(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월14일
(11) 등록번호 10-2443268
(24) 등록일자 2022년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 71/62 (2006.01) *C08G 73/18* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) *H01M 8/103* (2016.01)
H01M 8/1069 (2016.01) *H01M 8/1086* (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
B01D 67/0006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7010970
(22) 출원일자(국제) 2019년09월13일
심사청구일자 2021년09월15일
(85) 번역문제출일자 2021년04월13일
(65) 공개번호 10-2021-0064265
(43) 공개일자 2021년06월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/050993
(87) 국제공개번호 WO 2020/060857
국제공개일자 2020년03월26일
(30) 우선권주장
62/731,152 2018년09월14일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120049962 A*
KR1020050028053 A*
KR1020140133884 A
KR1020080017428 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유니버시티 오브 싸우스 캐롤라이나
미국 싸우스 캐롤라이나, 콜롬비아, 수트 109, 오스본 어드미니스트레이션 빌딩 (우: 29208)
(72) 발명자
머독 로라 에이.
미국 사우쓰 캐롤라이나 29206 콜롬비아 바커 드라이브 1417
황 페이
미국 사우쓰 캐롤라이나 29169 웨스트 콜롬비아 스테이트 스트리트 800 아파트먼트 203
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 안국현

(54) 발명의 명칭 **유기 용매 없이 PBI 필름을 제조하기 위한 신규한 방법**

(57) 요 약

PPA 공정에서 중합 및 캐스팅된 겔 PBI 막으로부터 출발하여 PBI 필름을 제조하기 위한 신규한 방법이 제공되며, 여기서 산-침윤된 겔 PBI는 일련의 수조에서 중화되고, 기재 재료와 관련하여 제어된 건조를 겪어, 유기 용매를 사용하지 않고 PBI 필름을 생성한다.

(52) CPC특허분류
B01D 71/62 (2013.01)
C08G 73/18 (2013.01)
C08J 5/2256 (2013.01)
H01M 8/103 (2013.01)
H01M 8/1069 (2013.01)
H01M 8/1086 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)
Y02E 60/50 (2020.08)

(72) 발명자
왕 리후이
미국 캘리포니아 94608 에머리빌 크리스티 애비뉴 6400 아파트먼트 5120
베니스윅즈 브라이언 씨.
미국 사우쓰 캐롤라이나 29201 콜롬비아 스테이트 스트리트 1829 아파트먼트 4디

(30) 우선권주장
62/731,156 2018년09월14일 미국(US)
16/569,983 2019년09월13일 미국(US)

명 세 서

청구범위

청구항 1

PBI 필름의 제조 방법으로서,

PPA 공정을 통해 겔 PBI 막을 형성하는 단계;

상기 겔 PBI 막을 헹구는 단계;

헹군 상기 겔 PBI 막을 다공성 기재에 적용하는 단계;

상기 다공성 기재 상에서 상기 겔 PBI 막을 적어도 X-Y 평면 방향에서 구속하는(restraining) 단계; 및

헹군 상기 겔 PBI 막이 상기 다공성 기재 상에서 구속되는 동안 헹군 상기 겔 PBI 막을 건조하고 이에 의해 상기 PBI 필름을 형성하는 단계;를 포함하며;

상기 제조 방법 전체에 걸쳐 유기 용매가 이용되지 않고; 및

건조된 상기 PBI 필름은 ASTM D638에 따라 측정할 때 적어도 25 MPa의 파단 인장 응력을 나타내는, 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 겔 PBI 막을 일련의 세척액(washes)으로 헹구는, 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 헹군 상기 겔 PBI 막이 2개의 다공성 기재 사이에서 건조되는, 제조 방법.

청구항 4

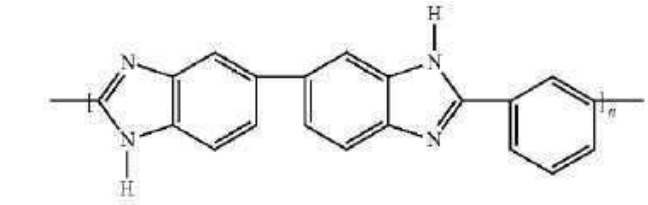
제1항에 있어서, 상기 PBI 필름이 연속 형성 공정을 통해 형성되는, 제조 방법.

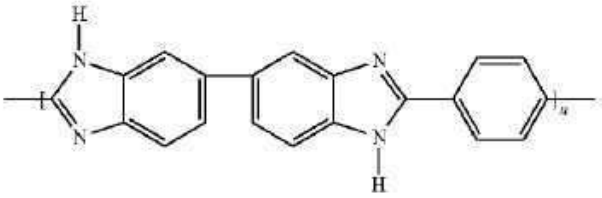
청구항 5

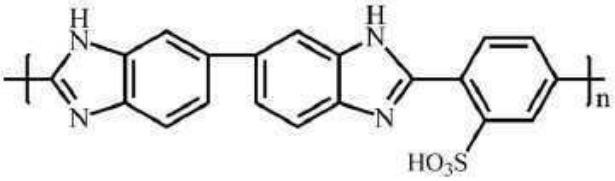
삭제

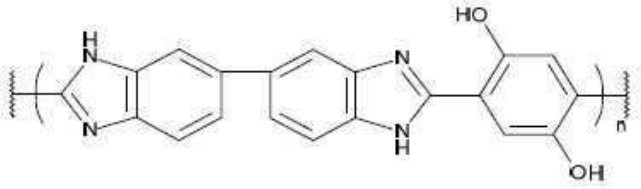
청구항 6

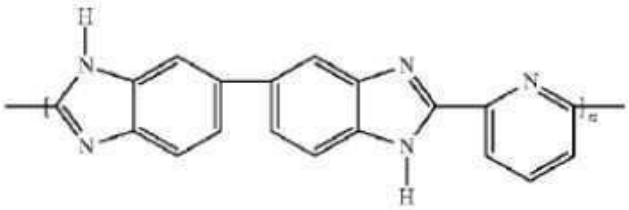
제1항에 있어서, 상기 PBI 필름이 하기 반복 단위 중 하나 이상 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는, 제조 방법:

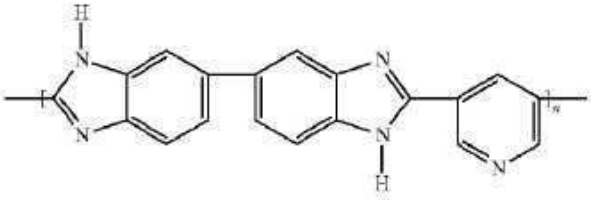


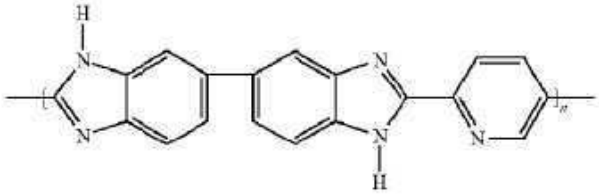


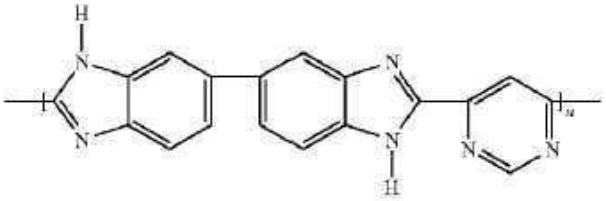

HO_3S

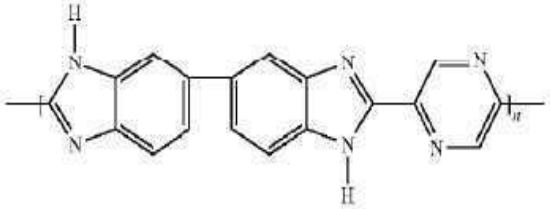

HO
OH

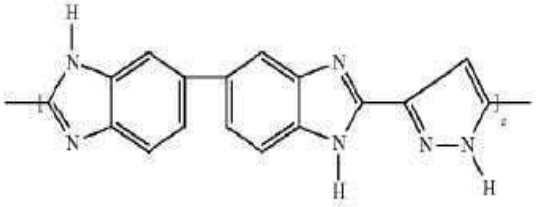


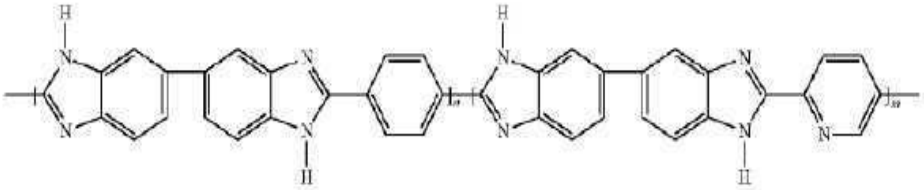


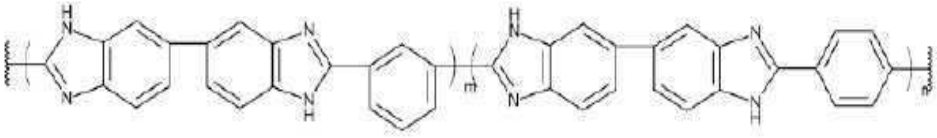


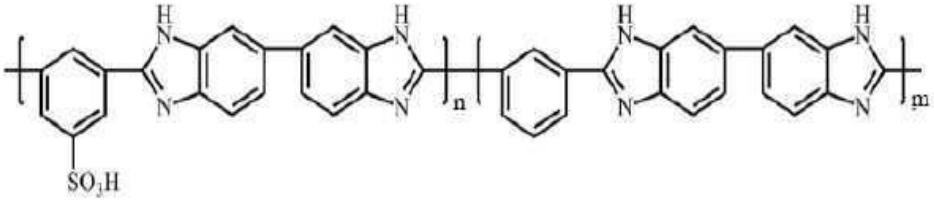


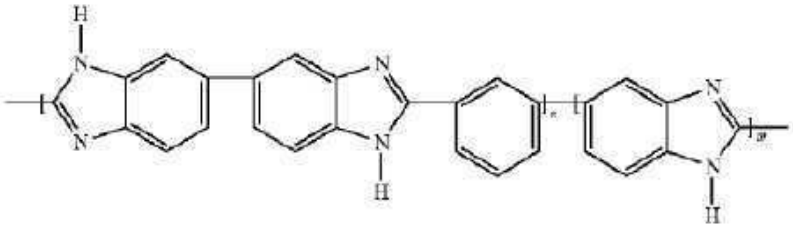


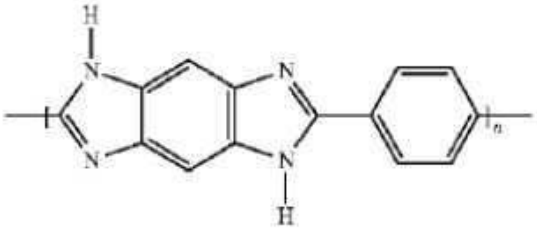


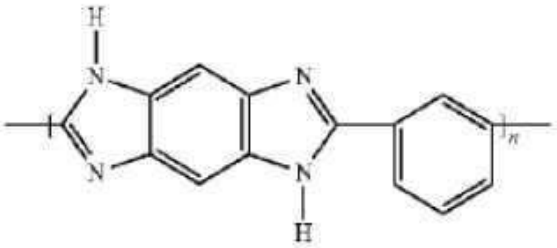


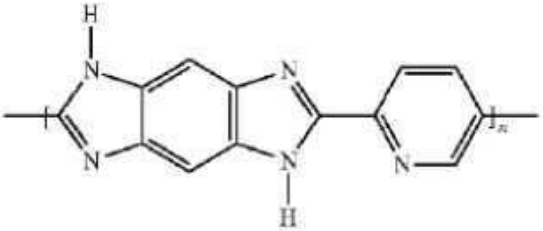


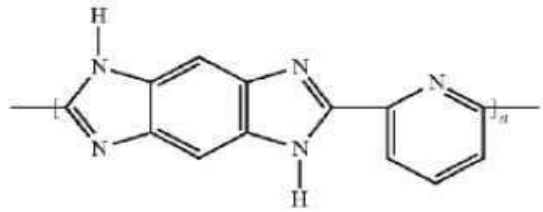


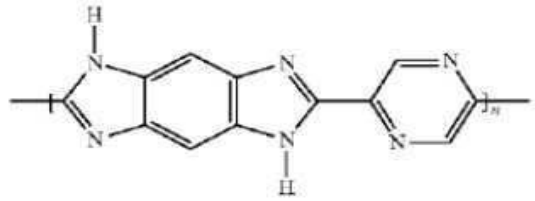


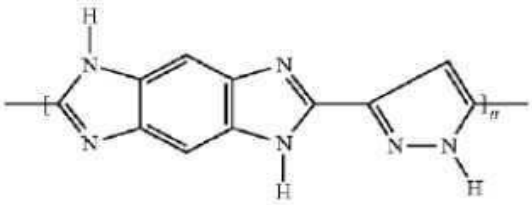


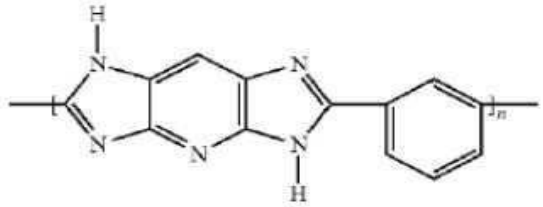


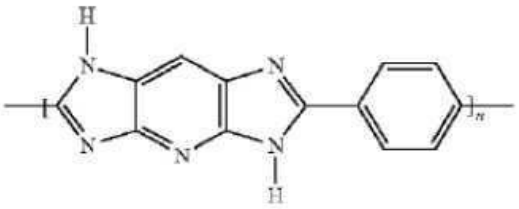


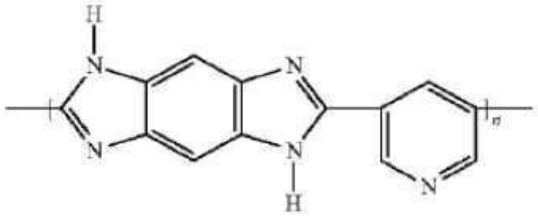


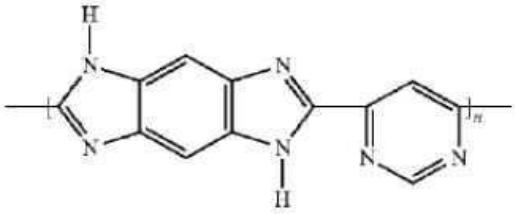


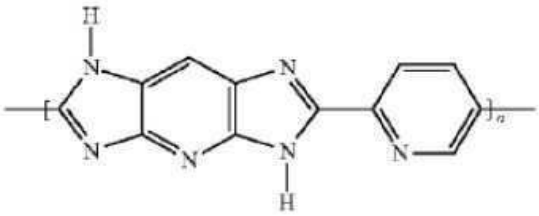


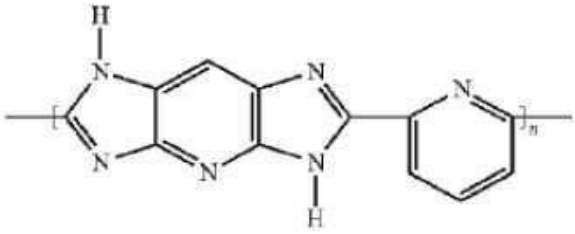


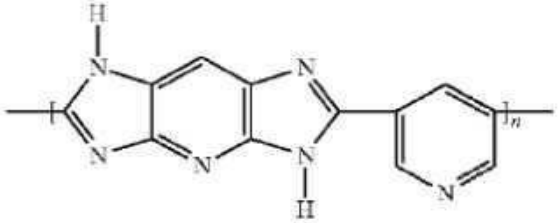


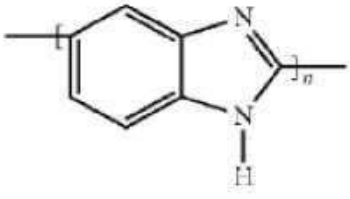












상기 식에서, n 및 m은 각각 독립적으로 1 이상이다.

청구항 7

제1항에 있어서, 건조된 상기 PBI 필름이 자기-지지성(self-supporting)인, 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 건조된 상기 PBI 필름이 코팅인, 제조 방법.

청구항 9

제1항의 제조 방법에 따라 형성된 PBI 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 필름이 코팅인 PBI 필름.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 필름이 라미네이트에 통합된 PBI 필름.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 필름이 5 내지 150 μm의 두께를 갖는 PBI 필름.

청구항 13

제9항에 있어서, 침윤된 유기 또는 무기 산 또는 염기를 추가로 포함하며, 침윤된 상기 PBI 필름은 이온 전도성 막인 PBI 필름.

청구항 14

제6항에 있어서, n 및 m은 각각 독립적으로 10 이상인 제조 방법.

청구항 15

제6항에 있어서, n 및 m은 각각 독립적으로 100 이상인 제조 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 침윤된 황산 전해질을 추가로 포함하는 PBI 필름.

청구항 17

제9항에 있어서, 0.1 M 내지 25 M의 농도의 지지 전해질을 추가로 포함하는 PBI 필름.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 연방 지원 연구 성명

[0002] 본 발명은 미국 에너지부(Department of Energy)에 의해 수여받은 DE-AR0000767 하에 정부의 지원을 받아 이루어졌다. 정부는 본 발명에 대한 특정 권리를 갖는다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은, PPA 공정에서 중합 및 캐스팅된 겔 PBI 막으로부터 출발하여 PBI 필름을 제조하기 위한 신규한 방법에 관한 것이며, 여기서 산-침윤된 겔 PBI는 일련의 수조에서 중화되고, 선택적으로(optionally) 기재 또는 다공성 재료와 관련하여 제어된 건조를 겪어, 유기 용매를 사용하지 않고 PBI 필름을 생성한다.

배 경 기 술

[0005] 폴리벤즈이미다졸 (PBI)은, 탁월한 열적 안정성 (427℃ Tg), 광범위한 내화학성 및 양성자-수용체 또는 양성자-공여체로서 기능하는 능력을 갖는 유리질 열가소성 수지이다. PBI는 양성자, 수소 및 물을 이동시키는 데 매우 적합하다. 이러한 이유로, PBI는 H_2/CO_2 분리 막, 연료 전지 양성자 교환 막, 및 다수의 경우 고온에서 사용하기 위한 유기 화학 막증발 탈수 막(organic chemical pervaporation dehydration membrane)에 매우 적합하다.

[0006] 고분자량 PBI를 제조하기 위한 신규한 합성 공정인 "PPA 공정"은 BASF Fuel Cell GmbH와 협력하여 Rensselaer Polytechnic Institute에서 개발되었다. 이 방법에 의한 PBI의 일반적인 합성은 건조한 환경에서 폴리인산(PPA) 중 테트라아민과 디카복실산의 조합을 요구한다. 단계 성장 중축합 반응은 전형적으로 질소 분위기에서 16 내지 24시간 동안 약 200℃에서 일어나, 고분자량 중합체를 제조한다. 이 용액은 기재 상에 박막으로서 PPA로부터 직접 캐스팅되며, 물의 침윤 시, PPA는 *계내(in situ)* 가수분해되어 인산을 형성한다. PPA는 PBI에 우수한 용매인 반면, PA는 불량한 용매라는 것을 주목한다. 제어된 가수분해 조건 하에, 인산으로 고도로 도핑된, 기계적으로 안정한 PBI 겔 막이 제조된다.

[0007] 하나의 상업적 사용에서, PA-도핑된 m-PBI 연료 전지 막이 제조되고, 고온에서 작동하는 동안 열적 및 물리적 안정성을 유지한다. PPA 공정은 훨씬 더 높은 양성자 확산 계수 및 전도도를 갖는 막을 제조하고, 종래의 침윤된 PBI 막의 것보다 탁월한 양성자-수송 구조를 갖는 막을 생성한다. 또한, 고유 점도 데이터는 PPA 공정이 훨씬 더 높은 분자량의 중합체를 제조함을 나타낸다. 개선된 막 모폴로지 및 증가된 분자량은 중합체가 전통적으로 캐스팅된 PBI 막보다 훨씬 더 많은 인산을 보유하는 것을 가능하게 한다는 것이 밝혀졌다. 증가된 PA 도핑 수준은 전형적으로 막의 전도도를 개선하고, 심지어 셀의 성능을 증가시킬 수 있다.

[0008] PBI 필름은 탁월한 성질, 예컨대 고온 안정성, 불연성 및 높은 내화학성을 갖는 것으로 알려져 있다. 현재까지, PBI 필름을 제조하는 공정은, 중합, 생성된 중합체를 디메틸아세트아미드 (DMAc)와 같은 유기 용매 중에 용해시키는 단계, 필름을 캐스팅하는 단계 및 일련의 세척액(wash)으로 용매를 제거하는 단계를 포함하였다.

발명의 내용

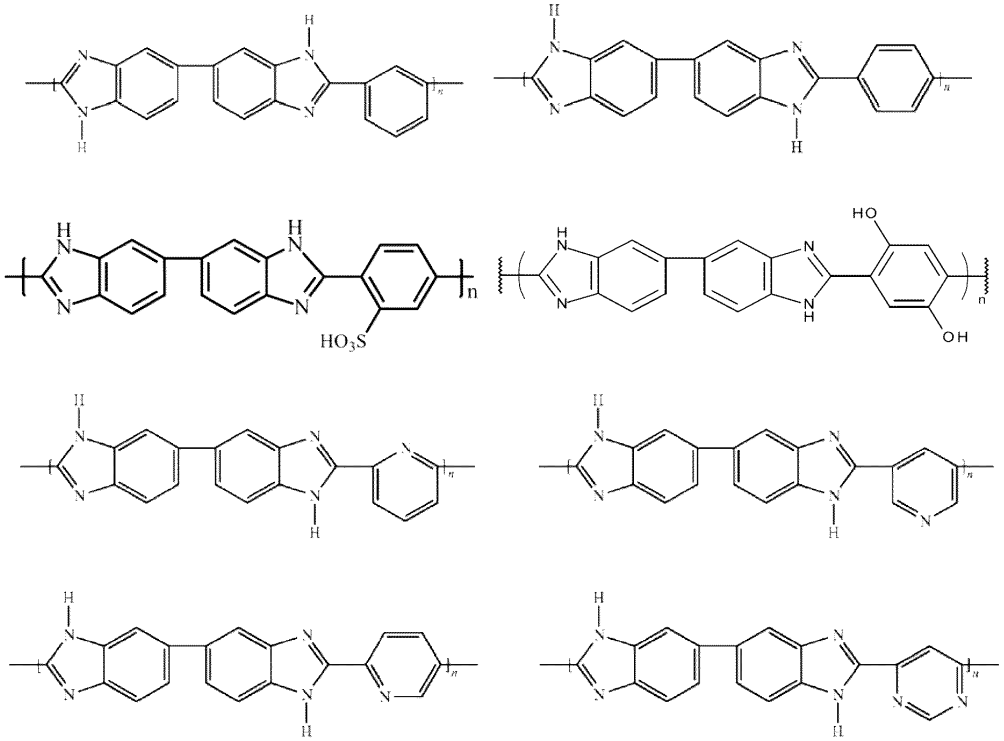
해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 개시의 목적은, PPA 공정에서 중합 및 캐스팅된 겔 PBI 막으로부터 출발하여 PBI 필름을 제조하기 위한 신규하고 개선된 방법을 제공하는 것이다. 본 개시가 아래에서 설명하는 바와 같이, 산-침윤된 겔 PBI는 일련의 수조에서 중화될 수 있고, 선택적으로 다공성 재료의 2개의 시트에 또는 이들 사이에 또는 적합한 기재 상에 적용되는 제어된 건조를 겪어, 유기 용매를 사용하지 않거나 또는 이용하지 않고 PBI 필름을 생성할 수 있다. 또한, PPA 공정에서 합성된 PBI 겔은 유기 용매 중에서의 이들의 낮은 용해도로 인하여 더 넓은 범위의 단량체를 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은, 필름으로 가공될 수 있는 더 광범위한 PBI 화학물질(chemistries)에 대한 접근을 최초로 제공한다.

