



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0000523
(43) 공개일자 2023년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/106 (2016.01) C08J 5/22 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C25B 13/08 (2006.01)
H01M 8/083 (2016.01) H01M 8/1044 (2016.01)
H01M 8/1086 (2016.01) H01M 8/18 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/106 (2013.01)
C08J 5/2256 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0082537
(22) 출원일자 2021년06월24일
심사청구일자 2021년06월24일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
남상용
경상남도 사천시 정동면 반룡1로 52, 127동 702
호(사천 KCC 스위트)
손태양
경상남도 진주시 도동로189번길 3-1, 2층(하대동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 음이온교환 복합막, 그 제조방법 및 이를 포함하는 알칼리 연료전지

(57) 요약

본 발명은 폴리페닐렌설파이드를 포함하는 다공성 지지체; 및 상기 지지체에 충전되고 음이온 교환 고분자를 포함하는 조성물로부터 제조된 음이온교환층;를 포함하는 음이온교환 복합막을 제조하고, 이를 알칼리 연료전지, 수전해, 레독스 흐름전지 등에 응용하는 기술에 관한 것이다.

본 발명에 따른 다공성 지지체를 포함하는 음이온교환 복합막은 기계적 물성, 치수안정성, 내구성, 화학적 안정성 및 장기안정성 등이 현저히 향상된다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C08J 5/2287 (2013.01)
C08K 5/17 (2013.01)
C25B 13/08 (2013.01)
H01M 8/083 (2013.01)
H01M 8/1044 (2013.01)
H01M 8/1086 (2013.01)
H01M 8/188 (2013.01)
C08J 2381/02 (2013.01)
H01M 2300/0014 (2013.01)

김지현

경상남도 진주시 정촌면 삼일로 13, 105동 1804호
 (진주우방아이유셀)

(72) 발명자

임광섭

전라남도 여수시 무선2길 39, 201동 606호(화장동,
 무선주공아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020161030
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	중점연구소-그린에너지융합연구소
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

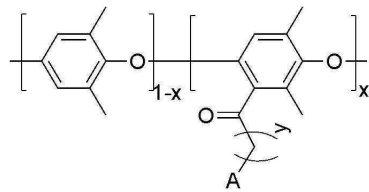
청구범위

청구항 1

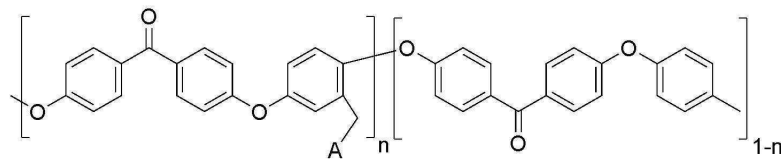
폴리페닐렌설파이드(PPS)를 포함하는 다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체에 충전되고, 하기 <화학식 1> 내지 <화학식 3>에서 선택된 어느 하나의 것으로 표시되는 반복단위를 갖는 음이온 교환 고분자를 포함하는 조성물로부터 제조된 음이온교환층;을 포함하는 음이온교환 복합막.

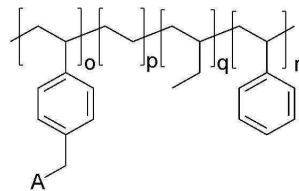
<화학식 1>



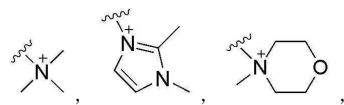
<화학식 2>



<화학식 3>



(상기 화학식 1 내지 3에서, 상기 A는 하기 구조식으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 어느 하나이고,



상기 x, n, o, p, q, r은 각각 반복단위 내 물분율로서, x, n, o, p, q, r은 모두 0보다 크고, o+p+q+r=1이고, 상기 y는 1 내지 6 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이다)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 조성물은 가교제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 가교제는 N,N,N',N'-테트라메틸메틸렌디아민(TMMDA), N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), N,N,N',N'-테트라메틸 1,3-프로판디아민(TMPDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부탄디아민(TMBDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산디아민(TMHDA) 및 N,N,N',N'-테트라에틸-1,3-프로판디아민(TEPDA)로 이루어

어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리페닐렌설파이드는 중량평균분자량이 10000 이상이고, 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나눈 분산도가 2.5 이하인 가교형 또는 선형 폴리페닐렌설파이드인 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리페닐렌설파이드는 강성(stiffness)이 3 내지 4 GPa, 파단강도(strength at break)가 50 내지 80 MPa, 항복강도(strength at yield)가 50 내지 80 MPa인 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 3에서, $x=0.7$ 내지 0.9 , $n=0.7$ 내지 0.9 , $o+p+q+r=1$ 이고, $o=0.7$ 내지 0.9 , $p+q+r=0.1$ 내지 0.3 인 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막.

청구항 7

(I) 폴리페닐렌설파이드(PPS)를 포함하는 다공성 지지체를 준비하는 단계;

(II) 제1항 기재의 <화학식 1> 내지 <화학식 3>에서 선택된 어느 하나의 것으로 표시되는 반복단위를 갖는 음이온 교환 고분자를 제2용매에 용해시켜 고분자용액을 얻는 단계; 및

(III) 상기 다공성 지지체를 상기 고분자용액에 함침 및 건조하는 단계;를 포함하는 음이온교환 복합막의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 고분자 용액은 가교제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 가교제는 N,N,N',N'-테트라메틸메틸렌디아민(TMMDA), N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), N,N,N',N'-테트라메틸 1,3-프로판디아민(TMPDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부탄디아민(TMBDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산디아민(TMHDA) 및 N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민(TEPDA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 제1용매 및 제2용매는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로퓨란, 메탄올, 에탄올 및 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 고분자용액의 농도는 2~5 중량%인 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 (I) 단계에서, 상기 다공성 지지체는 카딩(carding), 가네팅(garneting), 에어-레이잉(air-laying), 웨트-레이잉(wet-laying), 펠트 블로잉(melt blowing), 스펠본딩(spunbonding) 및 스티치 본딩(stitch bonding)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 (III) 단계의 건조는 80~90℃ 오븐에서 1 내지 10 시간동안 1차 건조한 후, 110~150℃ 진공오븐에서 20 내지 30시간 동안 2차 건조함으로써 제2용매를 완전히 제거하는 것을 특징으로 하는 음이온교환 복합막의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 음이온교환 복합막을 포함하는 알칼리 연료전지.

청구항 15

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 음이온교환 복합막을 포함하는 수전해 장치.

청구항 16

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 음이온교환 복합막을 포함하는 레독스 플로우 전지(redox flow battery).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음이온교환 복합막, 그 제조방법 및 이를 포함하는 알칼리 연료전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리페닐렌설파이드를 포함하는 다공성 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 음이온 전도성 고분자;를 포함하는 음이온교환 복합막을 제조하고, 이를 알칼리 연료전지, 수전해, 레독스 흐름전지 등에 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지금까지 고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 비교적 높은 전류밀도를 갖고 친환경성이라는 장점 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히, 나피온으로 대표되는 과불소화탄소 계열의 프로톤 교환막이 고분자 전해질막으로 주로 사용되었다. 그런데 나피온막은 우수한 화학적 안정성 및 높은 이온전도도를 갖는 반면, 가격이 매우 높고 유리전이온도가 낮아 방향족 탄화수소계 고분자 전해질막 등의 개발을 비롯하여 나피온을 대체할 수 있는 연구가 활발하게 수행되고 있다.

