



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0061859
(43) 공개일자 2020년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/1044 (2016.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01) H01M 8/1018 (2016.01)
H01M 8/1081 (2016.01) H01M 8/18 (2015.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/1044 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0147641

(22) 출원일자 2018년11월26일

심사청구일자 2018년11월26일

(71) 출원인

전남대학교산학협력단

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

(72) 발명자

정호영

광주광역시 광산구 왕버들로132번길 35, 603동
504호(수완동, 광주 수완6차 대방 노블랜드)

노성희

광주광역시 서구 상무버들로 45, 202동 1804호(호
반리젠시빌아파트)

정지현

광주광역시 북구 반룡로 28번길 16, 101동 901호
(우미아파트)

(74) 대리인

특허법인아이엠

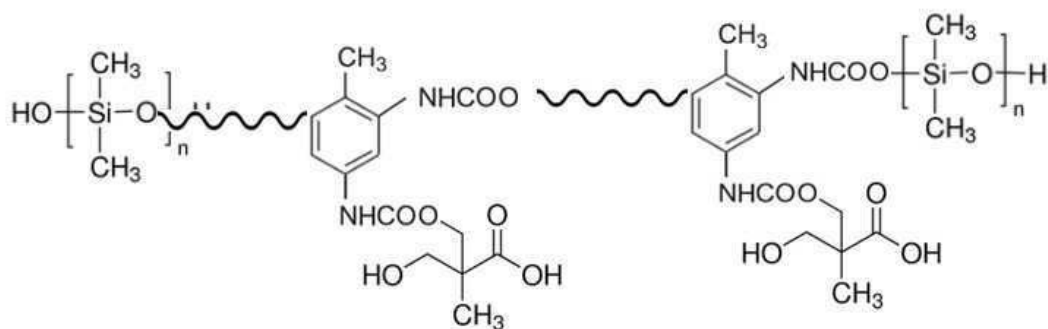
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 복합용매를 도입한 고분자전해질 복합막, 상기 고분자전해질 복합막 제조방법 및 상기 고분자 전해질 복합막을 포함하는 에너지 저장장치

(57) 요약

본 발명은 고분자전해질 복합막 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 고분자전해질 복합막 제조시 성능을 극대화할 수 있는 용매 후보군의 평가를 통해, 복합용매 후보군을 선택하고 그 비율을 최적화하여 적용한 복합용매를 도입한 고분자전해질 복합막, 상기 고분자전해질 복합막 제조방법 및 상기 고분자전해질 복합막을 포함하는 에너지 저장장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 71/06 (2013.01)

H01M 8/1081 (2013.01)

H01M 8/188 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

H01M 2300/0091 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 RE201805090

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 환경선진화기술개발사업

연구과제명 부분불소계 강화복합막을 도입한 살균수 시스템 개발

기 여 율 1/2

주관기관 (주)이노캠텍

연구기간 2018.06.25 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018000120003

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 환경선진화기술개발사업

연구과제명 살균수 시스템 적용을 위한 부분불소계 강화복합막의 제조

기 여 율 1/2

주관기관 조선대학교산학협력단

연구기간 2018.06.25 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성 고분자를 1:3 내지 3:1의 중량비로 포함하는 고분자전해질 복합막.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 실리카계 기능성 고분자는 D-ASFP (Diol Alkoxysilane-functionalized Polymer), BD-ASFP(bisphenol dimethylbenzanthracene ASFP), BDP-ASFP (Polydimethylsiloxane ASFP) 중 어느 하나 이상이고,

이온전도성 고분자는 나피온, 3M아이오노머, 술폰화된 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리아릴렌아테르계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌술폰과이드계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자, 폴리포스파젠계 고분자, 폴리스티렌계 고분자, 라디에이션-그래프트된 FEP-g-폴리스티렌(radiation-grafted FEP-g-polystyrene), 라디에이션-그래프트된 PVDF-g-폴리스티렌(radiation-grafted PVDF-g-polystyrene) 및 폴리페닐퀴녹살린계 고분자로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자전해질 복합막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성 고분자는 DMAc 및 NMP가 1:3 내지 3:1의 중량비로 혼합되어 구성된 복합용매에 용해되어 서로 결합되는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 복합막.

