

[0081] 실시예 4

[0082] 0.470 g 퍼플루오로술폰산(PFSA)(Nafion[®] 117) 필름을 상기 필름의 한 면에 부틸 고무 막을 기계적으로 부착함으로써 한 면을 부틸 고무로 차단하여, 상기 필름의 한 면상에서만 아민화를 허용한다. 상기 차단된 필름을 50g 증류수 내에 80℃에서 30 분 동안 침지하여 상기 필름을 예비 팽윤시킨다. 다음, 수팽윤된 필름을 0.25% 아데닌 수용액(Aldrich A8626) 50g 내에 80℃에서 2 시간 동안 침지한 다음, 증류수로 행구어 낸다. 상기 필름은 2M 황산 내 0.34 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 0.869 meq/gram의 이온 교환능, 및 1.0M 바나딜 설페이트/3M 황산 내 1.7 X 10⁻⁵ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다. 상기 바나딜 이온 수송은 비개질된 PFSA에 비하여 6배 더 느리고, 양성자 전도성은 유사하다.

[0083] 실시예 5

[0084] 0.470 g 퍼플루오로술폰산(PFSA)(Nafion[®] 117) 필름을 상기 필름의 한 면에 부틸 고무 막을 기계적으로 부착함으로써 한 면을 부틸 고무로 차단하여, 상기 필름의 한 면상에서만 아민화를 허용한다. 상기 차단된 필름을 50g 증류수 내에 80℃에서 30 분 동안 침지하여 상기 필름을 예비 팽윤시킨다. 다음, 수팽윤된 필름을 0.25% 3-아미노이미다조(1,2)피리딘 수용액(Sigma Aldrich 685755) 50g 내에 80℃에서 3 시간 동안 침지한 다음, 증류수로 행구어 낸다. 상기 필름은 2M 황산 내 0.30 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 0.702 meq/gram의 이온 교환능, 및 1.0M 바나딜 설페이트/3M 황산 내 5.9 X 10⁻⁶ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다. 상기 바나딜 이온 수송은 비개질된 PFSA에 비하여 19배 더 느리고, 양성자 전도성은 유사하다.

[0085] 실시예 6

[0086] 0.470 g 퍼플루오로술폰산(PFSA)(Nafion[®] 117) 필름을 상기 필름의 한 면에 부틸 고무 막을 기계적으로 부착함으로써 한 면을 부틸 고무로 차단하여, 상기 필름의 한 면상에서만 아민화를 허용한다. 상기 차단된 필름을 50g 증류수 내에 80℃에서 30 분 동안 침지하여 상기 필름을 예비 팽윤시킨다. 다음, 수팽윤된 필름을 0.25% 2-아미노벤조이미다조 수용액(Alfa-Aesar L02066) 50g 내에 80℃에서 3 시간 동안 침지한 다음, 증류수로 행구어 낸다. 상기 필름은 2M 황산 내 14.3 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 0.504 meq/gram의 이온 교환능, 및 1.0M 바나딜 셀페이트/3M 황산 내 3.6 X 10⁻⁷ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다. 상기 바나딜 이온 수송은 비개질된 PFSA에 비하여 312배 더 느리다.

[0087] 실시예 7

[0088] 0.470 g 퍼플루오로술폰산(PFSA)(Nafion[®] 117) 필름을 상기 필름의 한 면에 부틸 고무 막을 기계적으로 부착함으로써 한 면을 부틸 고무로 차단하여, 상기 필름의 한 면상에서만 아민화를 허용한다. 상기 차단된 필름을 50g 증류수 내에 80℃에서 30 분 동안 침지하여 상기 필름을 예비 팽윤시킨다. 다음, 수팽윤된 필름을 0.25% 4-아미노피페리딘 수용액(Alfa-Aesar L20127) 50g 내에 80℃에서 3 시간 동안 침지한 다음, 증류수로 행구어 낸다. 상기 필름은 2M 황산 내 0.21 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 0.0 meq/gram의 이온 교환능, 및 1.0M 바나딜 셀페이트/3M 황산 내 2.3 X 10⁻⁵ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다. 상기 바나딜 이온 수송은 비개질된 PFSA에 비하여 8배 더 느리다.