[0003] 이러한 연구들 중에서 최근에는 알칼리 환경에서 구동하는 음이온교환막을 이용하는 알칼리막 연료전지(alkaline membrane fuel cell, AMFC)가 주목을 받고 있다. 특히, 알칼리막 연료전지는 백금 대신에 니켈, 망간 등 저가의 비귀금속을 전극촉매로 사용할 수 있고, 고분자 전해질막 연료전지에 비하여 우수한 성능과 더불어 가격 경쟁력 또한 월등히 높은 것으로 알려져 지속적인 연구가 이루어지고 있는 실정이다.

[0004] 알칼리막 연료전지에 적용하기 위한 음이온교환막으로서는 폴리아릴에테르술폰, 폴리페닐에테르, 폴리에테르에테르케톤 등과 같은 아릴 에테르 주사슬을 갖는 고분자가 주로 사용되어 왔다. 또한, 1,5-디브로모펜탄, 1,6-디브로모헥산, 1,6-헥산디아민과 같은 소수성 가교제를 사용한 가교구조의 음이온교환막도 알려져 있으나, 소수성 음이온교환막은 음이온교환 연료전지로 사용하기에는 낮은 이온전도도, 제한된 유연성, 낮은 용해도 등의 문제점이 있다. 게다가 종래 음이온교환막은 화학적 안정성(80℃, 1M NaOH 용액에서 500시간 미만) 및 기계적 물성(인장강도 30 Mpa 미만)이 제한적이어서 연료전지에 적용하면 전력밀도(0.1~0.5 Wcm⁻²)가 낮고 전지 내구성이 떨어지는 단점이 있다.

[0005] 또한, 종래 통상의 음이온교환막은 높은 수분 함유량(water uptake) 및 팽윤도(swelling ratio)로 인하여 치수 안정성이 떨어지는바, 이러한 물성의 저하는 음이온교환막이 대부분 단일막 형태로 이루어진 것에서 비롯하는

것으로 알려져 있다.

[0006] 그러므로 본 발명자 등은, 열적·화학적 안정성 및 기계적 물성이 우수한 방향족 고분자 이온교환막의 응용분야를 확대하기 위하여 연구를 거듭한 결과, 높은 함량의 음이온교환 그룹이 도입된 고분자로부터 얻어지는 음이온교환막을 폴리페닐렌설파이드 고분자로 형성된 다공성 지지체 위에 형성하여 복합막의 형태로 제조하면, 기계적 물성, 치수안정성, 내구성, 화학적 안정성 및 장기안정성 등이 크게 향상되어 상용화를 기대할 수 있음에 착안하여 본 발명에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 등록특허 공보 제10-1545229호

발명의 내용

해결하려는 과제

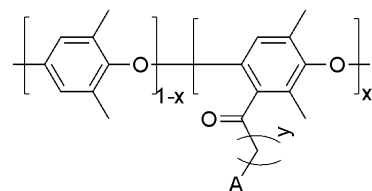
[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 제1 목적은 기계적 물성, 치수안정성, 내구성, 화학적 안정성 및 장기안정성 등이 현저히 향상된 음이온교환 복합막 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 제2 목적은 상기 음이온교환 복합막을 알칼리 연료전지, 수전해, 레독스 흐름전지에 응용하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

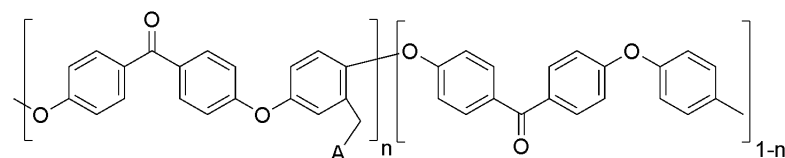
[0010] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 폴리페닐렌설파이드(PPS)를 포함하는 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체에 충전되고, 하기 <화학식 1> 내지 <화학식 3>에서 선택된 어느 하나의 것으로 표시되는 반복 단위를 갖는 음이온 교환 고분자를 포함하는 조성물로부터 제조된 음이온교환층;을 포함하는 음이온교환 복합막을 제공한다.

[0011] <화학식 1>



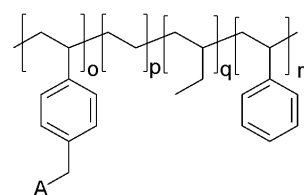
[0012]

[0013] <화학식 2>



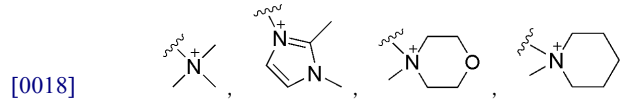
[0014]

[0015] <화학식 3>



[0016]

[0017] (상기 화학식 1 내지 3에서, 상기 A는 하기 구조식으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 어느 하나이고,



[0019] 상기 x, n, o, p, q, r은 각각 반복단위 내 몰분율로서, x, n, o, p, q, r은 모두 0보다 크고, o+p+q+r=1이고, 상기 y는 1 내지 6 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이다)

[0020] 상기 조성물은 가교제를 더 포함할 수 있고, 바람직하게 상기 가교제는 N,N,N',N'-테트라메틸메틸렌디아민(TMMDA), N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), N,N,N',N'-테트라메틸 1,3-프로판디아민(TMPDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부탄디아민(TMBDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산디아민(TMHDA) 및 N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민(TEPDA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

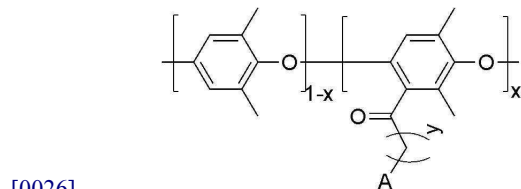
[0021] 상기 폴리페닐렌설파이드는 중량평균분자량이 10000 이상이고, 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나눈 분산도가 2.5 이하인 가교형 또는 선형 폴리페닐렌설파이드인 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 폴리페닐렌설파이드는 강성(stiffness)이 3 내지 4 GPa, 파단강도(strength at break)가 50 내지 80 MPa, 항복강도(strength at yield)가 50 내지 80 MPa인 것을 특징으로 한다.

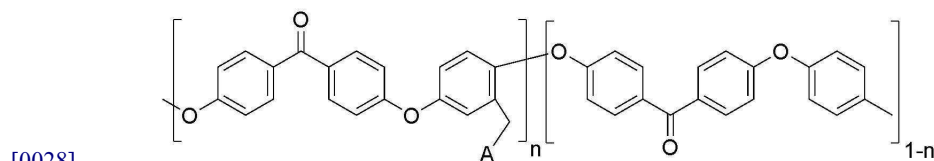
[0023] 상기 화학식 1 내지 3에서, x=0.7 내지 0.9, n=0.7 내지 0.9, o+p+q+r=1이고, o=0.7 내지 0.9, p+q+r=0.1 내지 0.3인 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한, 본 발명은 (I) 폴리페닐렌설파이드(PPS)를 제1용매에 용해시켜 기관 상에 캐스팅 및 건조함으로써 다공성 지지체를 준비하는 단계; (II) 하기 <화학식 1> 내지 <화학식 3>에서 선택된 어느 하나의 것으로 표시되는 반복단위를 갖는 음이온 교환 고분자를 제2용매에 용해시켜 고분자용액을 얻는 단계; 및 (III) 상기 다공성 지지체를 상기 고분자용액에 함침 및 건조하는 단계;를 포함하는 음이온교환 복합막의 제조방법을 제공한다.