청구항 4

복합용매를 준비하는 단계;

상기 복합용매에 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성고분자를 첨가하여 막전구체용액을 준비하는 단계;

상기 막전구체용액을 캐스팅하여 전구체막을 성형하는 단계;

상기 전구체막을 건조하는 단계; 및

상기 건조된 전구체막을 전처리하는 단계;를 포함하는 고분자전해질 복합막 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 복합용매는 DMAc 및 NMP가 1:3 내지 3:1의 중량비로 혼합되어 구성되는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 복합막 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 막전구체용액은 상기 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성고분자를 1:3 내지 3:1의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 복합막 제조방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 건조단계는 상기 전구체막을 진공상태에서 70℃ 이하의 온도, 70℃ 내지 90℃의 온도 및 100℃이상의 온도로 승온시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 복합막 제조방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 전처리하는 단계는 상기 건조된 전구체막을 염기성수용액에 침지시켜 처리한 후 증류수에 침지시키고, 다시 산성수용액에 침지시켜 처리한 후 증류수에 침지시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 복합막 제조방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 고분자전해질 복합막 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 고분자전해질 복합막을 포함하는 에너지저장장치.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 에너지저장장치는 레독스 흐름전지 또는 연료전지인 것을 특징으로 하는 에너지저장장치.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 고분자전해질 복합막 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 고분자전해질 복합막을 포함하는 수처리장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자전해질 복합막 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 고분자전해질 복합막 제조시 성능을 극대화할 수 있는 용매 후보군의 평가를 통해, 복합용매 후보군을 선택하고 그 비율을 최적화하여 적용한 복합용매를 도입한 고분자전해질 복합막, 상기 고분자전해질 복합막 제조방법 및 상기 고분자전해질 복합막을 포함하는 에너지 저장장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 저장장치(Energy Storage System, 이하 ESS)에 적용되는 이온교환막의 경우, 주로 높은 이온 전도성으로 인해 과불소계 고분자(Perfluorosulfonic acid, PFSA) 및 술폰화된 탄화수소계 고분자가 쓰이고 있는 상황이다. 하지만, 탄화수소계 고분자의 경우 연료전지 및 RFB 시스템에 적용될 경우, 낮은 화학 안정성으로 인해 장기 구동의 안정성이 낮아 에너지 저장장치에 적용하기 어렵다.

[0003] 따라서, 많은 연구에서 PFSA 고분자를 기반으로 하여 이온교환막을 제조해왔으나, PFSA의 높은 가격으로 인해 PFSA와 특정 물질을 블렌딩하여 그 비율을 낮추는 연구를 시행해왔다. 그 중 대표적인 하나로, 무기 입자를 고분자화 시켜 이온전도성을 최대한 유지함과 동시에 화학적으로도 안정한 고분자전해질 복합막을 제조하고자 하

는 연구가 보고된 바 있다.

- [0004] 한편, 고분자전해질 복합막의 화학적 안정성 및 이온전도성에 큰 영향을 주는 요소 중 하나는 용매인데, 탄화수소계 고분자의 용매를 다르게 하여 보고한 연구는 몇 차례 보고된 바 있으나 PFSA 및 무기 입자를 블렌딩한 고분자전해질 복합막 용매에 대한 연구는 보고된바 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허번호 제 10-2018-0003098 호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명자들은 다수의 연구결과 이온전도성 고분자 내에 무기 입자를 적용함과 동시에 용매를 다르게 도입하여 기본 물성평가 및 화학적 안정성 평가를 통해 최적의 용매 및 복합용매를 도출함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 고분자전해질 복합막의 성능을 극대화시키기 위한 복합용매 및 그 최적의 비율을 선정하여 제조된 고이온전도성/고화학적안정성을 갖는 복합용매를 도입한 고분자전해질 복합막, 상기 고분자전해질 복합막 제조방법 및 상기 고분자전해질 복합막을 포함하는 에너지 저장장치를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 복합용매를 사용함으로써 제조시 유독성이 감소하여 안전성 향상되고, 비싼 용매를 좀 더 저렴한 용매로 대체할 수 있어 원가가 절감되며, 제조공정을 단순화하여 경제성이 우수하면서도 고분자전해질 복합막의 성능은 우수한 복합용매를 도입한 고분자전해질 복합막, 상기 고분자전해질 복합막 제조방법 및 상기 고분자전해질 복합막을 포함하는 에너지 저장장치를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 아니하며, 구체적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 상세한 설명의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 목적 역시 당연히 포함될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상술된 본 발명의 과제를 해결하기 위해, 먼저 본 발명은 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성 고분자를 1:3 내지 3:1의 중량비로 포함하는 고분자전해질 복합막을 제공한다.
- [0011] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 실리카계 기능성 고분자는 D-ASFP (Diol Alkoxysilane-functionalized Polymer), BD-ASFP(bisphenol dimethylbenzanthracene ASFP), BDP-ASFP (Polydimethylsiloxane ASFP) 중 어느 하나 이상이고, 이온전도성 고분자는 나피온, 3M아이오노머, 숏화된 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리아릴렌아테르계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌술폰아이드계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자, 폴리포스파젠계 고분자, 폴리스티렌계 고분자, 라디에이션-그래프트된 FEP-g-폴리스티렌(radiation-grafted FEP-g-poly styrene), 라디에이션-그래프트된 PVDF-g-폴리스티렌(radiation-grafted PVDF-g-polystyrene) 및 폴리페닐퀴녹살린계 고분자로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이다.
- [0012] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성 고분자는 DMAc 및 NMP가 1:3 내지 3:1의 중량비로 혼합되어 구성된 복합용매에 용해되어 서로 결합된다.
- [0013] 또한, 본 발명은 복합용매를 준비하는 단계; 상기 복합용매에 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성고분자를 첨가하여 막전구체용액을 준비하는 단계; 상기 막전구체용액을 캐스팅하여 전구체막을 성형하는 단계; 상기 전구체막을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 전구체막을 전처리하는 단계;를 포함하는 고분자전해질 복합막 제조방법을 제공한다.
- [0014] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 복합용매는 DMAc 및 NMP가 1:3 내지 3:1의 중량비로 혼합되어 구성된다.
- [0015] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 막전구체용액은 상기 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성고분자를 1:3 내지

