(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0058572
(43) 공개일자 2021년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1053 (2016.01) *B01D 69/12* (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
H01M 8/1067 (2016.01) *H01M 8/1081* (2016.01)
H01M 8/18 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1053 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0146185
(22) 출원일자 2019년11월14일
심사청구일자 2019년11월14일

(71) 출원인
전남대학교산학협력단
광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)
노성희
광주광역시 서구 상무버들로 45, 202동 1804호 (유촌동, 상무버들마을호반리젠시빌)
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
정호영
광주광역시 광산구 왕버들로132번길 35, 603동 504호(수완동, 광주 수완6차 대방 노블랜드)
노성희
광주광역시 서구 상무버들로 45, 202동 1804호 (유촌동, 상무버들마을호반리젠시빌)
(74) 대리인
특허법인아이엠

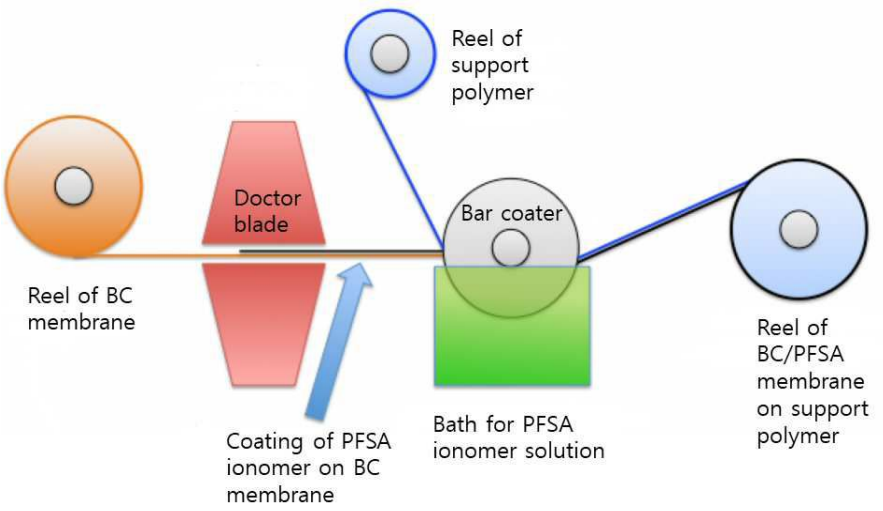
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **고분자복합막, 그 제조방법 및 상기 고분자복합막을 포함하는 에너지저장장치**

(57) 요 약

본 발명은 고분자복합막 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 박테리아 셀룰로오스막을 지지체로 사용함으로써 이온전도성이 우수하고, 물질투과가 낮으며, 중성, 산성 및 염기성 용액에서의 안정성이 우수한 고분자복합막, 그 제조방법 및 상기 고분자복합막을 포함하여 다양한 운용 환경에서 장기 구동이 가능한 에너지 저장장치에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1b



(52) CPC특허분류
C02F 1/44 (2013.01)
C08J 5/2275 (2013.01)
H01M 8/1067 (2013.01)
H01M 8/1081 (2013.01)
H01M 8/188 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 E319-00012-0802-2
부처명 환경부
과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원
연구사업명 환경선진화기술개발사업
연구과제명 부분불소계 강화복합막을 도입한 살균수 시스템 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 (주)이노컴텍
연구기간 2018.06.25 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 S2674312
부처명 중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명 중소기업기술정보진흥원
연구사업명 창업성장기술개발사업
연구과제명 레독스흐름전지용 고성능 유/무기 하이브리드 전해질 막 제조기술 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 이원
연구기간 2018.11.15 ~ 2019.11.14
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1485015923
부처명 환경부
과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원
연구사업명 생활환경질 향상기술
연구과제명 부분불소계 강화복합막을 도입한 살균수 시스템 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 조선대학교 산학협력단
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

미세기공이 형성된 박테리아 셀룰로오스 막;

상기 미세기공을 채워서 형성되는 고분자함침층; 및

상기 셀룰로오스막 및 고분자함침층 표면에 형성되는 고분자코팅층;을 포함하는 고분자복합막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고분자함침층 및 상기 고분자코팅층은 나피온, 3M 이오노머, 퓨미온 이오노머, 술폰화 폴리페닐렌옥사이드(sulfonated polypropyleneoxide), 술폰화 폴리이미드(sulfonated polyimide, S-PI), 술폰화 폴리아릴에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone, S-PAES), 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, S-PEEK), 술폰화 폴리벤즈이미다졸(sulfonated polybenzimidazole, S-PBI), 술폰화 폴리술폰(sulfonated polysulfone, S-PSU), 술폰화 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, S-PS), 술폰화 폴리포스파젠(sulfonated polyphosphazene) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 유기고분자로 구성되는 것을 특징으로 하는 고분자복합막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

무가습 상태에서 막의 두께는 5-200 ㎛ 인 것을 특징으로 하는 고분자복합막.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

투명한 것을 특징으로 하는 고분자복합막.

청구항 5

유기고분자용액을 준비하는 단계;

상기 유기고분자용액을 박테리아 셀룰로오스막에 함침시켜 고분자함침층을 형성하는 단계;

상기 박테리아 셀룰로오스막 및 상기 고분자함침층의 표면에 고분자코팅층을 형성하여 전구체고분자막을 얻는 단계; 및

상기 전구체고분자막으로부터 고분자복합막을 얻는 단계;를 포함하는 고분자복합막 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 유기고분자용액에 포함된 유기고분자는 나피온, 3M 이오노머, 퓨미온 이오노머, 술폰화 폴리페닐렌옥사이

드(sulfonated polypropyleneoxide), 술폰화 폴리이미드(sulfonated polyimide, S-PI), 술폰화 폴리아릴에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone, S-PAES), 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, S-PEEK), 술폰화 폴리벤즈이미다졸(sulfonated polybenzimidazole, S-PBI), 술폰화 폴리술폰(sulfonated polysulfone, S-PSU), 술폰화 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, S-PS), 술폰화 폴리포스파젠(sulfonated polyphosphazene) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자복합막 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 유기고분자용액에 포함된 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올을 포함하는 알콜계 용매 ; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란을 포함하는 에테르계 용매 ; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리모노부틸에테르를 포함하는 알콜 에테르계 용매 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논을 포함하는 케톤계 용매 ; N-메틸-2-피릴리디논, 2-피릴리디논, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 아미드계 용매 ; 디메틸술폭사이드, 디에틸술폭사이드를 포함하는 술폭사이드계 용매 ; 디에틸술폰, 테트라메틸렌 술폰을 포함하는 술폰계 용매 ; 아세토니트릴, 벤조니트릴을 포함하는 니트릴 용매 ; 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민을 포함하는 아민계 용매 ; 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레레이트, 프로필프로피오네이트를 포함하는 에스테르계 용매 ; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트를 포함하는 카르복실산 에스테르계 용매 ; 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함하는 방향족 탄화수소계 용매 ; 헥산, 헵탄, 시클로헥산을 포함하는 지방족 탄화수소계 용매 ; 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄을 포함하는 할로겐화된 탄화수소계 용매 ; 프로필렌카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 니트로메탄, 니트로벤젠으로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자복합막 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 고분자함침층을 형성하는 단계는 상기 박테리아 셀룰로오스막의 양단부를 텐션이 가해지도록 고정하고, 그 상면에서 하부로 중량이 가해지도록 중량물이 설치되어 유기고분자용액에 침지되도록 하는 단계; 및 상기 중량물을 상기 유기고분자용액에 침지된 박테리아 셀룰로오스막 상에서 다수회 이동시키는 과정을 반복수행하여 고분자함침층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자복합막 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 전구체고분자막을 얻는 단계는 필링이 용이한 지지막을 준비하는 단계; 및 상기 지지막 상에 상기 고분자함침층이 형성된 박테리아셀룰로오스막과 상기 유기고분자용액을 캐스팅하여 고분자코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자복합막 제조방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 고분자복합막을 얻는 단계는 상기 전구체고분자막을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 전구체고분자막의 하부에 배치된 지지막을 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자복합막 제조방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 고분자복합막 또는 제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 고분자복합막을 포함하는 에너지저장장치.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 에너지저장장치는 레독스흐름전지, 연료전지 또는 울트라 전지인 것을 특징으로 하는 에너지저장장치.