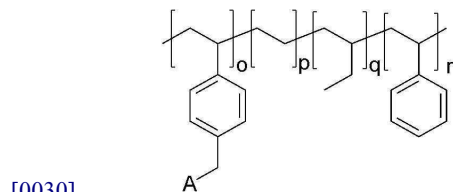
[0025] <화학식 1>



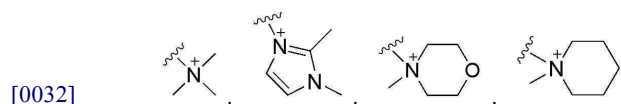
[0027] <화학식 2>



[0029] <화학식 3>



[0031] (상기 화학식 1 내지 3에서, 상기 A는 하기 구조식으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 어느 하나이고,



- [0033] 상기 x, n, o, p, q, r은 각각 반복단위 내 물분율로서, x, n, o, p, q, r은 모두 0보다 크고, $o+p+q+r=1$ 이고, 상기 y는 1 내지 6 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이다)
- [0034] 상기 고분자 용액은 가교제를 더 포함할 수 있고, 상기 가교제는 N,N,N',N'-테트라메틸메틸렌다이아민(TMMDA), N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌다이아민(TMEDA), N,N,N',N'-테트라메틸 1,3-프로판다이아민(TMPDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부탄다이아민(TMBDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산다이아민(TMMDA) 및 N,N,N',N'-테트라에틸-1,3-프로판다이아민(TEPDA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0035] 상기 제1용매 및 제2용매는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로퓨란, 메탄올, 에탄올 및 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 상기 고분자용액의 농도는 2~5 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0037] 상기 (I) 단계에서, 상기 다공성 지지체는 카딩(carding), 가네팅(garneting), 에어-레이잉(air-laying), 웨트-레이잉(wet-laying), 멜트 블로잉(melt blowing), 스펠본딩(spunbonding) 및 스티치 본딩(stitch bonding)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0038] 상기 (III) 단계의 건조는 80~90℃ 오븐에서 1 내지 10 시간동안 1차 건조한 후, 110~150℃ 진공오븐에서 20 내지 30시간 동안 2차 건조함으로써 제2용매를 완전히 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0039] 또한, 본 발명은 상기 음이온교환 복합막을 포함하는 알칼리 연료전지를 제공한다.
- [0040] 또한, 본 발명은 상기 음이온교환 복합막을 포함하는 수전해 장치를 제공한다.
- [0041] 또한, 본 발명은 상기 음이온교환 복합막을 포함하는 레독스 흐름전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 따라, 폴리페닐렌설파이드(PPS)를 다공성 지지체로 포함하는 음이온교환 복합막은 기계적 물성, 치수 안정성, 내구성, 화학적 안정성 및 장기안정성 등이 현저히 향상된다.
- [0043] 또한, 본 발명의 다공성 지지체를 포함하는 음이온교환 복합막은 알칼리 연료전지, 수전해 장치, 레독스 흐름전지 등에 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 본 발명의 비교예 1로부터 제조된 음이온 교환막을 촬영한 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 제조예 2로부터 제조된 폴리페닐렌설파이드의 다공성 지지체를 촬영한 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 음이온교환 복합막을 촬영한 사진이다.
- 도 4는 실시예 1로부터 제조된 음이온교환 복합막(XAc-PP0-PPS), 비교예 1로부터 제조된 음이온 교환막(XAc-PP0) 및 제조예 1로부터 제조된 Ac-PP0 단일막의 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1로부터 제조된 음이온교환 복합막(XAc-PP0-PPS) 및 비교예 1로부터 제조된 음이온 교환막(XAc-PP0)의 80℃에서의 시간 경과에 따른 수산화 이온 전도도를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 비교예 2로부터 제조된 음이온교환 복합막(XAc-PP0+PE)의 80℃에서의 시간 경과에 따른 수산화 이온 전도도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하에서는 본 발명에 따른 음이온교환 복합막 및 그 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0046] 본 발명에서는 폴리페닐렌설파이드(PPS)를 포함하는 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체에 충전되고, 하기 <화합식 1> 내지 <화합식 3>에서 선택된 어느 하나의 것으로 표시되는 반복단위를 갖는 음이온 교환 고분자를 포함하는 조성물로부터 제조된 음이온교환층;을 포함하는 음이온교환 복합막을 제공한다.
- [0047] 종래 음이온 교환막은 다공성 지지체로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌 및 폴리퍼플루오로알킬비닐에테르를 사용하였으나, 상기 다공성 지지체

는 치환도 70% 이상의 높은 함량의 음이온 교환 그룹이 도입된 음이온 교환 고분자를 사용할 경우, 기계적 물성과 화학적 내구성이 오히려 약해져 쉽게 파손되는 문제가 발생하였다. 이에 다공성 지지체로 폴리페닐렌설파이드(PPS)를 사용함으로써, 상기 다공성 지지체 상에 치환도 70% 이상의 높은 함량의 음이온 교환 그룹이 도입된 음이온 교환 고분자가 안정적으로 함침되도록 하여 결합 없는 음이온교환 복합막을 형성하여 완성되었다.

[0048] 상기 폴리페닐렌설파이드(PPS)는 본래 뛰어난 내화특성과 뛰어난 내열성을 가지고 있어, 다양한 분야에 활용되어 왔다. 그러나 기계적 물성이 충분하지 않으며, 특히 충격강도가 상대적으로 낮고, 인장강도는 6 MPa이므로 지지체로는 한계가 있었다. 폴리페닐렌설파이드의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 유리섬유 등 충전제를 첨가하는 기술이 개발되었으나, 이차가공 또는 후가공할 때, 박리되는 등 상이 불안정해지는 문제가 있었다.

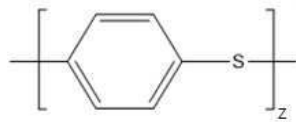
[0049] 그러나 본 발명에서는 폴리페닐렌설파이드에 충전제를 첨가하지 않아도, 치환도 70% 이상의 높은 함량의 음이온 교환 그룹이 도입된 음이온 교환 고분자를 함침함으로써, 기계적 물성뿐만 아니라 화학적 물성 및 투명도까지 개선되는 현저한 효과를 달성할 수 있었다.

[0050] 본 발명에서 상기 폴리페닐렌설파이드는 중량평균분자량이 10000 이상이고, 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나눈 분산도가 2.5 이하인 가교형 또는 선형 폴리페닐렌설파이드일 수 있다.

[0051] 상기 폴리페닐렌설파이드는 강성(stiffness)이 3 내지 4 GPa, 파단강도(strength at break)가 50 내지 80 MPa, 항복강도(strength at yield)가 50 내지 80 MPa인 것일 수 있다.

[0052] 상기 폴리페닐렌설파이드는 하기 화학식 A로 표시되는 것일 수 있다.

