



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0114552
(43) 공개일자 2023년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 13/04 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)

(52) CPC특허분류

C25B 13/04 (2022.01)

C25B 1/04 (2022.01)

(21) 출원번호 10-2022-0010853

(22) 출원일자 2022년01월25일

심사청구일자 2022년01월25일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

남상용

경상남도 사천시 정동면 반룡1로 52, 127동 702호(사천 KCC 스위트)

임광섭

경상남도 진주시 동진로107번길 10-9, 303호(상대동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

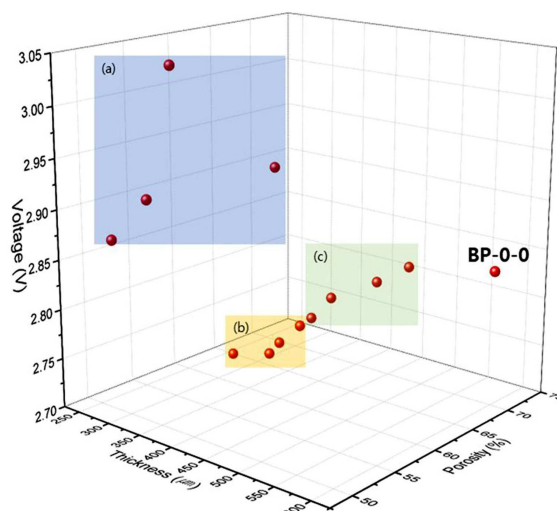
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 알칼리 수전해용 격막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 알칼리 수전해용 격막에 관한 것으로, 기계적 물성이 우수하며, 알칼리 수전해에 사용되는 KOH 수용액 조건에서도 내알칼리성이 뛰어나고, 격막으로 사용할 경우 낮은 막저항과 함께 우수한 전압 효율을 가져, 이온 흐름 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는, 우수한 알칼리 수전해용 격막을 제공할 수 있다.

대표도 - 도28



(72) 발명자

정하늘

경상남도 진주시 가좌길60번길 8, 아이파크빌 402호(가좌동)

한성민

경상남도 거제시 옥포대첩로 104(옥포동)

김도형

서울특별시 은평구 갈현로7가길 11-8, 401호(역촌동, 청송힐타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345941787
과제번호	1345941787
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	그린수소생산을 위한 알칼리수전해용 고분자계 격막 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2021.07.01 ~ 2022.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332009
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	그린에너지융합연구소
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

100 내지 200 ℃, 1 내지 5 ton의 조건하에서 압축하여 제조된 폴리페닐설파이드(PPS) 다공성 지지체; 및 상기 지지체 상에 도포되는 다공성 코팅층을 포함하며,

상기 다공성 코팅층은 80 내지 90 wt%의 무기입자 및 15 내지 20 wt%의 폴리설향(polysulfone)을 포함하고, 상기 다공성 지지체의 두께는 150 내지 250 μm 이며,

상기 무기입자는 ZrO_2 , BaTiO_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼리 수전해용 격막은 45 내지 65의 기공도(%)를 갖는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알칼리 수전해용 격막은 평균 기공 크기가 80 내지 80.1 nm인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 무기입자는 BaTiO_3 인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 150 ℃, 5 ton의 조건하에서 30 내지 120 분 동안 압축하여 제조된 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 알칼리 수전해용 격막의 막 두께는 300 내지 320 μm 인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 알칼리 수전해용 격막은 전압 2.5 내지 3.00 V의 성능을 갖는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막.

청구항 8

1) 폴리페닐설파이드(PPS) 다공성 지지체를 100 내지 200 ℃, 1 내지 5 ton의 조건하에서 압축하는 단계;

2) 상기 1) 단계에서 제조된 압축된 다공성 지지체 상에 80 내지 90 wt%의 무기입자 및 15 내지 20 wt%의 폴리설향(polysulfone)의 혼합물을 도포하여 격막 전구체를 제조하는 단계; 및

3) 상기 격막 전구체를 비용매(non-solvent)에 침지하여 상분리를 일으키는 단계;를 포함하고,

상기 무기입자는 ZrO_2 , BaTiO_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하

는 알칼리 수전해용 격막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 1) 단계는 150 °C, 5 ton의 조건하에서 30 내지 120 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 무기입자는 BaTiO₃인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알칼리 수전해용 격막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 낮은 막저항을 갖고 높은 기계적 물성을 갖는 알칼리 수전해용 격막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에 산업화의 빠른 성장과 함께 석탄, 석유 등의 화석연료의 사용 급증으로 인해 이산화탄소, 메탄과 같은 온실가스의 배출량이 증가하면서 지구온난화에 의한 기후변화문제가 전 세계적으로 나타나고 있다. 온실가스를 줄이기 위한 노력의 일환으로 그린 에너지가 대두되었으며, 대표적인 그린 에너지 기술로는 수전해 기술이 있다.

[0003] 수전해 기술 중에서도 알칼리 수전해(Alkaline water electrolysis, AWE)는 가장 기술적 성숙도가 높은 수전해 기술로서 현재 MW 규모 스케일에서 상용화가 진행되고 있다. 알칼리 수전해는 산화전극(anode), 환원전극(cathode), 다공성 격막으로 구성되며, 알칼리성 액상의 전해질 조건 하에서 전기 에너지를 인가하면 양극에서 산소 기체가 발생하고, 음극에서는 수소 기체가 발생한다.

[0004] 알칼리 수전해는 비귀금속계 촉매인 니켈, 코발트 등을 기반으로 한 전극을 사용할 수 있다는 점에서 고분자 전해질막 수전해에 비해 경제적인 장점을 가지나, 고압 및 차압 운전이 힘들다는 단점이 있다. 또한 전극 사이에 다공성 격막을 사용하는 구조적 한계로 인하여, 기공을 통한 가스 크로스오버 현상이 발생하며 수소 생산 효율이 낮고, 안정성이 불리하다는 문제가 있다.

[0005] 상술한 문제점을 개선하기 위하여 다양한 다공성 격막들이 개발되어 왔다. Fischer는 간단한 소결 기술로 소형 니켈 산화물 격막을 개발하였으나 가스 분리성능이 낮다는 단점이 있었다(Reproduced with permission from Fischer et al., 26, Copyright 1980, AIChE Journal). 한편 Vermeiren은 Polysulfone과 ZrO₂로 구성된 Zirfon® 분리막을 개발하였으나 장기구동 내구성이 낮다는 문제가 있었다. E. Montoneri은 polystyrene-divinylbenzene, polyvinylpyridine-divinylbenzene과 polyphenylenes으로 코팅된 석면을 개발하였으나 인체에 유해할 뿐만 아니라 비용이 높고 성능이 낮다는 문제가 있어, 상용화에 어려움이 있었다. 이후에도 석면을 기반으로 하는 다양한 격막이 개발되었으나, 인체에 유해하다는 근본적인 문제점뿐만 아니라 열안정성이 낮고 내구성이 낮다는 단점들이 있다.

[0006] 따라서 상술한 문제를 해결하기 위하여 낮은 막저항을 갖고, 가스 크로스오버 현상을 방지하면서도, 높은 기계적 물성을 갖는 알칼리 수전해용 격막의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 낮은 막저항을 갖는 알칼리 수전해 시스템 적용을 위하여, 얇은 두께를 가지면서 우수한 다공도를 가지며 동시에 화학적 안정성 및 기계적 물성 및 전류밀도 향상효과를 갖는 알칼리 수전해용 격막을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 알칼리 수전해용 격막을 대량생산할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 100 내지 200 °C, 1 내지 5 ton의 조건하에서 압축하여 제조된 폴리페닐설파이드(PPS) 다공성 지지체; 및 상기 지지체 상에 도포되는 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 다공성 코팅층은 80 내지 90 wt%의 무기입자 및 15 내지 20 wt%의 폴리설파론(polysulfone)을 포함하고, 상기 다공성 지지체의 두께는 150 내지 250 μm 이며, 상기 무기입자는 ZrO_2 , BaTiO_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막을 제공한다.

[0010] 상기 알칼리 수전해용 격막은 45 내지 65의 기공도(%)를 갖는 것일 수 있다.

[0011] 상기 알칼리 수전해용 격막은 평균 기공 크기가 80 내지 80.1 nm일 수 있다.

[0012] 상기 무기입자는 BaTiO_3 일 수 있다.

[0013] 상기 다공성 지지체는 150 °C, 5 ton의 조건하에서 30 내지 120 분 동안 압축하여 제조된 것일 수 있다.

[0014] 상기 알칼리 수전해용 격막의 막 두께는 300 내지 320 μm 인 것일 수 있다.

[0015] 상기 알칼리 수전해용 격막은 전압 2.5 내지 3.00 V의 성능을 갖는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 1) 폴리페닐설파이드(PPS) 다공성 지지체를 100 내지 200 °C, 1 내지 5 ton의 조건하에서 압축하는 단계; 2) 상기 1) 단계에서 제조된 압축된 다공성 지지체 상에 80 내지 90 wt%의 무기입자 및 15 내지 20 wt%의 폴리설파론(polysulfone)의 혼합물을 도포하여 격막 전구체를 제조하는 단계; 및 3) 상기 격막 전구체를 비용매(non-solvent)에 침지하여 상분리를 일으키는 단계;를 포함하고, 상기 무기입자는 ZrO_2 , BaTiO_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막의 제조방법을 제공한다.