청구항 13

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 고분자복합막 또는 제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 고분자복합막을 포함하는 수처리장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 저가형 고분자복합막 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 박테리아 셀룰로오스막을 지지체로 사용함으로써 이온전도성이 우수하고, 물질투과가 낮으며, 중성, 산성 및 염기성 용액에서의 안정성이 우수한 고분자복합막, 그 제조방법 및 상기 고분자복합막을 포함하여 다양한 운용 환경에서 장기 구동이 가능한 에너지 저장장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 화석 에너지원의 고갈로 인해 신재생에너지원의 개발에 많은 연구가 집중되고 있다. 그러나 신재생에너지는 발전 특성상 간헐적 생산의 문제로 에너지의 저장이 필수적이다. 따라서, 에너지 저장을 위하여 작동 효율이 우수한 이차전지 및 연료전지에 대한 연구가 많이 이뤄지고 있다. 특히, 저온형 고분자 전해질 연료전지 및 바나듐 레독스 흐름전지와 울트라전지와 같은 이차전지는 고효율, 장수명, 저가화 및 장주기 전력 저장 시스템에 적용이 가능한 기술로 최근 관심이 집중되고 있다. 한편 이들 고분자 전해질 연료전지 및 바나듐 레독스 흐름전지와 울트라전지의 에너지효율을 증가시키기 위해서는 고이온전도성 고분자 막 제조 기술 개발이 필수적이다.

[0003] 현재 사용되는 고분자 전해질 막은 주로 나피온(Nafion, Dupont사), 프레미온(Flemion, Asahi Glass사), 아시프렉스(Asiplex, Asahi Chemical사), 퓨미온(Fumion, Fumatech사) 및 다우 XUS(Dow XUS, Dow Chemical사) 전해질막과 같은 과불화수소계 이온전도성 고분자막이 많이 사용되고 있으나, 그 가격이 상당히 고가이기 때문에 상기 고분자 전해질 연료전지 및 바나듐 레독스 흐름전지와 수처리장치, 울트라전지 시스템을 상용화하는데 상당한 부담요인으로 작용하고 있다.

[0004] 또한, 현재 고분자 전해질 연료전지 및 바나듐 레독스 흐름전지와 울트라전지에 주로 사용되는 나피온 고분자막의 경우 높은 투과율로 인해 에너지저장장치의 장기 구동에 한계가 있으며 이를 개선하고자 하는 대체 고분자 전해질 막의 개발이 활발히 진행중에 있다.

[0005] 한편, 대체 고분자 전해질 막으로 탄화수소계 고분자 전해질 막의 연구가 진행중이나, 수소/산소 가스 및 전해액의 투과와 OH 라디칼 및 바나듐 전해액 (VO^{2+})에 의한 높은 화학적 열화로 인해 에너지저장장치 적용에 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허공개번호 제 10-2019-0068065 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 다수의 연구결과 저가형 박테리아 셀룰로오스막을 지지체로 하는 고분자복합막 및 그 제조기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 다른 지지체보다 가격이 저렴하여 경제성이 우수한 박테리아셀룰로오스막을 이용하여 이온전도성을 향상시키고, 저항 및 투과도를 낮춤으로서 고분자 막의 선택성을 개선하며, 내화학성이 우수한 박테리아셀룰로오스막 기반의 고분자복합막 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 박테리아셀룰로오스막 기반의 고분자복합막을 포함함으로써 고이온전도성으로 인해 방전특성이 향상되고, 저항 및 투과도를 억제하여 에너지 효율이 향상되며, 고내구성으로 인해 장기 구동이 가능한 에너지저장장치 및 수처리장치를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 상세한 설명의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 목적 역시 당연히 포함될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 미세기공이 형성된 박테리아 셀룰로오스 막; 상기 미세기공을 채워서 형성되는 고분자함침층; 및 상기 셀룰로오스막 및 고분자함침층 표면에 형성되는 고분자코팅층;을 포함하는 고분자복합막을 제공한다.

[0012] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 고분자함침층 및 상기 고분자코팅층은 나피온, 3M 이오노머, 퓨미온 이오노머, 술폰화 폴리페닐렌옥사이드(sulfonated polypropyleneoxide), 술폰화 폴리이미드(sulfonated polyimide, S-PI), 술폰화 폴리아릴에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone, S-PAES), 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, S-PEEK), 술폰화 폴리벤즈이미다졸(sulfonated polybenzimidazole, S-PBI), 술폰화 폴리술폰(sulfonated polysulfone, S-PSU), 술폰화 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, S-PS), 술폰화 폴리포스파젠(sulfonated polyphosphazene) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 유기고분자로 구성된다.

[0013] 바람직한 실시예에 있어서, 무가습 상태에서 막의 두께는 5-200 ㎛이다.

[0014] 바람직한 실시예에 있어서, 복합막은 투명한 특성을 갖는다.

[0015] 또한, 본 발명은 유기고분자용액을 준비하는 단계; 상기 유기고분자용액을 박테리아 셀룰로오스막에 함침시켜 고분자함침층을 형성하는 단계; 상기 박테리아 셀룰로오스막 및 상기 고분자함침층의 표면에 고분자코팅층을 형성하여 전구체고분자막을 얻는 단계; 및 상기 전구체고분자막으로부터 고분자복합막을 얻는 단계;를 포함하는 고분자복합막 제조방법을 제공한다.

[0016] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 유기고분자용액에 포함된 유기고분자는 나피온, 3M 이오노머, 퓨미온 이오노머, 술폰화 폴리페닐렌옥사이드(sulfonated polypropyleneoxide), 술폰화 폴리이미드(sulfonated polyimide, S-PI), 술폰화 폴리아릴에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone, S-PAES), 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, S-PEEK), 술폰화 폴리벤즈이미다졸(sulfonated polybenzimidazole, S-PBI), 술폰화 폴리술폰(sulfonated polysulfone, S-PSU), 술폰화 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, S-PS), 술폰화 폴리포스파젠(sulfonated polyphosphazene) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상이다.

[0017] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 유기고분자용액에 포함된 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올을 포함하는 알콜계 용매 ; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란을 포함하는 에테르계 용매 ; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리모노부틸에테르를 포함하는 알콜 에테르계 용매 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논을 포함하는 케톤계 용매 ; N-메틸-2-피릴리디논, 2-피릴리디논, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 아미드계 용매 ; 디메틸술폭사이드, 디에틸술폭사이드를 포함하는 술폭사이드계 용매 ; 디에틸술폰, 테트라메틸렌 술폰을 포함하는 술폰계 용매 ; 아세토니트릴, 벤조니트릴을 포함하

는 니트릴 용매 ; 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민을 포함하는 아민계 용매 ; 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레레이트, 프로필프로피오네이트를 포함하는 에스테르계 용매 ; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트를 포함하는 카르복실산 에스테르계 용매 ; 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함하는 방향족 탄화수소계 용매 ; 헥산, 헵탄, 시클로헥산을 포함하는 지방족 탄화수소계 용매 ; 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄을 포함하는 할로겐화된 탄화수소계 용매 ; 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 니트로메탄, 니트로벤젠으로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[0018] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 고분자함침층을 형성하는 단계는 상기 박테리아 셀룰로오스막의 양단부를 텐션이 가해지도록 고정하고, 그 상면에서 하부로 중량이 가해지도록 중량물이 설치되어 유기고분자용액에 침지되도록 하는 단계; 및 상기 중량물을 상기 유기고분자용액에 침지된 박테리아 셀룰로오스막 상에서 다수회 이동시키는 과정을 반복수행하여 고분자함침층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0019] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전구체고분자막을 얻는 단계는 필링이 용이한 지지막을 준비하는 단계; 및 상기 지지막 상에 상기 고분자함침층이 형성된 박테리아셀룰로오스막과 상기 유기고분자용액을 캐스팅하여 고분자코팅층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0020] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 고분자복합막을 얻는 단계는 상기 전구체고분자막을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 전구체고분자막의 하부에 배치된 지지막을 제거하는 단계;를 포함한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 고분자복합막 또는 상술된 어느 하나의 제조방법으로 제조된 고분자복합막을 포함하는 에너지저장장치를 제공한다.