[0053] [화학식 A]



[0054]

[0055] (상기 화학식 A에서, Z는 200 내지 2000의 정수이다)

[0056] 상기 다공성 지지체는 폴리페닐렌설파이드 나노 섬유의 교차에 의해 다공성 웹이 형성된 부직포(nonwoven) 형태이거나 또는 복수 개의 기공부를 포함하는 다공성 막(membrane) 형태일 수 있다. 특히 내부에 큰 기공 구조가 다수 존재하여 음이온 교환 고분자 함침율을 향상시킬 수 있는 부직포 형태가 바람직하다.

[0057] 상기 다공성 지지체의 두께는 크게 제한이 없으나, 1 내지 100 μm 범위가 바람직하며, 5 내지 50 μm 범위가 더욱 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 20 μm 인 것일 수 있다. 1 μm 미만일 경우에는 원하는 효과를 도모하기 어려우며, 100 μm 를 초과할 경우에는 저항층으로 작용할 수 있다.

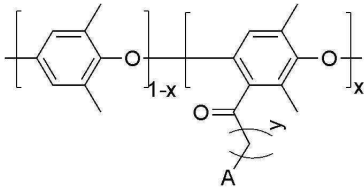
[0058] 상기 다공성 지지체의 기공도는 특별히 제한되지는 않지만, 30 내지 90% 범위일 수 있다. 즉 다공성 지지체의 기공도가 30% 미만인 경우에는 음이온 교환 고분자를 코팅할 때 어려움이 있으며 동시에 음이온 교환 고분자의 양이 적어 이온전도도의 성질이 감소할 수 있고, 90%를 초과하는 경우에는 지지체 자체의 기계적 강도를 유지할 수 없을 뿐만 아니라 음이온 교환 고분자를 코팅할 때 파손되어 제작에 어려움이 있을 수 있다. 상기 다공성 지지체의 기공도는 80%인 것이 가장 함침이 잘 이루어지므로, 가장 바람직하다.

[0059] 상기 다공성 지지체는 전기방사를 이용하여 제조된 것일 수 있다.

[0060] 본 명세서에서, '음이온 교환 고분자를 포함하는 조성물'은 후술하는 다공성 지지체 상에 충전되어 음이온교환층을 형성하는 조성물을 의미한다.

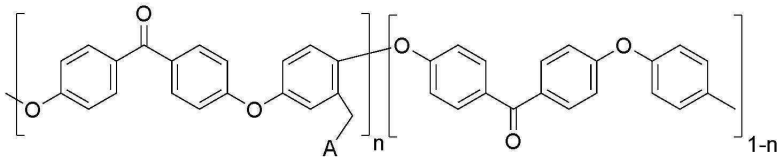
[0061] 상기 음이온 교환 고분자는 하기 <화학식 1> 내지 <화학식 3>에서 선택된 어느 하나의 것으로 표시되는 반복단위를 갖는 것일 수 있다.

[0062] <화학식 1>



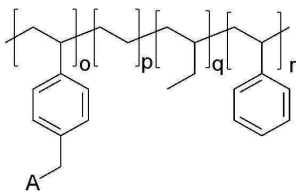
[0063]

[0064] <화학식 2>



[0065]

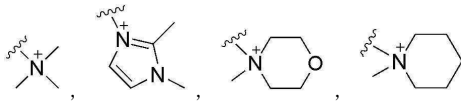
[0066] <화학식 3>



[0067]

[0068] (상기 화학식 1 내지 3에서, 상기 A는 하기 구조식으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0069]



[0070]

상기 x, n, o, p, q, r은 각각 반복단위 내 물분율로서, x, n, o, p, q, r은 모두 0보다 크고, o+p+q+r=1이고, 상기 y는 1 내지 6 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이다)

[0071]

특히 전술한 음이온 교환 고분자는, 상기 화학식 1 내지 3에서, 음이온 교환 그룹이 도입된 반복단위의 물분율이 0.70 내지 0.90인 것이 보다 바람직한데, 구체적으로 상기 화학식 1에서는 상기 x가 0.70 내지 0.90 중에서 선택되는 하나이고, 상기 화학식 2에서는 상기 y가 0.70 내지 0.90 중에서 선택되는 하나이고, 화학식 3에서는 o+p+q+r=1이고 상기 o가 0.70 내지 0.90 중에서 선택되는 하나이고, p+q+r이 0.1 내지 0.3 중에서 선택되는 하나인 음이온 교환 고분자를 사용하였을 때, 이온전달을 담당하는 양이온기가 높은 함량으로 존재하고 있기 때문에 높은 이온교환능을 확보할 수 있다.

[0072]

또한, 높은 함량의 양이온기가 도입되어 있음에도 폴리페닐렌설파이드를 다공성 지지체로 하여 화학적 및 기계적 안정성을 더욱 향상시킬 수 있으므로, 염기성 조건에서의 화학적 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0073]

앞서 설명한 바와 같이, 폴리페닐렌설파이드는 화학적으로 내구성이 높으나, 기계적 물성이 취약하다. 하지만 높은 함량의 양이온기가 도입된 화학식 1 내지 3의 음이온 교환 고분자를 도입하면 이온교환능을 향상시켜 이온전도도를 향상시킴과 동시에 화학 내구성도 향상될 뿐만 아니라 기계적 물성까지 2배 이상 향상되는 효과를 가질 수 있다.

[0074]

일반적으로 양이온기가 도입된 반복단위의 비율이 높아지고, 상대적으로 안정한 반복단위의 비율이 낮아지면 다공성 지지체를 도입하더라도 화학적 안정성이 저하되어 쉽게 분해되기 때문에 이온전도도와 기계적 물성이 모두 낮아지게되는 문제가 존재하게 된다. 그러나 본 발명은 높은 함량의 양이온기가 도입된 화학식 1 내지 3의 음이온 교환 고분자를, 기계적 물성이 취약한 폴리페닐렌설파이드의 다공성 지지체 위에 도입함으로써, 이온전도도와 동시에 화학 내구성을 향상시켰을 뿐만 아니라 기계적 물성까지 2배 이상 향상되는 효과를 달성하였다.

[0075]

상기 조성물은 가교제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 가교제는 음이온 교환 고분자의 물리/화학적 안정성 및 내구성을 향상시키는 역할을 수행한다.

[0076]

상기 가교제는 N,N,N',N'-테트라메틸메틸렌디아민(TMMDA), N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA),

N,N,N',N'-테트라메틸 1,3-프로판다이아민(TMPDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부탄다이아민(TMBDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산다이아민(TMHA) 및 N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판다이아민(TEPDA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 가교제는 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0077] 상기 가교제의 함량은 상기 음이온 교환 고분자의 구조 및 목적하는 상기 이온 교환층의 성능에 따라 적절히 선택할 수 있다. 상기 가교제는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 양으로 포함될 수 있다. 상기 가교제가 상술한 범위 내에서 사용될 경우, 음이온 교환층의 물리/화학적 안정성 및 내구성이 보다 더 향상될 수 있다.

[0078] 상기 조성물은 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로퓨란, 메탄올, 에탄올 및 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0079] 상기 용매의 함량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 0 중량% 초과 99 중량% 이하일 수 있다. 상기 용매의 함량이 상기 범위 이내이면, 상기 이온 교환막 형성용 조성물을 중합할 경우 건조 시간을 단축할 수 있으며 균일한 막 물성을 얻을 수 있다.