3:1의 중량비로 포함한다.

- [0016] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 건조단계는 상기 전구체막을 진공상태에서 70℃ 이하의 온도, 70℃ 내지 90℃의 온도 및 100℃ 이상의 온도로 승온시켜 수행된다.
- [0017] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전처리하는 단계는 상기 건조된 전구체막을 염기성수용액에 침지시켜 처리한 후 증류수에 침지시키고, 다시 산성수용액에 침지시켜 처리한 후 증류수에 침지시켜 수행된다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 고분자전해질 복합막 또는 상술된 어느 하나의 제조방법으로 제조된 고분자전해질 복합막을 포함하는 에너지저장장치를 제공한다.
- [0019] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 에너지저장장치는 레독스 흐름전지 또는 연료전지이다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 고분자전해질 복합막 또는 상술된 어느 하나의 제조방법으로 제조된 고분자전해질 복합막을 포함하는 수처리장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 상술된 본 발명에 의하면 용매 후보군에 따른 고분자전해질 복합막을 평가하여 고분자전해질 복합막의 성능을 극대화시키기 위한 최적의 복합용매 및 그 최적의 비율을 선정하여 제조된 고이온전도성/고화학적안정성을 갖는 복합용매를 도입한 고분자전해질 복합막을 제공할 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명에 의하면, 에서 높은 독성을 갖는 특정 용매의 비율을 낮추고, 상대적으로 독성이 낮은 용매를 혼합하여 복합용매 즉 복합용매를 사용함으로써 제조시 유독성이 감소하여 안전성 향상되고, 비싼 용매를 좀더 저렴한 용매로 대체할 수 있어 원가가 절감되며, 제조공정을 단순화하여 경제성이 우수한 고분자전해질 복합막 제조공정을 구축할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 이러한 기술적 효과들은 이상에서 언급한 범위만으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 실시를 위한 구체적 내용의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 효과 역시 당연히 포함된다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 고분자전해질 복합막에 포함되는 실리카계 기능성 고분자의 일 구현예인 D-ASFP (Diol Alkoxysilane-functionalized Polymer)의 구조식을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 고분자전해질 복합막에 포함되는 실리카계 기능성 고분자의 다른 구현예인 BD-ASFP(bisphenol dimethylbenzanthracene Alkoxysilane-functionalized Polymer)의 구조식을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 고분자전해질 복합막에 포함되는 실리카계 기능성 고분자의 또 다른 구현예인 BDP-ASFP (Polydimethylsiloxane Alkoxysilane- functionalized Polymer)의 구조식을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명에서 사용하는 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성 요소는 제2 구성 요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성 요소도 제1 구성 요소로 명명될 수 있다.
- [0027] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미

로 해석되지 않는다.