[0022] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 에너지저장장치는 레독스흐름전지, 연료전지 또는 울트라 전지인이다.

[0023] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 고분자복합막 또는 상술된 어느 하나의 제조방법으로 제조된 고분자복합막을 포함하는 수처리장치를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 상술된 본 발명에 의하면 다른 지지체보다 가격이 저렴하여 경제성이 우수한 박테리아셀룰로오스막을 이용하여 이온전도성을 향상시키고, 저항 및 투과도를 낮춤으로서 고분자 막의 선택성을 개선하며, 내화학성이 우수한 박테리아셀룰로오스막 기반 고분자복합막 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 에너지저장장치 및 수처리장치는 박테리아셀룰로오스막 기반의 고분자복합막을 포함함으로써 고이온전도성으로 인해 방전특성이 향상되고, 저항 및 투과도를 억제하여 에너지 효율이 향상되며, 고내구성으로 인해 장기 구동이 가능하다.

[0026] 본 발명의 이러한 기술적 효과들은 이상에서 언급한 범위만으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 실시를 위한 구체적 내용의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 효과 역시 당연히 포함된다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1a는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합막 제조에 대한 개념도 및 고분자 막 구조이고, 도 1b는 이를 기반으로 한 고분자 복합막 제조 방법에 관한 일 구현예이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합막의 화학적 구조 분석에 대한 FT-IR 데이터이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합막의 물리적 구조 분석에 대한 XRD 데이터이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합막의 모폴로지를 나타낸 것이다. ((a), (b), (c)는 BC막의 표면, 단면, EDX 데이터이고, (d), (e), (f)는 BC-PFSA 고분자 복합막의 표면, 단면, EDX 데이터이다.)

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합막의 함습율을 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합막의 IEC를 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합막의 이온전도도를 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도 8a 내지 도 8c는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합막의 VRFB 단위셀 성능 평가를 도시한 그래프이다.

도 9a 내지 도 9c는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합막의 제조과정, 외관 및 투명도를 보여주는 실험결과 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명에서 사용하는 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 발명의 설명에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성 요소는 제2 구성 요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성 요소도 제1 구성 요소로 명명될 수 있다.

[0030] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0031] 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다. 특히, 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등이 사용되는 경우 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되는 것으로 해석될 수 있다.

[0032] 시간 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~후에', '~에 이어서', '~다음에', '~전에' 등으로 시간 적 선후관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함한다.

[0033] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.

[0034] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

[0035] 본 발명의 기술적 특징은 다른 지지체보다 가격이 저렴하여 경제성이 우수한 박테리아셀룰로오스막을 지지체로 사용하면서도 이온전도성이 우수하고, 저항 및 물질투과가 낮으며, 중성, 산성 및 염기성 용액에서의 안정성이 우수한 고분자복합막 및 그 제조방법에 있다.

[0036] 즉, 박테리아 셀룰로오스 막은 미생물이 생산하는 박테리아 셀룰로오스로 이루어진 막을 의미하는데, 박테리아 셀룰로오스는 식물 셀룰로오스와는 달리 리그닌이나 헤미셀룰로오스가 전혀 없는 순수한 셀룰로오스 상태로 생산될 뿐만 아니라 나노사이즈의 fibril로 구성된다. 특히, 박테리아 셀룰로오스는 β-1,4 글루칸을 일차 구조로 20-50㎚인 fibril이 3차원 망상구조를 이루므로, 특정 조건에서 박테리아 셀룰로오스 생산균주를 정치 배양하면 배양액 표면에 얇은 막(pellicle) 형태의 도 1a에 도시된 바와 같이 박테리아 셀룰로오스 막을 얻을 수 있다. 이와 같이 박테리아 셀룰로오스 막은 고분자복합막을 위한 다른 지지체소재와 비교하여 가격이 매우 저렴하면서도 소재 자체의 특성상 매우 얇게 형성할 수 있어 저항을 감소시킬 수 있고 친수성기가 아주 많아서 이온전도성 고분자의 함침에 매우 유리한 효과가 있다.

[0037] 따라서, 본 발명의 고분자복합막은 미세기공이 형성된 박테리아 셀룰로오스 막; 상기 미세기공을 채워서 형성되는 고분자함침층; 및 상기 셀룰로오스막 및 고분자함침층 표면에 형성되는 고분자코팅층;을 포함한다.

[0038] 여기서, 박테리아 셀룰로오스 막(BC막)은 미생물 셀룰로오스 생산균주가 생산한 것이기만 하면 제한되지 않으나 Acetobacter xylinum을 호기전 조건에서 정치배양하여 얻은 pellicle일 수 있다.

[0039] 고분자함침층은 BC 막에 형성된 미세기공에 유기고분자가 채워져서 형성되는 것이고, 고분자코팅층은 고분자함침층 및 고분자함침층이 형성되지 않은 BC 막 표면을 유기고분자가 모두 덮도록 형성되는 것으로, 고분자함침층 및 고분자고팅층을 구성하는 유기고분자는 나피온, 3M 이오노머, 퓨미온 이오노머, 술폰화 폴리페닐렌옥사이드(sulfonated polypropyleneoxide), 술폰화 폴리이미드(sulfonated polyimide, S-PI), 술폰화 폴리아릴에테르

술폰(sulfonated polyarylethersulfone, S-PAES), 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, S-PEEK), 술폰화 폴리벤즈이미다졸(sulfonated polybenzimidazole, S-PBI), 술폰화 폴리술폰(sulfonated polysulfone, S-PSU), 술폰화 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, S-PS), 술폰화 폴리포스파젠(sulfonated polyphosphazene) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0040] 본 발명의 고분자복합막은 무가습 상태에서 막의 두께는 5-200 ㎛ 이고, 도 12b에 도시된 바와 같이 투명한 특성을 갖는다. 고분자복합막의 두께가 5㎛ 미만이면 기계적 물성이 낮아 에너지 저장 장치에 적용하기 어렵고, 200㎛를 초과하면 저항이 높아 에너지 저장 장치에 적용하기 어렵기 때문이다. 또한 고분자복합막은 완전 투명해야 하며, 불투명할 경우, 품질 불량으로 전도도 및 투과도 성능이 낮게 측정될 수 있다.

[0041] 다음으로, 본 발명의 고분자복합막 제조방법은 유기고분자용액을 준비하는 단계; 상기 유기고분자용액을 박테리아 셀룰로오스막에 함침시켜 고분자함침층을 형성하는 단계; 상기 박테리아 셀룰로오스막 및 상기 고분자함침층의 표면에 고분자코팅층을 형성하여 전구체고분자막을 얻는 단계; 및 상기 전구체고분자막으로부터 고분자복합막을 얻는 단계;를 포함한다.

[0042] 여기서, 유기고분자용액에 포함된 유기고분자는 상술된 유기고분자와 동일하고, 유기고분자용액에 포함된 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올을 포함하는 알콜계 용매 ; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란을 포함하는 에테르계 용매 ; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리모노부틸에테르를 포함하는 알콜 에테르계 용매 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논을 포함하는 케톤계 용매 ; N-메틸-2-피릴리디논, 2-피릴리디논, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 아미드계 용매 ; 디메틸술폭사이드, 디에틸술폭사이드를 포함하는 술폭사이드계 용매 ; 디에틸술폰, 테트라메틸렌 술폰을 포함하는 술폰계 용매 ; 아세토니트릴, 벤조니트릴을 포함하는 니트릴 용매 ; 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민을 포함하는 아민계 용매 ; 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레레이트, 프로필프로피오네이트를 포함하는 에스테르계 용매 ; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트를 포함하는 카르복실산 에스테르계 용매 ; 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함하는 방향족 탄화수소계 용매 ; 헥산, 헵탄, 시클로헥산을 포함하는 지방족 탄화수소계 용매 ; 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄을 포함하는 할로겐화된 탄화수소계 용매 ; 프로필렌카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 니트로메탄, 니트로벤젠으로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0043] 유기고분자용액을 준비하는 단계는 유기고분자를 용매에 일정함량으로 첨가 한 후 용해시켜 수행되는데, 일 구현예로서 유기고분자를 0.5~50% 고형분 기준으로 용매에 용해하여 제조할 수 있다. 0.5% 미만의 희석 농도로 제조할 경우 용매 비용이 과다할 수 있고, 50% 이상의 농도일 경우 혼합공정의 어려움이 있을 수 있다. 또한, 용매에 유기고분자가 용해되도록 5~55℃에서 기계적 혼합을 1~72시간 수행할 수 있는데, 5℃ 미만에서 혼합할 경우 유기 고분자 용액의 점성 증가로 혼합 및 제막이 어렵고, 55℃ 이상에서 혼합할 경우 용매 표면 증발로 인한 용액 농도의 변화 및 고분자 용액의 경화로 인해 고분자 전해질 막의 품질을 보장할 수 없기 때문이다.