[0017] 상기 1) 단계는 150 °C, 5 ton의 조건하에서 30 내지 120 분 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0018] 상기 무기입자는 BaTiO_3 일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 알칼리 수전해용 격막 제조시 다공성 코팅층을 캐스팅하기 전에 지지체를 압축함으로써 기계적 물성이 우수하며, 알칼리 수전해에 사용되는 KOH 수용액 조건에서도 내알칼리성이 뛰어나고, 격막으로 사용할 경우 낮은 막저항과 함께 우수한 전압 효율을 가져, 이온 흐름 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는, 우수한 알칼리 수전해용 격막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 비교예 1의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 2는 비교예 2의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 3은 비교예 3의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 4는 비교예 4의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 5는 실시예 1의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 6은 실시예 4의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 7은 실시예 5의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 8은 실시예 8의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 9는 실시예 9의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 10은 실시예 12의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 11은 실시예 13의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

- 도 12는 실시예 16의 격막에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 13은 실시예 17의 격막에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 14는 실시예 20의 격막에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 15는 실시예 21의 격막에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 16은 실시예 24의 격막에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 17은 비교예 3 및 실시예 1 내지 4로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이다.
- 도 18은 비교예 3 및 실시예 5 내지 8로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이다.
- 도 19는 비교예 3 및 실시예 9 내지 12로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이다.
- 도 20은 비교예 4 및 실시예 13 내지 16으로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이다.
- 도 21은 비교예 4 및 실시예 17 내지 20으로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이다.
- 도 21은 비교예 4 및 실시예 21 내지 24로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이다.
- 도 23은 30Wt% KOH 용액 내에서, 200 시간 동안 실시예 4, 실시예 8 및 실시예 12로부터 제조된 격막(BaTiO₃/PSf)의 무게변화를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 24는 실시예 1 내지 12로부터 제조된 격막의 막 두께(thickness)에 따른 KOH 수용액 투과도(permeability)를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 25는 실시예 13 내지 24로부터 제조된 격막의 막 두께(thickness)에 따른 KOH 수용액 투과도(permeability)를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 26은 실시예 1 내지 12로부터 제조된 격막의 기공도(porosity, %)에 따른 KOH 수용액 투과도(permeability)를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 25는 실시예 13 내지 24로부터 제조된 격막의 기공도(porosity, %)에 따른 KOH 수용액 투과도(permeability)를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 28은 비교예 3 및 실시예 1 내지 12로부터 제조된 격막에 대한 I-V 그래프(2.0 current density)이다.
- 도 29는 비교예 4 및 실시예 13 내지 24로부터 제조된 격막에 대한 I-V 그래프(2.0 current density)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0022] 본 발명의 일 측면은 100 내지 200 ℃, 1 내지 5 ton의 조건하에서 압축하여 제조된 다공성 지지체; 및 상기 지지체 상에 도포되는 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 다공성 코팅층은 80 내지 90 wt%의 무기입자 및 15 내지 20 wt%의 폴리설풀론(polysulfone)을 포함하고, 상기 다공성 지지체의 두께는 150 내지 250 μm 인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 격막에 관한 것이다.
- [0023] 상기 압축조건에서 상기 압력은 kgf/cm^2 으로 표현될 수 있으며, 바람직하게는 2.54 내지 12.70 kgf/cm^2 일 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 알칼리 수전해용 격막은 KOH 전해질의 이동성(투과도), 막 두께, 기공도 및 내알칼리성이 뛰어나고, 동시에 알칼리 수전해의 격막으로 사용시 낮은 막저항과 함께 우수한 전압 효율을 가져, 이온 흐름 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0025] 알칼리 수전해용 격막은 기공도와 기공크기 및 막 두께 등의 다양한 요인들에 의해 영향을 받는다. 예컨대 격막의 두께는 얇을수록 전력 부하가 감소하나 막의 강도가 감소하므로 내구성이 저하될 수 있고, 기공도 및 기공크기가 크면 KOH 전해질의 이동성은 증가하나 가스 크로스오버 현상이 증가할 수 있다. 즉 어느 하나의 조건만을 만족한다고 하여 상술한 효과를 전부 얻을 수 있는 것이 아니라, 높은 KOH 전해질의 투과도, 내알칼리성, 기계적 물성 및 낮은 막저항 및 높은 전압효율을 달성하는 최적의 구조를 갖도록 제조하는 것이 중요하다.
- [0026] 상기 다공성 지지체는 알칼리 수전해용 격막을 지지하는 역할을 수행하는 구성을 의미한다. 상기 다공성 지지체

는 내부에 다수의 공극을 가지며 강도가 우수한 재료, 예컨대, 직포, 부직포, 메쉬, 네트, 스펀지, 폼, 금속 다공재, 금속 메쉬 등의 다양한 형태일 수 있고, 바람직하게는 폴리페닐설파이드(PPS) 부직포일 수 있다.

- [0027] 상기 다공성 지지체는 무작위로 배향된 복수개의 섬유로 이루어지는 상기 부직포 형태일 수 있고, 상기 부직포는 인터레이드(interlaid)되지만, 직포 천과 동일한 방식이 아닌, 개개의 섬유 또는 필라멘트의 구조를 갖는 시트를 의미한다. 상기 부직포는 카딩(carding), 가네팅(garneting), 에어-레이잉(air-laying), 웨트-레이잉(wet-laying), 펠트 블로잉(melt blowing), 스펀본딩(spunbonding), 썬멜본딩(thermal bonding) 및 스티치 본딩(stitch bonding)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0028] 본 발명에서는 종래 기술과 달리 상기 다공성 지지체를 100 내지 200 °C, 1 내지 5 ton의 조건하에서 압축하여 제조된 것을 지지체로 사용함으로써, 격막의 두께를 얇게 제작할 수 있으면서 기계적 물성이 우수하며, 알칼리 수전해에 사용되는 KOH 수용액 조건에서도 내알칼리성이 뛰어나고, 격막으로 사용할 경우 낮은 막저항과 함께 우수한 전압 효율을 가져, 이온 흐름 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 우수한 알칼리 수전해용 격막을 제공할 수 있다.
- [0029] 상기 다공성 지지체는 150 °C, 5 ton의 조건하에서 30 내지 120 분 동안 압축하여 제조된 것이 바람직하데, 상기 조건으로 제조된 다공성 지지체를 사용한 경우 알칼리 수전해용 격막의 막 두께 300-320 μm , 기공도 45-65%, 전압 2.5 내지 3.00 V로 가장 우수한 효율을 나타내었다. 특히 막 두께가 더 얇으면서 기공도가 더 높고, 더 우수한 전기화학적 특성을 가질 수 있다.
- [0030] 상기 압축 제조된 다공성 지지체는 막 두께가 100 내지 300 μm , 150 내지 250 μm 으로 매우 얇아, 이를 사용한 알칼리 수전해용 격막의 막 두께 역시 200 내지 500 μm , 250 내지 480 μm , 300 내지 350 μm 또는 300 내지 320 μm 로 전체의 두께를 얇게 제조하면서도 우수한 인장강도를 갖도록 할 수 있다는 장점이 있다.
- [0031] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 지지체 상에 도포되며, 80 내지 90 wt%의 무기입자 및 15 내지 20 wt%의 폴리설파이드(polysulfone)를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 무기입자는 ZrO_2 , BaTiO_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 BaTiO_3 일 수 있다.
- [0033] 상기 알칼리 수전해용 격막은 40 내지 75의 기공도(%), 45 내지 65의 기공도(%)를 갖는 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 60 내지 65의 기공도(%)를 갖는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 알칼리 수전해용 격막은 평균 기공 크기가 80 내지 80.1 nm로, 수소의 교차이동을 억제하면서 격막의 전력 부하를 완화시킬 수 있다.
- [0035] 본 발명의 알칼리 수전해용 격막 그 자체를 압축할 경우에도, 기공도나 기공크기 및 막 두께를 조절할 수 있으나, 다공성 코팅층이 지지체의 기공안으로 스며들거나 격막의 다공구조가 뭉개져, 기공이 막힌 구간들이 생기게 되고, 이에 따라 KOH 전해질 투과도가 떨어지고, 전압효율이 낮아지는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0036] 본 발명은 상기 알칼리 수전해용 격막을 포함하는 수전해 스택(stack)을 제공할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 다른 측면은 하기 단계를 포함하는 알칼리 수전해용 격막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0038] 1) 폴리페닐설파이드(PPS) 다공성 지지체를 100 내지 200 °C, 1 내지 5 ton의 조건하에서 압축하는 단계;
- [0039] 2) 상기 1) 단계에서 제조된 압축된 다공성 지지체 상에 무기입자와 폴리설파이드(polysulfone)의 혼합물을 도포하여 격막 전구체를 제조하는 단계; 및
- [0040] 3) 상기 격막 전구체를 비용매(non-solvent)에 침지하여 상전환(phase inversion)을 일으키는 단계.
- [0041] 우선, 다공성 지지체를 100 내지 200 °C, 1 내지 5 ton의 조건하에서 압축하여, 압축된 다공성 지지체를 제조한다.
- [0042] 상기 압축단계는 100 내지 200 °C, 1 내지 5 ton의 조건하에서 수행될 수 있으나, 상기 다공성 지지체는 200 °C의 온도부터 섬유들이 녹아 서로 달라붙는 형상이 발생하기 시작하므로 바람직하게는 100 내지 150 °C, 5 ton의 조건하에서 30 내지 120 분 동안 수행되는 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 150 °C, 5 ton의 조건하에서 30 내지 120 분 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0043] 상기 압축단계는 다공성 지지체를 핫프레스기를 이용하여 열압축시켜 제조되는 것일 수 있고, 상기 열압축 후

냉각시키는 단계를 포함할 수 있다.

- [0044] 상기 다공성 지지체는 내부에 다수의 공극을 가지며 강도가 우수한 재료, 예컨대, 직포, 부직포, 메쉬, 네트, 스펀지, 폼, 금속 다공재, 금속 메쉬 등의 다양한 형태일 수 있고, 바람직하게는 폴리페닐설파이드(PPS) 부직포일 수 있다.
- [0045] 상기 다공성 지지체는 무작위로 배향된 복수개의 섬유로 이루어지는 상기 부직포 형태일 수 있고, 상기 부직포는 인터레이드(interlaid)되지만, 직포 천과 동일한 방식이 아닌, 개개의 섬유 또는 필라멘트의 구조를 갖는 시트를 의미한다. 상기 부직포는 카딩(carding), 가네팅(garneting), 에어-레이잉(air-laying), 웨트-레이잉(wet-laying), 멜트 블로잉(melt blowing), 스펀본딩(spunbonding), 썬멜본딩(thermal bonding) 및 스티치 본딩(stitch bonding)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0046] 상기 압축단계에서 열에 의한 다공성 지지체의 구조적 변형을 방지하기 위하여, 다공성 지지체의 양면에 폴리이미드 필름을 구비하여 수행할 수 있다. 상기 압축 후 폴리이미드 필름은 제거된다. 상기 폴리이미드 필름은 특별히 제한되지 않으나 Kapton 필름일 수 있다.
- [0047] 다음, 상기 1) 단계에서 제조된 압축된 다공성 지지체 상에 무기입자와 폴리설펜(polysulfone)의 혼합물을 도포하여 격막 전구체를 제조한다.
- [0048] 상기 무기입자와 폴리설펜의 혼합물은 80 내지 90 wt%의 무기입자 및 15 내지 20 wt%의 폴리설펜(polysulfone)로 포함된 것일 수 있다. 상기 범위에서 무기입자와 폴리설펜이 충분히 잘 혼합될 수 있을 뿐만 아니라, 다공성 지지체 상에 충분한 양의 무기입자가 균일하게 코팅될 수 있다.
- [0049] 상기 혼합물은 유기용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 무기입자와 폴리설펜을 균일하게 용해시킬 수 있는 용매라면 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게 상기 유기용매는 다이옥산(dioxane), m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 테트라히드로푸란(THF) 및 에틸아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)일 수 있다.
- [0050] 상기 무기입자는 ZrO_2 , $BaTiO_3$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 $BaTiO_3$ 일 수 있다.
- [0051] 상기 2) 단계의 도포방법은 공지의 도포 수단을 제한없이 사용될 수 있으며, 구체적으로 상기 무기입자와 폴리설펜의 혼합물을 상기 1) 단계에서 제조된 압축된 다공성 지지체 상에 캐스팅하는 방법, 닥터블레이드로 제막하는 방법 또는 스핀코팅하는 방법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0052] 최종적으로, 3) 상기 격막 전구체를 비용매(non-solvent)에 침지하여 상분리를 일으키는 비용매 유도 상분리법(NIPS, non-solvent induced phase separation)을 사용하여 기공을 형성하도록 한다.
- [0053] 상기 비용매는 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올, 부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고, 가장 바람직하게는 물일 수 있다.
- [0054] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0055] <실시예>
- [0056] 실시예 및 비교예. 알칼리 수전해용 격막
- [0057] polyphenylene sulfide(PPS, (주)보우, Korea)를 사용하였고 고분자로서 polysulfone(PSf, BASF, Korea)를 사용하였다. 용매로는 N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP, SAMCHUN PURE CHEMICAL, 98.0%)를 사용하였고, $BaTiO_3$ (SIGMA ALDRICH)와 ZrO_2 (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., USA)를 무기입자로 사용하였다.
- [0058] 알칼리 수전해용 격막을 제조하기 위하여, 먼저 지지체로 사용되는 PPS 펠트를 hot press(대호테크 LMR-3300, Korea)를 사용하여 압축하였다. hot press의 온도를 설정해주고 설정 온도까지 위아래열판의 온도가 도달하면