- [0028] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.
- [0029] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0030] 본 발명의 기술적 특징은 고분자전해질 복합막의 성능을 극대화시키기 위한 복합용매 및 그 최적의 비율을 선정하여 제조된 고이온전도성/고화학적안정성을 갖는 복합용매를 도입한 고분자전해질 복합막, 상기 고분자전해질 복합막 제조방법에 있다.
- [0031] 즉, 고분자전해질 복합막의 화학적 안정성 및 이온전도성에 큰 영향을 주는 요소 중 하나는 제조시 사용되는 용매이므로, 고분자전해질 복합막 내에 무기 입자를 도입하기 위해 사용된 실리카계 기능성 고분자와 이온전도성 고분자에 동시에 적용할 수 있는 최적의 용매를 두 종을 선택하고, 공용매(cosolvent)화 한 후 그 비율을 최적화한 복합용매를 사용하였기 때문이다.
- [0032] 따라서, 본 발명의 고분자전해질 복합막은 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성 고분자를 1:3 내지 3:1의 중량비로 포함한다. 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성 고분자의 함량비는 고분자전해질 복합막의 성능 특히 고이온전도성/고화학적안정성을 고려하여 실험적으로 결정된 것이다.
- [0033] 여기서, 실리카계 기능성 고분자는 D-ASFP (Diol Alkoxysilane-functionalized Polymer), BD-ASFP(bisphenol dimethylbenzanthracene ASFP), BDP-ASFP (Polydimethylsiloxane ASFP) 중 어느 하나 이상으로서 도 1 내지 도 3에 도시된 구조식을 가질 수 있다.
- [0034] 이온전도성 고분자는 고분자전해질막에 사용될 수 있는 공지된 모든 이온전도성 고분자가 사용될 수 있지만, 일 구현예로서 나피온, 3M아이오노머, 술폰화된 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리아릴렌아테르계 고분자, 폴리에테리미드계 고분자, 폴리페닐렌술폰아이드계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자, 폴리포스파젠계 고분자, 폴리스티렌계 고분자, 라디에이션-그라프트된 FEP-g-폴리스티렌(radiation-grafted FEP-g-polystyrene), 라디에이션-그라프트된 PVDF-g-폴리스티렌(radiation-grafted PVDF-g-polystyrene) 및 폴리페닐퀴놀살린계 고분자로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0035] 특히, 본 발명의 고분자전해질 복합막은 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성 고분자가 DMAc 및 NMP가 1:3 내지 3:1의 중량비로 혼합되어 구성된 복합용매에서 용해된 후 서로 결합되어 형성됨으로써, 고이온전도성/고화학적안정성을 얻을 수 있는 것으로 예측된다.
- [0036] 또한, 본 발명의 고분자전해질 복합막 제조방법은 복합용매를 준비하는 단계; 상기 복합용매에 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성고분자를 첨가하여 막전구체용액을 준비하는 단계; 상기 막전구체용액을 캐스팅하여 전구체막을 성형하는 단계; 상기 전구체막을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 전구체막을 전처리하는 단계;를 포함한다.
- [0037] 여기서, 복합용매는 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide;DMAc) N-메틸-2-피롤리디논(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)가 1:3 내지 3:1의 중량비로 혼합되어 구성될 수 있다. 후술하는 바와 같이 본 발명의 복합용매를 구성하는 용매의 종류 및 배합비는 복합용매를 이용하여 제조된 고분자전해질 복합막의 특성 실험을 통해 최적범위를 갖도록 결정된 것이다. 따라서, 복합용매를 준비하는 단계는 DMAc와 NMP를 반응용기에 일정 중량비를 갖도록 첨가하여 수행될 수 있다. 필요한 경우 균질화를 위해 혼합하는 과정을 더 수행할 수도 있을 것이다.
- [0038] 막전구체용액을 준비하는 단계는 준비된 복합용매에 순서에 관계없이 실란계 기능성고분자 및 이온전도성고분자를 첨가한 후 상온에서 교반하여 수행될 수 있다. 이 때, 막전구체용액은 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성고분자를 1:3 내지 3:1의 중량비로 포함하도록 준비될 수 있는데, 상술된 바와 같이 실리카계 기능성 고분자 및 이온전도성 고분자의 함량비는 고분자전해질 복합막의 성능 특히 고이온전도성/고화학적안정성을 고려하여 실험적으로 결정된 것이다.
- [0039] 전구체막을 성형하는 단계는 일 구현예로서 막전구체용액을 유리판 등 평판 상에 도포한 후 닥터블레이드로 얇게 성형함으로써 수행될 수 있다.
- [0040] 건조하는 단계는 전구체막을 진공상태에서 70℃ 이하의 온도, 70℃ 내지 90℃의 온도 및 100℃이상의 온도로 승

온시켜 수행되는데, 일 구현예로서 진공오븐에서 60℃로 8시간동안 유지한 후, 90℃에서 8시간동안 처리하고, 110℃에서 8시간동안 추가로 처리하여 수행될 수 있다.