[0044] 고분자함침층을 형성하는 단계는 박테리아 셀룰로오스막의 양단부를 텐션이 가해지도록 고정하고, 그 상면에서 하부로 중량이 가해지도록 중량물이 설치되어 유기고분자용액에 침지되도록 하는 단계; 및 중량물을 유기고분자용액에 침지된 박테리아 셀룰로오스막 상에서 다수회 이동시키는 과정을 반복수행하여 고분자함침층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다. 일 구현예로서 도 1b에 도시된 바와 같이 박테리아 셀룰로오스 막을 R2R 장비 양쪽 끝에 고정한 후, 박테리아 셀룰로오스 막의 중앙 부위를 바코터 또는 롤러로 상단에서 하단부로 중량이 가해지도록 고정한다. 그 후 고정된 박테리아 셀룰로오스 막에 텐션이 가해지도록 한 후, R2R 장비의 양쪽 끝 고정바를 좌우로 이동시킨다. 이 때, 박테리아 셀룰로오스 막은 하단에 위치한 유기고분자 용액조를 통과하면서 충분히 함침이 이뤄지도록 한다. 특히, 박테리아 셀룰로오스 막의 중앙에서 롤러로 고정한 부분이 박테리아셀룰로오스막에 유기고분자가 충분히 함침되도록 수차례 좌우로 반복하여 함침한다.

[0045] 전구체고분자막을 얻는 단계는 필링이 용이한 지지막을 준비하는 단계; 및 지지막 상에 고분자함침층이 형성된 박테리아셀룰로오스막과 유기고분자용액을 캐스팅하여 고분자코팅층을 형성하는 단계;를 포함한다. 일 구현예로서 지지막으로 필링이 용이한 이미드필름 준비하고, 준비된 이미드필름에 함침층이 형성된 박테리아 셀룰로오스막과 유기고분자 용액을 닥터블레이드로 캐스팅한 상태로 고분자코팅층이 형성된 전구체고분자막을 얻을 수 있다. 캐스팅 과정에서 제막된 최종 고분자복합막의 두께가 5~200㎛가 되도록 고분자코팅층의 두께를 조절할 수 있다.

[0046] 고분자복합막을 얻는 단계는 전구체고분자막을 건조하는 단계; 및 건조된 전구체고분자막의 하부에 배치된 지지

막을 제거하는 단계;를 포함한다. 여기서, 전구체고분자막의 건조 과정은 20~200℃에서 단계적으로 건조하여 잔존 용매를 제거할 수 있다. 20℃ 이하에서 건조할 경우 건조시간이 오래 걸려 상업성이 낮고, 200℃ 이상에서 건조할 경우 결정성 증가에 의한 전도도 저하, 가온에 따른 경제성 저하 및 고분자 막의 품질 저하가 나타날 수 있다. 지지막의 제거는 건조된 전구체고분자막 하부에 배치된 지지막을 전구체고분자막의 손상 없이 제거할 수 있기만 하면 공지된 모든 방법을 사용할 수 있는데, 일 구현예로서 건조된 전구체고분자막을 정제수 수조에 넣고 지지막을 필링하여 고분자복합막을 얻을 수 있다.

[0047] 다음으로, 본 발명의 에너지저장장치는 상술된 구성의 고분자복합막을 포함하는데, 고분자복합막을 포함하는 에너지저장장치라면 제한되지 않으나, 레독스흐름전지, 연료전지 또는 울트라 전지일 수 있다. 특히, 본 발명의 에너지저장장치는 고분자복합막의 고이온전도성으로 인해 방전특성이 향상되고, 저항 및 투과도를 억제하여 에너지 효율이 향상되며, 고내구성으로 인해 장기 구동이 가능하다.

[0048] 다음으로, 본 발명의 수처리장치는 상술된 구성의 고분자복합막을 포함하는데, 고분자복합막의 고이온전도성, 낮은 저항 및 투과도, 내화학성 및 고내구성으로 인해 성능의 향상은 물론 장기 구동이 가능하다.

[0049] 실시예 1

[0050] 1. 유기고분자용액을 준비하는 단계

[0051] IPA/water=1:1 혼합 용매에 나피온 이오노머를 용해시켜 10wt% 나피온 고분자용액을 준비하였다.

[0052] 2. 박테리아 셀룰로오스 막 준비

[0053] 다음과 같이 cetobacter xylinum KJ1을 배양하여 박테리아 셀룰로오스막을 준비하였다.

[0054] Acetobacter xylinum KJ1을 Bacterial cellulose 생산균주로 사용하여 Glu-Fruc 배지에서 생산하였다. (배지의 주성분은 0.5%(w/v) glucose, 1.5%(w/v) fructose, 0.5%(w/v) yeast extract, 0.5%(w/v) peptone, 0.27% sodium phosphate (Na2HPO4), 0.12%(w/v) citric acid로 구성, 1 M HCl 용액으로 pH 5.25로 조정) Acetobacter xylinum KJ1을 Gluc-Fruc 고체배지에서 배양한 colony 한 개를 취하여 Gluc-Fruc 배지 100 ml에 접종한 후 30℃에서 36시간 전 배양하고 이를 homogenizer(Nissei, A-7) 10,000 rpm에서 1 min 동안 분쇄한 후 본 배양액의 4%로 접종하여 30℃, pH 5.25, 10일 동안 정치 배양하였다. 생산된 Bacterial cellulose의 pellicle은 0.1 M NaOH 용액에 넣어 80 ℃에서 20분간 끓여 균체를 용해시킨 후, 증류수로 수회 수세하고 4 ℃에서 침지시켜 보관하며 24시간 단위로 3일간 증류수를 교체해 가면서 pellicle이 흰색이 될 때까지 계속 반복 수세한 후 보관하였다.

[0055] 3. 고분자함침층을 형성하는 단계

[0056] 준비된 박테리아 셀룰로오스 막의 양단부를 도 1b에 도시된 바와 같이 R2R 장비 양쪽 끝에 고정한 후, 박테리아 셀룰로오스 막의 일정부위를 바코터 또는 롤러로 상단에서 하단부로 중량이 가해지도록 고정하였다. 이와 같이 박테리아 셀룰로오스 막에 텐션이 가해지도록 고정한 후, R2R 장비의 양쪽 끝 고정바를 좌우로 이동시킨다. 이때, 박테리아 셀룰로오스 막은 하단에 위치한 유기고분자 용액조에 채워진 나피온 고분자용액을 통과하면서 충분히 함침이 이루어지도록 하였다. 특히, 박테리아 셀룰로오스 막에서 롤러로 고정한 부분이 충분히 함침되도록 수차례 좌우로 반복하여 함침하여 박테리아 셀룰로오스 막에 형성된 미세기공이 채워지고 일부는 박테리아 셀룰로오스 막 표면에 코팅되도록 나피온고분자로 된 고분자함침층을 형성하였다.