[0089] 실시예 8 - 복합 바이폴라 막

[0090] 15 마이크로미터의 두께, 0.2 마이크로미터의 기공 크기, 2.2 sec/100cc 0.20in²의 Gurley 공기 침투도 및 9 mg의 건조 중량을 가지는 1 5/16 인치 직경 폴리에스테르 막 디스크((Sterlitech Corp., PET0247100)를 15% 퍼플루오로술폰산 폴리머 용액((Ion Power Inc. EW1100) 0.4 g 내에 유리 비이커 내에서 실온에서 10 분 동안 침지시킨다. 침지 후, 과량의 용액을 따라내고, 습윤된 막을 80℃에서 20 분 동안 건조한다. 건조 후, 1.0 g의 물을 첨가하여 상기 유리 표면으로부터 막을 배출시킨 다음, 상기 막을 80℃에서 10 분 동안 재건조한다. 건조된 막을 130℃ 및 1 kilogram/in² 압력에서 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)(Teflon[®]) 시트들 사이에서 20 분 동안 어닐링한다. 상기 막을 0.10% 3-아미노이미다조(1,2)피리딘 수용액 50g 내에 80℃에서 3 시간 동안 침지한 다음, 증류수 내에서 세척한다. 상기 필름의 한 면을 부틸 고무로 차단하여 필름의 한 면만의 아민화를 허용한다. 상기 막은 26 mg의 중량, 19 마이크로미터의 두께, >86,400sec /10cc 0.20in²의 Gurley 공기 침투도, 및 2M 황산 내 0.83 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 및 1.0M 바나딜 셀페이트/3M 황산 내 3.95 x 10⁻⁷ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다. 상기 바나딜 이온 수송은 비개질된 PFSA에 비하여 278 배 더 느리다.

[0091] 비교예 1

[0092] 0.470 g 퍼플루오로술폰산(PFSA)(Nafion[®] 117) 필름을 상기 필름의 한 면에 부틸 고무 막을 기계적으로 부착함으로써 한 면을 부틸 고무로 차단하여, 상기 필름의 한 면상에서만 아민화를 허용한다. 상기 차단된 필름을 50g 증류수 내에 80℃에서 2 시간 동안 침지한다. 상기 필름은 2M 황산 내 0.29 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 0.849 meq/gram의 이온 교환능, 및 1.0M 바나딜 셀페이트/3M 황산 내 1.1 X 10⁻⁴ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다.

[0093] 비교예 2

[0094] 0.470 g 퍼플루오로술폰산(PFSA)(Nafion[®] 117) 필름을 상기 필름의 한 면에 부틸 고무 막을 기계적으로 부착함으로써 한 면을 부틸 고무로 차단하여, 상기 필름의 한 면상에서만 아민화를 허용한다. 상기 차단된 필름을 50g 증류수 내에 80℃에서 30 분 동안 침지하여 상기 필름을 예비 팽윤시킨다. 다음, 수팽윤된 필름을 0.25% 1200MW 폴리에틸렌이민 수용액(Polysciences Inc 24313) 50g 내에 80℃에서 3 시간 동안 침지한 다음, 증류수로 행구어 낸다. 상기 필름은 2M 황산 내 20 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 0.378 meq/gram의 이온 교환능, 및 1.0M 바나딜 셀페이트/3M 황산 내 1.3 X 10⁻⁶ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다. 상기 바나딜 이온 수송은 비개

질된 PFSA에 비하여 87 배 더 느리다.

[0095] 비교예 3

[0096] 0.470 g 퍼플루오로술폰산(PFSA)(Nafion[®] 117) 필름을 상기 필름의 한 면에 부틸 고무 막을 기계적으로 부착함으로써 한 면을 부틸 고무로 차단하여, 상기 필름의 한 면상에서만 아민화를 허용한다. 상기 차단된 필름을 50g 증류수 내에 80℃에서 30 분 동안 침지하여 상기 필름을 예비 팽윤시킨다. 다음, 수팽윤된 필름을 0.25% 폴리아미도아민 하이퍼브랜치드 덴드리머 고분자전해질 덴드리머, 에틸렌디아민 코어, generation 4.0 수용액(Aldrich 412449) 50g 내에 80℃에서 2 시간 동안 침지한 다음, 증류수로 행구어 낸다. 상기 필름은 2M 황산 내 3.1 ohm cm²의 양성자 면적 비저항, 0.789 meq/gram의 이온 교환능, 및 1.0M 바나딜 셀페이트/3M 황산 내 1.0 X 10⁻⁵ moles/day cm²의 바나딜 이온 수송을 가진다. 상기 바나딜 이온 수송은 비개질된 PFSA에 비하여 11 배 더 느리다.

[0097] 본원에 도시되고 기재된 것 이외에, 본원 발명에 대한 다양한 변형이 당업자에게 분명할 것이다. 그러한 변형은 또한 첨부되는 청구항들의 범위 내에 속하는 것으로 의도된다.