- [0041] 전처리하는 단계는 얻어진 전구체막 표면의 오염물을 처리함과 동시에 복합막 내의 친수성 그룹들을 활성화하여 이온 전달 채널을 효과적으로 형성하기 위해 수행되는 단계이다. 일 구현예로서 건조된 전구체막을 염기성수용액에 침지시켜 처리한 후 증류수에 침지시키고, 다시 산성수용액에 침지시켜 처리한 후 증류수에 침지시켜 수행될 수 있는데, 후술하는 실시예에서 염기성수용액은 과산화수소수가 산성수용액은 황산수용액이 사용되었다. 여기서, 침지처리는 20~90℃ 온도범위에서 0.1 ~ 2시간 동안 수행될 수 있다.
- [0042] 이상의 구성을 통해 본 발명의 고분자전해질복합막은 우수한 특성을 나타내는데 특히 고이온전도성/고화학적안정성을 구현할 수 있다.
- [0043] 따라서, 본 발명의 레독스흐름전지나 연료전지와 같은 에너지저장장치 및 수처리 장치는 고이온전도성 및 고화학적안정성을 갖는 고분자전해질복합막을 포함함으로써 안정적인 성능을 확보할 수 있다.
- [0044] 실시예 1
- [0045] 1. 복합용매를 준비하는 단계
- [0046] 반응용기에 DMAc 및 NMP를 3:1의 중량비로 첨가하여 복합용매1을 제조하였다.
- [0047] 2. 막전구체용액을 준비하는 단계
- [0048] 고형분 2g을 기준으로 이온전도성 고분자로서 PFSA 고분자가 75wt%, 실란계 기능성 고분자로서 도 1에 도시된 D-ASFP (Diol Alkoxysilane-functionalized Polymer)가 25wt%가 되도록 복합용매1에 첨가한 후 상온에서 1시간 동안 교반하여 막전구체용액을 얻었다.
- [0049] 3. 전구체막을 성형하는 단계
- [0050] 막전구체용액을 유리판 위에 도포한 후 닥터블레이드로 얇게 성형하여 전구체막을 얻었다.
- [0051] 4. 건조하는 단계
- [0052] 진공오븐에 전구체막을 넣고 60℃, 90℃, 110℃의 순서로 각각 8시간 동안 유지하면서 서서히 승온시켜 올려주면서 처리하여 건조된 전구체막을 얻었다.
- [0053] 5. 전처리하는 단계
- [0054] 건조된 전구체막을 증류수에 침지한 후, 3% 과산화수소, 0.5M H₂SO₄ 수용액, 증류수를 각각 50ml씩 준비하여 50℃로 설정된 플레이트 위에 배치한다. 이후, 3% 과산화수소, 증류수, 0.5M H₂SO₄ 수용액, 증류수 순으로 각 단계 별로 30분씩 방치하여 전처리 단계를 수행하여 고분자전해질 복합막1(D3N1)을 얻었다.
- [0055] 실시예 2
- [0056] 복합용매1이 아니라 DMAc 및 NMP를 1:1의 중량비로 첨가하여 제조된 복합용매2를 사용한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 고분자전해질 복합막2(D1N1)을 얻었다.
- [0057] 실시예 3
- [0058] 복합용매1이 아니라 DMAc 및 NMP를 1:3의 중량비로 첨가하여 제조된 복합용매3을 사용한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 고분자전해질 복합막3(D1N3)을 얻었다.
- [0059] 비교예 1
- [0060] PFSA 고분자를 DMAc에 넣어 20wt% PFSA 용액으로 제조하고, 실리카계 기능성고분자로서 도 1에 도시된 D-ASFP를 DMAc에 넣어 50wt%의 농도로 희석된 용액을 준비한 후 고형분 2g을 기준으로 이온전도성 고분자가 75wt%, 실란계 기능성 고분자가 25wt%가 되도록 DMAc 내에서 용액상으로 혼합하여 상온에서 1시간동안 교반하여 막전구체용액을 제조한 것을 제외하면 실시예1과 동일한 방법을 수행하여 비교예고분자전해질 복합막1(DMAc)을 얻었다.
- [0061] 비교예 2
- [0062] 용매로 DMAc가 아니라 DMF가 사용된 것을 제외하면 비교예1과 동일한 방법을 수행하여 비교예고분자전해질 복합막2(DMF)를 얻었다.