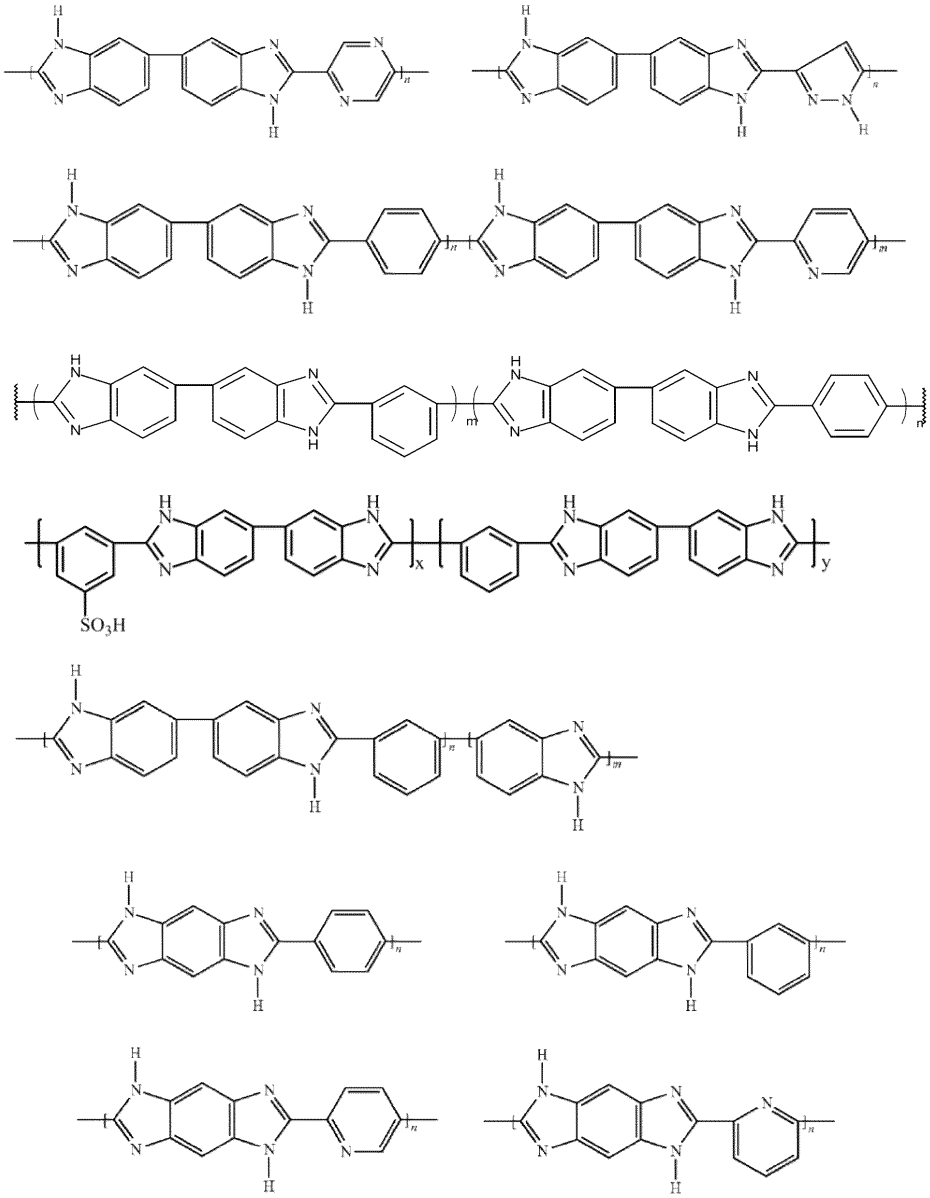
과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적은 본 개시에 따라 일 구현예에서 PBI 필름의 제조 방법을 제공함으로써 달성된다. 상기 방법은, PPA 공정을 통해 겔 PBI 막을 형성하는 단계, 겔 PBI 막을 헹구는 단계, 겔 PBI 막을 적어도 X-Y 평면 방향에서 구속하는(restrain) 단계, 헹군 겔 PBI 막을 건조시키는 단계를 포함할 수 있으며, 여기서 유기 용매는 상기 방법

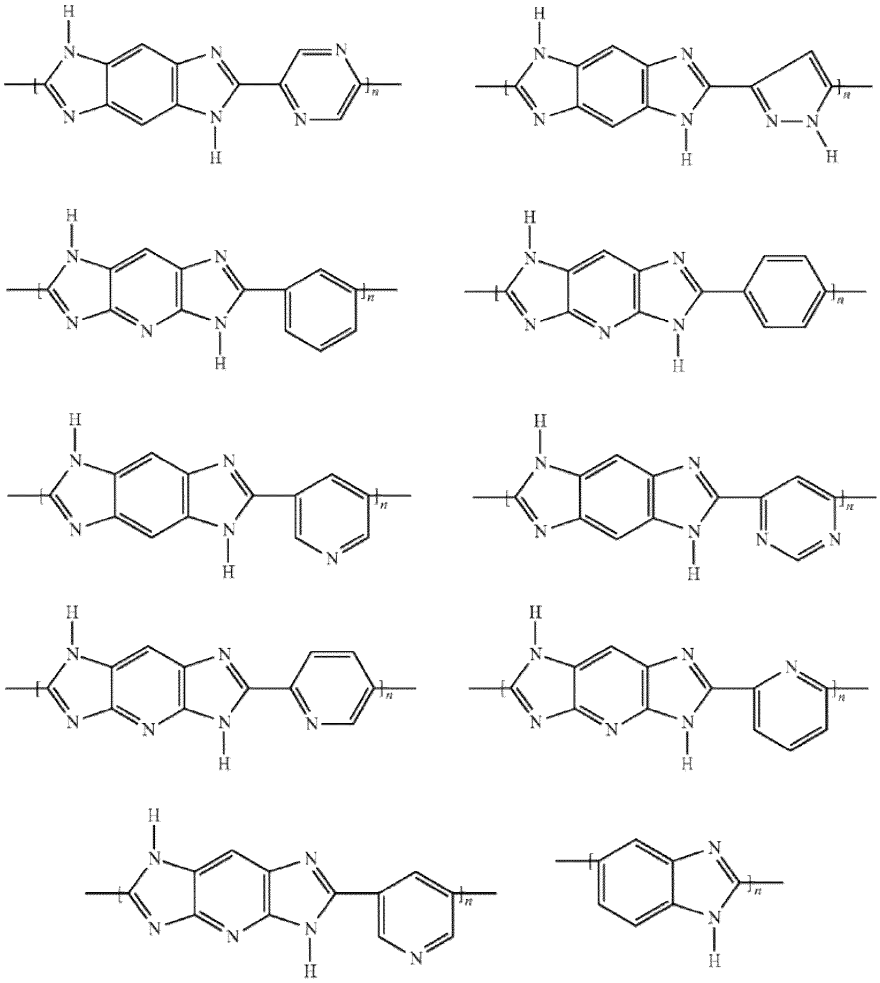
전체에 걸쳐 이용되지 않는다. 또한, 겔 PBI 막은 세척액으로 헹궈질 수 있다. 그럼에도 여전히, 헹군 겔 PBI 막은 적어도 하나의 기재에 적용될 수 있다. 또한, 헹군 겔 PBI 막은 다공성 기재에 적용될 수 있다. 또한, PBI 막을 구속하는 것은 X, Y 또는 Z 평면 방향에서 PBI 막 상에 장력을 가할 수 있다. 또한, PBI 막은 연속 형성 공정을 통해 형성될 수 있다. 또한, PBI 필름의 폴리벤즈이미다졸은 하기 반복 단위 중 하나 이상 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다:



[0011]



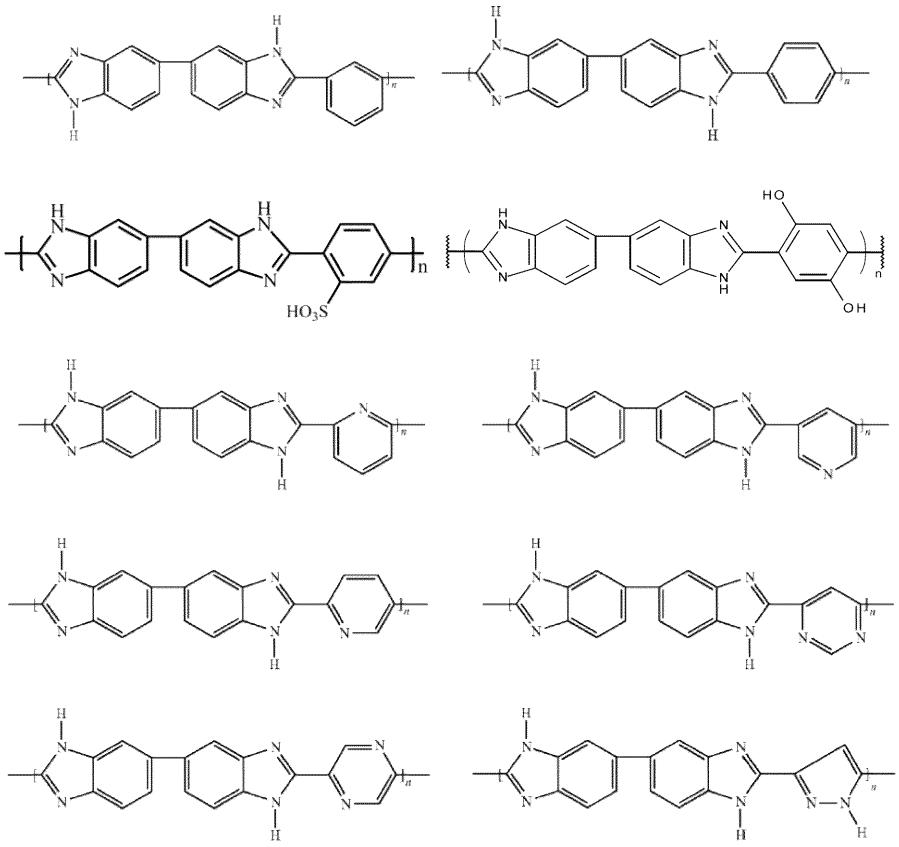
[0012]



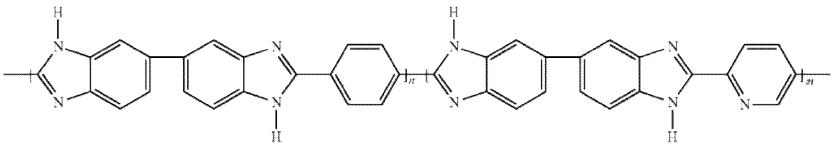
[0013]

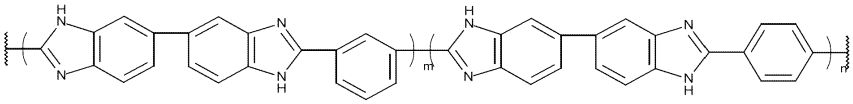
[0014] 상기 식에서, n 및 m은 각각 독립적으로 1 이상, 약 10 이상 또는 약 100 이상이다. 그럼에도 여전히, 상기 방법은 필름을 형성할 수 있다.

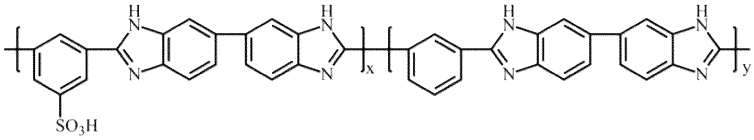
[0015] 추가 구현예에서, PBI 필름이 형성된다. 상기 필름은, PPA 공정을 통해 겔 PBI 막을 형성하고, 겔 PBI 막을 헹구고, 겔 PBI 막을 적어도 X-Y 평면 방향에서 구속하고, 헹군 겔 PBI 막을 건조시켜 PBI 필름을 형성하는 것을 포함할 수 있으며; 여기서 필름을 형성하기 위한 방법 전체에 걸쳐 유기 용매가 이용되지 않는다. 또한, 필름은 코팅으로서 사용될 수 있다. 그럼에도 여전히, 필름은 5 내지 150 μm의 두께를 가질 수 있다. 또한, 필름은 적어도 25 Mpa의 파단 응력을 갖는다. 또한, PBI 필름의 폴리벤즈이미다졸은 하기 반복 단위 중 하나 이상 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다:

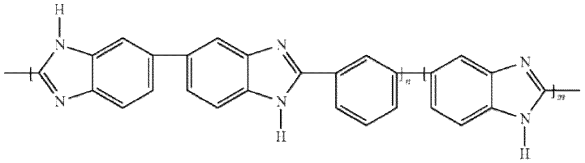


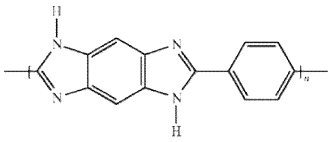
[0016]

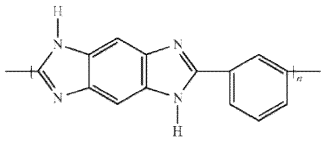


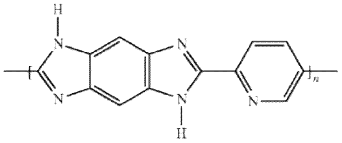


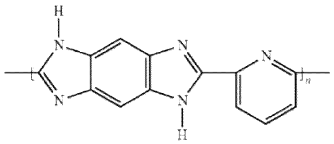


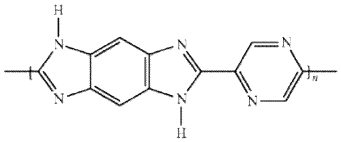


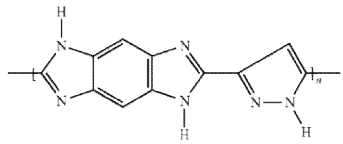




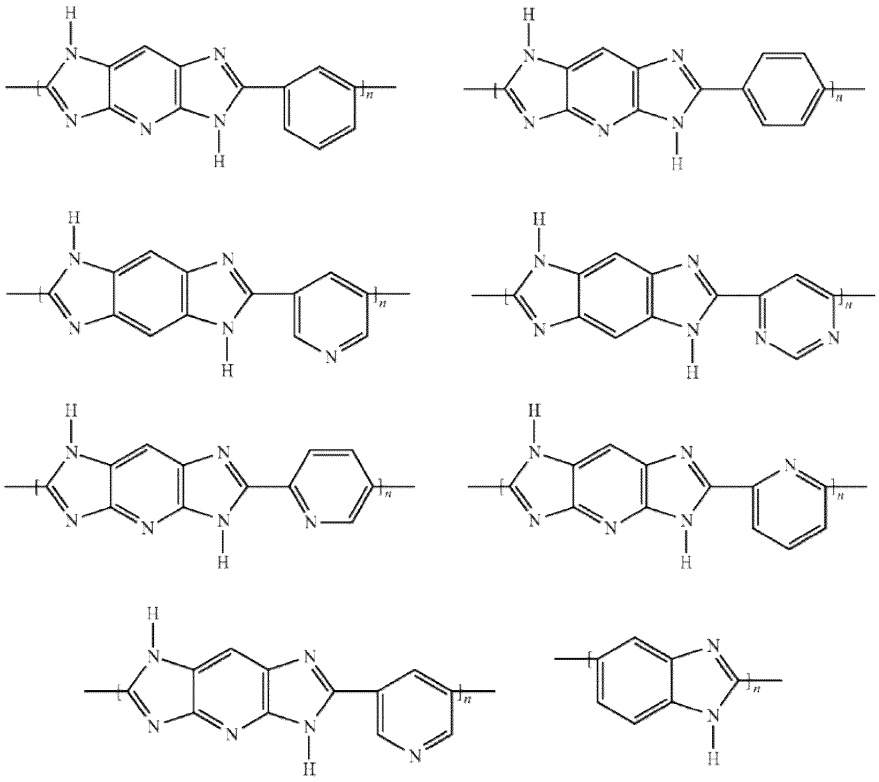








[0017]



[0018]

[0019] 상기 식에서, n 및 m은 각각 독립적으로 1 이상, 약 10 이상 또는 약 100 이상이다. 그럼에도 여전히, 필름은 유기 용매 중에 실질적으로 불용성인 PBI 중합체를 포함할 수 있다. 또한, 필름은 유기 또는 무기 산 또는 염기로 침윤되어 이온 전도성 막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 본 발명을 수행하도록 설계된 구성은 이의 다른 특징과 함께 이하에서 기술될 것이다. 본 발명은 하기 명세서를 읽는 것으로부터 그리고 이의 일부를 형성하는 첨부 도면을 참조함으로써 더 용이하게 이해될 것이며, 여기서 본 발명의 예가 도시되고, 여기서:

도 1은 본 개시의 막에 대한 셀 사이클링 전류의 그래프를 나타낸다.

도 2는 본 개시의 막에 대한 셀 사이클링 전류의 추가 그래프를 나타낸다.

도 3은 본 개시의 막에 대한 VRFB 산화 안정성 시험을 나타낸다.

도 4는 PPA에서의 s-PBI의 중합 반응식 및 막 가교 개질 반응을 나타낸다.

도 5는 표 1 - 고밀도 m-PBI 필름과 비교한 s-PBI 겔 막의 *계외(ex-situ)* 성질을 나타낸다.

도 6은 상업적으로 입수가능한 막과 비교하여 본 개시의 막의 성능을 나타낸다.

도 7은 전형적인 PBI 겔 막과 비교하여 본 개시의 막의 측정된 *계외* 성질의 그래프를 나타낸다.

도 8은 본 개시의 막의 전체적인 *계외* 측정을 나타낸다.

도 9는 파라-PBI 상에서의 전도도와 비교한 투과도를 나타낸다.

도 10은 M-r-p PBI 상에서의 전도도와 비교한 투과도를 나타낸다.

도 11은 본 개시에 따라 형성된 막의 셀 시험 결과를 나타낸다.

도 12는 1.7x 연신된(stretched) 파라-PBI에 대한 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 나타낸다.

도 13은 1.5x 연신된 파라-PBI에 대한 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 나타낸다.

도 14는 건조된 파라-PBI에 대한 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 나타낸다.

도 15는 연신된 s-PBI에 대한 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 나타낸다.

도 16은 건조된 s-PBI에 대한 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 나타낸다.

도 17은, 종래 방식으로 침윤된 고밀도 m-PBI인 비교예 1에 대한 VRB 시험 셀에 대한 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 나타낸다.

도 18은, PPA 공정을 통해 형성되고 본 개시의 공정을 통해 처리된 *파라*-PBI 필름의 기계적 성질을 나타낸다.

도 19는 본 개시에 따라 형성된 Di-OH-PBI 필름의 기계적 성질을 나타낸다.

도 20은 본 개시에 따라 형성된 s-PBI 공중합체 필름의 기계적 성질을 나타낸다.

도 21은 본 개시에 따라 형성된 *메타*/*파라*-PBI 공중합체 필름의 기계적 성질을 나타낸다.

도 22는 유기 용액 캐스팅된 m-PBI를 사용한 비교예를 나타낸다.

도 23은, 본 개시와 함께 사용될 수 있는 연속 PBI 막 형성 공정을 나타낸다.

도 24는, 본원에 개시된 공정에서 제조된 막이 표준 PPA 공정 막보다 더 낮은 내크리프성(creep resistance)을 나타냈음을 나타낸다.

도 25는 H_2/공기의 분극 곡선을 나타낸다.

도 26은 H_2/O_2의 분극 곡선을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 하나 이상의 측면이 특정 목적을 충족시킬 수 있으며, 하나 이상의 다른 측면이 특정의 다른 목적을 충족시킬 수 있다는 것이 당업계의 통상의 기술자에 의해 이해될 것이다. 각각의 목적은 이의 모든 측면에서 본 발명의 모든 측면에 동일하게 적용되지 않을 수 있다. 이와 같이, 상술한 목적은 본 발명의 임의의 하나의 측면과 관련하여 대안으로 볼 수 있다. 본 발명의 이들 및 다른 목적 및 특징은 첨부 도면 및 실시예와 함께 하기의 상세한 설명을 읽을 때 더 완전히 명백해질 것이다. 그러나, 본 발명의 상기 개요 및 하기의 상세한 설명 둘 모두는 바람직한 구현예이며, 본 발명 또는 본 발명의 다른 대안적인 구현예를 제한하지 않는다는 것이 이해되어야 한다. 특히, 본 발명이 다수의 특정 구현예를 언급하며 본원에 기술되지만, 상기 기술은 본 발명을 예시하는 것이며, 본 발명을 제한하는 것으로서 해석되지 않는다는 것을 알 것이다. 첨부된 청구범위에 의해 기술된 바와 같이, 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서 당업계의 통상의 기술자에게 다양한 수정 및 응용이 일어날 수 있다. 마찬가지로, 본 발명의 다른 목적, 특징, 이익 및 이점은 본 개요 및 하기에 기술되는 특정 구현예로부터 명백할 것이며, 당업계의 통상의 기술자에게 용이하게 명백할 것이다. 이러한 목적, 특징, 이익 및 이점은 첨부되는 실시예, 데이터, 도면 및 이로부터 도출되는 모든 합리적인 추론과 함께, 단독으로 또는 본원에 통합된 참조문헌을 고려하여 상기로부터 명백할 것이다.

[0022] 바람직한 구현예의 상세한 설명

[0023] 도면을 참조하여, 이제 본 발명은 보다 상세히 기술될 것이다. 달리 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는, 본 발명에서 개시된 발명대상이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자에게 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기술된 것과 유사하거나 또는 균등한 임의의 방법, 장치 및 재료가 본 발명에서 개시된 발명대상의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 대표적인 방법, 장치 및 재료가 본원에 기술되어 있다.

[0024] 특정하게 언급하지 않는 한, 본원에 사용된 용어 및 어구 및 이의 변형은 달리 명확히 언급되지 않는 한, 제한이 아닌 개방형으로 해석되어야 한다. 마찬가지로, 접속사 "및"으로 연결된 항목의 그룹은, 해당 항목 각각 및 모든 것이 상기 그룹에 존재해야 하는 것을 요구하는 것으로서 해석되어서는 안되며, 그 보다는, 달리 명확히 언급되지 않는 한, "및/또는"으로서 해석되어야 한다. 유사하게, 접속사 "또는"으로 연결된 항목의 그룹은, 상기 그룹간에 상호 배타성을 요구하는 것으로 해석되어서는 안되며, 그 보다는, 달리 명확히 언급되지 않는 한, 또한 "및/또는"으로서 해석되어야 한다.

[0025] 또한, 본 개시의 항목, 요소 또는 성분이 단수형으로 기술되거나 또는 청구될 수 있지만, 단수형에 대한 제한이

명시적으로 언급되지 않는 한, 이의 범위 내에 복수형이 있는 것으로 고려된다. 일부 경우에 "하나 이상", "적어도", "그러나 이에 제한되지 않는" 또는 다른 유사한 어구와 같은 확장 단어 및 어구의 존재는, 이러한 확장 어구가 부재할 수 있는 경우에 더 좁은 경우가 의도되거나 또는 요구되는 것을 의미하도록 해석되지 않을 것이다.

[0026] 본 발명은, 유기 용매를 사용하지 않고 PBI 필름을 제조하기 위한 신규한 방법을 상세히 기술한다. 유기 용매에 대한 필요성을 제거하는 것은, 선행 방법보다 더 저렴하고, 시간 소모가 더 적으며, 작업자 노출을 상당히 감소시키고, 화학 폐기물을 덜 생성하는, PBI 필름을 제조하는 신규한 경로를 제공한다. 신규한 무용매(solvent-less) 공정은 규모조정가능하며, 또한 유기 용매의 이전 사용은 PBI 막 내에 혼입될 수 있는 화학물질을 제한하였기 때문에, 더 넓은 범위의 PBI 화학물질이 필름이 되게 하는 것을 허용한다.

[0027] 본원에서, 유기 용매 없이 최초로 합성된, 내화학성이며 열적으로 안정한 PBI 필름을 제공하는 방법 및 공정이 제공된다. 이전에, PBI 필름의 합성은, 가혹한 화학물질을 포함하는 고가이며 시간이 많이 소요되는 공정이었다. 본 개시는 유기 용매의 사용을 요구하지 않는 공정을 제공하며, 이에 의해 이것이 "더 친환경적(greener)"이고, 더 환경 친화적인 공정이 되게 한다. 이 공정은 또한, 이것이 유기 용매에 대한 작업자 노출을 감소시키기 때문에 더 안전한 것으로 간주된다. 유기 용매에 대한 필요성을 극복함으로써, PBI 필름을 제조하는 공정은 더 저렴하며, 시간 소모가 더 적다.