[0080] 또한, 본 발명은 (I) 폴리페닐렌설파이드(PPS)를 포함하는 다공성 지지체를 준비하는 단계; (II) 하기 <화학식 1> 내지 <화학식 3>에서 선택된 어느 하나의 것으로 표시되는 반복단위를 갖는 음이온 교환 고분자를 제2용매에 용해시켜 고분자용액을 얻는 단계; 및 (III) 상기 다공성 지지체를 상기 고분자용액에 함침 및 건조하는 단계;를 포함하는 음이온교환 복합막의 제조방법을 제공한다.

[0081] 우선, (I) 폴리페닐렌설파이드(PPS)를 포함하는 다공성 지지체를 준비한다. 상기 다공성 지지체는 폴리페닐렌설파이드 나노 섬유와의 교차에 의해 다공성 웹이 형성된 부직포(nonwoven) 형태이거나 또는 복수 개의 기공부를 포함하는 다공성 막(membrane) 형태일 수 있다. 특히 내부에 큰 기공 구조가 다수 존재하여 음이온 교환 고분자 함침율을 향상시킬 수 있는 다공성 막 형태가 바람직하다.

[0082] 상기 (I) 단계에서, 상기 다공성 지지체가 부직포 형태로 제조될 경우에는 카딩(carding), 가네팅(garneting), 에어-레이잉(air-laying), 웨트-레이잉(wet-laying), 멜트 블로잉(melt blowing), 스펠본딩(spunbonding) 및 스티치 본딩(stitch bonding)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 제조되는 것일 수 있다.

[0083] 상기 (I) 단계에서, 상기 다공성 지지체가 막 형태로 제조될 경우에는, 폴리페닐렌설파이드를 포함하는 조성물을 압출기에 투입하고 티-다이를 통해 토출하여 시트 형태로 성형한 후 연신하여 막 형태로 제조되는 것일 수 있다.

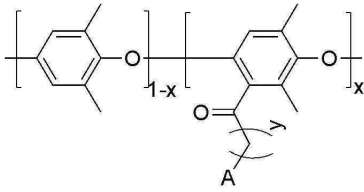
[0084] 상기 연신은 1축 연신, 또는 2축 연신(축차 또는 동시 2축 연신) 등의 공지된 방법에 의해 이루어질 수 있다. 축차 2축 연신의 경우 연신 배율은 가로방향(MD) 및 세로방향(TD)으로 각각 4~20배일 수 있고, 그에 따른 면 배율은 16~400배일 수 있다.

[0085] 상기 다공성 지지체의 두께는 크게 제한이 없으나, 1 내지 100 μm 범위가 바람직하며, 5 내지 50 μm 범위가 더욱 바람직하다. 보다 바람직하게는 10 내지 20 μm 인 것일 수 있다. 1 μm 미만일 경우에는 원하는 효과를 도모하기 어려우며, 100 μm 를 초과할 경우에는 저항층으로 작용할 수 있다.

[0086] 상기 다공성 지지체의 기공도는 특별히 제한되지는 않지만, 30 내지 90% 범위일 수 있다. 즉 다공성 지지체의 기공도가 30% 미만인 경우에는 음이온 교환 고분자를 코팅할 때 어려움이 있으며 동시에 음이온 교환 고분자의 양이 적어 이온전도도의 성질이 감소할 수 있고, 90%를 초과하는 경우에는 지지체 자체의 기계적 강도를 유지할 수 없을 뿐만 아니라 음이온 교환 고분자를 코팅할 때 파손되어 제작에 어려움이 있을 수 있다. 상기 다공성 지지체의 기공도는 80%인 것이 가장 함침이 잘 이루어지므로, 가장 바람직하다.

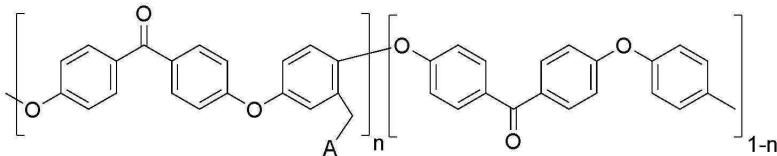
[0087] 다음으로 (II) 상기 <화학식 1> 내지 <화학식 3>에서 선택된 어느 하나의 것으로 표시되는 반복단위를 갖는 음이온 교환 고분자를 제2용매에 용해시켜 고분자용액을 얻는다.

[0088] <화학식 1>



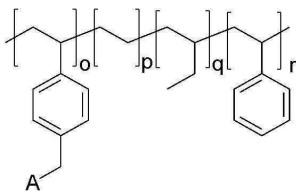
[0089]

[0090] <화학식 2>



[0091]

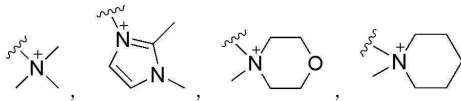
[0092] <화학식 3>



[0093]

[0094] (상기 화학식 1 내지 3에서, 상기 A는 하기 구조식으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0095]



[0096]

상기 x, n, o, p, q, r은 각각 반복단위 내 물분율로서, x, n, o, p, q, r은 모두 0보다 크고, o+p+q+r=1이고, 상기 y는 1 내지 6 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이다)

[0097]

특히 전술한 음이온 교환 고분자는, 상기 화학식 1 내지 3에서, 음이온 교환 그룹이 도입된 반복단위의 물분율이 0.70 내지 0.90인 것이 보다 바람직한데, 구체적으로 상기 화학식 1에서는 상기 x가 0.70 내지 0.90 중에서 선택되는 하나이고, 상기 화학식 2에서는 상기 y가 0.70 내지 0.90 중에서 선택되는 하나이고, 화학식 3에서는 o+p+q+r=1이고 상기 o가 0.70 내지 0.90 중에서 선택되는 하나이고, p+q+r이 0.1 내지 0.3 중에서 선택되는 하나인 음이온 교환 고분자를 사용하였을 때, 이온전달을 담당하는 양이온기가 높은 함량으로 존재하고 있기 때문에 높은 이온교환능을 확보할 수 있다.

[0098]

상기 제1용매 및 제2용매는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로퓨란, 메탄올, 에탄올 및 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0099]

상기 (II) 단계에서 상기 고분자용액의 농도는 2~5 중량%일 수 있는데, 구체적으로 상기 고분자용액은 전체 총 중량을 기준으로 음이온 교환 고분자의 중량이 2 내지 5 중량%, 구체적으로 3 내지 4 중량%, 보다 구체적으로는 3 중량%일 수 있다.

[0100]

상기 고분자 용액은 가교제를 더 포함할 수 있고, 상기 가교제는 N,N,N',N'-테트라메틸메틸렌디아민(TMMDA), N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), N,N,N',N'-테트라메틸 1,3-프로판디아민(TMPDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부탄디아민(TMBDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산디아민(TMMDA) 및 N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민(TEPDA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0101]

상기 (III) 단계의 건조는 80~90℃ 오븐에서 1 내지 10 시간동안 1차 건조한 후, 110~150℃ 진공오븐에서 20 내지 30시간 동안 2차 건조함으로써 제2용매를 완전히 제거하는 것일 수 있다.

