

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 9월 6일 (06.09.2019)

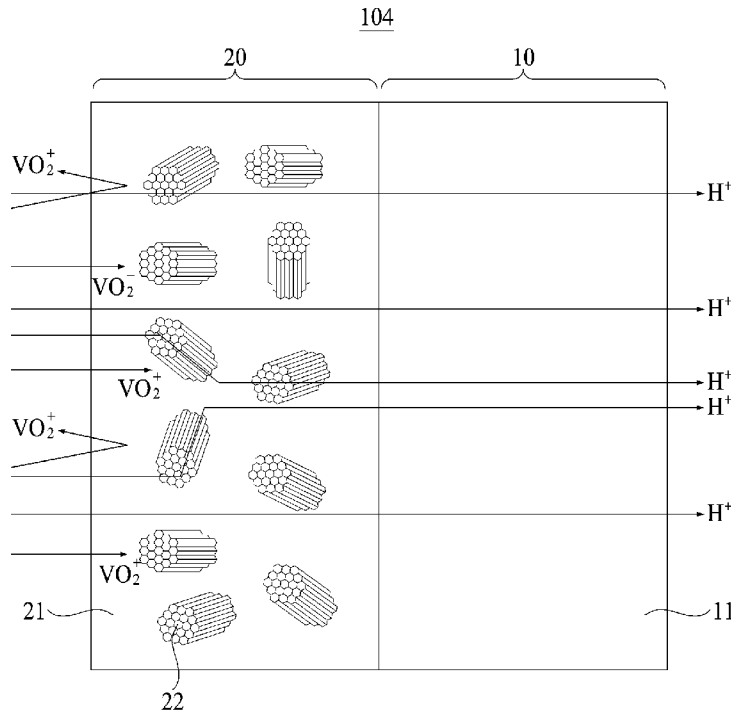


(10) 국제공개번호
WO 2019/168321 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 8/1051* (2016.01) *H01M 8/18* (2006.01)
H01M 8/1053 (2016.01) *H01M 8/1067* (2016.01)
H01M 8/1058 (2016.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/002318
- (22) 국제출원일: 2019년 2월 26일 (26.02.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0024716 2018년 2월 28일 (28.02.2018) KR
10-2018-0024717 2018년 2월 28일 (28.02.2018) KR
- (71) 출원인: 코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.) [KR/KR]: 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박중화 (PARK, Jung-Hwa); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 이동훈 (LEE, Dong-Hoon); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 김나영 (KIM, Na-Young); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 이은수 (LEE, Eun-Su); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 염승집 (YUM, Seung-Jib); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 천문 (ASTRAN INT'L IP GROUP); 06225 서울시 강남구 역삼로 233, 5층 (역삼동, 신성빌딩), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

(54) Title: ION EXCHANGE MEMBRANE AND ENERGY STORAGE DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 이온 교환막 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치



(57) Abstract: The present invention relates to an ion exchange membrane and an energy storage device comprising same, wherein the ion exchange membrane comprises: a polymer membrane comprising an ion conductor; and any one ion permeation inhibiting additive selected from the group consisting of a columnar porous metal oxide, crown ether, a nitrogen-containing cyclic compound, and a mixture thereof. In the ion exchange membrane, the size of a channel through which ions permeate is limited or an additive capable of trapping ions is introduced into an ion movement path, so that the permeation of ions is prevented, leading to the improvement of voltage efficiency and the prevention of deterioration.

WO 2019/168321 A1

MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 이온 교환막 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치에 관한 것으로서, 상기 이온 교환막은 이온 전도체를 포함하는 고분자 막, 그리고 기둥 형상의 다공성 금속 산화물, 크라운 에테르(crown ether), 함질소 고리 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 균에서 선택되는 어느 하나의 이온 투과 방지 첨가제를 포함한다. 상기 이온 교환막은 이온의 투과가 일어나는 채널의 크기를 제한하거나, 이온이 이동하는 경로에 이온을 포집할 수 있는 첨가제를 도입하여, 이온의 투과를 방지하고, 이를 통해 전압 효율이 향상되고 열화가 방지된다.

명세서

발명의 명칭: 이온 교환막 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치 기술분야

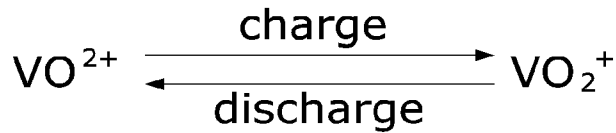
- [1] 본 발명은 이온 교환막 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이온의 투과가 일어나는 채널의 크기를 제한하거나, 이온이 이동하는 경로에 이온을 포집할 수 있는 첨가제를 도입하여, 이온의 투과를 방지하고, 이를 통해 전압 효율이 향상되고 열화가 방지된 이온 교환막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 화석 연료의 고갈과 환경 오염에 대한 문제를 해결하기 위하여 사용 효율을 향상시킴으로써 화석 연료를 절약하거나 재생 가능한 에너지를 보다 많은 분야에 적용하고자 하는 노력이 이루어지고 있다.
- [3] 태양열 및 풍력과 같은 재생 가능한 에너지원은 이전보다 더 많이 효율적으로 사용되고 있으나, 이들 에너지원은 간헐적이며 예측 불가능하다. 이러한 특성으로 인해 이들 에너지원에 대한 의존도가 제한되며, 현재 일차전력원 중 재생에너지원이 차지하는 비율은 매우 낮다.
- [4] 재충전 가능한 전지(rechargeable battery)는 단순하고 효율적인 전기 저장 방법을 제공하므로 이를 소형화하여 이동성을 높여 간헐적 보조 전원이나 랩탑, 태블릿 PC, 휴대전화 등의 소형가전의 전원으로 활용하고자하는 노력이 지속되고 있다.
- [5] 그 중 레독스 플로우 전지(RFB; Redox Flow Battery)는 전해질의 전기 화학적인 가역 반응에 의한 충전과 방전을 반복하여 에너지를 장기간 저장하여 사용할 수 있는 2차 전지이다. 전지의 용량과 출력 특성을 각각 좌우하는 스택과 전해질 탱크가 서로 독립적으로 구성되어 있어 전지 설계가 자유로우며 설치 공간 제약도 적다.
- [6] 또한, 상기 레독스 플로우 전지는 발전소나 전력계통, 건물에 설치해 급격한 전력 수요 증가에 대응할 수 있는 부하 평준화 기능, 정전이나 순간저전압을 보상하거나 억제하는 기능 등을 가지고 있으며 필요에 따라 자유롭게 조합할 수 있는 매우 유력한 에너지 저장 기술이며 대규모 에너지 저장에 적합한 시스템이다.
- [7] 상기 레독스 플로우 전지는 일반적으로 두 개의 분리된 전해질로 구성된다. 하나는 음성 전극 반응에서 전기 활성 물질을 저장하며 다른 하나는 양성 전극 반응에 사용된다. 실제 레독스 플로우 전지에서 전해질 반응은 양극과 음극에서 서로 상이하며 전해질액 흐름 현상이 존재하므로 양극 쪽과 음극 쪽에서 압력차가 발생한다. 대표적인 레독스 플로우 전지인 전바나듐계 레독스 플로우 전지에서 양극 및 음극 전해질의 반응은 각각 하기 반응식 1 및 반응식 2와 같다.

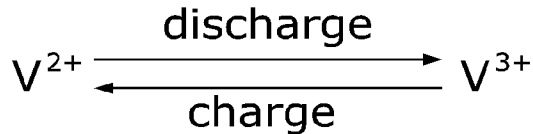
[8] [반응식 1]

[9]



[10] [반응식 2]

[11]



[12] 따라서, 상기 양 전극에서의 압력차를 극복하고 충전과 방전을 반복하여도 우수한 전지 성능을 나타내기 위해서는 물리적, 화학적 내구성이 향상된 이온 교환막을 필요로 하며, 상기 레독스 플로우 전지에서 상기 이온 교환막은 시스템 중 약 10 % 수준에 이르는 가격을 차지하고 있는 핵심 소재이다.

[13] 이처럼, 상기 레독스 플로우 전지에서 상기 이온 교환막은 전지 수명과 가격을 결정하는 핵심 부품으로 상기 레독스 플로우 전지의 상용화를 위해서는 상기 이온 교환막의 이온의 선택 투과성이 높아서 바나듐 이온의 크로스오버(crossover)가 낮아야 하고, 전기적 저항이 작아서 이온 전도도가 높아야 하고, 기계적 및 화학적으로 안정하여 내구성이 높으면서도 가격이 저렴해야 한다.

[14] 한편, 현재 이온 교환막으로 상용화된 고분자 전해질 막은 수십 년 동안 사용되었을 뿐 아니라 꾸준히 연구되고 있는 분야로서, 최근에도 직접메탄올 연료전지(DMFC; direct methanol fuel cell)나 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC; polymer electrolyte membrane fuel cell, proton exchange membrane fuel cell), 레독스 플로우 전지, 수처리 장치(Water purification) 등에 사용되는 이온을 전달하는 매개체로서 이온 교환막에 대한 수많은 연구가 활발히 진행되고 있다.

[15] 현재 이온 교환막으로 널리 사용되는 물질은 미국 듀폰사의 과불화 술폰산기 함유 고분자인 나피온(Nafion)TM 계열막이 있다. 이 막은 포화 수분 함량일 때, 상온에서 0.08 S/cm의 이온 전도성과 우수한 기계적 강도 및 내화학성을 가지며, 자동차용 연료전지에 이용될 만큼 전해질막으로서 안정적인 성능을 가지고 있다. 또한, 이와 유사한 형태의 상용막으로는 아사히 케미칼스(Asahi Chemicals)사의 아시플렉스-에스(Aciplex-S)막, 다우케미칼스(Dow Chemicals)사의 다우(Dow)막, 아사히 글래스(Asahi Glass)사의 플레미온(Flemion)막, 고어 & 어쏘시에이트(Gore & Associate)사의 고어셀렉트(GoreSelcet)막 등이 있으며, 캐나다의 발라드 파워 시스템(Ballard Power System)사에서 알파 또는 베타 형태로 과불소화된 고분자가 개발 연구 중에 있다.

[16] 그러나, 상기 막들은 가격이 고가이며 합성 방법이 까다로워 대량 생산의 어려움이 있을 뿐만 아니라, 레독스 흐름전지와 같은 전기에너지 시스템에서

크로스오버 현상, 높은 온도나 낮은 온도에서 낮은 이온 전도도를 갖는 등의 이온 교환막으로서 효율성이 크게 떨어지는 단점을 가지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 본 발명의 목적은 이온의 투과가 일어나는 채널의 크기를 제한하거나, 이온이 이동하는 경로에 이온을 포집할 수 있는 첨가제를 도입하여, 이온의 투과를 방지하고, 이를 통해 전압 효율이 향상되고 열화가 방지된 이온 교환막을 제공하는 것이다.
- [18] 본 발명의 다른 목적은 상기 이온 교환막을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [19] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이온 전도체를 포함하는 고분자 막, 그리고 기둥 형상의 다공성 금속 산화물, 크라운 에테르(crown ether), 함질소 고리 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 이온 교환막을 제공한다.
- [20] 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 기둥 형상을 가지며, 상기 기둥의 높이 방향을 따라 연장되며 상기 기둥을 관통하는 복수개의 기공을 포함하는 다공성 금속 산화물일 수 있다.
- [21] 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물의 기공 크기는 0.35 nm 내지 1.2 nm일 수 있다.
- [22] 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 높이가 3 nm 내지 200 nm일 수 있다.
- [23] 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 종횡비가 1 : 0.1 내지 1 : 1일 수 있다.
- [24] 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 실리카, 유기 실리카, 실리카 이외의 금속 산화물 및 실리카 이외의 금속 산화물-실리카 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [25] 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은, 상기 기둥의 높이 방향과 수직인 방향의 단면에서 상기 복수개의 기공이 육각형 형상으로 배열되는, 육각 기둥 형상일 수 있다.
- [26] 상기 육각 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 d_{100} 값이 18 Å 이상인 육각 전자 회절 패턴(hexagonal electron diffraction pattern)을 가지고, 벤젠 흡착 용량(benzene adsorption capacity, @ 50 torr, 25 °C)이 15 g/100 g(벤젠의 grams/다공성 금속 산화물의 grams) 이상일 수 있다.
- [27] 상기 이온 교환막은 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물을 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 0.50 중량부로 포함할 수 있다.
- [28] 상기 크라운 에테르는 12-크라운-4, 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6, 디아자-18-크라운-6 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

- [29] 상기 합질소 고리 화합물은 피롤, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 피라졸, 트리아진, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 테트라졸, 테트라진, 트리아졸, 카르바졸, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 인돌리진, 이소인돌, 인다졸, 프탈라진, 나프티리딘, 바이피리딘, 벤즈이미다졸, 이미다졸, 피롤리딘, 피롤린, 피라졸린, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진, 인돌린 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [30] 상기 이온 교환막은 상기 크라운 에테르 또는 상기 합질소 고리 화합물을 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 0.20 중량부로 포함할 수 있다.
- [31] 상기 이온 투과 방지 첨가제는 상기 이온 전도체와 혼합되어 상기 고분자 막 내부에 분산될 수 있다.
- [32] 상기 이온 교환막은 상기 이온 전도체를 포함하는 고분자 막, 그리고 상기 고분자 막 일면 또는 양면의 표면에 위치하며, 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 코팅층을 포함할 수 있다.
- [33] 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 코팅층은 상기 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.05 부피부 내지 1.0 부피부일 수 있다.
- [34] 상기 이온 교환막은 상기 이온 전도체를 포함하는 제 1 고분자 막과, 상기 이온 전도체 및 상기 이온 전도체와 혼합되어 분산된 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 제 2 고분자 막이 적층된 것일 수 있다.
- [35] 상기 제 2 고분자 막은 상기 제 1 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.05 부피부 내지 1.0 부피부일 수 있다.
- [36] 상기 고분자 막은 다수의 공극(pore)을 포함하는 다공성 지지체, 및 상기 다공성 지지체의 공극을 채우고 있는 상기 이온 전도체를 포함할 수 있다.
- [37] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 이온 교환막을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다.
- [38] 상기 에너지 저장 장치는 레독스 플로우 전지(redox flow battery)일 수 있다.

발명의 효과

- [39] 본 발명의 이온 교환막은 이온의 투과가 일어나는 채널의 크기를 제한하거나, 이온이 이동하는 경로에 이온을 포집할 수 있는 첨가제를 도입하여, 이온의 투과를 방지하고, 이를 통해 전압 효율이 향상되고 열화가 방지된다.

도면의 간단한 설명

- [40] 도 1은 제 1 고분자 막과 제 2 고분자 막이 적층된 형태의 이온 교환막에서 이온의 선택적인 투과의 일 예를 모식적으로 도시한 그림이다.
- [41] 도 2는 제 1 고분자 막과 제 2 고분자 막이 적층된 형태의 이온 교환막에서 이온의 선택적인 투과의 다른 일 예를 모식적으로 도시한 그림이다.
- [42] 도 3은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 전바나둑계 레독스 전지를 개략적으로 나타내는 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [43] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [44] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 알킬기는 1차 알킬기, 2차 알킬기 및 3차 알킬기를 포함하고, 직쇄(straight chain) 또는 분지쇄(branched chain)의 탄소수 1 내지 10인 알킬기, 할로젠화 알킬기는 직쇄 또는 분쇄의 탄소수 1 내지 10인 할로젠화 알킬기, 알릴기는 탄소수 2 내지 10인 알릴기, 아릴기는 탄소수 6 내지 30인 아릴기, 알콕시기는 탄소수 1 내지 10인 알콕시기, 알킬 설포닐기는 탄소수 1 내지 10인 알킬 설포닐기, 아실기는 탄소수 1 내지 10인 아실기, 및 알데하이드기는 탄소수 1 내지 10인 알데하이드기를 의미한다.
- [45] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 아미노기는 1차 아미노기, 2차 아미노기 및 3차 아미노기를 포함하고, 2차 아미노기 또는 3차 아미노기는 탄소수 1 내지 10인 아미노기이다.
- [46] 본 명세서에서 모든 화합물 또는 치환기는 특별한 언급이 없는 한 치환되거나 비치환된 것일 수 있다. 여기서, 치환된이란 수소가 할로젠 원자, 하이드록시기, 카르복실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 사이오기, 메틸사이오기, 알콕시기, 나이트릴기, 알데하이드기, 에폭시기, 에테르기, 에스테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 케톤기, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 알릴기, 벤질기, 아릴기, 헤테로아릴기, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 대체된 것을 의미한다.
- [47] 본 명세서에서 화학식의 양 말단에 표시된 *는 인접하는 다른 화학식과 연결됨을 표시한 것이다.
- [48] 본 명세서에서 하나의 일반식으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 이온 전도체는 상기 일반식에 포함되는 어느 한 종의 화학식으로 표시되는 반복 단위만을 포함하는 것을 의미하는 것뿐만 아니라, 상기 일반식에 포함되는 여러 종의 화학식으로 표시되는 반복 단위들을 포함하는 것을 의미할 수도 있다.
- [49] 본 발명의 일 실시예에 따른 이온 교환막은 이온 전도체를 포함하는 고분자 막, 그리고 기둥 형상의 다공성 금속 산화물, 크라운 에테르(crown ether), 함질소 고리 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 이온 투과 방지 첨가제를 포함한다.
- [50] 상기 이온 전도체는 프로톤과 같은 양이온 교환 그룹을 가지는 양이온 전도체이거나, 또는 하이드록시 이온, 카보네이트 또는 바이카보네이트와 같은 음이온 교환 그룹을 가지는 음이온 전도체일 수 있다.
- [51] 상기 양이온 교환 그룹은 술폰산기, 카르복실기, 보론산기, 인산기, 이머드기, 술폰이머드기, 술폰아미드기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 일반적으로 술폰산기 또는 카르복실기일 수 있다.
- [52] 상기 양이온 전도체는 상기 양이온 교환 그룹을 포함하며, 주쇄에 불소를 포함하는 플루오르계 고분자; 벤즈이미다졸, 폴리아미드, 폴리아미드이미드,

폴리이미드, 폴리아세탈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴 수지, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아릴에테르술폰, 폴리포스파젠 또는 폴리페닐퀴녹살린 등의 탄화수소계 고분자; 폴리스티렌-그라프트-에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체, 또는 폴리스티렌-그라프트-폴리테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 부분 불소화된 고분자; 술폰 이미드 등을 들 수 있다.

- [53] 보다 구체적으로, 상기 양이온 전도체가 수소 이온 양이온 전도체인 경우 상기 고분자들은 측쇄에 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 양이온 교환기를 포함할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 폴리(피플루오로술폰산), 폴리(피플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤 또는 이들의 혼합물을 포함하는 플루오르계 고분자; 술폰화된 폴리이미드(sulfonated polyimide, S-PI), 술폰화된 폴리아릴에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone, S-PAES), 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, SPEEK), 술폰화된 폴리벤즈이미다졸(sulfonated polybenzimidazole, SPBI), 술폰화된 폴리술폰(sulfonated polysulfone, S-PSU), 술폰화된 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, S-PS), 술폰화된 폴리포스파젠(sulfonated polyphosphazene) 및 이들의 혼합물을 포함하는 탄화수소계 고분자를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [54] 상기 음이온 전도체는 하이드록시 이온, 카보네이트 또는 바이카보네이트와 같은 음이온을 이송시킬 수 있는 폴리머로서, 음이온 전도체는 하이드록사이드 또는 할라이드(일반적으로 클로라이드) 형태가 상업적으로 입수 가능하며, 상기 음이온 전도체는 산업적 정수(water purification), 금속 분리 또는 촉매 공정 등에 사용될 수 있다.

- [55] 상기 음이온 전도체로는 일반적으로 금속 수산화물이 도핑된 폴리머를 사용할 수 있으며, 구체적으로 금속 수산화물이 도핑된 폴리(에테르술폰), 폴리스티렌, 비닐계 폴리머, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(벤즈이미다졸) 또는 폴리(에틸렌글리콜) 등을 사용할 수 있다.

- [56] 일 예로, 상기 이온 전도체는 친수성 반복 단위 및 소수성 반복 단위를 포함하는 탄화수소계 중합체일 수 있다.

- [57] 상기 친수성 반복 단위를 이루는 하나 이상의 모노머는 상기 이온 교환 그룹으로 치환되고, 상기 소수성 반복 단위를 이루는 모노머는 상기 이온 교환 그룹으로 치환되지 않거나 상기 친수성 반복 단위에 비하여 적은 수의 이온 교환 그룹으로 치환되어 있을 수 있다. 또한, 상기 친수성 반복 단위를 이루는 모든

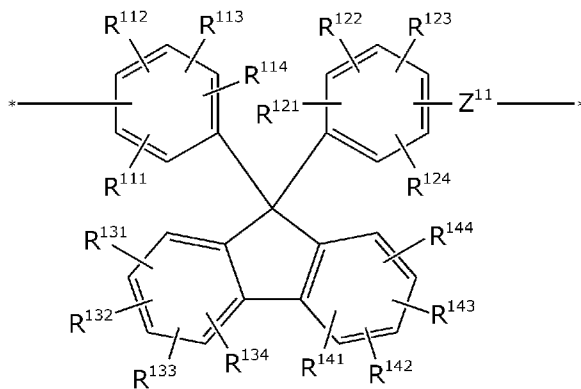
모노머가 상기 이온 교환 그룹을 포함할 수도 있지만, 상기 친수성 반복 단위는 상기 이온 교환 그룹으로 치환된 모노머와 상기 이온 교환 그룹으로 치환되지 않은 모노머로 이루어질 수도 있다.

[58] 상기 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위가 무작위적으로 연결된 랜덤 공중합체이거나, 상기 친수성 반복 단위들로 이루어진 친수성 블록들 및 상기 소수성 반복 단위들로 이루어진 소수성 블록들로 이루어진 소수성 블록들을 포함하는 블록 공중합체일 수 있다.

[59] 보다 구체적으로, 상기 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위가 하기 화학식 2로 표시되는 모노머를 포함할 수 있다.

[60] [화학식 2]

[61]



[62] 상기 화학식 2에서, 상기 R¹¹¹ 내지 R¹¹⁴, R¹²¹ 내지 R¹²⁴, R¹³¹ 내지 R¹³⁴ 및 R¹⁴¹ 내지 R¹⁴⁴은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 이온 교환 그룹(ion conducting group), 전자 공여기(electron donation group) 및 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[63] 상기 할로겐 원자는 브롬, 불소 및 염소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[64] 상기 이온 교환 그룹은 상기한 바와 같이 술폰산기, 카르복실산기 및 인산기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 양이온 교환 그룹일 수 있고, 상기 양이온 교환 그룹은 바람직하게 술폰산기일 수 있다. 또한, 상기 이온 교환 그룹은 아민기 등의 음이온 교환 그룹일 수 있다.

[65] 또한, 상기 전자 공여기는 전자를 내주는 유기 그룹으로서 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 상기 전자 흡인기는 전자를 끌어 당기는 유기 그룹으로서 알킬 설포닐기, 아실기, 할로젠화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[66] 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 아밀기, 헥실기, 사이클로헥실기, 옥틸기 등일 수 있고, 상기 할로젠화 알킬기는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기,

퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로펜틸기, 퍼플루오로헥실기 등일 수 있고, 상기 알릴기는 프로페닐기 등일 수 있고, 상기 아릴기는 페닐기, 펜타플루오로페닐기 등일 수 있다. 상기 퍼플루오로알킬기는 일부의 수소 원자 또는 전체 수소 원자가 플루오르로 치환된 알킬기를 의미한다.

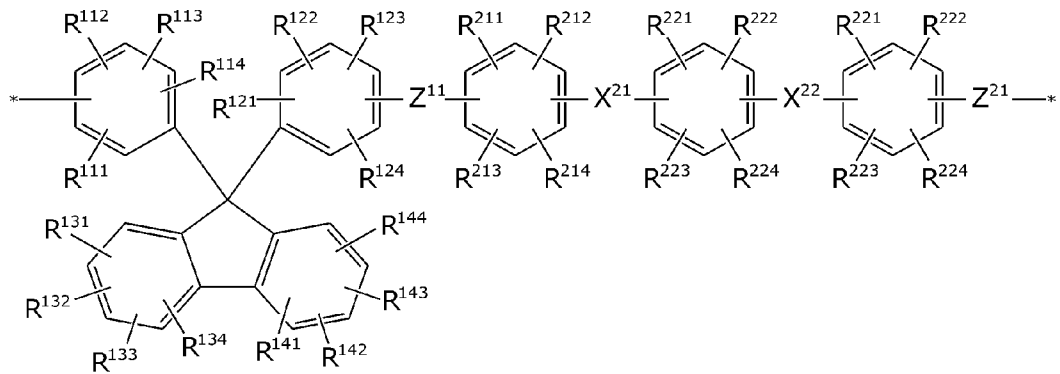
[67] 상기 Z¹¹은 2가의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[68] 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 모노머를 포함하는 반복 단위가 상기 친수성 반복 단위가 되기 위해서는, 상기 화학식 2로 표시되는 모노머에서 상기 R¹¹¹ 내지 R¹¹⁴, R¹²¹ 내지 R¹²⁴, R¹³¹ 내지 R¹³⁴, 및 R¹⁴¹ 내지 R¹⁴⁴ 중 적어도 어느 하나 이상은 이온 교환 그룹일 수 있다.

[69] 구체적으로, 상기 친수성 반복 단위는 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2로 표시될 수 있다.

[70] [화학식 2-1]

[71]



[72] 상기 화학식 2-1에서, 상기 R¹¹¹ 내지 R¹¹⁴, R¹²¹ 내지 R¹²⁴, R¹³¹ 내지 R¹³⁴, R¹⁴¹ 내지 R¹⁴⁴, 및 Z¹¹에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[73] 상기 R²¹¹ 내지 R²¹⁴, R²²¹ 내지 R²²⁴ 및 R²³¹ 내지 R²³⁴은 각각 독립적으로 수소 원자; 할로젠 원자; 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 공여기(electron donation group); 및 알킬 설포닐기, 아실기, 할로젠화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

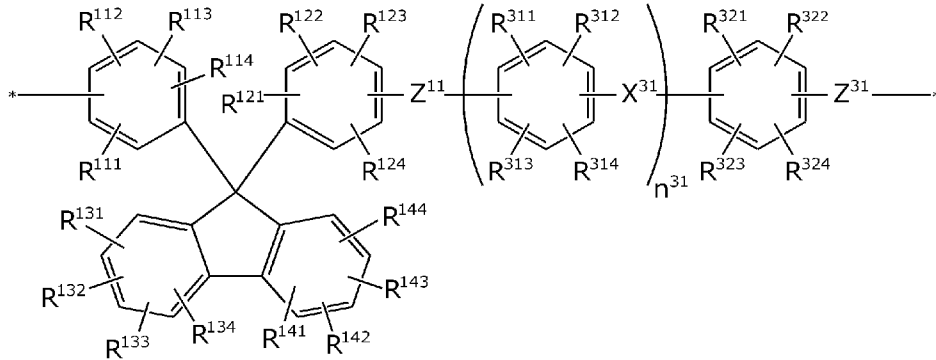
[74] 상기 X²¹ 및 X²²는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 2가의 유기기일 수 있다. 상기 2가의 유기기는 전자를 끌어당기거나 전자를 내주는 2가의 유기기로서, 구체적으로 -CO-, -SO₂-, -CONH-, -COO-, -CR'₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- 및 -(CH₂)_n-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 이때, 상기 R'는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기 및 할로젠화 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 X²¹ 또는 X²²이 단일 결합인

경우, 상기 X의 양 옆에 존재하는 페닐기가 직접 연결됨을 의미하여, 이의 대표적인 예로 바이페닐기를 들 수 있다.

[75] 상기 Z²¹은 2개의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[76] [화학식 2-2]

[77]



[78] 상기 화학식 2-2에서, 상기 R¹¹¹ 내지 R¹¹⁴, R¹²¹ 내지 R¹²⁴, R¹³¹ 내지 R¹³⁴, R¹⁴¹ 내지 R¹⁴⁴, 및 Z¹¹에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[79] 상기 R³¹¹ 내지 R³¹⁴ 및 R³²¹ 내지 R³²⁴는 각각 독립적으로 수소 원자; 할로젠 원자; 이온 교환 그룹(ion conducting group); 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 공여기(electron donation group); 및 알킬 설포닐기, 아실기, 할로젠화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[80] 상기 X³¹은 단일 결합, -CO-, -SO₂-, -CONH-, -COO-, -CR'₂-, -(CH₂)_n-, 시클로헥실리덴기, 이온 교환 그룹을 포함하는 시클로헥실리덴기, 플루오레닐리덴기, 이온 교환 그룹을 포함하는 플루오레닐리덴기, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -O- 및 -S-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 2개의 유기기이고, 상기 R'는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기 및 할로젠화 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[81] 다만, 상기 이온 교환 그룹을 포함하는 시클로헥실리덴기 또는 상기 이온 교환 그룹을 포함하는 플루오레닐리덴기는 상기 시클로헥실리덴기 또는 상기 플루오레닐리덴기의 수소가 술포산기, 카르복실산기, 인산기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 이온 교환 그룹으로 치환된 것을 의미한다.

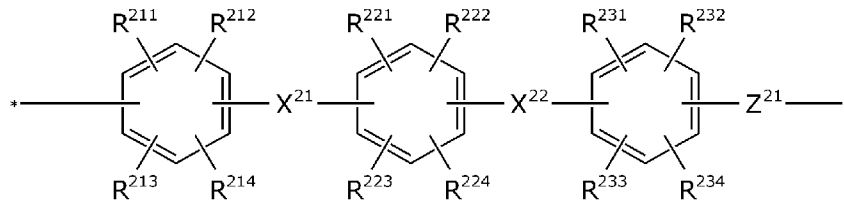
[82] 상기 Z³¹는 2개의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[83] 상기 n³¹은 0 내지 10의 정수일 수 있고, 바람직하게 0 또는 1의 정수일 수 있다.

[84] 한편, 상기 이온 전도체는 상기 소수성 반복 단위가 하기 화학식 3으로 표시되는 모노머를 포함할 수 있다.

[85] [화학식 3]

[86]

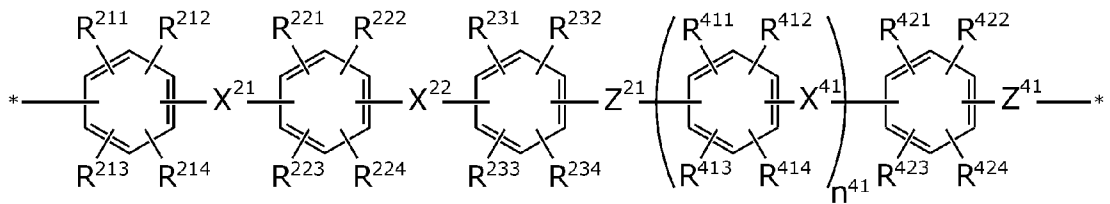


[87] 상기 화학식 3에서, 상기 R²¹¹ 내지 R²¹⁴, R²²¹ 내지 R²²⁴ 및 R²³¹ 내지 R²³⁴, X²¹, X²² 및 Z²¹에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[88] 구체적으로 상기 소수성 반복 단위는 하기 화학식 3-1로 표시될 수 있다.

[89] [화학식 3-1]

[90]



[91] 상기 화학식 3-1에서, 상기 R²¹¹ 내지 R²¹⁴, R²²¹ 내지 R²²⁴ 및 R²³¹ 내지 R²³⁴, X²¹, X²² 및 Z²¹에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[92] 상기 R⁴¹¹ 내지 R⁴¹⁴ 및 R⁴²¹ 내지 R⁴²⁴은 각각 독립적으로 수소 원자; 할로젠 원자; 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 공여기(electron donation group); 및 알킬 설포닐기, 아실기, 할로젠화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[93] 상기 X⁴¹은 단일 결합, -CO-, -SO₂-, -CONH-, -COO-, -CR'₂-, -(CH₂)_n-, 시클로헥실리덴기, 플루오레닐리덴기, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -O- 및 -S-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 2개의 유기기이고, 상기 R'는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기 및 할로젠화 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인

설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

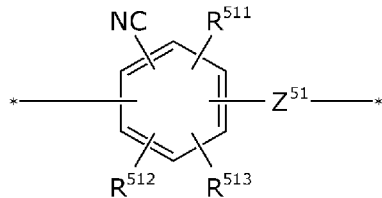
[94] 상기 Z⁴¹은 2개의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[95] 상기 n⁴¹은 0 내지 10의 정수일 수 있고, 바람직하게 0 또는 1의 정수일 수 있다.

[96] 또한, 상기 이온 전도체는 상기 소수성 반복 단위가 하기 화학식 4로 표시되는 모노머를 포함할 수 있다.

[97] [화학식 4]

[98]



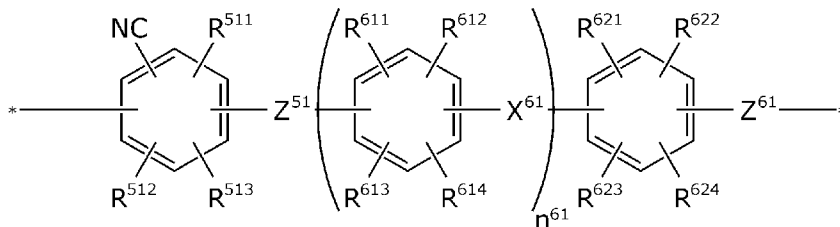
[99] 상기 화학식 4에서, 상기 R⁵¹¹ 내지 R⁵¹³는 각각 독립적으로 수소 원자; 할로젠 원자; 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 공여기(electron donation group); 및 알킬 설포닐기, 아실기, 할로젠화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[100] 상기 Z⁵¹은 2개의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[101] 구체적으로 상기 소수성 반복 단위는 하기 화학식 4-1로 표시될 수 있다.

[102] [화학식 4-1]

[103]



[104] 상기 화학식 4-1에서, 상기 R⁵¹¹ 내지 R⁵¹³, 및 Z⁵¹에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[105] 상기 R⁶¹¹ 내지 R⁶¹⁴ 및 R⁶²¹ 내지 R⁶²⁴은 각각 독립적으로 수소 원자; 할로젠 원자; 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 공여기(electron donation group); 및 알킬 설포닐기, 아실기, 할로젠화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

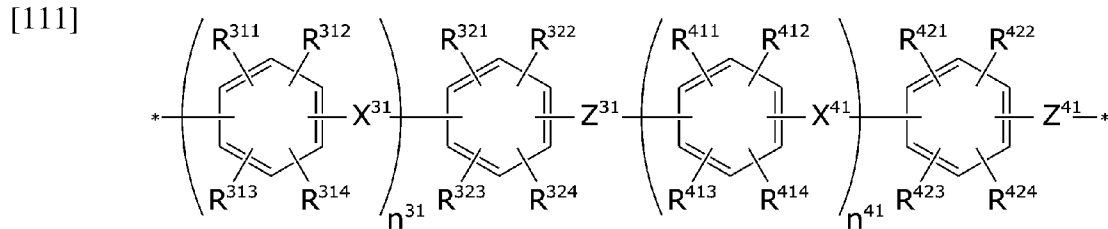
[106] 상기 X⁶¹는 단일 결합, -CO-, -SO₂-, -CONH-, -COO-, -CR'₂-, -(CH₂)_n-, 시클로헥실리덴기, 플루오레닐리덴기, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -O- 및 -S-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 2가의 유기기이고, 상기 R'는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기 및 할로젠화 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[107] 상기 Z⁶¹은 각각 독립적으로 2가의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[108] 상기 n⁶¹은 0 내지 10의 정수일 수 있고, 바람직하게 0 또는 1의 정수일 수 있다.

[109] 한편, 상기 이온 전도체는 상기 소수성 반복 단위가 하기 화학식 5-1로 표시되는 모노머를 포함할 수도 있다.

[110] [화학식 5-1]



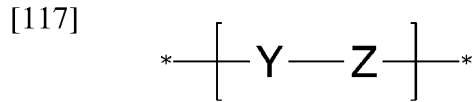
[112] 상기 화학식 5-1에서, 상기 R³¹¹ 내지 R³¹⁴, R³²¹ 내지 R³²⁴, R⁴¹¹ 내지 R⁴¹⁴, R⁴²¹ 내지 R⁴²⁴, X³¹, X⁴¹, Z³¹, Z⁴¹, n³¹, 및 n⁴¹에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 다만, 이때 상기 X³¹과 상기 X⁴¹은 서로 다를 수 있다.

[113] 상기 화학식 3-1, 화학식 4-1 및 화학식 5-1로 표시되는 반복 단위가 소수성 반복 단위가 되기 위해서는, 상기 화학식 3-1, 화학식 4-1 및 화학식 5-1로 표시되는 반복 단위에서 상기 R²¹¹ 내지 R²¹⁴, R²²¹ 내지 R²²⁴, R²³¹ 내지 R²³⁴, R³¹¹ 내지 R³¹⁴, R³²¹ 내지 R³²⁴, R⁴¹¹ 내지 R⁴¹⁴, R⁴²¹ 내지 R⁴²⁴, R⁵¹¹ 내지 R⁵¹³, R⁶¹¹ 내지 R⁶¹⁴, 및 R⁶²¹ 내지 R⁶²⁴은 실질적으로 이온 교환 그룹을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 여기서 실질적으로 이온 교환 그룹을 포함하지 않는다는 의미는 상기 치환기들이 이온 교환 그룹을 소량 포함할 수도 있으나, 그 수량이 친수성 영역과 소수성 영역의 상분리를 방해하지 않는 정도를 의미한다.

[114] 한편, 상기 이온 전도체는 각각 독립적으로 상기 친수성 반복 단위 또는 상기 소수성 반복 단위가 하기 화학식 6으로 표시되는 모노머를 더 포함할 수 있다.

[115] 상기 이온 전도체가 상기 화학식 6으로 표시되는 모노머를 더 포함하는 경우, 상기 이온 전도체는 주쇄에 함질소 방향족 고리기를 포함하고 있어 라디칼 공격에 대한 내구성 및 산-염기의 상호 작용(interaction)이 향상된다. 이에 따라, 상기 이온 전도체는 캐소드 쪽에서 형성된 라디칼들의 공격에 의하여 상기 이온 교환막의 방향족 고리에 첨가 반응이 일어나거나 방향족 고리가 끊어지는 현상이 발생하지 않으며, 이온 교환 그룹의 기능을 극대화함으로써, 저가습 상태에서의 운전 성능을 개선시킬 수 있다.

[116] [화학식 6]



[118] 상기 화학식 6에서, 상기 Z는 -O- 또는 -S-이고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[119] 상기 Y는 2개의 합질소 방향족 고리기이다. 상기 합질소 방향족 고리기는 방향족 고리에 헤테로 원자로서 질소 원자를 적어도 하나 포함하는 것을 의미한다. 또한, 상기 질소 원자와 함께 다른 헤테로 원자로서 산소 원자, 황 원자 등을 포함할 수도 있다.

[120] 구체적으로, 상기 2개의 합질소 방향족 고리기는 피롤, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 피라졸, 트리아진, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 테트라졸, 테트라진, 트리아졸, 카르바졸, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 인돌리진, 이소인돌, 인다졸, 프탈라진, 나프티리딘, 바이피리딘, 벤즈이미다졸, 이미다졸, 피롤리딘, 피롤린, 피라졸린, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진 및 인돌린으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 합질소 방향족 고리 화합물의 2가지일 수 있다.

[121] 상기 이온 전도체는 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있고, 바람직하게 100,000 g/mol 내지 500,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 이온 전도체의 중량 평균 분자량이 100,000 g/mol 미만일 경우, 균일한 막 형성이 어렵고 내구성이 떨어질 수 있다. 상기 이온 전도체의 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol을 초과하는 경우, 용해도가 감소할 수 있다.

[122] 상기 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위를 각각 제조한 후, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위를 친핵성 치환 반응(nucleophilic substitution reaction)시켜 제조할 수 있다.

[123] 또한, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위도 친핵성 치환 반응에 의하여 제조될 수 있는데, 예를 들어, 상기 친수성 반복 단위가 상기 화학식 2-2로 표시되는 반복 단위인 경우, 상기 화학식 2-2로 표시되는 반복 단위를 구성하는 2가지 성분의 활성 디할라이드 모노머와 디하이드록사이드 모노머의 방향족 친핵성 치환 반응에 의해 제조할 수 있고, 상기 소수성 반복 단위가 상기 화학식 3-1로 표시되는 반복 단위인 경우, 상기 화학식 3-1로 표시되는 반복 단위를 구성하는 2가지 성분의 활성 디할라이드 단량체와 디하이드록사이드 단량체의 방향족 친핵성 치환 반응에 의해 제조할 수 있다.

[124] 일례로, 상기 친수성 반복 단위가 상기 화학식 2-2로 표시되는 반복 단위인 경우, 상기 활성 디할라이드 단량체로 SDCDPS(sulfonated dichlorodiphenyl sulfone), SDFDPS(sulfonated difluorodiphenyl sulfone), SDCDPK(sulfonated dichlorodiphenyl ketone), DCDPS(dichlorodiphenyl sulfone), DFDPS(difluorodiphenyl sulfone or Bis-(4-fluorophenyl)-sulfone) 또는

- DCDPK(dichlorodiphenyl ketone) 등과, 상기 활성 디하이드록시 단량체로 SHPF(sulfonated 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorine or sulfonated 4,4'-(9-Fluorenylidene biphenol)) 또는 HPF(9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorine or 4,4'-(9-Fluorenylidene biphenol)) 등을 친핵성 치환 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [125] 또한, 상기 소수성 반복 단위가 상기 화학식 3-1로 표시되는 반복 단위인 경우, 상기 활성 디할라이드 단량체로 1,3-비스(4-플루오로벤조일)벤젠(1,3-bis(4-fluorobenzoyl)benzene) 등과, 상기 활성 디하이드록시 단량체로 DHDPS(dihydroxydiphenyl sulfone), DHDPK(dihydroxydiphenyl ketone or dihydroxybenzophenone) 또는 BP(4,4'-biphenol) 등을 친핵성 치환 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [126] 또한, 상기 소수성 반복 단위가 상기 화학식 4-1로 표시되는 반복 단위인 경우, 상기 활성 디할라이드 단량체로 2,6-디플루오로벤조니트릴(2,6-difluorobenzonitrile) 등과, 상기 활성 디하이드록시 단량체로 DHDPS(dihydroxydiphenyl sulfone), DHDPK(dihydroxydiphenyl ketone or dihydroxybenzophenone) 또는 BP(4,4'-biphenol) 등을 친핵성 치환 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [127] 마찬가지로, 상기 제조된 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위를 친핵성 치환 반응시키는 경우에도, 상기 친수성 반복 단위의 양말단이 하이드록시기이고 상기 소수성 반복 단위의 양말단이 할라이드기로 조절하거나, 상기 소수성 반복 단위의 양말단이 하이드록시기이고 상기 친수성 반복 단위의 양말단이 할라이드기로 조절함으로써, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위를 친핵성 치환 반응시킬 수 있다.
- [128] 이때, 상기 친핵성 치환 반응은 알칼리성 화합물의 존재하에서 실시되는 것이 바람직할 수 있다. 상기 알칼리성 화합물은 구체적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨 또는 탄산수소나트륨 등일 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [129] 또한, 상기 친핵성 치환 반응은 용매 중에서 실시될 수 있는데, 이때 상기 용매로서 구체적으로, N,N-디메틸 아세트아미드(dimethyl acetamide), N,N-디메틸 폼아미드(dimethyl formamide), N-메틸(methyl)-2-피롤리돈(pyrrolidone), 디메틸 술폭시드(dimethyl sulfoxide), 술폴란(sulfolane), 또는 1,3-디메틸(dimethyl)-2-이미다졸리딘 등의 비양성자성 극성용매를 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [130] 이때, 상기 비양성자성 용매와 함께 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 헥산(hexane), 시클로헥산(cyclohexane), 옥탄(octane), 클로로 벤젠(chloro benzene), 디옥산(dioxane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 아니솔, 페넨톨 등의 용매를 공존시킬 수 있다.

- [131] 선택적으로, 상기 이온 전도체에 이온 교환 그룹을 도입하는 단계를 더 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 이온 교환 그룹이 양이온 교환 그룹인 술폰산기인 경우, 상기 이온 전도체에 이온 교환 그룹을 도입하는 단계는 다음 2 가지 방법을 예시할 수 있다.
- [132] 첫째로, 상기 이온 전도체의 친수성 반복 단위를 제조할 때, 이미 이온 교환 그룹을 포함하는 단량체를 이용하여 중합시킴으로써 제조된 중합체에 이온 교환 그룹을 도입하는 방법이다. 이 경우, 상기 친핵성 치환 반응의 단량체로서, 이온 교환 그룹을 포함하는 SDCDPS(sulfonated dichlorodiphenyl sulfone), SDFDPS(sulfonated difluorodiphenyl sulfone), SDCDPK(sulfonated dichlorodiphenyl ketone), 또는 SHPF(sulfonated 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorine or sulfonated 4,4'-(9-Fluorenylidene biphenol)) 등을 이용할 수 있다.
- [133] 또한, 이 경우 상기 술폰산기를 대신에 술폰산 에스테르(ester)기를 가지는 단량체를 반응시켜, 상기 술폰산 에스테르기를 가지는 상기 중합체를 제조한 후, 상기 술폰산 에스테르(ester)기를 탈 에스테르시킴으로써, 상기 술폰산 에스테르(ester)기를 술폰산기로 변환시키는 방법을 이용할 수도 있다.
- [134] 둘째로, 상기 이온 교환 그룹을 포함하지 않는 단량체를 이용하여 중합체를 제조한 후, 술폰화제를 이용하여 술폰화함으로써, 상기 친수성 반복 단위에 이온 교환 그룹을 도입할 수도 있다.
- [135] 상기 술폰화제로는 황산을 사용할 수 있으나, 다른 예로는 상기 제조된 중합체를 과량의 클로로술폰닉산(chlorosulfonic acid, 상기 중합체의 전체 중량에 대하여 1 내지 10 배, 바람직하게 4 내지 7 배)의 존재 하에 디클로로메탄(dichloromethane), 클로로포름(chloroform), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane) 등의 염소화(chlorinated) 용매에서 반응을 진행하여 수소 이온 전도성을 가지는 이온 전도체를 제조할 수 있다.
- [136] 상기 이온 전도체가 이온 교환 그룹으로 술폰산기를 포함하는 경우, 상기 이온 전도체는 술폰화도가 1 몰% 내지 100 몰%, 바람직하게는 50 몰% 내지 100 몰%일 수 있다. 즉, 상기 이온 전도체는 술폰네이션될 수 있는 사이트(site)에 100 몰% 술폰네이션이 될 수도 있으며, 100 몰% 술폰네이션 되더라도 상기 이온 전도체의 블록 공중합체의 구조로 인하여 치수 안정성 및 내구성이 저하되지 않는 효과가 있다. 또한, 상기 이온 전도체가 상기와 같은 범위의 술폰화도를 가질 때 치수안정성 저하없이 우수한 이온 전도도를 나타낼 수 있다.
- [137] 상기 이온 전도체가 상기 친수성 반복 단위 및 상기 소수성 반복 단위를 포함하는 경우, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위를 올리고머(oligomer) 상태로 1차 합성 후, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위를 원하는 몰 비율을 가지도록 합성하여 구조 제어를 용이하게 제어할 수 있고, 이를 통하여 이온 전도체로서의 특성을 용이하게 제어할 수 있다. 이러한 구조 제어된 상기 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 미세 상분리로 인하여 모든 가습 범위 내에서 이온 전도성 및

내구성이 향상된 이온 전도체를 제공할 수 있다.

- [138] 이때, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이란 상기 이온 전도체가 상기 친수성 반복 단위 1 몰당 포함하는 상기 소수성 반복 단위의 몰수를 의미하며, 상기 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 1 : 0.5 내지 1 : 10일 수 있고, 구체적으로 1 : 1 내지 1 : 5일 수 있고, 더욱 구체적으로 1 : 1.2 초과 내지 1 : 5일 수 있다. 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 0.5 미만인 경우 함수율이 증가하여 치수 안정성 및 내구성이 저하될 수 있고, 10을 초과하면 이온 전도도 성능이 발휘되지 않을 수 있다.
- [139] 한편, 상기 고분자 막은 상기 이온 전도체로 이루어진 단일막 형태이거나, 상기 이온 전도체가 다공성 지지체에 의하여 지지된 강화막 형태일 수도 있다.
- [140] 상기 고분자 막이 강화막 형태인 경우, 상기 고분자 막은 다수의 공극(pore)을 포함하는 다공성 지지체, 및 상기 다공성 지지체의 공극을 채우고 있는 상기 이온 전도체를 포함할 수 있다.
- [141] 상기 다공성 지지체는, 하나의 예시로서 열적 및 화학적 분해에 대한 저항성이 우수한 과불소화 중합체를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 지지체는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 테트라플루오로에틸렌과 $CF_2=CFC_nF_{2n+1}$ (n은 1 내지 5의 정수) 또는 $CF_2=CFO-(CF_2CF(CF_3)O)_mC_nF_{2n+1}$ (m은 0 내지 15의 정수, n은 1 내지 15의 정수)과의 공중합체일 수 있다.
- [142] 상기 PTFE는 상업적으로 이용되고 있어 상기 다공성 지지체로서 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 고분자 피브릴의 미세 구조, 또는 피브릴에 의해서 마디가 서로 연결된 미세 구조를 가지는 발포 폴리테트라플루오로에틸렌 폴리머(e-PTFE)도 상기 다공성 지지체로서 적합하게 사용할 수 있으며, 상기 마디가 존재하지 않는 고분자 피브릴의 미세 구조를 가지는 필름도 상기 다공성 지지체로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [143] 상기 과불소화 중합체를 포함하는 다공성 지지체는 분산 중합 PTFE를 운할체의 존재하에서 테이프에 압출 성형하고, 이에 의하여 얻어진 재료를 연신하여 보다 다공질이며, 보다 강한 다공성 지지체로 제조할 수 있다. 또한, 상기 PTFE의 용점(약 342 °C)을 초과하는 온도에서 상기 e-PTFE를 열처리함으로써 PTFE의 비정질 함유율을 증가시킬 수도 있다. 상기 방법으로 제조된 e-PTFE 필름은 다양한 지름을 가지는 미세 기공 및 공극율을 가질 수 있다. 상기 방법으로 제조된 e-PTFE 필름은 적어도 35 %의 공극을 가질 수 있으며, 상기 미세 기공의 지름은 약 0.01 μm 내지 1 μm 일 수 있다. 또한, 상기 과불소화 중합체를 포함하는 다공성 지지체의 두께는 다양하게 변화 가능하나, 일 예로 2 μm 내지 40 μm , 바람직하게는 5 μm 내지 20 μm 일 수 있다. 상기 다공성 지지체의 두께가 2 μm 미만이면 기계적 강도가 현저히 떨어질 수 있고, 반면 두께가 40 μm 를 초과하면 저항손실이 증가하고, 경량화 및 집적화가 떨어질 수 있다.
- [144] 상기 다공성 지지체의 다른 하나의 예시로서, 상기 다공성 지지체는 무작위로

배향된 복수개의 섬유로 이루어지는 부직 섬유질 웹(nonwoven fibrous web)일 수 있다.

- [145] 상기 부직 섬유질 웹은 인터레이드(interlaid)되지만, 직포 천과 동일한 방식이 아닌, 개개의 섬유 또는 필라멘트의 구조를 갖는 시트를 의미한다. 상기 부직 섬유질 웹은 카딩(carding), 가네팅(garneting), 에어-레이잉(air-laying), 웨트-레이잉(wet-laying), 멜트 블로잉(melt blowing), 스펠본딩(spunbonding) 및 스티치 본딩(stitch bonding)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [146] 상기 섬유는 하나 이상의 중합체 재료를 포함할 수 있고, 일반적으로 섬유 형성 중합체 재료로 사용되는 것이면 어느 것이나 사용 가능하고, 구체적으로 탄화수소계 섬유 형성 중합체 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 섬유 형성 중합체 재료는 폴리오레핀, 예컨대 폴리부틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌; 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트; 폴리아미드(나일론-6 및 나일론-6,6); 폴리우레탄; 폴리부텐; 폴리락트산; 폴리비닐 알코올; 폴리페닐렌 설파이드; 폴리설폰; 유체 결정질 중합체; 폴리에틸렌-코-비닐아세테이트; 폴리아크릴로니트릴; 사이클릭 폴리오레핀; 폴리옥시메틸렌; 폴리오레핀계 열가소성 탄성중합체; 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하지만 이로 제한되지 않는다.
- [147] 상기 부직 섬유질 웹 형태의 다공성 지지체의 또 다른 하나의 예시로서, 상기 다공성 지지체는 나노 섬유들이 다수의 기공을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹을 포함할 수 있다.
- [148] 상기 나노 섬유는 우수한 내화학을 나타내고, 소수성을 가져 고습의 환경에서 수분에 의한 형태 변형 우려가 없는 탄화수소계 고분자를 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 탄화수소계 고분자로는 나일론, 폴리이미드, 폴리아라미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아닐린, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 스티렌 부타디엔 고무, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 부틸렌, 폴리우레탄, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 이들의 공중합체, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 이중에서도 내열성, 내화학적, 및 형태 안정성이 보다 우수한 폴리이미드를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [149] 상기 나노웹은 전기 방사에 의해 제조된 나노 섬유가 랜덤하게 배열된 나노 섬유의 집합체이다. 이때 상기 나노 섬유는 상기 나노웹의 다공도 및 두께를 고려하여, 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, JSM6700F, JEOL)을 이용하여 50 개의 섬유 직경을 측정하여 그 평균으로부터 계산했을 때, 40 nm

내지 5000 nm의 평균 직경을 갖는 것이 바람직하다. 만일 상기 나노 섬유층의 평균 직경이 40 nm 미만일 경우 상기 다공성 지지체의 기계적 강도가 저하될 수 있고, 상기 나노 섬유층의 평균 직경이 5,000 nm를 초과할 경우 다공도가 현저히 떨어지고 두께가 두꺼워질 수 있다.

[150] 상기 부직 섬유층 웹의 두께는 10 μm 내지 50 μm 일 수 있고, 구체적으로 15 μm 내지 43 μm 일 수 있다. 상기 부직 섬유층 웹의 두께가 10 μm 미만인 경우 기계적 강도가 떨어질 수 있고, 50 μm 를 초과하는 경우 저항손실이 증가하고, 경량화 및 집적화가 떨어질 수 있다.

[151] 상기 부직 섬유층 웹은 평량(basic weight)이 5 g/m^2 내지 30 g/m^2 일 수 있다. 상기 부직 섬유층 웹의 평량이 5 g/m^2 미만인 경우 눈에 보이는 기공이 형성되어 다공성 지지체로서 기능을 하기 어려울 수 있고, 30 g/m^2 을 초과하는 경우에는 포어가 거의 형성되지 않는 종이 또는 직물의 형태처럼 제조될 수 있다.

[152] 상기 다공성 지지체의 다공도는 45 % 이상일 수 있고, 구체적으로 60 % 이상일 수 있다. 한편, 상기 다공성 지지체는 90 % 이하의 다공도를 갖는 것이 바람직하다. 만일, 상기 다공성 지지체의 다공도가 90 %를 초과할 경우 형태 안정성이 저하됨으로써 후공정이 원활하게 진행되지 않을 수 있다. 상기 다공도는 하기 수학식 1에 따라 상기 다공성 지지체 전체 부피 대비 공기 부피의 비율에 의하여 계산할 수 있다. 이때, 상기 전체 부피는 직사각형 형태의 샘플을 제조하여 가로, 세로, 두께를 측정하여 계산하고, 공기부피는 샘플의 질량을 측정 후 밀도로부터 역산한 고분자 부피를 전체부피에서 빼서 얻을 수 있다.

[153] [수학식 1]

[154] $\text{다공도}(\%) = (\text{다공성 지지체 내 공기부피} / \text{다공성 지지체의 전체부피}) \times 100$

[155] 상기 이온 교환막은 상기 다공성 지지체의 공극에 이온 전도체가 채워진 강화 복합막 형태의 이온 교환막이다.

[156] 상기 고분자 막이 상기 강화막 형태인 경우, 상기 고분자 막은 상기 다공성 지지체 일면 또는 양면에 위치하는 이온 전도체 층을 더 포함할 수 있다. 상기 이온 전도체 층은 상기 강화막 형태의 고분자 막 제조시 상기 다공성 지지체의 공극에 상기 이온 전도체를 채운 후, 상기 다공성 지지체의 공극을 채우고 남은 상기 이온 전도체가 상기 다공성 지지체 일면 또는 양면 표면에 코팅됨으로써 상기 이온 전도체 층이 형성되는 것일 수 있다.

[157] 또한, 상기 이온 전도체가 상기 예시한 바와 같은 친수성 반복 단위와 소수성 반복 단위로 이루어진 탄화수소계 공중합체인 경우, 상기 다공성 지지체는 탄화수소계 다공성 지지체를 사용하는 것이 이온 교환막의 안정성 측면에서 유리하다. 구체적으로, 서로 다른 성질의 다공성 지지체와 이온 전도체를 조합하는 경우, 예를 들어 불소계 다공성 지지체와 탄화수소계 이온 전도체를 조합하는 경우 이온 전도체가 다공성 지지체에서 쉽게 탈리 또는 배출되거나 함침성이 떨어질 수 있다.

[158] 한편, 수소 이온(H^+)이 상기 이온 교환막을 통해 전달되는 과정에서 형성되는

하이드로늄 이온의 크기는 약 320 pm이고, 고분자의 열화와 전압 효율에 영향을 주는 바나듐 5가 이온(VO_2^+)의 크기는 약 1.15 nm이다. 레독스 플로우 전지 운전시 형성되는 이온 클러스터의 크기는 2 nm 내지 3 nm 안팎으로, 전달하고자 하는 상기 하이드로늄 이온 외에 상기 바나듐 5가 이온이 통과할 수 있는 크기를 가진다. 이로 인해 바나듐 이온의 투과가 발생하고 이온 교환막 내에서 열화 반응을 일으키거나 전압 효율을 낮추는 문제가 발생한다.

- [159] 상기에서는 이온 교환막을 열화시키는 이온으로 바나듐 5가 이온을 일 예로 들어 설명하였지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고, 상기 바나듐 5가 이온을 포함하여 상기 이온 교환막을 투과하여 상기 이온 교환막이 도입된 시스템의 효율을 저하시키는 VO_2^+ , Zn^{2+} , Zn^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Na^+ , Fe^{3+} , Cr^{4+} 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 이온들을 예로 들 수 있다. 상기 이온들은 레독스 플로우 전지(redox flow battery)에 적용 가능한 이온종들로 투과가 발생시 해당 레독스 플로우 전지의 효율이 감소할 수 있다.
- [160] 일 예로, 본 발명에서는 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물을 이용하여 상기 이온들이 이동하는 통로의 크기를 제한함으로써 이온의 투과를 방지할 수 있다.
- [161] 구체적으로, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 상기 이온들의 크기(1.15 nm)와 유사한 미세 기공을 가짐으로써, 상기 이온들의 투과를 방지할 수 있다. 한편, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물의 기공의 크기는 전달되어야 하는 프로톤 또는 하이드로늄 이온의 크기(< 0.32 nm)보다는 큼으로써 이온을 선택적으로 투과할 수 있다. 이에 따라, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 기공 크기가 0.35 nm 내지 1.2 nm일 수 있고, 구체적으로 0.5 nm 내지 1 nm일 수 있다.
- [162] 상기 기공 크기를 가지는 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물로는 실리카 또는 유기 실리카 등의 실리카계 금속 산화물이나, 지르코니아, 알루미늄, 티타니아, 실리카 또는 세리아와 같은 상기 실리카 이외의 금속 산화물이나, 제올라이트, 알루미늄-실리카, 티탄니아-실리카 또는 세리아-실리카와 같은 금속 산화물-실리카 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 이루어진 다공성 금속 산화물을 예시할 수 있다. 상기 유기 실리카는 지방족 화합물 또는 방향족 화합물이 반복단위에 포함된 모든 실리카를 포함한다.
- [163] 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물의 상기 기공은 상기 기둥의 높이 방향을 따라 연장되며 상기 기둥을 관통하도록 형성될 수 있다. 상기 다공성 금속 산화물이 상기와 같이 기둥 형상을 가지며, 상기 기둥의 높이 방향을 따라 연장되며 상기 기둥을 관통하는 복수개의 기공을 포함하는 경우 배치 방향에 따라 이온의 투과 정도를 더욱 조절할 수 있다. 즉, 기공의 방향과 이온의 이동 경로가 일치하지 않도록 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물을 배치하는 경우 상기 이온들의 투과를 더욱 방지할 수 있다. 반면, 기공이 무작위 방향으로 형성되는 경우 상기와 같은 추가적인 효과를 얻을 수 없을 수 있다.
- [164] 상기 기둥 형상은 구형이 아닌 형태를 의미하는 것으로서, 실질적으로 면과

면사이의 모서리가 관찰되는 것이면 어떤 형태이든 가능하다. 다만, 여기서 상기 면은 완전한 평면이 아니더라도 실질적으로 면으로 인정될 수 있는 정도이면 족하고, 상기 모서리도 완전하게 모가 져 있지 않고 라운드 져 있더라도 실질적으로 모서리로 인정될 수 있는 정도이면 족하다.

- [165] 예를 들어, 상기 기둥 형상은 원 기둥, 사각 기둥, 오각 기둥, 육각 기둥, 칠각 기둥, 팔각 기둥 및 이들의 유사 형태로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 형태일 수 있고, 바람직하게 육각 기둥 형태일 수 있다. 여기서 예를 들어 육각 기둥의 유사 형태라 함은 완전한 육각 기둥 형태가 아니더라도, 윗면, 아랫면과 주된 6개의 모서리가 관찰되는 경우로서, 실질적으로 육각 기둥 형태인 것으로 인정될 수 있는 형태를 의미한다.
- [166] 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 높이가 3 nm 내지 200 nm일 수 있고, 구체적으로 높이가 4 nm 내지 50 nm일 수 있다. 상기 기둥 형상의 높이라 함은 옆면의 길이를 의미한다. 상기 기둥 형상의 높이가 3 nm 미만인 경우 이온의 투과 방지가 효과적으로 일어나지 않을 수 있고, 200 nm를 초과하는 경우 이온 교환막 내 산화물이 이물질로 작용하여 물성을 저하시킬 수 있다.
- [167] 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 중형비가 1:0.1 내지 1:1일 수 있고, 구체적으로 중형비가 1:0.5 내지 1:1일 수 있다. 상기 기둥 형상의 중형비가 1:0.1 미만인 경우 기공이 균일한 구조를 갖지 못할 수 있다.
- [168] 이때, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 상기 기둥의 높이 방향을 따라 연장되며 상기 기둥을 관통하도록 형성된 기공을 포함한다. 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 상기 기둥의 높이 방향을 따라 연장되며 상기 기둥을 관통하도록 형성된 기공 이외에도 상기 기둥의 높이 방향의 수직인 방향으로 연장되거나 상기 기둥을 관통하지 않는 기공도 포함할 수 있으나, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 상기 기둥의 높이 방향을 따라 연장되며 상기 기둥을 관통하도록 형성된 기공을 적어도 복수개 포함한다.
- [169] 상기한 바와 같이, 상기 기공은 상기 이온들은 통과시키지 않고, 상기 프로톤 또는 수소 이온은 선택적으로 통과시키기 위하여, 기공 크기가 0.35 nm 내지 1.2 nm일 수 있고, 구체적으로 0.5 nm 내지 1 nm일 수 있다.
- [170] 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은, 상기 기둥의 높이 방향과 수직인 방향의 단면에서 상기 복수개의 기공이 육각형 형상으로 배열되는, 육각 기둥 형상일 수 있다. 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된다는 것은 수학적으로 완벽한 육각형 대칭을 의미하는 것뿐만 아니라, 이러한 이상 상태에서부터 유의미하게 관찰 가능한 편차를 가진 것들도 포함한다. 예를 들어, 상기 육각형 형상으로 배열되는 기공은 6 개의 가장 가까운 이웃 기공들로 둘러 싸여 있을 수 있다. 다만, 제조시 결함과 불완전성으로 인한 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물의 품질에 따라 상당한 수의 기공이 이러한 기준을 위반할 수도 있다. 따라서, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물에서 6 개의 가장 가까운 이웃 기공들로 둘러 싸여 있는 기공의 개수가 전체 기공 개수의 50 개수% 이상,

- 구체적으로 75 개수% 이상이라면 상기 육각 기둥 형상의 정의에 포함될 수 있다.
- [171] 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 몇 개의 뚜렷한 최대 값을 갖는 X-선 회절 패턴(X-ray diffraction pattern)을 보여주며, 상기 피크(peak)들의 위치는 육각형 격자로부터의 hkO 반사의 위치에 대략적으로 일치한다. 또한, 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물의 미세 구조는 투과 전자 현미경 및 전자 회절을 통하여 확인할 수도 있다. 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 큰 기공들의 육각형 배열을 보여주고, 이에 대응하는 전자 회절 패턴은 육각 배열을 보여준다.
- [172] 구체적으로, 전자 회절 패턴의 d_{100} 값은 육각형 격자의 hkO 프로젝션(projection)에서 인접한 스폿(spots) 사이의 거리이며, 전자 현미경 사진에서 기공 사이의 반복 거리(repeat distance) a_0 를 관찰하여, $d_{100} = a_0\sqrt{(3/2)}$ 공식을 통해 얻을 수 있다. 이에 따라 측정된 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 d_{100} 값이 18 Å 이상인 육각 전자 회절 패턴(hexagonal electron diffraction pattern)을 가질 수 있다.
- [173] 또한, 상기 전자 회절 패턴에서 d_{100} 값은 물질의 X-선 회절 패턴에서의 낮은 각 피크(low angle peak)의 d-spacing에 해당하는 것으로서, 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 10 Å unit d-spacing(8.842 degrees two-theta for Cu K-alpha radiation) 보다 큰 위치에서 2 개 이상의 피크를 갖는 X-선 회절 패턴을 가질 수 있다. 상기 2개 이상의 피크 중 하나 이상은 18 Å unit d-spacing 보다 큰 위치에 있고, 10 Å unit d-spacing 미만의 위치에서는 가장 강한 피크의 약 20 % 이상의 상대 강도를 갖는 피크는 없을 수 있다.
- [174] 상기 X-선 회절 데이터는 theta geometry, Cu K-alpha 방사(Cu K-alpha radiation) 및 에너지 분산 X-선 검출기(energy dispersive X-ray detector)를 사용하는 Scintag PAD X 자동 회절 시스템에서 측정될 수 있다. 이때, 입사 광선 및 회절된 X-선 광선 모두 이중 슬릿 입사 및 회절 콜리메이션 시스템에 의해 콜리메이션될 수 있다. 상기 슬릿의 크기는 각각 0.5 mm, 1.0 mm, 0.3 mm 및 0.2 mm이다. 또한, 회절 데이터는 2θ의 0.04도에서 스텝 스캔에 의해 기록될 수 있고, 여기서 θ는 브래그 각도이고, 각 단계에 대한 계수 시간은 10 초이다.
- [175] 또한, 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 벤젠 흡착 용량(benzene adsorption capacity, @ 50 torr, 25 °C)이 15 g/100 g(벤젠의 grams/기둥 형상의 다공성 금속 산화물의 grams) 이상일 수 있다. 상기 벤젠 흡착 용량은 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물을 25 °C 및 50 torr의 조건에서 평형에 도달할 때까지 벤젠으로 처리한 후, 흡착된 벤젠의 중량을 측정할 수 있다. 선택적으로 상기 벤젠 흡착 용량을 측정하기 전에, 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물을 탈수 또는 소성할 수 있고, 상기 소성은 일 예로 540 °C에서 1 시간 동안 이루어질 수 있다.

- [176] 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 일 예로 알루미늄(Al_2O_3)와 실리카(SiO_2)를 0 : 1 내지 0.5 : 1의 중량비, 구체적으로 0.001 : 1 내지 0.5 : 1의 중량비로 포함하는 반응물을 25 °C 내지 175 °C, 구체적으로 50 °C 내지 150 °C의 온도에서 결정화시켜 제조할 수 있다. 이때, pH는 9 내지 14로 유지되는 것이 바람직하다.
- [177] 상기 실리카를 대신하여 실리콘 공급원이 사용될 수 있고, 상기 실리콘 공급원으로는 예를 들어 4차 암모늄 실리케이트와 같은 유기 규산염을 사용할 수 있고, 구체적으로 테트라 메틸 암모늄 실리케이트 또는 테트라 에틸 오르토 실리케이트를 예시할 수 있다.
- [178] 또한, 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물을 제조하기 위한 반응물은 상기 알루미늄과 실리카를 포함하는 반응물과 함께 알칼리 금속이나 알칼리 토금속(M), 또는 유기 유도 첨가제(R)를 더 포함할 수 있고, 상기 반응물은 상기 C_1 내지 C_6 의 알코올, C_1 내지 C_6 의 디올 및/또는 물 등의 용매에 용해된 것일 수 있다.
- [179] 상기 알칼리 금속이나 알칼리 토금속(M)은 일 예로 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 칼슘 등일 수 있다. 상기 유기 유도 첨가제(R)는 결정 구조의 형성을 도와주는 것으로서, 핵 형성 및 성장 과정에서 상기 반응물의 주형으로서 기능한다. 이러한 기능을 할 수 있는 유기 유도 첨가제의 비제한적인 예로는 세틸 트리메틸 암모늄, 세틸 트리메틸 포스포늄, 옥타 데실 트리메틸 포스포늄, 벤질 트리메틸 암모늄, 세틸 피리디늄, 미리스틸 트리메틸 암모늄, 데실 트리메틸 암모늄, 도데실 트리메틸 암모늄 및 디메틸 디도데실 암모늄 등일 수 있다.
- [180] 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속(M)은 산화물의 몰비인 $\text{M}_{2/e}\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 가 0 내지 5일 수 있고, 구체적으로 0 내지 3일 수 있다. 상기 e는 M의 가중 평균 원자가이다. 또한, 상기 유기 유도 첨가제(R)는 산화물의 몰비인 $\text{R}_{2/f}\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 가 0.01 내지 2일 수 있고, 구체적으로 0.03 내지 1일 수 있다. 상기 f는 R의 가중 평균 원자가이다.
- [181] 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물의 제조 방법의 일 예를 구체적으로 예시하면, 상기 유기 유도 첨가제(R)를 용매/ $\text{R}_{2/f}\text{O}$ 의 몰비가 50 내지 800, 구체적으로 50 내지 500이 되도록 혼합하여 1 차 주형 혼합물을 제조한다. 상기 1 차 주형 혼합물에 $\text{R}_{2/f}\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 의 몰비가 0.01 내지 2.0이 되도록 실리카 및/또는 알루미늄과 같은 산화물 공급원을 첨가하여 혼합물을 제조한다. 상기 제조된 혼합물을 20 °C 내지 40 °C에서 5 분 내지 3 시간 동안 교반한 후, 20 °C 내지 100 °C에서 10 분 내지 24 시간 동안 교반시키거나 교반하지 않고 방치시킨다. 상기 교반한 혼합물을 50 °C 내지 175 °C의 온도에서 1 시간 내지 72 시간 동안 결정화시켜 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물을 제조할 수 있다. 선택적으로 상기 제조된 기공이 육각형 형상으로 배열된 기둥 형상의 다공성 금속 산화물을 탈수 또는 소성할 수

있고, 상기 소성은 일 예로 540 °C에서 1 시간 동안 이루어질 수 있다.

- [182] 한편, 상기 이온 교환막은 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물을 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 0.50 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로 0.05 중량부 내지 0.25 중량부로 포함할 수 있다. 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물의 함량이 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.01 중량부 미만인 경우 이온들의 투과 방지가 효과적으로 일어나기 어려울 수 있고, 0.50 중량부를 초과하는 경우 이온 교환막 내에서 응집이 되거나 이온 교환막의 물성이 저하될 수 있다.
- [183] 다른 일 예로, 본 발명에서는 상기 이온들이 이동하는 경로에 상기 이온들을 포집할 수 있는 이온 포집 첨가제를 도입하여, 상기 이온들의 투과를 방지함으로써, 상기 이온 교환막의 전압 효율을 향상시키고 열화를 방지할 수도 있다. 또한, 상기 포집된 이온이 바나듐 5가 이온인 경우, 상기 포집된 바나듐 5가 이온은 방전시 음극에서 양극으로 이동하는 프로톤의 물질 전달, 및 산 분위기 형성 등의 영향으로 상기 이온 포집 첨가제로부터 탈리되어 본래의 활물질 영역으로 이동하는 회수 시스템을 통하여 상기 이온 교환막의 용량을 보존할 수도 있다.
- [184] 구체적으로, 상기 이온 포집 첨가제는 상기 이온들과 유-무기 복합체를 형성할 수 있는 유기물이면 어느 것이나 이용 가능하다. 상기 이온 포집 첨가제는 상기 이온들과 유-무기 복합체를 형성함에 따라 상기 이온들은 유-무기 복합체의 형태로 이동하게 되고, 이러한 경우 크기가 커져 상기 이온들의 투과가 억제될 수 있다.
- [185] 상기 이온들과 유-무기 복합체를 형성할 수 있는 유기물은 크라운 에테르(crown ether), 함질소 고리 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [186] 상기 크라운 에테르(crown ether)는 옥시에틸렌기가 $-(OCH_2CH_2)_n-$ 의 형태로 이어져 큰 고리 모양의 폴리에틸렌에테르 골격을 갖는 화합물을 의미한다. 상기 크라운 에테르는 구체적으로 12-크라운-4(12-crown-4), 15-크라운-5(15-crown-5), 18-크라운-6(18-crown-6), 디벤조-18-크라운-6(dibenzo-18-crown-6), 디아자-18-크라운-6(diaza-18-crown-6) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [187] 상기 함질소 고리 화합물은 하나 이상(예를 들면 1, 2, 3 또는 4개)의 탄소원자가 질소 원자로 치환되어 있는, 고리 원자수 4 내지 20의 사이클릭 화합물을 의미한다. 상기 함질소 고리 화합물은 포화 고리, 부분적으로 불포화된 고리, 및 방향족 고리(즉, 헤테로 방향족 고리)를 포함하며, 또한 고리내 질소 원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 사이클릭 방향족 화합물을 포함한다. 구체적으로, 상기 함질소 고리 화합물은 피롤, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 피라졸, 트리아진, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌,

퀴놀린, 이소퀴놀린, 테트라졸, 테트라진, 트리아졸, 카르바졸, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 인돌리진, 이소인돌, 인다졸, 프탈라진, 나프티리딘, 바이피리딘, 벤즈이미다졸, 이미다졸, 피롤리딘, 피롤린, 피라졸린, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진, 인돌린 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

- [188] 상기 이온 교환막은 상기 크라운 에테르 또는 상기 함질소 고리 화합물과 같은 상기 이온 포집 첨가제를 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 0.20 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로 0.01 중량부 내지 0.10 중량부로 포함할 수 있다. 상기 이온 포집 첨가제의 함량이 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.001 중량부 미만인 경우 이온들의 투과 방지 효과가 저하될 수 있고, 0.20 중량부를 초과하는 경우 이온 교환막 내 함량 과다로 인하여 이온 교환막의 저항이 증가할 수 있다.
- [189] 한편, 상기 이온 투과 방지 첨가제는 상기 이온 교환막에 다양한 형태로 포함될 수 있다. 일 예로, 상기 이온 투과 방지 첨가제는 상기 이온 전도체와 혼합되어 상기 고분자 막 내부에 분산될 수 있다.
- [190] 상기 이온 투과 방지 첨가제가 분산된 고분자 막은 상기 이온 전도체 용액에 상기 이온 투과 방지 첨가제를 물리적으로 혼합한 후, 상기 이온 전도체 용액을 제막하여 제조할 수 있다.
- [191] 상기 이온 전도체 용액은 분산액 형태일 수 있으며, 상기 이온 전도체 용액 또는 분산액은 상용화된 이온 전도체 용액 또는 분산액을 구입하여 사용할 수 있고, 상기 이온 전도체를 용매에 분산시켜 제조할 수도 있다.
- [192] 상기 이온 전도체 용액 또는 분산액을 제조하기 위한 용매로는 물, 친수성 용매, 유기용매 및 이들의 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 용매를 이용할 수 있다. 상기 친수성 용매는 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상의 포화 또는 불포화 탄화수소를 주쇄로서 포함하는 알코올, 이소프로필 알코올, 케톤, 알데히드, 카보네이트, 카르복실레이트, 카르복실산, 에테르 및 아미드로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 가진 것일 수 있으며, 이들은 지환식 또는 방향족 사이클로 화합물을 주쇄의 최소한 일부로 포함할 수 있다. 상기 유기 용매는 N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 테트라하이드로퓨란 및 이들의 혼합물에서 선택할 수 있다.
- [193] 상기 이온 전도체 용액을 이용하여 상기 고분자 막을 제막하는 방법은 기재 위에 상기 이온 전도체 용액을 도포한 후, 건조시켜 이루어질 수 있다. 상기 도포는 바 코팅, 콤마 코팅, 슬롯다이, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드, 라미네이팅 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 한 방법을 이용할 수 있다. 상기 건조는 60 °C 내지 150 °C에서 0.5 시간 내지 12 시간 동안 건조시키는 것일 수 있다.
- [194] 다른 일 예로, 상기 이온 투과 방지 첨가제는 상기 고분자 막 일면 또는 양면에 코팅층 형태로 포함될 수도 있다. 즉, 상기 이온 교환막은 상기 이온 전도체를

포함하는 고분자 막, 그리고 상기 고분자 막 일면 또는 양면의 표면에 위치하며, 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 코팅층을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 코팅층은 상기 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.05 부피부 내지 1.0 부피부일 수 있고, 구체적으로 0.05 부피부 내지 0.2 부피부일 수 있다. 상기 코팅층이 상기 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.05 부피부 미만인 경우 바나듐 이온의 투과 방지 효과가 저하될 수 있다.

[195] 상기 이온 교환막은 상기 고분자 막을 제막한 뒤, 그 위에 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 용액을 이용하여 코팅층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 용액은 상기 이온 투과 방지 첨가제를 용매에 첨가하여 제조할 수 있고, 상기 용매로는 상기 이온 전도체 용액을 제조하는데 사용할 수 있는 용매인 물, 친수성 용매, 유기용매 및 이들의 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 용매를 동일하게 이용할 수 있다. 또한, 상기 코팅층을 형성하는 방법은 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 용액을 상기 고분자 막 위에 도포한 후, 건조시켜 이루어질 수 있다. 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 용액을 상기 고분자 막 위에 도포하는 방법은 바 코팅, 콤파 코팅, 슬롯다이, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드, 라미네이팅 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 한 방법을 이용할 수 있다. 상기 건조는 60 °C 내지 150 °C에서 0.5 시간 내지 12 시간 동안 건조시키는 것일 수 있다.

[196] 또 다른 일 예로, 상기 이온 교환막은 상기 이온 투과 방지 첨가제가 분산되지 않은 제 1 고분자 막과 상기 이온 투과 방지 첨가제가 분산된 제 2 고분자 막이 적층된 형태일 수도 있다. 즉, 상기 이온 교환막은 상기 이온 전도체를 포함하는 제 1 고분자 막과, 상기 이온 전도체 및 상기 이온 전도체와 혼합되어 분산된 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 제 2 고분자 막이 적층될 수 있다. 상기 제 1 고분자 막과 제 2 고분자 막은 복수개가 교대로 적층될 수도 있다. 이 경우, 상기 제 2 고분자 막은 상기 제 1 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.05 부피부 내지 1.0 부피부일 수 있고, 구체적으로 0.05 부피부 내지 0.2 부피부일 수 있다. 상기 제 2 고분자 막이 상기 제 1 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.05 부피부 미만인 경우 바나듐 이온의 투과 방지 효과가 저하될 수 있다.

[197] 상기 이온 교환막은 상기 제 1 고분자 막과 상기 제 2 고분자 막을 각각 제막한 뒤 두 고분자 막을 압착하여 제조할 수 있고, 상기 복수개의 고분자 막을 적층시 라미네이팅 방법 등을 적용할 수 있다.

[198] 도 1은 제 1 고분자 막과 제 2 고분자 막이 적층된 형태의 이온 교환막에서 이온의 선택적인 투과의 일 예를 모식적으로 도시한 그림이다.

[199] 상기 도 1을 참고하면, 이온 교환막(104)은 제 1 이온 전도체(11)를 포함하는 제 1 고분자 막(10)과, 제 2 이온 전도체(21) 및 상기 제 2 이온 전도체(21)와 혼합되어 분산된 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물(22)을 포함하는 제 2 고분자 막(20)이 적층된 형태이다. 상기 도 1에서는 상기 기둥 형상의 다공성

- 금속 산화물(22)이 상기 기공이 육각형 형상으로 배열된 육각 기둥 형상인 경우를 도시한다. 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물(22)은 바나듐 5가 이온(VO_2^+)의 크기(1.15 nm)와 유사한 미세 기공을 가짐으로써 상기 바나듐 이온의 투과를 방지하는 한편, 전달되어야 하는 프로톤(H^+) 또는 하이드로늄 이온의 크기(< 0.32 nm)보다는 큼으로써 이온을 선택적으로 투과할 수 있다.
- [200] 도 2는 제 1 고분자 막과 제 2 고분자 막이 적층된 형태의 이온 교환막에서 이온의 선택적인 투과의 다른 일 예를 모식적으로 도시한 그림이다.
- [201] 상기 도 2에서는 상기 이온 포집 첨가제(23)가 상기 크라운 에테르인 경우를 도시한다. 상기 이온 포집 첨가제(23)는 상기 바나듐 이온과 유-무기 복합체를 형성함에 따라 상기 바나듐 이온은 유-무기 복합체의 형태로 이동하게 되고, 이러한 경우 크기가 커져 상기 바나듐 이온의 투과가 억제될 수 있다. 한편, 전달되어야 하는 프로톤(H^+) 또는 하이드로늄 이온은 상기 이온 포집 첨가제(23)와 반응하지 않음에 따라 이온을 선택적으로 투과할 수 있다.
- [202] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 에너지 저장 장치는 상기 이온 교환막을 포함한다. 이하, 상기 에너지 저장 장치가 레독스 플로우 전지인 경우에 대하여 상세하게 설명하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고, 상기 이온 교환막은 연료 전지 또는 2차 전지 형태의 에너지 저장 장치에도 적용이 가능하다.
- [203] 상기 에너지 저장 장치의 하나의 예시에서, 상기 이온 교환막은 작은 이온 채널로 인하여 이온들을 블로킹(blocking)함으로써 낮은 이온 투과성을 가져 바나듐 레독스 플로우 전지에 적용할 경우 바나듐 활물질이 크로스오버(crossover)되어 에너지 효율을 저하시키는 문제를 해결함으로써 높은 에너지 효율을 달성할 수 있는 바, 상기 에너지 저장 장치는 바람직하게 레독스 플로우 전지(redox flow battery)일 수 있다.
- [204] 상기 레독스 플로우 전지는 서로 마주보도록 배치되는 양극과 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 상기 이온 교환막을 포함하는 전지 셀에 양극 전해질 및 음극 전해질을 공급하여 충방전을 행할 수 있다.
- [205] 상기 레독스 플로우 전지는 양극 전해질로 V(IV)/V(V) 레독스 커플을, 음극 전해질로 V(II)/V(III) 레독스 커플을 사용하는 전바나듐계 레독스 전지; 양극 전해질로 할로젠 레독스 커플을, 음극 전해질로 V(II)/V(III) 레독스 커플을 사용하는 바나듐계 레독스 전지; 양극 전해질로 할로젠 레독스 커플을, 음극 전해질로 설파이드 레독스 커플을 사용하는 폴리설파이드브로민 레독스 전지; 또는 양극 전해질로 할로젠 레독스 커플을, 음극 전해질로 아연(Zn) 레독스 커플을 사용하는 아연-브로민(Zn-Br) 레독스 전지일 수 있으나, 본 발명에서 상기 레독스 플로우 전지의 종류가 한정되지 않는다.
- [206] 이하, 상기 레독스 플로우 전지가 전바나듐계 레독스 전지인 경우를 예로 들어 설명한다. 그러나, 본 발명의 레독스 플로우 전지가 상기 전바나듐계 레독스 전지에 한정되는 것은 아니다.
- [207] 도 3은 상기 전바나듐계 레독스 전지를 개략적으로 나타내는 모식도이다.

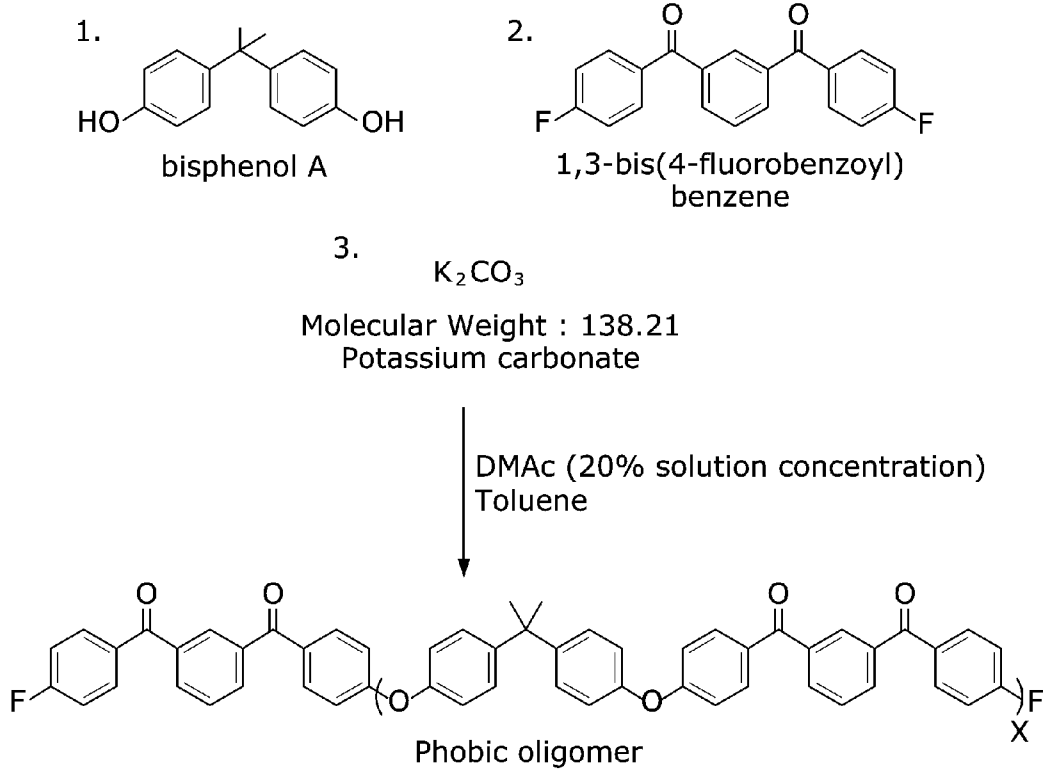
- [208] 상기 도 3을 참고하면, 상기 레독스 플로우 전지는 셀 하우징(102), 상기 셀 하우징(102)을 양극 셀(102A)과 음극 셀(102B)로 양분하도록 설치된 상기 이온 교환막(104), 그리고 상기 양극 셀(102A)과 음극 셀(102B) 각각에 위치하는 양극(106) 및 음극(108)을 포함한다.
- [209] 또한, 상기 레독스 플로우 전지는 추가적으로 상기 양극 전해질이 저장되는 양극 전해질 저장 탱크(110) 및 상기 음극 전해질이 저장되는 음극 전해질 저장 탱크(112)를 더 포함할 수 있다.
- [210] 또한, 상기 레독스 플로우 전지는 상기 양극 셀(102A)의 상단 및 하단에 양극 전해질 유입구 및 양극 전해질 유출구를 포함하고, 상기 음극 셀(102B)의 상단 및 하단에 음극 전해질 유입구 및 음극 전해질 유출구를 포함할 수 있다.
- [211] 상기 양극 전해질 저장 탱크(110)에 저장된 상기 양극 전해질은 펌프(114)에 의하여 상기 양극 전해질 유입구를 통하여 상기 양극 셀(102A)에 유입된 후, 상기 양극 전해질 유출구를 통하여 상기 양극 셀(102A)로부터 배출된다.
- [212] 마찬가지로, 상기 음극 전해질 저장 탱크(112)에 저장된 상기 음극 전해질은 펌프(116)에 의하여 상기 음극 전해질 유입구를 통하여 상기 음극 셀(102B)에 유입된 후, 상기 음극 전해질 유출구를 통하여 상기 음극 셀(102B)로부터 배출된다.
- [213] 상기 양극 셀(102A)에서는 전원/부하(118)의 동작에 따라 상기 양극(106)을 통한 전자의 이동이 발생하며, 이에 따라 $V^{5+} \leftrightarrow V^{4+}$ 의 산화/환원 반응이 일어난다. 마찬가지로, 상기 음극 셀(102B)에서는 전원/부하(118)의 동작에 따라 상기 음극(108)을 통한 전자의 이동이 발생하며, 이에 따라 $V^{2+} \leftrightarrow V^{3+}$ 의 산화/환원 반응이 일어난다. 산화/환원 반응을 마친 양극 전해질과 음극 전해질은 각각 양극 전해질 저장 탱크(110)와 음극 전해질 저장 탱크(112)로 순환된다.
- [214] 상기 양극(106)과 음극(108)은 Ru, Ti, Ir, Mn, Pd, Au 및 Pt 중에서 선택되는 1종 이상의 금속과, Ru, Ti, Ir, Mn, Pd, Au 및 Pt 중에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물을 포함하는 복합재(예를 들어, Ti 기재에 Ir 산화물이나 Ru 산화물을 도포한 것), 상기 복합재를 포함하는 카본 복합물, 상기 복합재를 포함하는 치수 안정 전극(DSE), 도전성 폴리머(예를 들어, 폴리아세틸렌, 폴리티오펜 등의 전기가 통하는 고분자 재료), 그래파이트, 유리질 카본, 도전성 다이아몬드, 도전성 DLC(Diamond-Like Carbon), 카본 파이버로 이루어지는 부직포 및 카본 파이버로 이루어지는 직포로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 구성된 형태일 수 있다.
- [215] 상기 양극 전해질 및 음극 전해질은 티탄 이온, 바나듐 이온, 크롬 이온, 아연 이온, 주석 이온 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속 이온을 포함할 수 있다.
- [216] 예를 들어, 상기 음극 전해질은 음극 전해질 이온으로서 바나듐 2가 이온(V^{2+}) 또는 바나듐 3가 이온(V^{3+})을 포함하고, 상기 양극 전해질은 양극 전해질 이온으로서 바나듐 4가 이온(V^{4+}) 또는 바나듐 5가 이온(V^{5+})을 포함할 수 있다.

- [217] 상기 양극 전해질 및 음극 전해질에 포함되는 상기 금속 이온의 농도는 0.3 M 내지 5 M인 것이 바람직하다.
- [218] 상기 양극 전해질 및 음극 전해질의 용매로는 H_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$, K_2PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , HNO_3 , KNO_3 및 $NaNO_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다. 상기 양극 및 음극 활물질이 되는 상기 금속 이온들이 모두 수용성이므로, 상기 양극 전해질 및 음극 전해질의 용매로서 수용액을 적합하게 이용할 수 있다. 특히, 수용액으로서, 상기 황산, 인산, 질산, 황산염, 인산염 및 질산염으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용하는 경우 상기 금속 이온의 안정성, 반응성 및 용해도를 향상시킬 수 있다.
- [219] 한편, 상기 이온 교환막은 연료 전지용 막-전극 어셈블리에도 적용될 수 있으며, 구체적으로 상기 막-전극 어셈블리는 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 및 상기 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 상기한 이온 교환막을 포함할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [220] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [221] [제조예 1: 이온 전도체의 제조]
- [222] (제조예 1-1)
- [223] 1) 소수성 반복 단위의 제조
- [224] 하기 반응식 3과 같이, 비스페놀 A(bisphenol A)와 1,3-비스(4-플루오로벤조일)벤젠(1,3-bis(4-fluorobenzoyl)benzene)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 °C 내지 180 °C 사이에서 30 시간 동안 반응시킨 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.
- [225] [반응식 3]

[226]



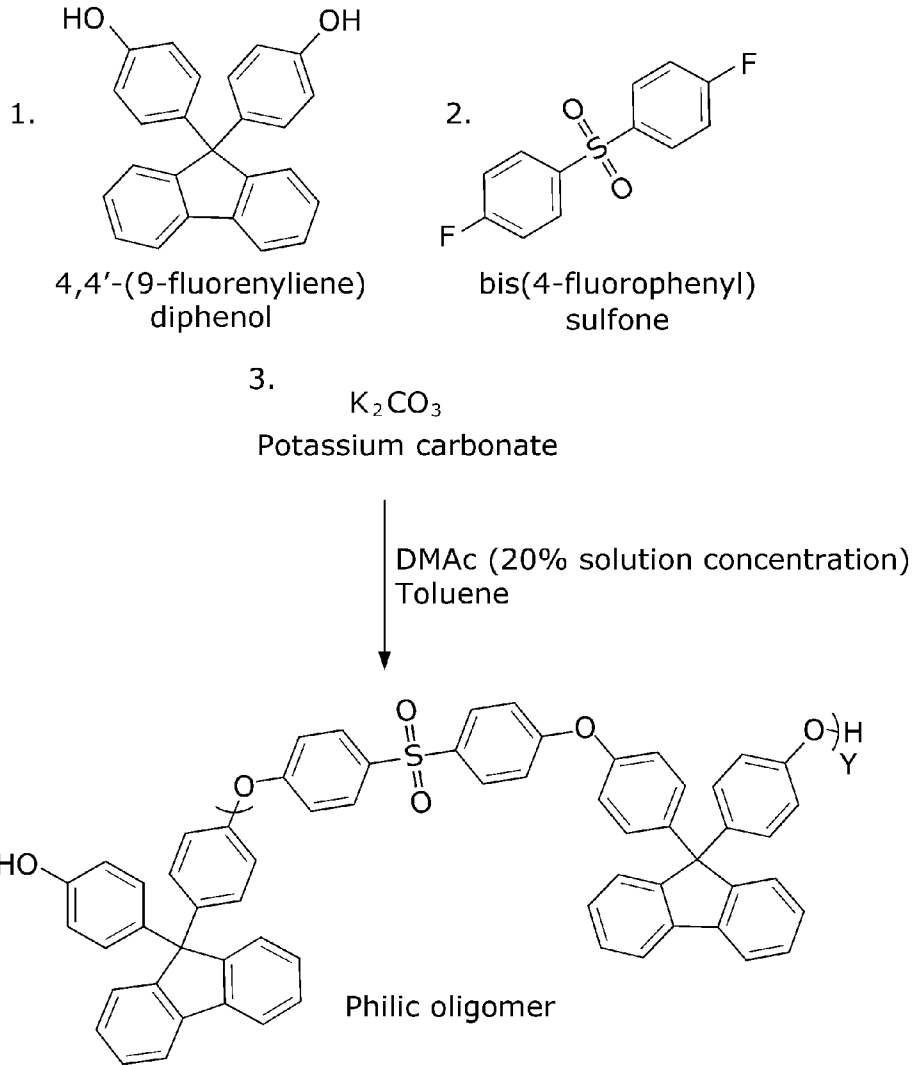
[227] 2) 친수성 반복 단위의 제조

[228] 하기 반응식 4와 같이,

4,4'-(9-플루오레닐리덴)디페놀(4,4'-(9-fluorenyliene)diphenol)과 비스(4-플루오로페닐)술폰(bis(4-fluorophenyl)sulfone)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 °C 내지 180 °C 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

[229] [반응식 4]

[230]



[231] 3) 중합체의 제조

[232] 상기 제조된 소수성 반복 단위 및 친수성 반복 단위를 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAC/Toluene 공용매를 이용하여 160 °C 내지 180 °C 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 상기 제조된 중합체의 친수성 반복 단위 : 소수성 반복 단위의 몰 비율은 1 : 3.5이었다.

[233] 4) 이온 전도체의 제조

[234] 상기 제조된 중합체를 디클로로메탄(dichloromethane)에 용해시킨 후, 5 배 과량의 클로로술포닉산(chlorosulfonic acid)/DCM 용액에 천천히 넣어 24 시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 폐기하고 석출된 고형물을 정제수에 씻어낸 뒤 열풍 건조하였다.

[235] (제조예 1-2)

[236] 상기 제조예 1-1에서 상기 중합체 제조시 친수성 반복 단위 : 소수성 반복 단위의 몰 비율을 1 : 2.5가 되도록 중합체를 제조한 것을 제외하고는 상기 제조예 1-1과 동일하게 실시하여 이온 전도체를 제조하였다.

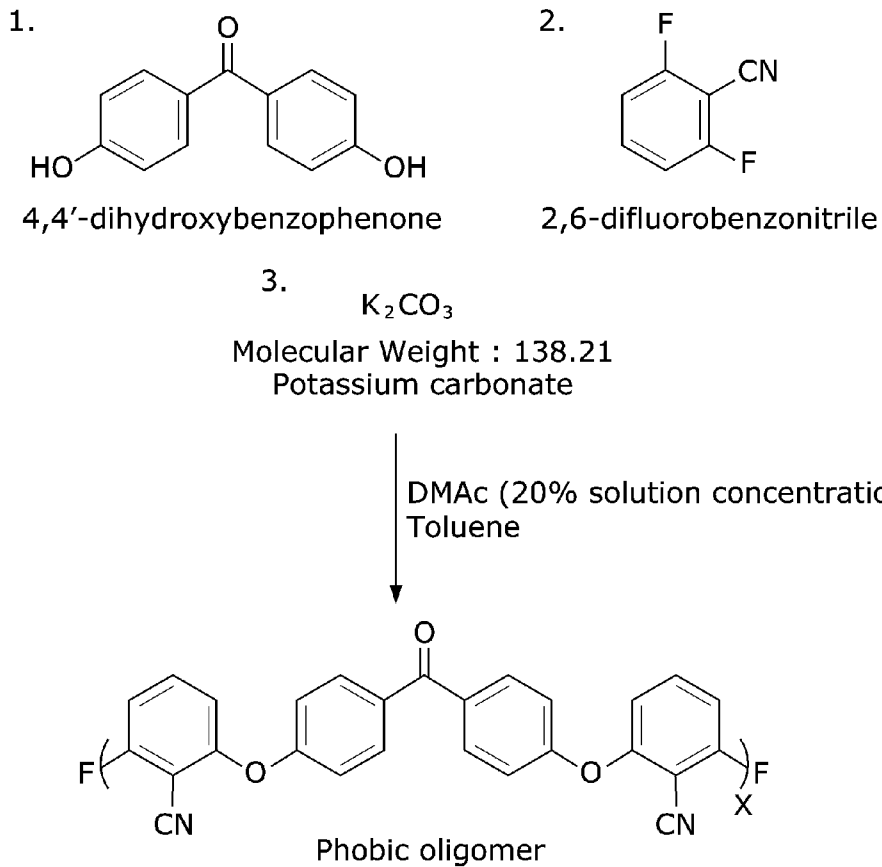
[237] (제조예 1-3)

[238] 1) 소수성 반복 단위의 제조

[239] 하기 반응식 5와 같이,
 4,4'-디하이드록시벤조페논(4,4'-dihydroxybenzophenone)와
 2,6-디플루오로벤조니트릴(2,6-difluorobenzonitrile)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 °C 내지 180 °C 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

[240] [반응식 5]

[241]

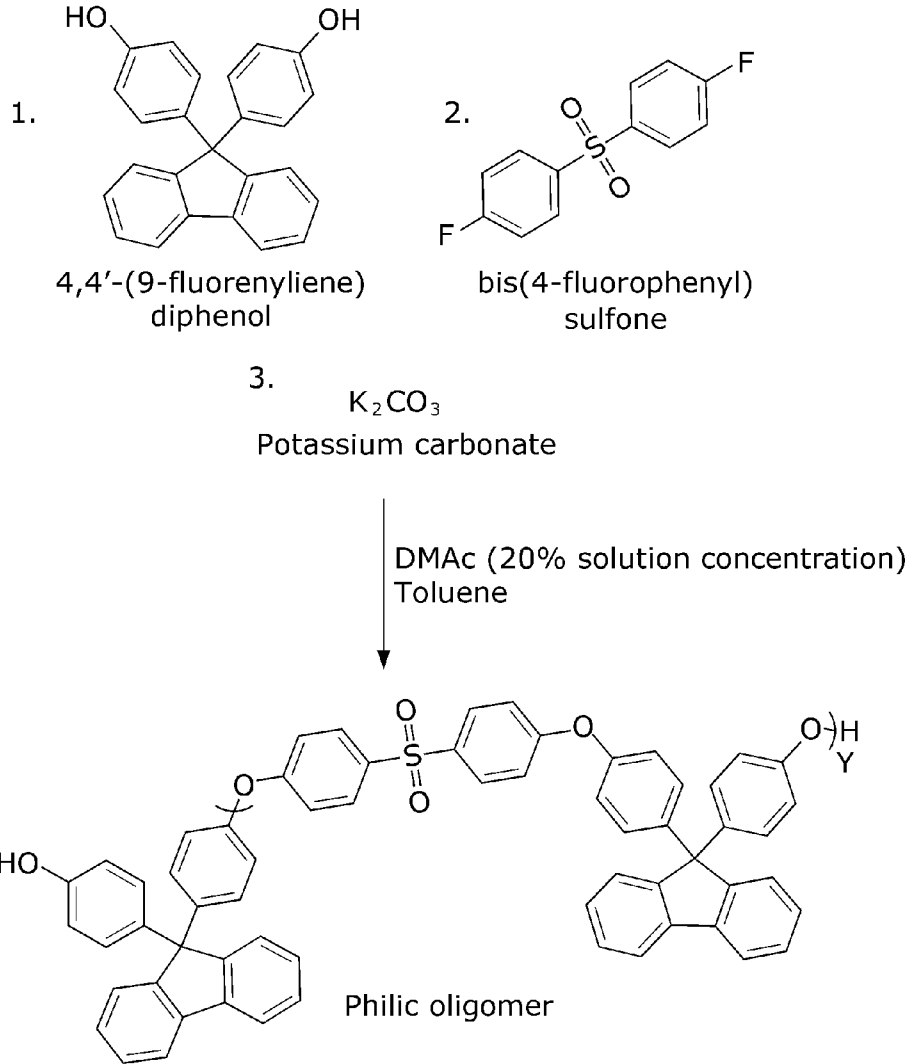


[242] 2) 친수성 반복 단위의 제조

[243] 하기 반응식 6과 같이,
 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디페놀(4,4'-(9-fluorenyliene)diphenol)과
 비스(4-플루오로페닐)술폰(bis(4-fluorophenyl)sulfone)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 °C 내지 180 °C 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

[244] [반응식 6]

[245]



[246] 3) 중합체의 제조

[247] 상기 제조된 소수성 반복 단위 및 친수성 반복 단위를 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 °C 내지 180 °C 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 상기 제조된 중합체의 친수성 반복 단위(Y) : 소수성 반복 단위(X)의 몰비는 1 : 3.5 이었다.

[248] 4) 이온 전도체의 제조

[249] 상기 제조된 중합체를 디클로로메탄(dichloromethane)에 용해시킨 후, 5 배 과량의 클로로술포닉산(chlorosulfonic acid)/DCM 용액에 천천히 넣어 24 시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 폐기하고 석출된 고형물을 정제수에 씻어낸 뒤 열풍 건조하였다.

[250] (제조예 1-4)

[251] 상기 제조예 1-3에서 상기 중합체 제조시 친수성 반복 단위 : 소수성 반복 단위의 몰 비율을 1 : 2.5가 되도록 중합체를 제조한 것을 제외하고는 상기 제조예 1-3과 동일하게 실시하여 이온 전도체를 제조하였다.

[252] (제조예 1-5)

[253] 1) 소수성 반복 단위의 제조

[254] 4,4'-디하이드록시벤조페논(4,4'-dihydroxybenzophenone)과 비스(4-플루오로페닐)술폰(bis(4-fluorophenyl)sulfone)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 °C 내지 180 °C 사이에서 30 시간 동안 반응시킨 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

[255] 2) 친수성 반복 단위의 제조

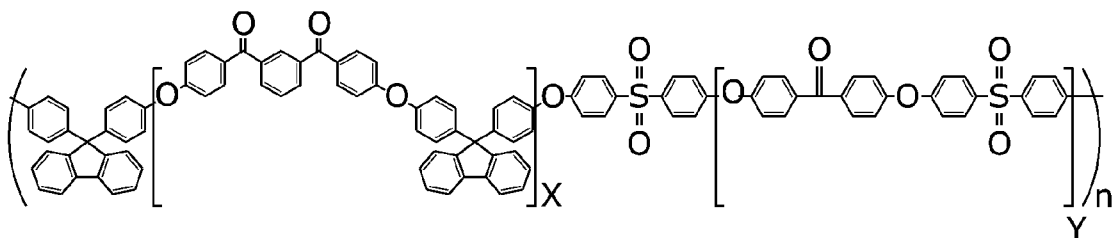
[256] 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디페놀(4,4'-(9-fluorenyliene)diphenol)과 1,3-비스(4-플루오로벤조일)벤젠(1,3-bis(4-fluorobenzoyl)benzene)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 °C 내지 180 °C 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

[257] 3) 중합체의 제조

[258] 상기 제조된 소수성 반복 단위 및 친수성 반복 단위를 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 °C 내지 180 °C 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하여 하기 화학식 8로 표시되는 중합체를 제조하였다. 상기 제조된 중합체의 친수성 반복 단위(X) : 소수성 반복 단위(Y)의 몰비는 1 : 3.5 이었다.

[259] [화학식 8]

[260]



[261] 4) 이온 전도체의 제조

[262] 상기 제조된 중합체를 디클로로메탄(dichloromethane)에 용해시킨 후, 5 배 과량의 클로로술포닉산(chlorosulfonic acid)/DCM 용액에 천천히 넣어 24 시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 폐기하고 석출된 고형물을 정제수에 씻어낸 뒤 열풍 건조하였다.

[263] (제조예 1-6)

[264] 상기 제조예 1-5에서 상기 중합체 제조시 친수성 반복 단위 : 소수성 반복 단위의 몰 비율을 1 : 2.5가 되도록 중합체를 제조한 것을 제외하고는 상기 제조예 1-5과 동일하게 실시하여 이온 전도체를 제조하였다.

[265] [제조예 2: 다공성 지지체의 제조]

- [266] (제조예 2-1)
- [267] 폴리아믹산(polyamic acid)을 디메틸포름아마이드에 용해시켜 480 poise의 방사용액 5 L를 제조하였다. 제조된 방사용액을 용액 탱크에 이송한 후, 이를 정량 기어펌프를 통해 노즐이 20개로 구성되고 고전압이 3 kV로 인가된 방사챔버로 공급하여 방사하여 나노섬유 전구체의 웹을 제조하였다. 이때 용액 공급량은 1.5 ml/min이었다. 제조된 나노섬유 전구체의 웹을 350 °C에서 열처리하여 다공성 지지체(다공도: 40 부피%)를 제조하였다.
- [268] 상기 다공성 지지체에서 폴리아미드 나노섬유의 단위 면적당 중량은 6.8 gsm이었다.
- [269] [제조예 3: 다공성 금속 산화물의 제조]
- [270] (제조예 3-1)
- [271] 100 g의 세틸 트리메틸 암모늄(CTMA) 수산화 용액과 100 g의 테트라 메틸 암모늄(TMA) 실리케이트 용액(10 중량% 실리카)을 교반하면서 혼합하였다. 0.02 μm 의 입자 크기를 가지는 침강 수화 실리카(precipitated hydrated silica)인 HiSil 25 g을 상기 혼합물에 첨가하였다. 상기 실리카가 첨가된 혼합물을 폴리프로필렌 병에 넣고, 95 °C의 증기 상자에서 밤새 결정화시켰다.
- [272] 생성된 고체 생성물을 여과하여 회수하고 주위 온도에서 공기 중에서 건조시켰다. 이어서, 생성물을 540 °C에서 1 시간 동안 질소 중에서 하소시킨 다음, 공기 중에서 6 시간 동안 하소시켰다.
- [273] 상기 하소된 생성물은 표면적이 475 m^2/g 이고, 벤젠 흡착 용량(benzene adsorption capacity, @ 50 torr, 25 °C)이 21.5 g/100 g이었다.
- [274] 또한, 상기 생성물의 X-선 회절 패턴을 측정한 결과, 10 Å units d-spacing은 8.842 degrees 2-theta(Cu K-alpha radiation)이었고, 18 Å units d-spacing은 4.909 degrees 2-theta(Cu K-alpha radiation)이었다. 상기 생성물은 37.8±2.0 Å d-spacing에서 매우 강한 피크를 나타내고, 21.6±1.0 및 19.2±1.0 Å d-spacing에서 약한 피크를 가졌다.
- [275] 또한, 상기 생성물은 투과 전자 현미경(TEM) 사진에서 균일한 기공이 육각형으로 배열되고, 약 39 Å의 d_{100} 값을 가지는 육각형 전자 회절 패턴의 이미지를 생성하였다.
- [276] 상기 제조된 다공성 금속 산화물의 기공 크기는 1 nm이었고, 높이는 20 nm 이었고, 중형비는 1 : 1이었다.
- [277] [실시예 1: 단일막 형태의 이온 교환막의 제조]
- [278] (실시예 1-1 내지 1-6)
- [279] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부 및 상기 제조예 3-1에서 제조된 다공성 금속 산화물 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 단일막 형태의 이온 교환막을 제조하였다.
- [280] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 다공성 금속 산화물을 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.2 중량부로 포함하였다.

[281] (비교예 1-1 내지 1-6)

[282] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 단일막 형태의 이온 교환막을 제조하였다.

[283] [실시예 2: 코팅층 형태의 이온 교환막의 제조]

[284] (실시예 2-1 내지 2-6)

[285] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 단일막 형태의 고분자 막을 제조하였다.

[286] 상기 제조예 3-1에서 제조된 다공성 금속 산화물 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시켜 다공성 금속 산화물을 포함하는 용액을 제조하였다. 상기 다공성 금속 산화물을 포함하는 용액을 상기 고분자 막 한면에 1차 도포하고 90 °C에서 1 시간 동안 1차 건조하고, 상기 1차 건조한 위에 2차 도포하고 90 °C에서 1 시간 동안 2차 건조하여 코팅층을 형성하였다.k1

[287] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 다공성 금속 산화물을 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.04 중량부로 포함하였고, 상기 다공성 금속 산화물을 포함하는 코팅층은 상기 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.2 부피부였다.

[288] (실시예 2-7)

[289] 상기 제조예 1-1에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 단일막 형태의 고분자 막을 제조하였다.

[290] 상기 제조예 3-1에서와 동일한 방법을 이용하되 기공 크기가 2 nm가 되도록 제조된 다공성 금속 산화물 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시켜 다공성 금속 산화물을 포함하는 용액을 제조하였다. 상기 다공성 금속 산화물을 포함하는 용액을 상기 고분자 막 한면에 1차 도포하고 90 °C에서 1 시간 동안 1차 건조하고, 상기 1차 건조한 위에 2차 도포하고 90 °C에서 1 시간 동안 2차 건조하여 코팅층을 형성하였다.

[291] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 다공성 금속 산화물을 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.04 중량부로 포함하였고, 상기 다공성 금속 산화물을 포함하는 코팅층은 상기 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.2 부피부였다.

[292] (비교예 2-1 내지 2-6)

[293] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 단일막 형태의 고분자 막을 제조하였다.

[294] 3D cubic 형상이며 기공 크기가 1 nm인 실리카(제조사: ACS Materials, 제품명: MCM-48) 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시켜 다공성 금속 산화물을 포함하는 용액을 제조하였다. 상기 다공성 금속 산화물을 포함하는 용액을 상기 고분자 막 한면에 1차 도포하고 90 °C에서 1 시간 동안 1차 건조하고, 상기 1차 건조한 위에 2차 도포하고 90 °C에서 1 시간 동안 2차 건조하여 코팅층을

- 형성하였다.
- [295] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 실리카를 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.04 중량부로 포함하였고, 상기 다공성 금속 산화물을 포함하는 코팅층은 상기 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.2 부피부였다.
- [296] **[실시예 3: 적층막 형태의 이온 교환막의 제조]**
- [297] **(실시예 3-1 내지 3-6)**
- [298] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 두께가 40 μm 인 제 1 고분자 막을 제조하였다.
- [299] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부 및 상기 제조예 3-1에서 제조된 다공성 금속 산화물 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 두께가 10 μm 인 제 2 고분자 막을 제조하였다.
- [300] 상기 제 1 고분자 막과 상기 제 2 고분자 막을 적층하고 150 $^{\circ}\text{C}$, 1500 MPa에서 열 압착하여 이온 교환막을 제조하였다.
- [301] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 다공성 금속 산화물을 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.04 중량부로 포함하였고, 상기 제 2 고분자 막은 상기 제 1 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.2 부피부였다.
- [302] **[실시예 4: 강화막 형태의 이온 교환막의 제조]**
- [303] **(실시예 4-1 내지 4-6)**
- [304] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조한 이온 전도체 0.2 중량부 및 상기 제조예 3-1에서 제조된 다공성 금속 산화물 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시켜 이온 전도체 용액을 제조하였다.
- [305] 다음으로, 상기 제조예 2-1에서 제조한 다공성 지지체를 상기 이온 전도체 용액 중에 2 회에 걸쳐 30 분 동안 함침시킨 후, 감압 하에서 1 시간 동안 방치하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공에서 10 시간 동안 건조하여 이온 교환막을 제조하였다.
- [306] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 다공성 금속 산화물을 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.2 중량부로 포함하였다.
- [307] **(비교예 4-1 내지 4-6)**
- [308] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시켜 이온 전도체 용액을 제조하였다.
- [309] 다음으로, 상기 제조예 2-1에서 제조한 다공성 지지체를 상기 이온 전도체 용액 중에 2 회에 걸쳐 30 분 동안 함침시킨 후, 감압 하에서 1 시간 동안 방치하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공에서 10 시간 동안 건조하여 이온 교환막을 제조하였다.
- [310] **[실험예 1: 제조된 이온 교환막의 바나듐 투과도 분석]**
- [311] 상기 실시예 1-1 내지 실시예 4-6 및 비교예 1-1 내지 비교예 4-6에서 제조된 이온 교환막에 대하여 바나듐 투과도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [312] 상기 바나듐 투과도는 MgSO_4 용액과 바나듐 용액 사이에 막을 위치시켜

시간별로 투과된 바나듐 이온의 양을 UV-vis spectroscopy로 측정하였다.

[313] [표1]

	바나듐 투과도(cm ² /min)
실시예 1-1	1.57X10 ⁻⁷
실시예 2-1	2.26X10 ⁻⁸
실시예 2-7	9.78X10 ⁻⁸
실시예 3-1	2.40X10 ⁻⁸
비교예 1-1	9.71×10 ⁻⁷
비교예 2-1	6.32X10 ⁻⁸
실시예 4-1	6.78X10 ⁻⁹
비교예 4-1	1.03×10 ⁻⁸
Nafion212상용막	2.48X10 ⁻⁶

[314] 상기 표 1을 참조하면, 상기 실시예들에서 제조된 이온 교환막의 경우, 비교예들에서 제조된 이온 교환막에 비하여, 상기 다공성 금속 산화물을 포함함에 따라, 이온들의 투과가 방지되는 것을 확인할 수 있다.

[315] [실험예 2: 제조된 이온 교환막의 성능 분석]

[316] 상기 실시예 1-1 내지 실시예 4-6 및 비교예 1-1 내지 비교예 4-6에서 제조된 이온 교환막에 대하여 전압 효율, 전류 효율 및 시스템 효율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[317] 상기 이온 교환막의 시스템 효율(EE, Energy Efficiency)은 하기와 같은 장치를 구성하여 전기 화학적 특성을 측정하였다.

[318] 상기 에너지 효율을 측정하기 위한 장치는 VRFB에서의 전기 화학적 특성 측정을 위하여 전극 면적 25 cm²의 단위 셀, 2개의 수용액 탱크, 펌프로 구성하였다. 양극액으로 30 mL의 1.7 M VOSO₄ 및 2.5 M H₂SO₄를 포함하는 용액(4가 바나듐 수용액)을 사용하였으며, 음극액은 양극액을 전해 환원한 수용액(3가 바나듐 수용액)을 사용하였다. 양극액은 과충전을 억제하기 위해 음극액보다 약간 많은 양을 사용하였다. 측정용 단위 셀은 측정 대상의 막, 25 cm² 크기의 열 처리된 카본 펠트(Heat treated Carbon Felt, Nippon Carbon사 제품), 집전체로 구성하였다. 측정용 단위 셀의 충/방전을 위해 정전위/정전류기를 사용하였으며, 충/방전 전류밀도는 60 mA/cm²에서 측정하였다. 또한 단위 셀의 충/방전은 충전 1.6 V, 방전 1.0 V로 설정하여 cur-off방식으로 진행하였으며, 5회 충/방전을 진행하여, 하기 수학적 2를 활용하여 전류효율(CE), 전압효율(VE), 에너지효율(EE)을 산출하였다.

[319] [수학적 2]

[320] CE=Q_b/Q_c

[321] $VE = E_{AD} / E_{AC}$

[322] $EE = CEXVE$

[323] 여기서, $Q_C[C]$, $Q_D[C]$ 는 충전과 방전시의 쿨롱 양이고, $E_{AC}[V]$, $E_{AD}[V]$ 는 충전과 방전시 셀 전압이다.

[324] [표2]

	막두께(μm)	전압효율(V.E)	전류효율(C.E)	시스템효율(E.E)
실시예 1-1	55	92%	94%	86%
실시예 2-1	55	91%	94%	86%
실시예 2-7	55	92%	93%	86%
실시예 3-1	55	92%	94%	86%
비교예 1-1	55	89%	94%	84%
비교예 2-1	55	90%	94%	85%
실시예 4-1	55	91%	93%	85%
비교예 4-1	55	89%	94%	84%
Nafion212상용막	25	87%	94%	82%

[325] 상기 표 2를 참조하면, 상기 실시예들에서 제조된 이온 교환막의 경우, 비교예들에서 제조된 이온 교환막에 비하여, 상기 다공성 금속 산화물을 포함함에 따라, 이온들의 투과가 방지되어, 전압 효율이 향상되고 열화가 방지되었음을 확인할 수 있다.

[326] [실시예 5: 단일막 형태의 이온 교환막의 제조]

[327] (실시예 5-1-1 내지 5-1-6)

[328] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부 및 이온 투과 방지 첨가제로 18-Crown-6인 크라운 에테르 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 단일막 형태의 이온 교환막을 제조하였다.

[329] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.2 중량부로 포함하였다.

[330] (실시예 5-2-1 내지 5-2-6)

[331] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부 및 이온 투과 방지 첨가제로 바이피리딘인 함질소 고리 화합물 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 단일막 형태의 이온 교환막을 제조하였다.

[332] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.2 중량부로 포함하였다.

- [333] (비교예 5-1 내지 5-6)
- [334] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 20 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 단일막 형태의 이온 교환막을 제조하였다.
- [335] [실시예 6: 코팅층 형태의 이온 교환막의 제조]
- [336] (실시예 6-1-1 내지 6-1-6)
- [337] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 단일막 형태의 고분자 막을 제조하였다.
- [338] 이온 투과 방지 첨가제로 18-Crown-6인 크라운 에테르 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시켜 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 용액을 제조하였다. 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 용액을 상기 고분자 막 한면에 1차 도포하고 90 °C에서 1 시간 동안 1차 건조하고, 상기 1차 건조한 위에 2차 도포하고 90 °C에서 1 시간 동안 2차 건조하여 코팅층을 형성하였다.
- [339] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.04 중량부로 포함하였고, 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 코팅층은 상기 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.2 부피부였다.
- [340] (실시예 6-2-1 내지 6-2-6)
- [341] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 단일막 형태의 고분자 막을 제조하였다.
- [342] 이온 투과 방지 첨가제로 바이피리딘인 함질소 고리 화합물 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시켜 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 용액을 제조하였다. 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 용액을 상기 고분자 막 한면에 1차 도포하고 90 °C에서 1 시간 동안 1차 건조하고, 상기 1차 건조한 위에 2차 도포하고 90 °C에서 1 시간 동안 2차 건조하여 코팅층을 형성하였다.
- [343] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.04 중량부로 포함하였고, 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 코팅층은 상기 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.2 부피부였다.
- [344] [실시예 7: 적층막 형태의 이온 교환막의 제조]
- [345] (실시예 7-1-1 내지 7-1-6)
- [346] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 두께가 40 μm 인 제 1 고분자 막을 제조하였다.
- [347] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부 및 이온 투과 방지 첨가제로 18-Crown-6인 크라운 에테르 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 두께가 10 μm 인 제 2 고분자 막을 제조하였다.
- [348] 상기 제 1 고분자 막과 상기 제 2 고분자 막을 적층하고 150 °C, 1500 MPa에서

열 압착하여 이온 교환막을 제조하였다.

[349] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.04 중량부로 포함하였고, 상기 제 2 고분자 막은 상기 제 1 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.2 부피부였다.

[350] (실시예 7-2-1 내지 7-2-6)

[351] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 두께가 40 μm 인 제 1 고분자 막을 제조하였다.

[352] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부 및 이온 투과 방지 첨가제로 바이피리딘인 함질소 고리 화합물 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시킨 후 제막하여 두께가 10 μm 인 제 2 고분자 막을 제조하였다.

[353] 상기 제 1 고분자 막과 상기 제 2 고분자 막을 적층하고 150 °C, 1500 MPa에서 열 압착하여 이온 교환막을 제조하였다.

[354] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.04 중량부로 포함하였고, 상기 제 2 고분자 막은 상기 제 1 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.2 부피부였다.

[355] [실시예 8: 강화막 형태의 이온 교환막의 제조]

[356] (실시예 8-1-1 내지 8-1-6)

[357] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조한 이온 전도체 0.2 중량부 및 이온 투과 방지 첨가제로 18-Crown-6인 크라운 에테르 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시켜 이온 전도체 용액을 제조하였다.

[358] 다음으로, 상기 제조예 2-1에서 제조한 다공성 지지체를 상기 이온 전도체 용액 중에 2 회에 걸쳐 30 분 동안 함침시킨 후, 감압 하에서 1 시간 동안 방치하고, 80 °C의 진공에서 10 시간 동안 건조하여 이온 교환막을 제조하였다.

[359] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.2 중량부로 포함하였다.

[360] (실시예 8-2-1 내지 8-2-6)

[361] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조한 이온 전도체 0.2 중량부 및 이온 투과 방지 첨가제로 바이피리딘인 함질소 고리 화합물 0.04 중량부를 DMAc 1 중량부에 용해시켜 이온 전도체 용액을 제조하였다.

[362] 다음으로, 상기 제조예 2-1에서 제조한 다공성 지지체를 상기 이온 전도체 용액 중에 2 회에 걸쳐 30 분 동안 함침시킨 후, 감압 하에서 1 시간 동안 방치하고, 80 °C의 진공에서 10 시간 동안 건조하여 이온 교환막을 제조하였다.

[363] 상기 제조된 이온 교환막은 상기 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.2 중량부로 포함하였다.

[364] (비교예 8-1 내지 8-6)

[365] 각각 상기 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에서 제조된 이온 전도체 0.2 중량부를

DMAc 1 중량부에 용해시켜 이온 전도체 용액을 제조하였다.

[366] 다음으로, 상기 제조예 2-1에서 제조한 다공성 지지체를 상기 이온 전도체 용액 중에 2 회에 걸쳐 30 분 동안 함침시킨 후, 감압 하에서 1 시간 동안 방치하고, 80 °C의 진공에서 10 시간 동안 건조하여 이온 교환막을 제조하였다.

[367] [실험예 3: 제조된 이온 교환막의 바나듐 투과도 분석]

[368] 상기 실시예 5-1-1 내지 실시예 8-2-6 및 비교예 5-1 내지 비교예 8-6에서 제조된 이온 교환막에 대하여 바나듐 투과도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[369] 상기 바나듐 투과도는 MgSO₄ 용액과 바나듐 용액 사이에 막을 위치시켜 시간별로 투과된 바나듐 이온의 양을 UV-vis spectroscopy로 측정하였다.

[370] 한편, 상기 비교예 5-1의 이온 교환막을 이용하되, 18-Crown-6인 크라운 에테르인 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 교환막이 아닌 상기 바나듐 용액에, 상기 실시예 5-1-1에서와 동일한 중량으로 첨가한 후, 이의 바나듐 투과도도 측정하였고, 그 결과도 하기 표 3에 나타내었다(비교예 5-2).

[371] [표3]

	바나듐 투과도(cm ² /min)
실시예 5-1-1	1.13X10 ⁻⁷
실시예 6-1-1	1.49X10 ⁻⁷
실시예 7-1-1	1.27X10 ⁻⁷
실시예 5-2-1	1.52X10 ⁻⁷
실시예 6-2-1	2.39X10 ⁻⁷
실시예 7-2-1	2.17X10 ⁻⁷
비교예 5-1	9.71X10 ⁻⁷
비교예 5-2	6.33X10 ⁻⁷
실시예 8-1-1	6.37X10 ⁻⁹
실시예 8-2-1	8.84X10 ⁻⁹
비교예 8-1	1.03×10 ⁻⁸
Nafion212상용막	2.48X10 ⁻⁶

[372] 상기 표 3을 참조하면, 상기 실시예들에서 제조된 이온 교환막의 경우, 비교예들에서 제조된 이온 교환막에 비하여, 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함함에 따라, 이온들의 투과가 방지되는 것을 확인할 수 있다.

[373] 한편, 상기 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 교환막이 아닌 상기 바나듐 전해액에 첨가한 비교예 5-2의 경우 비교예 5-1에 비해서는 바나듐 투과도가 감소하지만, 실시예들에 비해서는 높은 바나듐 투과도를 가지는 것을 알 수

있다. 이는 상기 바나듐 전해액에 크라운 에테르를 도입하는 경우 상기 바나듐 전해액 중의 크라운 에테르와 결합을 한 바나듐에 대해서만 투과가 억제되기 때문에 상대적으로 투과도 감소 효과가 적게 나타나기 때문이다.

[374] **[실험예 4: 제조된 이온 교환막의 성능 분석]**

[375] 상기 실시예 5-1-1 내지 실시예 8-2-6 및 비교예 5-1 내지 비교예 8-6에서 제조된 이온 교환막에 대하여 전압 효율, 전류 효율 및 시스템 효율을 상기 실험예 2에서와 동일한 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[376] 한편, 상기 비교예 5-1의 이온 교환막을 이용하되, 18-Crown-6인 크라운 에테르인 이온 투과 방지 첨가제를 상기 이온 교환막이 아닌 상기 양극액과 음극액 각각에, 상기 실시예 5-1-1에서와 동일한 중량으로 첨가한 후, 이의 바나듐 투과도도 측정하였고, 그 결과도 하기 표 4에 나타내었다(비교예 5-2).

[377] 또한, 추가로 완전 충전전을 5회 실시한 후, 양극 전해액의 부피와 음극 전해액의 부피 측정하여 이들의 비율($V_{\text{cathode}}/V_{\text{adnoe}}$)을 측정하였고, 그 결과도 하기 표 4에 나타내었다. 상기 충전전시 양극에서 음극으로 수분이 이동하여 부피의 변화가 발생하는데, VO_2^+ 가 투과되는 경우 수분도 함께 투과되어 그 비율의 변화 크게 나타난다. 따라서, 상기 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 비율($V_{\text{cathode}}/V_{\text{adnoe}}$)을 통하여 운전 중 전해액의 균형 상태를 알 수 있다.

[378] **[표4]**

	막두께(μm)	전압효율(V. E)	전류효율(C. E)	시스템효율(E.E)	$V_{\text{cathode}}/V_{\text{adnoe}}$
실시예 5-1-1	55	93%	94%	87%	0.96
실시예 6-1-1	55	92%	94%	86%	0.98
실시예 7-1-1	55	92%	94%	86%	0.97
실시예 5-2-1	55	92%	93%	86%	0.98
실시예 6-2-1	55	92%	93%	86%	0.97
실시예 7-2-1	55	92%	94%	86%	0.98
비교예 5-1	55	89%	94%	84%	0.90
비교예 5-2	55	90%	93%	85%	0.93
실시예 8-1-1	55	91%	94%	86%	0.97
실시예 8-2-1	55	90%	93%	84%	0.98
비교예 8-1	55	89%	94%	84%	0.94
Nafion212상용막	25	87%	94%	82%	0.88

[379] 상기 표 4를 참조하면, 상기 실시예들에서 제조된 이온 교환막의 경우,

비교예들에서 제조된 이온 교환막에 비하여, 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함함에 따라, 이온들의 투과가 방지되어, 전압 효율이 향상되고 열화가 방지되었음을 확인할 수 있다.

- [380] 또한, 상기 실시예 5-1-1에서와 같이 상기 크라운 에테르계 이온 투과 방지 첨가제를 단일막 형태의 이온 교환막에 적용하는 경우 양극 전해액의 부피와 음극 전해액의 부피의 비율의 변화로 인해 운전 중 전해액의 불균형이 발생하여 전지 운전 효율이 낮아질 수 있는데, 상기 실시예 6-1-1 및 상기 실시예 7-1-1-과 같이 상기 크라운 에테르계 이온 투과 방지 첨가제를 코팅층의 형태 또는 적층막의 형태의 이온 교환막에 적용하는 경우 이러한 운전 중 전해액 불균형이 발생하지 않음을 알 수 있다.

[381]

- [382] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

[383]

[부호의 설명]

[384]

104: 이온 교환막

[385]

10: 제 1 고분자 막

[386]

11: 제 1 이온 전도체

[387]

20: 제 2 고분자 막

[388]

21: 제 2 이온 전도체

[389]

22: 기둥 형상의 다공성 금속 산화물

[390]

23: 이온 포집 첨가제

[391]

[392]

102: 셀 하우징

[393]

102A: 양극 셀 102B: 음극 셀

[394]

104: 이온 교환막

[395]

106: 양극

[396]

108: 음극

[397]

110: 양극 전해질 저장 탱크

[398]

112: 음극 전해질 저장 탱크

[399]

114, 116: 펌프

[400]

118: 전원/부하

산업상 이용가능성

- [401] 본 발명은 이온 교환막 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치에 관한 것으로서, 상기 에너지 저장 장치는 일 예로 레독스 플로우 전지(redox flow battery)일 수 있고, 구체적으로 전바나딕계 레독스 전지일 수 있다.

- [402] 상기 이온 교환막은 이온의 투과가 일어나는 채널의 크기를 제한하거나, 이온이 이동하는 경로에 이온을 포집할 수 있는 첨가제를 도입하여, 이온의 투과를 방지하고, 이를 통해 전압 효율이 향상되고 열화가 방지된다.

청구범위

- [청구항 1] 이온 전도체를 포함하는 고분자 막, 그리고 기둥 형상의 다공성 금속 산화물, 크라운 에테르(crown ether), 함질소 고리 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 균에서 선택되는 어느 하나의 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 이온 교환막.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 기둥 형상을 가지며, 상기 기둥의 높이 방향을 따라 연장되며 상기 기둥을 관통하는 복수개의 기공을 포함하는 다공성 금속 산화물인 것인 이온 교환막.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물의 기공 크기는 0.35 nm 내지 1.2 nm인 것인 이온 교환막.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 높이가 3 nm 내지 200 nm인 것인 이온 교환막.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 종횡비가 1:0.1 내지 1:1인 것인 이온 교환막.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 실리카, 유기 실리카, 실리카 이외의 금속 산화물 및 실리카 이외의 금속 산화물-실리카 복합체로 이루어진 균에서 선택되는 어느 하나인 것인 이온 교환막.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은, 상기 기둥의 높이 방향과 수직인 방향의 단면에서 상기 복수개의 기공이 육각형 형상으로 배열되는, 육각 기둥 형상인 것인 이온 교환막.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 육각 기둥 형상의 다공성 금속 산화물은 d_{100} 값이 18 Å 이상인 육각 전자 회절 패턴(hexagonal electron diffraction pattern)을 가지고, 벤젠 흡착 용량(benzene adsorption capacity, @ 50 torr, 25 °C)이 15 g/100 g(벤젠의 grams/다공성 금속 산화물의 grams) 이상인 것인 이온 교환막.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 이온 교환막은 상기 기둥 형상의 다공성 금속 산화물을 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 0.50 중량부로 포함하는 것인 이온 교환막.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,

상기 크라운 에테르는 12-크라운-4, 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6, 디아자-18-크라운-6 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 이온 교환막.

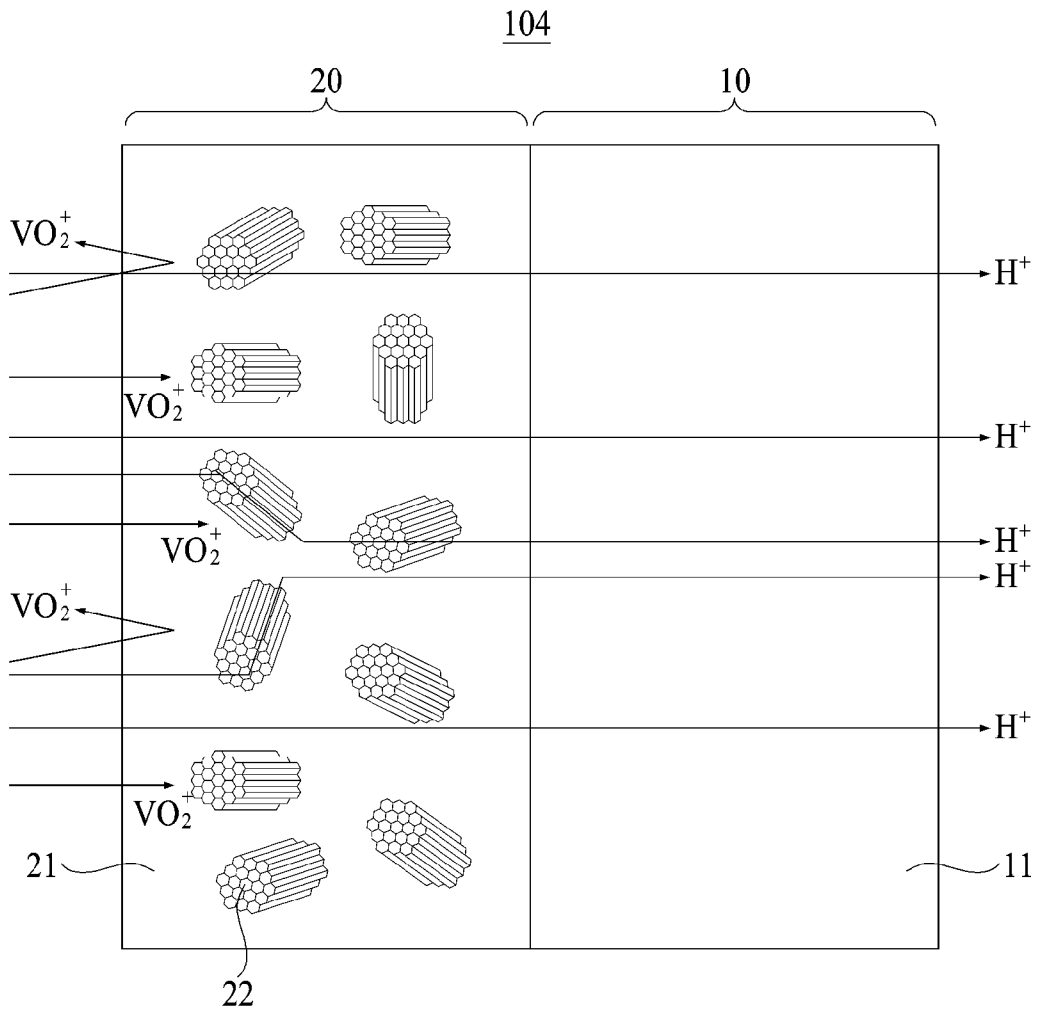
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 함질소 고리 화합물은 피롤, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 피라졸, 트리아진, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 테트라졸, 테트라진, 트리아졸, 카르바졸, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 인돌리진, 이소인돌, 인다졸, 프탈라진, 나프티리딘, 바이피리딘, 벤즈이미다졸, 이미다졸, 피롤리딘, 피롤린, 피라졸린, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진, 인돌린 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 이온 교환막.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 이온 교환막은 상기 크라운 에테르 또는 상기 함질소 고리 화합물을 상기 이온 전도체 1 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 0.20 중량부로 포함하는 것인 이온 교환막.
- [청구항 13] 제 1 항에 있어서,
상기 이온 투과 방지 첨가제는 상기 이온 전도체와 혼합되어 상기 고분자 막 내부에 분산된 것인 이온 교환막.
- [청구항 14] 제 1 항에 있어서,
상기 이온 교환막은
상기 이온 전도체를 포함하는 고분자 막, 그리고
상기 고분자 막 일면 또는 양면의 표면에 위치하며, 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 코팅층을 포함하는 것인 이온 교환막.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 코팅층은 상기 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.05 부피부 내지 1.0 부피부인 것인 이온 교환막.
- [청구항 16] 제 1 항에 있어서,
상기 이온 교환막은
상기 이온 전도체를 포함하는 제 1 고분자 막과,
상기 이온 전도체 및 상기 이온 전도체와 혼합되어 분산된 상기 이온 투과 방지 첨가제를 포함하는 제 2 고분자 막이 적층된 것인 이온 교환막.
- [청구항 17] 제 16 항에 있어서,
상기 제 2 고분자 막은 상기 제 1 고분자 막 1 부피부에 대하여 0.05 부피부 내지 1.0 부피부인 것인 이온 교환막.
- [청구항 18] 제 1 항에 있어서,
상기 고분자 막은

다수의 공극(pore)을 포함하는 다공성 지지체, 및
상기 다공성 지지체의 공극을 채우고 있는 상기 이온 전도체
를 포함하는 것인 이온 교환막.

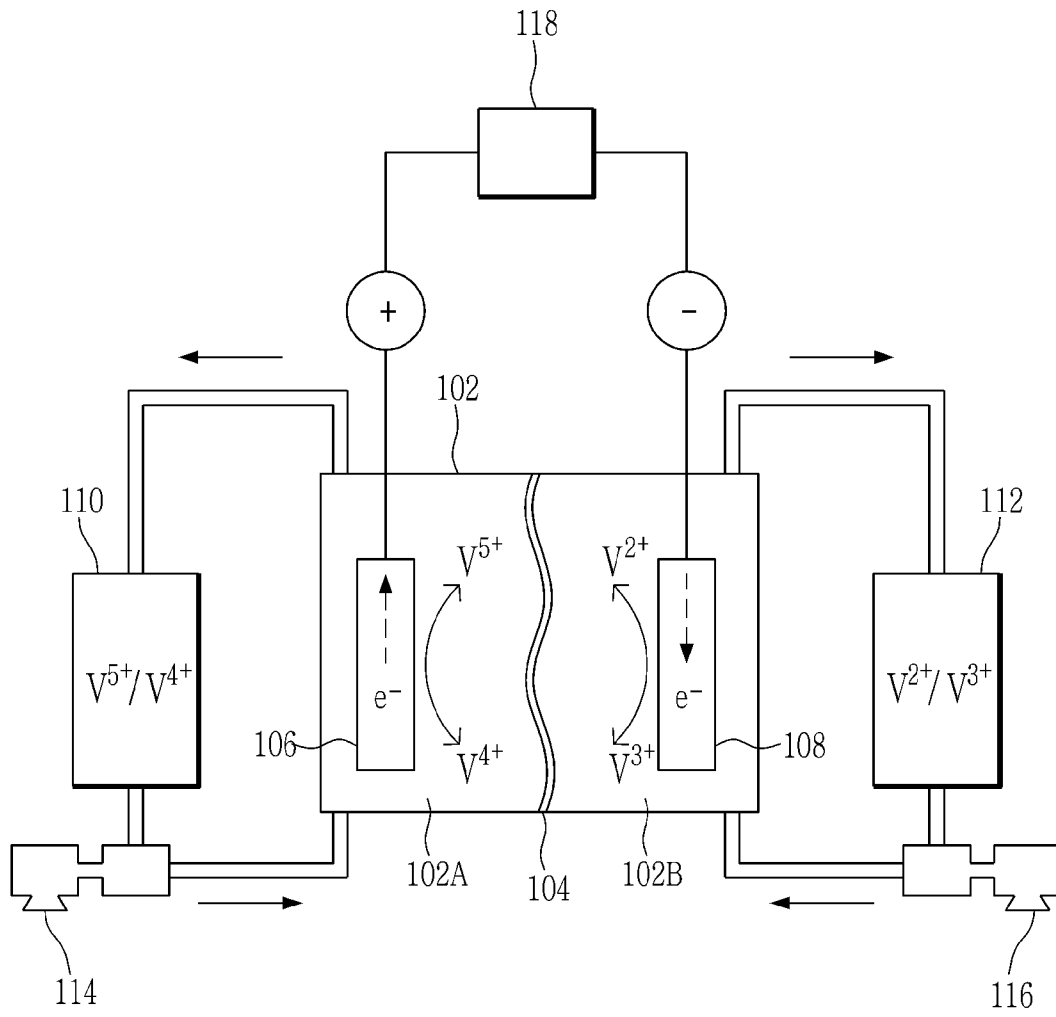
[청구항 19] 제 1 항에 따른 이온 교환막을 포함하는 에너지 저장 장치.

[청구항 20] 제 19 항에 있어서,
상기 에너지 저장 장치는 레독스 플로우 전지(redox flow battery)인 것인
에너지 저장 장치.

[도 1]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/002318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/1051(2016.01)i, H01M 8/1053(2016.01)i, H01M 8/1058(2016.01)i, H01M 8/18(2006.01)i, H01M 8/1067(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/1051; B01D 69/12; B01L 3/02; C08G 77/28; C08G 77/32; C08G 77/42; G01N 27/12; H01M 4/86; H01M 8/02; H01M 8/102; H01M 8/106; H01M 8/1053; H01M 8/1058; H01M 8/18; H01M 8/1067

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ion conductor, polymer membrane, pillar-shaped porous metal oxide, crown ether, nitrogen contained cyclic compound, ion exchange membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2005-0119366 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 21 December 2005 See paragraphs [0015]-[0027].	1,10,12-20
A		2-9,11
Y	KR 10-2013-0013747 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 06 February 2013 See paragraphs [0016]-[0060].	1-9,11-20
Y	KR 10-2008-0103241 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 27 November 2008 See paragraphs [0001], [0009]-[0024], [0055]-[0057]; and figure 1.	1-9,11-20
A	WO 2015-174593 A1 (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP.) 19 November 2015 See the entire document.	1-20
A	JP 2005-146176 A (EBARA CORP.) 09 June 2005 See the entire document.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 JUNE 2019 (17.06.2019)

Date of mailing of the international search report

17 JUNE 2019 (17.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/002318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2005-0119366 A	21/12/2005	KR 10-0612235 B1	11/08/2006
KR 10-2013-0013747 A	06/02/2013	CN 103718360 A	09/04/2014
		CN 103718360 B	14/09/2016
		EP 2737567 A2	04/06/2014
		EP 2737567 B1	07/12/2016
		JP 2014-525127 A	25/09/2014
		JP 2016-105410 A	09/06/2016
		JP 2017-168446 A	21/09/2017
		JP 5899317 B2	06/04/2016
		JP 6154035 B2	28/06/2017
		JP 6300985 B2	28/03/2018
		KR 10-1767370 B1	24/08/2017
		US 2014-0154594 A1	05/06/2014
		US 9761900 B2	12/09/2017
		WO 2013-019047 A2	07/02/2013
KR 10-2008-0103241 A	27/11/2008	EP 1995214 A2	26/11/2008
		KR 10-0900392 B1	02/06/2009
WO 2015-174593 A1	19/11/2015	KR 10-1764311 B1	03/08/2017
		KR 10-2015-0131849 A	25/11/2015
		KR 10-2015-0131850 A	25/11/2015
		KR 10-2015-0131852 A	25/11/2015
		KR 10-2018-0082370 A	18/07/2018
		KR 10-2018-0082371 A	18/07/2018
		US 2017-0028396 A1	02/02/2017
JP 2005-146176 A	09/06/2005	US 2007-0092776 A1	26/04/2007
		WO 2005-049183 A1	02/06/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/1051(2016.01)i, H01M 8/1053(2016.01)i, H01M 8/1058(2016.01)i, H01M 8/18(2006.01)i, H01M 8/1067(2016.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/1051; B01D 69/12; B01L 3/02; C08G 77/28; C08G 77/32; C08G 77/42; G01N 27/12; H01M 4/86; H01M 8/02; H01M 8/102; H01M 8/106; H01M 8/1053; H01M 8/1058; H01M 8/18; H01M 8/1067 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이온 전도체(ion conductor), 고분자 막(polymer membrane), 기둥 형상의 다공성 금속 산화물(pillar shaped porous metal oxide), 크라운 에테르(crown ether), 합질소 고리 화합물(nitrogen contained cyclic compound), 이온 교환막(ion exchange membrane)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2005-0119366 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.12.21 단락 [0015]-[0027] 참조.	1, 10, 12-20
A		2-9, 11
Y	KR 10-2013-0013747 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2013.02.06 단락 [0016]-[0060] 참조.	1-9, 11-20
Y	KR 10-2008-0103241 A (성균관대학교산학협력단) 2008.11.27 단락 [0001], [0009]-[0024], [0055]-[0057]; 및 도 1 참조.	1-9, 11-20
A	WO 2015-174593 A1 (건국대학교 산학협력단) 2015.11.19 문헌 전체 참조.	1-20
A	JP 2005-146176 A (EBARA CORP.) 2005.06.09 문헌 전체 참조.	1-20
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2019년 06월 17일 (17.06.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 06월 17일 (17.06.2019)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2005-0119366 A	2005/12/21	KR 10-0612235 B1	2006/08/11
KR 10-2013-0013747 A	2013/02/06	CN 103718360 A	2014/04/09
		CN 103718360 B	2016/09/14
		EP 2737567 A2	2014/06/04
		EP 2737567 B1	2016/12/07
		JP 2014-525127 A	2014/09/25
		JP 2016-105410 A	2016/06/09
		JP 2017-168446 A	2017/09/21
		JP 5899317 B2	2016/04/06
		JP 6154035 B2	2017/06/28
		JP 6300985 B2	2018/03/28
		KR 10-1767370 B1	2017/08/24
		US 2014-0154594 A1	2014/06/05
		US 9761900 B2	2017/09/12
		WO 2013-019047 A2	2013/02/07
KR 10-2008-0103241 A	2008/11/27	EP 1995214 A2	2008/11/26
		KR 10-0900392 B1	2009/06/02
WO 2015-174593 A1	2015/11/19	KR 10-1764311 B1	2017/08/03
		KR 10-2015-0131849 A	2015/11/25
		KR 10-2015-0131850 A	2015/11/25
		KR 10-2015-0131852 A	2015/11/25
		KR 10-2018-0082370 A	2018/07/18
		KR 10-2018-0082371 A	2018/07/18
		US 2017-0028396 A1	2017/02/02
JP 2005-146176 A	2005/06/09	US 2007-0092776 A1	2007/04/26
		WO 2005-049183 A1	2005/06/02