[0063] 비교예 3

[0064] 용매로 DMAc가 아니라 NMP가 사용된 것을 제외하면 비교예1과 동일한 방법을 수행하여 비교예고분자전해질 복합막3(NMP)를 얻었다.

[0065] 실시예1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 고분자전해질 복합막의 샘플 명을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0066]

샘플명	고분자 조성	용매조성
DMAc(비교예고분자전해질복합막1)	PFSA+ASFP (75 wt% : 25 wt%)	DMAc
DMF(비교예고분자전해질복합막2)		DMF
NMP(비교예고분자전해질복합막3)		NMP
D3N1(고분자전해질복합막1)		DMAc : NMP (75 wt% : 25 wt%)
D1N1(고분자전해질복합막2)		DMAc : NMP (50 wt% : 50 wt%)
D1N3(고분자전해질복합막3)		DMAc : NMP (25 wt% : 75 wt%)

[0067] 실험예 1

[0068] 실시예1 내지 3 및 비교예1 내지 3에서 얻어진 고분자전해질복합막1 내지 3과 비교예고분자전해질복합막1 내지 3을 대상으로 다음과 같이 함수율을 측정하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0069] 고분자전해질 복합막 시료의 함수율(Water Uptake)을 측정하기 위해, 측정할 시료들을 진공 상태하의 100℃ 오븐에서 24시간 이상 건조한 후 질량 및 가로/세로 길이를 측정하고, 증류수 내에 24시간 이상 침지하였다. 이후, 고분자전해질 복합막 표면의 수분을 제거하고, 상온에서의 무게 및 치수변화를 각각 세 번씩 측정하여 평균 값을 도출하였다. 상기 방법과 같은 방식으로, 30℃, 50℃, 70℃에서 무게를 각각 세 번씩 측정하여 하기 식에 적용해 평균 값을 계산하였다.

[0070] [식 1]

[0071]
$$WaterUptake(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

표 2

[0072]

	Water Uptake(%)		
	30℃	50℃	70℃
Nafion 212	20.4	32.2	41.2
DMAc	23.0	37.2	48.1
DMF	21.1	33.3	44.3
NMP	22.3	35.2	46.7
D3N1	23.5	36.9	47.9
D1N1	22.9	35.8	47.8
D1N3	22.5	34.7	47.7

[0073] 고분자전해질 복합막의 함수율은 친수성 그룹에 의해 크게 영향을 받는데, 그 중에서도 술폰산 그룹에 의해 주로 영향을 받는다. 상기 결과에서 알 수 있듯이, 용매가 DMF로 선정된 고분자전해질 복합막의 함수율이 제일 낮음을 알 수 있는데, 이는 다른 문헌에서도 보고된 바와 같이 DMF 용매와 술폰산 그룹(-SO₃H)의 결합력이 타 용매에 비해서 제일 강하기 때문이다.

[0074] 한편, 용매가 DMAc인 고분자전해질 복합막의 경우 NMP에 비해 그 값이 다소 높은 것을 알 수 있으며, 비슷한 양상으로 DMAc 용매의 비율이 높은 D3N1의 경우에도 D1N1, D1N3에 비해 다소 높은 것을 알 수 있다.

[0075] 실험예 2

[0076] 실시예1 내지 3 및 비교예1 내지 3에서 얻어진 고분자전해질복합막1 내지 3과 비교예고분자전해질복합막1 내지 3을 대상으로 다음과 같이 이온교환용량을 측정하고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0077] 제조시 사용된 용매별 고분자전해질 복합막의 이온교환용량을 각각 측정하기 위하여, 100℃ 오븐에서 24시간 이상 건조된 샘플들을 무게를 측정하였다. 이후, 1M NaOH 용액을 제조하여 비이커에 50ml를 분취한 후 시료를 24시간 이상 침지시켰다. 이후, 페놀프탈레인 3wt% 을 지시약으로 지정해 약 다섯 방울 정도를 적가하였다. 그 다음, 0.1M NaOH 용액으로 적정하여, 적정된 0.1M NaOH의 양과 상기에서 측정한 건조된 샘플 무게, NaOH 몰수를 하기 식에 적용하였다.

[0078] [식 2]

[0079]
$$IEC(mmol/g^{-1}) = \frac{C_{NaOH}SV_{NaOH}}{W_{dry}}$$

표 3

[0080]

	Ion Exchange Capacity (mmol/g)
Nafion 212	0.91
DMAc	0.98
DMF	0.80
NMP	0.94
D3N1	0.97
D1N1	0.97
D1N3	0.96

[0081] 이온교환용량(IEC)은 고분자 막 시료 내의 친수성 그룹을 정량적으로 파악하는 실험이며, -COOH, -OH, -SO₃H에 영향을 받으나 그 중에서도 Acidity가 높은 -SO₃H에 의해 큰 영향을 받는다.