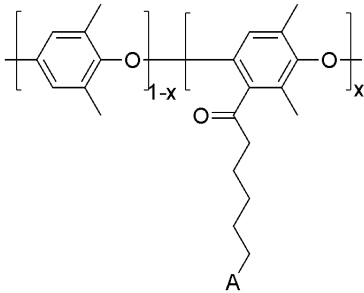
[0102]

또한, 상기 함침 시간은 구체적으로는 1 내지 50 시간, 보다 구체적으로는 10 내지 30 시간, 더욱 구체적으로는 22 내지 26 시간일 수 있고, 상기 함침 후의 건조 시간은 앞서 설명한 바와 같다.

[0103] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 각 단계의 반응 온도와 시간 범위는 필요에 따라 적절히 조절할 수 있으며, 특별히 이에 제한되는 것은 아니지만, 각각의 반응이 상기 온도 및 시간 범위 미만의 조건 하에서 수행될 경우 음이온교환 복합막의 성능이 하락할 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 온도 및 시간 조건 하에서 수행될 경우에는 장시간 반응에 따른 공정 효율 감소로 인해 비용증가 문제가 발생할 수 있으므로 각 조건 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0104] 상기 음이온 교환 고분자는 구체적으로 하기 화학식 4로 표시되는 음이온 교환 고분자인 것이 가장 바람직하다.

[0105] <화학식 4>



[0106] (상기 <화학식 4>에서 A, x는 상기 <화학식 1>에서 정의한 바와 같다)

[0108] 상기 화학식 4로 표시되는 음이온 교환 고분자는 특별히 제한되지 않으나, 예컨대, (1) 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌옥사이드), $AlCl_3$ 및 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)를 1:1로 혼합한 혼합액과 1 : 0.7 몰비가 되도록 혼합하였다(구체적으로 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌옥사이드) 1 당량에 대하여 $AlCl_3$ 및 AIBN을 각각 0.7 당량으로 혼합하였다). 구체적으로는 1 내지 24 시간, 보다 구체적으로는 1 내지 12 시간, 더욱 구체적으로는 5 내지 8 시간동안 반응시켜 <화학식 4>로 표시되는 PPO(Ac-PPO)를 생성하는 단계;를 포함하여 제조된 것일 수 있다.

[0109] 본 발명에 따른 음이온교환 복합막은 전해질막으로 사용될 수 있다. 상기 전해질막은 연료전지용 전해질막, 수전해 장치용 전해질막 및 레독스 플로우 전지용 전해질 막에 사용될 수 있다.

[0110] 본 발명에 따른 음이온교환 복합막을 함유하는 연료전지는 고체알칼리연료전지(Solid alkaline fuel cell, SAFC) 또는 직접붕소화물연료전지(Direct borohydride fuel cell, DBFC)일 수 있다.

[0111] 상기에서 고체알칼리연료전지(SAFC)는 음이온교환 복합막을 함유하며, 수소, 개질가스, 혼합수소가스의 수소 함유 가스 계열군으로부터 선택된 하나 이상의 연료를 연료극으로 공급하고, 산소, 공기, 혼합산소가스의 산소 함유 가스 계열군으로부터 선택된 하나 이상의 산화제를 공기극으로 공급하는 연료전지이다.

[0112] 상기에서 직접붕소수소화물연료전지(DBFC)는 음이온교환 복합막을 함유하며, 가성소다 용액을 0 내지 5M 농도 범위를 함유하고 있는 1~20wt%의 나트륨 보로하이드라이드($NaBH_4$)를 연료로 사용하여 연료극으로 공급하고, 산소, 공기, 혼합산소가스의 산소 함유 가스 계열군으로부터 선택된 하나 이상의 산화제를 공기극으로 공급하는 연료전지이다.

[0113] 상기에서 수전해시스템은 KOH수용액을 전해질로 이용하는 알칼리형 수전해시스템(Alkaline Water Electrolyzer, AWE)일 수 있고, 상기 알칼리형 수전해시스템은 음이온교환 복합막을 함유하며, 수산화이온(OH^-)이 이동하여 물로부터 수소와 산소를 만드는 장치이다.

[0114] 상기에서 레독스 플로우 전지(redox flow battery)는 음이온교환 복합막을 함유하며, 상기 음이온교환 복합막은 양 전극을 분리하는 격리막에 적용된다. 상기 격리막은 레독스 플로우 전지에서 전기활성종의 혼합을 방지하고, 양 전극에서 공통의 상대 이온 전달체만을 통과시키며, 양극쪽과 음극쪽에서 발생하는 압력차에 의해 파괴되지 않은 우수한 물리적 강도를 필요로 하므로, 본 발명의 음이온교환 복합막이 용이하게 적용될 수 있다.

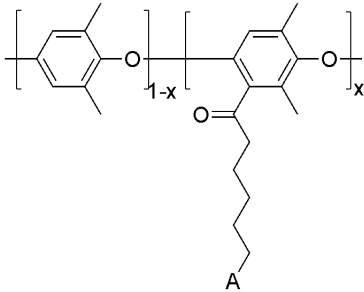
[0115] 이하에서는 본 발명에 따른 음이온교환 복합막을 제조하기 위한 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0116] 제조예 1. 4차 암모늄화된 폴리페닐렌옥사이드 공중합체(Ac-PP0)의 합성

[0117] 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌옥사이드)를 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane) 용매에 용해시켰다(PP0 용액). $AlCl_3$ 및 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 1 : 1의 중량비로 혼합하여 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane)

용매에 첨가한 혼합액을 제조하였다. 상기 PPO 용액과 혼합액을 1 : 0.7 몰비가 되도록 혼합하였다(구체적으로 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌옥사이드) 1 당량에 대하여 AlCl₃ 및 AIBN을 각각 0.7 당량으로 혼합하였다). 6시간 반응시켰다. 여기에 메탄올(MeOH)을 첨가하여 침전시킨 뒤, 메탄올로 수회 세척한 다음, 진공오븐에 건조시켜 용매를 제거함으로써 상기 화학식 4>로 표시되는 폴리페닐렌옥사이드 공중합체를 얻었다.

<화학식 4>



(상기 <화학식 4>에서 x는 반복단위 내 몰분율로서 x=0.7이고, A는  이다)

상기 제조예 1로부터 <화학식 4>로 표시되는 폴리페닐렌옥사이드 공중합체가 합성되었음을 다음과 같이 ¹H-NMR 및 FT-IR 데이터로 확인하였다. ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 13.50 (s, -COOH), 10.41 (s, -OH), 8.10 (d, H_{ar}, J=8.0Hz), 7.92 (d, H_{ar}, J=8.0Hz), 7.85 (s, H_{ar}), 7.80 (s, H_{ar}), 7.71 (s, H_{ar}), 7.47 (s, H_{ar}), 7.20 (d, H_{ar}, J=8.3Hz), 7.04 (d, H_{ar}, J=8.3Hz). FT-IR (film) : ν(O-H) at 3400 cm⁻¹, ν(C=O) at 1786 and 1716 cm⁻¹, Ar (C-C) at 1619, 1519 cm⁻¹, imide ν(C-N) at 1377 cm⁻¹, (C-F) at 1299-1135 cm⁻¹, imide (C-N-C) at 1102 and 720 cm⁻¹.

제조예 2. 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide) 다공성 지지체의 제조

평균입경 570μm인 PPS 미세 파우더 100 중량부에 대하여 액상 윤활제인 나프타(naphtha) 23 중량부를 혼합 및 교반하여 균일하게 분산시켜서 페이스트를 제조하였다. 다음으로, 상기 페이스트를 50℃에서 18 시간 동안 방치시켜서 숙성시킨 후, 성형 지그를 이용하여 압축시켜서 PPS 블록을 제조하였다. 다음으로, 상기 PPS 블록을 압출금형에 투입 후, 약 0.10 Ton/cm² 압력 하에서 가압압출을 실시하였다.

다음으로, 압연롤을 이용하여, 압연시켜서 평균두께 850μm인 미소성 테이프를 제조하였다. 다음으로, 미소성 테이프를 3M/min의 속도로 컨베이어 벨트로 이송시키면서 180℃의 열을 가하여 건조시켜 윤활제를 제거하였다. 윤활제가 제거된 미소성 테이프를 연신온도 280 ℃ 및 연신속도 10 M/min 조건 하에서 6.5 배로 1축 연신(길이 방향 연신)을 수행하였다. 1축 연신된 미소성 테이프를 연신온도 250℃ 및 연신속도 10 M/min 조건 하에서 30 배로 2축 연신(폭 방향 연신)을 수행하여 다공성 지지체를 제조하였다.

다음으로, 1축 및 2축 연신된 다공성 지지체를 컨베이어 벨트 상에서 15 M/min의 속도로 420℃ 온도를 가하여 소성시켜서 평균두께 14μm 및 평균기공 크기 0.114μm인 PPS 다공성 지지체를 제조하였다.

실시예 1. 음이온교환 복합막(xAc-PP0-PPS)의 제조

제조예 2로부터 제조된 다공성 지지체인 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide)를 준비한다.

제조예 1로부터 제조된 <화학식 4>로 표시되는 폴리페닐렌옥사이드 공중합체 15 중량%와 NMP 용매 85 중량%를 혼합한 제1용액을 제조하였다. 상기 제1용액에 N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-hexadamine(TMHA)를 혼합하여 고분자용액을 제조하였다. 상기 TMHA 가교제는 상기 폴리페닐렌옥사이드 공중합체(화학식 4)에 대해 1 : 1의 당량비로 혼합하여 100% 가교가 이루어지도록 하였다.

다음으로 상기 다공성 지지체를 고분자용액에 함침시킨 다음 꺼내어 진공오븐에 투입하고, 80 ℃에서 8 시간 열풍 건조하였다. 이후 120 ℃ 진공오븐에서 24시간 동안 가열하여 가교된 형태의 <화학식 4>의 폴리페닐렌옥사이드 공중합체(XAc-PP0)가 형성된 복합막 형태의 음이온교환 복합막을 제조하였다.

[0130] **비교예 1. 단일막 형태의 음이온 교환막의 제조**

[0131] 제조예 1로부터 제조된 <화학식 4>로 표시되는 폴리페닐렌옥사이드 공중합체 15 중량%와 NMP 용매 85 중량%를 혼합한 제1용액을 제조하였다. 상기 제1용액에 N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-hexadiazine(TMHA)를 혼합하여 고분자용액을 제조하였다. 상기 TMHA 가교제는 상기 폴리페닐렌옥사이드 공중합체(화학식 4)에 대해 1 : 1의 당량비로 혼합하여 100% 가교가 이루어지도록 하였다.

[0132] 상기 고분자 용액만으로 제막하고, 60 °C에서 12 시간 동안 진공 하에 건조시켜 단일막 형태의 음이온 교환막을 제조하였다.

[0133] **비교예 2. 폴리에틸렌 지지체를 사용한 음이온교환 복합막의 제조**

[0134] 실시예 1에서 제조예 2로부터 제조된 다공성 지지체인 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide) 대신에 폴리에틸렌(polyethylene)을 지지체로 사용한 것을 제외하고는 모두 실시예 1과 동일하게 음이온교환 복합막을 제조하였다.

[0135] 본 발명에서 사용한 폴리에틸렌은 더블유스코프 코리아 회사로부터 기공도 80%인 것을 구입하여 사용하였다.

[0136] 도 1은 본 발명의 비교예 1로부터 제조된 음이온 교환막을 촬영한 사진이고, 도 2는 본 발명의 제조예 2로부터 제조된 폴리페닐렌설파이드의 다공성 지지체를 촬영한 사진이며, 도 3은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 음이온교환 복합막을 촬영한 사진이다.

[0137] 도 1에 나타난 바와 같이, 70% 이상의 높은 치환도로 음이온 교환 그룹이 도입된 음이온 교환 고분자(제조예 1)는, 기계적 및 화학적 물성이 약해 쉽게 부서지기 때문에 단일막 형태로 제조할 수 없다는 것을 확인하였다.

[0138] 도 2에 나타난 바와 같이, 폴리페닐렌설파이드(PPS)는 다공성 지지체를 형성하는 것을 확인하였다.

[0139] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1로부터 제조된 음이온교환 복합막의 경우, 기계적 물성과 내구성이 향상되어, 결함이 없는 양호한 상태의 음이온교환 복합막이 제조되었음을 알 수 있다. 또한, 다공성 지지체의 불투명성을 개선하였음을 알 수 있다.

[0140] 도 4는 실시예 1로부터 제조된 음이온교환 복합막(XAc-PP0-PPS), 비교예 1로부터 제조된 음이온 교환막(XAc-PP0) 및 제조예 1로부터 제조된 Ac-PP0 단일막의 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0141] 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1로부터 제조된 음이온교환 복합막은 비교예 1로부터 제조된 음이온 교환막(XAc-PP0)에 비하여 2배 이상의 인장강도를 나타내었는 바, 기계적 물성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0142] 한편, 제조예 1로부터 제조된 Ac-PP0도, 비교예 1의 XAc-PP0와 마찬가지로 단일막 형태로 단독으로 음이온 교환막으로 제조할 경우, 제조된 음이온 교환막의 형태가 일정하지 않고, 쉽게 파손되어 충분한 기계적 강도를 얻을 수 없다는 것을 확인할 수 있다. 즉 제조예 1의 AC-PP0 단독으로는 음이온교환막으로 사용될 수 없으며, 이를 가교화하더라도(XAx-PP0:비교예 1) 충분한 기계적 강도를 얻을 수 없다는 것을 알 수 있다.

[0143] 도 5는 실시예 1로부터 제조된 음이온교환 복합막(XAc-PP0-PPS) 및 비교예 1로부터 제조된 음이온 교환막(XAc-PP0)의 80 °C에서의 시간 경과에 따른 수산화 이온 전도도를 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 6은 비교예 2로부터 제조된 음이온교환 복합막(XAc-PP0+PE)의 80 °C에서의 시간 경과에 따른 수산화 이온 전도도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0144] 알칼리 안정성은 80 °C, 1 M KOH 용액 조건 하에서, 수산화 이온 전도성을 시간에 따라 기록함으로써 측정하였다. 초기(0 시간) 수산화 이온 전도성 대비 수산화 이온 전도성 변화를 계산하여 나타내었다.