[0098] 모든 시약들은 달리 명시되지 않는 한 당업계에 공지된 공급원에 의하여 수득가능한 것으로 이해된다.

[0099] 다양한 측면들의 열거

[0100] 1. 술폰화 폴리머; 및

[0101] 상기 술폰화 폴리머에 공유 결합되는, 헤테로시클릭 분자, 임의로 복수 질소함유 헤테로시클릭 분자

[0102] 를 포함하는 막.

[0103] 2. 제1 측면에 있어서, 상기 헤테로시클릭 분자는 상기 술폰화 폴리머에 결합 후 9.0 미만, 임의로 3.0 내지 9.0의 pKa를 가지는 것을 특징으로 하는 막.

[0104] 3. 제1 측면에 있어서, 상기 막의 Gurley 공기투과율 수치가 86,400sec/10cc 0.20in² 보다 큰 것을 특징으로 하는 막.

[0105] 4. 제1 측면에 있어서, 양성자 비저항이 20 ohm cm² 이하인 것을 특징으로 하는 막.

[0106] 5. 제1 측면에 있어서, 바나듐 수송이 1.0M 바나딜 셀페이트/3M 황산 내 1.1 x 10⁻⁴ moles/day cm² 이하인 것을 특징으로 하는 막.

[0107] 6. 제1 측면에 있어서, 상기 막의 두께가 10 내지 1000 마이크로미터인 것을 특징으로 하는 막.

[0108] 7. 제1 내지 제6 측면 중 어느 한 측면에 있어서, 상기 헤테로시클릭 분자는 아데닌, 아미노이소퀴놀린, 아미노벤즈이미다졸, 아미노이미다조피리딘, 4-아미노피페리딘 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 막.

[0109] 8. 제1 내지 제6 측면 중 어느 한 측면에 있어서, 상기 술폰화 폴리머는 퍼(플루오로술폰산/폴리테트라플루오로에틸렌) 코폴리머, 술폰화 폴리스티렌, 술폰화 트리플루오로폴리스티렌, 술폰화 폴리스티렌-디비닐벤젠 코폴리머, 술폰화 스티렌-부타디엔, 술폰화 폴리파라페닐렌, 술폰화 폴리(에테르에테르케톤), 술폰화 폴리(에테르-케톤-에테르-케톤-케톤), 술폰화 폴리술폰, 술폰화 폴리(에테르술폰), 술폰화 2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드, 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤), 술폰화 폴리이미드, 술폰화 폴리포스파젠, 술폰화 폴리벤즈이미다졸, 술폰화 폴리페닐술폰, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-그라프트-폴리(스티렌 술폰산), 술폰화 폴리(아릴렌 티오에테르 케톤), 술폰화 폴리(아릴렌 티오에테르 케톤 케톤), 및 술폰화 폴리 플루오레닐 에테르 케톤, 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 막.

[0110] 9. 제1 내지 제6 측면 중 어느 한 측면에 있어서, 상기 폴리머는 비-다공성 필름 형태인 것을 특징으로 하는 막.

[0111] 10. 제1 내지 제6 측면 중 어느 한 측면에 있어서, 상기 술폰화 폴리머는 부직 또는 미세다공성 지지 필름과 결합되는 것을 특징으로 하는 막.

[0112] 11. 제10 측면에 있어서, 상기 술폰화 폴리머는 상기 부직 또는 미세다공성 지지 필름 내 복수의 기공 내에 하

우징되는 것을 특징으로 하는 막.