[0057] 4. 고분자복합막을 얻는 단계

[0058] 필링이 용이한 이미드필름을 지지막으로 준비하고, 준비된 이미드필름 상에 함침층이 형성된 박테리아 셀룰로오스 막과 나피온용액을 배치하고 닥터블레이드로 캐스팅하여 고분자코팅층을 형성하였다. 그 후 캐스팅한 상태로 50℃오븐에서 12시간 동안 건조하여 전구체고분자막을 얻었다. 전구체고분자막에서 하부에 있는 지지막 즉 이미드필름을 제거하기 위해 전구체고분자막을 정제수 수조에 넣어 이미드필름을 필링하여 에너지 저장장치 또는 수처리장치에 사용 가능한 고분자복합막1(BC-PFSA membrane; BC/Nafion)을 완성하였다. 여기서, 완성된 고분자복합막의 두께는 100㎛였다. 캐스팅 과정에서 고분자코팅층의 두께를 조절하여 최종적으로 얻어지는 고분자복합막의 두께를 조절할 수 있다.

[0059] 실시예 2

[0060] IPA/water=1:1 혼합 용매에 3M 이오노머를 용해시켜 10wt% 3M 고분자용액을 준비한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 고분자복합막2(BC/3M)를 얻었다.

[0061] 실시예 3

[0062] IPA/water=1:1 혼합 용매에 퓨미온 이오노머를 용해시켜 10wt% 퓨미온 고분자용액을 준비한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 고분자복합막3(BC/Fumatech)을 얻었다.

[0063] 실시예 4

[0064] 다음과 같이 유기고분자용액을 준비한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 고분자복합막4(BC/sPPO)를 얻었다.

[0065] 부피 300ml 3구 비커에 10g의 PPO와 Chloroform을 넣고 3wt% 용액을 만들고 강하게 교반한 후, 상기 제조된 용액에 Chloroform에 용해된 5wt%의 CSA 용액을 만들어 24시간 동안 상온에서 적하시켜 강하게 교반시켰다. 얻어진 고체 설폰화폴리페닐렌옥사이드(sulfonated polyphenylene oxide ;sPPO)를 증류수에 세척하고 건조 후 NMP에 용해하여 10wt%의 sPPO 유기 고분자 용액을 준비하였다.

[0066] 실시예 5

[0067] 다음과 같이 유기고분자용액을 준비한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 고분자복합막5를 얻었다.

[0068] 부피 300ml 3구 비커에 10g의 PPO와 Chloroform을 넣고 3wt% 용액을 만들고 강하게 교반한 후, 상기 제조된 용액에 Chloroform에 용해된 5wt%의 CSA 용액을 만들어 24시간 동안 상온에서 적하시켜 강하게 교반시켰다. 얻어진 고체 설폰화폴리페닐렌옥사이드(sulfonated polyphenylene oxide ;sPPO)를 증류수에 세척하고 건조 후 sPPO 고분자를 획득하였다. 건조된 sPPO 12g을 20분 동안 3구 반응기에서 용해한 후, N-bromosuccinimide(NBS) 9.8g과 AIBN 0.5g을 넣고 교반한다. 이때, 반응기내 교반 속도는 최대한 빠르게하여, 반응시간 3.5시간 동안 진행한다. 7시간 경과 후, 반응기의 온도를 140℃에서 3시간 이상 유지해주었다. IPA 세척 과정을 진행하고 나서, 반응물을 Chloroform 120cc에 침전시켜서 재분해시켰다. 상기 용액을 IPA에서 침전과정과 필터링을 통해, 브롬화된 방향족 탄화수소계 고분자 즉 bsPPO를 얻었다. 얻어진 bsPPO는 진공상태하의 55℃의 오븐에서 하루 동안 건조시켰다. 상기 bsPPO를 NMP에 용해하여 10wt%의 bsPPO 유기 고분자 용액을 준비하였다.

[0069] 비교예

[0070] 본 발명에서 제조한 고분자 막의 성능을 비교하기 위해 상용 과불화수소계 고분자막(PFSA membrane; Nafion) 및 실시예1에서 준비된 박테리아 셀룰로오스 막(BC막/BC membrane)과 F-940-RFS(Fumatech의 강화막)를 준비하였다.

[0071] 실험예 1

[0072] 실시예에서 제조된 고분자 복합막의 효과적인 제막 여부를 확인하고자 특히, 고분자복합막1(BC-PFSA membrane)을 FT-IR로 450 ~ 4000 cm-1 범위까지 분석하고 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0073] 도 2에 도시된 바와 같이, 하이드록실 그룹이 많은 BC 막은 3350 cm-1 근처에서 broad한 피크를 관찰할 수 있었다. PFSA막은 980, 1080 cm-1 근처에서 -SO3H 그룹의 -OH stretching peak을 확인할 수 있었다. 또한 BC 막에 PFSA를 도입한 고분자복합막1(BC-PFSA membrane)은 상기 두 구성품의 특성피크인 3350 cm-1 근처에서 broad한 하이드록실 그룹의 피크를 관찰할 수 있었으며, 980, 1080 cm-1 근처에서 PFSA막의 -SO3H 그룹 stretching peak을 확인할 수 있었다. 이를 통해 BC기반 고분자복합막이 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있다.

[0074] 실험예 2

[0075] 실시예에서 제조된 고분자 복합막의 물리적 구조를 확인하고자 특히, 고분자복합막1(BC-PFSA membrane)의 WAXD를 2Θ = 10° ~ 50° 범위에서 관찰하였고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0076] 도 3에 도시된 바와 같이 C-H 그룹의 배열이 잘 이루어진 BC 막은 2Θ = 23° 근처에서 다소 강한 결정성 피크를 확인할 수 있었다. PFSA 막은 2Θ = 18° 근처에서 amorphous region과 crystalline region을 함께 관찰할 수 있었다. 또한 BC 막을 기반으로 PFSA를 도입한 고분자복합막1(BC-PFSA membrane)은 상기 두 구성품의 결정성 특성피크를 2Θ = 18°, 23° 근처에서 모두 관찰할 수 있었다. 이를 통해 BC기반 고분자복합막이 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있다.

[0077] 실험예 3

[0078] 실시예에서 제조된 고분자 복합막의 표면/단면 모폴로지 분석을 위해 특히, 고분자복합막1(BC-PFSA membrane)의

SEM 이미지를 확인하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서, (a), (b), (c)는 BC막의 표면, 단면, EDX 데이터이고, (d), (e), (f)는 BC-PFSA 고분자 복합막의 표면, 단면, EDX 데이터이다.

[0079] 도 4의 (a) 내지 (f)에 도시된 바와 같이 성공적으로 제조된 고분자복합막1(BC-PFSA membrane)은 표면이 non-woven type의 fiber 조직을 보여주었고, 단면은 BC 지지체에 PFSA가 완벽하게 함침된 형태를 확인할 수 있었다. 이를 통해 BC 기반 강화막이 성공적으로 제조되었음을 재확인할 수 있었다. 한편, 고분자복합막1(BC-PFSA membrane)의 표면 및 단면은 모두 smooth한 형태로 나타남을 확인하였다.

[0080] 실험예 4

[0081] 실시예에서 제조된 고분자 복합막의 함수율 분석을 위해 특히, 실시예3에서 얻어진 고분자복합막3(BC/Fumatech)과 비교예복합막들(BC, F-940-RFS)의 시편을 각각 4 × 4 ㎠ 크기로 5개씩 자르고 진공오븐 50도 분위기에서 12시간 건조한 후, 건조한 시편의 중량을 측정하였다. 건조한 시편을 상온으로 유지되는 DI water bath에서 12시간 담근 후, 시편의 중량을 측정하였다. 건조 전후의 중량비를 바탕으로 함수율을 계산하고 그 결과를 도 5에 나타냈다.

[0082] 도 5에 도시된 바와 같이, BC막은 약 125% 정도의 함수율을 나타내었다. 이는 BC 화학 구조상 하이드록실 그룹이 많아 친수성이 매우 큰 특징으로 인해 함수량이 높게 나타난 것으로 이해할 수 있다. 하지만, 지지체로 박테리아셀룰로오스를 사용한 본 발명의 고분자 복합막의 경우 상용 강화막과 동등 수준의 함수율을 달성하였음을 알 수 있다. 이것은 본 발명의 고분자복합막에서 BC막의 함수특성이 제어되는 것을 보여준다.