[0082] Nafion 212 시료에 비해 타 고분자 막의 경우 IEC가 전반적으로 높은 것을 알 수 있는데, 이는 PFSA 고분자에 도입된 D-ASFP의 구조 때문인 것으로 사료된다. D-ASFP는 도 1에 명시된 바와 같이, 다수의 -COOH, -OH, -SO₃H를 가지고 있어 고분자 막 내에 도입시 상용화된 Nafion 막 수준으로 이온교환용량을 끌어낼 수 있는 것으로 보인다.

[0083] 이온교환용량 분석 결과 함수율 분석과 마찬가지로 DMF의 IEC 값이 가장 낮고, 그 다음으로 DMAc가 용매인 고분자복합막 시료의 값이 높은 것을 알 수 있다. 하지만, 그 차이는 D3N1, D1N1, D1N3과 비교하였을 때 미미한 수준이므로 후에 분석될 이온 전도도 결과에서 또한 비슷한 경향을 나타낼 것으로 예측된다.

[0084] 실험예 3

[0085] 실시예1 내지 3 및 비교예1 내지 3에서 얻어진 고분자전해질복합막1 내지 3과 비교예고분자전해질복합막1 내지 3을 대상으로 다음과 같이 이온전도도를 측정하고 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0086] 고분자전해질 복합막 시료의 이온전도도를 측정하기 위해 시료의 두께와 세로 길이를 측정하고, Dupont사의 4-probe 방식을 통해 저항값을 도출하고, 상기 평가를 각각 30℃, 50℃, 70℃각에서 평가를 실시하였다. 그 후 도출된 두께, 세로 길이, 저항의 평균값을 하기 식에 도입하였다.

[0087] [식 3]

[0088]
$$IC(S/cm) = \frac{T}{R(resistance)SA(area)}$$

표 4

	Ion Conductivity (S/cm)		
	30℃	50℃	70℃
Nafion 212	0.081	0.148	0.168
DMAc	0.099	0.159	0.179
DMF	0.079	0.093	0.130
NMP	0.085	0.152	0.170
D3N1	0.090	0.155	0.174
D1N1	0.087	0.154	0.173
D1N3	0.085	0.152	0.171

온도별 이온전도도 분석 결과 DMAc> D3N1> D1N1> D1N3> NMP> DMF 순으로 높았으며, 온도가 증가할수록 상기 경향이 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있다.

IEC 분석에서 언급했듯이, DMAc가 미미하게 높은 경향을 보이기는 하나, D3N1 및 D1N1과 유사한 이온전도도를 가지는 것을 알 수 있다. 따라서, 독성이 높은 DMAc의 함량을 줄이고 NMP를 함께 혼합하여 복합용매로 쓸 수 있는 것으로 판단된다.

실험예 4

실시예1 내지 3 및 비교예1 내지 3에서 얻어진 고분자 전해질 복합막1 내지 3과 비교예고분자 전해질 복합막1 내지 3을 대상으로 다음과 같이 Fenton test를 수행하고 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

	Fenton Test		
	침지 전	침지 후	무게 변화율(%)
Nafion 212	0.0903g	0.0870g	3.7
DMAc	0.1086g	0.1022g	5.9
DMF	0.0853g	0.0820g	3.9
NMP	0.0617g	0.0578g	6.3
D3N1	0.1424	0.1340	5.9
D1N1	0.1211	0.1138	6.0
D1N3	0.1139	0.1070	6.1

펜톤 테스트는 고분자 막의 화학적 안정성을 평가하는 지표이며, 보다 구체적으로 OH 라디칼에 대한 안정성을 평가하는 실험이다. 1L 용량 플라스크 안에 $\text{FeSO}_4(\text{II})$ 3mg(3 ppm)을 넣고, H_2O_2 30%를 표전까지 채워 충분히 교반한 후, 완충제(헤페스, (4-(2-hydroxyethyl)-1- piperazine ethnaesulfonic acid; 이하 HEPES, 혹은 몐스 (3-morpholinopropane-1 -sulfonic acid); 이하 MOPS)의 첨가를 통해 용액의 pH를 약 3.5로 조절하였다. 이후, 고분 막 시료를 100℃에서 건조한 후 그 무게를 재고, pH가 조절된 용액을 약 25ml 정도 분취하여 상기 건조된 고분자 막 시료를 침지하였다. 침지된 시료를 80℃ 오븐에 방치한 후, 증류수로 충분히 씻어내 100℃ 오븐에 건조 후 무게를 측정하여, 침지 전 무게와 침지 후 무게를 비교해 OH 라디칼에 대한 안정성을 평가 한다.