- [0113] 12. 제10 측면에 있어서, 상기 지지 필름은 폴리에트라플루오로에틸렌, 폴리스ulfon, 폴리에테르sulfon, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리올레핀, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스, 혼합 셀룰로오스 에스테르, 또는 이의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 막.
- [0114] 13. 제11 측면에 있어서, 상기 지지 필름은 0.01 내지 1000 마이크로미터의 기공 단면 치수를 가지는 것을 특징으로 하는 막.
- [0115] 14. 측면 1, 7, 및 8의 조합
- [0116] 15. 측면 2, 7 및 8의 조합
- [0117] 16. 측면 1, 7, 8 및 9의 조합.
- [0118] 17. 측면 2, 7, 8 및 9의 조합.
- [0119] 18. 측면 1, 7, 8 및 10의 조합.
- [0120] 19. 측면 2, 7, 8 및 10의 조합.
- [0121] 20. 퍼플루오로sulfon산을 포함하는 sulfon화 폴리머; 및 상기 sulfon화 폴리머에 공유 또는 이온 결합되는, 아테닌, 아미노이소퀴놀린, 아미노벤즈이미다졸, 아미노이미다조피리딘, 4-아미노피페리딘 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로시클릭 분자를 포함하는 막.
- [0122] 21. 상기 막은 Gurley 공기투과율 수치가 $86,400\text{sec}/10\text{cc } 0.20\text{in}^2$ 보다 큰 것을 특징으로 하는 제20 측면.
- [0123] 22. 양성자 비저항이 20 ohm cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 제 20측면.
- [0124] 23. 바나듐 수송이 1.0M 바나딜 설페이트/3M 황산 내 $1.1 \times 10^{-4}\text{ moles/day cm}^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 제20 측면.
- [0125] 24. 상기 막의 두께가 10 내지 1000 마이크로미터인 것을 특징으로 하는, 제 20, 21, 22, 23 측면 단독 또는 조합.
- [0126] 25. 퍼플루오로sulfon산을 포함하는 sulfon화 폴리머; 및 상기 sulfon화 폴리머에 공유 또는 이온 결합되는, 아테닌, 아미노이미다조피리딘, 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로시클릭 분자를 포함하는 막.
- [0127] 26. 퍼플루오로sulfon산을 포함하는 sulfon화 폴리머; 및 상기 sulfon화 폴리머에 공유 또는 이온 결합되는, 아테닌, 아미노이미다조피리딘, 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로시클릭 분자로 구성되는 막.
- [0128] 27. 상기 막이 전기화학 셀 또는 연료 셀인 것을 특징으로 하는, 측면 1-26의 임의의 조합.
- [0129] 28. 상기 막이 바나듐 레독스 배터리인 것을 특징으로 하는, 측면 1-26의 임의의 조합.
- [0130] 29. 상기 막이 직접 메탄올 연료 셀인 것을 특징으로 하는, 측면 1-26의 임의의 조합.
- [0131] 참고 문헌
- [0132] 1. M. Gattrell, J. Park, B. MacDougall, J. Apte, S. McCarthy, and C.W. Wu, "A study of the mechanism of the vanadium 4+/5+ redox reaction in acidic solutions," Journal of the Electrochemical Society (J. Electrochem. Soc.), 2004, vol. 151, no1, pp. A123-A130
- [0133] 2. S. Eckroad Vanadium Redox Flow Batteries An In-Depth Analysis 1014836 Technical Update, March 2007, Electric Power Research Institute
- [0134] 3. Zempachi Ogumi, Yoshiharu Uchimoto, Masanori Tsujikawa, Kazuaki Yasuda and Zen-Ichiro Takehara, Modification of ion exchange Membrane by Plasma Process. Journal of Membrane Science 54, (1990), 163-74
- [0135] 4. Qingtao Luo, Huaming Zhang, Jian Chen, Peng Qian and Yunfeng Zhai' Modification of Nafion[®] membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications. Journal of Membrane

Science 311 (2008) 98-103

- [0136] 5. Tongwen Xu, Ion exchange membranes: State of their development and perspective. Journal of Membrane Science 263 (2005) 1-29
- [0137] 6. Toshikatsu Sata, Ryuji Izuo. Modification of transport properties of ion exchange membrane. XI. Electrodialytic properties of cation exchange membranes having polyethyleneimine layer fixed by acid-amide bonding. Journal of Applied Polymer Science Volume 41 Issues 9-10 (1990) 2349-2362
- [0138] 7. Morihiro Saito, Naoko Arimura, Kikuko Hayamizu, Tatsuhiro Okada, Mechanisms of Ion and Water Transport in Perfluorosulfonated Ionomer Membranes for Fuel Cells. J. Phys Chem B 2004 , 108, 16064-70
- [0139] 8. US 4,849,311 Itoh, et al. July 18, 1989
- [0140] 9. US 5,547,551 August 20, 1996
- [0141] 본원 명세서에 언급된 특허, 간행물 및 출원들은 본 발명의 속하는 분야의 당업자들의 수준을 나타낸다. 이러한 특허, 간행물 및 출원들은 각각의 개별 특허, 간행물 또는 출원이 본원에 참고로 구체적으로 및 개별적으로 포함되는 것과 같은 정도로, 본원에 참조로 포함된다.
- [0142] 전술한 기재는 본 발명의 특정 구현예들의 예시이며, 본 발명의 실행에 대한 제한을 의도하지 않는다. 본 발명의 모든 균등물들을 포함하는 이하 청구항들은 본 발명의 범위를 정의하고자 한다.

도면

도면1