PPS 펠트를 열판에 올리고 목표한 압력을 준다. 온도가 높아짐에 따라 PPS 펠트가 변형되는 것을 막아 주기 위해 내열성이 우수한 폴리이미드로 이루어진 Kapton 필름(DUPONT™, KAPTON®)으로 양면을 덮어 압축을 통한 지지체의 두께를 조절하는 실험을 진행하였다. 설정한 온도는 100℃, 150℃, 200℃이며 압력은 1, 2, 3, 5톤으로 설정하였다(표 1). 각각의 조건에 따라 압축 시간을 60분으로 고정하여 PPS 펠트를 압축시켰다.

[0059] 이후, 슬러리 제조를 위하여 PSf를 18 wt%로 60℃의 온도를 주어 NMP에 녹여 고분자용액을 제조한 뒤, BaTiO₃를 82 wt%로 첨가해주고 기계교반기를 사용하여 250 rpm으로 24시간 정도 혼합해주어 BaTiO₃+PSf 슬러리 용액을 제조하였다. 제조한 슬러리로 PPS 펠트 위에 캐스팅을 진행하였다. 캐스팅 직후 슬러리가 캐스팅된 PPS 펠트를 증류수로 채워진 응고조에 넣는 비용매 유도 상분리법(NIPS, non-solvent induced phase separation)으로 BaTiO₃(82 wt%)/PSf(18 wt%) 격막을 제조하였다. 또한, ZrO₂(85 wt%)/PSf(15 wt%) 격막 역시 BaTiO₃/PSf 격막과 동일한 조건으로 제조하였다.

[0060] 이때, 압력조건은 1 ton은 1016.05 kgf이고, 20 X 20 cm 사이즈의 펠트를 사용하였으므로, 단위면적당 2.54 kgf/cm²의 압력으로 수행된 것으로 표기할 수 있다. 같은 원리로 2 ton은 5.08 kgf/cm² 이고, 3 ton은 7.62 kgf/cm²이며, 5 ton은 12.70 kgf/cm²이다.

표 1

[0061]

구분	지지체	무기입자	바인더	압축조건		
				시간(min)	온도(℃)	압력(ton)
비교예 1	PPS	-	-	60	100	5
비교예 2	PPS	-	-	60	200	5
비교예 3	PPS	BaTiO ₃	PSf	-	-	-
실시예 1	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	100	1
실시예 2	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	100	2
실시예 3	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	100	3
실시예 4	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	100	5
실시예 5	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	150	1
실시예 6	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	150	2
실시예 7	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	150	3
실시예 8	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	150	5
실시예 9	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	200	1
실시예 10	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	200	2
실시예 11	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	200	3
실시예 12	PPS	BaTiO ₃	PSf	60	200	5
비교예 4	PPS	ZrO ₂	PSf	-	-	-
실시예 13	PPS	ZrO ₂	PSf	60	100	1
실시예 14	PPS	ZrO ₂	PSf	60	100	2
실시예 15	PPS	ZrO ₂	PSf	60	100	3
실시예 16	PPS	ZrO ₂	PSf	60	100	5
실시예 17	PPS	ZrO ₂	PSf	60	150	1
실시예 18	PPS	ZrO ₂	PSf	60	150	2
실시예 19	PPS	ZrO ₂	PSf	60	150	3
실시예 20	PPS	ZrO ₂	PSf	60	150	5
실시예 21	PPS	ZrO ₂	PSf	60	200	1

실시예 22	PPS	ZrO ₂	PSf	60	200	2
실시예 23	PPS	ZrO ₂	PSf	60	200	3
실시예 24	PPS	ZrO ₂	PSf	60	200	5

<실험예>

실험예 1. 격막의 단면 분석

비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 24로부터 제조된 격막에 대해 두께 변화와 모폴로지를 관찰하기 위해 주사전 자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, AIS 2300C, Korea)을 통해 단면을 관찰하였다. 비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 24로부터 제조된 격막의 두께 변화를 확인하기 위하여 100배 확대하여 측정 후 마이크로미터(μm) 단위로 두께를 표시하였으며 온도, 압력의 조건이 상승함에 따른 모폴로지의 변화를 관찰하기 위하여 1,000배 확대하여 모폴로지를 관찰하였다.

또한, 막의 두께에 따른 기공의 변화 특성을 파악하기 위해 기공도(porosity)를 계산하여 확인하였으며, 기공도에 대한 계산식은 다음과 같다.

[식 1]

$$\text{Porosity}(\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}} \times \rho_{\text{water}}} \times 100(\%)$$

상기 식 1에서,

W_{wet} 은 증류수 속에 충분히 담아둔 후 측정된 격막의 무게이고, W_{dry} 는 완전히 건조시킨 후 측정된 격막의 무게이다.

V_{dry} 는 격막의 부피이고, ρ_{water} 는 증류수의 밀도를 나타낸다.

상기 W_{wet} 은 비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 24로부터 제조된 격막들을 동일한 크기(1cm $\times$ 4cm)로 자른 후에 증류수 속에 24시간 동안 동일하게 담아둔 후에 격막의 무게를 측정된 것이다. W_{dry} 는 60 $\pm$ 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 24시간 동안 완전히 건조시킨 후, 각각의 격막 무게를 측정하여 기록한 것이다. V_{dry} 는 비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 24로부터 제조된 격막들을 동일한 크기(1cm $\times$ 4cm)로 자른 후의 면적(1cm $\times$ 4cm)과 SEM에서 측정된 막의 두께를 통해 계산하였다. ρ_{water} 는 증류수의 밀도로 상온에서 증류수의 밀도인 0.9971 g/ml의 값을 사용하였다.

도 1은 비교예 1의 격막에 대한 SEM 이미지이고, 도 2는 비교예 2의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 3은 비교예 3의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 4는 비교예 4의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 5는 실시예 1의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 6은 실시예 4의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 7은 실시예 5의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 8은 실시예 8의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 9는 실시예 9의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 10은 실시예 12의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

도 11은 실시예 13의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 12는 실시예 16의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 13은 실시예 17의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 14는 실시예 20의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 15는 실시예 21의 격막에 대한 SEM 이미지이며, 도 16은 실시예 24의 격막에 대한 SEM 이미지이다.

표 2

구분	명칭	두께 (μm)	기공도 (%)
비교예 1	PPS-100-5	223.25	
비교예 2	PPS-200-5	183.59	
비교예 3	BP-0-0	578.69	72.36
실시예 1	BP-100-1	470.03	70.85
실시예 2	BP-100-2	445.03	68.73
실시예 3	BP-100-3	405.38	66.09

실시예 4	BP-100-5	389.22	63.39
실시예 5	BP-150-1	381.88	64.47
실시예 6	BP-150-2	353.97	63.59
실시예 7	BP-150-3	352.5	62.44
실시예 8	BP-150-5	302.56	61.7
실시예 9	BP-200-1	346.63	63.64
실시예 10	BP-200-2	305.5	54.56
실시예 11	BP-200-3	295.22	52.47
실시예 12	BP-200-5	258.5	51.01
비교예 4	ZP-0-0	597.78	61.96
실시예 13	ZP-100-1	489.09	56.62
실시예 14	ZP-100-2	481.75	53.91
실시예 15	ZP-100-3	425.94	51.96
실시예 16	ZP-100-5	384.81	50.39
실시예 17	ZP-150-1	383.34	55.07
실시예 18	ZP-150-2	331.94	52.56
실시예 19	ZP-150-3	315.78	50.44
실시예 20	ZP-150-5	318.72	46.3
실시예 21	ZP-200-1	330.47	47.37
실시예 22	ZP-200-2	309.91	45.76
실시예 23	ZP-200-3	305.5	43.16
실시예 24	ZP-200-5	270.25	40.4

[0075] 도 1 내지 16을 통해 비교예 및 실시예를 통해 제조된 다공성 격막의 모폴로지를 분석하였고, 압력에 따른 두께 변화를 표 2에 나타내었다.

[0076] 표 2에서 PPS 펠트(지지체)(비교예 1, 2)의 경우, 소재 특성상 무수한 기공이 형성되어 있었으나, 기공비율이 너무 크고 질소 흡착이 되지 않아, 정확한 기공도% 측정은 불가하였다.

[0077] 도 1 내지 16에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 8 및 실시예 13 내지 20의 격막은 PPS 펠트(지지체)의 모폴로지 변화가 없는 것으로 확인되었다. 그러나, 실시예 9 내지 12 및 실시예 21 내지 24의 격막은 PPS 펠트의 모폴로지가 온도와 압축에 의해 찌그러지고 서로 녹아 붙는 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 PPS 펠트 속에 함유된 소량의 PP(녹는점 : 160 ℃)에 의한 것이라 여겨진다.

[0078] 또한, 전체적으로 압축 조건(온도, 압력)이 증가할수록 지지체의 두께가 감소하는 것을 확인하였다.

[0079] 비교예 3, 4의 격막은 압축되지 않은 PPS 펠트 상에 다공성 코팅층을 캐스팅한 것으로, 두께가 590~570 μm로 두꺼운데 반해 실시예 1 내지 24의 격막은, 압축된 PPS 펠트를 지지체로 하여 다공성 코팅층이 캐스팅된 것으로 400~250 μm의 얇은 두께를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0080] 압축조건이 증가할수록 기공도가 감소하였으나, 유의적인 차이는 관찰되지 않았다. 다만 200 ℃ 압축조건에서 제조된 실시예 9-12 및 실시예 21-24의 격막은 PPS 섬유들이 서로 녹아 달라붙어 유의적으로 기공도 %가 감소된 것을 확인하였다.