OH 라디칼은 구조 자체가 매우 불안정하기 때문에, 다른 물질을 산화시켜 전자를 얻어 안정해지려는 성질을 가지고 있다. 다수의 문헌에서 보고된 바와 같이 OH 라디칼은 PFSA 고분자와 접촉시 술폰산 그룹 및 카르복실그룹 (-COOH)와 같은 Amorphous한 부분을 공격하여 안정성을 되찾는 경향을 보인다.

펜톤 테스트 분석 결과, 상기 표 5에 도시된 바와 같이 DMF가 용매로 선정된 고분자 전해질 복합막의 무게 변화율이 3.9%로써 Nafion 212와 상응하여 화학적 안정성이 가장 높은 것을 알 수 있다. 이는, 상기에서도 언급했듯이 DMF 용매와 술폰산 그룹의 끌어당김이 다른 용매에 비해서 크기 때문이다.

여러 문헌에서 보고된바와 같이 DMAc 및 NMP 용매와 술폰산 그룹의 끌어당김을 비교하였을 때, NMP가 DMAc에 비해 다소 높은 편이며 따라서 화학적인 안정성 또한 높아야한다. 하지만 상기 결과에서는 NMP가 DMAc에 비해 안

정성이 더 낮은 경향을 보이는데, 이는 NMP의 BP가 202℃이므로, 다른 용매 DMAc(BP 165℃), DMF(153℃)비해 잔존 용매가 더 많은 것으로 추정된다. NMP 및 술폰산 그룹의 결합력이 DMAc에 비해 크더라도, 잔존 용매가 DMAc에 비해 상대적으로 많아 부정형 영역 내에서 공격 받기 쉬운 환경이 조성되는 이유로 NMP가 용매인 고분자막 시료의 안정성이 상대적으로 낮은 것으로 추정된다.

[0099] 상술된 실험을 통해 함수율, 이온교환용량, 이온전도도, 펜톤 테스트를 통해 도출된 고이온전도성/고화학적내구성의 성질을 충족하는 최적의 용매는 DMAc임을 알 수 있다. 하지만, DMAc는 toxic한 성질로 인해 사용자의 건강을 악화시키고, 배출 시 환경에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

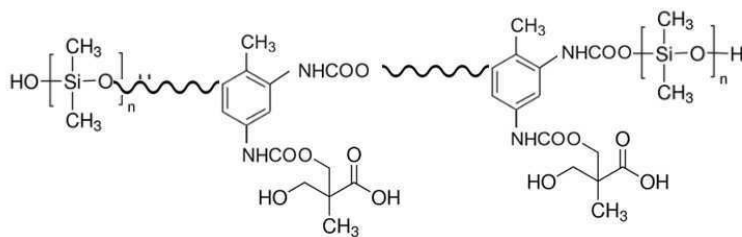
[0100] 따라서, DMAc에 비해 상대적으로 독성이 낮은 NMP를 함께 혼입하여 복합용매를 만드는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 실제로, 물성 및 화학적 안정성 평가 결과 복합용매인 D3N1, D1N1, D1N3의 경우 DMAc가 용매인 고분자 막 시료와 매우 유사한 성능을 보였으므로 복합용매로 적용해도 성능에는 크게 영향을 주지 않을 것으로 사료된다.

[0101] 즉, DMAc만 용매로 사용하는 것보다 본 발명과 같이 DMAc와 NMP를 1:3 내지 3:1의 중량비로 혼합하여 구성된 복합용매를 사용하게 되면 제조시 유독성이 감소하여 안전성 향상되고, 비싼 용매를 좀 더 저렴한 용매로 대체할 수 있어 원가가 절감되며, 제조공정을 단순화하여 경제성이 우수하면서도 고분자 전해질 복합막의 성능은 동등 수준 이상임을 상기 실험을 통해 알 수 있기 때문이다.

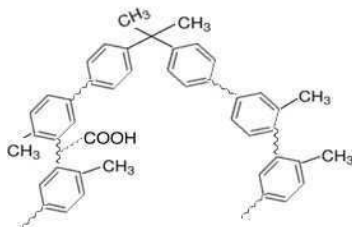
[0102] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