[0145] 도 5에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 음이온 교환막(XAc-PP0)은 200 시간 이전에 수산화 이온 전도성이 10% 감소하기 시작하여, 1000 시간에 50% 이상 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0146] 반면, 실시예 1로부터 제조된 음이온교환 복합막은 2500 시간이 넘도록 100%의 수산화 이온 전도성을 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0147] 도 6에 나타난 바와 같이, 비교예 2의 음이온교환 복합막은 비교예 1의 음이온 교환막과 같이 100 시간부터 감소하기 시작하여 200 시간에는 10% 이상 감소하였고, 900 시간에는 30% 이상 감소되었다는 것을 확인할 수 있다. 즉 폴리페닐렌설파이드 대신 다른 사용화된 다공성 지지체를 사용할 경우 XAc-PP0를 음이온교환층으로 사용하여도 알칼리 안정성이 크게 저하되는 것을 알 수 있다.

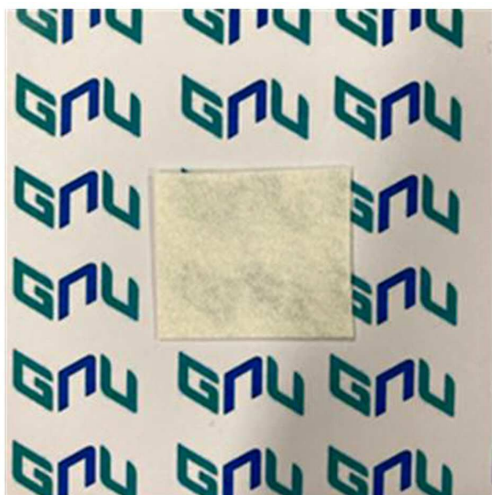
- [0148] 상술한 바와 같이, 폴리페닐렌설파이드를 다공성 지지체로 사용하고, 상기 다공성 지지체 상에 높은 함량의 음이온 교환 그룹이 도입된 4 차 암모늄화 폴리페닐렌옥사이드를 함침시킨 음이온교환 복합막은 이온 그룹과 폴리머 백본의 분해없이 고온에서 우수한 적용 안정성을 보였고, 40 MPa의 높은 인장강도를 나타내었으며, 80 ℃에서 1M KOH에서 2500 시간 이상 알칼리성으로 노출한 후에도 80 ℃에서 초기 전도도의 100%를 유지하였으므로, 우수한 화학적 안정성을 나타내었다.
- [0149] 그러므로 본 발명에 따른 음이온교환 복합막은, 상기 음이온 교환 고분자 내에 70% 이상의 치환도로 음이온 교환 그룹이 도입되었음에도 불구하고, 폴리페닐렌설파이드를 다공성 지지체로 구성함으로써 기계적 물성이 우수하면서도 알칼리 안정성까지 우수한 효과를 달성할 수 있음을 확인하였다.
- [0150] 따라서 본 발명의 음이온교환 복합막은 기계적 물성이 뛰어날 뿐만 아니라, 알칼리 안정성까지 동시에 우수하여 모듈화 및 상업화가 가능할 것으로 기대된다.

도면

도면1



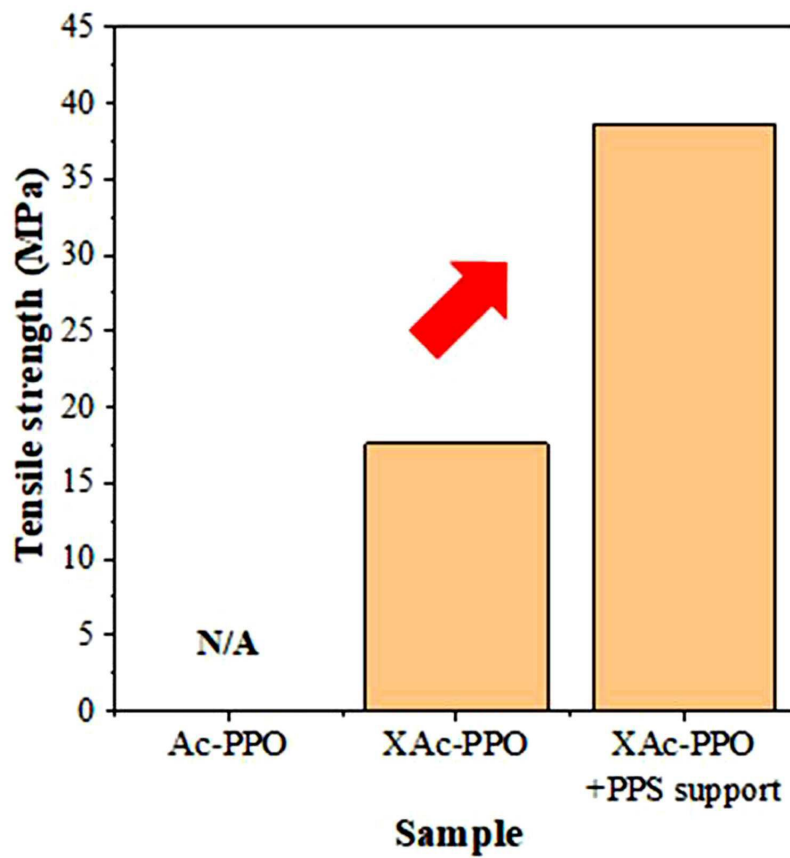
도면2



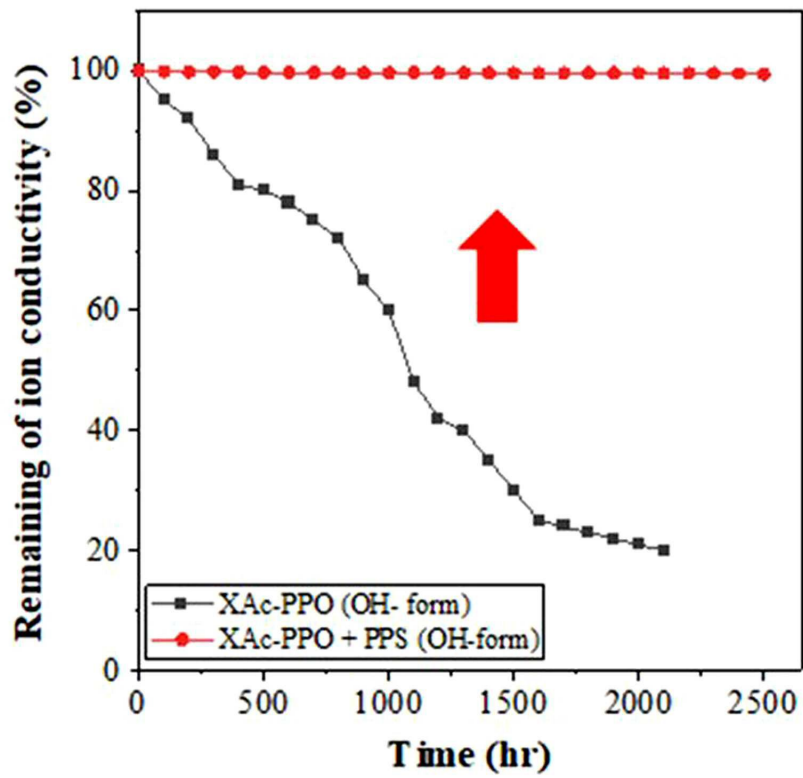
도면3



도면4



도면5



도면6