[0083] 실험예 5

[0084] 실시예에서 제조된 고분자 복합막의 IEC 분석을 위해 특히, 실시예3에서 얻어진 고분자복합막3(BC/Fumatech)과 비교예복합막들(BC, F-940-RFS)의 시편을 각각 4 × 4 ㎠ 크기로 자르고, 0.1M NaOH 용액 30cc에 12시간 함침하였다. NaOH로 처리한 고분자복합막 및 비교예복합막들을 DI water로 세척하고, 0.1M H2SO4 용액 30cc에 12시간 담가두었다. 황산 수용액 중에 있는 고분자복합막 및 비교예복합막들 시편을 제거한 후, 황산 수용액을 0.01M NaOH용액으로 중화 적정하여 고분자복합막 및 비교예복합막들을 담가두었던 황산 수용액의 농도를 각각 측정하였다. 측정한 농도를 바탕으로 이온교환용량을 측정하고 그 결과를 도 6에 나타냈다.

[0085] 도 6에 도시된 바와 같이, 하이드록실 그룹만 존재하는 BC 막은 IEC값이 0.18 mmeq/g으로 낮게 측정되었으나, 본 발명의 고분자 복합막의 경우 상용 강화막과 동등 수준의 IEC 값을 달성하였음을 알 수 있다.

[0086] 실험예 6

[0087] 실시예에서 제조된 고분자 복합막의 이온전도도 분석을 위해 특히, 실시예3에서 얻어진 고분자복합막3(BC/Fumatech)과 비교예복합막들(BC, F-940-RFS)의 완전 함습된 시편을 각각 1 × 6 ㎠ 크기로 자르고, 전도도 측정 셀에 고정하였다. 전도도 측정 셀을 수조에 완전 함침시킨 후, FRA에 단자간 연결하였다. FRA로 막의 교류저항 (임피던스) 데이타를 확보하여 전도도를 계산한 후, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0088] 도 7에 도시된 바와 같이, 하이드록실 그룹외 이온전도성 사이트가 존재하지 않는 BC 막은 이온전도도가 0.005S/cm로 매우 낮게 측정되었으나, BC 기반 강화막인 고분자복합막3(BC/Fumatech)은 0.08S/cm로 상용 강화막인 F-940-RFS에 근접한 이온전도도 값을 확인할 수 있었다. 이는 복합막에 도입된 고분자가 이온전달 채널 형성에 크게 도움을 준 결과로 판단된다.

[0089] 실험예 7

[0090] 실시예에서 제조된 고분자 복합막의 단위셀 초기 성능 분석을 위해 특히, 실시예1에서 얻어진 고분자복합막1(BC-PFSA)과 비교예복합막들(BC, Nafion)의 완전 함습된 막 시편을 각각 10 × 10 ㎠ 크기로 자르고, 단위셀에 전극과 함께 조립한 후, 전해액(1.5M $VOSO_4$/3M H_2SO_4)을 공급하여 단위셀을 운전하였다. 단위셀 운전 후, 쿨롱 효율, 전압 효율, 에너지 효율을 계산하여 그 결과를 도 8a 내지 도 8c에 나타내었다.

[0091] 도 8a 내지 도 8c에 도시된 바와 같이, 다공성인 BC 막은 전해액의 투과가 발생하고 전도도가 낮아 효율(쿨롱 효율, 전압 효율, 에너지 효율)이 낮게 형성되었으나, BC 기반 복합막인 고분자복합막1(BC-PFSA membrane)은 투과가 제어되고, 전도도가 높아 효율(쿨롱 효율, 전압 효율, 에너지 효율)이 만족스럽게 관찰됨을 확인할 수 있었다. 즉, 상용 나피온 막이 가장 우수한 성능을 보여주었으나, 본 발명에서 제조한 고분자 복합막도 나피온에 상응하는 수준의 성능을 달성하는 것을 보여주기 때문에, 본 발명의 BC 기반 복합막이 VRFB와 같은 에너지 디바이스에 성공적으로 적용 가능함을 확인할 수 있다.

[0092] 실험예 8

[0093] 실시예에서 제조된 고분자 복합막1 내지 5의 외관 및 투명도 분석을 위해 실시예들에서 고분자복합막1 내지 5가 제조되는 과정 및 제조된 고분자복합막의 외관을 관찰하기 위해 전남대학교 로고 위에 제조된 고분자복합막을 놓은 후 사진을 찍어 그 결과를 각각 도 9a 내지 도 9c에 나타내었다.

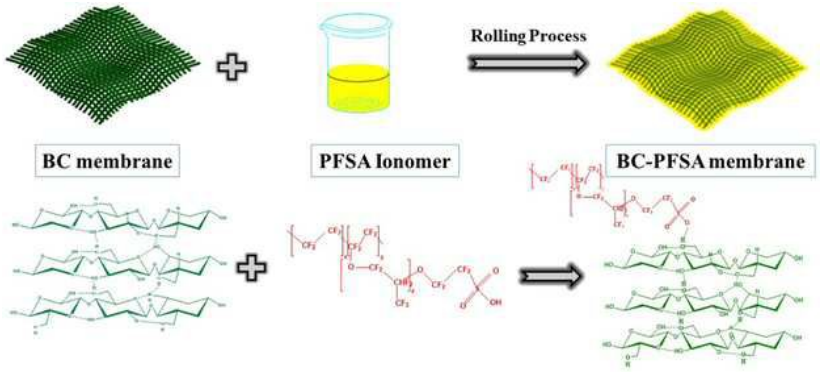
[0094] 도시된 바와 같이, 본 발명의 BC 기반 고분자복합막 제조방법에 의해 투명한 고분자 막을 제조할 수 있었는데, 특히 도 9c는 고분자복합막5의 확대도로서 거의 완전한 투명도가 확보되는 것을 알 수 있다. 또한, 모든 고분자복합막이 상용 강화막으로 사용하기에 적합한 두께의 막으로 잘 형성되고, defect와 같은 불량이 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

[0095] 이상의 실험결과로부터, 본 발명의 실시예에 따른 고분자복합막 및 그 제조방법에 의하면 지지체로 다른 지지체보다 가격이 저렴하여 경제성이 우수한 저가형 박테리아셀룰로오스 박막이 사용될 뿐만 아니라, 기존 나피온 상용막 또는 강화막보다 불소계 고분자의 도입량이 적지만 이온전도성이 우수하고, 저항 및 물질투과가 낮으며, 중성, 산성 및 염기성 용액에서의 안정성이 우수한 특성을 가지므로, 제조단가를 절감하면서도 상용 강화막에 준하는 특성을 갖는 고분자복합막을 획득할 수 있음을 알 수 있다.

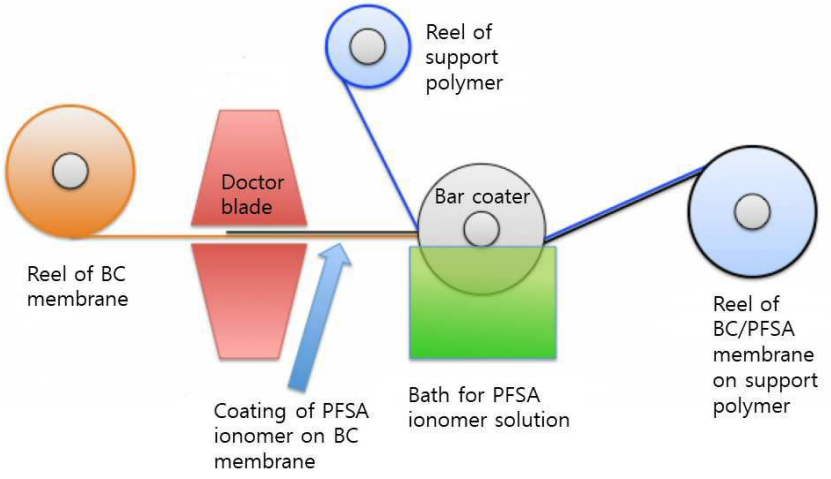
[0096] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

