



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0102800
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 13/02 (2021.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 13/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 13/02 (2021.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2023-0194867
(22) 출원일자 2023년12월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
비에이치아이 주식회사
경상남도 함안군 군북면 장백로 122
(72) 발명자
박치훈
경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 117동 1201호 (엘아이지 사천리가)
(74) 대리인
특허법인충현

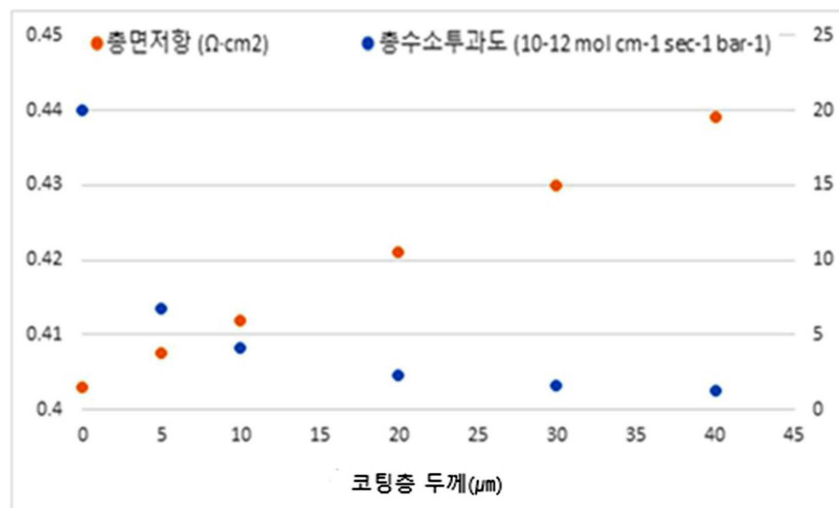
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 수전해용 다공성 분리막

(57) 요약

본 발명은 수전해 다공성 분리막에 관한 것으로, 기계적 물성이 우수하며, 우수한 수소차단성과 낮은 저항을 유발하는 얇은 두께를 가지기 때문에 수전해 다공성 분리막으로 활용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 수전해용 다공성 분리막은 기존의 방법에 비해 제조과정이 보다 간단하다는 장점이 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C25B 13/08 (2013.01)

Y02E 60/36 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415185252
과제번호	K_G012002246202
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	알칼라인 수전해 스택 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	비에이치아이(주)
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체 상에 형성된 음이온 전도성 고분자를 코팅층;을 포함하는 수전해용 다공성 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 무기입자, 폴리 술폰계 고분자 및 폴리 페닐렌 설파이드 고분자가 복합된 유기/무기 복합 다공성 막인 것을 특징으로 하는 수전해용 다공성 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음이온 전도성 고분자는 Poly(4-vinylbenzyl chloride-co-styrene) 또는 poly(aryl piperidinium)인 것을 특징으로 하는 수전해용 다공성 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 5 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 수전해용 다공성 분리막.

청구항 5

제1항에 따른 수전해용 다공성 분리막; 및 전극을 포함하는 알칼라인 단위전지.

청구항 6

제1항에 따른 수전해용 다공성 분리막을 포함하는 알칼라인 수전해 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 면저항과 수소차단성이 향상된 음이온 교환 고분자가 코팅된 수전해용 다공성 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수전해 시스템은 전기에너지를 이용하여 물을 전기분해하여, 산소와 함께 고순도 수소를 만드는 제조 장치로, 고분자 전해질(polymer electrolyte membrane, PEM) 수전해, 알칼라인 수전해(alkaline water electrolysis, AWE), 고온 수증기(high temperature steam) 수전해로 구분된다.