[0028] 유기 용매 없이 제조된 PBI 필름은 용매를 구입하는 관련 비용을 낮추고, 유기 용매를 사용하는 것으로부터 생성되는 유해 폐기물의 고가이며 시간 소모적인 폐기를 없앤다. PBI 필름을 얻기 위한 본 개시의 공정은 더 간단하고, 이전에 이용가능한 것보다 더 넓은 범위의 PBI 화학물질을 제공한다. 중요하게는, 본 개시의 상업적 적용은 항공우주 코팅, 와이어 코팅, 마이크로전자 패키징, 보호 창 및 유리 코팅, 가스 분리 막, 고온 재료/필름, 높은 내화학성을 갖는 필름 및 이온 교환 막을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0029] 본 개시의 일 측면에서, 술폰화된 폴리벤즈이미다졸 (s-PBI) 겔 막이 제조되었으며, 농축된 황산 및 강한 산화성 바나듐 (V) 용액 중에서 높은 안정성을 갖는 것으로 나타났다. 이들 막은 바나듐 레독스 흐름 배터리(vanadium RedOx flow batter)에 사용하기 위한 후보물로 간주되었으며, N,N'-디메틸아세트아미드 (DMAc) 용액으로부터 캐스팅된, 통상적으로 사용되는 "종래 방식으로 침윤된" *메타*-폴리벤즈이미다졸 (m-PBI) 막과 비교하였다. s-PBI 막은 셀내(in-cell) 시험 동안 높은 전도도 및 낮은 성능 저하를 나타냈다.

[0030] 레독스 흐름 배터리는 전기 에너지를 화학 에너지로 전환하는 데 사용된다. 이어서, 상기 화학 에너지는 필요에 따라, 전기 에너지로 다시 전환될 수 있다. 이들 장치는 그리드 규모(grid-scale) 양의 에너지를 저장할 수 있다. 그러나, 현재, 흐름 배터리의 광범위한 채택은 장치 제작의 높은 비용에 의해 제한된다. 그러나, 이 비용은 전기화학 스택(stack)의 크기를 감소시킴으로써 완화될 수 있다. 이를 효과적으로 달성하고, 높은 전력 밀도를 유지하기 위해, 배터리는 높은 전류 부하 하에 작동할 수 있어야 한다. 흐름 배터리에 사용되는 전통적인 막은 불량한 이온 전도체이며, 이들 조건 하에 작동을 유지할 수 없으므로, 더 큰 스택이 필요하다. 본 개시는, 부분적으로, 높은 전도도 및 낮은 셀내 저항을 갖는 PBI 기반 고성능 배터리를 제공하여, 배터리가 고성능으로 높은 전류 부하 조건 하에 작동할 수 있도록 한다. 이들 성질로, 더 작고 더 저렴한 전기화학 스택이 사용될 수 있다.

[0031] PPA 공정으로부터 합성된 PBI 겔 막은 중화되고, 흐름 배터리에 전형적으로 사용되는 전해질로 침윤될 수 있다. PBI 막의 이러한 개발된 공정 및 사용은 탁월한 물리적 성질이 이러한 적용에 사용되도록 활용한다.

[0032] 하나의 예에서, PBI 겔 막은, 레독스 흐름 배터리에 전형적으로 사용되는 황산 전해질과 함께 사용되도록 제조되었다. 이들 막은 본 발명대상에 대해 이전에 보고된 임의의 문헌보다 더 높은 이온 전도도를 가지며, 이들 막은 피크 사용 시간 동안 에너지 중단을 백업(backup)/감소시키도록 재생가능한 전력 그리드(current power grid) 및/또는 에너지 부문을 위한 배터리에 사용될 수 있다.

[0033] 본 개시는 높은 전류 부하 하에 작동하는 더 높은 성능의 흐름 배터리를 허용한다. 이들 작동 조건은 대형 전기화학 스택에 대한 필요성을 완화하며, 이에 의해 상업용 흐름 배터리 장치의 전체 비용을 감소시킨다. 또한, 본 개시의 막은 이들의 높은 이온 전도도로 인하여 탁월한 성능을 나타낸다. 이는 결과적으로, 필요한 스택 크기를 감소시킴으로써 전체 구축 비용을 감소시킨다.

[0034] 도 1 및 2는 더 높은 전류 밀도에서 PBI 겔 막의 증가된 성능을 나타낸다. 본질적으로 더 높은 이온 전도도를 갖는 이들 막을 갖는 이러한 장치의 사용 및 제조는 배터리의 증가된 율속 성능(rate capability)을 허용한다. 더 작은 스택 크기에 대한 필요성으로 인하여 전체 배터리의 비용은 극적으로 감소될 수 있다. 주목: 나타낸

모든 데이터는, "BOM"으로 표시된 것을 제외하고, PBI 막이다.

[0035] 또한, 본 개시의 막은 산화성 바나듐 (V) 용액 중에서의 분해를 나타내지 않는다. 출원인은 이 정도의 화학적 안정성을 갖는 완전한 탄화수소 막은 없다는 것을 이해하고 있으며, 이는 PBI 겔 막이 장기(long-term) 장치에 유리한 막임을 제시한다. 도 3은 본 개시의 막에 대한 VRFB 산화 안정성 시험을 나타낸다.

[0036] 에너지 부문에 대한 수요가 증가함에 따라, 새로운 재생가능한 에너지 장치의 원활한 통합과 함께 동시발생적으로 그리드 관리 및 백업 전력에 추가적인 영향을 미치는 대규모 에너지 저장 장치에 대한 새로운 필요성이 생겼다. 레독스 흐름 배터리는, 다량의 에너지를 효율적으로 저장할 뿐만 아니라 비용 기대치를 충족시킬 수 있는 잠재력을 갖는다. 바나듐 레독스 흐름 배터리 (VRB)에서, 비용의 대부분은 바나듐 전해질에 기인한다. 이 비용은 더 저렴한 셀 스택 설계로 상쇄될 수 있다. 현재, 상업용 VRB에서, PFSA 막이 스택 성분에 사용되며, 이는 이들의 낮은 선택성 및 높은 비용으로 인하여 이들의 앞으로의 진행을 제한하였다. VRB의 비용을 감소시키고, 전체 성능을 증가시키기 위해, VRB의 특정 필요성에 맞춤화된 막 개발 활동이 급증하였다.

[0037] 인산 (PA) 도핑된 폴리벤즈이미다졸 (PBI) 막은 고온 중합체 전해질 막 (HT-PEM)에서의 이들의 성능에 대해 가장 주목할 만하게 알려져 있다. 그러나, PBI 막은 다수의 새로운 장치, 예컨대 전기화학적 수소 분리, SO_2 탈분극 전해조 및 레독스 흐름 배터리에 유리한 후보물인 것으로 나타났다.

[0038] 현재까지, 흐름 배터리용 PBI 막에 대한 연구는 메타-폴리벤즈이미다졸 (m-PBI) 및 이의 유도체를 중심으로 집중되었으며, 이는, N,N'-디메틸아세트아미드 (DMAc) 중에서의 용액 캐스팅에 의해 고밀도 필름을 형성하고, 이후에, 형성된 필름을 목적하는 전해질 중에서 침윤시킴 (이는 "종래 침윤 공정"을 만들었음)으로써 제조된 막이다. 이 방법에 의해 제조된 막은 전형적으로 0.5 nm 내지 2.0 nm 범위의 공극 크기를 가지며, 이는 PFSA (예를 들어, Nafion) 유형 막에서 발견되는 공극 크기 (2 내지 4 nm)보다 훨씬 더 작다. 간극 공간(interstitial space)의 이러한 감소는 PFSA 막과 비교하여 극적으로 감소된 바나듐 이온의 투과도를 허용하지만, 또한 통상적인 VRB 전해질 용액 중에 침윤되는 경우 이의 매우 낮은 전도도 (<20 $mS \cdot m^{-1}$)의 이유가 된다. 이러한 최근 작업의 초점은 m-PBI 고밀도 필름의 본질적으로 낮은 투과도를 유지하면서 양성자 전도도를 향상시키는 것이다. 이들 기술은, 황산으로 도핑하기 전에 농축된 인산 중에서 PBI 필름을 예비팽창시키고, 증기 유도 상전이법 (vapor induced phase inversion method) 및 무용매 유도 상분리를 사용하여 해면질 다공성 구조를 생성하고, 다양한 치환체를 PBI 중합체 주쇄에 그라프팅하는 것을 포함한다. 출원인이 아는 한, PPA 공정으로부터 형성된 PBI 겔 막을 레독스 흐름 배터리에 대한 대안적인 막으로서 사용하는 것에 대한 연구는 수행되지 않았다.

[0039] PBI 막의 종래 침윤 공정은, 시간 소모적이며 환경 친화적이지 않은 기술이고, 이는 막 제조 공정에 비용을 추가한다. 그러나, Xiao et al.은 폴리인산 (PPA) 중에서의 PBI 중합체를 포함하는 중합 용액의 직접 캐스팅으로 이루어지는, PBI 겔 막을 제조하기 위한 신규한 PPA 공정을 개발하였다. 후속으로, 캐스팅 용액을 실온에서 대기 수분 또는 제어된 습도 조건에 노출시키는 것은 PPA 용매 (이는 PBI에 대한 우수한 용매임)를 인산 (PA) (이는 PBI에 대한 불량한 용매임)으로 가수분해시킨다. 이 공정은, 용액에, 인산 중에 본질적으로 침윤된 PBI 겔 막을 형성하는 겔 전이(gel transition)를 유도한다. 이들 막은 인산 중에 "예비침윤되어" 있지만, 이들 막은 침윤된 전해질의 산 교환을 겪을 수 있는 것으로 나타났다. Garrick et al.은, 수소를 생성하는 데 사용되는 SO_2 탈분극 전해조에서 시험하기 위해, 술폰화된 파라-폴리벤즈이미다졸 (s-PBI) 막에서 인산을 50 중량%의 황산 용액으로 교환하였다. 막은 심지어 120℃에서도 농축 황산 중에서 높은 안정성을 나타냈다. 또한, SO_2 탈분극 전해조에서의 막 저항은 애노드 과전위와 비교하여 거의 무시할 만한 것으로 확인되었으며, 이는 s-PBI의 높은 이온 전도도에 기인한다. PBI 유도체의 탁월한 안정성 및 높은 전도도로 인하여, s-PBI 중합체 겔 막은 증가된 율속 성능을 갖는 바나듐 레독스 흐름 배터리에 대한 가능한 대안적인 막으로서 구상된다.

[0040] **실험**

[0041] **재료**

[0042] 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 (TAB, 중합체 등급, ~97.5%)은 BASF Fuel Cell, Inc.로부터 기부받았고, 입수한 대로 사용하였다. 모노소듐 2-술포테레프탈레이트 (>98.00% 순도)는 TCI로부터 구입하였으며, 입수한 대로 사용하였다. 폴리인산 (115%)은 FMC Corporation으로부터 공급되었으며, 입수한 대로 사용하였다. a,a'-디클로로-p-자일렌 (>98.0% 순도)은 TCI로부터 구입하였으며, 입수한 대로 사용하였다.

[0043] **중합체 합성 및 막 제조**

[0044] 전형적인 중합은, 10.71 g의 테트라아미노비페닐 (TAB, 50 mmol) 및 13.44 g의 모노소듐 2-술포테레프탈레이트 (s-TPA, 50 mmol)를 580 g의 폴리인산에 첨가하고, 오버헤드 교반기로 혼합하고, 건조 질소로 퍼징하는 것으로 이루어졌다. 내용물을 고온 실리콘 오일조에서 가열하고, 램프(ramp) 및 침지 기능이 있는 프로그램화가능한 온도 제어기에 의해 온도를 제어하였다. 전형적인 중합에서, 최종 반응 온도는 대략 195℃였고, 12시간 동안 유지되었다. 반응이 완료되면 (이는 점도의 육안 검사에 의해 결정됨), 15 mil의 제어된 게이트 두께를 갖는 닥터 블레이드를 사용하여 중합체 용액을 투명한 유리 플레이트 상에 캐스팅하였다. 캐스팅 용액은 25℃에서 55% R.H로 조절된 습도 챔버에서 막 내로 가수분해되었다.

[0045] **산 교환**

[0046] 캐스팅 막을 탈이온수조에 배치하고, pH 스트립(strip)을 사용하여 물의 pH를 모니터링하였다. 수조는 7의 pH가 기록될 때까지 8시간마다 교체하였다. 이 시점에서, 산 도핑의 평형을 보장하기 위해 막을 24시간 동안 2.6 M 황산조(bath)에 배치하거나, 또는 가교 반응에 의해 막을 추가로 개질시켰다.

[0047] **막 형성 후 가교**

[0048] PBI 겔 막으로부터 PA 제거 후, 막을 메탄올 중 a,a'-디클로로-p-자일렌의 0.0523 M 용액 조에 침지되도록 하였다. 상기 조를 덮고, 30℃로 가열하고, 자석 교반 막대로 교반하였다. 가교 반응을 전형적으로 6시간 동안 진행되도록 하였다. 이어서, 막을 탈이온수 및 메탄올로 주기적으로 적어도 3회 세척하였다. 이어서, 산 도핑을 위해 막을 24시간 동안 2.6 M 황산 (SA)조로 옮겼다.

[0049] **막 조성**

[0050] 황산-도핑된 PBI 막의 조성은 막 중 중합체 고체, 물 및 산의 상대적인 양을 측정함으로써 결정되었다. 막의 황산 (SA) 함량은, Metrohm 888 DMS Titrando 자동적정기를 사용하여 막 샘플을 표준화된 소듐 히드록시드 용액 (0.10 M)으로 적정함으로써 결정되었다. 적정되면, 샘플을 탈이온수로 철저히 세척하고, 120℃에서 밤새 감압 건조하였다. 이어서, 건조된 샘플을 칭량하여 막의 중합체 고체 함량을 결정하였다.

[0051] 하기 식 1 및 2를 사용하여, 중합체 중량 백분율 및 황산 중량 백분율이 각각 결정될 수 있다:

$$\text{중합체 } w/w\ \% = \frac{W_{\text{건조}}}{W_{\text{샘플}}} \cdot 100 \qquad (1)$$

[0052]

$$\text{산 } w/w\ \% = \frac{M_{\text{산}} \cdot V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}}{2 \cdot W_{\text{샘플}}} \qquad (2)$$

[0053]

[0054] 상기 식에서, $W_{\text{샘플}}$은 적정 전의 샘플의 중량이고, $W_{\text{건조}}$는 적정 후의 최종 건조된 샘플의 중량이고, $M_{\text{산}}$은 황산의 분자량이고, V_{NaoH} 및 c_{NaoH}는 제1 당량점까지 황산을 중화하는 데 요구되는 소듐 히드록시드 용액의 부피 및 농도이다. 황산의 제2 양성자가 제1 양성자보다 훨씬 덜 산성일지라도 이는 상기 양성자 둘 모두가 동시에 적정되도록 하기에 충분히 강산 (pK_{a1} = -3이고, pK_{a2} = 2)이라는 점에 주목하는 것이 중요한다.

[0055] PBI 반복 단위의 몰당 황산의 몰수 (또는 SA 도핑 수준, X)는 하기 식으로부터 계산되었다:

$$X = \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}}{2 \cdot {W_{\text{건조}}}/{M_{\text{중합체}}}} \qquad (3)$$

[0056]

[0057] 상기 식에서, V_{NaOH} 및 c_{NaOH}는 제1 당량점까지 황산을 중화하는 데 요구되는 소듐 히드록시드 용액의 부피 및 농도이고, $W_{\text{건조}}$는 적정 후의 건조된 샘플의 최종 중량이고, $M_{\text{중합체}}$는 중합체 반복 단위의 분자량이다.

[0058] **전도도**

[0059] 막을 각각 2.6 M 황산 및 1.5 M $VOSO_4$ + 2.6 M 황산 용액 중에 침지함으로써 황산 및 V^{4+} 이온으로 침윤시켰다. 1 Hz 내지 50 kHz의 주파수 범위에 걸쳐 FuelCon (TrueData EIS PCM) 전기화학 워크스테이션(electrochemical

workstation)을 사용하는 4-프로브 전기화학 임피던스 분광학 (EIS) 방법에 의해 막의 면내 전도도(in-plane conductivity)를 측정하였다. 1.0 cm x 4.0 cm의 전형적인 기하구조(geometry)를 갖는 상기 막 샘플을 상기 측정법(measurement)의 측정 4-전극 헤드 내에 고정시켰다. 막의 전도도는 하기 식을 사용하여 계산되었다:

$$\sigma = \frac{d}{l \cdot w \cdot R_m} \qquad (4)$$

[0060]

[0061] 상기 식에서, d는 2개의 내부 프로브 사이의 거리이고, l은 막의 두께이고, w는 막의 폭이고, R_m은 모델 피팅에 의해 결정된 옴 저항이다. 전도도는 바나듐 레독스 흐름 배터리의 정상 작동 조건을 복제하기 위해 실온에서 전도되었다.

[0062] **바나듐 투과도**

[0063] 바나듐 (IV) ($VOSO_4$)의 크로스오버(crossover)는 PermeGear "병렬(side-by-side)" 직접 투과 셀을 이용하여 측정하였다. 상기 셀은, 시험 하에 막에 의해 분리된, 45 mL 부피를 갖는 2개의 챔버를 갖는다. 챔버의 온도는 재순환 수조를 사용하여 25℃에서 조절하였다. 전형적인 시험 실험은 공여체 챔버 내 2.6 M 황산 중 1.5 M $VOSO_4$를 함유하였고, 수용체 챔버 내 2.6 M 황산 중 1.5 M $MgSO_4$를 함유하였다. 바나듐(IV)은 248 nm에서 강한 침윤 특성을 가지며; 이 성질을 이용하여, 다양한 시간 간격에서 Shimadzu UV-2450 UV/Vis 분광기를 사용하여 수용체 챔버의 농도를 측정하였다. VO^{2+} 투과도는 픽의 확산 법칙(Fick's diffusion law), 하기 식 5를 사용하여 계산될 수 있다:

$$P_s t = ln\left[1 - 2\frac{c_r(t)}{c_r(0)}\right]\left[-\frac{Vd}{A}\right] \qquad (5)$$

[0064]

[0065] 상기 식에서, $c_r(t)$는 시간 t에서의 수용체 $VOSO_4$ 농도이고, $c_r(0)$은 공여체 초기 $VOSO_4$ 농도이고, V는 공여체 및 수용체 용액 부피이고, d는 막 두께이고, A는 막의 활성 면역이고, $P_s t$는 염 투과도이다.

[0066] 도 4는 PPA에서의 s-PBI의 중합 반응식 및 막 가교 개질 반응을 나타낸다. 흐름 배터리의 율속 성능은 막의 전도도에 따라 크게 달라진다. 종래 침윤 공정으로부터 제조된 m-PBI 막은 상대적으로 낮은 전도도를 가지며, 이는 높은 전류 밀도에서 안정한 작동을 제한한다. 본원에서, 본 발명자들은 바나듐 레독스 흐름 배터리에 이들을 사용하기 위해, 높은 양성자 전도성 막인 s-PBI의 사용을 조사한다.

[0067] 도 5는 표 1 - 고밀도 m-PBI 필름과 비교한 s-PBI 겔 막의 *계외* 성질을 나타낸다.

[0068] s-PBI 겔 막 (비가교된 및 가교된 s-PBI 겔 막 둘 모두) 및 종래의 침윤 공정으로부터 형성된 m-PBI 막에 대한 *계외* 막 성질을 표 1에 나타냈으며, 도 5를 참조한다. 막의 실온 전도도는 전형적인 작동 셀 조건에서 발견되는 2.6 M 황산 및 V(IV)/H^+ 용액 둘 모두에서 평가되었다. s-PBI 겔 막은 황산 및 산성 전해액 둘 모두에서 m-PBI 막과 비교하여 놀랍게 높은 전도도를 나타낸다 (각각 13.1 mS·m^{-1}과 비교하여 537 내지 593 mS·m^{-1} 및 12.2 mS·m^{-1}와 비교하여 240 내지 242 mS·m^{-1}). 2개의 s-PBI 막 사이의 전도도의 약간의 차이는 아마도 가교의 결과일 것이다. 표 1에서 s-PBI-x는, 막의 가수분해 후 가교 개질을 겪은 s-PBI 필름이다. 가교제는 이미다졸 질소와 결합을 형성하고, 수소 결합 네트워크를 통한 양성자 경로를 약간 억제할 수 있다. 침윤된 용액을 비교하는 경우, 바나듐 전해질 용액 중 겔 막의 전도도의 감소는 2개의 요인으로부터 발생하는 것으로 생각된다. 제1 요인은 바나듐 이온이 음으로 하전된 술포네이트 기 (pKa ~ -2)와의 인력에 의해 막과 상호작용하여 양성자의 흐름을 방해할 수 있다는 것이다. 더욱이, PBI 겔 막에서 전도도의 급격한 하락은 바나듐 이온을 함유하는 전해질 용액의 고유 전도도에 기인할 가능성이 높다.

[0069] 양성자 전도도의 주요 원인은 이온의 이동성이기 때문에, 바나듐 농도의 증가가 단지 전해질 용액의 점도 증가와 관련하여 전해질 용액의 양성자 전도도를 감소시킬 것이라는 것은 놀랍지 않다. PBI 겔 막은, 그로투스(Grotthuss) 메커니즘을 통한 양성자 수송뿐만 아니라 막에서 전해질의 이동성을 허용함으로써 양성자 전도도를 향상시키는 상당히 개방된 모폴로지를 가지며, 따라서 막을 통한 양성자 수송은 또한 바나듐 이온의 혼입으로 인한 점도 증가에 의해 영향을 받을 것이다.

[0070] 즉, PBI 겔 막에서 전해질 이동성은, 바나듐 투과도가 이의 고밀도 대응물보다 상당히 더 큰 이유에 대한 타당한 듯한 주장이다. 이 결과는 또한, 막의 중합체 고체를 고려할 때 예상치 못한 것이 아니다. 표 1을 보면, s-PBI는 m-PBI와 비교하여 막 내 전해질의 양당 상대적으로 적은 양의 중합체를 갖는다는 것이 명백하다. PBI 겔 막이 바나듐 이온의 높은 크로스오버를 갖는 것으로 예상하면서, 본 발명자들은, PBI 사슬을 함께 화학적으로 가교시켜 간극 공간을 채우고 사슬 이동성을 제한할 수 있는 완화 경로를 고안하였다. 언뜻 보기에는, s-PBI-x의 투과도는 덜 이상적이지만, 이러한 약간의 개질은 비개질된 버전과 비교하는 경우 영향을 미치며, 전도도에 극적인 영향을 미치지 않는다. 이 기술은 선택된 PBI 유도체에 공평하기 때문에, 이는 필요에 따라 PBI 막의 성질을 연마(hone)하는 데 사용될 수 있다. 현재, 전형적인 중량측정 및 유변학 기술은 캐스팅 침윤된 겔 막에 관하여 다량의 오류를 수반하기 때문에, 본 발명자들은 겔 막의 가교 밀도를 결정하기 위한 용이한 방법을 발견하지 못하였다. 그러나, 가교가 발생했는지 확인하기 위해, 중화된 건조 막의 50 mg의 샘플을 800 mL의 N,N'-디메틸아세트아미드 중에서 48시간 동안 환류 하에 가열하였다. 이들 조건 하에, 가교된 샘플에 대해 막 열화 또는 용액 색 변화는 관찰되지 않았지만, 원시(pristine) 중합체 필름에 대해 용해가 관찰되었다. 또한, 가교된 막 대(vs) 비가교된 막의 팽윤 비는 주목할 만한 결과를 제공한다. 비산성 용매 (N,N'-디메틸아세트아미드)를 이용하여, 원치 않는 용매 중합체 상호작용이 억제된 것을 보장하기 위해, 비가교된 겔 (3.94 중량% 증가)이 가교된 막 (3.25 중량% 증가)보다 대략 0.75 중량% 더 많은 용매를 침윤하였음이 확인되었다. 화학적 가교에 의한 사슬 이동성의 제한은 중합체 겔의 용매 팽윤을 억제하여, 용매 침윤로부터의 더 낮은 중량 증가를 낳는다.

[0071] s-PBI 겔 막은 PPA 공정을 통해 합성되어, 황산 및 산화성 V(V) 용액 중에서 안정한 막을 제공하였다. 상기 막은 특히 높은 전류 밀도에서 높은 전도도 및 우수한 셀 성능을 나타냈다. 그러나, 이들 막은 개방형 모폴로지 및 낮은 중합체 고체 함량으로 인하여 본질적으로 높은 바나듐 이온 크로스오버를 갖는다. 바나듐 크로스오버는, 고밀도 막과 비교하여 여전히 높지만, 화학적 가교를 통해 억제되는 것으로 나타났다. 그러나, 이 가교 방법은 다수의 PBI 화학물질로 옮겨갈 수 있으며, 양성자 전도도의 상당한 손실 없이 PBI 겔 막에서 크로스오버를 추가로 감소시키는 데 사용될 수 있다.

[0072] 현재, 흐름 배터리에 사용되는 PBI 겔 막은 문헌에 언급된 것보다 탁월한 성능을 제공한다. 그러나, 레독스 종(species)의 크로스오버는 배터리의 장기적인 전체 효율을 감소시킨다. 본 개시의 하나의 추가의 측면은 성능의 상당한 손실 없이 전형적인 막의 높은 크로스오버 수송 성질을 완화시킨다.

[0073] PBI 겔 막은 레독스 흐름 배터리에서 탁월한 성능을 나타냈다. 이 공정을 통해 형성된 막은 이들 적용에 사용되는 전형적인 전해질로 중화 및 도핑될 수 있다. 이들 막의 사용은 이들의 본질적으로 높은 이온 전도도로 인하여 문헌에서의 것을 능가하는 비용 이점을 가지며, 이는 이들이 높은 전류 부하 작동 하에 사용되도록 한다. 이들 조건 하에, 스택의 크기는 상당히 감소될 수 있으며, 이는 상용화를 위한 막대한 비용을 감소시킬 수 있다. 그대로 사용되는 막은 높은 성능을 제공하지만, 레독스 쌍(couple)의 이들의 투과도는 장기 효율을 억제한다.

[0074] 신규한 1-방향 및 2-방향 연신 방법을 통해, 레독스 쌍의 수송 메커니즘은 전체 성능에서 큰 손실 없이 억제될 수 있다.

[0075] 본 개시의 일 측면에서, 후-개질(post-modification)을 통해 레독스 흐름 배터리에 사용되는 신규 막에 대한 개선이 제공된다. 이들 가공 기술 하에, 막의 수송 성질은 양성자의 이온 전도도에 영향을 미치지 않으면서 변한다.

[0076] 일 측면에서, 본 개시는 높은 전류 부하 하에 작용할 수 있는 막을 제공하여, 전체 배터리의 비용을 감소시키고, 레독스 활성 종의 크로스오버를 감소시킴으로써 장기 효율을 개선한다. 이러한 막은 피크 사용 시간 동안 에너지 중단을 백업/감소시키도록 전력 그리드 및/또는 재생가능한 에너지 부문에 사용될 수 있다.

[0077] 형성된 막의 새로운 가공 기술은 반응성 종의 수송의 감소로 인하여 증가된 성능을 허용한다. 이들 막은 오늘날 상업용 바나듐 레독스 흐름 배터리에 전형적으로 사용되는 막을 능가한다. 상업적으로 입수가능한 비-PBI 막과 비교하여 본 개시의 막의 성능을 나타내는 도 6을 참조한다. 주목: 나타낸 모든 데이터는 "BOM"으로 표시된 것을 제외하고, PBI 막이다.

[0078] 도 7은 전형적인 PBI 겔 막과 비교하여 본 개시의 막의 측정된 *계외* 성질의 그래프를 나타낸다. 신규한 가공 기술은 막 성질에 큰 변화를 허용한다. 이들 유형의 변화는 상업용 막에서 흔하지 않으며, 새로운 장치를 설계하거나 또는 기존 장치를 개조하는 경우 최종 사용자에게 유연성을 제공한다. 하기 개시의 막 투과도는 하기에

의해 특성화(characterization)될 수 있다:

$$V_B \frac{dC_B(t)}{dt} = A\frac{P}{L}(CA(t) - CB(t))$$

[0079]

[0080] 상기 식에서, V_B = 우측 저장소에서의 용액이고; $CB(t)$ = 우측 셀에서의 VO^{2+} 농도이고; $CA(t)$ = 좌측 셀에서의 VO^{2+} 농도이고; A = 유효 면적이고; L = 막 두께이고; P = VO^{2+}의 투과도이다.

[0081] 도 8은 본 개시의 막의 전체 *계외* 측정을 나타낸다.

[0082] 도 9는 파라-PBI 상에서의 전도도와 비교한 투과도의 비교를 나타낸다.

[0083] 도 10은 M-r-p PBI 상에서의 전도도와 비교한 투과도의 비교를 나타낸다. 도 11은 본 개시에 따라 형성된 막의 셀 시험 결과를 나타낸다. 전체적으로, 본 개시에 따라 형성된 PBI 막은 농축된 SA에서 높은 전도도 및 안정성을 입증하였다. 또한, *파라*-PBI 막 투과도는, 2.6 M SA에서 양성자 전도도를 246 mS/cm에서 유지하면서 4.55E-08 cm^2/s로 감소될 수 있다. 또한, 개질된 *파라*-PBI 막으로 작동하는 VRB는 100 내지 450 mA/cm^2 범위의 높은 셀 사이클링 전류 밀도 하에 98% 초과의 쿨롱 효율을 나타낸다.

[0084] **실시예 1: 파라-PBI, 연신 비(stretching ratio) = 1.7**

[0085] PPA 공정에 의해 제조된 파라-PBI 막을 먼저 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였다. pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 막을 10 cm x 12 cm의 치수로 절단하고, 4개의 층으로 2회 접었다. Instron 5843 인장 시험기를 사용하여 막을 이의 본래 길이의 1.7배로 연신시켰다. 이어서, 이를 2개의 다공성 유리 플레이트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변(perimeter) 둘레를 클램프로 고정시키고, 밤새 건조되도록 방치하였다. 다음날, 건조된 고밀도 PBI 필름을 제거하고, 특성화 전에 24시간 동안 2.6 M 황산 용액 중에 배치하였다. 면내 이온 전도도는 실온에서 175 mS/cm인 것으로 측정되었다.

[0086] 바나듐 ($VOSO_4$) 크로스오버는 PermeGear "병렬" 직접 투과 셀을 사용하여 측정하였다. 셀은, 막 샘플에 의해 분리된 2개의 45 mL 부피 챔버를 함유한다. 재순환 수조를 사용하여 시험 온도를 25℃로 제어하였다. 시험 실험은 공여체 챔버 내 2.6 M 황산 중 1.5 M $VOSO_4$를 함유하였고, 수용체 챔버 내 2.6 M 황산 중 1.5 M $MgSO_4$를 함유하였다. 수용체 챔버 내 바나듐(IV) 농도는 다양한 시간 간격에서 Shimadzu UV-2450 UV/Vis 분광기를 사용하여 248 nm에서의 흡광도로서 측정되었다. 이어서, $VO2^+$ 투과도를 하기 픽의 확산 법칙을 사용하여 계산하였다:

$$P_s t = \ln\left[1 - 2\frac{c_r(t)}{c_r(0)}\right]\left[-\frac{Vd}{A}\right]$$

[0087]

[0088] 상기 식에서, cr(t)는 시간 t에서 수용체 챔버 내 $VOSO_4$의 농도이고, cr(0)은 공여체 챔버 내 $VOSO_4$의 초기 농도이고, V는 공여체 및 수용체 챔버 내 용액 부피이고, d는 막 두께이다. A는 막의 활성 면적이고, Ps는 염 투과도다. $VOSO_4$ 투과도는 1.93x10^{-8} cm^2/s인 것으로 측정되었다.

[0089] VRB (바나듐 레독스 흐름 배터리) 시험 셀은 24 cm^2의 활성 면적을 갖도록 조립되었으며, 탄소 플레이트로 기계 가공되는 액체 전해질 용액을 위해 상호맞물린 흐름 장(interdigitated flow field)을 이용하였다. 막을, 공기 중에서 30시간 동안 400℃로 열처리된 동일한 상업용 카본지(carbon paper) 전극 사이에 샌드위칭시키고, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 필름으로 개스킷 접합하였다(gasketed). 셀은, 측면당 3.55의 평균 산화 상태 및 4.2 M의 총 황 함량을 갖는 1.60 M의 바나듐 종으로 이루어지는 100 mL 전해질 용액의 2개의 저장소를 구비하였다. 전해질을 2개의 산-저항성 다이어프램 펌프(diaphragm pump)에 의해 120 mL/min의 일정한 유량에서 셀을 통해 순환시켰다. 충전/방전 사이클링 성능은 다중 채널 전위가변기(potentiostat) (모델 BT2000, Arbin Instruments Inc., College Station, TX)를 사용하여 72 mA/cm^2 내지 484 mA/cm^2 범위의 정전류 밀도에서 측정되었다. 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 측정하고, 기록하였으며, 도 12를 참조한다.

[0090] **실시예 2: 파라-PBI, 연신 비 = 1.5**

[0091] PPA 공정에 의해 제조된 파라-PBI 막을 먼저 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였다. pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 그 다음, 중화된 막을 10 cm x 12 cm이도록 절단하고, 4개의 층으로 2회 접었다. Instron 5843 인장 시험기를 사용하여 막을 이의 본래 길이의 1.5배로 연신시켰다. 이어서, 이를 2개의 다공성 유리 플레이트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변 둘레를 클램프로 고정시키고, 밤새 건조되도록 방치하였다. 다음날, 건조된 고밀도 PBI 필름을 제거하고, 특성화 전에 24시간 동안 2.6 M 황산 용액 중에 배치하였다. 면내 이온 전도도는 실온에서 207.6 mS/cm인 것으로 측정되었다. $VOSO_4$ 투과도는 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험되었고, $4.55x10^{-8}$ cm^2/s인 것으로 확인되었다.

[0092] VRB 시험 셀을 본원에 기술된 바와 같이 조립하였다. 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 측정하고, 기록하였으며, 도 13을 참조한다.

[0093] **실시예 3: 파라-PBI, 연신 비 = 0**

[0094] PPA 공정에 의해 제조된 파라-PBI 막을 먼저 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하고, pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 습윤 두께는 356.67 ± 5.8 um인 것으로 측정되었으며, 막 치수는 45.72 cm x 30.48 cm로 절단되었다. 습윤 막을 2개의 다공성 폴리에틸렌 시트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변을 따라 클램프로 고정시켰다. 샌드위칭된 막을 실온에서 벤치탑 (benchtop) 상에 똑바로 세워 건조시켰다. 24시간 후, 클램프 및 다공성 시트를 제거하였으며, 건조된 고밀도 PBI 필름이 나타났다. 필름은 30 μm의 균일한 두께를 가졌다.

[0095] **실시예 3A: 2.6M SA 중에서 도핑된 흐름 배터리 데이터**

[0096] 건조 필름을 특성화 전에 24시간 동안 2.6 M 황산 중에 배치하였다. 면내 이온 전도도는 실온에서 95.17 mS/cm인 것으로 측정되었다. $VOSO_4$ 투과도는 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험되었고, $2.65x10^{-8}$ cm^2/s인 것으로 측정되었다.

[0097] VRB 시험 셀을 실시예 1에 기술된 바와 같이 조립하였다. 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 측정하고, 기록하였으며, 도 14를 참조한다.

[0098] **실시예 3B: 85 중량%의 인산 중에서 도핑됨**

[0099] 건조 필름을 특성화 전에 24시간 동안 85 중량%의 인산 중에 배치하였다. 면관통 이온 전도도(Through-plane ionic conductivity)는, 5 mV의 진폭을 갖는 1 Hz 내지 100 kHz의 주파수 범위에 걸쳐 Zahner IM6e 분광기를 사용하여 4-프로브 AC 임피던스 분광법에 의해 측정되었다. 커패시터와 병렬인, 옴 저항을 갖는 2성분 모델을 이용하여, 실험 데이터를 피팅하였다. 상이한 온도에서의 막의 전도도는 하기 식을 사용하여, 모델 시뮬레이션으로부터 얻은 막 저항으로부터 계산되었다:

[0100] $$\sigma = \frac{d}{lwR_{\Omega}}$$

[0101] 상기 식에서, d는 2개의 내부 프로브 사이의 거리이고, l은 막 두께이고, w는 막 폭이고, R_{Ω}은 모델 피팅에 의해 결정된 옴 저항이다. 막 샘플을 180℃로의 2회의 가열 램프(heating ramp)에 적용하였다. 제2 가열 램프 시 180℃에서 측정된 전도도는 215.68 mS/cm이었다.

[0102] **실시예 4: s-PBI, 연신 비 = 1.5**

[0103] 11.0824 g의 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 (TAB, 51.72 mmol), 13.9034 g의 2-술포테레프탈산 모노소듐 염 (2STPA, 51.85 mmol) 및 600 g의 폴리인산 (PPA)을, 오버헤드 기계식 교반기를 구비한 1000 mL 반응 용기 (reaction kettle) (4 중량%의 단량체 충전량)에 첨가하였다. 중합은 220℃에서 48시간 동안 질소 분위기에서 수행되었다. 20 mil 게이트 두께를 갖는 닥터 블레이드에 의해 용액을 유리 기재에 적용하고, 후속으로 24시간 동안 가수분해시켰다. 인산 중에서 침윤된 s-PBI 막을 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였다. pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 이를 10 cm x 12 cm의 치수로 절단하고, 4개의 층으로 2회 접었다. Instron 5843 인장 시험기를 사용하여 막을 이의 본래 길이의 1.5배로 연신시켰다. 이어서, 이를 2개의 다공성 유리 플레이트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변을 따라

클램프로 고정시키고, 밤새 건조되도록 방치하였다. 다음날, 건조된 고밀도 PBI 필름을 제거하고, 특성화 전에 24시간 동안 2.6 M 황산 용액 중에 배치하였다. 면내 이온 전도도는 실온에서 179.7 mS/cm인 것으로 측정되었다. $VOSO_4$ 투과도는 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험되었고, $2.60x10^{-9}$ cm^2/s인 것으로 측정되었다.

[0104] VRB 시험 셀을 실시예 1에 기술된 바와 같이 조립하였다. 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 측정하고, 기록하였으며, 도 15를 참조한다.

[0105] **실시예 5: s-PBI, 연신 비 = 0**

[0106] 11.0824 g의 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 (TAB, 51.72 mmol), 13.9034 g의 2-술포테레프탈산 모노소듐 염 (2STPA, 51.85 mmol) 및 600 g의 폴리인산 (PPA)을, 오버헤드 기계식 교반기를 구비한 1000 mL 반응 용기 (4 중량%의 단량체 충전량)에 첨가하였다. 중합은 220℃에서 48시간 동안 질소 분위기에서 수행되었다. 20 mil 게이트 두께의 닥터 블레이드에 의해 용액을 유리 기재 상에 적용하고, 후속으로 24시간 동안 가수분해시켰다. 인산 중에서 침윤된 s-PBI 막을 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였다. pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 습윤 두께는 251.8 ± 34 um인 것으로 측정되었다. 습윤 막을 2개의 다공성 폴리에틸렌 시트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변을 따라 클램프로 고정시키고, 밤새 건조되도록 방치하였다. 24시간 후, 클램프 및 다공성 시트를 제거하였으며, 건조된 고밀도 PBI 필름이 나타났다. 필름은 37.7 um의 균일한 두께를 가졌다. 건조 필름을 특성화 전에 24시간 동안 2.6 M 황산 중에 배치하였다. 면내 이온 전도도는 실온에서 65.71 mS/cm인 것으로 측정되었다. $VOSO_4$ 투과도는 본원에 기술된 바와 같이 시험되었으며, $7.76x10^{-9}$ cm^2/s인 것으로 측정되었다.

[0107] VRB 시험 셀을 본원에 기술된 바와 같이 조립하였다. 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)을 측정하고, 기록하였으며, 도 16을 참조한다.

[0108] **실시예 6: Di-OH-PBI, 연신 비 = 0**

[0109] 6.615 g의 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 (TAB, 30.87 mmol), 6.119 g의 2,5-디히드록시테레프탈산 (DiOH-TPA, 30.88 mmol) 및 401.29 g의 폴리인산 (PPA)을 반응 용기에 첨가하고, 오버헤드 기계식 교반기로 질소 분위기 하에 교반하였다. 중합은 220℃에서 24시간 동안 질소 분위기에서 수행되었다. 20 mil 게이트 두께의 닥터 블레이드에 의해 용액을 유리 기재에 적용하고, 후속으로 24시간 동안 가수분해시켰다. 인산 중에서 침윤된 막을 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였다. pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 습윤 두께는 404.44 ± 10 um인 것으로 측정되었다. 습윤 막을 2개의 다공성 폴리에틸렌 시트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변을 따라 클램프로 고정시키고, 밤새 건조되도록 방치하였다. 24시간 후, 클램프 및 다공성 시트를 제거하였으며, 건조된 고밀도 PBI 필름이 나타났다. 필름은 31.1 um의 균일한 두께를 가졌다. 건조 필름을 특성화 전에 24시간 동안 2.6 M 황산 중에 배치하였다. 면내 이온 전도도는 실온에서 218.48 mS/cm인 것으로 측정되었다. $VOSO_4$ 투과도는 본원에 기술된 바와 같이 시험되었으며, $3.92x10^{-8}$ cm^2/s인 것으로 측정되었다.

[0110] **비교예 1 (겔 파라-PBI)**

[0111] PPA 공정에 의해 제조된 파라-PBI 막을 먼저 탈이온수조에서 수 회 헹구어 인산을 제거하였다. pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 이어서, 중화된 막을 특성화 전에 적어도 24시간 동안 2.6 M 황산 용액 중에 배치하였다. $VOSO_4$ 투과도는 본원에 기술된 바와 같이 시험되었으며, $5.73x10^{-7}$ cm^2/s인 것으로 측정되었다.

[0112] **비교예 2 (gel s-PBI)**

[0113] 11.0824 g의 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 (TAB, 51.72 mmol), 13.9034 g의 2-술포테레프탈산 모노소듐 염 (2STPA, 51.85 mmol) 및 600 g의 폴리인산 (PPA)을, 오버헤드 기계식 교반기를 구비한 1000 mL 반응 용기 (4 중량%의 단량체 충전량)에 첨가하였다. 중합은 220℃에서 48시간 동안 질소 분위기에서 수행되었다. 20 mil의 게이트 두께를 갖는 닥터 블레이드에 의해 용액을 유리 기재에 적용하고, 후속으로 24시간 동안 가수분해시켰다. 인산 중에서 침윤된 s-PBI 막을 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였다. pH 지시 시험지를 사용하여, 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. s-PBI 막을 특성화 전에 24시간 동안 2.6 M 황산 중에

배치하였다. $VOSO_4$ 투과도는 본원에 기술된 바와 같이 시험되었으며, $4.89x10^{-7}$ cm^2/s인 것으로 측정되었다.

[0114] **비교예 3 (겔 디-OH-PBI)**

[0115] 6.615 g의 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 (TAB, 30.87 mmol), 6.119 g의 2,5-디히드록시테레프탈산 (diOH-TPA, 30.88 mmol) 및 401.29 g의 폴리인산 (PPA)을 반응 용기에 첨가하고, 오버헤드 기계식 교반기로 질소 분위기 하에 교반하였다. 중합은 220℃에서 24시간 동안 질소 분위기에서 수행되었다. 20 mil 게이트 두께를 갖는 닥터 블레이드에 의해 용액을 유리 기재에 적용하고, 후속으로 24시간 동안 가수분해시켰다. 인산 중에서 침윤된 막을 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였다. pH 지시 시험지를 사용하여, 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 막을 특성화 전에 24시간 동안 2.6 M 황산 중에 배치하였다. $VOSO_4$ 투과도는 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험되었고, $7.23x10^{-7}$ cm^2/s인 것으로 측정되었다.

[0116] **비교예 4 (메타-PBI)**

[0117] N,N-디메틸아세트아미드 용액을 캐스팅 및 건조시키는 것으로부터 제조된, 상업용으로 입수가능한 메타-PBI 필름을 입수한 대로 사용하였다. 필름을 특성화 전에 24시간 동안 2.6 M 황산 용액 중에 배치하였다. 면내 이온 전도도는 실온에서 13.1 mS/cm인 것으로 측정되었다.

[0118] VRB 시험 셀을 실시예 1에 기술한 바와 같이 조립하였다. 전압 효율 (VE), 쿨롱 효율 (CE) 및 에너지 효율 (EE)은 72 mA/cm^2에서 측정되고, 기록되었으며, 도 17을 참조한다. 더 높은 전류 밀도에서, 셀은 실제적인 성능을 갖지 않았으며, 작동할 수 없었다. 이는, 전압이 막 전도도와 관련이 있기 때문이며, 이는 상기 막의 경우 매우 낮다.

[0119] 본 개시의 또 다른 측면은 PBI 필름 제조 공정을 개선하는 것을 포함한다. PBI 필름은 탁월한 성질, 예컨대 고온 안정성, 불연성 및 높은 내화학성 등을 갖는 것으로 알려져 있다. 현재까지, PBI 필름을 제조하는 공정은 중합, 생성된 중합체를 디메틸아세트아미드 (DMAc)와 같은 유기 용매 중에 용해시키는 단계, 필름을 캐스팅하는 단계 및 일련의 세척액으로 용매를 제거하는 단계를 포함하였다.

[0120] 본 개시는 일 측면에서, PPA 공정에서 중합 및 캐스팅된 겔 PBI 막으로부터 출발하는, PBI 필름을 제조하기 위한 신규한 방법을 제공한다. 산-침윤된 겔 PBI는 일련의 수조에서 중화되고, 다공성 재료 사이에서 제어된 건조를 겪어, 유기 용매를 사용하지 않고 PBI 필름을 생성한다. 또한, PPA 공정에서 합성된 PBI 겔은 유기 용매 중에서의 이들의 낮은 용해도로 인하여 더 넓은 범위의 단량체를 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은, 필름으로 가공될 수 있는 더 광범위한 PBI 화학물질에 대한 접근을 최초로 제공한다.

[0121] 본원에 제공된 개선된 방법은 폴리벤즈이미다졸 (PBI) 막, 보다 구체적으로 PBI 겔 막을 기반으로 한다. 본원에 이용된 용어 "겔"은, 일반적으로 높은 액체 함량을 혼입하고 자기-지지 구조를 유지할 수 있는 중합체 매트릭스를 지칭한다. 예를 들어, 본원에 기술된 바와 같은 PBI 겔 막은 중합체 매트릭스 구조의 손실 없이 복합막의 중량 (총 고체 + 액체 함량)을 기준으로 약 60 중량% 이상, 약 65 중량% 이상, 약 75 중량% 이상, 약 80 중량% 이상 또는 약 85 중량% 이상의 액체를 혼입할 수 있다. 일 구현예에서, PBI 겔 막은 자기-지지 반(semi)-경질 구조 (즉, 중합체 매트릭스 구조의 손실 없이 조작가능하고 굽힘성을 나타낼 수 있음)를 유지하면서 약 60 중량% 내지 약 95 중량%의 액체를 혼입할 수 있다. 또한, PBI 겔 막을 가공하여 겔로부터 액체를 제거한 다음, 액체로 재침윤시켜, 중합체 매트릭스 구조의 손실 없이 재팽윤시킬 수 있다.

[0122] 본 발명의 공정을 통해 형성된 막은 일 측면에서, 높은 전도도 및 낮은 저항을 제공하여, 높은 전류 부하 조건하에 고성능으로 작동할 수 있으며, 이는 다른 기술과 비교하여 동일하거나 또는 더 우수한 성능을 제공하는 더 작고 더 저렴한 전기화학 스택을 갖는 배터리와 같은 용도로 해석될 수 있다. 예를 들어, 상술한 바와 같은 레독스 흐름 배터리 막은, 약 100 mS/cm 이상, 약 200 mS/cm 이상 또는 일부 구현예에서 약 300 mS/cm 이상의, 2.6 M 황산 용액 중 면내 이온 전도도를 나타낼 수 있다. 가교된 막은 약 300 mS/cm 이상, 약 400 mS/cm 이상 또는 약 500 mS/cm 이상과 같이 매우 높은 면내 이온 전도도를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 레독스 흐름 배터리는, 일부 구현예에서 약 100 mS/cm 내지 약 600 mS/cm의, 2.6 M 황산 용액 중 면내 이온 전도도를 나타낼 수 있다.

[0123] 또한, 개시된 막을 포함하는 배터리는 높은 전류 밀도, 예를 들어 약 100 mA/cm^2 이상, 예를 들어 일부 구현예에서 약 100 mA/cm^2 내지 약 500 mA/cm^2에서 작동할 수 있다. 또한, 상술한 바와 같은 레독스 흐름 배터리 막

을 포함하는 배터리는 높은 효율에서 작동할 수 있다. 예로서, 242 mA/cm^{2}의 전류 밀도에서, 상술한 바와 같은 막을 포함하는 레독스 흐름 배터리는 약 90% 이상, 예를 들어 일부 구현예에서 약 93% 내지 약 99%의 쿨롱 효율(CE); 약 75% 이상, 예를 들어 일부 구현예에서 약 78% 내지 약 85%의 에너지 효율 (EE); 및 약 80% 이상, 예를 들어 약 81% 내지 약 87%의 전압 효율 (VE)을 나타낼 수 있다. 483 mA/cm^{2}의 전류 밀도에서, 상술한 바와 같은 레독스 흐름 배터리는 90% 이상, 예를 들어 일부 구현예에서 약 94% 내지 약 98%의 CE; 약 65% 이상, 예를 들어 일부 구현예에서 약 65% 내지 약 75%의 EE; 및 약 65% 이상, 예를 들어 약 66% 내지 약 77%의 VE를 나타낼 수 있다.

[0124] 본원에 추가로 기술된 바와 같이, 개시된 겔 막은, PPA 중합체 용매의 가수분해 및 가수분해 생성물 (PA) 중에서의 PBI 중합체의 후속 고형화를 포함하는 방법에 따라 형성된다. 이러한 계내 가수분해 및 중합체 고형화는, 유기 용매의 용액으로서 캐스팅된 후 예를 들어 가열을 통한 유기 용매의 제거에 의한 고형화가 이어지는 전통적인 유기 용액-캐스팅 PBI 막으로부터의 분자 구조가 상이한 정렬된 중합체 매트릭스의 형성으로 이어진다고 믿어진다. 특히, PBI 겔 막 구조는 전통적인 PBI 막과 비교하여 더 개방되고 정렬된 골조(framework)를 포함하며, PBI 매트릭스의 상기 골조는 상술한 바와 같은 개선된 전기화학적 성질을 나타내는 안정한 겔 막을 제공한다고 믿어진다.

[0125] 본 개시의 방법과 함께 사용될 수 있는 PBI 겔 막을 형성하기 위해, PPA 및 선택된 PBI-형성 화합물, 예를 들어 PBI-형성 단량체를 포함하는 중합 조성물이 형성될 수 있다. 중합 조성물의 단량체 함량은 일반적으로 낮을 수 있으며, 예를 들어 일부 구현예에서 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하 또는 약 5 중량% 이하일 수 있다.

[0126] PBI 겔 막의 PBI 중합체는 당업계에서 일반적으로 알려져 있는 바와 같은 임의의 PBI 구조를 가질 수 있고, 적어도 하나의 방향족 또는 헤테로방향족 테트라아미노 화합물 및 적어도 하나의 방향족 또는 헤테로방향족 폴리카복실산 또는 에스테르, 이의 무수물 또는 산 클로라이드, 또는 적어도 하나의 방향족 또는 헤테로방향족 디아미노카복실산을 포함하는 PBI-형성 화합물의 중합에 의해 형성될 수 있다. 본원에 포함된 헤테로방향족 화합물은, 방향족 고리에 적어도 하나의 질소, 산소, 황 또는 인 원자를 함유하는 방향족 시스템을 포함한다.

[0127] PBI 겔 막을 형성하는 데 사용될 수 있는 방향족 및 헤테로방향족 테트라아미노 화합물의 예는 제한 없이 2,3,5,6-테트라아미노피리딘, 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐술폰, 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐 에테르, 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐, 1,2,4,5-테트라아미노벤젠, 3,3',4,4'-테트라아미노벤조페논, 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐메탄 및 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐디메틸-메탄 및 이의 염, 예를 들어 모노-, 디-, 트리- 및 테트라히드로클로라이드 염, 뿐만 아니라 방향족 또는 헤테로방향족 테트라아미노 단량체의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0128] 일 구현예에서, 방향족 폴리카복실산은 디카복실산을 포함할 수 있다. 디카복실산은, 단독으로 또는 하나 이상의 추가의 폴리카복실산 화합물, 예를 들어 트리카복실산 및/또는 테트라카복실산과 조합하여 이용될 수 있다. 혼입되는 경우, 트리카복실산 또는 테트라카복실산의 함량은 하나 이상의 디카복실산 화합물의 양을 기준으로 일반적으로 약 30 mol% 이하, 예를 들어 약 0.1 mol% 내지 약 20 mol%, 또는 약 0.5 mol% 내지 약 10 mol%일 수 있다. 폴리카복실산의 에스테르, 예컨대 폴리카복실산의 C1-C20-알킬 에스테르 또는 C5-C12-아릴 에스테르가 이용될 수 있다. 폴리카복실산의 무수물 또는 폴리카복실산의 산 클로라이드는 개시된 방법에 따라 중합될 수 있다.

[0129] 방향족 디카복실산의 예는 제한 없이 피리딘-2,5-디카복실산, 피리딘-3,5-디카복실산, 피리딘-2,6-디카복실산, 피리딘-2,4-디카복실산, 4-페닐-2,5-피리딘디카복실산, 3,5-피라졸디카복실산, 2,6-피리미딘디카복실산, 2,5-피라진디카복실산, 2,4,6-피리딘트리카복실산, 벤즈이미다졸-5,6-디카복실산, 5-히드록시이소프탈산, 4-히드록시이소프탈산, 2-히드록시테레프탈산, 5-아미노이소프탈산, 5-N,N-디메틸아미노이소프탈산, 5-N,N-디에틸아미노이소프탈산, 2,5-디히드록시테레프탈산, 2,6-디히드록시이소프탈산, 4,6-디히드록시이소프탈산, 2,3-디히드록시프탈산, 2,4-디히드록시프탈산, 3,4-디히드록시프탈산, 1,8-디히드록시나프탈렌-3,6-디카복실산, 디페닐술폰-4,4'-디카복실산, 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 3-플루오로프탈산, 5-플루오로이소프탈산, 2-플루오로테레프탈산, 테트라플루오로프탈산, 테트라플루오로이소프탈산, 테트라플루오로테레프탈산, 3-술포프탈산, 5-술포이소프탈산, 2-술포테레프탈산, 테트라술포프탈산, 테트라술포이소프탈산, 테트라술포테레프탈산, 1,4-나프탈렌디카복실산, 1,5-나프탈렌디카복실산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 2,7-나프탈렌디카복실산, 디펜산, 디페닐 에테르 4,4'-디카복실산, 벤조페논-4,4'-디카복실산, 비페닐-4,4'-디카복실산, 4-트리플루오로메틸프탈산, 2,2-비스(4-카복시페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-스틸벤디카복실산 및 4-카복시신남산 또는 이들의 임의의 조합을 포함할

수 있다.

[0130] 방향족 트리카복실산 및 이의 에스테르, 산 무수물 및 산 클로라이드의 예는 제한 없이 1,3,5-벤젠트리카복실산 (트리메스산); 1,2,4-벤젠트리카복실산 (트리멜리트산); (2-카복시페닐)이미노디아세트산, 3,5,3'-비페닐트리카복실산; 및 3,5,4'-비페닐트리카복실산; 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0131] 방향족 테트라카복실산 및 이의 에스테르, 산 무수물 및 산 클로라이드의 예는 제한 없이 3,5,3',5'-비페닐테트라카복실산; 벤젠-1,2,4,5-테트라카복실산; 벤조페논테트라카복실산; 3,3',4,4'-비페닐테트라카복실산; 2,2',3,3'-비페닐테트라카복실산; 1,2,5,6-나프탈렌테트라카복실산; 및 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산; 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0132] 헤테로방향족 카복실산은 헤테로방향족 디카복실산, 헤테로방향족 트리카복실산 및 헤테로방향족 테트라카복실산을 포함할 수 있으며, 이들의 각각의 에스테르, 예컨대 C1-C20-알킬 에스테르, C5-C12-아릴 에스테르, 또는 헤테로방향족 카복실산의 산 무수물 또는 산 클로라이드를 포함할 수 있다. 헤테로방향족 카복실산의 예는 제한 없이 피리딘-2,5-디카복실산, 피리딘-3,5-디카복실산, 피리딘-2,6-디카복실산, 피리딘-2,4-디카복실산, 4-페닐-2,5-피리딘디카복실산, 3,5-피라졸디카복실산, 2,6-피리미딘디카복실산, 2,5-피라진디카복실산, 2,4,6-피리딘트리카복실산, 벤즈이미다졸-5,6-디카복실산, 및 또한 이들의 C1-C20-알킬 에스테르 또는 이들의 C5-C12-아릴 에스테르, 또는 이들의 산 무수물 또는 이들의 산 클로라이드, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

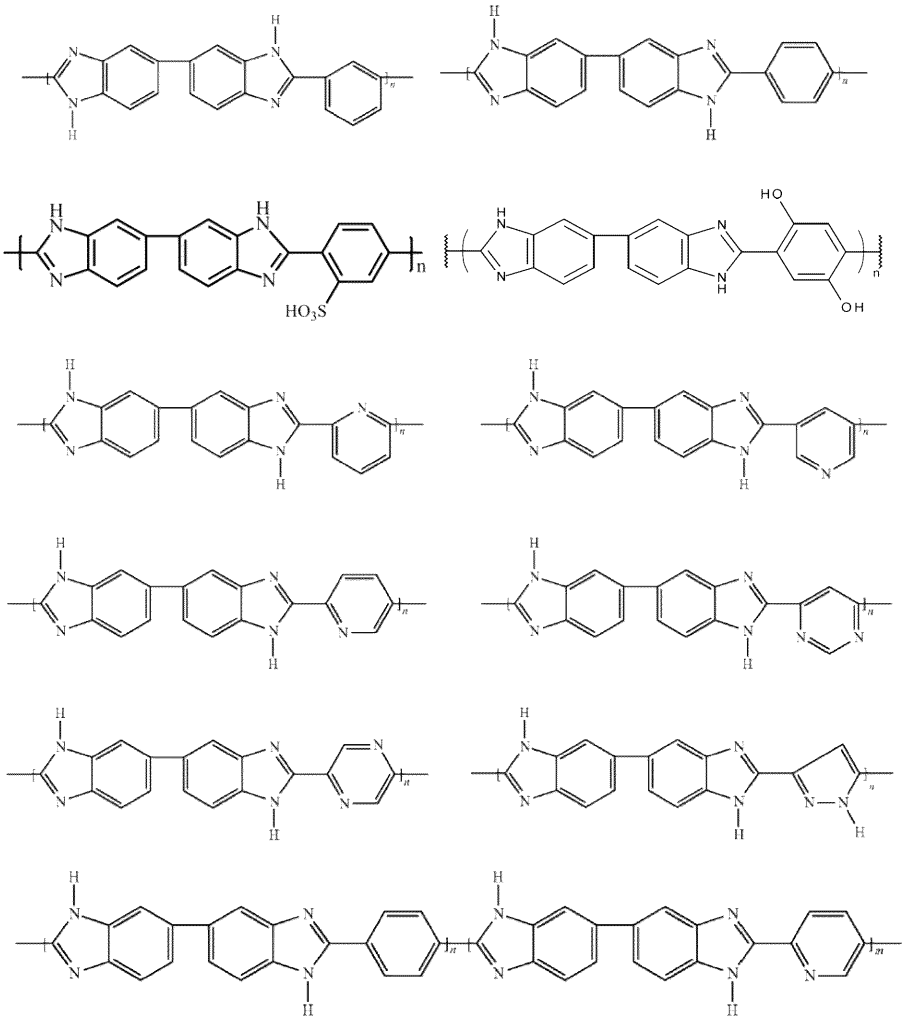
[0133] 일 구현예에서, 중합 조성물은 디아미노카복실산을 포함할 수 있으며, 이의 예는 제한 없이 디아미노벤조산 및 상기 산의 모노 및 디히드로클로라이드 유도체, 뿐만 아니라 1,2-디아미노-3'-카복시산 4,4'-디페닐 에테르, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0134] 중합 조성물에 이용될 수 있는 PPA는, 예를 들어 Riedel-de Haen으로부터 입수가능한 바와 같은 상업용 PPA일 수 있다. PPA는 100% 초과의 농축 등급의 PA (H_3PO_4)를 포함할 수 있다. 높은 농도에서, 개별 H_3PO_4 단위는 탈수에 의해 중합되고, PPA는 화학식 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (n>1)에 의해 표현될 수 있다.

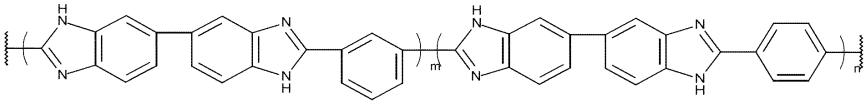
[0135] PPA [$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (n>1)]는 약 70 중량% 이상, 예를 들어 약 75 중량% 이상, 또는 약 82 중량% 이상, 예를 들어 일부 구현예에서 약 70 중량% 내지 약 86 중량%의 산정량법(acidimetry)에 의해 계산된 바와 같은 P_2O_5 함량을 가질 수 있다. 중합 조성물은, 일반적으로 중합되는 화합물의 성질 및 중합 용액의 추가 성분에 따라, 단량체/화합물의 용액, 또는 PPA 중에서의 단량체/화합물의 분산액/현탁액의 형태일 수 있다.

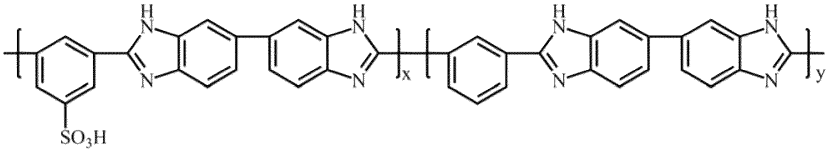
[0136] 중합은, 화합물의 적합한 중합이 일어날 때까지 (이는 일반적으로 중합 조성물의 점도 증가에 의해 결정될 수 있음)의 온도에서 그리고 시간 동안 수행될 수 있다. 점도의 증가는 육안 검사에 의해, 고유 점도의 결정을 통해 또는 임의의 다른 적합한 수단에 의해 결정될 수 있다. 예를 들어, 중합은, 중합 조성물이 일부 구현예에서 약 0.8 dL/g 이상, 예를 들어 약 1.0 dL/g 이상 또는 약 1.5 dL/g 이상의 고유 점도를 나타낼 때까지 지속될 수 있다. 중합 온도는 일반적으로 약 220℃ 이하, 예를 들어 약 200℃ 이하, 예컨대 일부 구현예에서 약 100℃ 내지 195℃일 수 있다. 중합은 수 분 (예를 들어, 약 5분)에서 수 시간 (예를 들어, 약 100시간)까지의 시간에 걸쳐 수행될 수 있다. 일 구현예에서, 중합 조성물은 단계적 방식으로, 예를 들어 3개 이상의 단계로 가열될 수 있으며, 각각의 단계는 약 10분 내지 약 5시간 지속되고, 각각의 단계에 대해 온도를 약 15℃ 이상만큼 증가시킨다. 물론, 특정한 중합 조건은, 당업계의 통상의 기술자에게 명백할 바와 같이, 일반적으로 특정한 단량체의 반응성 및 농도에 따라 달라질 수 있으며, 레독스 흐름 배터리 막의 형성에 특정한 중합 조건이 요구되지 않는다.

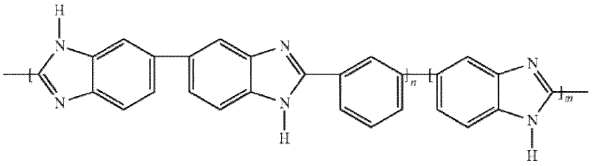
[0137] PBI 겔 막의 예시적인 PBI 중합체 반복 단위는 제한 없이 하기 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다:

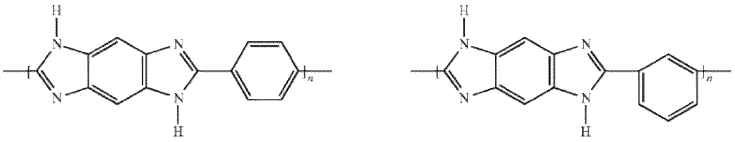


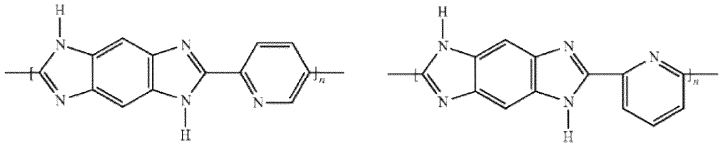
[0138]

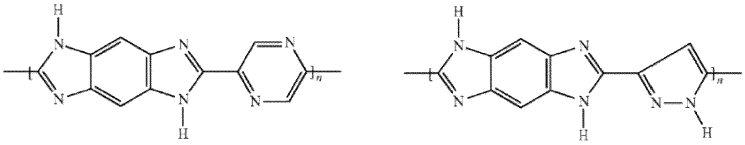




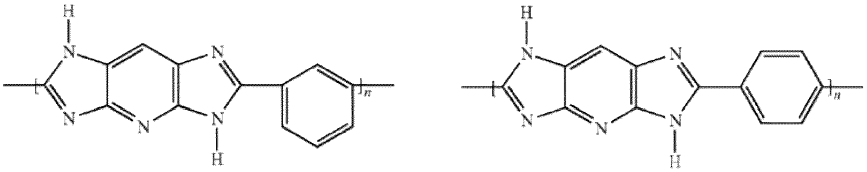


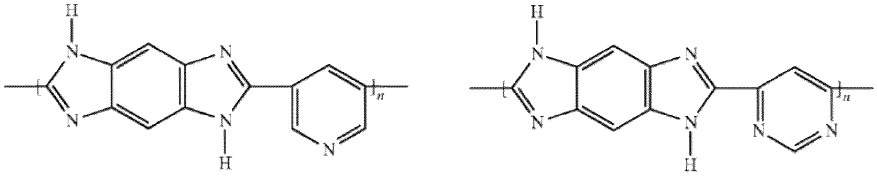


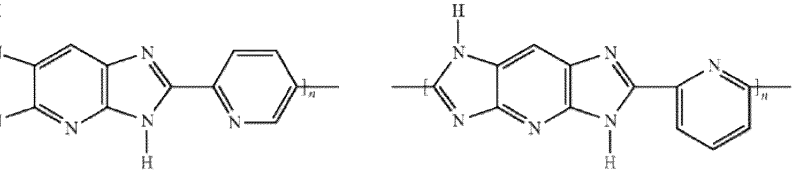


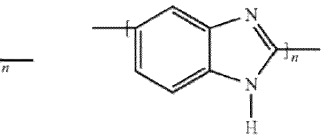


[0139]









[0140]

[0141] 상기 식에서, 일부 구현예에서 n 및 m은 각각 독립적으로 1 이상, 약 10 이상 또는 약 100 이상이다.

[0142] 본원에 개시된 바와 같은 막의 PBI 중합체는 당업계에 일반적으로 알려져 있는 바와 같은 임의의 반복 단위 (이의 임의의 유도체를 포함함)를 포함할 수 있으며, 이의 예는 당업계의 통상의 기술자의 지식 내에 있고, 이의 대표적인 예는, 예를 들어 그 전문이 본원에 참조로 통합된 미국 특허 출원 공개 제2013/0183603호 (Benicewicz, et al.)에 기술되어 있다.

[0143] 중합 후, 중합체는 PPA 용매 중 용액에 존재할 수 있고, PBI 중합체 용액은 가공되어, 목적하는 두께를 갖는 겔 막 전구체를 형성할 수 있다. 유리하게는, 중합체 용액, 뿐만 아니라 중합체 용액으로 형성된 겔 막 전구체 및 최종 겔 막 및 레독스 흐름 배터리 막은 유기 용매가 없을 수 있다.

[0144] 막 전구체는 임의의 적합한 형성 공정, 예컨대 제한 없이 캐스팅, 스프레이 코팅, 나이프 코팅(knife coating) 등에 따라 형성될 수 있다. 예를 들어, 겔 막 전구체는 일 구현예에서 약 20 마이크로미터 (μm) 내지 약 4,000 μm, 예컨대 일부 구현예에서 약 30 μm 내지 약 3,500 μm, 또는 약 50 μm 내지 약 1,000 μm의 두께로 형성될 수 있다.

[0145] 중합체를 고형화시키고, PBI 겔 막을 형성하기 위해, PBI 중합체 용액을 물 및/또는 수분의 존재 하에 처리하여, 용액의 PPA의 적어도 일부를 가수분해시킬 수 있다. 가수분해 시, PPA는 가수분해되어 PA 및 물을 형성할 것이며, 이에 의해, PBI 중합체는 PPA와 비교하여 PA 중에 덜 용해성이기 때문에 PBI 중합체 용액의 졸-겔 전이(sol-gel transfer) 및 중합체의 고형화를 유발할 것이다.

[0146] 가수분해 처리는, 높은 액체 함량 (예를 들어, 막의 총 고체 및 액체 함량 중 약 60 중량% 이상의 액체 함량)을 혼입하면서 자기-지지되고 파괴없이 조작될 수 있도록 겔 막이 고형화되기에 충분한 온도에서 그리고 시간 동안 수행될 수 있다. 예로서, 가수분해 처리는 약 0℃ 내지 약 150℃, 예를 들어 약 10℃ 내지 약 120℃, 또는 약 20℃ 내지 약 90℃의 온도, 예를 들어 일부 구현예에서 주위 온도에서 (예를 들어, 약 35% 내지 100%의 상대 습도 접촉 환경에서) 수행될 수 있다.

[0147] 가수분해는, 겔 막 전구체를 H_2O (예를 들어, 액체 또는 증기 형태)와 및/또는 다른 성분의 존재 하에 접촉시켜 수행될 수 있다. 예를 들어, 겔 막 전구체는 수증기 및/또는 액체 물 및/또는 증기 및/또는 수성 PA (예를 들어, 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 예를 들어 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 55 중량%의 PA 농도를 갖는 PA 용액)와 접촉될 수 있다. 처리는 표준 압력 하에 수행될 수 있지만, 이는 형성 공정의 요구사항이 아니며, 일부 구현예에서 가수분해 처리는 변형된 압력 하에 수행될 수 있다.

[0148] 일 구현예에서, 가수분해는 H_2O 함량이 엄격하게 제어될 수 있는 기후-제어된 환경에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 국부적 환경의 수분 함량은 전구체 막과 접촉하는 유체의 온도 또는 포화의 제어를 통해 제어될 수 있다. 예를 들어, 공기, 질소, 이산화탄소 또는 다른 적합한 기체와 같은 운반 기체는 전구체 막과의 접촉을 위해 제어된 양으로 H_2O, 예를 들어 증기를 운반할 수 있다.

[0149] 가수분해 처리 시간은 일반적으로, 예를 들어 H_2O 함량 및 접촉 형태, 막 두께, 접촉 온도 등과 같은 파라미터에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로, 가수분해 처리는, 예를 들어 가수분해 처리가 과열 증기를 이용하는 경우 수 초 내지 수 분의 기간으로, 또는 대안적으로 예를 들어 가수분해 처리가 주위 온도 및 낮은 상대적인 대기 수분에서 수행되는 경우 수 일의 기간에 걸쳐 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 가수분해 처리는 약 10초 내지 약 300시간, 예를 들어 약 1분 내지 약 200시간의 기간에 걸쳐 수행될 수 있다. 예로서, PBI 중합체 용액의 PPA의 적어도 부분적인 가수분해가 약 20% 내지 100%, 예를 들어 약 40% 내지 약 80%의 상대 대기 수분 (즉, 상대 습도) 함량의 주위 공기를 가지며 실온 (예를 들어, 약 20℃)에서 수행되는 구현예에서, 처리 시간은 일반적으로 약 5시간 내지 약 200시간일 수 있다.

[0150] PBI 중합체 용액의 PPA의 적어도 일부의 가수분해 시, 중합체는 고형화될 수 있으며, 이는 PBI 겔 막을 형성한다. PBI 겔 막은 일 구현예에서 약 15 μm 내지 약 3000 μm, 예를 들어 약 20 μm 내지 약 2000 μm, 또는 약 20 μm 내지 약 1500 μm의 두께를 가질 수 있지만, 임의의 특정한 막 두께는 중요하지 않다. 일부 구현예에서, PBI 겔 막은 막 전구체의 두께보다 더 작은 두께를 가질 수 있다. 앞서 논의된 바와 같이, 가수분해 후, PBI 겔 막은 심지어 높은 액체 함량에서도 자기-지지형일 수 있으며, 이는 고형화된 중합체 매트릭스에 존재하는 분자내 및 분자간 중합체 구조에 기인하는 것으로 믿어진다.

[0151] 형성된 그대로의 PBI 겔 막은 일 구현예에서, 액체 함량을 포함하는 막의 총 중량의 약 5 중량% 내지 약 40 중

량%, 예를 들어 약 8 중량% 내지 약 30 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 25 중량%의 PBI 고체 함량을 가질 수 있다. 형성된 그대로의 PBI 겔 막은, 403 μm의 두께 및 5 중량%의 PBI 함량 (예를 들어, 폴리벤즈이미다졸)을 갖는 PBI 겔 막에 대해 결정된 바와 같이, 일부 구현예에서 예를 들어 약 2.0 MPa 이상, 예를 들어 약 3.0 MPa 이상 또는 약 4.5 MPa 이상의 영률(Young's modulus)을 갖는 자기-지지형일 수 있다.

[0152] 본 개시의 방법의 하나의 명백한 용도는 레독스 흐름 배터리 막이지만, 본 발명의 방법은 단지 이러한 면에 제한되지 않고, PBI 필름뿐만 아니라 섬유, 피브리드(fibrid), 수지, 수지 비드, 종이, 미세다공성 수지, 사이징(sizing), 코팅 및 성형 수지를 제조하는 데 이용될 수 있다. 또한, 본 개시의 PBI 필름은 항공우주 구조체, 접착제, 탄소 섬유 라미네이트, 단열재, 신택틱 폼(syntactic foam), 직물에 사용될 수 있다. 특정 적용은 항공기 씰 화재 차단재(aircraft seal fire blocking), 보호 소방 장비(protective fire-fighting gear), 양말형 복면(sock hoods), 고온 장갑, 알루미늄화 충돌 구조 장비, 비행복, 위험 작업 커버올즈(hazardous work coveralls), 여과 시스템, 유리 취급 벨트, 신축 이음부(expansion joint), 개스킷, 패킹, 수지 충전제, 모터 절연재, 필라멘트 권선 복합재(filament wound composites), 강화 섬유용 레이싱(lacing), 수지 매트릭스용 절단된 섬유 강화재, 산 제거제(acid scavenger) 적용, 사이징, 열 차폐재, 변압기 랩(transformer wrap), 석면 대체재(asbestos replacement), 복합재, 배터리 세퍼레이터, 관형 절연재, 마이크로전자 가공, 와이어 코팅, 가스 분리 필름, 보호 창 및 유리 코팅, 고온 기재 필름 등에 사용될 수 있다.

[0153] 선택적으로, PBI 겔 막은 가교될 수 있으며, 이는 막의 바람직한 전기화학적 특성에 강하게 영향을 주지 않으면서 배터리 전해질 용액의 레독스 쌍 이온에 대한 막의 투과도를 감소시킬 수 있다. 가교 방식 뿐만 아니라 형성 과정에서 막이 가교되는 지점은 특정하게 제한되지 않는다. 예를 들어, 겔 막은, 형성된 그대로의 겔 막의 헹굼/세척 후에 및 지지 전해질로 막을 침윤시키기 전에 가교될 수 있다. 그러나, 다른 구현예에서, 막은 헹굼/세척 전에 또는 지지 전해질로의 막의 침윤 후에 가교될 수 있다.

[0154] 일 구현예에서, PBI 겔 막은 대기 산소의 존재 하에 가열함으로써 간단히 가교될 수 있다. 가교는 또한 방사선, 예를 들어 근적외선 (약 700 내지 약 2000 nm의 파장 또는 약 0.6 내지 약 1.75 eV 범위의 에너지를 갖는 방사선)을 포함하는 적외선 (IR) 방사선 (약 700 nm 내지 약 1 mm의 파장을 가짐)의 작용에 의해 영향을 받을 수 있다.

[0155] 가교를 수행하기 위해, PBI 중합체는, 중합체 사슬 상에 반응성 관능기를 혼입하여, 그 자체로 또는 대안적으로 가교제, 즉 PBI 중합체의 하나 이상의 관능기와 반응할 수 있는 다관능성 화합물 (예를 들어, 아민)과 함께 가교할 수 있다. 가교 결합제는 가교를 수행하기 위한 임의의 적합한 관능기를 포함할 수 있다. 적합한 가교제는 특정하게 제한되지 않으며, 이의 예는 제한 없이 에피클로로히드린, 디에폭시드, 디이소시아네이트, α,ω-디할로알칸, 디아크릴레이트 및 비스아크릴아미드를 포함할 수 있으며, 이의 특정한 예는 제한 없이 α,α'-디클로로-p-자일렌, 클로로메틸 메틸 에테르, 비스(클로로메틸) 에테르, 테레프탈로일 클로라이드, 숙시닐 클로라이드 및 디메틸 숙시네이트, 뿐만 아니라 가교제의 조합을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 이용가능한 방향족 고리당 1 내지 20 당량의 가교 결합제가 이용될 수 있지만, 막의 가교된 구현예는 임의의 특정한 가교 밀도로 제한되지 않는다.

[0156] 또한, 본 개시의 PBI는 지지 전해질로 침윤될 수 있다. 선택되는 지지 전해질은, 일반적으로 막이 이용되는 레독스 흐름 배터리의 특정한 특성에 따라 달라질 수 있으며, 산성 지지 전해질, 염기성 지지 전해질, 뿐만 아니라 중성 종 (예를 들어, 물)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 막은, 무기산 (예를 들어, 강한 무기산), 예컨대 염산, 질산, 플루오로술폰산 또는 황산, 또는 이들의 혼합물, 또는 강한 유기산, 예컨대 아세트산, 포름산, p-톨루엔 술폰산, 또는 트리플루오로메탄 술폰산 또는 이들의 혼합물뿐만 아니라 상이한 유형의 산의 혼합물, 예를 들어 무기산 및 유기산의 조합으로 침윤될 수 있다. 막에 침윤될 수 있는 지지 전해질의 다른 예는 제한 없이 소듐 클로라이드, 포타슘 클로라이드, 소듐 히드록시드, 포타슘 히드록시드, 소듐 술피드, 포타슘 술피드 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예로서, 지지 전해질은 H_2SO_4, HBr, HBr/HCl 혼합물, HCl, NaS_2, NaS_2/NaBr 혼합물, HBr 중 Br_2, H_2SO_4 중 Br_2, HBr/H_2SO_4 혼합물 중 Br_2 등을 포함할 수 있다. 테트라알킬암모늄 지지 양이온은 일 구현예에서 막에 침윤될 수 있으며, Et_4N^+ 및 Bu_4N^+는 2개의 비제한적인 예이다. 테트라플루오로보레이트 (BF^{4-}), 퍼클로레이트 (ClO^{4-}) 또는 헥사플루오로포스페이트 (PF^{6-})의 용액 또는 이들의 조합은 막에 침윤될 수 있는 지지 전해질의 추가적인 예이다.

[0157] 막 중 지지 전해질의 농도는 특정하게 제한되지 않으며, 일반적으로 막에 침윤되는 용액은 최대 약 25 몰/리터 (M), 예를 들어 약 0.1 M 내지 약 25 M, 약 0.5 M 내지 약 10 M, 또는 일부 구현예에서 약 1 M 내지 약 5 M의

농도로 지지 전해질을 포함할 수 있다.

[0158] 필름은 임의의 적합한 방법론에 따라 지지 전해질로 침윤될 수 있다. 예를 들어, 필름은 일 구현예에서, 지지 전해질의 용액 중에 필름을 수 분에서 최대 수 시간 또는 수 일의 기간 동안, 선택적으로, 증가된 온도의 환경에서 침지시킴으로써 지지 전해질로 침윤될 수 있다.

[0159] 본 개시는 유기 용매를 사용하지 않으면서 PBI 필름을 제조하는 신규한 공정을 상세히 설명한다. 유기 용매에 대한 필요성을 제거하는 것은, 선행 방법보다 더 저렴하고, 시간 소모가 적으며, 화학 폐기물을 덜 생성하는, PBI 필름을 제조하는 신규한 경로를 제공한다. 새로운 무용매 공정은 또한 더 광범위한 PBI 화학물질이 필름으로 제조되도록 허용한다.

[0160] 본 개시의 PBI-기반 필름의 용도는 다양하다. 건조 필름은 추가로 가공되어 막을 "재팽윤"시켜, 전기화학 적용에서 이온 전도체로서 사용하기 위한 필름에서 염기, 산 또는 다른 이온 전도체를 침윤시킬 수 있으며, 따라서 필름은 간단히 레독스 흐름 배터리에 사용하는 것에 제한되지 않는다. 재팽윤 시, 필름은 레독스 쌍뿐만 아니라 다른 재료에 대한 낮은 투과도를 나타내며, 전기화학 적용의 경우 여전히 높은 이온 전도도를 나타낸다.

[0161] 하기 실시예는 본 개시를 보다 잘 설명한다.

[0162] **실시예 7: *파라*-PBI 필름**

[0163] PPA 공정에 의해 제조된 *파라*-PBI 막을 먼저 세척액 중에서 헹구고, 상기 세척액은 약간 염기성 물, 탈이온수 또는 당업계의 통상의 기술자에게 알려져 있는 바와 같은 다른 적절한 세척액을 포함하는 다양한 용액을 포함할 수 있으며, 일 구현예에서 상기 세척액은, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하기 위해 pH 지시 시험지를 사용하여 인산을 제거하기 위한 일련의 탈이온수조일 수 있다 (도 18 참조). 습윤 두께는 356.67 ± 5.8 um인 것으로 측정되었으며, 막 치수는 45.72 cm x 30.48 cm로 절단되었다. 습윤 막을 2개의 다공성 폴리에틸렌 시트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변 둘레를 클램프로 고정시키고, 밤새 건조되도록 방치하였다. 24시간 후, 폴리에틸렌 시트를 제거하였으며, 건조된 고밀도 PBI 필름이 나타났다. 필름은 30 μm의 균일한 두께를 가졌다. 필름은 질소 분위기 하에 500℃에서 85 중량% 초과가 남아있었으며, 이는 열중량 분석(TGA)에 의해 측정되었다.

[0164] 고밀도 필름의 기계적 성질은 Instron 5843 인장 시험기로 측정하였다. 5종의 샘플을 ASTM D638 (유형 V) 사양에 따라 절단하고, 모듈러스 (1% 변형률에서의 기울기로서 취해짐), 파단 응력 및 파단 변형률을 측정하였다. 도 18은 본 개시에 따라 제조된 *파라*-PBI 막의 인장 시험 결과를 나타낸다.

[0165] **실시예 8: Di-OH-PBI 필름**

[0166] 6.6161 g (30.88 mmol)의 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 및 6.1177 g (30.88 mmol)의 2,5-디히드록시테레프탈산으로 충전된 반응 용기에 401.30 g의 폴리인산을 첨가하였다. 질소 분위기 하에 교반하는 동안, 중합은 1시간 동안 40℃에서 시작되었고, 2시간 동안 140℃로 램핑(ramping)하였으며, 4시간 동안 140℃에서 침지하였고, 3시간 동안 195℃로 램핑하였고, 14시간 동안 195℃에서 침지하였다. 이어서, 용액을 닥터 블레이드에 의해 폴리에스테르 필름 상에 적용하고, 후속으로 실온 및 55% 상대 습도에서 가수분해시켰다.

[0167] 이어서, Di-OH-PBI 막을 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였으며, pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 습윤 두께는 348.33 ± 43.4 um인 것으로 측정되었다. 습윤 막을 2개의 다공성 폴리에틸렌 시트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변 둘레를 클램프로 고정시키고, 밤새 건조되도록 방치하였다. 24시간 후, 폴리에틸렌 시트를 제거하였으며, 건조된 고밀도 PBI 필름이 나타났다. 필름은 24.67 ± 3.8 um의 두께를 가졌다.

[0168] 고밀도 필름의 기계적 성질은 Instron 5843 인장 시험기로 측정하였다. 4종의 샘플을 ASTM D638 (유형 V) 사양에 따라 절단하고, 모듈러스 (1% 변형률에서의 기울기로서 취해짐), 파단 응력 및 파단 변형을 측정하였으며, 도 19를 참조한다.

[0169] **실시예 9: s-PBI 필름**

[0170] 7.1063 g (33.17 mmol)의 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 및 8.8937 g (33.16 mmol)의 2-술포테레프탈산 모노소듐 염으로 충전된 반응 용기에 384 g의 폴리인산을 첨가하였다. 질소 분위기 하에 교반하는 동안, 48시간 동안 190℃에서 중합이 진행되었다. 이어서, 용액을 닥터 블레이드에 의해 폴리에스테르 필름 상에 적용하고, 후속으로 실온 및 55% 상대 습도에서 가수분해시켰다.

[0171] 이어서, s-PBI 막을 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였으며, pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 습윤 두께는 276.33 ± 22.59 um인 것으로 측정되었다. 습윤 막을 2개의 다공성 폴리에틸렌 시트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변 둘레를 클램프로 고정시키고, 밤새 건조되도록 방치하였다. 24시간 후, 폴리에틸렌 시트를 제거하엿으며, 건조한 고밀도 PBI 필름이 나타났다. 필름은 33.0 ± 3.0 um의 두께를 가졌다.

[0172] 고밀도 필름의 기계적 성질은 Instron 5843 인장 시험기로 측정하였다. 5종의 샘플을 ASTM D638 (유형 V) 사양에 따라 절단하고, 모듈러스 (1% 변형률에서의 기울기로서 취해짐), 파단 응력 및 파단 변형률을 측정하였으며, 도 20을 참조한다.

[0173] **실시예 10: *메타/파라*-PBI 공중합체 필름**

[0174] 64.2810 g (300.00 mmol)의 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐, 43.6118 g (262.52 mmol)의 이소프탈산 및 6.2303 g (37.50 mmol)의 테레프탈산으로 충전된 반응 용기에 1027 g의 폴리인산을 첨가하였다. 질소 분위기 하에 교반하는 동안, 혼합물은 20시간 동안 190℃에서 중합되었다. 이어서, 용액을 닥터 블레이드에 의해 폴리에틸렌 필름 상에 적용하고, 후속으로 실온 및 55% 상대 습도에서 가수분해시켰다.

[0175] 이어서, *메타/파라*-PBI 공중합체 막을 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였으며, pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 습윤 두께는 197 ± 15.70 um인 것으로 측정되었다. 습윤 막을 2개의 다공성 폴리에틸렌 시트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변 둘레를 클램프로 고정시키고, 밤새 건조되도록 방치하였다. 24시간 후, 폴리에틸렌 시트를 제거하였으며, 건조된 고밀도 PBI 필름이 나타났다. 필름은 62.67 ± 7.97 um의 두께를 가졌다.

[0176] 고밀도 필름의 기계적 성질은 Instron 5843 인장 시험기로 측정하였다. 5종의 샘플을 ASTM D638 (유형 V) 사양에 따라 절단하고, 모듈러스 (1% 변형률에서의 기울기로서 취해짐), 파단 응력 및 파단 변형률을 측정하였으며, 도 21을 참조한다.

[0177] **실시예 11: 하나의 지지 기재와 함께 건조된 *파라*-PBI 필름**

[0178] 본 실시예에서, PPA 공정에 의해 제조된 *파라*-PBI 막을 먼저, 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산을 제거하였으며, pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 습윤 두께는 350 μm인 것으로 측정되었다. x-y 치수를 유지하기 위해 습윤 막을 단일 지지 기재인 1개의 다공성 폴리에틸렌 시트 상에 클램프로 고정시키고, 건조되도록 방치하였다. 8시간 후, 건조된 고밀도 PBI 필름이 남아있었으며, 이는 다공성 폴리에틸렌 시트로부터 제거되었다. 필름은 42 μm 두께였고, 고품질인 것으로 관찰되었으며, 상기 실시예 1에서 제조된 필름과 일치하는 것으로 나타났다.

[0179] **비교예 5: 유기 용매로부터 캐스팅된 상업용 메타-PBI 필름**

[0180] 용액 캐스팅된 (N,N-디메틸아세트아미드로부터) m-PBI는 상업적으로 입수하였으며, 입수한 대로 사용하였다. 고밀도 필름의 기계적 성질은 Instron 5843 인장 시험기로 측정하였다. 8종의 샘플을 ASTM D638 (유형 V) 사양에 따라 절단하고, 1% 변형률에서의 모듈러스, 항복 응력, 항복 변형, 파단 응력 및 파단 변형률을 측정하였으며, 도 22를 참조한다.

[0181] 또한, 본 개시에 따라 제조된 PBI 막은 인산 중에서 재도핑될 수 있다. 이러한 재도핑된 막은 더 우수한 내크리프성을 나타낼 수 있으며, 적어도 연료 전지 적용에서 직접적인 적용가능성을 갖는다.

[0182] **실시예 12: 85 중량%의 인산 중에서 도핑된 건조 *파라*-PBI 필름**

[0183] PPA 공정에 의해 제조된 *파라*-PBI 막을 먼저, 일련의 탈이온수조에서 헹구어 인산 (PA)을 제거하였으며, pH 지시 시험지를 사용하여, 진행하기 전에 모든 산이 제거된 것을 보장하였다. 습윤 두께는 356.67 ± 5.8 μm인 것으로 측정되었으며, 막 치수는 45.72 cm x 30.48 cm로 절단되었다. 습윤 막을 2개의 다공성 폴리에틸렌 시트 사이에 배치하고, x-y 치수를 유지하기 위해 주변 둘레를 클램프로 고정시키고, 밤새 건조되도록 방치하였다. 24시간 후, 폴리에틸렌 시트를 제거하였으며, 건조된 고밀도 PBI 필름이 나타났다. 필름은 30 μm의 균일한 두께를 가졌다. 건조 필름을 특성화 및 연료 전지 시험 전에 24시간 동안 85 중량%의 인산 중에 배치하였다. PA 도핑 후, 막 두께는 150 μm였다.

[0184] 면관통 이온 전도도는, 5 mV의 진폭을 갖는 1 Hz 내지 100 kHz의 주파수 범위에 걸쳐 Zahner IM6e 분광기를 사용하여 4-프로브 AC 임피던스 분광법에 의해 측정하였다. 커패시터와 병렬인 옴 저항을 갖는 2성분 모델을 이

용하여 실험 데이터를 피팅하였다. 상이한 온도에서의 막의 전도도는 하기 식을 사용하여 모델 시뮬레이션으로부터 얻은 막 저항으로부터 계산되었다:

[0185] $$\sigma = \frac{d}{lwR_{\Omega}}$$

[0186] 상기 식에서, d는 2개의 내부 프로브 사이의 거리이고, l은 막 두께이고, w는 막 폭이고, R_{Ω}은 모델 피팅에 의해 결정된 옴 저항이다. 막 샘플을 180℃로의 2개의 가열 램프에 적용하였다. 제2 가열 램프 시 180℃에서 측정된 전도도는 216 mS/cm였다.

[0187] 압축 크리프 및 크리프 회복 시험은 TA Instrument RSAIII 동적 기계 분석기를 사용하여 수행하였다. 막 샘플을 ~7㎜의 직경 및 대략 1.2 내지 1.7㎜의 두께를 갖도록 절단하였다. 크리프 시험 전에, 모든 샘플을 24시간 동안 180℃에서 예비상태조절하였다. 전형적인 실험에서, 0.1 MPa의 응력 수준과 동등한 일정한 압축력을 샘플에 적용하고, 20시간 동안 유지하고, 이어서 이 힘을 3시간 동안 제거하였다. 모든 실험은 180℃에서 수행하였으며, 변형률 및 응력은 시간의 함수로서 기록하였다. 크리프 컴플라이언스(creep compliance)는 시간-의존성 변형률을 적용된 응력으로 나누어 계산하였다. 이러한 작업에서, 각각의 막에 대해 크리프 시험을 3회 반복하였다. 일 구현예에서, 본 개시의 필름은 적어도 25 Mpa의 파단 응력을 가질 수 있다. 도 24는, 본 공정에서 제조된 막이 표준 PPA 공정 막보다 훨씬 더 우수한 (더 낮은) 내크리프성을 나타냈음을 나타낸다.

[0188] 인산 도핑된 파라-PBI 막으로 이루어진 막 전극 어셈블리 (MEA)를 10 cm^2 단일 셀 하드웨어로 조립하고, 상업용 연료 전지 시험 스테이션 (Fuel Cell Technology, Inc.)을 사용하여 시험하였다. 기기는 홈-프로그램화된 LabView 소프트웨어 (National Instruments in Austin, TX)에 의해 제어되었다. 시험 전에, 애노드에 H_2를 공급하고 캐소드에 공기를 공급하며 160℃ 및 0.2A/cm^2의 전류 밀도에서 셀을 작동시킴으로써, 적어도 24시간의 시운전(break-in)을 수행하였다. 분극 곡선을 H_2/공기 = 1.2/2.0의 화학량론적 흐름 및 H_2/O_2 = 1.2/2.0의 화학량론적 흐름을 가지며 160, 180 및 200℃에서 기록하였다. 도 25는 H_2/공기에서의 분극 곡선을 나타내고, 도 26은 H_2/O_2에서의 분극 곡선을 나타낸다.

[0189] 실시예가 PBI 겔 막을 건조 공정 동안 다공성 시트와 같은 기재와 접촉하도록 배치하는 것을 개시하고 있지만, 기재는 다공성 또는 비다공성 기재와 같은 다양한 재료를 포함할 수 있다. 또한, 본 개시는, 다양한 PBI 겔이 2개의 다공성 시트 사이에 배치될 수 있지만, 또한 다공성 시트 및 비다공성 시트 사이에 배치될 수 있거나, 또는 PBI 겔 막의 다른 측 상에 대향 시트 없이 다공성 또는 비다공성 시트와 접촉하도록 배치될 수 있음을 개시한다. 막은 또한 지지 시트를 사용하거나 또는 사용하지 않고 연속 공정으로 건조될 수 있다. 건조 가스 흐름은, 도 23에 나타낸 바와 같이 건조 공정을 촉진하도록, 지지된 또는 자기-지지 막의 일측 또는 양측 상에서 사용될 수 있다.

[0190] 가공과 관련하여, 본 개시의 PBI 막은 X, Y 및 Z 평면 방향에서 구속 및/또는 인장될(tensioned) 수 있다. 본원에서, "구속된"은, PBI 막을 이의 본래 형상으로부터 연신시키기 위해 PBI 막에 연신력 또는 인장력을 가하지 않고 PBI 막을 제자리에 간단히 고정시키는 것을 의미하도록 사용될 수 있다. 한편, "인장(tensioning)"은, X 및/또는 Y 평면 방향에서 PBI 막이 이의 표면을 가로지르도록 훈련되게(taught) 하거나 또는 X 및/또는 Y 평면 방향에서 이의 길이를 증가시키도록 PBI 막에 연신력 또는 인장력을 가하는 것을 의미하도록 사용될 수 있다. 바람직한 구현예에서, PBI 막은 X 및 Y 평면 방향에서 구속 및/또는 인장되지만, Z 평면 방향에서는 구속되지 않고 인장되지 않은 상태로 남아있다. 또한, 막의 건조는 단순히 PBI 막이 공기 건조되도록 하는 것일 수 있다. 그러나, 추가의 구현예에서, 건조 공정을 가속화하기 위해 건조 가스, 공기 또는 질소와 같은, 구속되거나 또는 인장된 필름 상을 향하는 가스 공급물을 이용할 수 있다. 또한, PBI 필름은 폭 방향에서 구속될 수 있으며, 건조 가스, 공기, 질소는 인장된 필름의 일 또는 양 표면을 지나 통과할 수 있다.

[0191] 본 개시는 또한, 본 개시에 따라 형성된 PBI 필름에 대한 필름 가공 적용에 직접적인 영향을 미친다. 일 구현예에서, 본 개시는 당업계의 통상의 기술자에게 알려져 있는 바와 같은 연속 필름 제조 공정과 조합될 수 있다. 예를 들어, 도 23에 나타낸 바와 같이, 연속 형성 공정(100)은 연속 공정을 통해 PBI 막(102)을 형성하는 데 사용될 수 있으며, 이에 의해, 예비형성된 PBI 막(102)은 필름 텐셔너 표면(104; film tensioner surface) 상에 직접 침착될 수 있으며, 이는 X, Y 및/또는 Z 평면 방향에서 필름을 구속할 수 있거나, 또는 동시에 또는 개별적으로 X, Y 및/또는 Z 평면 방향에서 PBI 막 (102)을 끌어당김으로써 장력을 가할 수 있다. 또는, 대신에,

PBI 막(102)은 당업계의 통상의 기술자에게 알려져 있는 바와 같이 급랭 드럼(quench drum), 에어 롤러, 다공성 표면 등과 같은 기재 표면(106)에 용액(105)으로서 적용되어 PBI 막(102)을 형성할 수 있다. 졸-겔 공정의 완료를 보조하는 인산 및 물의 혼합물을 함유하는 조(bath), 및 인산을 제거하고 이를 물로 대체하는 추가적인 수조에 캐스팅 용액 및 기재를 침지시키는 추가적인 단계가 추가될 수 있다. 따라서, 본 개시의 공정은, 모두 제어기(108)의 지시 하에 연속 조립 공정에서, 예비형성된 또는 새로 형성된 PBI 막(102) 둘 모두를 수용할 수 있다. 화살표 A에 의해 표시된 건조 가스는 공정(100) 전체에 걸쳐 PBI 막 상부 표면(110) 및/또는 하부 표면(112)에 적용될 수 있다. 또한, 서펜타인 롤(114; serpentine roll)은, PBI 막(102)이 연속 형성 공정(100)을 따라 통과할 때 장력을 보조할 뿐만 아니라 추가 건조를 허용하기 위해 사용될 수 있다. PBI 막(102)이 인장 및 건조된 후, 막은 PBI 막(102)을 가공하기 위해 당업계의 통상의 기술자에게 알려져 있는 바와 같이 절단, 롤링 등에 의해 추가로 가공될(116) 수 있다.

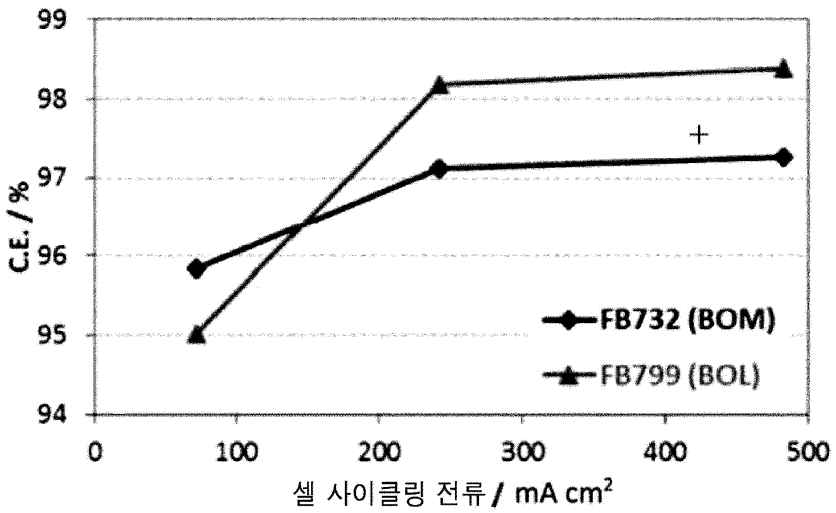
[0192] 본 개시는 PBI 산업에 다수의 이익을 제공한다. 첫째, 형성 공정에서 유기 용매의 사용이 없다. 둘째, 본 개시는, 이전에 이들이 유기 용매 중에 용해될 수 없다는 사실로 인하여 관심이 낮았던 PBI 중합체와 함께 작업할 수 있는 길을 열어준다. 본 개시는 더 다양한 화학물질이 이용되도록 한다.

[0193] 또한, 본 개시의 방법은 5 내지 150 마이크론, 보다 바람직하게는 5 내지 100 마이크론, 보다 더 바람직하게는 10 내지 50 마이크론의 두께를 갖는 필름을 형성하는 데 사용될 수 있다.

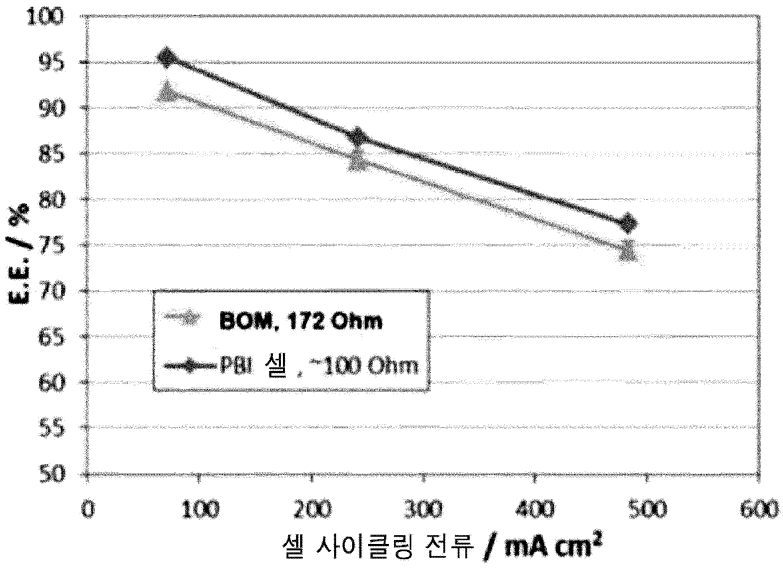
[0194] 본 발명대상이 특정의 예시적인 구현예 및 이의 방법과 관련하여 상세히 기술되었지만, 당업계의 통상의 기술자는 상술한 내용을 이해하면, 이러한 구현현에 대한 변경, 변형 및 균등물을 용이하게 생성할 수 있다는 것을 알 것이다. 따라서, 본 개시의 범위는 제한보다는 예시이며, 본 개시는 본원에 개시된 교시를 사용하여 당업계의 통상의 기술자에게 용이하게 명백할 바와 같이 본 발명대상에 대한 이러한 변경, 변형 및/또는 추가의 포함을 배제하지 않는다.

도면

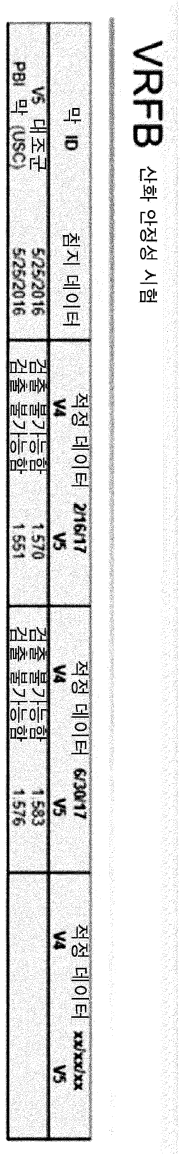
도면1



도면2


100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
E.E. / %
0
100
200
300
400
500
600
셀 사이클링 전류 / mA cm²
BOM, 172 Ohm
PBI 셀 , ~100 Ohm

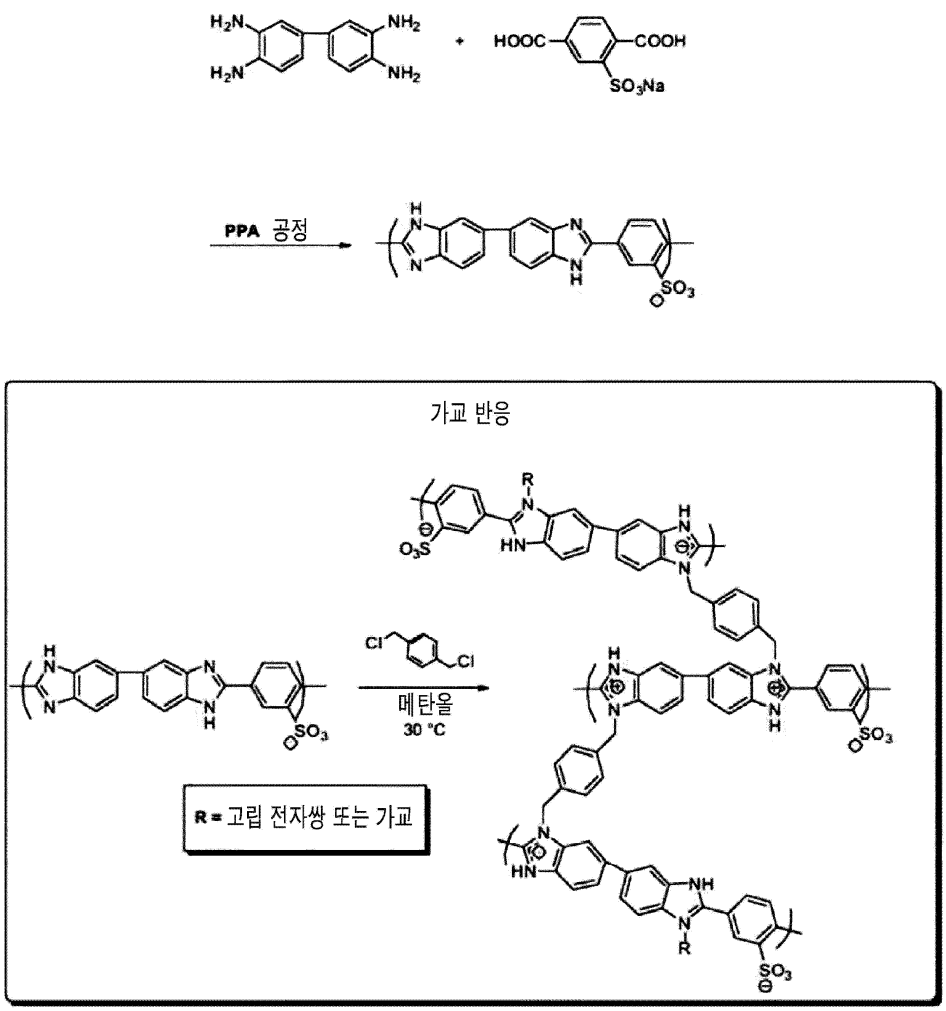
도면3



VRFB 산화 안정성 시험

막 ID	침지 데이터	적정 데이터 2/16/17 V4	적정 데이터 2/16/17 V5	적정 데이터 6/30/17 V4	적정 데이터 6/30/17 V5	적정 데이터 xx/xx/xx V4	적정 데이터 xx/xx/xx V5
V5 대조군 PBI 막 (USC)	5/25/2016	검출불가능함	1.570	검출불가능함	1.583		
	5/25/2016	검출불가능함	1.551	검출불가능함	1.576		

도면4



도면5

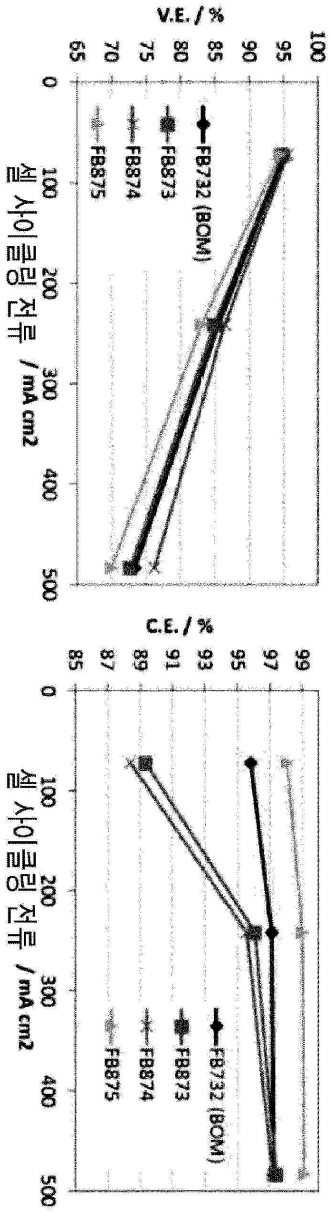
표1. 고밀도 m-PBI 필름과 비교한 s-PBI 겔 막의 계외 성질

막	VO^{2+} 투과도 ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	전도도 ($mS \cdot cm^{-1}$)[a]	전도도 ($mS \cdot cm^{-1}$)[b]	중합체 고체 %	황산 %	물 %
s-PBI	5.74×10^{-7}	593	242	18.8	23.11	58.1
s-PBI-x	5.23×10^{-7}	537	240	30.6	35.6	33.8
m-PBI (중대와 같이 침윤됨)	2.53×10^{-11}	13.1	12.2	65.6	26.0	8.4

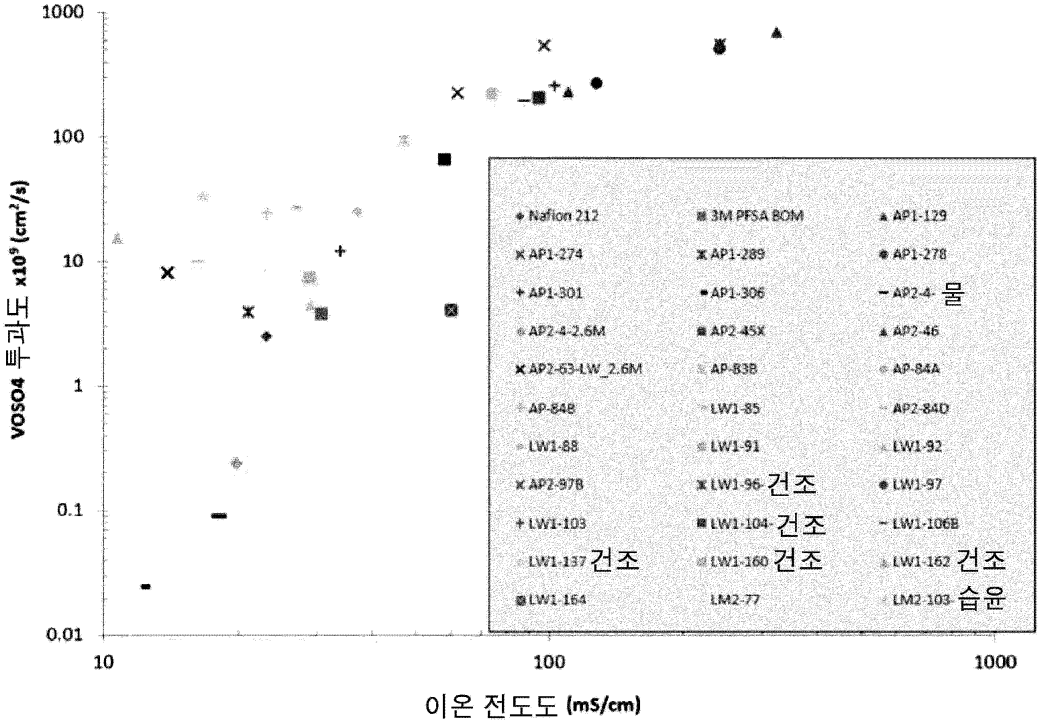
2.6 M 황산 중에 침지한 후 실온에서의 전도도

3일 동안 V(IV)/H^+ 용액 (1.5 M $VOSO_4$+2.6 M 황산) 중에 침지한 후 실온에서의 전도도

도면6

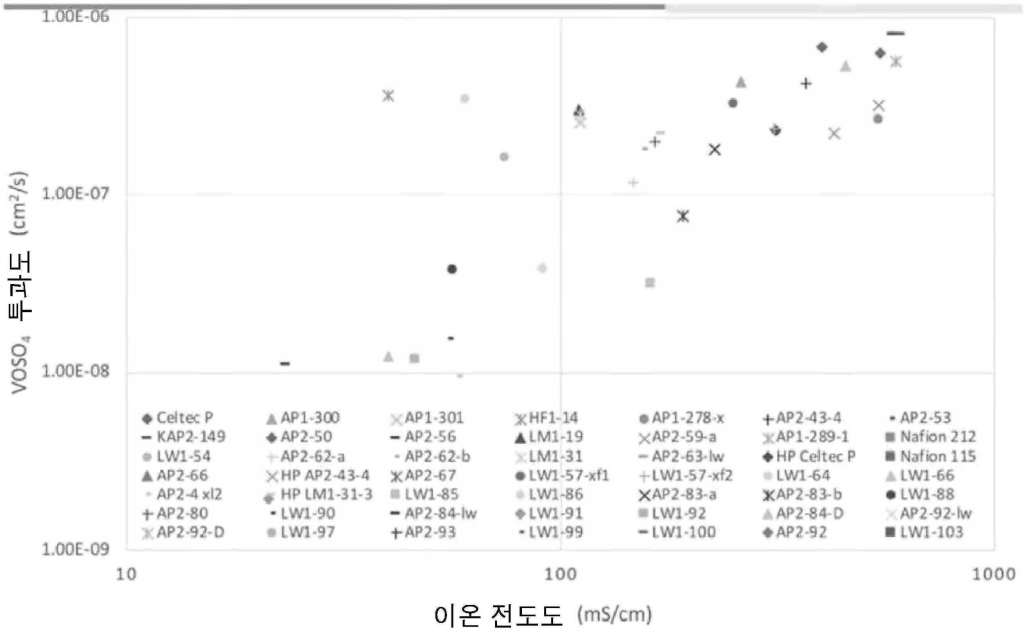

V.E. / %
65
70
75
80
85
90
95
100
0
100
200
300
400
500
셀 사이클링 전류 / mA cm2
FB732 (BCM)
FB873
FB874
FB875
C.E. / %
85
87
89
91
93
95
97
99
0
100
200
300
400
500
셀 사이클링 전류 / mA cm2
FB732 (BCM)
FB873
FB874
FB875

도면7

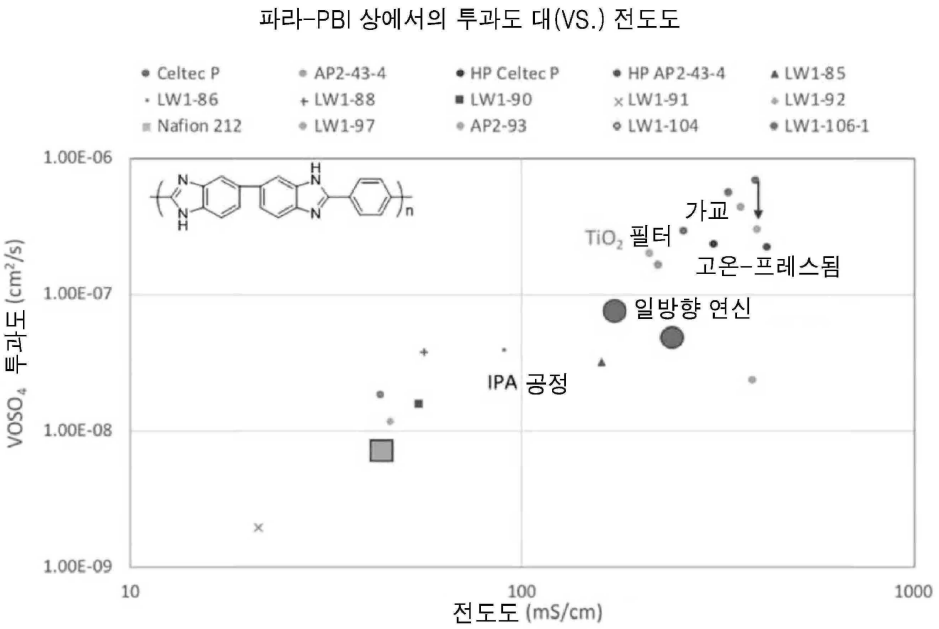


도면8

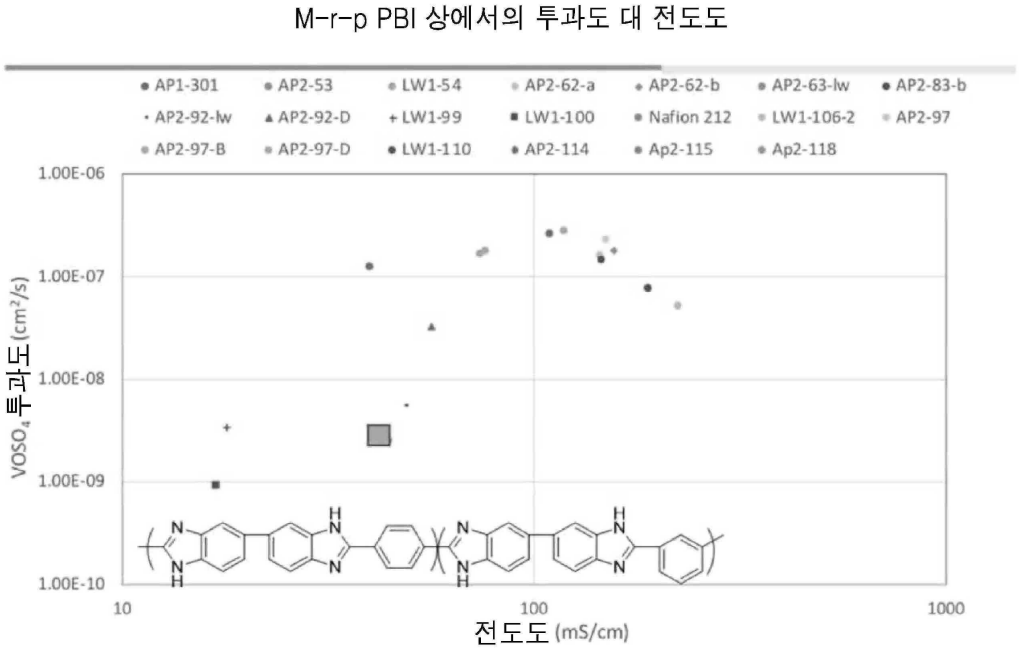
계외 측정 개요



도면9


파라-PBI 상에서의 투과도 대(VS.) 전도도
Celtec P
AP2-43-4
HP Celtec P
HP AP2-43-4
LW1-85
LW1-86
LW1-88
LW1-90
LW1-91
LW1-92
Nafion 212
LW1-97
AP2-93
LW1-104
LW1-106-1
가교
TiO2 필터
고온-프레스됨
일방향 연신
IPA 공정
VOSO4 투과도 (cm²/s)
1.00E-06
1.00E-07
1.00E-08
1.00E-09
10
100
1000
전도도 (mS/cm)

도면10


M-r-p PBI 상에서의 투과도 대 전도도
AP1-301
AP2-53
LW1-54
AP2-62-a
AP2-62-b
AP2-63-lw
AP2-83-b
AP2-92-lw
AP2-92-D
LW1-99
LW1-100
Nafion 212
LW1-106-2
AP2-97
AP2-97-B
AP2-97-D
LW1-110
AP2-114
Ap2-115
Ap2-118
VOSO4 투과도 (cm²/s)
1.00E-06
1.00E-07
1.00E-08
1.00E-09
1.00E-10
10
100
1000
전도도 (mS/cm)

도면11

$$V.E. = \frac{V_{셀(방전)}}{V_{셀(충전)}}$$

$$C.E. = \frac{q_{(방전)}}{q_{(충전)}}$$

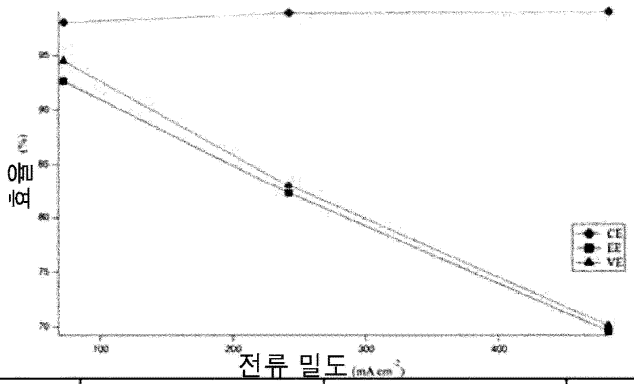
$$E.E. = \frac{E_{(방전)}}{E_{(충전)}}$$

$$E.E. = C.E. \times V.E.$$

셀	설명, 모든 셀은 BOM 전극을 사용함	건조 셀 저항 (Ω)	셀외(out-of-cell) σ V(4+)/H+, mS/cm	계산된 셀외 저항, V(4+)/H+, Ω*cm²	셀내(in-cell) 저항 (이에 의함) @ BOT/EOT_5.8A- 충전, Ω*cm²
FB732 (BOM)	기존 막	213	30.6	0.07	0.341 / 0.328
FB873	LW1-106-B-2.6M SA	72	87.8	0.20	0.274 /
FB874	LW1-104-C- 건조 상태	2.8k			0.215 /
FB875	LW1-104- 건조 상태	50k	57.9	0.09	0.391 /

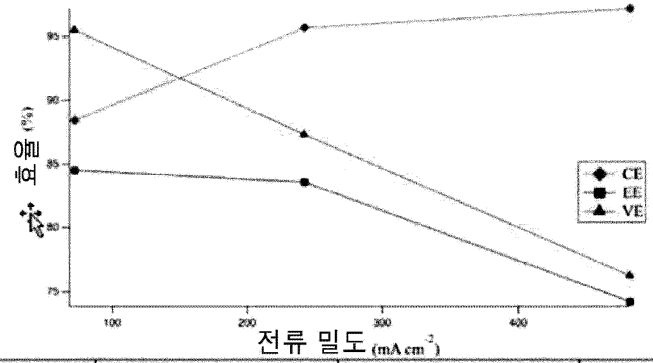
* 12개 스폿(spot)의 평균

도면12



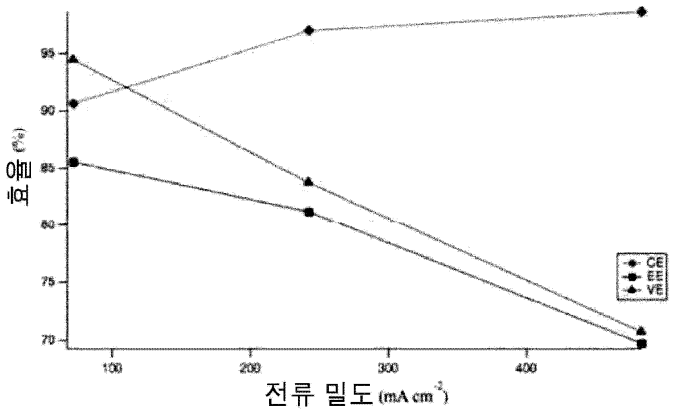
전류 밀도 (mA/cm²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
72	98.3	93.2	94.8
242	99.5	83.3	83.6
483	99.8	70.5	70.5

도면13



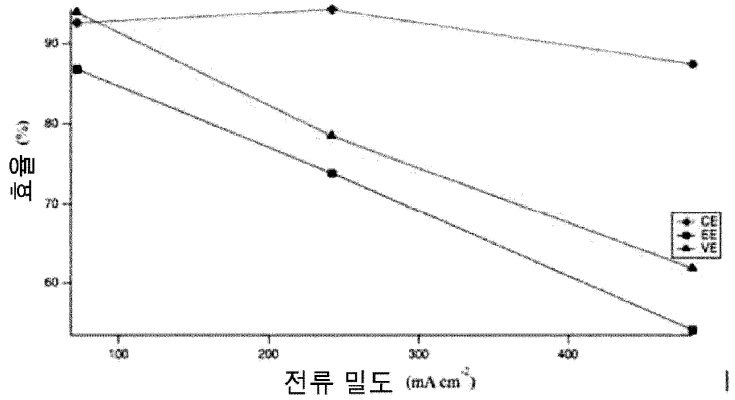
전류 밀도 (mA/cm²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
72	88.4	84.5	95.5
242	95.7	83.6	87.3
483	97.2	74.2	76.2

도면14



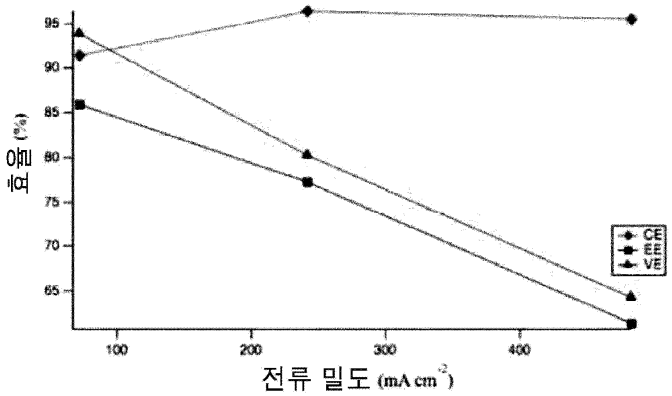
전류 밀도 (mA/cm²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
72	90.63	85.58	94.42
242	96.96	81.17	83.71
483	98.59	69.69	70.69

도면15



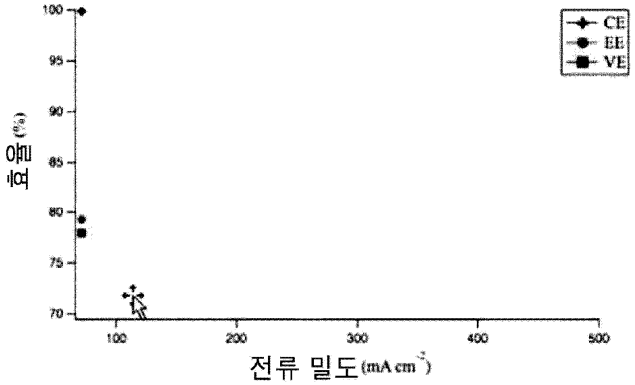
전류 밀도 (mA/cm²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
72	92.48	86.75	93.78
242	94.18	73.78	78.34
483	87.37	54.16	61.90

도면16



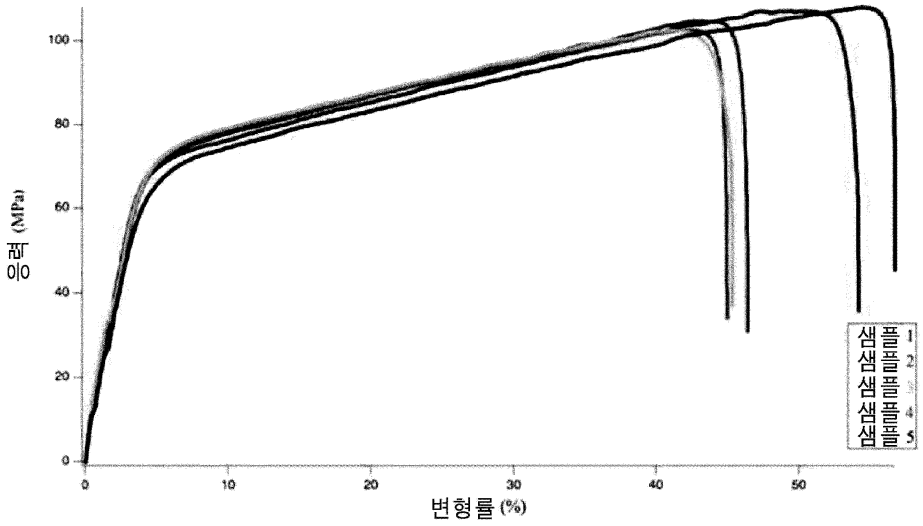
전류 밀도 (mA/cm²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
72	91.47	85.88	93.88
242	96.35	77.27	80.20
483	95.43	61.34	64.28

도면17



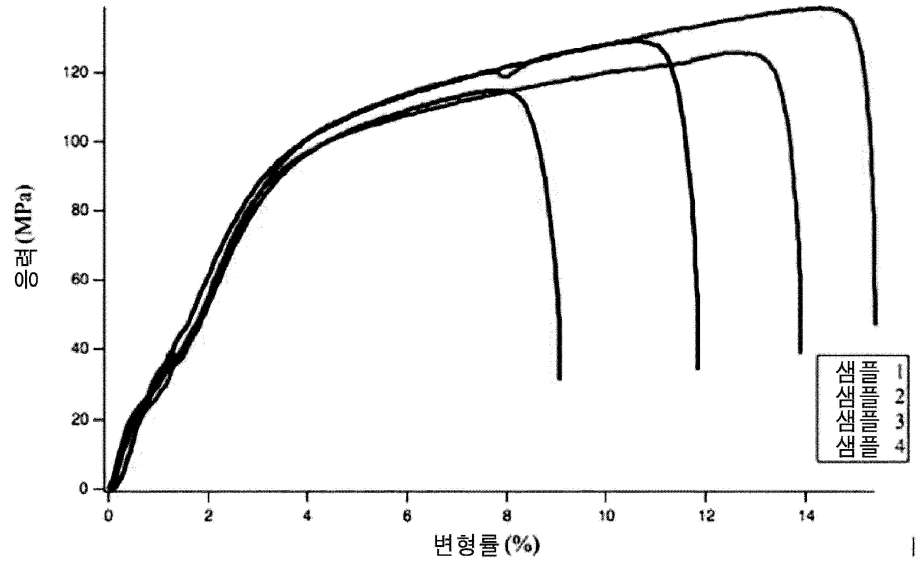
전류 밀도 (mA/cm²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
72	99.9	79.28	77.96
242	--	--	--
483	--	--	--

도면18



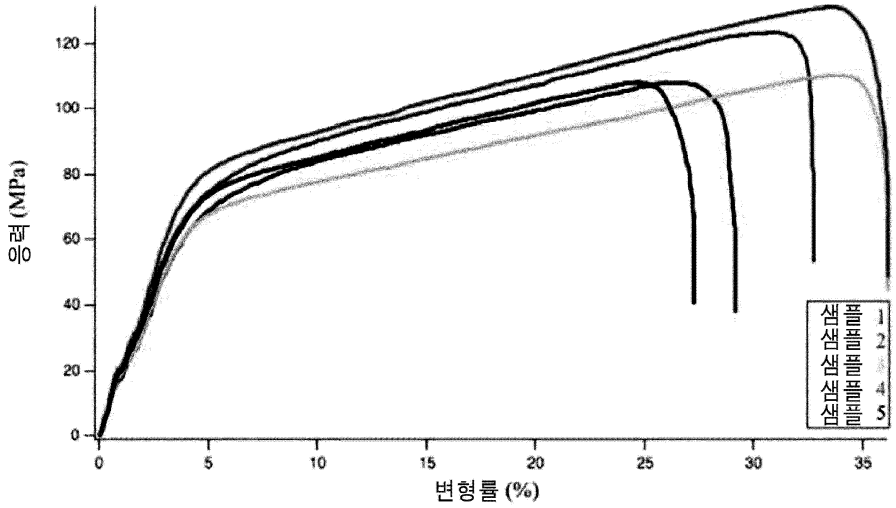
샘플	모듈러스 (MPa)	파단 응력 (MPa)	파단 변형률(%)
1	2115.64	106.93	50.49
2	2049.62	104.61	43.15
3	1975.35	102.41	42.02
4	2416.99	102.42	41.32
5	1934.70	107.83	54.42
평균	2098.46 ± 191	104.84 ± 2.5	46.28 ± 5.84

도면19



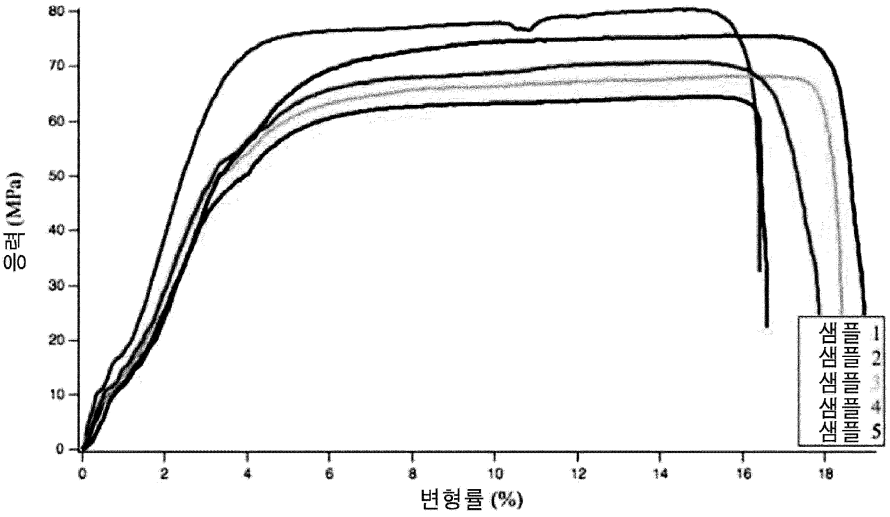
샘플	모듈러스 (MPa)	파단 응력 (MPa)	파단 변형률 (%)
1	2683.99	138.80	14.29
2	3422.44	129.02	10.53
3	2975.56	114.75	7.90
4	3051.97	125.72	12.76
평균	3033.49 ± 303	127.07 ± 9.9	11.37 ± 2.78

도면20



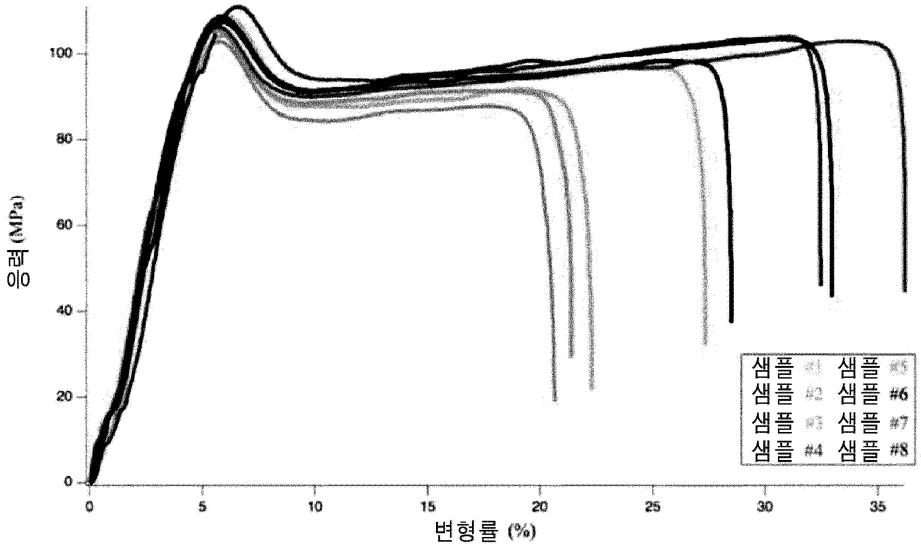
샘플	모듈러스 (MPa)	파단 응력 (MPa)	파단 변형률 (%)
1	1771.72	108.07	26.01
2	2006.96	123.35	31.07
3	1790.64	110.20	33.60
4	2076.39	131.11	33.48
5	1998.40	108.09	24.74
평균	1928.82 ± 138	116.16 ± 10.5	29.78 ± 4.17

도면21



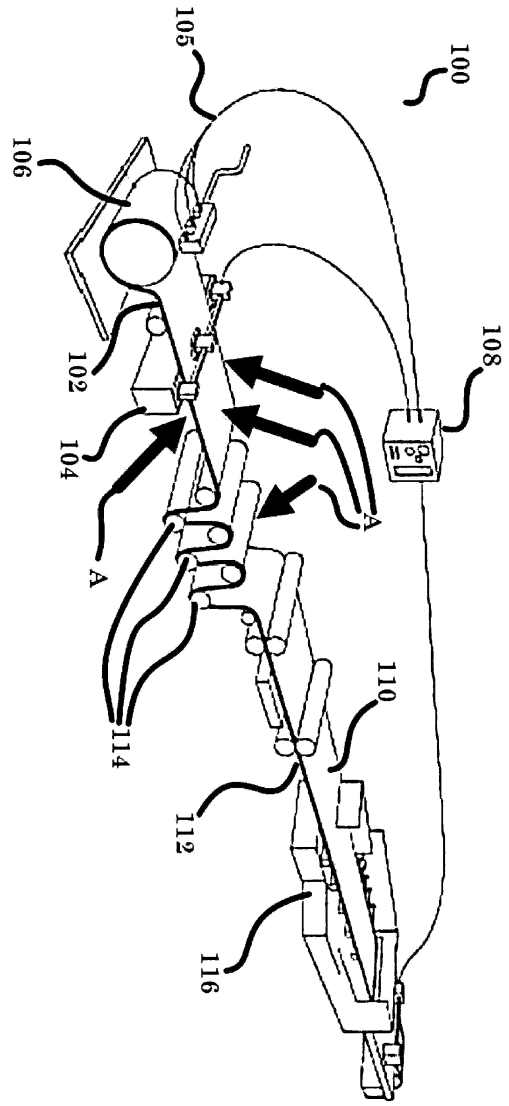
샘플	모듈러스 (MPa)	파단 응력 (MPa)	파단 변형률 (%)
1	1232.57	64.50	14.97
2	1791.86	80.42	14.54
3	1383.23	68.19	15.93
4	1442.07	70.77	14.81
5	1148.35	75.60	15.81
평균	1399.62 ± 248	71.90 ± 6.25	15.21 ± 0.62

도면22

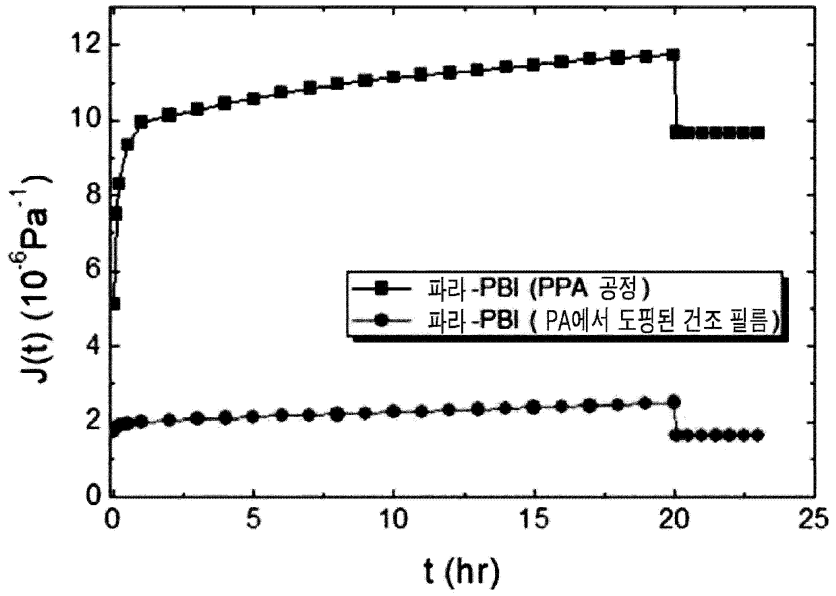


샘플	모듈러스 (MPa)	항복 응력 (MPa)	항복 변형률 (%)	파단 응력 (MPa)	파단 변형률 (%)
1	1736.68	108.72	6.09	97.44	24.00
2	1256.07	102.81	5.78	87.87	17.80
3	1197.81	104.17	5.97	91.65	19.25
4	1104.77	110.99	6.57	104.86	31.13
5	1833.26	105.42	5.66	91.35	18.63
6	1670.85	107.44	5.90	98.36	25.46
7	1692.01	106.28	5.69	102.94	34.04
8	1675.59	108.62	5.95	103.46	30.80
평균	1520.88±284	106.81±2.7	5.95±0.29	97.24±6.4	25.14±6.32

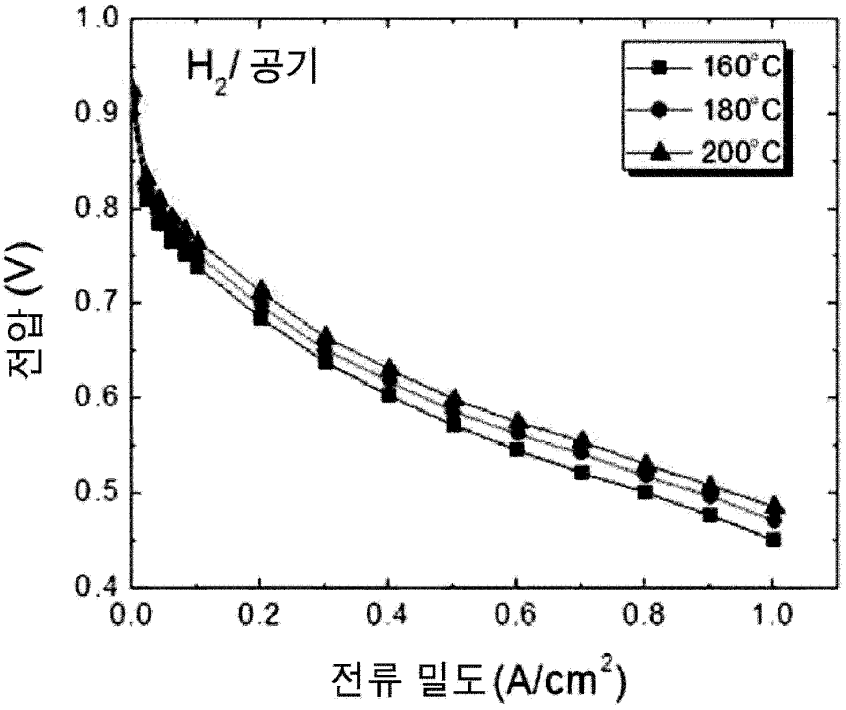
도면23



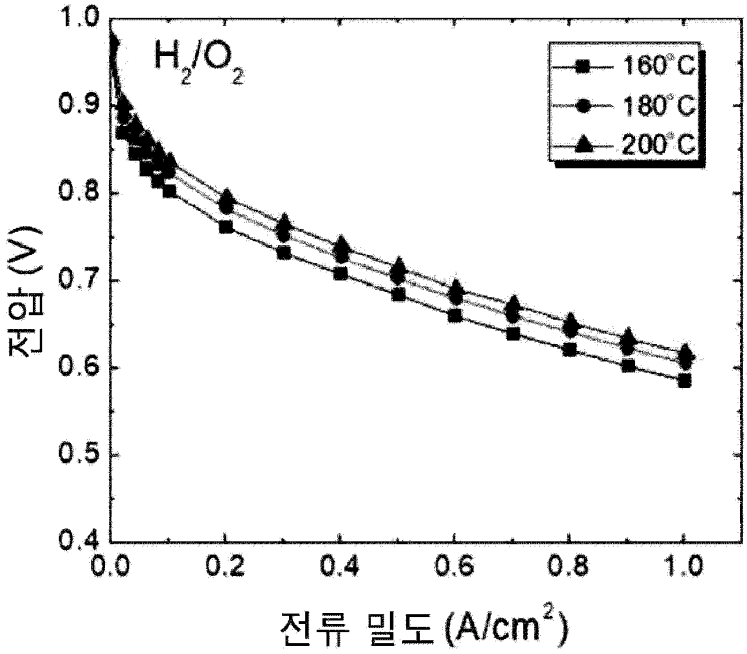
도면24


J(t) (10-6Pa-1)
t (hr)
파라-PBI (PPA 공정)
파라-PBI (PA에서 도핑된 건조 필름)

도면25


H2/ 공기
160°C
180°C
200°C
전압 (V)
전류 밀도 (A/cm2)

도면26


H2/O2
160°C
180°C
200°C
전압 (V)
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
전류 밀도 (A/cm2)