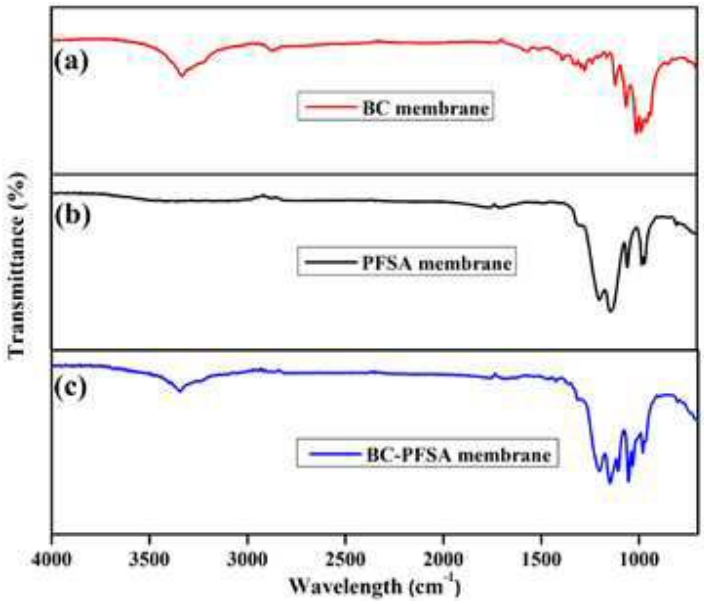
도면1a



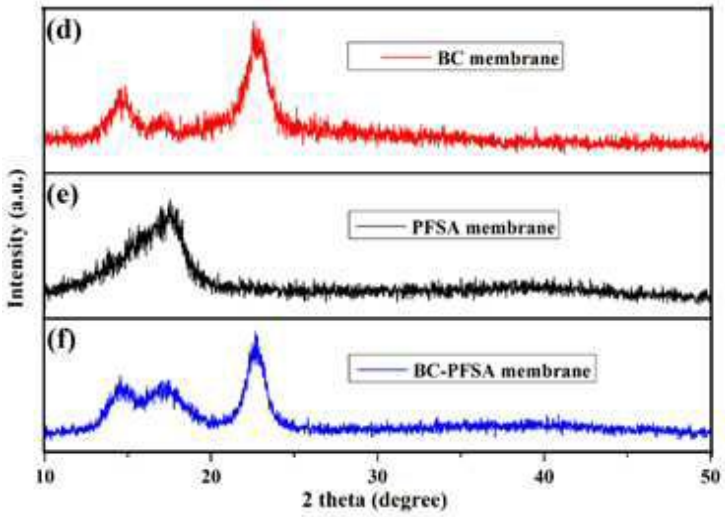
도면1b



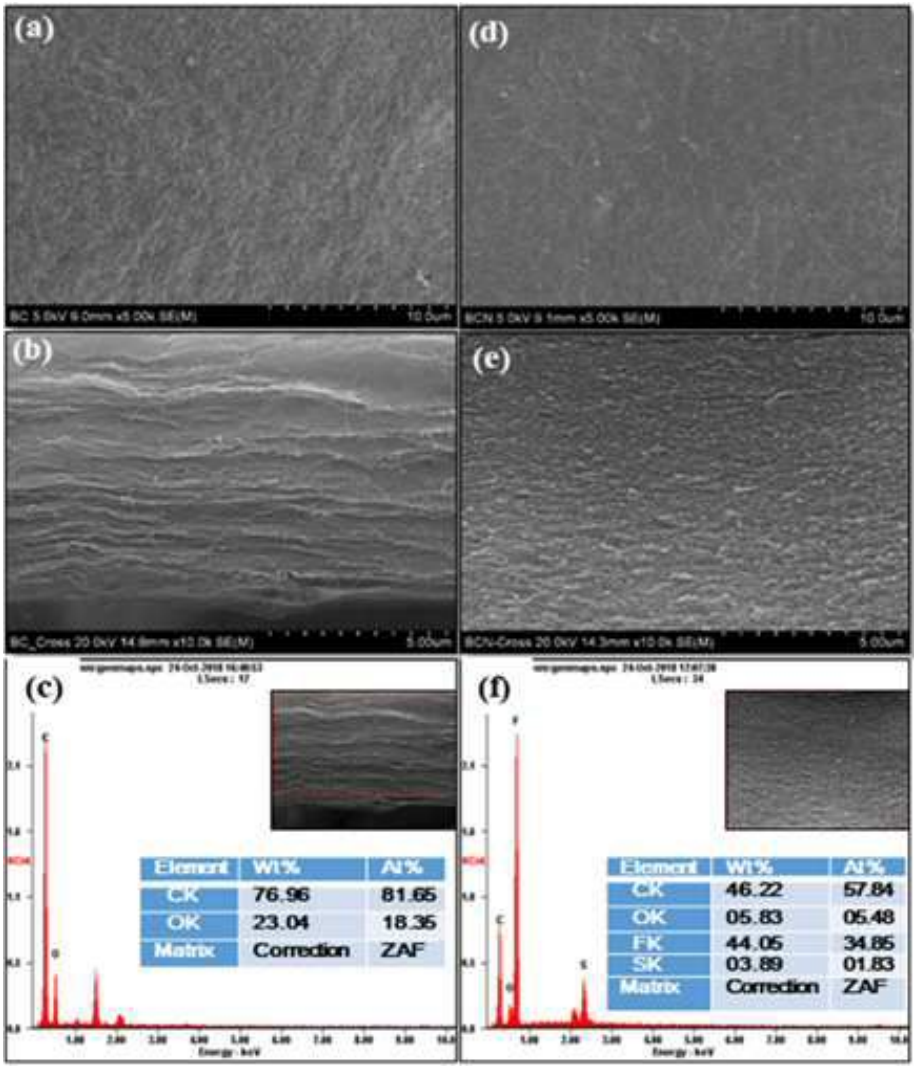
도면2


(a)
BC membrane
(b)
PFSA membrane
(c)
BC-PFSA membrane
Transmittance (%)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavelength (cm-1)

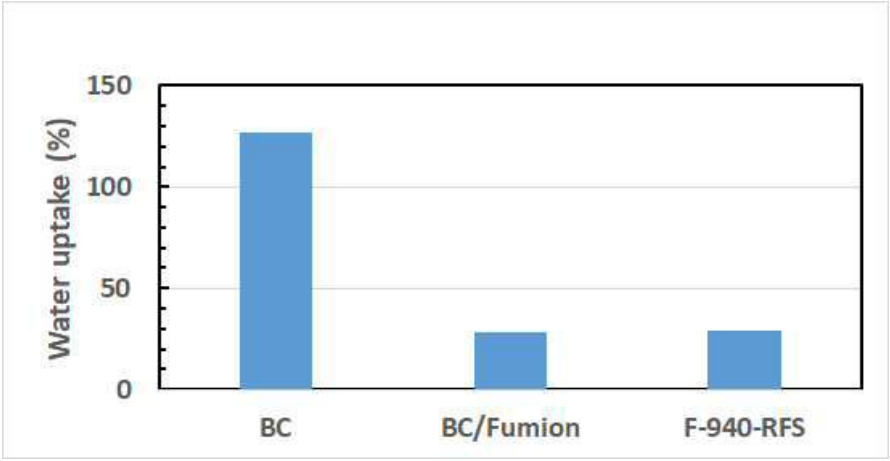
도면3


(d)
BC membrane
(e)
PFSA membrane
(f)
BC-PFSA membrane
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
2 theta (degree)