[0003] 현재 상용되고 있는 AGFA社(벨리에)의 Zirfon® 막은 다공성 PPS (Polyphenylene sulfide) 고분자 매트릭스 지지체 위에 ZrO₂ 나노입자를 폴리술폰(Polysulfone) 고분자 바인더와 함께 NMP 용매에 분산시킨 슬러리를 코팅하여 다공성 유기무기복합막 형태로 제조된다. Zirfon® 막의 두께는 $500 \pm 50 \mu\text{m}$ 이며, 기공도는 $50 \pm 20\%$, 기공 크기는 $0.15 \pm 0.05 \mu\text{m}$, bubble point pressure는 $3 \pm 1 \text{ bar}$, 막저항은 30°C , 30% KOH 용액 내에서 $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이하이다.

[0004] 한국 등록특허 제10-2089305호에서 다공성 지르코니아 세라믹 직물을 기반으로 하여 종래의 분리막 보다 전도도가 높고, 수소 교차도가 낮으면서, 내구성이 뛰어나고, 보다 얇은 두께의 분리막을 제공하고자 하였으나, 수소 투과도 및 면저항이 여전히 높다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 등록특허공보 제10-2089305호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 수전해용 다공성 분리막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 형성된 음이온 전도성 고분자를 코팅층;을 포함하는 수전해용 다공성 분리막을 제공한다.

[0008] 상기 다공성 지지체는 무기입자, 폴리 숴폰계 고분자 및 폴리 페닐렌 설파이드 고분자가 복합된 유기/무기 복합 다공성 막인 것일 수 있다.

[0009] 상기 음이온 전도성 고분자는 Poly(4-vinylbenzyl chloride-co-styrene) 또는 poly(aryl piperidinium)일 수 있다.

[0010] 상기 코팅층은 5 내지 10 μm 일 수 있다.

[0011] 본 발명은 상기 또 다른 목적을 이루기 위하여, 상기 수전해용 다공성 분리막; 및 전극을 포함하는 알칼라인 단위전지를 제공한다.

[0012] 본 발명은 상기 또 다른 목적을 이루기 위하여, 상기 수전해용 다공성 분리막을 포함하는 알칼라인 수전해 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 형성된 음이온 전도성 고분자를 코팅층으로 이루어진 것으로써, 기계적 물성이 우수하며, 우수한 수소차단성과 낮은 저항을 유발하는 얇은 두께를 가지기 때문에 수전해 다공성 분리막으로 활용할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 수전해용 다공성 분리막은 기존의 방법에 비해 제조과정이 보다 간단하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 고분자 코팅층이 없는 다공성 고분자 다공성 지지체의 표면(위) 및 단면(아래)에 대한 SEM 이미지이고, 도 2는 PiperION 코팅층으로 코팅된 실시예 2의 다공성 고분자 다공성 지지체(두께 5 μm)에 대한 표면(위) 및 단면(아래)에 대한 SEM 이미지이다.

도 3은 실시예 1 내지 6로부터 제조된 수전해용 다공성 분리막(두께 0, 5, 10, 20, 30, 40 μm)에 대한 층면저항과 수소기체투과도를 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 4는 실시예 7 내지 12로부터 제조된 수전해용 다공성 분리막(두께 0, 5, 10, 20, 30, 40 μm)에 대한 면저항과 수소기체투과도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

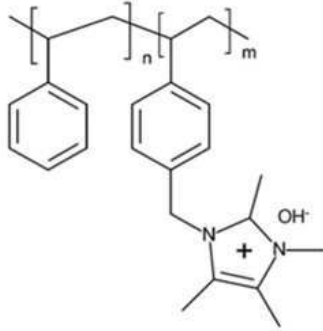
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0017] 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

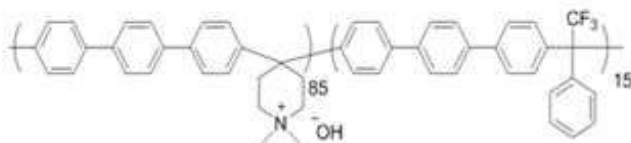
- [0018] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [0020] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [0021] 본원 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위하여 ZrO_2 나노입자, 폴리술폰 고분자 바인더 및 유기용매를 포함한 조성물이 코팅된 다공성 고분자 다공성 지지체; 및 상기 코팅층 상에 형성된 불소계 전해질 고분자로 이루어진 코팅층;을 포함하는 수전해용 다공성 분리막을 제공한다.
- [0022] 본원 발명의 일 구현예에 따른 다공성 분리막에 있어서, 상기 코팅층은 고분자 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 적층될 수 있다. 이때 코팅층의 두께는 5 μm 내지 10 μm 가 바람직하다. 상기 코팅층의 두께가 너무 얇은 경우, 투과도 감소 효과가 충분하지 않을 수 있고, 두께가 너무 두꺼운 경우, 막저항이 크게 증가할 수 있다.
- [0023] 본원 발명의 일 구현예에 따른 다공성 분리막에 있어서, 상기 다공성 지지체는 무기입자, 폴리 술폰계 고분자 및 폴리페닐렌 설파이드 고분자가 복합된 유기/무기 복합 다공성 막일 수 있다.
- [0024] 바람직하게 상기 유기/무기 복합 다공성 막은 무기 입자인 지르코니아 입자를 폴리술폰 고분자의 용액에 분산시켜 제조한 슬러리를 폴리 페닐렌 설파이드 메쉬에 함침/캐스팅 후 기체유도상분리(VIPS), 비용매유도상분리(NIPS) 등 상전이 공정을 통하여 다공성이 부여된 것일 수 있다. 이때 슬러리 내에 함유되는 고품분의 양은 지르코니아 입자가 70 내지 90 중량%이고, 폴리술폰 고분자가 10 내지 30 중량%일 수 있고, 지르코니아 입자가 80 내지 85 중량% 폴리술폰 고분자가 15 내지 20 중량%로 혼합하여 슬러리 내의 고품분 함량 45 내지 60 % 이상으로 제조시 제조되는 다공성 지지체의 버블 포인트법으로 측정하는 기공의 크기 및 먼 저항의 측면에서 효과적이므로 바람직하며, 보다 바람직하게는 Zirfon® PERL의 분리막(Agfa, Belgium)을 사용하는 것일 수 있다.
- [0025] 다공성 지지체의 두께는 기체투과도와 먼 저항을 고려하여 300 μm 내지 500 μm 인 것이 바람직하다. 두께가 상기 범위보다 더 작을 경우 기체투과도가 과도해지며, 더 큰 경우 막저항의 과도한 증가가 발생한다. 바람직하게 다공성 지지체의 평균 기공 크기는 1 μm 이하이며, 기공 크기가 이보다 큰 경우 낮은 기체투과 차압으로 인해 원하는 수소 기체 차단성을 가질 수 없게 된다.
- [0026] 본원 발명의 일 구현예에 따른 다공성 분리막에 있어서, 상기 코팅층은 다공성 지지체 상에 형성된 음이온 전도성 고분자일 수 있다.
- [0027] 상기 음이온 전도성 고분자는 과불소계, 부분 불소계 또는 탄화수소계 이오노머가 모두 가능하지만, 보다 친수성-소수성간의 미세상분리 구조가 잘 형성되어 있는 불소계 이오노머를 사용하는 것이 신속한 이온전달 구조형성을 통해 우수한 이온전도성을 확보할 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0028] 상기 음이온 전도성 고분자는 음이온성 작용기를 갖는 것일 수 있고, 예를 들어, 암모늄기, 포스포늄기, 이미다졸륨기, 피리듐기, 구아니디늄기 또는 설포늄기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 음이온 전도성 고분자는 바람직하게, HNN5/HNN8, Fumatech의 FumaSep, Orion의 TM1, W7energy의 PAP-TP, Dioxide Materials의 Sustainion으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 음이온 전도성 고분자를 포함할 수 있다. 상기 음이온 전도성 고분자로 가장 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 Poly(4-vinylbenzyl chloride-co-styrene)이거나, 화학식 2로 표시되는 Poly(aryl piperidinium)일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 poly(aryl piperidinium) 고분자(PiperION) 또는 Sustainion® X37-50 AEM일 수 있다.

[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] [화학식 2]



[0032]

[0033] 상기 화학식 1에서 m , n 은 물분율이고, $m+n=1$, $0 < m < 1$, $0 < n < 1$ 이다.

[0034] 본원 발명의 일 구현예에 따른 다공성 분리막에 있어서, 상기 음이온 전도성 고분자는 상기 유기용매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올 등의 알콜용매, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란등의 에테르 용매, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르등의 알콜 에테르 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤 용매, N-메틸-2-피릴리디논, 2-피릴리디논, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드등의 아미드 용매, 디메틸술폰, 디에틸술폰, 디에틸술폰등의 술폰 용매, 아세토니트릴, 벤조니트릴등의 니트릴 용매, 알킬아민, 시클릭아민, 아로마틱 아민등의 아민 용매, 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트 등의 에스테르 용매, 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트등의 카르복실산 에스테르 용매, 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌등의 방향족 탄화수소 용매, 헥산, 헵탄, 시클로헥산등의 지방족 탄화수소 용매, 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄과 같은 할로겐화된 탄화수소 용매, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 니트로메탄, 니트로벤젠등이 사용될 수 있다. 이중에서도 특히 N-메틸-2-피릴리디논, 아세토니트릴, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰, 프로필렌카보네이트와 같은 비양자성 극성 용매(polar aprotic solvents)이 바람직하게 사용된다.

[0035] 상기 고분자 용액의 농도는 2~30 중량%인 것이 바람직하고, 그 농도가 3.0~5.0 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 고분자용액의 농도가 2 중량% 미만이면 막의 형성능이 떨어질 수 있고, 30 중량%를 초과하면 점도가 너무 높아져 제막 후 막이 물성이 저하될 수 있다.

[0036] 또한, 본원 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위하여 다공성 지지체 층을 준비하는 단계; 및 상기 다공성 지지체 층에 음이온 전도성 고분자를 포함하는 용액을 적층하여 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0037] 본원 발명의 일 구현예에 따른 다공성 분리막의 제조방법에 있어서, 상기 다공성 지지체 층은 무기입자, 폴리술폰계 고분자 및 폴리페닐렌 설파이드 고분자가 복합된 유기/무기 복합 다공성 지지체일 수 있다. 상기 다공성 지지체는 별도로 제조할 수도 있고, 상용화된 것을 사용할 수도 있다. 사용화된 것으로는 Zirfon® PERL의 분리막(Agfa, Belgium)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] 상기 다공성 지지체를 제조할 경우, 구체적으로 무기입자는 30 내지 50 nm의 크기를 가지는 지르코니아가 바람직하고, 지르코니아 입자와 폴리술폰계 고분자 85:15 내지 70:30 질량%로 혼합하여 슬러리를 제조할 수 있고, 슬러리의 고형분 함량은 40 내지 60 질량%일 수 있으며, 제조된 슬러리는 50~150 mesh의 폴리페닐렌 설파이드 고분자 메쉬에 함침시켜 제조되는 것으로 이때 폴리페닐렌 설파이드 고분자 메쉬의 두께는 150~300 μm 가 더욱

바람직하다.

[0039] 본원 발명의 일 구현예에 따른 수전해용 다공성 분리막의 제조방법에 있어서, 상기 코팅층을 적층하는 단계는 브러싱, 용액 캐스팅법 또는 초음파 스프레이법, 에어 스프레이법, 그라비아 혹은 스크린 프린팅 등의 다양한 인쇄법을 사용할 수 있다. 용액 캐스팅법을 이용하면, 캐스팅 과정 중에 용액이 다공성 지지체 층의 표면에 존재하는 기공에 일부 흡수되어, 지지체 층의 표면 형상에 맞추어 표면층을 형성시킴으로써 두 층 간의 우수한 결합을 형성할 수 있다. 또한, 스프레이법을 이용하면, 대면적 공정이 용이하고 다공성 지지체 층의 표면의 평활도와 무관하게 수소 투과도 감소 표면층을 형성할 수 있으며, 필요시 분사 용액 내 존재하는 친수성 고분자와 금속 촉매의 함량을 스프레이 공정 중에 적절히 변화시킬 수 있다는 장점이 있다. 한편, 브러싱을 이용하게 되면, 표면층의 두께 조절이 용이하고 공정 속도가 매우 빠르다는 장점이 있다.

[0040] 본원 발명의 다공성 분리막의 제조방법에 있어서, 상기 코팅층은 고분자 다공성 지지체 층의 일면에 적층되거나 양면에 모두 적층될 수 있다.

[0041] 또한, 본원 발명에서는 상기 수전해용 다공성 분리막 및 전극을 포함하는 알칼라인 단위전지를 제공한다.

[0042] 또한, 본원 발명에서는 상기 수전해용 다공성 분리막을 알칼라인 수전해용 분리막으로 사용되는 알칼라인 수전해 장치를 제공한다.

[0043] 본 발명에 따른 분리막은 알칼라인 수전해 분리막 이외에도 고분자전해질 수전해 등 다양한 분야에 적용할 수 있다.

[0044] 상기 알칼라인 수전해는 KOH 전해액을 사용하여 수소를 제조하는 기술로 직류전원을 전극에 인가하여 양극에서는 산화반응을 통해 산소가 발생하고, 음극에서는 환원반응을 통해 수소를 생성한다. 이때 KOH 전해액을 통해 수산화이온이 전달되어 전체 회로가 완성되게 된다.

[0045] (+, Anode) $1/2O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$

[0046] $E^0 = 0.40V$ vs. SHE

[0047] (-, cathode) $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$

[0048] $E^0 = -0.83 V$ vs. SHE

[0049] 알칼라인 수전해 시스템은 수소 및 산소발생 전극, 분리막, 분리판, 전해액으로 구성된 스택이 핵심 부품이며, 이를 구동 및 제어하는 BOP(balance of plant)로 구성된다. 수전해 스택은 전기를 공급받아 수소를 생산하는 핵심부품으로 전극, 분리막, 기액 확산층, 분리판, 셀프레임 및 개스킷으로 구성된 단위전지를 적층하여 체결판으로 압착시켜 제작한다. 전극과 분리막으로 구성된 단일셀은 전기화학반응에 의해 수소가 생산되는 부품이며, 수전해 스택의 성능을 결정하게 된다. 분리막은 전기적으로 절연체로 수전해 작동 중에 수산화이온을 전달하는 매개체로 작용하며 산소와 수소를 물리적으로 분리하는 역할을 동시에 수행하게 된다.

[0050] 알칼라인 수전해에 의한 발생량 측면에서 환원극에서 발생하는 수소 기체는 산화극에서 발생하는 산소 기체와 이론적으로 2:1의 몰비를 가진다. 작동 중에 환원극의 압력이 산화극의 압력에 비해 높게 형성될 가능성이 높으며, 특히 재생에너지 등과 연계된 수전해에서는 부하변동 폭이 증가함에 따라 압력 변화가 순간적으로 커질 가능성이 높다. 수소와 산소가 다공성 분리막을 통과하는 현상은 기체(버블) 상태의 수소 혹은 산소가 분리막 내에 존재하는 기공구조를 통해 넘어가거나, 분리막을 기준으로 차압이 발생시 수용액이 막을 투과하면서 수용액에 용존된 상태의 수소 혹은 산소가 투과되는 결과를 일으킬 수 있다. 본원 발명의 분리막은 OH⁻이온의 전달은 차단하지 않으면서 수용액의 투과 자체를 감소시킬 뿐만 아니라 투과되는 수소와 산소 분자를 촉매 반응에 의해 물로 전환시킴으로써 수전해 장치를 통해 발생하는 산소와 수소의 혼합을 실질적으로 낮출 수 있기 때문에 수전해 시스템에 적용시 우수한 성능과 안전성을 겸비할 수 있다.

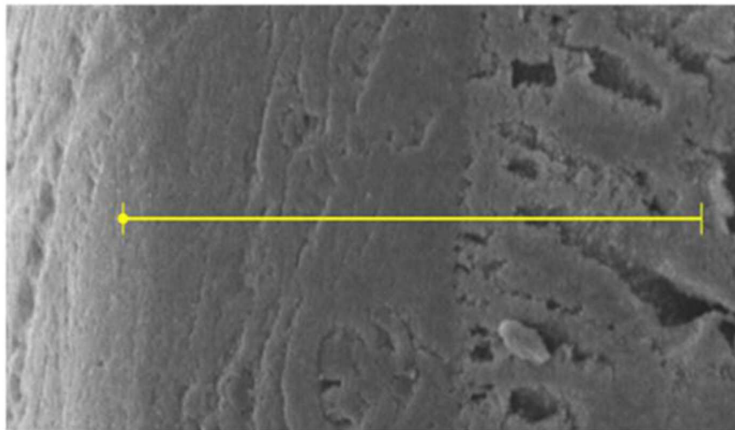
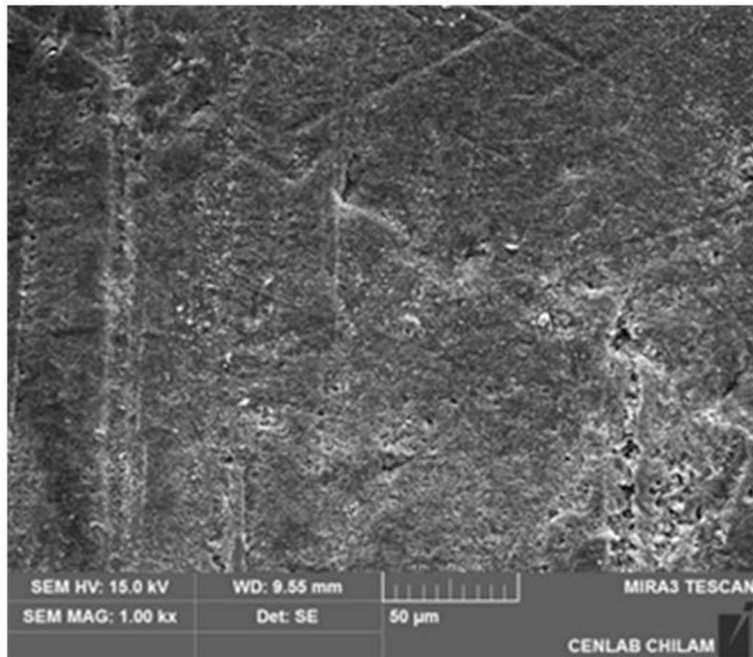
[0051] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0052] <실시예 1 내지 12> 복합막 제조

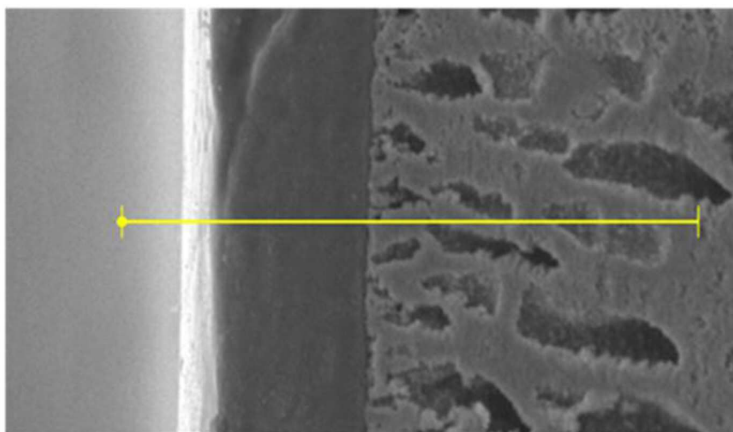
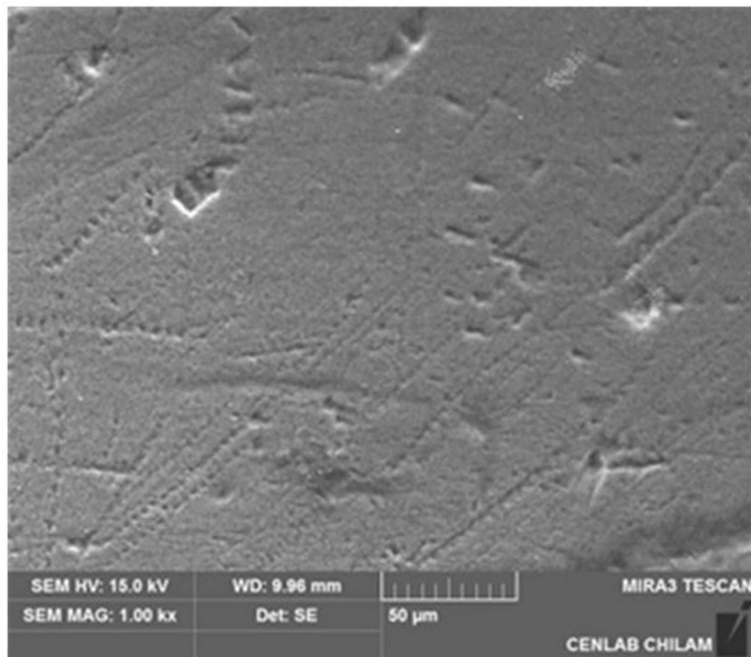
- [0053] 다공성 PPS(Polyphenylene sulfide) 고분자 매트릭스 지지체 위에 ZrO₂ 나노입자를 폴리술폰(Polysulfone) 고분자 바인더와 함께 NMP 용매에 분산시킨 슬러리를 코팅하여 제조된 다공성 유무기복합막인 비이온 전도성 다공성 분리막인 상용 Zirfon® PERL의 분리막(Agfa, Belgium)을 준비하였다. 상기 분리막은 두께 500 μm인 것을 사용하였다.
- [0054] poly(aryl piperidinium) 고분자(PiperION)(Fuel Cell Store) 또는 Sustainion® X37-50 AEM을 dimethylformamide(DMF) 용매에 용해하여 고분자 전해질 용액을 제조하였다.
- [0055] 상기 분리막의 일 표면에 고분자 전해질 용액을 붓으로 브러싱(brushing)하여 코팅한 후, 진공 오븐(vacuum oven, HB-501VS, 한백과학)에 넣고 진공펌프를 이용하여 내부를 진공상태로 만든 후, 1시간동안 60℃에서 건조시켰으며, 이 과정을 반복 시행하여 다양한 두께(0, 5, 10, 20, 30, 40 μm)의 다공성 지지체 상에 고분자 코팅층을 적층하였다. 순서대로 코팅층의 종류와 두께에 따라 실시예 1 내지 12의 수전해용 다공성 분리막으로 표기하였다.
- [0056] **<실험예 1> 면저항과 수소투과도 분석**
- [0057] 실시예 1 내지 12의 수전해용 다공성 분리막에 대한 면저항과 수소기체투과도를 확인하고자 하였다.
- [0058] 실시예 1 내지 12의 수전해용 다공성 분리막을 가습 상태에서 수소기체투과도와 면저항을 측정하였다.
- [0059] 우선, 수전해 환경과 유사하게 가습된 환경에서 분리막의 수소투과도를 분석하기 위해 분리막 양쪽에 기체를 공급할 수 있는 단위셀을 구성하였다. 분리막의 왼쪽 면(투입면이라 명명)에는 가습장치를 통해 100% 가습된 수소 가스를 공급하며, 오른쪽 면(검출면이라 명명)에는 가습된 장치를 통해 100% 가습된 아르곤 가스 혹은 일정 농도의 산소가 혼합된 아르곤 가스를 공급하였다. 정밀 유량 제어 장치(MFC)를 이용해 각각의 공급되는 가스의 유량을 조절하였으며, 입구와 출구를 통해 계속적으로 가스가 흐르도록 구성하였다. 검출면의 출구는 가스 크로마토그래피에 연결함으로써 가스내의 수소, 산소 농도를 관찰할 수 있게 하였다. 수소가 분리막을 투과하는 양이 많을수록 가스크로마토그래피에서 검출되는 수소의 양이 증가하게 되므로 투과도를 분석할 수 있다.
- [0060] [식 1]
- $$P = \frac{C \times SGF \times l}{A \times \Delta p}$$
- [0061]
- [0062] 여기서, C는 수소(H₂)의 농도, SGF는 유속(flow rate), l 은 분리막 두께, A는 활성면적이며, Δp는 압력의 차이이다.
- [0063] 도 1은 고분자 코팅층이 없는 다공성 고분자 다공성 지지체의 표면(위) 및 단면(아래)에 대한 SEM 이미지이고, 도 2는 PiperION 코팅층으로 코팅된 실시예 2의 다공성 고분자 다공성 지지체(두께 5 μm)에 대한 표면(위) 및 단면(아래)에 대한 SEM 이미지이다.
- [0064] 도 1 및 2에 나타난 바와 같이, 다공성 고분자 다공성 지지체의 표면에 PiperION 코팅층이 성공적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0065] 도 3은 실시예 1 내지 6로부터 제조된 수전해용 다공성 분리막(두께 0, 5, 10, 20, 30, 40 μm)에 대한 층면저항과 수소기체투과도를 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 4는 실시예 7 내지 12로부터 제조된 수전해용 다공성 분리막(두께 0, 5, 10, 20, 30, 40 μm)에 대한 면저항과 수소기체투과도를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0066] 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이, 코팅층의 두께가 5-10 μm로 상대적으로 얇은 두께를 갖는 실시예 2, 3와 실시예 8, 9의 수전해용 다공성 분리막은 수소투과도와 면저항이 모두 낮은 것을 확인하였는데, 이러한 특성은 추후 수전해 장치에 적용될 때 낮은 수소기체투과도로 안정성 향상에 기여할 수 있으며, 기계적 물성 강화 효과로 물리적인 수명 특성 연장에 도움이 될 것으로 기대된다.
- [0067] 특히 Sustainion® X37-50 코팅층의 두께가 5-10 μm인 실시예 2, 3로부터 제조된 수전해용 다공성 분리막이 수소투과도와 면저항이 가장 낮은 바, 수전해 장치에 적용될 때 수소차단성과 젖음성 향상과 코팅층의 두께 저감을 통한 저항 감소 등의 복합적인 효과로 인한 성능 향상을 얻을 수 있어 가장 바람직하다.

도면

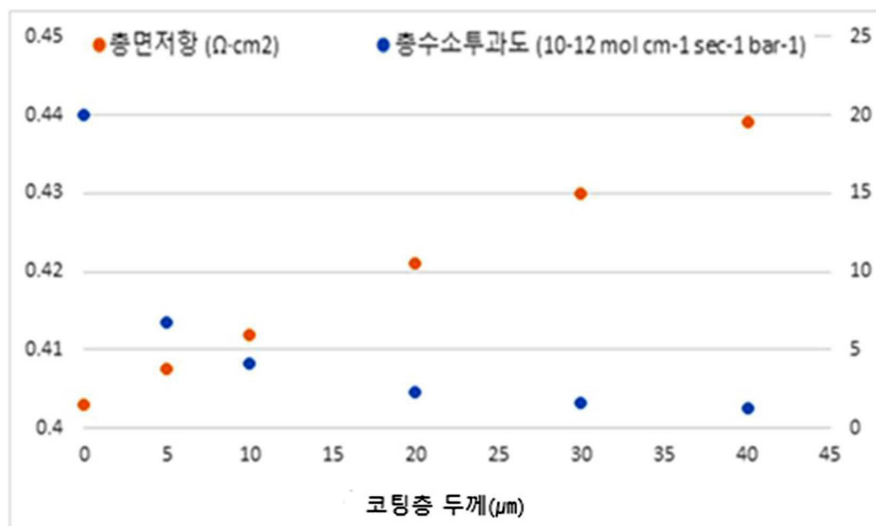
도면1



도면2



도면3



도면4