[0081] 실험예 2. 기계적 특성 평가

[0082] 알칼리 수전해 시스템은 1~30 bar이상의 압력에서 구동된다. 따라서 비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 24로부터 제조된 격막의 기계적 강도를 측정하기 위해서 인장 강도 시험을 진행하였다. 인장강도 측정은 Universal Testing Machine(UTM, barnes wallis road segensworth east fareham hants, UK)를 이용하여 진행하였으며 ASTM D638-5 규격 시편에 맞추어 각각의 시편을 만든 후 인장 강도 시험을 진행하였다. 샘플은 5개씩 측정하여 평균값을 사용하였다.

[0083] 도 17은 비교예 3 및 실시예 1 내지 4로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이고, 도 18은 비교예 3 및 실시예 5 내지 8로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이며, 도 19는 비교예 3 및 실시예 9 내지 12로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이며, 도 20은 비교예 4 및 실시예 13 내지 16으로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이며, 도 21은 비교예 4 및 실시예 17 내지 20 으로부터 제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이며, 도 22는 비교예 4 및 실시예 21 내지 24로부터

제조된 격막의 인장강도를 측정하여 나타낸 결과이다.

[0084] 도 17 내지 도 22에 나타난 바와 같이, 압축조건이 증가할수록 인장강도가 유의적으로 증가하는 것을 확인하였다. 구체적으로 5 ton 압력으로 제조한 실시예 4의 격막(20.52 MPa), 실시예 8의 격막(24.55 MPa) 및 실시예 12의 격막(27.20 MPa)인 것으로 확인되었으며, 이는 ZrO_2 를 무기입자로 하여 제조된 ZrO_2/PSf 격막과 동일한 경향을 나타내었다. 즉 열처리에 의하여 성형할 때 발생하는 내부 응력이 감소하므로 인장강도가 유의적으로 현저하게 증가하였다 여겨진다.

[0085] 실험예 3. 내알칼리성 테스트

[0086] 알칼리 수전해는 25~30 wt% KOH 수용액이 전해질로서 사용됨에 따라 격막의 내 알칼리성은 매우 중요하다. 따라서 실시예 4, 실시예 8 및 실시예 12로부터 제조된 격막($BaTiO_3/PSf$)의 내알칼리성을 확인하고자 하였다. 상기 각각의 격막을 1 cm × 4 cm 크기로 압축 조건에 따라 6개의 시편으로 잘라 바이알 병에 넣어준 뒤 30 wt% KOH 수용액을 막이 다 잠기도록 동일하게 침지하였다. 그 후 12, 24, 48, 72, 100, 200시간마다 하나씩 꺼내어 무게 변화를 측정하여 KOH 수용액에 대한 내알칼리성 테스트를 진행하였다.

[0087] 알칼리 수전해 시스템에서는 격막이 얼마나 KOH 수용액을 잘 통과시키는지도 시스템의 효율에 큰 영향을 미친다. 따라서 KOH 수용액에 대한 투과 테스트를 진행하여 실시예 1 내지 24로부터 제조된 격막의 KOH 투과테스트를 진행하였으며, 투과 테스트는 유량을 500 ml/min으로 고정시켜 일정한 KOH 수용액 유량에 따른 투과량을 확인하였다. 상술한 바와 같이, 각각의 격막에 대한 30% KOH 수용액 투과도 실험을 수행하고 플럭스를 계산하였다. 이때 각각의 격막의 두께와 기공도에 따른 KOH 수용액 투과도의 관계를 살펴보기 위하여, 실시예 1 내지 4로부터 제조된 격막은 'BP-100'으로 표기하고 표 2에 측정된 두께 또는 기공도에 따라 그래프에 나타내었고, 나머지 실시예 5 내지 24의 격막 역시 동일한 방식으로 그래프에 표기하였다.

[0088] 도 23은 30Wt% KOH 용액 내에서, 200 시간 동안 실시예 4, 실시예 8 및 실시예 12로부터 제조된 격막($BaTiO_3/PSf$)의 무게변화를 측정하여 나타낸 그래프로, 이에 따르면 200 시간까지 격막의 무게변화에 유의적 차이가 관찰되지 않았다. 이를 통해 실시예 4, 실시예 8 및 실시예 12로부터 제조된 격막($BaTiO_3/PSf$)은 내알칼리성이 매우 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[0089] 도 24는 실시예 1 내지 12로부터 제조된 격막의 막 두께(thickness)에 따른 KOH 수용액 투과도(permeability)를 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 25는 실시예 13 내지 24로부터 제조된 격막의 막 두께(thickness)에 따른 KOH 수용액 투과도(permeability)를 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 26은 실시예 1 내지 12로부터 제조된 격막의 기공도(porosity, %)에 따른 KOH 수용액 투과도(permeability)를 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 25는 실시예 13 내지 24로부터 제조된 격막의 기공도(porosity, %)에 따른 KOH 수용액 투과도(permeability)를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0090] 도 24 내지 26에 나타난 바와 같이, 격막의 두께와 기공도가 감소할수록 KOH 수용액 투과도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 특히 압축온도가 200 °C로 제조된 실시예 9 내지 12, 21 내지 24의 격막의 경우 투과도가 유의적으로 급격하게 감소하는 것을 확인하였다. 즉 실시예 1 내지 24로부터 제조된 격막은 KOH 수용액 투과도가 100 LMH 이상이나, 300 LMH 이상을 갖기 위해서는 실시예 1 내지 8, 13 내지 20로부터 제조된 격막인 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다. 압축조건이 200 °C 이상일 경우에는 다공성 지지체의 찌그러짐과 녹아 달라붙는 현상으로 인해 투과도가 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0091] 실험예 4. 전기화학적 특성 평가

[0092] 알칼리 수전해 시스템에서는 막의 저항을 줄여 전압효율을 높이는 것이 매우 중요하다. 식 2는 옴의 법칙에 의거한 식으로서 저항에 대한 식으로 바꾸면, 하기 식 3으로 나타낼 수 있고, 이를 통해 일정한 전류에서 전압값이 감소하면 저항이 감소한다는 것을 알 수 있다.

[0093] [식 2]

[0094] $V=IR$

[0095] [식 3]

[0096] $R=V/I$

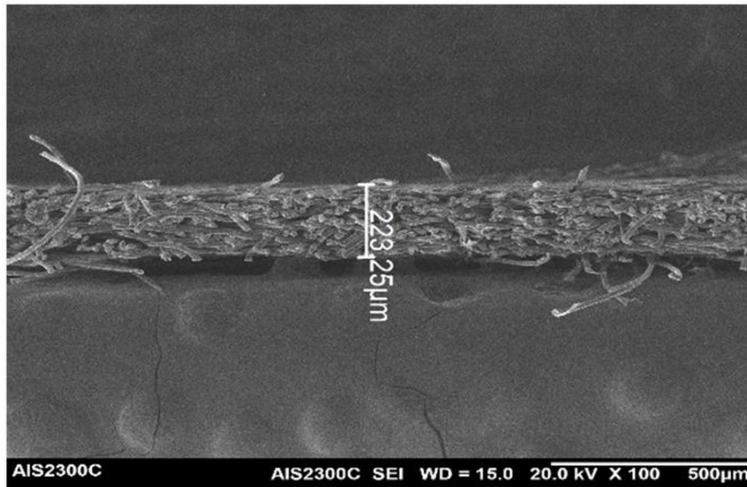
[0097] 상기 식 2 및 3에서 V(Voltage)는 전압을 나타내고 I(Current intensity)는 전류의 세기, R(Resistance)은 저

향을 나타낸다.

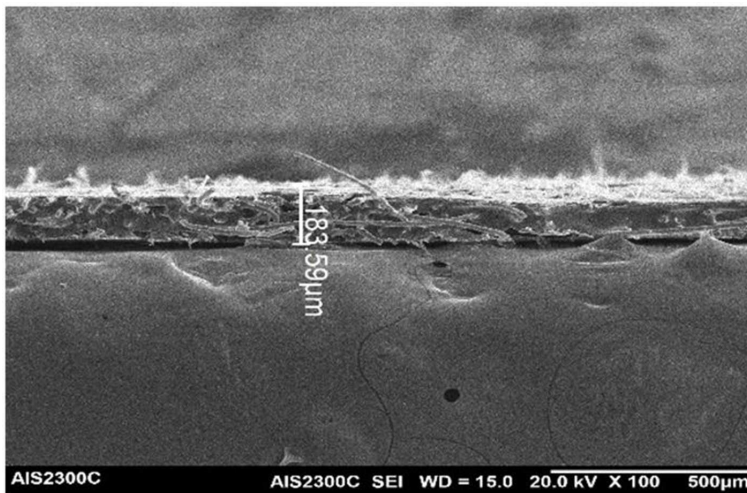
- [0098] 비교예 3, 비교예 4 및 실시예 1 내지 24로부터 제조된 격막의 전기화학적 특성평가를 위하여 open circuit voltage(OCV)를 이용하였다. OCV는 개방 회로 전압으로서 회로가 연결되지 않았을 때 측정되는 전압을 말한다. 이러한 개방 회로에서는 상기 식 2 및 식 3에 따라 저항과 전압이 정비례 관계임으로 전압 측정시에 저항이 무한에 가까이 증가할수록 전류는 0에 근접하게 되어 좀 더 정확한 전압 측정이 가능하다. 만약 반대로 전압을 고정시켜 전류를 측정한다면 전류는 0에 매우 근접한 값으로 나타나기 때문에 측정에 어려움이 있다. 즉, 아주 큰 저항을 걸어 전류의 흐름을 최소한으로 하면 최대한 실제 값에 근접한 전압 측정이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 전류(A)를 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20으로 고정시켜 일정하게 흘려주고, 그에 대응하는 전압(V)값을 10회 측정하고 기록 후 측정값의 평균을 사용하여 IV curve를 측정하였다.
- [0099] 도 28은 비교예 3 및 실시예 1 내지 12로부터 제조된 격막에 대한 I-V 그래프이고(2.0 current density), 도 29는 비교예 4 및 실시예 13 내지 24로부터 제조된 격막에 대한 I-V 그래프이다(2.0 current density). 이때, (a)는 압축공정의 온도조건이 100 ℃인 격막(실시예 1-4, 실시예 13-16)이고, (b)는 압축공정의 온도조건이 150 ℃인 격막(실시예 5-8, 실시예 17-20)이며, (c)는 압축공정의 온도조건이 200 ℃인 격막(실시예 9-12, 실시예 21-24)인 것이다.
- [0100] 알칼리 수전해는 전해조, 반응기에 존재하는 저항으로 인해 물의 열역학적 분해 전압인 1.23 eV보다 더 높은 전압을 필요로 한다. 따라서 저항을 낮추는 것이 효율을 높이는 데 중요한 요인으로 작용한다. 전류(A) 값이 고정되어 있을 때, 전압(V)과 저항(R) 값은 비례한다. 즉 전압(V) 값이 감소해야 저항(R) 값을 줄여 최종적으로 격막의 전압효율을 증가시킬 수 있는 것이다.
- [0101] 도 28 및 도 29에 나타난 바와 같이, 실시예 1-8, 실시예 13-20의 격막은 비교예 3 또는 비교예 4보다 전압(V)이 유의적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 격막의 두께가 얇을수록 전압(V)이 감소하는 것을 확인할 수 있는 바, 바람직하게 실시예 5-8, 실시예 17-20의 격막이 가장 낮은 저항을 가지므로 가장 효율이 높다는 것을 확인할 수 있다.
- [0102] 반면 실시예 9-12, 실시예 21-24의 격막은 전압(V)이 비교예 3 또는 4보다 유의적으로 증가하는 바, 격막의 전압효율이 감소된다는 것을 확인할 수 있다.
- [0103] 대부분 알칼리 수전해용 격막은 두께가 얇을수록 전압이 더 낮게 나오는 것으로 알려져 있으나, 본 발명의 실험을 살펴보면 단순히 막의 두께가 낮고 기공도가 높다고 전압효율을 얻을 수 없다는 것을 알 수 있다. 결국 알칼리 수전해용 격막을 제조하는 조건에 따라 육안으로는 확인할 수 없는 각 구성, 구조, 기공, 두께 등의 상호작용을 통해 기계적 물성, 내알칼리성, 전압효율을 달성할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 실시예 1 내지 24의 격막은 일반적인 알칼리 수전해용 격막 조건을 만족하나, 150 ℃의 압축공정에서 제조된 실시예 9-12, 실시예 21-24의 격막이 다른 격막보다 유의적으로 우수한 전압효율을 갖는 것을 확인하였다. 그중에서도 실시예 8, 20으로부터 제조된 격막이 막 두께 300-320 μm , 기공도 45-65%, 전압 2.5 내지 3.00 V로 가장 우수한 효율을 나타내었다. 특히 막 두께가 더 얇으면서 기공도가 더 높고, 더 우수한 전기화학적 특성을 갖는 실시예 8의 격막이 가장 바람직하다.
- [0104] 또한, 실시예 8의 격막은 다른 실시예 및 비교예의 격막에 비해 높은 이온전도도를 갖는 것으로 확인되었다.

도면

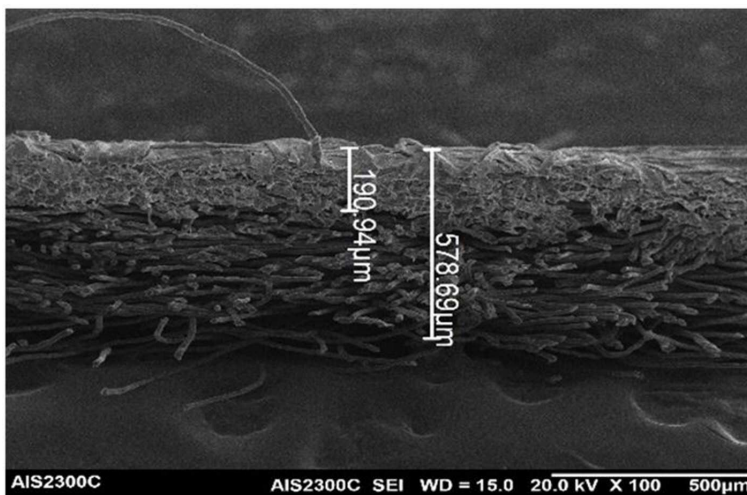
도면1



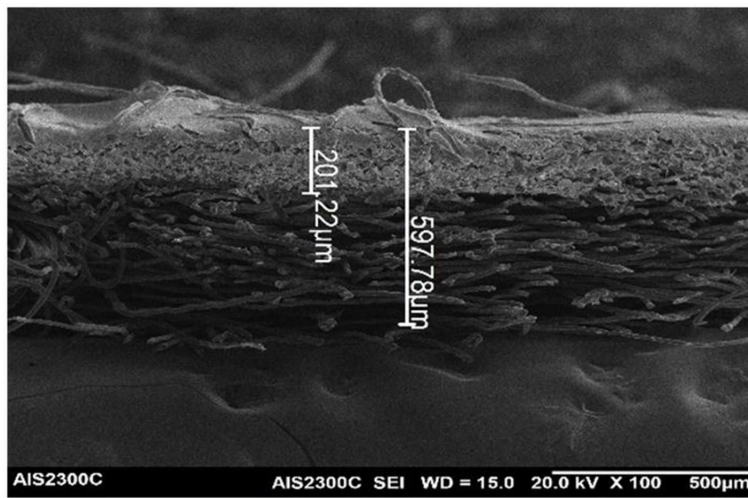
도면2



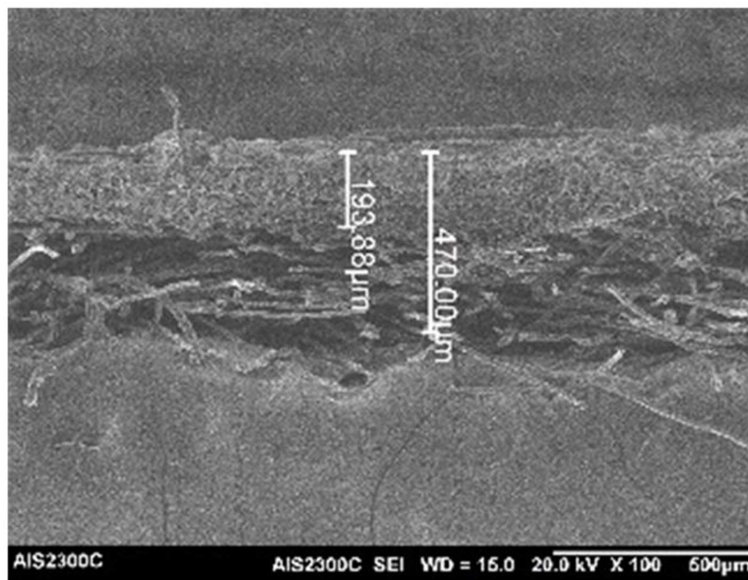
도면3



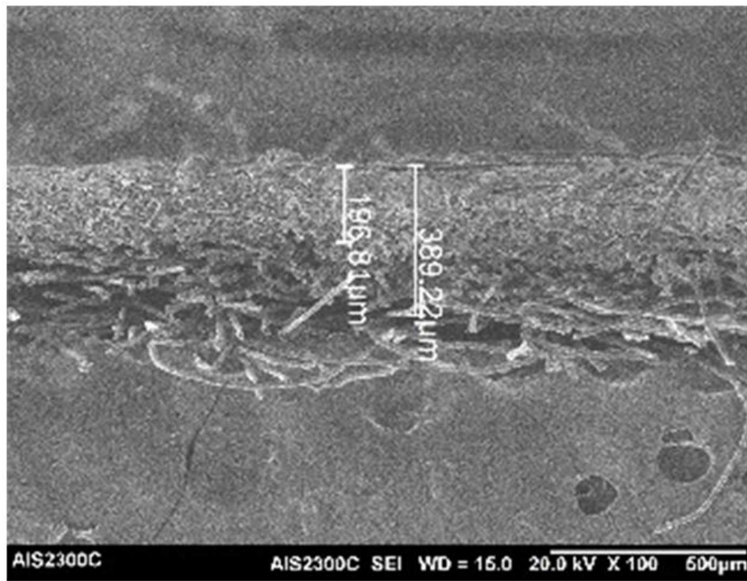
도면4



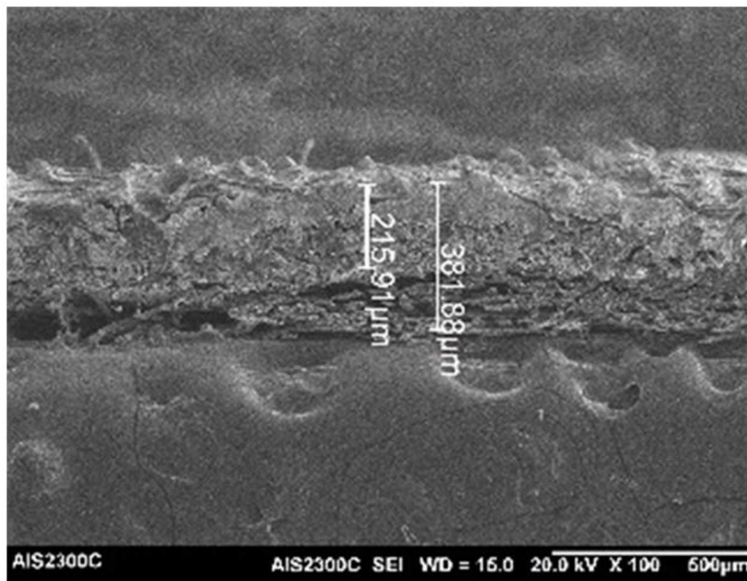
도면5



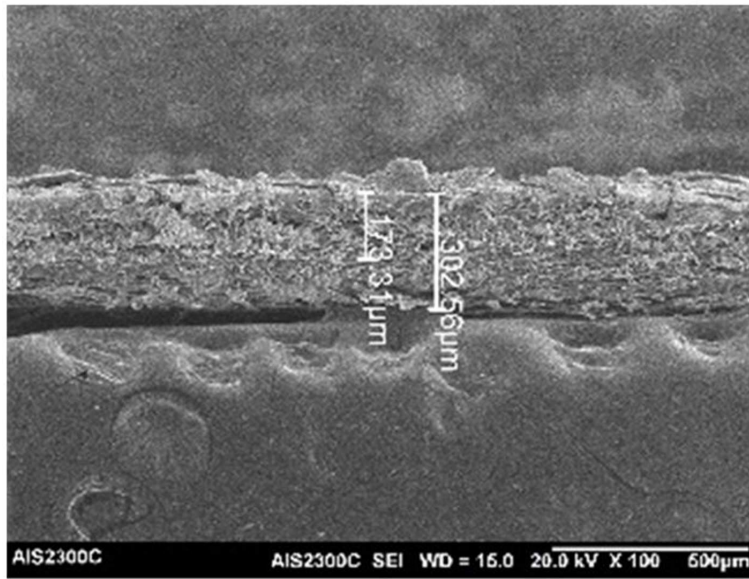
도면6



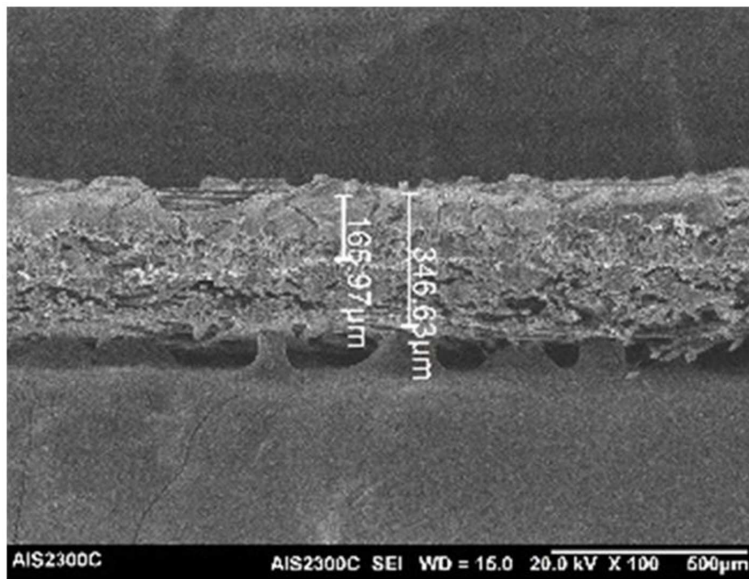
도면7



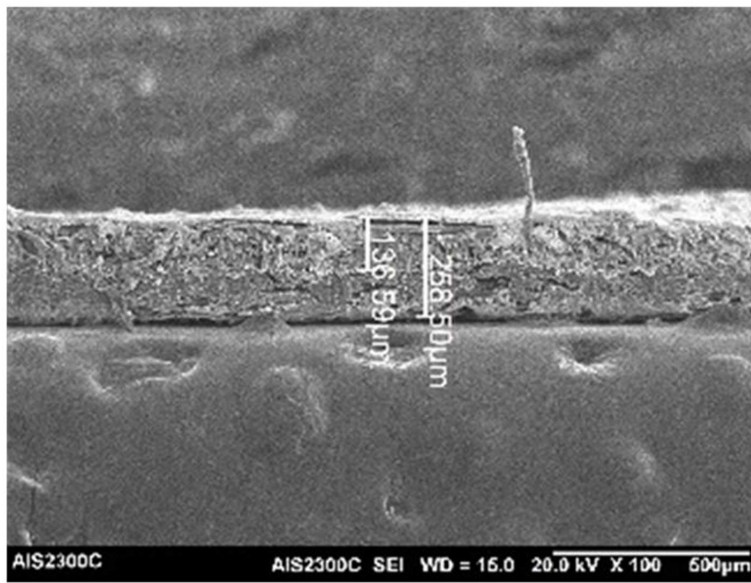
도면8



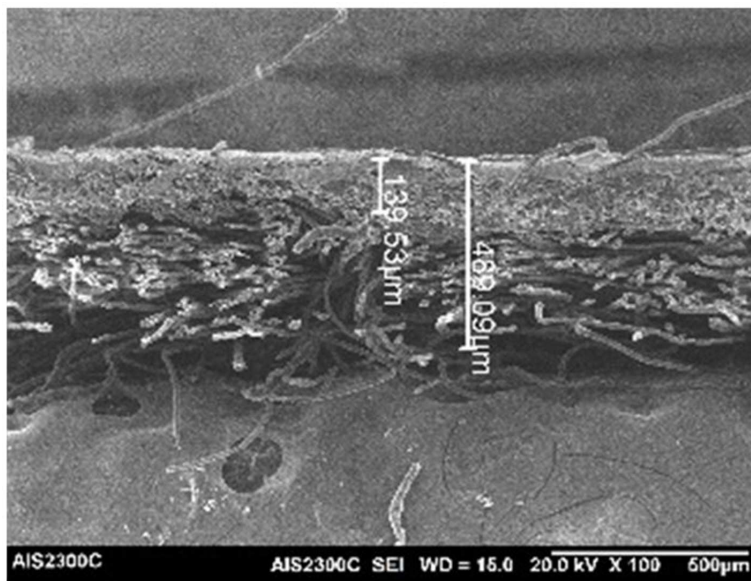
도면9



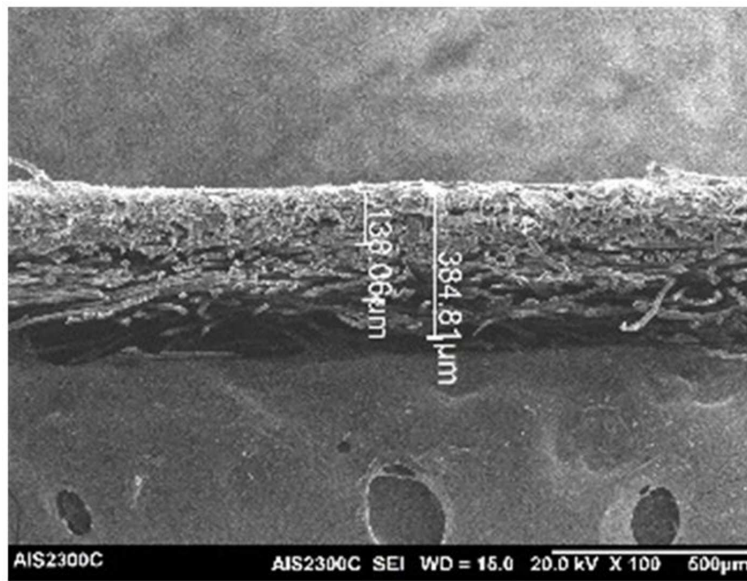
도면10



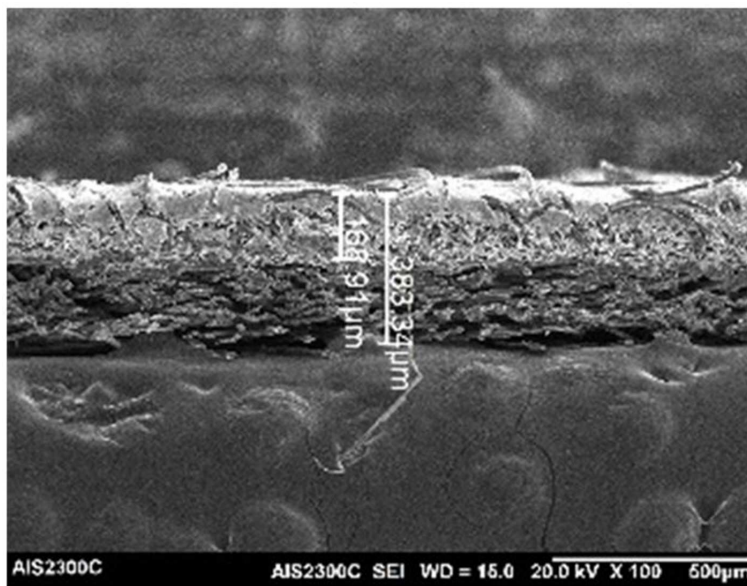
도면11



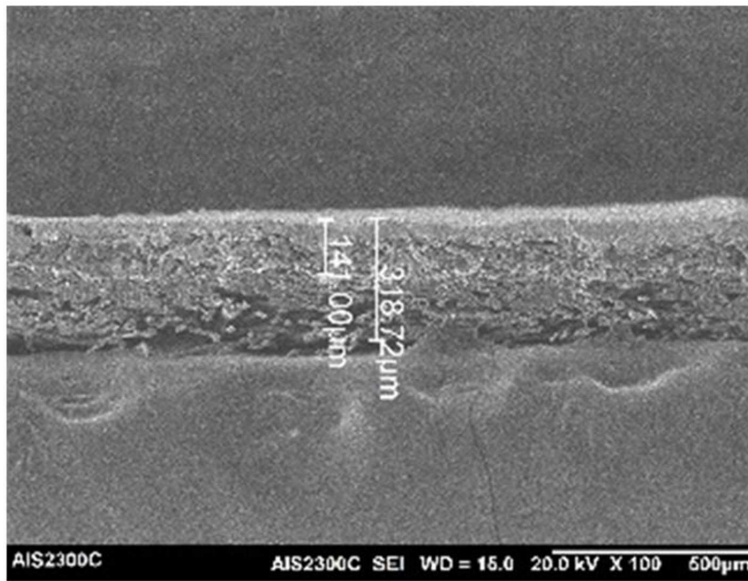
도면12



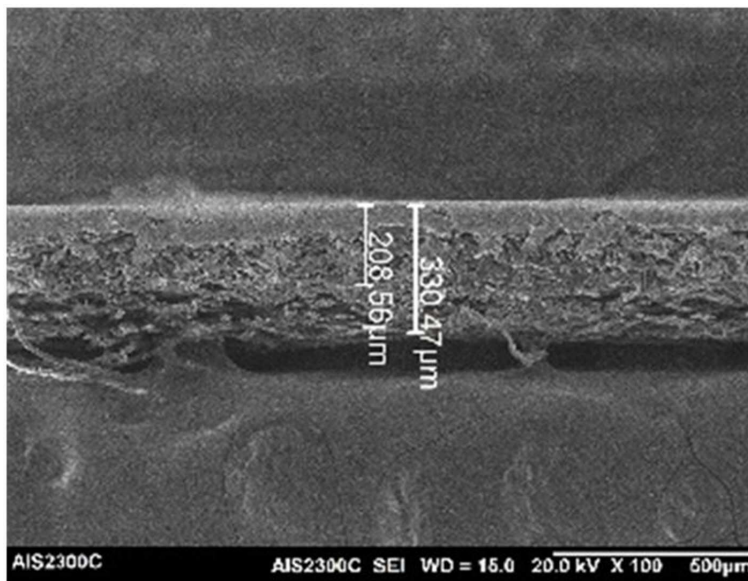
도면13



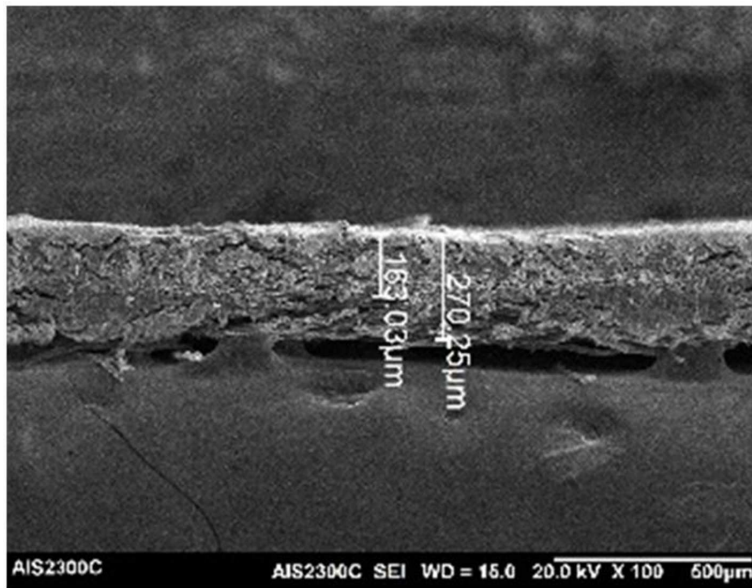
도면14



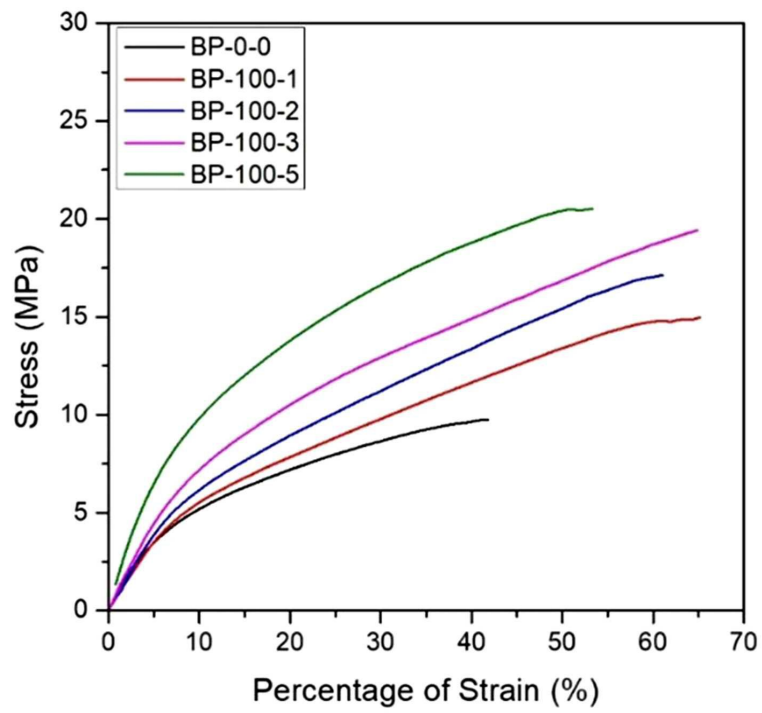
도면15



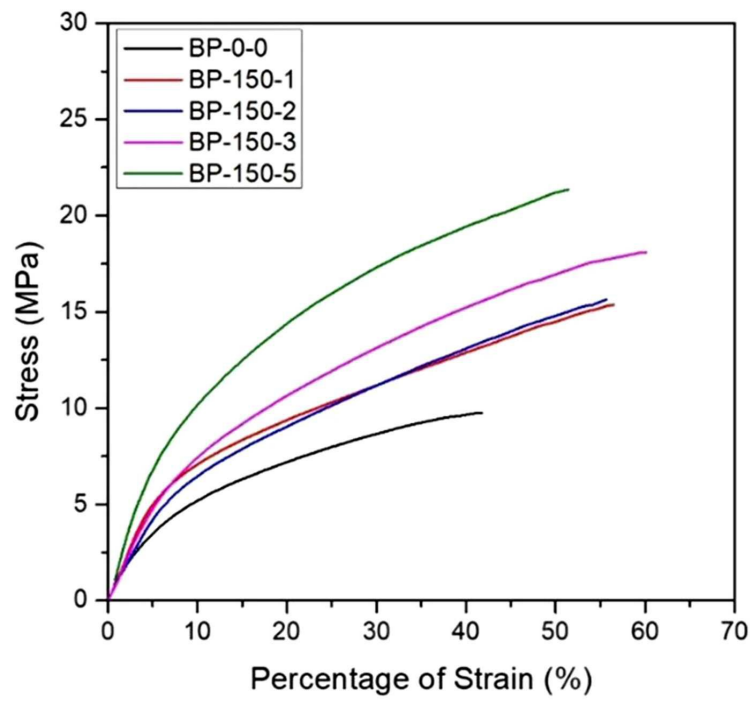
도면16



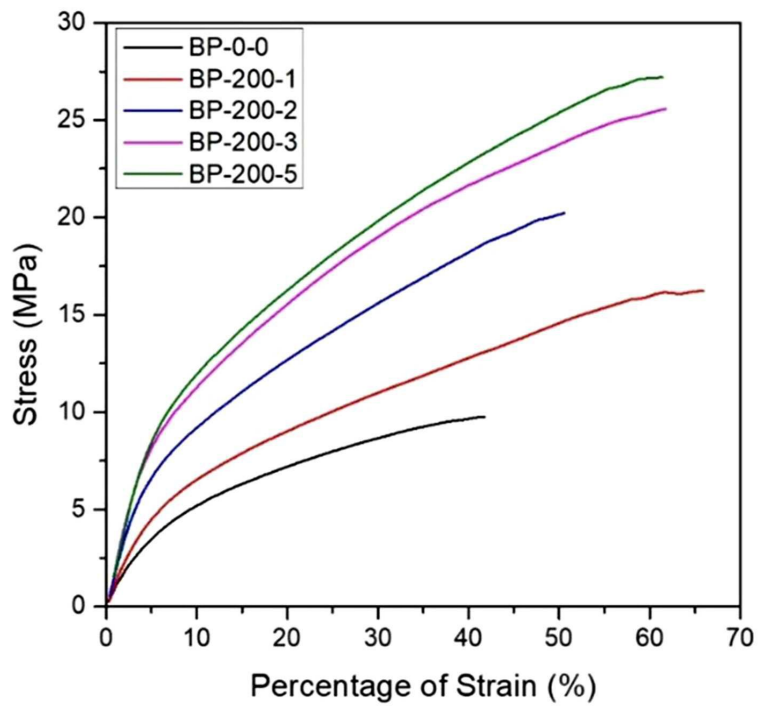
도면17



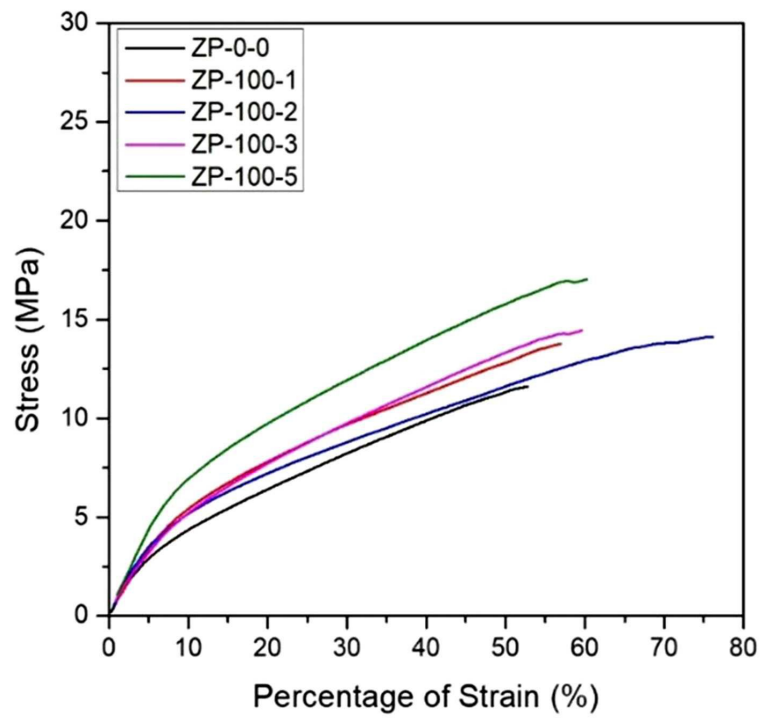
도면18



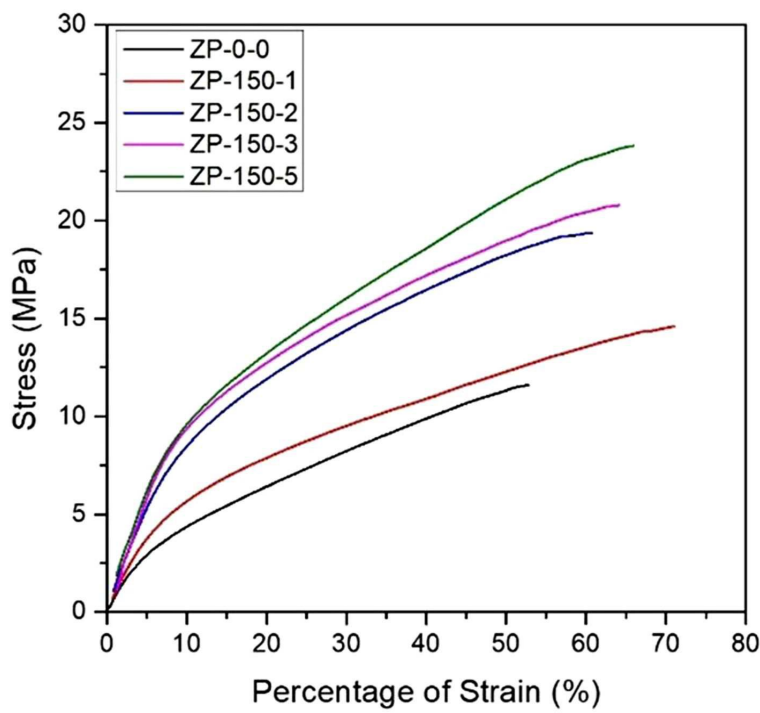
도면19



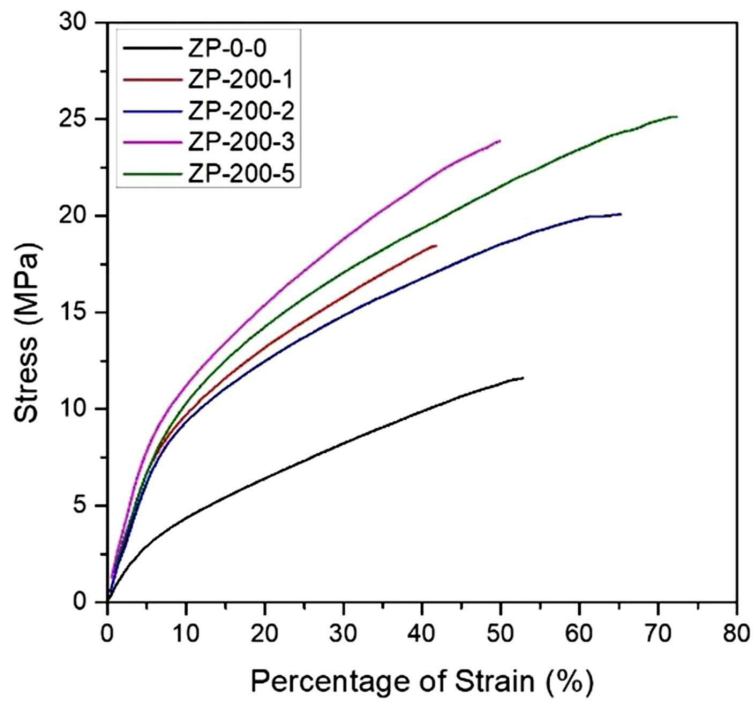
도면20



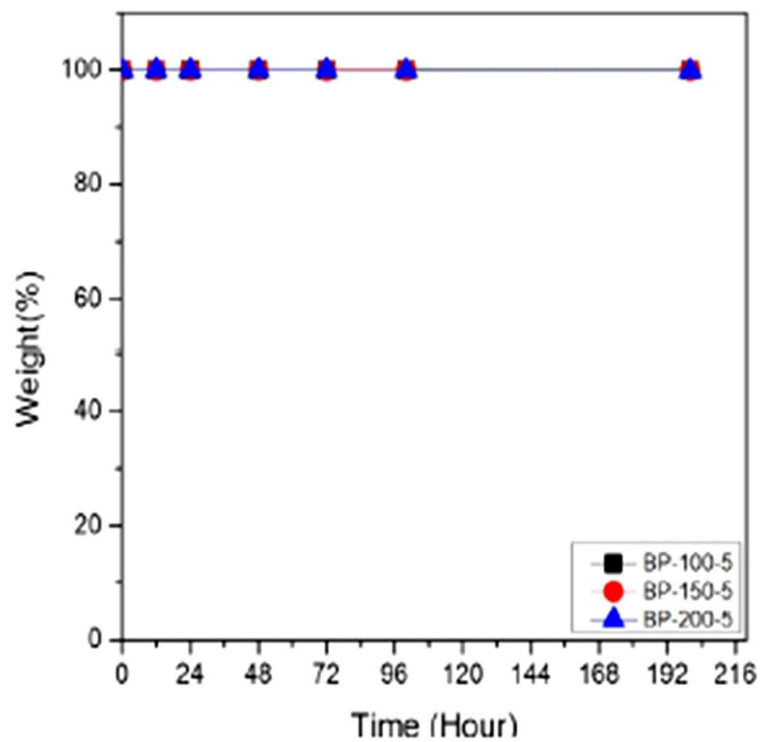
도면21



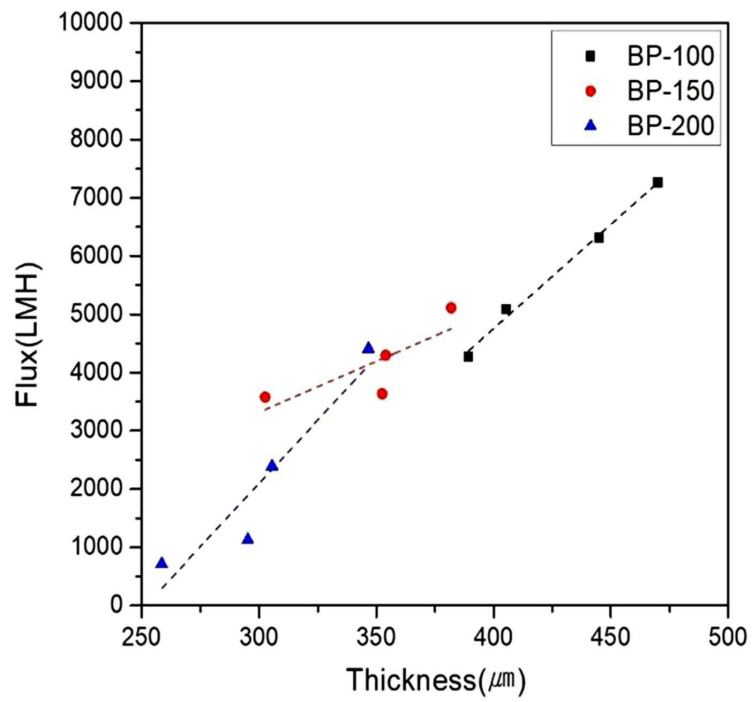
도면22



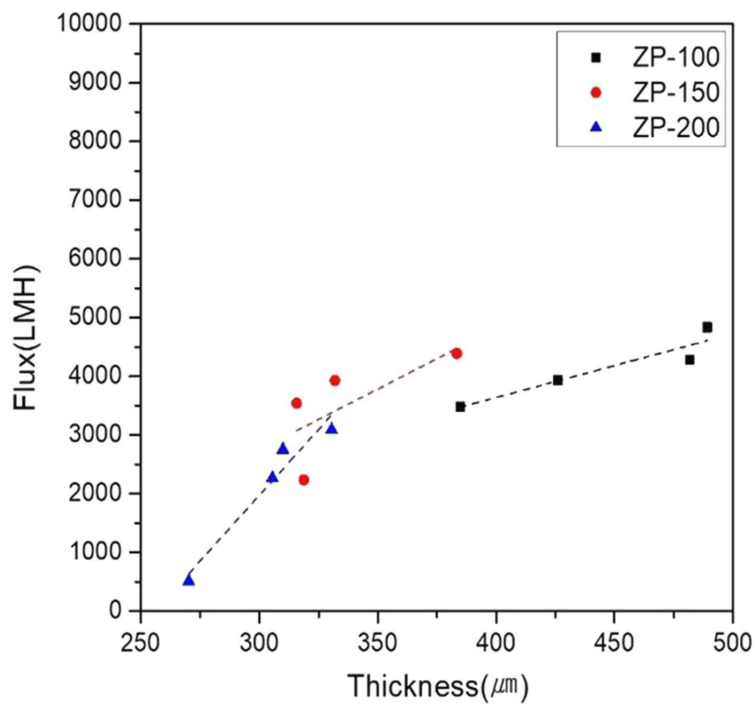
도면23



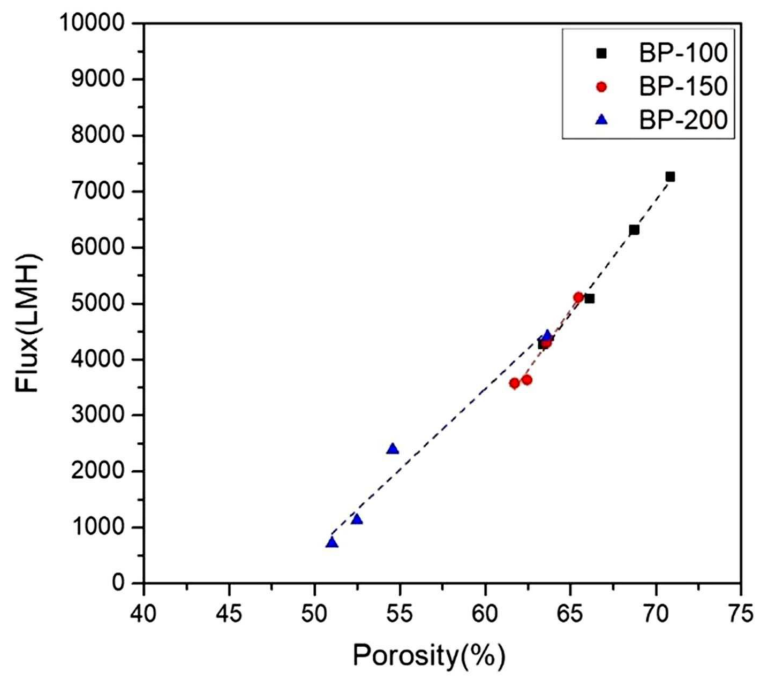
도면24



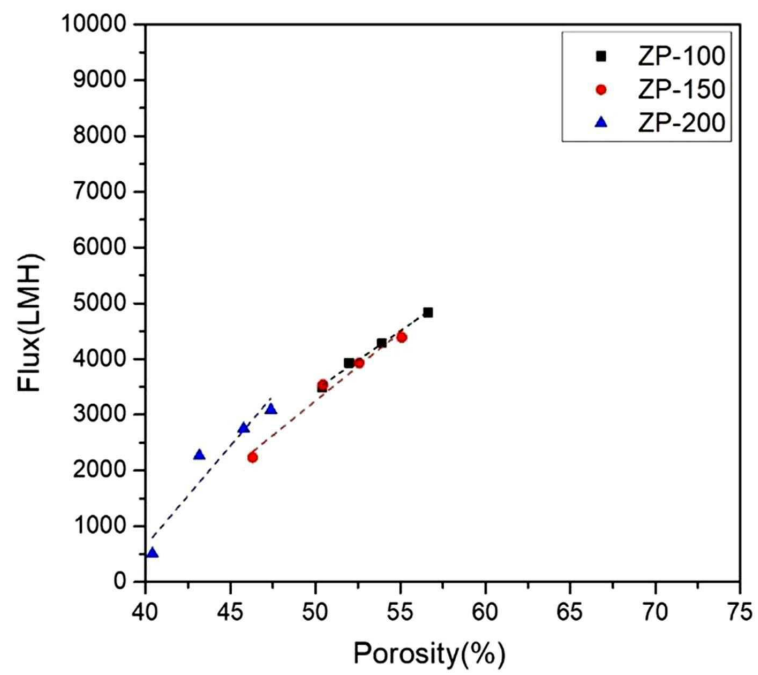
도면25



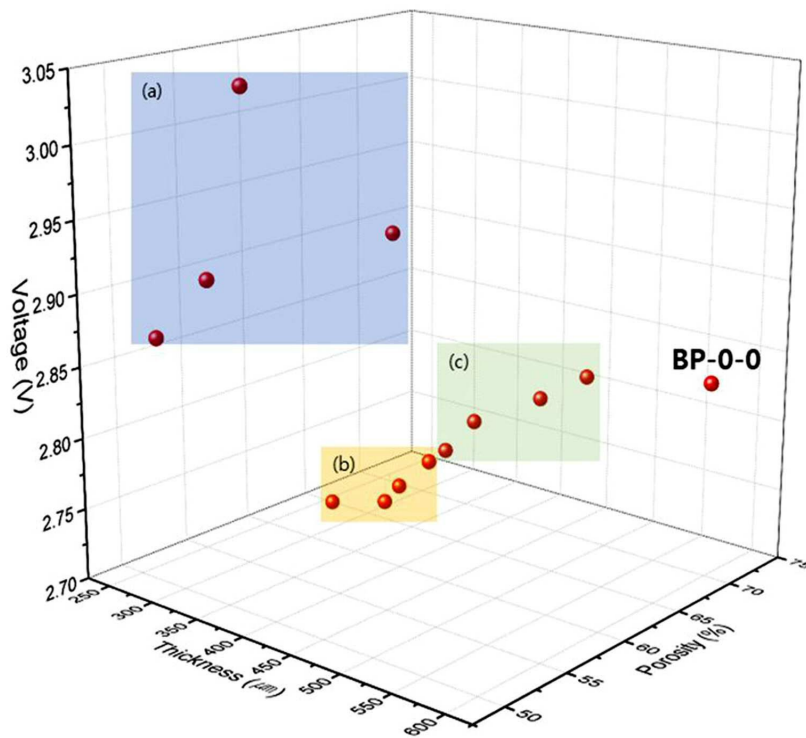
도면26



도면27



도면28



도면29