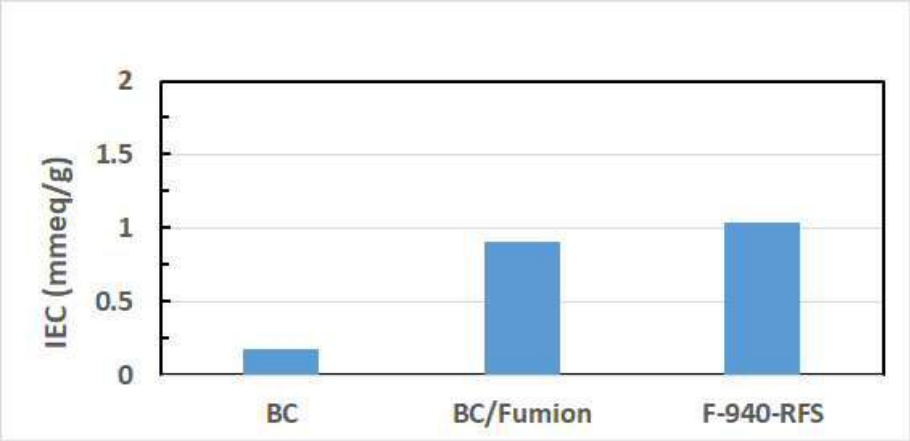
도면4


(a)
(d)
(b)
(e)
(c)
Element Wt% At%
CK 76.96 81.65
OK 23.04 18.35
Matrix Correction ZAF
(f)
Element Wt% At%
CK 46.22 57.84
OK 05.83 05.48
FK 44.05 34.85
SK 03.89 01.83
Matrix Correction ZAF

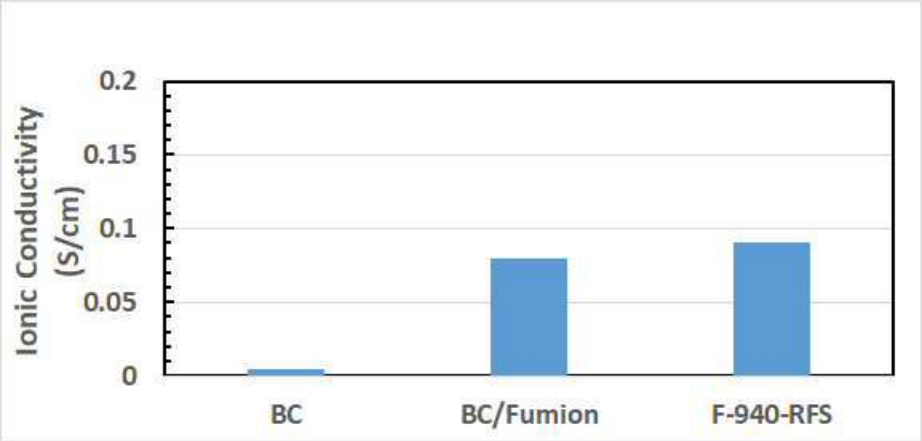
도면5


Water uptake (%)
150
100
50
0
BC
BC/Fumion
F-940-RFS

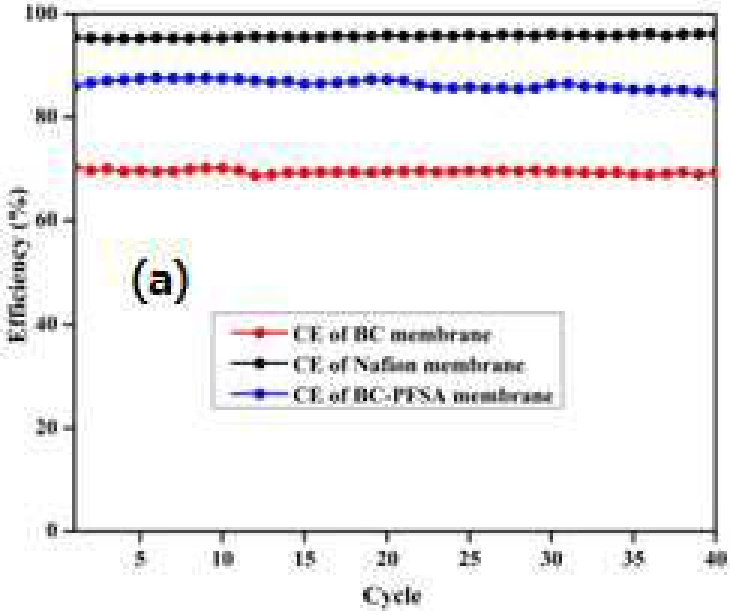
도면6


IEC (mmeq/g)
2
1.5
1
0.5
0
BC
BC/Fumion
F-940-RFS

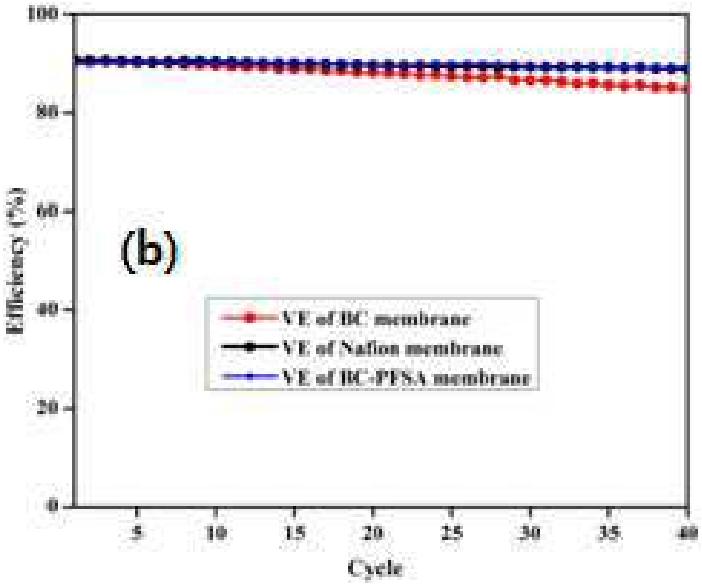
도면7


Ionic Conductivity (S/cm)
0.2
0.15
0.1
0.05
0
BC
BC/Fumion
F-940-RFS

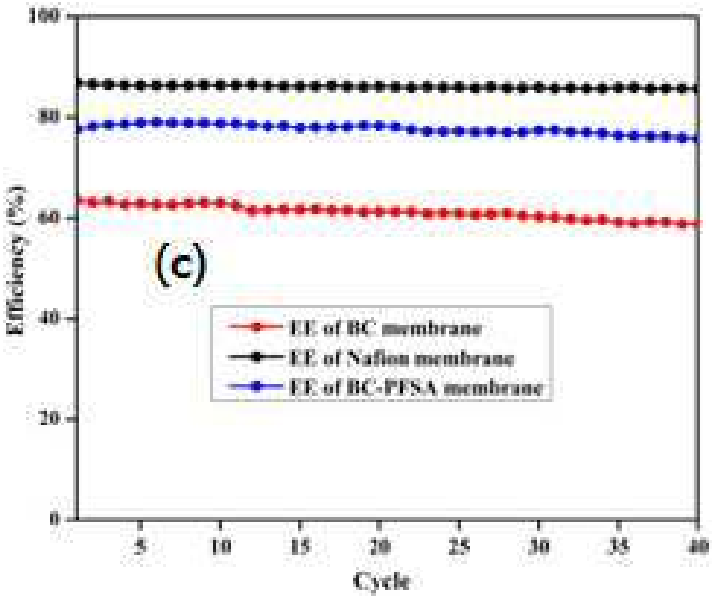
도면8a


Efficiency (%)
100
80
60
40
20
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Cycle
(a)
CE of BC membrane
CE of Nafion membrane
CE of BC-PFSA membrane

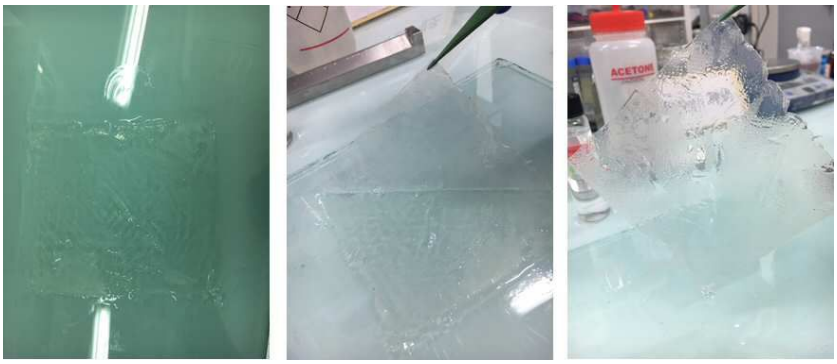
도면8b



도면8c



도면9a



도면9b


BC/Nafion
BC/Fumatech
BC/3M
BC/sPPO

도면9c


전남대학교
CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY