



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0052501
(43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1072 (2016.01) H01M 8/18 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1072 (2013.01)
H01M 8/188 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0145394
(22) 출원일자 2016년11월02일
심사청구일자 2016년11월02일
(30) 우선권주장
1020150153244 2015년11월02일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
원종욱
서울특별시 동대문구 제기로 131 한신아파트 103
동 602호
방호선
서울특별시 송파구 송파대로32길 15 금호아파트
107동 2101호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 19 항

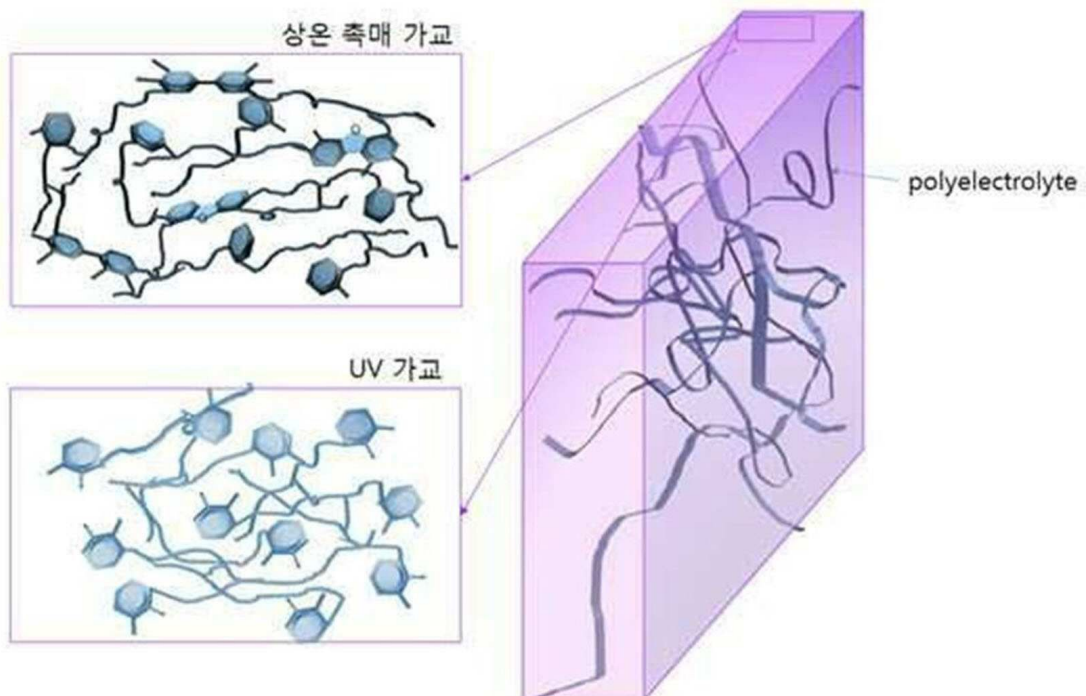
(54) 발명의 명칭 레독스-흐름 전지용 분리막 및 이를 포함하는 레독스-흐름 전지

(57) 요약

레독스-흐름 전지용 분리막이 제공된다. 상기 분리막은 다공성 지지체 상에 배치된 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 구비한다. 상기 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름은 하기 화학식 1로 나타낸 카테콜 유도체의 경화에 의해 형성된 폴리카테콜 유도체 네트워크, 및 상기 폴리카테콜 유도체 네트워크 내에 배치

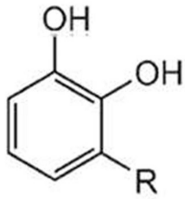
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



된 고분자 전해질을 포함한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 C10-C30의 알킬기, C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알키닐기이다.

(52) CPC특허분류

Y02E 60/528 (2013.01)

(72) 발명자

공성준

강원도 홍천군 서면 한서로 1891-8 (대곡리)

조경현

서울특별시 성동구 왕십리로 241, 102동 3101호

조은혜

인천광역시 남동구 예술로370번길 35 (간석동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711018362

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원사업

연구과제명 알칼리 고분자 전해질 연료전지용 촉진수송 천연 고분자 전해질 개발

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2016.08.01 ~ 2017.07.31

명세서

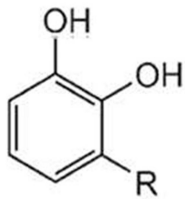
청구범위

청구항 1

다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체 상에 배치되고, 하기 화학식 1로 나타낸 카테콜 유도체의 경화에 의해 형성된 폴리카테콜 유도체 네트워크, 및 상기 폴리카테콜 유도체 네트워크 내에 배치된 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 구비하는 레독스-흐름 전지용 분리막:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 C10-C30의 알킬기, C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알킬닐기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 카테콜 유도체는 우루시올인 레독스-흐름 전지용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 암모늄 이온 또는 설폰산기를 구비하는 레독스-흐름 전지용 분리막.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 그의 주쇄 내에 헤테로사이클릭 고리를 구비하는 레독스-흐름 전지용 분리막.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 PDMA (polydiallyldimethylammonium chloride)인 레독스-흐름 전지용 분리막.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 암모늄 이온 또는 설폰산기를 구비하는 폴리사카라이드인 레독스-흐름 전지용 분리막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 산처리된 키토산 또는 카라기난인 레독스-흐름 전지용 분리막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리카테콜 유도체 네트워크는 다이벤조퓨란 유도체 또는 바이페닐을 네트워크 내에 포함하는 레독스-흐름 전지용 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 다공성 폴리머 지지체인 레독스-흐름 전지용 분리막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 다공성 폴리머 지지체는 다공성 폴리올레핀 지지체인 레독스-흐름 전지용 분리막.

청구항 11

양극 전극과 양극 전해액을 구비하는 양극 하프셀;

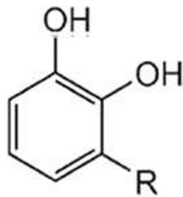
음극 전극과 음극 전해액을 구비하는 음극 하프셀; 및

상기 양극 하프셀과 상기 음극 하프셀을 분리하는 분리막을 포함하되,

상기 분리막은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 배치되고, 하기 화학식 1로 나타낸 카테콜 유도체의 경화에 의해 형성된 폴리카테콜 유도체 네트워크, 및 상기 폴리카테콜 유도체 네트워크 내에 배치된 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 구비하는

레독스-흐름 전지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 C10-C30의 알킬기, C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알킬닐기이다.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 양극 전해액과 상기 음극 전해액은 수계 용매 내에 녹아 있는 $Zn^{2+}/Zn//Zn^{2+}/Zn$, $Zn^{2+}/Zn//Br_2/Br^-$, $Zn^{2+}/Zn//Cl_2/Cl^-$, $Zn^{2+}/Zn//ClBr_2^-/Br^-$, $Zn^{2+}/Zn//VO_2^+/VO^{2+}$, $Zn^{2+}/Zn//Ce^{4+}/Ce^{3+}$, $Cr^{3+}/Cr^{2+}/Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $Cr^{3+}/Cr^{2+}/Br_2/Br^-$, $Cr^{3+}/Cr^{2+}/CrO_4^{2-}/Cr^{3+}$, $V^{3+}/V^{2+}/VO_2^+/VO^{2+}$, $V^{3+}/V^{2+}/Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $V^{3+}/V^{2+}/ClBr_2^-/Br^-$, $V^{3+}/V^{2+}/O_2/O^{2-}$, $H^+/H_2//Br_2/Br^-$, $H^+/H_2//Cl_2/Cl^-$, $H^+/H_2//VO_2^+/VO^{2+}$, $Fe^{2+}/Fe//Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $S/S^{2-}/Br_2/Br^-$, $Cd^{2+}/Cd//Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $Pb^{2+}/Pb//PbO_2/Pb^{2+}$, $TiO_2^{2+}/Ti^{3+}/Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $TiO_2^{2+}/Ti^{3+}/ClBr_2^-/Br^-$, $CuCl_2/Cu//Cu^{2+}/CuCl$, $Np^{4+}/Np^{3+}/NpO_2^{2+}/NpO^{2+}$, Cr(EDTA), 및 하이브리드 $Cd^{2+}/Cd//$ 클로라닐(chloranil)로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 레독스 커플을 포함하는 레독스-흐름 전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 양극 전해액과 상기 음극 전해액은 유기 용매에 녹아 있는 $[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$, $Ru(acac)_3$, $V(acac)_3$,

$\text{Cr}(\text{acac})_3$, 및 $\text{Co}-(4\text{E},4'\text{E})-4,4'-(1,2\text{-에탄다이일다이니트릴로})$ 다이(2-펜타노일) 콤플렉스($\text{Co}-(4\text{E},4'\text{E})-4,4'-(1,2\text{-ethandiylidinitrilo})$ di(2-pentanonyl) complexes)로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 레독스 커플을 포함하는 레독스-흐름 전지.

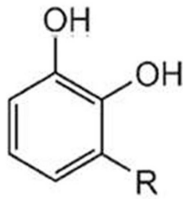
청구항 14

고분자 전해질 또는 고분자 전해질 전구체, 하기 화학식 1의 카테콜 유도체, 및 용매를 함유하는 혼합액을 제공하는 단계;

상기 혼합액을 다공성 지지체 상에 코팅하여 막을 형성하는 단계; 및

상기 막을 경화하여 고분자/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 얻는 단계를 포함하는 레독스-흐름 전지용 분리막 제조방법;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 C10-C30의 알킬기, C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알킬닐기이다.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 카테콜 유도체는 우루시올인 레독스-흐름 전지용 분리막 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 혼합액은 상기 우루시올과 락카아제를 함유하는 옷 추출물을 포함하는 레독스-흐름 전지용 분리막 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 경화는 UV 경화인 레독스-흐름 전지용 분리막 제조방법.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 경화는 상대습도가 40 내지 80% 이고, 산소가 있는 분위기에서 진행하는 상온 경화인 레독스-흐름 전지용 분리막 제조방법.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 고분자 전해질 전구체는 키토산이고,

상기 고분자/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 산처리하는 단계를 더 포함하는 레독스-흐름 전지용 분리막 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 분리막에 관한 것으로, 구체적으로는 레독스-흐름 전지용 분리막에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 스마트 그리드의 미래는 에너지 저장 시스템(Energy Storage System)이 핵심이다. 에너지 저장 시스템으로 리튬 이차전지와 더불어 레독스-흐름 전지(redox-flow battery)가 유력시되고 있다. 리튬이온전지와 납축전지는 에너지 밀도가 높아 한 번에 대량 출력을 낼 수 있고 소형화에 유리하지만 충·방전을 할수록 에너지 효율이 떨어져 충·방전 사이클이 많아지면 반드시 교체해야 하고 수명도 짧다. 그러나 레독스-흐름 전지는 액체 전해질을 저장하는 탱크에 원하는 전력량을 만들어 낼 만큼의 전해질만 주입하면 계속 전기를 만들어낼 수 있고, 충·방전 사이클을 수없이 반복해도 동일한 전력 에너지를 공급하며 전지 반응이 활성 이온의 원자가 변화에 의지하기 때문에 수명이 영구적인 장점이 있다. 즉, 용량과 출력을 각각 독립적으로 설계할 수 있어 안정적 전력 공급 및 고품질화를 위해 반영구적이며 경제성이 높은 에너지 저장 시스템이다.

[0003] 레독스-흐름 전지의 구조는 이온 교환이 가능한 분리막을 사이에 두고 양극과 음극으로 나뉘어져 있고, 산화와 환원 반응을 일으키는 활성 원소가 녹아 있는 전해액으로 구성되어 있는데, 이 전해액이 전지 셀 내부를 순환하여 활성원자의 이온 원자가가 변화하여 충·방전이 일어나는 원리를 이용한 전지이다. 여기서 분리막의 역할은 양극과 음극에 있는 활성 원소들 간의 이동을 막고, 전지가 작동할 수 있도록 이온의 전하 밸런스(charge balance)를 맞춰주는 데 있다.

[0004] 이러한 레독스-흐름 전지에서 분리막은 시스템의 성능을 결정하는 중요한 역할을 한다. 그러나, 분리막으로 상용화된 양이온 교환막인 나피온막은 높은 제조단가, 이온의 교차 오염(cross contamination)과 같은 문제점이 있다.

[0005] 한편, 음이온 교환막의 경우, 아스토펙사(ASTOM corporation)의 네오셉타(Neosepta) 외 상용화된 다른 막은 존재하지 않는 것으로 알려져 있다. 이러한 음이온 교환막 또한 유기 용매에 대한 용해도가 증가하여 막의 형태 및 기계적 안정성이 현저히 떨어지고 화학적 안정성이 낮은 문제점이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Teng, X.; Dai, J.; Su, J.; Zhu, Y.; Liu, H.; Song, X. A High Performance Polytetrafluoroethene/Nafion Composite Membrane for Vanadium Redox Flow Battery Application. J. Power Sources 2013, 240, 131-139.

발명의 내용

해결하려는 과제

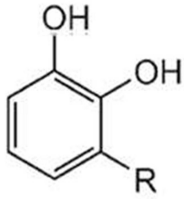
[0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 화학적 및 기계적 안정성이 향상된 레독스-흐름 전지용 전해질막을 제공함에 있다.

[0008] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 레독스-흐름 전지용 분리막이 제공된다. 상기 분리막은 다공성 지지체와 상기 다공성 지지체 상에 배치된 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 구비한다. 상기 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름은 하기 화학식 1로 나타낸 카테콜 유도체의 경화에 의해 형성된 폴리카테콜 유도체 네트워크, 및 상기 폴리카테콜 유도체 네트워크 내에 배치된 고분자 전해질을 포함한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 화학식 1에서, R은 C10-C30의 알킬기, C10-C30의 알케닐기, 또는 C10-C30의 알키닐기이다.

[0013] 상기 카테콜 유도체는 우루시올일 수 있다. 상기 고분자 전해질은 암모늄 이온 또는 설푼산기를 구비할 수 있다. 한편, 상기 고분자 전해질은 그의 주쇄 내에 헤테로사이클릭 고리를 구비할 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자 전해질은 PDDA (polydiallyldimethylammonium chloride)일 수 있다. 다른 예로서, 상기 고분자 전해질은 암모늄 이온 또는 설푼산기를 구비하는 폴리스카라이드일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 전해질은 상기 고분자 전해질은 산처리된 키토산 또는 카라기난일 수 있다.

[0014] 상기 폴리카테콜 유도체 네트워크는 다이벤조푸란 유도체 또는 바이페닐을 네트워크 내에 포함할 수 있다.

[0015] 상기 다공성 지지체는 다공성 폴리머 지지체, 일 예로서, 다공성 폴리올레핀 지지체일 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 레독스-흐름 전지가 제공된다. 상기 레독스-흐름 전지는 양극 전극과 양극 전해액을 구비하는 양극 하프셀, 음극 전극과 음극 전해액을 구비하는 음극 하프셀, 및 상기 양극 하프셀과 상기 음극 하프셀을 분리하는 상기 분리막을 포함한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 레독스-흐름 전지용 분리막의 제조방법이 제공된다. 먼저, 고분자 전해질 또는 고분자 전해질 전구체, 상기 화학식 1의 카테콜 유도체, 및 용매를 함유하는 혼합액을 제공한다. 상기 혼합액을 다공성 지지체 상에 코팅하여 막을 형성한다. 상기 막을 경화하여 고분자/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 얻는다.

[0018] 상기 카테콜 유도체는 우루시올일 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합액은 상기 우루시올과 락카아제를 함유하는 옷 추출물을 포함할 수 있다.

[0019] 일 예에서, 상기 경화는 UV 경화일 수 있다. 다른 예에서, 상기 경화는 상대습도가 40 내지 80% 이고, 산소가 있는 분위기에서 진행되는 상온 경화일 수 있다. 상기 고분자 전해질 전구체는 키토산이고, 이 경우, 상기 고분자/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 산처리할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름은 카테콜의 경화 반응에 의해 형성된 3차원 고분자 네트워크 매트릭스 내에 고분자 전해질이 배치됨에 따라, 기계적 강도 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 포함하는 멤브레인을 나타낸 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 레독스-흐름 전지를 나타낸 개략도이다.

도 4는 복합 멤브레인 제조예 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름과 다공성 지지체를 구비하는 복합 멤브레인 제조방법을 나타낸 개략도이다.

도 5는 복합 멤브레인 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름과 다공성 지지체를 구비하는 복합 멤브레인 제조방법을 나타낸 개략도이다.

도 6은 제조예 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름(a)과 비교예 1에 따른 우루시 필름(b)을 촬영한 사진들을 나타낸다.

도 7은 비교예 3에 따른 키토산 필름(a), 비교예 2에 따른 우루시 필름(b), 및 복합 필름 제조에 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름(c)을 촬영한 사진들을 나타낸다.

도 8은 복합 필름 제조에 3에 따른 카라기난/우루시 복합 필름을 촬영한 사진이다.

도 9는 Celgard 멤브레인 자체의 표면(a), 복합 멤브레인 제조에 1에 따른 40wt%의 PDDA를 함유하는 PDDA/우루시 복합 필름으로 양측면이 코팅된 Celgard 멤브레인의 표면(b), 및 (b)의 단면(c)을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진들이다.

도 10은 Celgard 멤브레인 자체의 표면(a), 복합 멤브레인 제조에 2에 따른 17wt%의 키토산을 함유하는 키토산/우루시 복합 필름으로 코팅된 Celgard 멤브레인의 표면(b), 비교예 2에 따른 우루시 필름의 표면(c), 및 (b)의 단면(d)을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진들이다.

도 11은 복합 필름 제조에 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름, 비교예 1에 따른 우루시 필름, 및 PDDA 필름에 대한 와이드-앵글 X-레이 회절 분석 그래프이다.

도 12는 복합 필름 제조에 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름에 대한 FT-IR 그래프이다.

도 13은 복합 필름 제조에 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름, 비교예 2에 따른 우루시 필름, 및 비교예 3에 따른 키토산 필름에 대한 열중량 분석(thermogravimetric analysis) 결과를 나타낸다.

도 14는 복합 멤브레인 제조에 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인과 Celgard 멤브레인 자체의 $V(acac)_3$ 투과도를 나타낸 그래프이다.

도 15는 복합 멤브레인 제조에 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인, Celgard 멤브레인 자체, 및 Neosepta AHA의 $V(acac)_3$ 투과도를 나타낸 그래프이다.

도 16, 도 17, 및 도 18는 복합 멤브레인 제조에 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체를 사용한 비수계 레독스-흐름 전지의 충전-방전 특성 측정결과로서, 사이클수에 대한 에너지 효율, 쿨롱 효율, 및 전압 효율을 각각 나타낸 그래프들이다.

도 19 및 도 20은 복합 멤브레인 제조에 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체를 사용한 비수계 레독스-흐름 전지의 충전-방전 특성 측정결과로서, 10회차 사이클에서의 에너지 효율 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프들이다.

도 21, 도 22, 및 도 23은 복합 멤브레인 제조에 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체를 사용한 비수계 레독스-흐름 전지의 충전-방전 특성 측정결과로서, 사이클수에 대한 에너지 효율, 쿨롱 효율, 및 전압 효율을 나타낸 그래프들이다.

도 24는 수계 전바나듐 레독스-흐름 전지 성능 테스트 결과로서, 사이클수에 대한 에너지 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0023] 본 명세서 내에서 "Cx 내지 Cy"에서, x와 y뿐 아니라 이들 사이의 모든 정수도 기재된 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 고분자 조성물

[0025] 본 실시예에 따른 고분자 조성물 또는 혼합액은 고분자 전해질 또는 고분자 전해질 전구체, 카테콜 유도체, 및 용매를 함유할 수 있다. 고분자 전해질은 그의 주쇄 또는 측쇄에 이온성 작용기를 함유하는 이온성 고분자로, 함유된 이온성 작용기와 반대 전하를 갖는 이온을 투과시킬 수 있다. 상기 고분자 전해질 전구체는 중합에 의해 고분자 전해질을 형성하는 단량체(들)이거나, 혹은 후속 처리에 의해 이온성 작용기를 함유하게 되는 고분자일 수 있다. 상기 고분자 전해질 또는 고분자 전해질 전구체는 일 예에서, 이온성 작용기를 측쇄에 갖는 폴리사카라이드일 수 있다.

[0026] 상기 고분자 조성물 내에 상기 고분자 전해질 또는 고분자 전해질 전구체는 5 내지 50 중량%로 함유될 수 있으

나, 이에 한정되는 것은 아니고, 상기 고분자 전해질 또는 고분자 전해질 전구체의 함량은 고분자 전해질 또는 고분자 전해질 전구체에 따라 달라질 수 있다.

[0027] 상기 고분자 전해질 또는 고분자 전해질 전구체는 그의 주쇄 내에 헤테로사이클릭 고리, 일 예로서, 포화된 헤테로사이클릭 고리를 구비할 수 있다. 상기 헤테로사이클릭 고리는 피롤리딘, 피롤리디늄(pyrrolidinium), 피페리딘, 피페리디늄(piperidinium), 모노사카라이드 유도체일 수 있다.

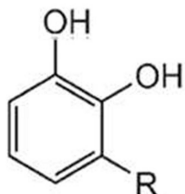
[0028] 상기 고분자 전해질 또는 고분자 전해질 전구체는 음이온성 고분자 또는 음이온성 고분자 전구체일 수 있다. 음이온성 고분자는 그의 주쇄 또는 측쇄 내에 암모늄 이온 일 예로서, 4차 암모늄 이온이 도입된 고분자일 수 있다. 일 예로서 스티렌-디비닐벤젠의 공중합체를 베이스로 하여 암모늄기가 도입된 음이온성 고분자, 비닐피리딘-디비닐벤젠의 공중합체를 4급 피리듐화한 음이온성 고분자, 방향족 폴리설폰 공중합체를 베이스로 하여 암모늄기가 도입된 음이온성 고분자, 또는 PDDA (polydiallyldimethylammonium chloride)일 수 있다. 상기 음이온성 고분자 전구체는 아민기를 갖는 폴리스카라이드, 예를 들어, 키토산일 수 있다. 상기 아민기를 갖는 폴리스카라이드는 후술하는 바와 같이 산처리를 통해 음이온성 고분자 구체적으로는, 암모늄 이온을 구비하는 폴리스카라이드로 변화될 수 있다. 이 때, 처리제인 산은 아민기를 갖는 폴리스카라이드를 이온성 가교할 수도 있다.

[0029] 한편, 상기 고분자 전해질 또는 고분자 전해질 전구체는 양이온성 고분자 또는 양이온성 고분자 전구체일 수 있다. 양이온성 고분자는 그의 주쇄 또는 측쇄 내에 설펡산기 또는 카르복시기가 도입된 고분자일 수 있다.

[0030] 일 예로서 폴리스티렌을 베이스로 하여 설펡산기가 도입된 고분자, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 베이스로 하여 설펡산기가 도입된 고분자, 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로설포닐에톡시비닐에테르의 공중합체를 베이스로 하여 설펡산기가 도입된 고분자, 테트라플루오로에틸렌과 카르복시기를 측쇄에 가지는 퍼플루오로비닐에테르와의 공중합체로 이루어지는 고분자, 방향족 폴리설폰 공중합체를 베이스로 하여 설펡산기가 도입된 고분자, 또는 설펡산기를 구비하는 폴리스카라이드일 수 있다. 상기 설펡산기를 구비하는 폴리스카라이드는 카라기난일 수 있다.

[0031] 상기 카테콜 유도체는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있는 화합물의 적어도 1종일 수 있다.

[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] 상기 화학식 1에서, R은 치환 또는 비치환된 C10-C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C10-C30의 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환된 C10-C30의 알키닐기이다. 상기 알킬기, 알케닐기, 및 알키닐기는 각각 선형 알킬기, 선형 알케닐기, 및 선형 알키닐기 일 수 있다. 구체적으로, R은 C15 내지 C17의 알킬기이거나 1 내지 3개의 올레핀 기들을 갖는 C15-C17의 알케닐기일 수 있다. 상기 고분자 조성물은 상기 화학식 1로 나타낸 카테콜 유도체들 중 R이 서로 다른 2 이상의 카테콜 유도체들을 함유할 수 있다. 구체적으로, 화학식 1로 나타낸 카테콜 유도체들 중 R이 치환 또는 비치환된 C10-C30의 알킬기인 카테콜 유도체, R이 치환 또는 비치환된 C10-C30의 알케닐기인 카테콜 유도체, 그리고 R이 치환 또는 비치환된 C10-C30의 알키닐기인 카테콜 유도체 중 둘 이상을 구비할 수 있다.

[0035] 일 예로서, 상기 카테콜 유도체는 우루시올일 수 있다. 우루시올은 상기 화학식 1에서 R이 $C_aH_{2a+1-2n}$ (a는 15, 16, 또는 17, n은 0 내지 3)인 선형 탄화수소기인 카테콜 유도체들 중 R이 서로 다른 카테콜 유도체들의 혼합물일 수 있다. 일 예로서, R은 $(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CHCH=CHCH_3$, $(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH_2$, $(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CHCH=CHCH_3$, $(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_2CH_3$, $(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_5CH_3$, $(CH_2)_9CH=CH(CH_2)_3CH_3$, 또는 $(CH_2)_{14}CH_3$ 일 수 있다.

[0036] 고분자 전해질 조성물은 촉매를 더 함유할 수 있다. 상기 촉매는 락카아제(laccase)일 수 있다. 이 경우, 상기 고분자 전해질 조성물에서 상기 우루시올과 상기 락카아제를 함유하는 옷 추출물을 함유할 수 있다. 상기

옷 추출물은 옷나무(*Toxicodendron vernicifluum*)에 상처를 내서 채취한 수액으로서, 에멀전의 형태를 가지며, 우루시올이 주성분으로 함유될 수 있다. 구체적으로, 상기 옷 추출물은 약 60 내지 70wt%의 우루시올, 약 20wt%의 수분, 기타 수용성 및 유용성 단백질, 그리고 락카아제 및 검(gum)을 함유하는 것으로 알려져 있다. 상기 옷 추출물은 수분이 3wt% 정도로 감소시킨 페이스트 형태일 수 있다.

[0037] 상기 용매는 아세트산, 물, 또는 이들의 복합용매일 수 있다. 그러나, 용매는 이에 한정되는 것은 아니고 고분자 조성물의 구성 성분의 종류에 따라서 다양하게 선택될 수 있다.

[0038]

[0039] **고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름**

[0040] 상기 고분자 조성물을 중합하여 고분자/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 얻을 수 있다. 상기 고분자 조성물 내에 고분자 전해질을 함유한 경우 상기 고분자/폴리카테콜 유도체 복합 필름은 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름일 수 있고, 상기 고분자 조성물 내에 고분자 전해질 전구체를 함유한 경우 상기 고분자/폴리카테콜 유도체 복합 필름 내에 원하는 이온 교환기를 도입하여 상기 고분자/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름으로 전환할 수도 있다. 일 예로서, 상기 고분자가 키토산인 경우, 키토산/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 산처리 일 예로서, 황산을 가하여 키토산의 아민기를 암모늄 이온으로 변환시킬 수 있다.

[0041] 다른 실시예에서, 고분자 전해질막을 먼저 얻은 후 이 고분자 전해질막을 카테콜 유도체를 함유하는 용액 내에 침지하여 고분자 전해질막 내에 카테콜 유도체를 침투시키고, 이 후 카테콜 유도체를 중합시켜 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 얻을 수도 있다.

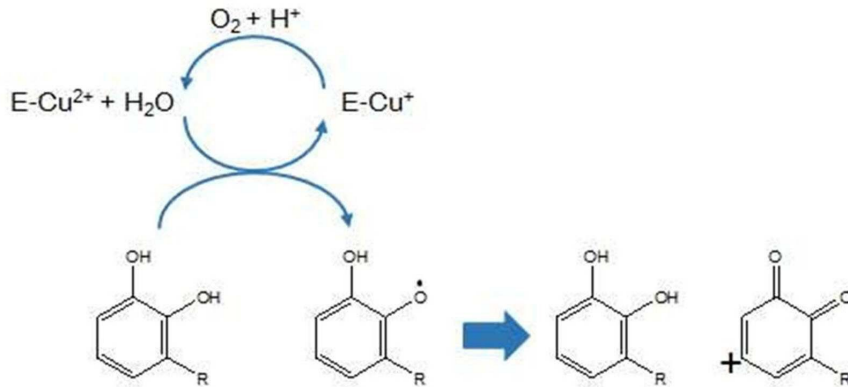
[0042] 이러한 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름은 고분자 전해질 네트워크와 폴리카테콜 유도체 네트워크가 상호침투한 구조의, 상호침투 고분자 네트워크(interpenetrated polymer network; IPN), 세미(semi)-IPN, 혹은 슈도(pseudo)-IPN를 가질 수 있다. 또한, 상기 카테콜 유도체가 우루시올인 경우 상기 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름은 고분자 전해질/우루시 복합 필름으로 부를 수도 있다. 이 때, 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름 내에 고분자 전해질은 5 내지 50 중량%로 함유될 수 있고, 나머지는 폴리카테콜 유도체 기타 불가피한 불순물일 수 있다.

[0043] 상기 중합은 상온 촉매 경화 또는 광경화일 수 있다.

[0044] 상온 촉매 경화는, 상기 고분자 조성물이 락카아제를 함유하는 경우 구체적으로, 상기 고분자 조성물이 옷 추출물을 함유하는 경우에 수행될 수 있다. 일 예로서, 상온(20 내지 25℃), 상대습도 40~80%, 및 산소가 존재하는 조건 하에서 수행할 수 있다. 이 경우, 표면이 빠르게 건조되면서 막의 밀층이 공기와 접촉을 막아 경화가 방해되어 주름이 생길 수 있는데, 이는 막의 두께를 150 μm 이하로 조절하여 해결할 수 있다.

[0045] 구체적으로, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 산소 존재 하에 락카아제의 촉매작용에 의해 퀴논 라디칼이 생성될 수 있다. 상기 퀴논 라디칼은 라디칼 전이와 커플링 반응에 의해 화학식 3에 예시된 바와 같이 바이페닐을 생성할 수 있고, 그 후 다이벤조퓨란 유도체까지 생성할 수 있다. 이 후, 하기 반응식 2에 예시적으로 나타난 바와 같이, 카테콜 유도체인 단량체의 비율이 30% 이하가 되면 단량체의 결가지 이중결합에 자발적 산화작용이 일어나 3차원 고분자 네트워크를 형성할 수 있다.

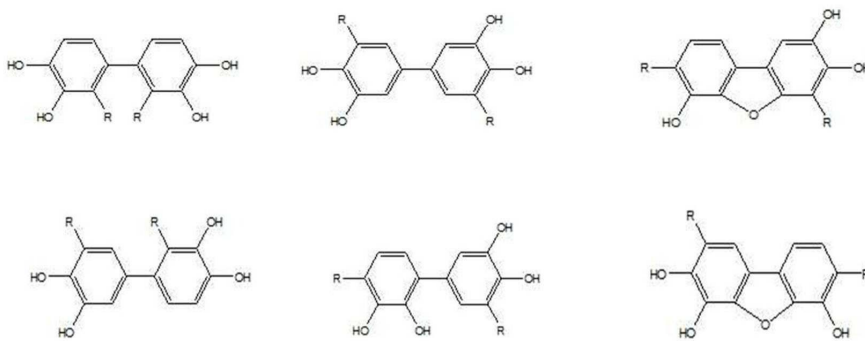
[0046] [반응식 1]



[0047]

[0048] 상기 반응식 1에서, R 은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, $E-Cu$ 는 락카아제이다.

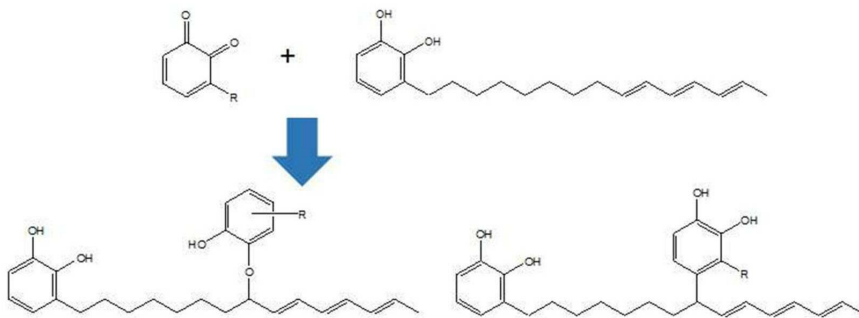
[0049] [화학식 2]



[0050]

[0051] 상기 화학식 2에서, R 은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0052] [반응식 2]

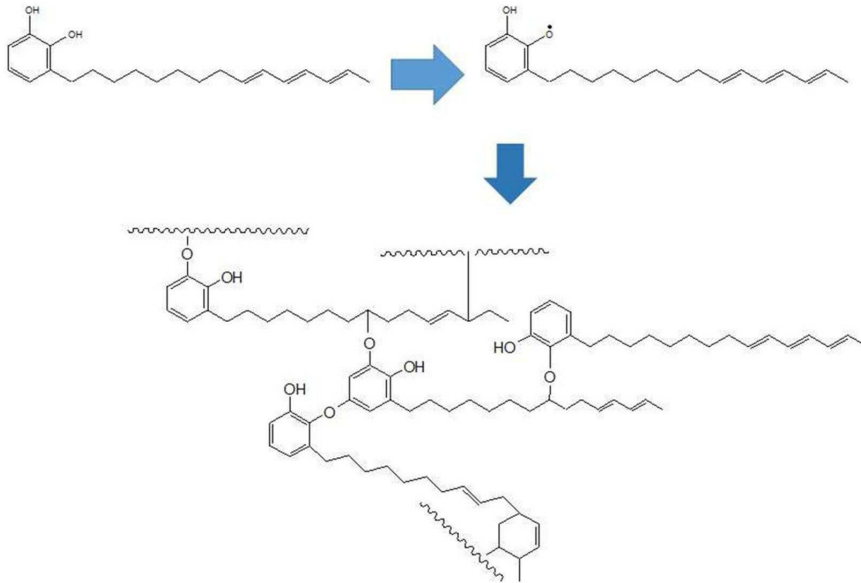


[0053]

[0054] 상기 반응식 2에서, R 은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0055] 한편, 광경화는 UV를 이용할 수 있으며, 조성물에 UV가 조사되면, 하기 반응식 3에 예시적으로 나타낸 바와 같이, 히드록시기가 세미퀴논 라디칼로 바뀔 수 있고 이 라디칼이 카테콜 유도체의 치환기 R 에 있는 이중결합과 반응하고 이 반응이 진행되어 3차원 고분자 네트워크를 형성하게 된다.

[0056] [반응식 3]



[0057]

[0058] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 나타낸 개략도이다.

[0059] 도 1을 참조하면, 카테콜 유도체의 경화 반응에 의해 형성된 3차원 고분자 네트워크 매트릭스 내에 상호침투된 고분자 전해질이 배치될 수 있다. 그 결과, 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름은 기계적 강도 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 다만, 경화 경로에 따라 얻어지는 고분자 네트워크의 밀도나 구조가 다소 달라질 수는 있다.

[0060] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름을 포함하는 멤브레인을 나타낸 개략도이다.

[0061] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 멤브레인 또는 분리막은 다공성 지지체(10)의 일면 상에 배치된 도 1을 참조하여 설명한 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름(20)을 포함할 수 있다.

[0062] 상기 다공성 지지체(1)는 나노미터 사이즈의 평균 직경 일 예로서, 수십 내지 수백 nm의 평균 직경을 갖는 다수의 기공들을 함유할 수 있다. 구체적으로, 평균 직경은 10 내지 200nm일 수 있다. 또한, 상기 다공성 지지체(1)는 다공성 폴리머 지지체일 수 있다. 일 예로서, 그 재질은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀; 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리벤즈옥사졸, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리술폰, 또는 폴리에테르술폰으로 형성될 수 있다. 상기 다공성 지지체(1)는 10 내지 100 μ m의 두께를 가질 수 있다.

[0063] 상기 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름(2)은 상기 다공성 지지체(1) 상에 앞서 설명한 고분자 조성물을 도포한 후, 이를 앞서 설명한 바와 같이 상온 촉매 경화 또는 광경화하여 형성할 수 있다. 또한, 상기 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름(2)은 상기 다공성 지지체(1)의 상부면과 하부면 모두에도 형성될 수 있다. 이 때, 상기 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름(2)은 10 내지 100 μ m의 두께를 가질 수 있다.

[0064] 레독스-흐름 전지

[0065] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 레독스-흐름 전지를 나타낸 개략도이다.

[0066] 도 3을 참조하면, 레독스-흐름 전지(100)는 양극 하프셀(40), 음극 하프셀(50), 및 이들을 분리하는 분리막(30)을 포함한다. 상기 분리막(30)은 상술한 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름이거나, 혹은 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름과 다공성 지지체를 포함하는 멤브레인일 수 있다.

[0067] 양극 하프셀(40) 내에 양극 전극(10)과 양극 전해액이 배치되고, 음극 하프셀(50) 내에 음극 전극(20)과 음극 전해액이 배치될 수 있다. 양극 하프셀(40)에 양극 전해액 탱크(45)가 연결되고, 양극 전해액은 양극 하프셀(40)과 양극 전해액 탱크(45) 사이를 순환할 수 있다. 또한, 음극 하프셀(50)에 음극 전해액 탱크(55)가 연결되고, 음극 전해액은 음극 하프셀(50)과 음극 전해액 탱크(55) 사이를 순환할 수 있다. 이러한 전해액의 순환

을 위해, 레독스-흐름 흐름 전지(100)는 적절한 위치에 펌프를 포함할 수 있다.

- [0068] 양극 전해액과 음극 전해액은 전기활물질들(electroactive elements)을 제공하는 전해질과 용매를 함유할 수 있다.
- [0069] 상기 용매는 황산, 염산, 인산, 질산 등의 수계 용매와, 프로필렌 카보네이트(PC), 아세토니트릴(AN), N-메틸-2-피롤리돈, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디메틸 아세트아미드 및 N,N-디메틸아세트아미드 등의 비수계 용매 혹은 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0070] 양극 전해질은 레독스 커플이 2가지 산화가(oxidation state) 중 높은 쪽으로 산화될 때 충전되며, 2가지 산화가 중 낮은 쪽으로 환원될 때 방전된다. 역으로, 음극 전해질은 레독스 커플이 2가지 산화가 중 낮은 쪽으로 환원될 때 충전되며, 2가지 산화가 중 높은 쪽으로 산화될 때 방전된다. 상기 음극 전해액과 양극 전해액은 Cr/Cr, V/Sn, V/Fe, 및 V/V의 레독스 커플을 포함할 수 있다.
- [0071] 구체적으로, 상기 음극 전해액과 양극 전해액은 수계 용매 내에 녹아 있는 $Zn^{2+}/Zn//Zn^{2+}/Zn$, $Zn^{2+}/Zn//Br_2/Br^-$, $Zn^{2+}/Zn//Cl_2/Cl^-$, $Zn^{2+}/Zn//ClBr_2^-/Br^-$, $Zn^{2+}/Zn//VO_2^+/VO^{2+}$, $Zn^{2+}/Zn//Ce^{4+}/Ce^{3+}$, $Cr^{3+}/Cr^{2+}/Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $Cr^{3+}/Cr^{2+}/Br_2/Br^-$, $Cr^{3+}/Cr^{2+}/CrO_4^{2-}/Cr^{3+}$, $V^{3+}/V^{2+}/VO_2^+/VO^{2+}$, $V^{3+}/V^{2+}/Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $V^{3+}/V^{2+}/ClBr_2^-/Br^-$, $V^{3+}/V^{2+}/O_2/O^{2-}$, $H^+/H_2//Br_2/Br^-$, $H^+/H_2//Cl_2/Cl^-$, $H^+/H_2//VO_2^+/VO^{2+}$, $Fe^{2+}/Fe//Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $S/S^{2-}/Br_2/Br^-$, $Cd^{2+}/Cd//Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $Pb^{2+}/Pb//PbO_2/Pb^{2+}$, $TiO_2^{2+}/Ti^{3+}/Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $TiO_2^{2+}/Ti^{3+}/ClBr_2^-/Br^-$, $CuCl_2/Cu//Cu^{2+}/CuCl$, $Np^{4+}/Np^{3+}/NpO_2^{2+}/NpO^{2+}$, Cr(EDTA), 및 하이브리드 $Cd^{2+}/Cd//$ 클로라닐(chloranil)로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 레독스 커플을 포함할 수 있다.
- [0072] 이와는 달리, 상기 양극 전해액과 상기 음극 전해액은 유기 용매에 녹아 있는 $[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$, $Ru(acac)_3$, $V(acac)_3$, $Cr(acac)_3$, 및 $Co-(4E,4'E)-4,4'-(1,2-에탄다이일다이니트릴로)$ 다이(2-펜타노일) 콤플렉스($Co-(4E,4'E)-4,4'-(1,2-ethandiyldinitrilo) di(2-pentanonyl) complexes$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 레독스 커플을 포함할 수 있다.
- [0073] 양극 전해액과 음극 전해액은 지지전해질을 더 함유할 수 있는데, 상기 지지전해질은 당해분야에서 일반적으로 사용되는 것을 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어 상기 지지전해질은 테트라에틸암모늄플로로보레이트(Tetraethylammoniumfluoroborate(TEABF₄)), 테트라부틸암모늄헥사플로로포스페이트(Tetrabutylammoniumhexafluorophosphate(TBAPF₆)), 테트라에틸암모늄퍼클로레이트(Tetraethylammonium perchlorate(TEAP)), 및 테트라부틸암모늄퍼클로레이트(Tetrabutylammonium perchlorate(TBAP))으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0074] 상기 분리막(30)은 양극 전해액과 음극 전해액 각각에 함유된 전기 활물질들 다시 말해서, 활성종(active species)들에 대한 투과를 억제하는 반면, 양극 전해액과 음극 전해액 내의 전기중성을 유지하기 위해 전하-수송종(charge-carrying species) 구체적으로는 전해질의 양이온 또는 음이온을 투과시키는 역할을 할 수 있다. 다시 말해서, 음이온 교환막 혹은 양이온 교환막일 수 있다.
- [0075] 상기 분리막(30)이 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름이거나, 혹은 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름과 다공성 지지체를 포함하는 멤브레인인 경우, 기계적 안정성이 뛰어난 장점이 있다. 한편, 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름과 다공성 지지체를 포함하는 멤브레인인 경우, 다공성 지지체의 다공으로 인해 이온 전도도가 향상됨과 더불어서, 고분자 전해질/폴리카테콜 유도체 복합 필름으로 인해 이온 선택도가 향상될 수 있다.
- [0076] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0077] PDDA/우루시 복합필름
- [0078] <복합 필름 제조에 1 : PDDA/우루시 복합 필름>

- [0079] 20wt%의 PDDA(polydiallyldimethylammonium chloride, 평균분자량 40만 내지 50만)를 함유하는 PDDA 수분산액(시그마-알드리치 사)과 3wt%의 물을 함유하는 옷 추출물 페이스트(Fujii Urushi Kogei Co. Ltd., Japan)를 기계적 교반하에서 섞어, PDDA를 함유하는 혼합액들을 제조하였다. 옷 추출물은 우루시올을 함유한다. 이 PDDA/우루시올 혼합액들을 테플론이 코팅된 유리 지지체 위에 캐스팅 및 닥터 블레이딩하여 막을 형성한 뒤, 10분 동안 UV-램프(주파장 365nm, 411W)로 180 MWcm^{-2} 의 조건에서 광가교시켜 준 후, 상온에서 건조시키고 지지체로부터 박리하여 프리스탠딩 PDDA/우루시 복합 필름들(30, 35, 및 40wt%의 PDDA 함유)을 얻었다.
- [0080] <복합 멤브레인 제조예 1 : PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체>
- [0081] 평균 기공 사이즈가 $41\text{nm} \times 120\text{nm}$ 이고 다공도가 41%인 폴리프로필렌 다공성 지지체(Celgard 2400)를 제공하였다. 상기 복합 필름 제조예 1의 실시 중 얻어진 PDDA를 함유하는 PDDA/우루시올 혼합액들을 상기 다공성 지지체의 일측면 상에 닥터 블레이딩하여 막을 형성한 후, 10분 동안 UV-램프(주파장 365nm, 411W)로 180 MWcm^{-2} 의 조건에서 광가교시켜준 후, 상온에서 건조시켜 상기 폴리프로필렌 다공성 지지체 상에 PDDA/우루시 복합 필름(30, 35, 및 40wt%의 PDDA 함유)을 코팅하였다. 이 후, 상기 폴리프로필렌 다공성 지지체의 반대면 상에도 같은 방법으로 PDDA/우루시 복합 필름을 코팅하였다.
- [0082] 도 4는 복합 멤브레인 제조예 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름과 다공성 지지체를 구비하는 복합 멤브레인 제조방법을 나타낸 개략도이다.
- [0083] <비교예 1 : 열경화된 우루시 필름>
- [0084] 옷 추출물 페이스트(Fujii Urushi Kogei Co. Ltd., Japan)를 테플론이 코팅된 유리 지지체 위에 캐스팅 및 닥터 블레이딩하여 막을 얻은 뒤, 100°C 에서 10시간동안 열경화시키고 지지체로부터 박리하여 프리스탠딩 우루시 필름을 얻었다.
- [0085] 키토산/우루시 복합필름
- [0086] <복합필름 제조예 2 : 키토산/우루시 복합 필름>
- [0087] 키토산 파우더를 25°C 에서 2wt% 아세트산 수용액 내에 녹여 2wt% 키토산 용액을 제조하였다. 키토산 파우더가 완전히 용해된 후, 상온의 진공오븐에서 기포를 제거하였다. 이 키토산 용액과 3wt%의 물을 함유하는 옷 추출물 페이스트(Fujii Urushi Kogei Co. Ltd., Japan)를 기계적 교반하에서 섞어, 혼합액들을 제조하였다. 옷 추출물은 우루시올과 락카아제를 함유한다. 이 혼합액들을 테플론이 코팅된 유리 지지체 위에 일정 두께로 캐스팅한 뒤, 25°C , 상대습도(RH) 80 %에서, 24시간 동안 막을 경화 및 건조시키고, 지지체로부터 박리하여 프리스탠딩 키토산/우루시 복합필름(6.3, 9, 및 17 wt%의 키토산 함유)을 얻었다. 이 후, 키토산/우루시 복합필름을 2wt%의 NaOH 수용액 내에 침지하여 중화시키고, 중성이 될 때까지 DI 워터로 세척하였다. 이 후, 중화된 키토산/우루시 복합필름을 2M의 황산에 10시간동안 침지한 후, DI 워터로 세척한 후 진공에서 저장하였다.
- [0088] <복합 멤브레인 제조예 2 : 키토산/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체>
- [0089] 평균 기공 사이즈가 $41\text{nm} \times 120\text{nm}$ 이고 다공도가 41%인 폴리프로필렌 다공성 지지체(Celgard 2400)를 제공하였다. 상기 복합 필름 제조예 2의 실시 중 얻어진 키토산/우루시올 혼합액들을 상기 다공성 지지체의 일측면 상에 닥터 블레이딩하여 막을 형성한 후, 25°C , 상대습도(RH) 80 %에서, 24시간 동안 막을 경화 및 건조시켜 상기 폴리프로필렌 다공성 지지체 상에 키토산/우루시 복합 필름을 코팅한 복합 멤브레인(6.3, 9, 및 17 wt%의 키토산 함유)을 얻었다.
- [0090] 이 후, 복합 멤브레인을 2wt%의 NaOH 수용액 내에 침지하여 중화시키고, 중성이 될 때까지 DI 워터로 세척하였다. 이 후, 중화된 복합 멤브레인을 2M의 황산에 10시간동안 침지한 후, DI 워터로 세척한 후 진공에서 저장하였다.
- [0091] 도 5는 복합 멤브레인 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름과 다공성 지지체를 구비하는 복합 멤브레인 제조방법을 나타낸 개략도이다.
- [0092] <비교예 2 : 우루시 필름>
- [0093] 옷 추출물 페이스트(Fujii Urushi Kogei Co. Ltd., Japan)를 테플론이 코팅된 유리 지지체 위에 캐스팅 및 닥터 블레이딩하여 막을 얻은 뒤, 25°C , 상대습도(RH) 80 %에서, 24시간 동안 막을 경화 및 건조시키고, 지지체로부터 박리하여 프리스탠딩 우루시 필름을 얻었다.

- [0094] <비교예 3 : 키토산 필름>
- [0095] 키토산 파우더를 25℃에서 2wt% 아세트산 수용액 내에 녹여 2wt% 키토산 용액을 제조한 후, 이를 테플론이 코팅된 유리판 위에 일정 두께로 캐스팅한 뒤, 건조시켰다. 이 후, 이 필름을 2wt%의 NaOH 수용액 내에 침지하여 중화시키고, 중성이 될 때까지 DI 워터로 세척하였다. 이 후, 중화된 필름을 2M의 황산에 10시간동안 침지한 후, DI 워터로 세척한 후 진공에서 저장하였다.
- [0096] 카라기난/우루시 복합필름
- [0097] <복합 필름 제조예 3 : 카라기난/우루시 복합 필름>
- [0098] 카라기난 수용액을 준비한 후, 이를 우루시올을 함유하는 옷 추출물에 첨가하여, 혼합액들을 제조하였다. 이 혼합액들을 테플론이 코팅된 유리 지지체 위에 일정 두께로 캐스팅한 뒤, 25℃, 습도 40%에서 막을 경화 및 건조시킨 후, 지지체로부터 박리하여 프리스탠딩 카라기난/우루시 복합 필름(1.5, 2, 및 10 wt%의 카라기난 함유)이 되도록 얻었다.
- [0099] <복합 필름 제조예 4 : 카라기난/우루시 복합 필름>
- [0100] 카라기난 수용액을 준비한 후, 이를 우루시올을 함유하는 옷 추출물에 첨가하여, 혼합액들을 제조하였다. 이 혼합액들을 테플론이 코팅된 유리 지지체 위에 일정 두께로 캐스팅한 뒤, 20분 동안 UV-램프로 광가교시켜준 후 상온에서 건조시킨 후, 지지체로부터 박리하여 프리스탠딩 카라기난/우루시 복합 필름들(1.5, 2, 및 10 wt%의 카라기난 함유)을 얻었다.
- [0101] <복합 필름 제조예 5 : 카라기난/우루시 복합 필름>
- [0102] 카라기난으로 필름을 제조한 후, 이를 우루시올을 함유하는 옷 추출물에 담갔다. 이 때, 우루시올이 카라기난 필름 안으로 침투될 수 있는 충분한 시간(24시간 이상) 동안 담근 후, 필름을 꺼내고, 꺼낸 필름을 상온에서 경화시켜, 상호침투 고분자 네트워크(interpenetrated polymer network) 복합 필름인 카라기난/우루시올 복합 전해질막을 제조하였다.
- [0103] 광학 분석
- [0104] 도 6은 제조예 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름(a)과 비교예 1에 따른 우루시 필름(b)을 촬영한 사진들을 나타낸다.
- [0105] 도 6을 참조하면, 열경화된 우루시 필름(b)은 어두운 갈색의 취성(brittle)을 갖는 필름인 반면, 40wt%의 PDDA가 함유되고 UV 경화된 PDDA/우루시 복합 필름(a)은 옅은 갈색의 상대적으로 플렉서블한 필름인 것으로 나타났다. 일반적으로 UV 조사에 의해서는 프리스탠딩 우루시 필름이 얻어지지 않는 것으로 알려져 있는데, UV 경화된 PDDA/우루시 복합 필름이 프리스탠딩의 플렉서블한 필름이 얻어진 것은 PDDA에 구비된 아민기에 의해 우루시올의 경화가 향상되었기 때문으로 추측되었다. 그러나, 이러한 이론에 한정되는 것은 아니다.
- [0106] 도 7은 비교예 3에 따른 키토산 필름(a), 비교예 2에 따른 우루시 필름(b), 및 복합 필름 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름(c)을 촬영한 사진들을 나타낸다.
- [0107] 도 7을 참조하면, 프리스탠딩 키토산 필름(a)은 투명하고 유연한 반면, 우루시 필름(b)은 어두운 갈색의 취성(brittle)을 갖는 필름이다. 17wt%의 키토산이 함유되고 상온 경화된 키토산/우루시 복합 필름(c)은 옅은 갈색의 상대적으로 플렉서블한 필름인 것으로 나타났다.
- [0108] 도 8은 복합 필름 제조예 3에 따른 카라기난/우루시올 복합 필름을 촬영한 사진이다.
- [0109] 도 8을 참조하면, 복합 필름 제조예 3에 따른 카라기난/우루시올 복합 필름은 균질한 표면을 갖는 프리스탠딩 필름임을 알 수 있다.
- [0110] 주사전자현미경 분석
- [0111] 도 9는 Celgard 멤브레인 자체의 표면(a), 복합 멤브레인 제조예 1에 따른 40wt%의 PDDA를 함유하는 PDDA/우루시 복합 필름으로 양측면이 코팅된 Celgard 멤브레인의 표면(b), 및 (b)의 단면(c)을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진들이다.
- [0112] 도 9를 참조하면, Celgard 멤브레인의 표면 기공들은 PDDA/우루시 복합 필름으로 완전히 덮힌 것을 알 수 있다.
- [0113] 도 10은 Celgard 멤브레인 자체의 표면(a), 복합 멤브레인 제조예 2에 따른 17wt%의 키토산을 함유하는 키토산/

우루시 복합 필름으로 코팅된 Celgard 멤브레인의 표면(b), 비교예 2에 따른 우루시 필름의 표면(c), 및 (b)의 단면(d)을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진들이다.

[0114] 도 10을 참조하면, Celgard 멤브레인의 표면 기공들은 키토산/우루시 복합 필름으로 완전히 덮힌 것을 알 수 있다. 다만, 키토산/우루시 복합 필름(b)은 라카아제-촉매경화된 우루시 필름(c)의 일반적인 표면과 마찬가지로 계속적으로 흡수된 물로 인해 거친 표면을 나타낸다. 단면에서는 Celgard 멤브레인과 키토산/우루시 복합 필름 사이에 갭이 관찰되지 않아 높은 상호작용을 보이고 있다.

[0115] 인장 강도 측정

[0116] H5K-T 유니버설 인장 시험 장치 (H5K-T universal tensile test machine, Tinius Olsen Model, Surrey, England)를 사용하여 제조된 필름 또는 멤브레인들의 인장 강도를 측정하였다. 제조된 샘플들을 12.7×76.2 mm로 자르고, 20mm/min의 테스트 속도, 50mm/min의 접근 속도하에서, 상온에서 30mm로 연장시키면서 인장강도를 측정하였다.

[0117] 복합 필름 제조예 1에 따른 40wt%의 PDDA가 함유된 PDDA/우루시 복합 프리스탠딩 필름은 62 kgcm^{-2} 의 인장강도를 나타내었다. 한편, 복합 멤브레인 제조예 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름으로 양측면이 코팅된 다공성 지지체는 976 kgcm^{-2} 의 인장강도를 나타내어, 10배 이상이 인장강도의 증가를 나타내었다.

[0118] 복합 필름 제조예 2에 따른 17wt%의 키토산이 함유되고 상온 경화된 키토산/우루시 복합 필름은 133 kgcm^{-2} 의 인장강도를 나타내었다. 이는 키토산 자체의 인장강도인 442 kgcm^{-2} 에 비해 낮은데, 이는 우루시 필름의 취성에 기인하는 것으로 풀이되었다. 한편, 복합 멤브레인 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름으로 코팅된 다공성 지지체는 1430 kgcm^{-2} 의 인장강도를 나타내어, 10배 이상이 인장강도의 증가를 나타내었다.

[0119] 이러한 인장강도의 증가는 치수 안정성이 증가된 것을 의미할 수 있다.

[0120] X-레이 회절 분석

[0121] 와이드-앵글 X-레이 회절 분석은 Ni-필터링한 Cu K 조사를 적용한 고해상도 Rigaku ATX-G diffractometer를 사용하여 실온에서 수행하였다.

[0122] 도 11은 복합 필름 제조예 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름, 비교예 1에 따른 우루시 필름, 및 PDDA 필름에 대한 와이드-앵글 X-레이 회절 분석 그래프이다.

[0123] 도 11을 참조하면, 우루시 필름 또는 PDDA/우루시 복합 필름은 15° 내지 35° 의 2θ 에서 브로드한 밴드를 보여 주는데 이는 우루시 필름의 비정질 특성을 나타낸다. 한편, PDDA/우루시 복합 필름은 31.92° 의 2θ 에서 피크를 나타내며, 이는 PDDA 필름과 일치한다. 한편, PDDA/우루시 복합 필름 내 PDDA의 함량이 증가할수록 이 피크의 크기는 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 PDDA/우루시 복합 필름 내에서 우루시 네트워크의 존재하에서도 PDDA가 결정성을 유지하는 것을 알려준다.

[0124] FT-IR 분석

[0125] 도 12는 복합 필름 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름에 대한 FT-IR 그래프이다. 구체적으로, 복합 필름 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름을 황산 처리하기 전(before)과 후(after), 그리고 황산처리된 필름을 TEABF₄ 전해질 용액 내에 담근 후의 FT-IR 그래프이다.

[0126] 도 12를 참조하면, 황산 처리 전에는 키토산의 아미드와 NH₂의 굽힘 진동에 해당하는 피크들이 1647 cm^{-1} 과 1567 cm^{-1} 에서 나타나고(before), 황산 처리 후에는 NH₃⁺의 굽힘 진동에 해당하는 피크들이 1627 cm^{-1} 과 1525 cm^{-1} 에서 나타났다. 또한, 3200 cm^{-1} 근처에서 넓은 흡수 피크가 나타났는데, 이는 SO₄²⁻와 NH₃⁺의 물리적 가교에 기인하는 N⁺-H...SO₄²⁻의 신축 진동에 해당하는 피크이다. 그러나, 이러한 이 흡수피크의 강도는 TEABF₄ 전해질 용액 내에 담근 후 감소되는데, 이는 TEABF₄ 전해질 내에서 위의 물리적 가교가 감소하는 것을 의미할 수 있다.

[0127] 열중량 분석

[0128] 도 13은 복합 필름 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름, 비교예 2에 따른 우루시 필름, 및 비교예 3에 따

른 키토산 필름에 대한 열중량 분석(thermogravimetric analysis) 결과를 나타낸다.

[0129] 도 13을 참조하면, 키토산 필름은 30-100℃, 100-200℃, 및 280-320℃에서 흡수된 물, 그리고 폴리머 주쇄의 분해에 다른 세 개의 주요 열분해가 나타난다. 반면, 우루시 필름은 높은 열안정성을 나타낸다. 또한, 키토산/우루시 복합 필름의 열분해 거동은 우루시 필름과 거의 유사하다. 이는 키토산/우루시 복합 필름 내에서 상호 침투된 우루시 및 키토산과 황산의 상호작용에 기인하여 키토산/우루시 복합 필름의 열안정성이 향상되었음을 의미할 수 있다.

[0130] 이온전도도 및 V(acac)₃의 투과도 측정

[0131] <이온전도도>

[0132] Four probe MCC cell (Wonatech Co., Korea)을 갖는 impedance analyser (ZAHNER, IM6e)를 사용하여 이온전도도를 측정하였다. 이온 전도도 측정 전에, PDDA 또는 키토산을 함유하는 필름 또는 멤브레인은 0.1M TEABF₄/아세토니트릴 전해질 용액(acetonitrile electrolyte solution) 내에서 5일 동안 평형을 맞추었다. 한편, 카라기난을 함유하는 필름은 물 속에서 5일 동안 평형을 맞추었다.

[0133] <V(acac)₃의 투과도>

[0134] 확산 셀(a diffusion cell, Side-Bi-Side Cells, PermeGear, USA)이 이용되었고, 일측 칸(A)에는 5ml의 0.1M TEABF₄ 아세토니트릴 용액 내에 0.01M V(acac)₃를 구비하는 용액을 넣고, 다른 칸(B)에는 5ml의 0.1M TEABF₄ 아세토니트릴 용액을 넣고, 제조된 멤브레인 또는 필름을 이 두 칸들 사이에 배치시켰다. 그 전에 상기 멤브레인 또는 필름은 0.1M TEABF₄ 아세토니트릴 전해질 용액 내에서 5일 동안 균형을 맞추었다. 투과 실험동안 두 칸 모두 교반되었다. UV 분광기(350nm)를 사용하여 V(acac)₃의 흡광도를 시간에 따라 측정하여 멤브레인 또는 필름을 투과하여 A에서 B로 확산되는 V(acac)₃의 양을 측정하였다.

[0135] 하기 표 1은 복합 필름 제조예 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름과 Neosepta AHA의 BF₄⁻ 이온 전도도를 나타낸다.

표 1

		두께 (μm)	BF ₄ ⁻ 이온 전도도 (Scm ⁻¹)
복합 필름 제조예 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름 내 PDDA 함량 (wt%)	30	100	2.1 × 10 ⁻³
	35	90	2.7 × 10 ⁻³
	40	60	6.6 × 10 ⁻³
Neosepta AHA		210	5.3 × 10 ⁻⁴

[0137] 표 1을 참조하면, 아세토니트릴 내에서 BF₄⁻로 교환된 Neosepta AHA는 5.3 × 10⁻⁴ Scm⁻¹의 이온 전도도를 나타내었고, PDDA/우루시 복합 필름은 PDDA의 함유량이 증가할수록 이온 전도도가 증가하였다. PDDA를 갖는 PDDA/우루시 복합 필름은 Neosepta AHA 대비 높은 이온전도도를 나타내었다.

[0138] 하기 표 2는 복합 멤브레인 제조예 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인, Celgard 멤브레인 자체, 및 Neosepta AHA의 BF₄⁻ 이온 전도도와 V(acac)₃ 투과도를 나타낸다.

표 2

		두께 (μm)	BF ₄ ⁻ 이온 전도도 (Scm ⁻¹)	V(acac) ₃ 투과도 (cm ² min ⁻¹)
복합 멤브레인 제조예 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름 내 PDDA 함량 (wt%)	30	65	1.6 × 10 ⁻²	1.47 × 10 ⁻⁶

	35	53	6.8×10^{-2}	1.19×10^{-6}
	40	45	1.3×10^{-1}	4.53×10^{-7}
Celgard 멤브레인 자체		25	5.5×10^{-1}	1.44×10^{-4}
Neosepta AHA (ASTOM corporation)		203	5.3×10^{-4}	5.10×10^{-7}

[0140] 도 14는 복합 멤브레인 제조예 1에 다른 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인과 Celgard 멤브레인 자체의 $V(acac)_3$ 투과도를 나타낸 그래프이다.

[0141] 표 2 및 도 14를 참조하면, Celgard 미세다공성 지지체의 이온 전도도 0.55S/cm이었으나, 이의 상하부에 PDDA/우루시 복합 필름으로 표면 개질한 결과 이온전도도가 감소되었다. 다만, PDDA/우루시 복합 필름 내 PDDA의 함량이 증가함에 따라 이온 전도도는 증가함을 알 수 있다. PDDA/우루시 복합 필름의 이온 전도도는 PDDA의 함량에 상관없이 Neosepta AHA의 이온 전도도에 비해 크다. 이는 레독스-흐름 전지의 효율 향상에 기여할 수 있다.

[0142] $V(acac)_3$ 투과도는 Neosepta AHA에서 $5.10 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ 로, PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인에서의 $V(acac)_3$ 투과도가 더 크다. 하지만, PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인의 두께가 더 작음에 따라 나타나는 결과일 수 있다. 한편, 비수성 매개체 내에서 측정된 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인의 투과도는 PDDA의 함량이 증가함에 따라 감소하였고, 40wt%의 PDDA를 함유하는 PDDA/우루시 복합 필름이 코팅된 멤브레인의 경우, Neosepta AHA 대비 낮은 $V(acac)_3$ 투과도를 나타내었다.

[0143] 이와 같이, 다공성 지지체로 인한 높은 이온 전도성과 표면층으로 인한 감소된 활성종 크로스오버 특성은 비수성 바나듐 레독스-흐름 전지에서 만족스러운 효율향상 나타날 수 있다.

[0144] 하기 표 3은 복합 필름 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합필름, 비교예 2에 따른 우루시 필름, 비교예 3에 따른 키토산 필름, 및 Neosepta AHA(ASTOM corporation)의 이온 전도도를 나타낸다.

표 3

		두께 (μm)	BF_4^- 이온 전도도 (Scm^{-1})
복합 필름 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름 내 키토산 함량 (wt%)	6.3	65	4.8×10^{-4}
	9	61	9.6×10^{-4}
	17	60	6.4×10^{-3}
비교예 2에 따른 우루시 필름		104	-
비교예 3에 따른 키토산 필름		59	9.2×10^{-3}
Neosepta AHA (ASTOM corporation)		203	5.3×10^{-4}

[0146] 표 3을 참조하면, 복합 필름 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합필름은 아세트니트릴 내에서 BF_4^- 교환된 Neosepta AHA 멤브레인의 이온 전도도 대비 유사하거나 향상된 이온 전도도를 나타내었고, 또한, 키토산의 함량 증가에 따라 이온 전도도 역시 증가함을 알 수 있다.

[0147] 하기 표 4는 복합 멤브레인 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인, Celgard 멤브레인 자체, 및 Neosepta AHA의 BF_4^- 이온 전도도와 $V(acac)_3$ 투과도를 나타낸다.

표 4

		두께 (μm)	BF_4^- 이온 전도도 (S cm^{-1})	$\text{V}(\text{acac})_3$ 투과도 ($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$)
복합 멤브레인 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름 내 키토산 함량 (wt%)	6.3	30	3.85×10^{-1}	102.8×10^{-7}
	9	29	4.08×10^{-1}	90.3×10^{-7}
	17	29	5.68×10^{-1}	83.1×10^{-7}
Celgard 멤브레인 자체		25	5.51×10^{-1}	1455×10^{-7}
Neosepta AHA (ASTOM corporation)		203	5.3×10^{-4}	5.10×10^{-7}

도 15는 복합 멤브레인 제조예 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인, Celgard 멤브레인 자체, 및 Neosepta AHA의 $\text{V}(\text{acac})_3$ 투과도를 나타낸 그래프이다.

도 15 및 표 4를 참조하면, Celgard 미세다공성 지지체의 이온 전도도 0.55 S/cm 이었고, 이의 표면을 키토산/우루시 필름으로 표면 개질함에도 불구하고 거의 유사한 이온 전도도를 나타내었다. 이는 밀도가 높은 Neosepta AHA 멤브레인의 이온 전도도보다 크게 높은 값이다. 이로 인해 아래 설명하는 바와 같이 레독스-흐름 전지의 효율이 향상될 수 있다.

$\text{V}(\text{acac})_3$ 투과도는 Neosepta AHA에서 $5.10 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ 로 나타났고, 키토산/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인은 이보다 비교적 높은 $\text{V}(\text{acac})_3$ 투과도를 나타내었다. 한편, 비수성 매개체 내에서 측정된 키토산/우루시 복합 필름 코팅된 멤브레인의 투과도는 키토산의 함량이 증가함에 따라 감소하였다.

하기 표 5는 복합 필름 제조예 3에 따른 카라기난/우루시 복합필름의 H^+ 이온 전도도를 나타낸다.

표 5

카라기난 (wt%)	두께 (μm)	H^+ 이온 전도도 (S/cm)
1.5	31	3.14×10^{-3}
2	56	2.95×10^{-3}
10	65	1.45×10^{-3}

표 5를 참조하면, 복합 필름 제조예 3에 따른 카라기난/우루시 복합 필름은 10^{-3} S/cm 정도의 H^+ 이온전도도 값을 가진 것을 알 수 있다.

하기 표 6은 복합 필름 제조예 4에 따른 카라기난/우루시 복합필름의 H^+ 이온 전도도를 나타낸다.

표 6

카라기난 (wt%)	두께 (μm)	H^+ 이온 전도도 (S/cm)
1	39	1.63×10^{-3}
1.5	46.8	1.63×10^{-3}
2	35	2.80×10^{-3}

표 6을 참조하면, 복합 필름 제조예 4에 따른 카라기난/우루시 복합 필름은 10^{-3} S/cm 정도의 H^+ 이온전도도 값을 가진 것을 알 수 있다.

- [0158] 비수계 레독스-흐름 전지 충전-방전 특성
- [0159] 각 멤브레인을 상온의 0.1M TEABF₄ 아세토니트릴 용액 내에서 5일 동안 담궈, 레독스-흐름 전지에서 전하 운반체로 사용되는 BF₄⁻ 이온 교환 형태로 변환하였다. 나피온 212의 경우, 세척후 H⁺를 TEA⁺로 전환하였다.
- [0160] 상용화된 레독스-흐름 전지 테스트 셀 (H2, S101, Korea)을 사용하였고, 전극 유효 면적은 9 cm²이었고, 0.01 M V(acac)₃/0.1 M TEABF₄ (Tetraethyl Ammonium tetrafluoroborate) 아세토니트릴 전해질 용액이 양극 및 음극 전해액으로 사용되었다. 상기 양극 및 음극 전해액의 각각은 전해액 저장소에 20 ml의 부피로 저장되었다. 전해액의 흐름 속도는 16 ml/min이었다. 이 단위셀에 배터리 사이클러(WPG100e, Wonatech co.)와 연결하여 충/방전 효율을 측정하였다. 단위셀의 충전과 방전 사이클은 동일한 0.5mAcm⁻²의 전류밀도로 진행하였고, 방전시 1.0 V와 충전시 2.27 V의 차단전압 사이에서 10회 반복하였다.
- [0161] 이러한 단위셀의 양극과 음극에서는 하기와 같은 반응이 일어난다.
- [0162] 양극: $[V(acac)_3] \leftrightarrow [V(acac)_3]^+ + e^-$ (1)
- [0163] 음극: $[V(acac)_3]^- \leftrightarrow [V(acac)_3] + e^-$ (2)
- [0164] 도 16, 도 17, 및 도 18는 복합 멤브레인 제조에 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체를 사용한 비수계 레독스-흐름 전지의 충전-방전 특성 측정결과로서, 사이클수에 대한 에너지 효율, 쿨롱 효율, 및 전압 효율을 각각 나타낸 그래프들이다.
- [0165] 도 16, 도 17, 및 도 18을 참조하면, 복합 멤브레인 제조에 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체는 셀가드 멤브레인 대비 높은 쿨롱 효율 및 에너지 효율값을 보이고 있다. 나아가, 10회차 사이클에서는 약 두 배 이상의 값들을 나타내었다. 이는 다공성 멤브레인 상에 선택 투과성(permeable) 표면층을 형성함에 따라, 활성종(V(acac)₃)의 크로스오버를 줄인 것으로 풀이될 수 있다.
- [0166] 도 19 및 도 20은 복합 멤브레인 제조에 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체를 사용한 비수계 레독스-흐름 전지의 충전-방전 특성 측정결과로서, 10회차 사이클에서의 에너지 효율 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프들이다.
- [0167] 도 19 및 도 20을 참조하면, 10회차 사이클에서 복합 멤브레인 제조에 1에 따른 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체를 사용한 단위셀의 에너지 효율과 쿨롱 효율이 Nafion 112막, 상용화된 음이온 교환막인 Neosepta AHA막, 및 셀가드 지지체 자체를 사용한 단위셀의 에너지 효율과 쿨롱 효율에 비해 각각 높았다.
- [0168] 이는 PDDA/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체는, 전해액 내 이온의 전도도는 유지하면서 활성종(V(acac)₃)의 크로스오버를 크게 억제하여 비수계 레독스-흐름 전지의 성능을 크게 향상시킨 것으로 풀이될 수 있다.
- [0169] 도 21, 도 22, 및 도 23은 복합 멤브레인 제조에 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체를 사용한 비수계 레독스-흐름 전지의 충전-방전 특성 측정결과로서, 사이클수에 대한 에너지 효율, 쿨롱 효율, 및 전압 효율을 나타낸 그래프들이다.
- [0170] 도 21, 도 22, 및 도 23을 참조하면, 복합 멤브레인 제조에 2에 따른 키토산/우루시 복합 필름 코팅된 다공성 지지체는 필름 내 키토산의 증가에 의해 쿨롱 효율 및 에너지 효율값이 증가하는 경향을 보이고 있다. 필름 내 키토산이 9wt% 이상 함유된 경우 셀가드 멤브레인 대비 높은 쿨롱 효율 및 에너지 효율값을 나타내며, 17wt% 함유된 경우에는 Neosepta AHA막에 비해서도 높은 쿨롱 효율 및 에너지 효율값을 나타낸다.
- [0171] 수계 레독스-흐름 전지 충전-방전 특성
- [0172] 카라기난 수용액을 준비한 후, 카라기난이 10 wt% 가 되도록 우루시올을 함유하는 옻 추출물에 첨가하여, 혼합액들을 제조하였다. 이 혼합액들을 다공성 폴리프로필렌막 위에 50 μm 두께로 캐스팅한 뒤, 상온, 항습 가교하여 카라기난/우루시올 복합 전해질막을 얻었다. 최종적으로 얻어진 막의 두께는 65 μm였다.
- [0173] 이 복합 전해질막을 단위 셀 내에 장착하고, 이 단위셀을 배터리 사이클러(WPG100e, Wonatech co.)와 연결하여 충/방전 효율을 측정하였다. 이 때, 전극 유효 면적은 9 cm²이었고, 양극에는 1M VOSO₄ (2M H₂SO₄)를, 음극에는

양극 전해질을 충전하여 1M $V(^{+3})$ 용액으로 제조하여 각각 15 ml를 양극의 전해질로 사용되었다. 단위셀의 충전과 방전은 동일한 전류밀도로 진행하였고 전압은 0.8 V 와 1.65 V의 차단전압 사이에서 10회 반복하였다. 전해액의 흐름 속도는 16 ml/min이었다. 비교를 위해 Nafion 112막(DuPont 사)과 다공성 폴리프로필렌막을 동일 조건에서 실험하였다.

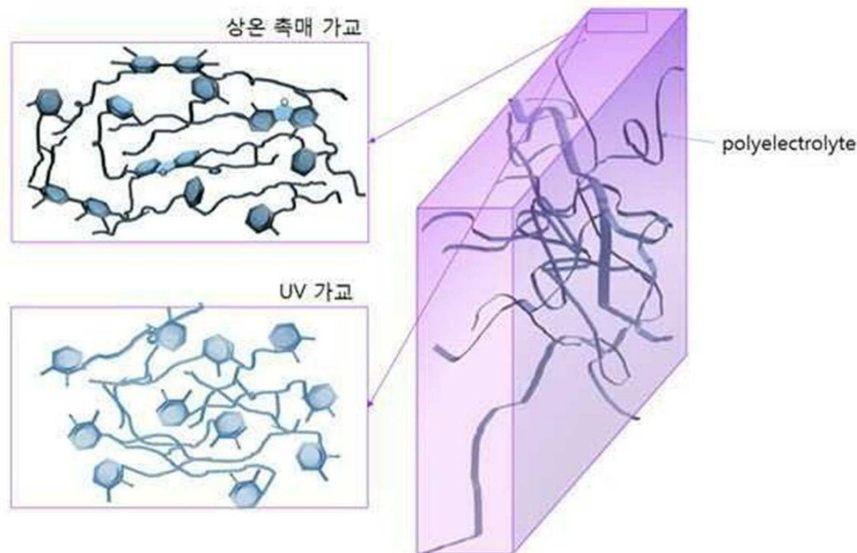
[0174] 도 24은 수계 전바나듐 레독스-흐름 전지 성능 테스트 결과로서, 사이클수에 대한 에너지 효율을 나타낸 그래프이다.

[0175] 도 24를 참조하면, 사이클 1에서 10에 이르기까지 카라기난/우루시올 복합 전해질막을 사용한 단위셀의 EE가 Nafion 112막을 사용하거나 혹은 다공성 폴리프로필렌막을 사용한 단위셀의 EE 대비 20% 이상 높은 것을 알 수 있다.

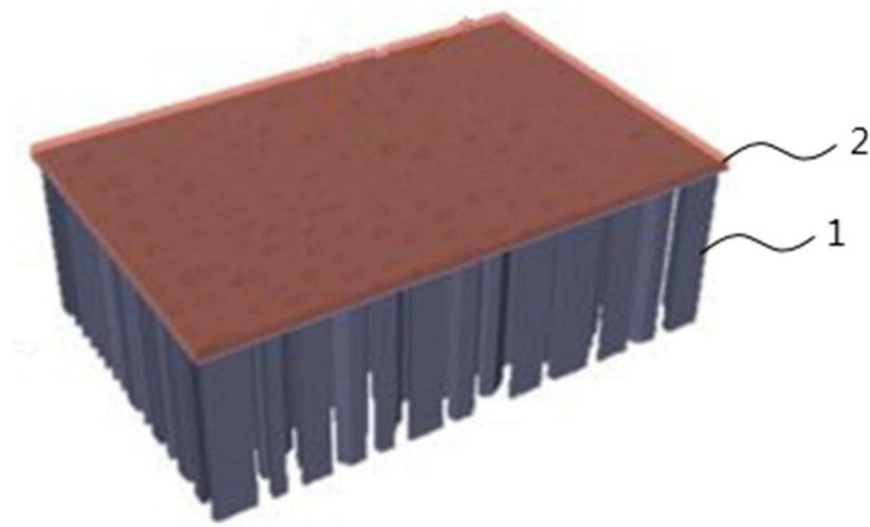
[0176] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

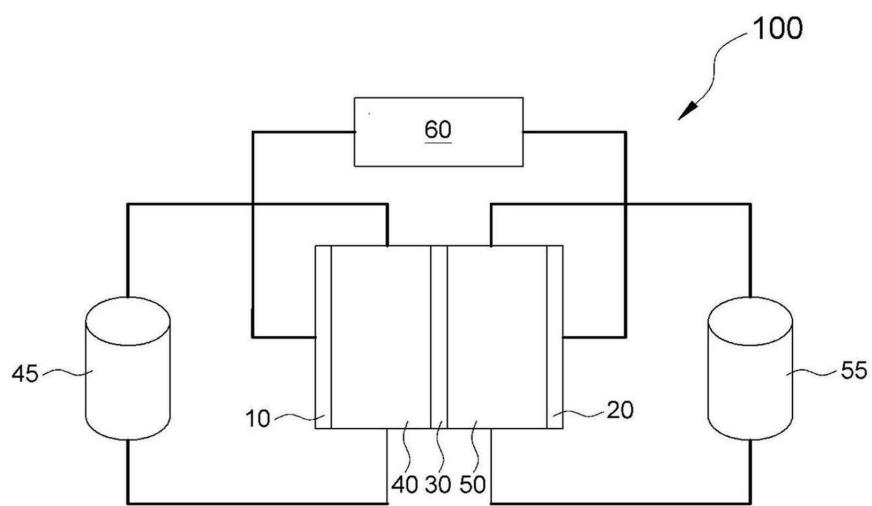
도면1



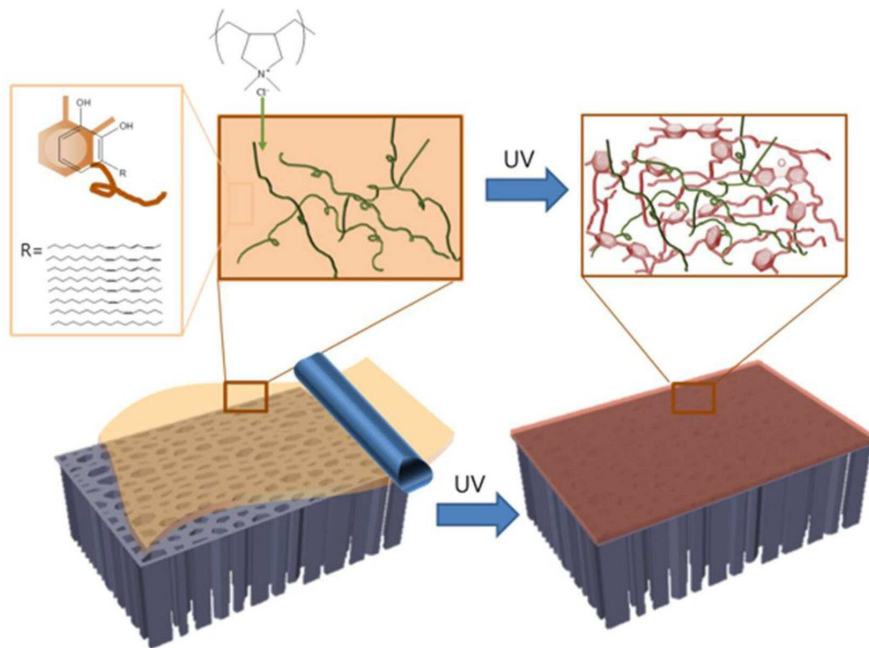
도면2



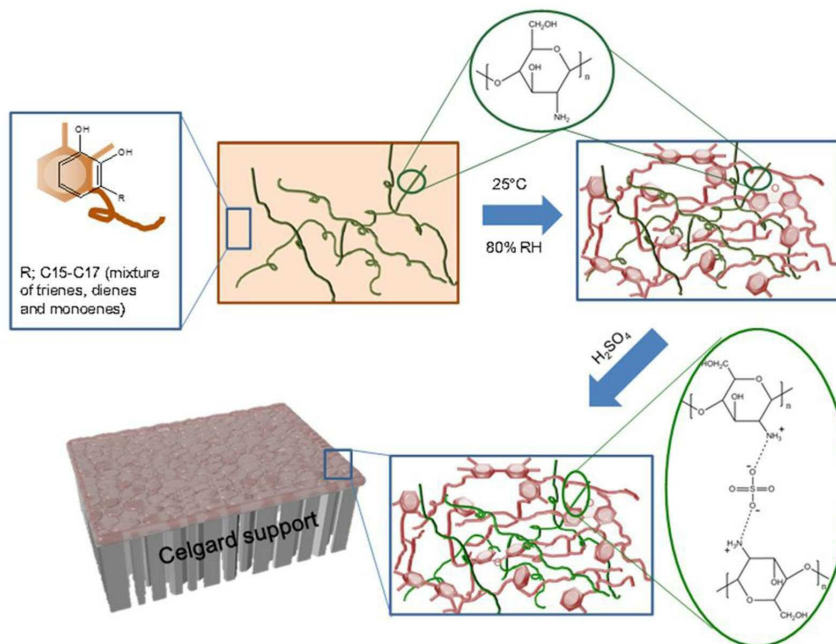
도면3



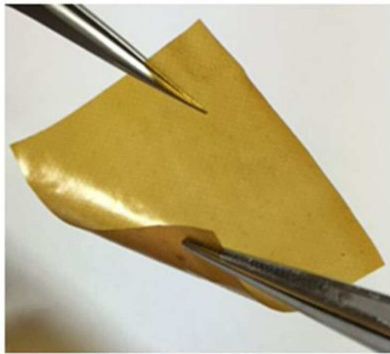
도면4



도면5



도면6



(a)



(b)

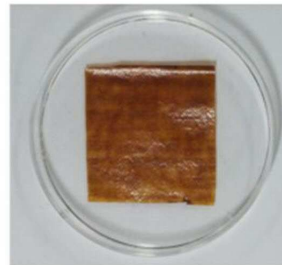
도면7



(a)

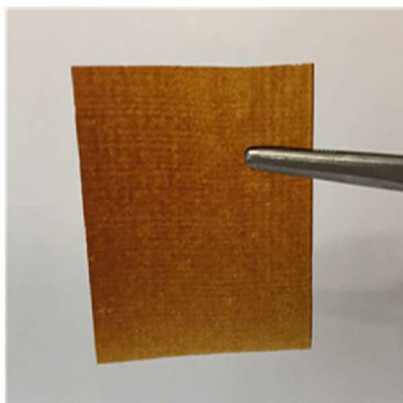


(b)

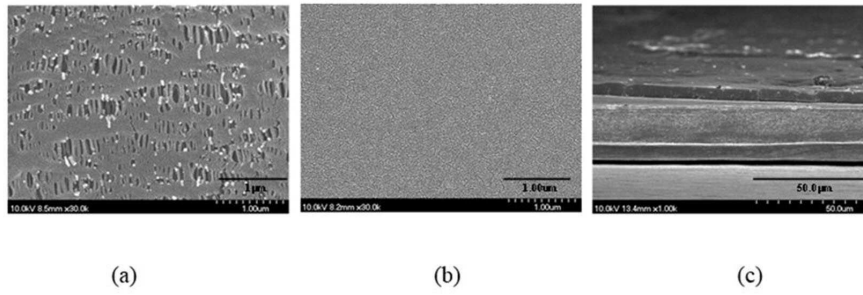


(c)

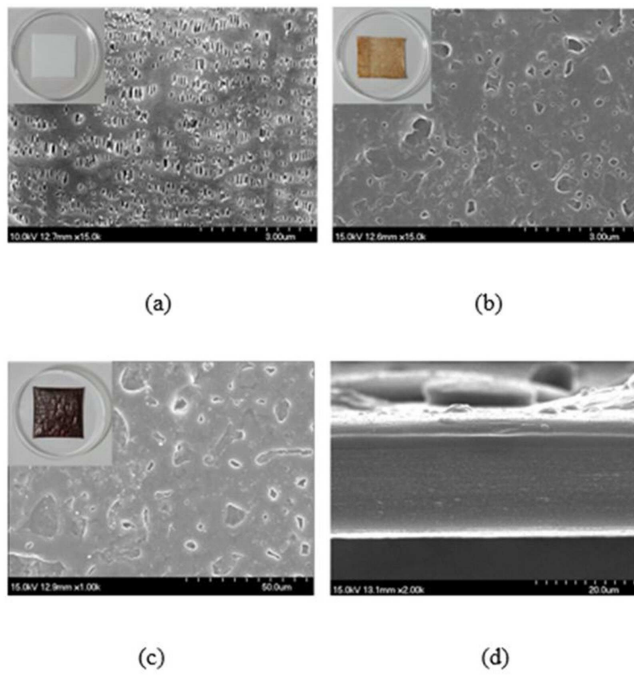
도면8



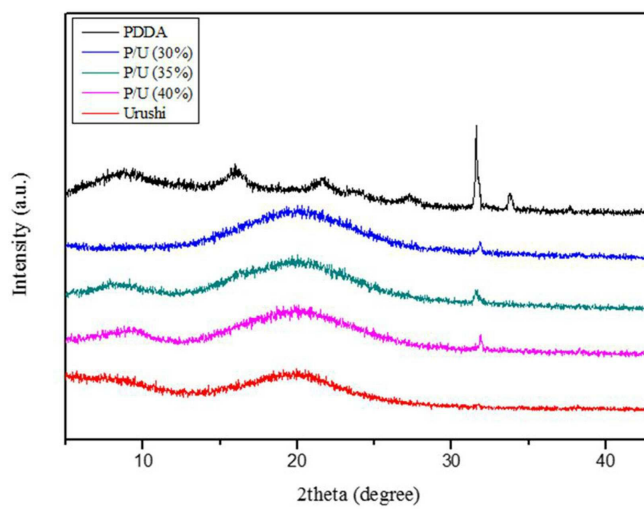
도면9



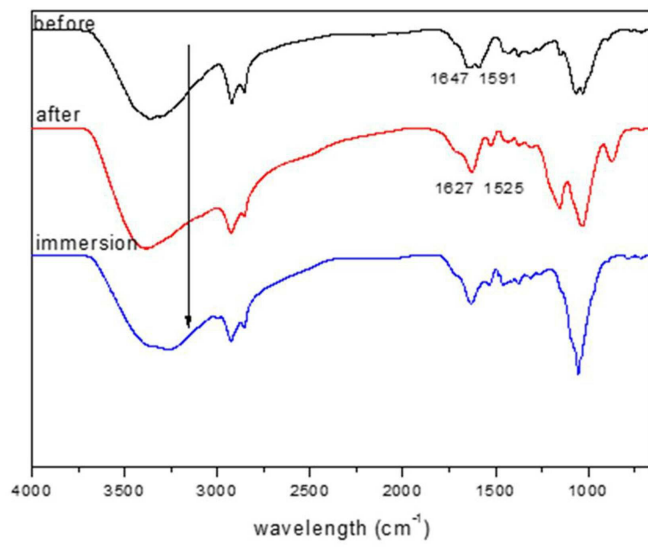
도면10



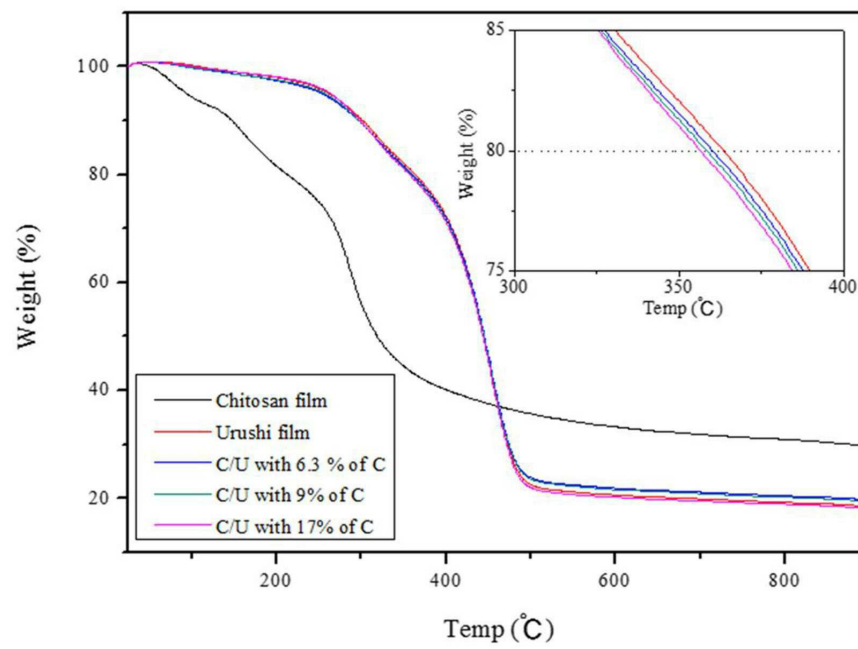
도면11



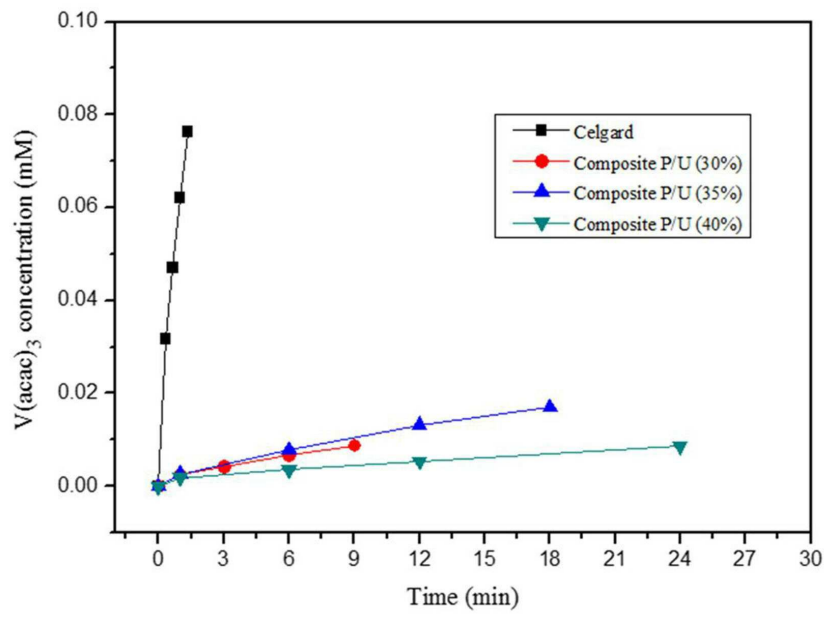
도면12



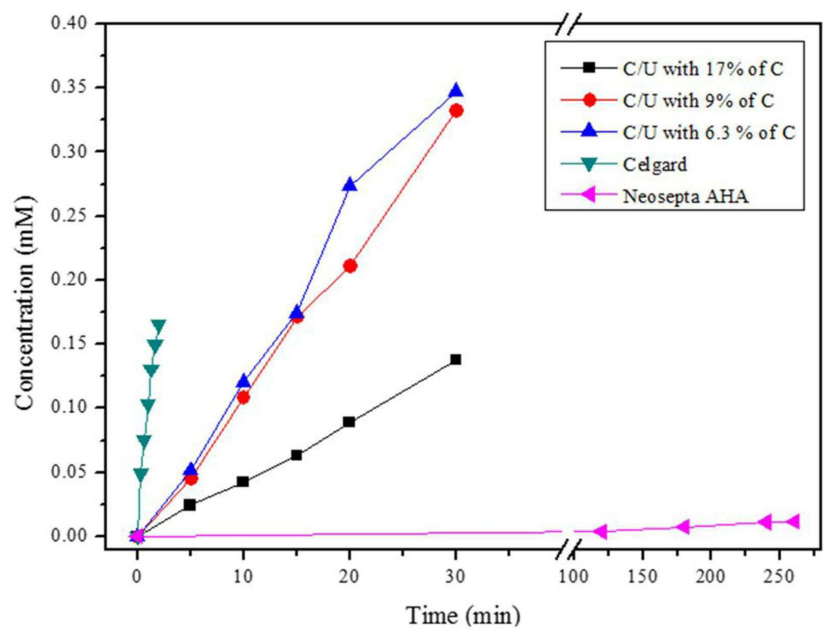
도면13



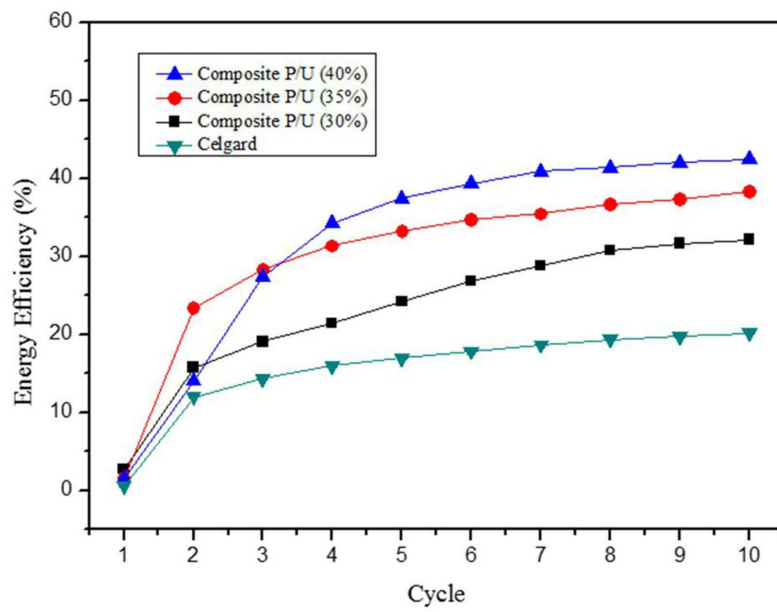
도면14



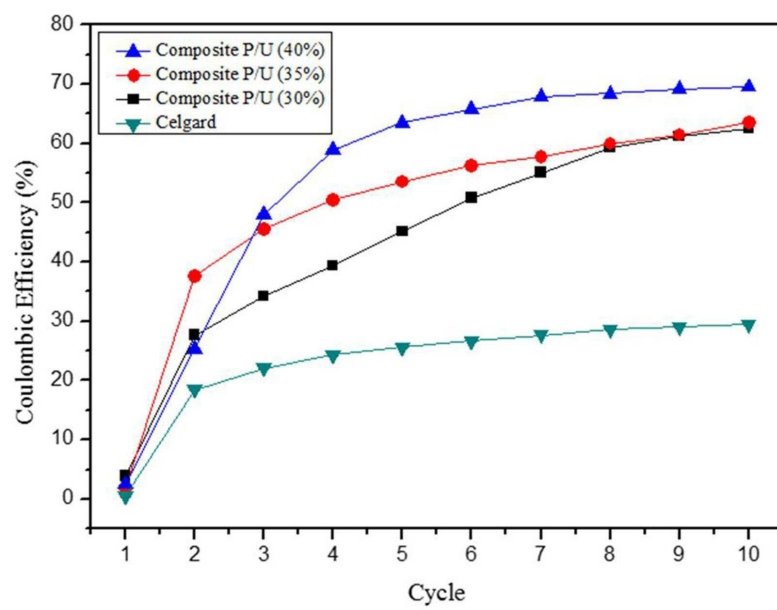
도면15



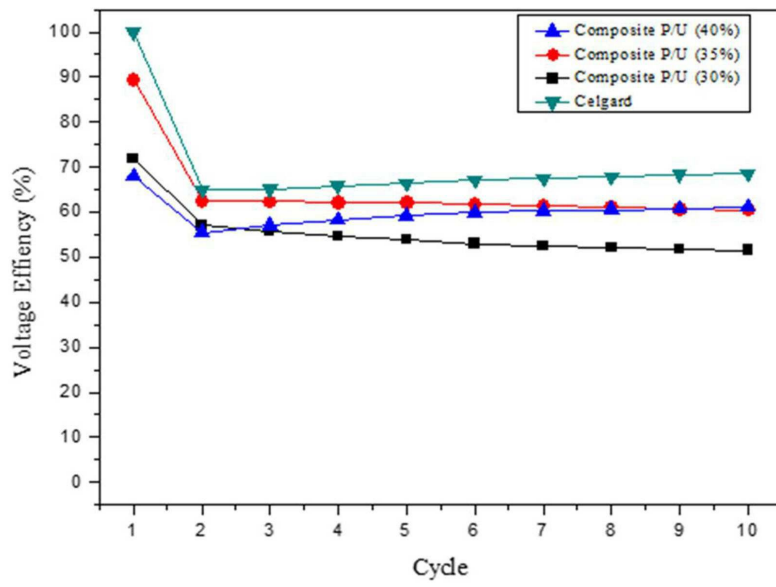
도면16



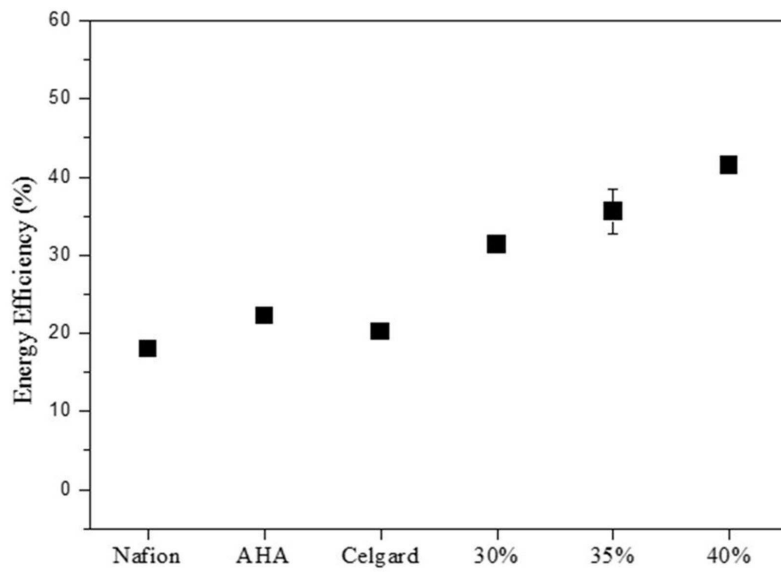
도면17



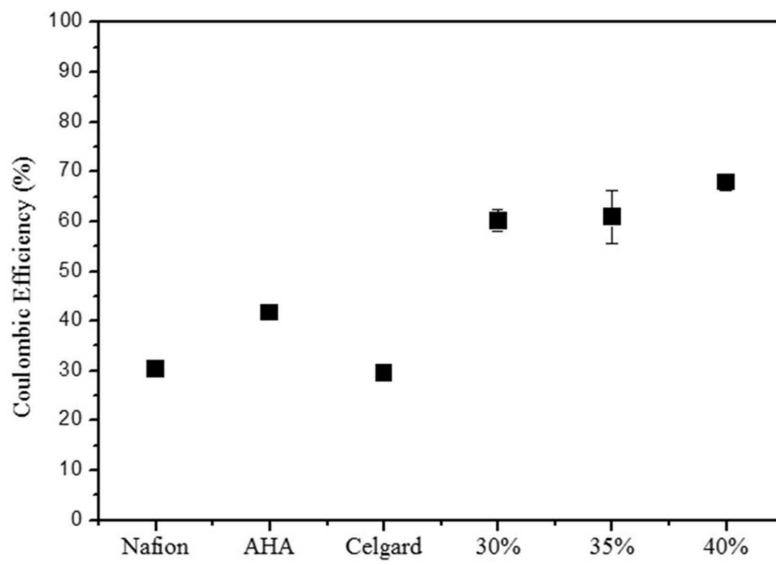
도면18



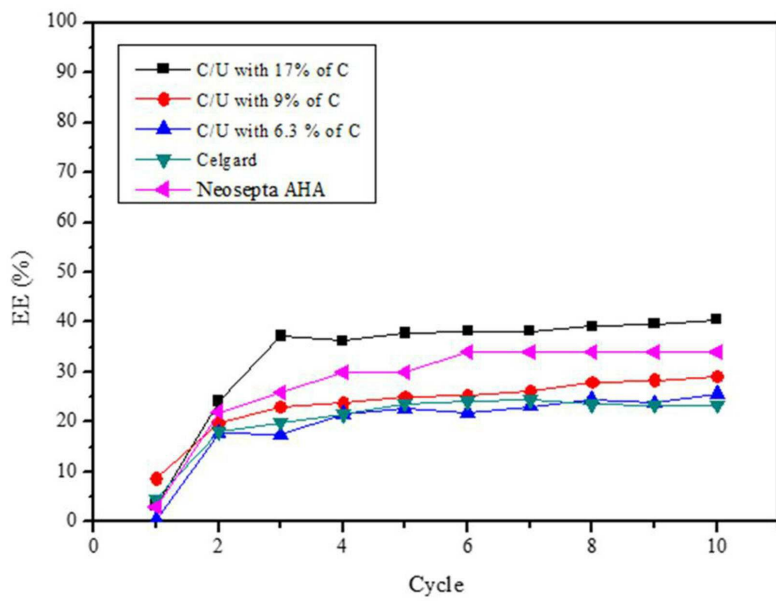
도면19



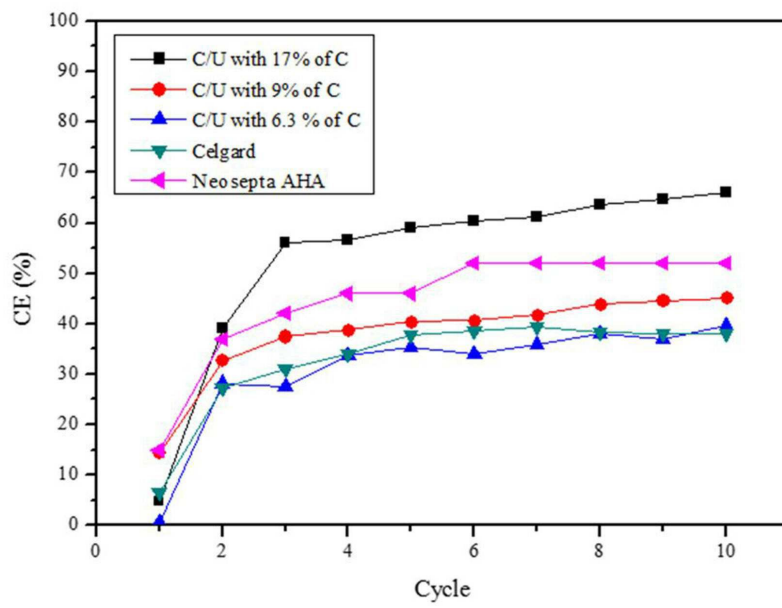
도면20



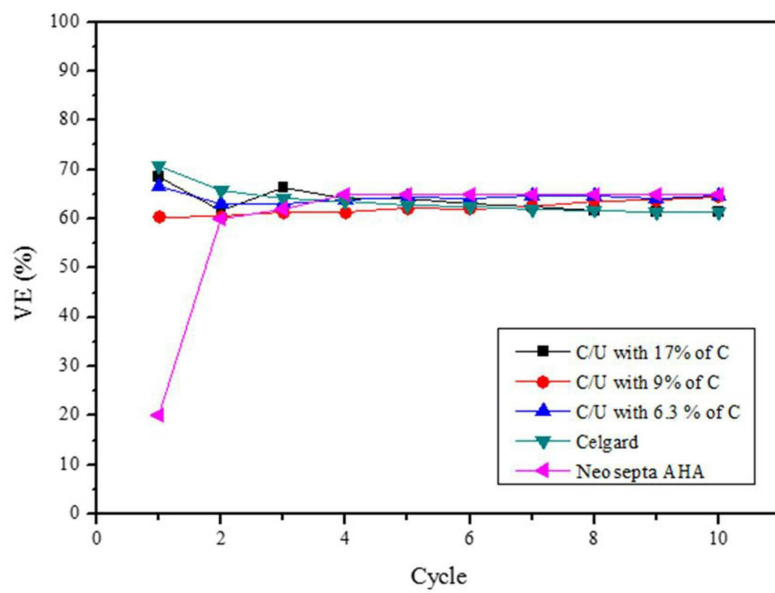
도면21



도면22



도면23



도면24

