



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0078049
 (43) 공개일자 2019년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1072 (2016.01) *C08G 65/40* (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
H01M 8/1027 (2016.01) *H01M 8/103* (2016.01)
H01M 8/18 (2015.01)

(52) CPC특허분류
H01M 8/1072 (2013.01)
C08G 65/40 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0179735
 (22) 출원일자 2017년12월26일
 심사청구일자 2017년12월26일

(71) 출원인
한남대학교 산학협력단
 대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동)

(72) 발명자
최성호
 대전광역시 유성구 지족북로 60 한화꿈에그린아파트 206동 501호

권후근
 경기도 화성시 병점2로 102 신창비바훼밀리2차 206동 2102호

(74) 대리인
특허법인주원

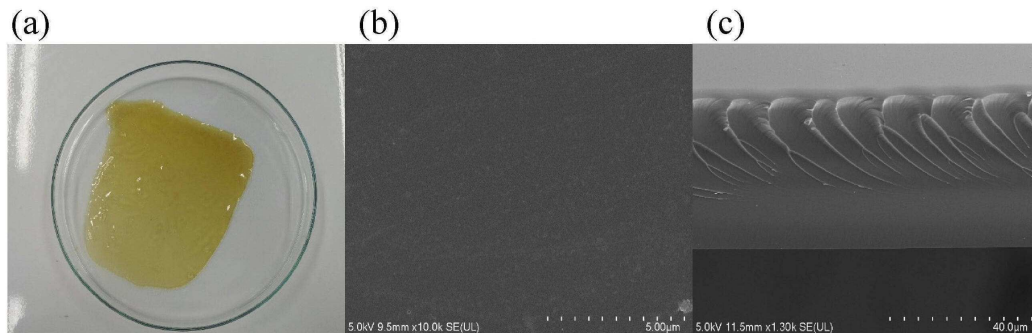
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **비수계 바나듐 레독스 흐름전지용 거대 사이즈의 이온 채널을 가진 음이온 교환막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 비수계 바나듐 레독스 흐름전지용 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 가교제로서의 역할을 하며 음이온 교환 작용기를 갖는 단량체를 이용하여 고분자를 제조하고, 합성된 고분자와 폴리비닐클로라이드를 혼합함에 따라 물리적, 화학적 성질이 향상되고 고효율을 갖는 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C08G 65/48 (2013.01)

C08J 5/2256 (2013.01)

H01M 8/1027 (2013.01)

H01M 8/103 (2013.01)

H01M 8/188 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

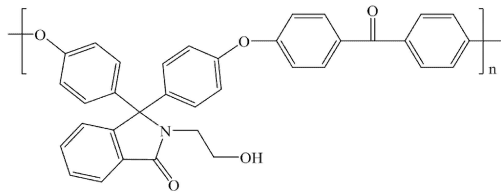
명세서

청구범위

청구항 1

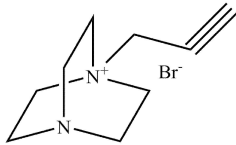
A) 하기 화학식 3으로 표시되는 고분자를 합성하는 단계;

<화학식 3>

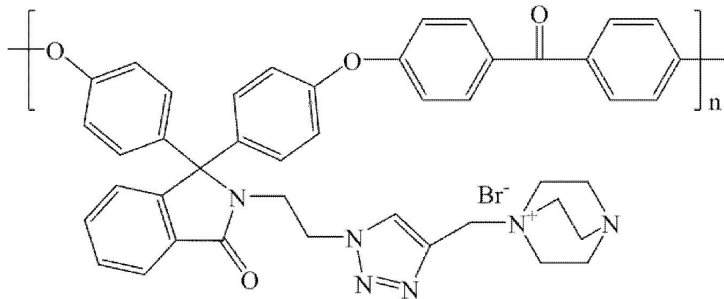


B) 하기 화학식 1로 표시되는 이온 교환 작용기를 도입하여 하기 화학식 5로 표시되는 고분자를 합성하는 단계;

<화학식 1>

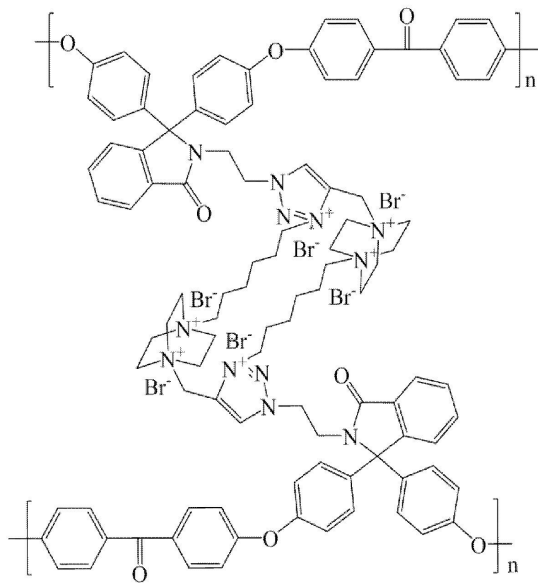


<화학식 5>



C) 가교제를 첨가하여 하기 화학식 6으로 표시되는 가교된 고분자로 막을 형성하는 단계;

<화학식 6>

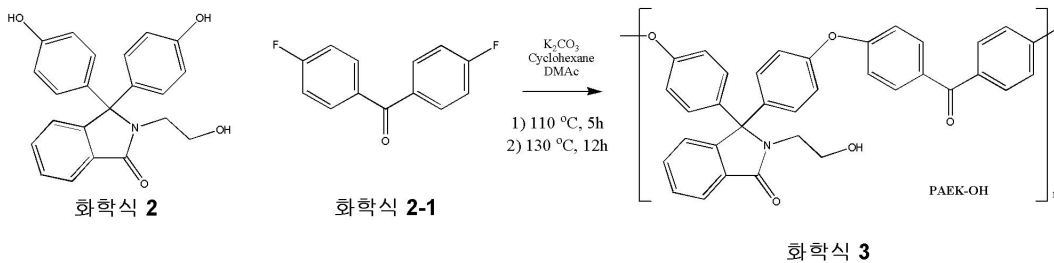


D) 상기 형성된 막을 건조하는 단계;를 포함하는 비수계 레독스 흐름전지용 이온 교환막의 제조방법

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 A) 단계에서 화학식 3은 하기 반응식 3과 같이 화학식 2와 화학식 2-1로 표시되는 화합물의 반응에 의해 합성된 것을 특징으로 하는 제조방법

<반응식 3>



청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 B) 단계에서 상기 화학식 1로 표시되는 이온 교환 작용기를 도입하기 위하여, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 하이드록시(OH)기를 아자이드로 치환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법

청구항 4

제 1항에서 있어서, 상기 C) 단계에서 가교제는 1,6-디브로모헥산인 것을 특징으로 하는 제조방법

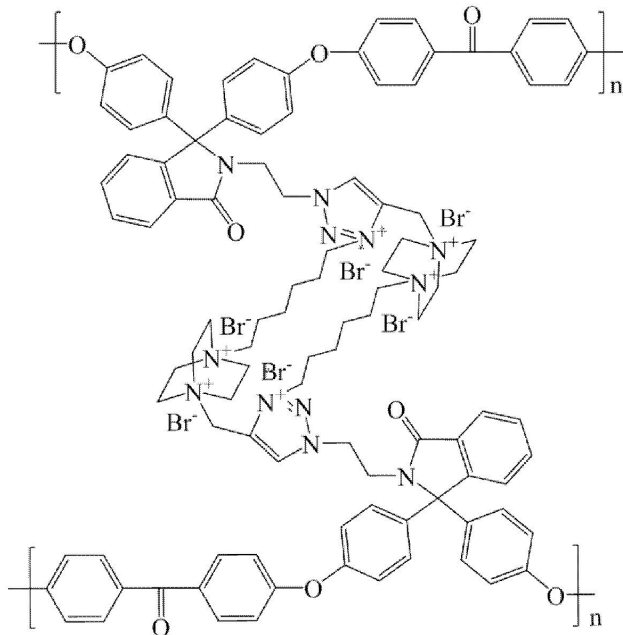
청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 D) 단계는 24시간 동안 진공에서 건조하는 것을 특징으로 하는 제조방법

청구항 6

하기 화학식 6과 같이 표시되는 고분자를 포함하는 음이온 교환막

<화학식 6>



청구항 7

제 6항에 있어서, 교환막 두께는 10 내지 50 μm 로 하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막

청구항 8

제 6항에 있어서, 비수계 전해액에 사용하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막

청구항 9

제 6항 내지 8항 중 어느 한 항에 따른 음이온 교환막을 포함하는 이차 전지

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 음이온 교환막은 전해액이 비수계 전해액에 사용하는 것을 특징으로 하는 이차 전지

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가교와 이온 교환 그룹 형성을 동시에 한 유기용매에 불용성을 가지는 이온 교환막의 제조법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 레독스 흐름전지는 태양광 에너지, 조력 에너지, 파력 에너지, 바이오매스 등 천연에너지를 저장하여 공공기관이나 가정 등과 같은 건물에 전기를 공급하는 거대한 에너지 저장소이다. 이 배터리는 현재 상용화되어있는 타 배터리 (리튬이온 배터리, 축전지 등)와는 달리 배터리의 용량이 전해질의 부피와 농도에만 영향을

받으며, 환경 유해물질을 발생시키지 않는다는 점에서 장점을 가지고 있어 차세대 에너지 저장 시스템 (energy storage system)으로 많은 주목을 받고 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 수계 (aqueous) 바나듐 레독스 흐름전지는 이온 교환막에 사용되는 양극과 음극의 에너지 저장 물질인 바나듐의 활성종이 다르며, 지지 전해질로 황산을 사용하여 전극과 이온 교환막에 손상을 줄 수 있다. 또한, 전해질이 물을 기반으로 하여 제한된 전위창 (potential window)을 가지며, 물의 높은 어는 점으로 인하여 폭넓은 온도에서의 배터리 구동이 제한된다는 문제가 있다.

[0003] 이에 따라 이러한 수계 바나듐 레독스 흐름전지의 단점을 보완하기 위해 용매로 물 대신 넓은 전위창을 갖는 유기용매를 사용하며 양극과 음극의 활성종이 동일한 비수계 (non-aqueous) 바나듐 레독스 흐름전지가 고안되었다. 그러나 비수계 환경에서의 이온 교환막은 교환하는 이온이 수계에서의 수소이온과는 달리 비수계에서는 BF_4^- 또는 PF_6^- 와 같은 거대한 이온이기 때문에 이온 교환막의 굉장히 높은 이온 전도도가 필요하며, 전해액에 주로 아세토니트릴 (acetonitrile)이나 프로필렌카보네이트 (propylene carbonate)와 같은 유기용매를 사용하기 때문에 이온 교환막의 화학적 안정성, 불용성이 필수적이다.

[0004] 현재 레독스 흐름 전지에 사용되는 멤브레인은 Daramic, Selemion사의 AMV막과 DuPont사의 Nafion 등이 있다. 그러나 상기 AMV막과 Nafion은 내구성이 약하고 바나듐 이온 투과에 의한 에너지 손실이 크다. 또한, 높은 메탄올 투과도로 인해 메탄올의 손실율이 크고, 100 °C 이하의 온도에서 작동하며, 고온에서 급격하게 양성자의 전도성이 감소하는 문제점이 있었다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위한 기술의 일 예로 공개특허 제10-2013-0025582호에는 레독스-흐름 전지용 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 4-비닐벤질클로라이드(VBC), 스티렌(St) 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA)단량체를 이용하여 공중합체를 합성한 후, 아민화 반응 및 가교 반응시켜 내구성이 우수하고, 레독스 쌍인 바나듐 이온의 투과가 없어 효율적인 음이온 교환막 및 이에 대한 제조방법에 대해 개시되어 있고, 등록특허 제10-1461417호에 아민 화합물로 개질된 과불소화설포산 멤브레인 및 그 제조방법이 개시되어 있다.

[0006] 또한 공개특허 제10-2010-0116888호에는 폴리술폰과 폴리페닐렌설파이드술폰이 블록 공중합된 공중합 폴리머를 테트라클로로에탄(TCE, 1,1,2,2-tetrachloroethane)으로 용해시킨 후, 이온교환기 도입용제를 첨가하고, 질소가스를 흘려주면서 술폰화 반응시켜 양이온 교환기를 공중합 폴리머에 도입하고, 술폰화 반응된 고분자를 메탄올로 세척하고 겔화되어 침적된 술폰화된 탄화수소 고분자를 취하여 감압 건조한 후, 건조된 술폰화 탄화수소 고분자를 메틸피리리돈(NMP)에 용해시킨 후, 용해된 용액을 글라스 판 위에 캐스팅한 뒤 건조시킨 필름 형태의 탄화수소 격막(양이온 교환막) 및 이의 제조방법을 특징으로 하는 바나듐 레독스-흐름 2차전지용 격막이 개시되어 있다.

발명의 내용

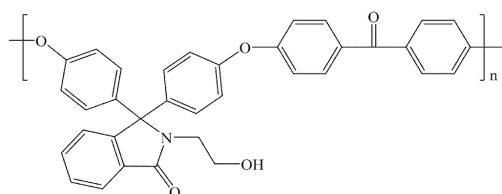
해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 비수계 레독스 흐름전지에 적용될 수 있는 음이온 교환막을 제공함에 있어, 폴리머 백본 (polymer backbone)을 합성한 후 가교제를 도입하여 이온 교환 그룹을 형성 및 응집함에 따라 높은 이온전도도를 유도하고, 폴리머 간의 가교를 통해 그 어떤 유기용매에도 용해되지 않는 유기용매에 대한 불용성인 이온 교환막을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 A) 하기 화학식 3으로 표시되는 고분자를 합성하는 단계;

[0010] <화학식 3>



[0011]

[0012] B) 하기 화학식 1로 표시되는 이온 교환 작용기를 도입하여 하기 화학식 5로 표시되는 고분자를 합성하는 단계;

[0013] <화학식 1>

[0014]

[0015] <화학식 5>

[0016]

[0017] C) 가교제를 첨가하여 하기 화학식 6으로 표시되는 가교된 고분자로 막을 형성하는 단계;

[0018] <화학식 6>

[0019]

[0020] D) 상기 형성된 막을 건조하는 단계;를 포함하는 비수계 레독스 흐름전지용 이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

[0021] 또다른 측면에서, 본 발명은 상기 화학식 6과 같이 표시되는 고분자를 포함하는 음이온 교환막을 제공한다. 상기 교환막 두께는 10 내지 100 μm 로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 50 μm 로 한다.

[0022] 본 발명의 이온 교환막은 비수계 전해액에 사용할 수 있으며, 본 발명에 따른 음이온 교환막은 이차 전지에 사용할 수 있다. 즉 본 발명에 따른 음이온 교환막은 전해액이 비수계 전해액인 이차 전지에 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 구현에 따른 음이온 교환막은 비수계, 즉 유기계에서 최적화된 화학적, 물리적 안정성을 가지며, 가교를 통해 이온 교환 그룹을 응집함으로써 음이온 교환막으로서 가장 중요한 성능인 이온 전도도가 향상되는 효

과를 가진다. 또한, 유기용매에 녹는 고분자라 할지라도 가교를 통해 유기용매에 대한 불용성을 갖을 수 있다.

[0025] 또한, 상기 이온 교환막을 포함하는 레독스 흐름 전지는 충방전 효율, 전압 효율 및 에너지 효율이 높은 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 화학식 1의 핵자기 공명 분광법 (Proton Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy; ¹H-NMR)의 결과를 나타내고 있다.

도 2는 화학식 2의 핵자기 공명 분광법(Proton Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy; ¹H-NMR)의 결과를 나타내고 있다.

도 3은 (a) 화학식 3, (b) 화학식 4, (c) 화학식 5의 합성 단계에 따른 핵자기 공명 분광법(Proton Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy; ¹H-NMR)의 결과를 나타내고 있다.

도 4는 (a) 화학식 3, (b) 화학식 4, (c) 화학식 5의 합성 단계에 따른 적외선 분광법(Fourier Transfer Infrared spectroscopy; FT-IR)의 결과를 나타내고 있다.

도 5는 제작된 음이온 교환막의 열적 특성 평가를 위한 TGA(Thermogravimetric analysis) 커브를 나타내고 있다.

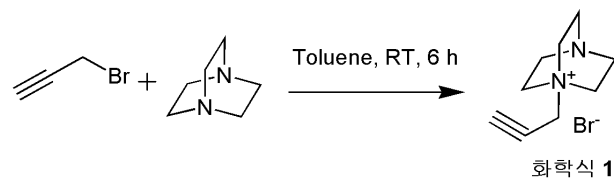
도 6은 제작된 음이온 교환막의 이미지와 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM) 이미지를 나타내고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명의 실시예를 참조하여 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

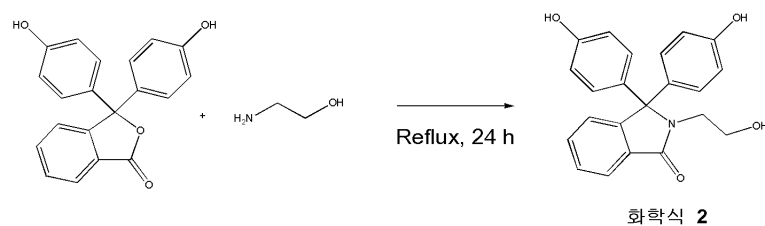
[0029] 본 발명은, 하기 반응식 1과 같이 이온 교환 작용기(ion exchange group)를 합성하는 단계; 하기 반응식 2로 표시되는 고분자 단량체를 합성하는 단계; 하기 반응식 3과 같은 화학식 3으로 표시되는 고분자 합성 단계; 하기 반응식 4와 같은 고분자의 작용기 변경 단계; 하기 반응식 5와 같이 고분자에 반응식 1에 의해 합성된 하기 화학식 1로 표시되는 이온 교환 작용기를 도입하는 단계; 하기 반응식 6과 같이 가교제를 첨가하여 하기 화학식 6으로 표시되는 가교된 고분자를 형성하는 단계; 및 상기 형성된 막을 건조하는 단계;를 포함하는 비수계 레독스 흐름전지용 이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

[0030] <반응식 1>



[0031]

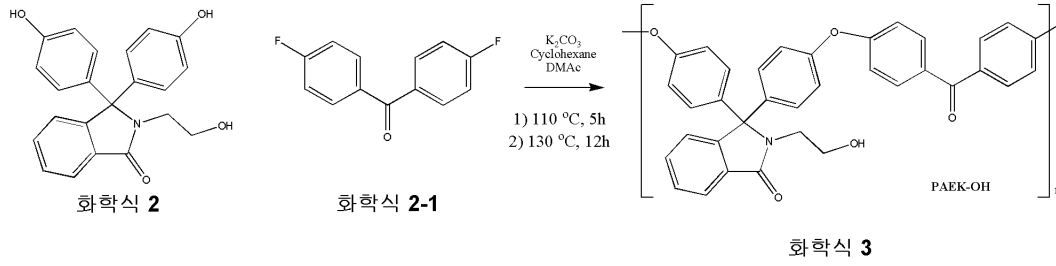
[0032] <반응식 2>



[0033]

[0034]

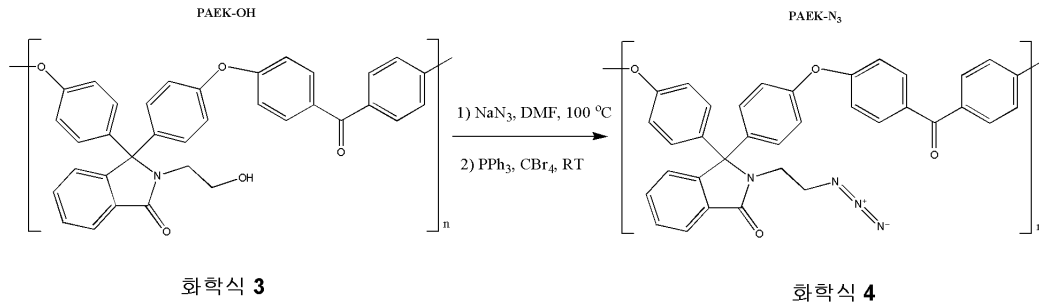
<반응식 3>



[0035]

[0036]

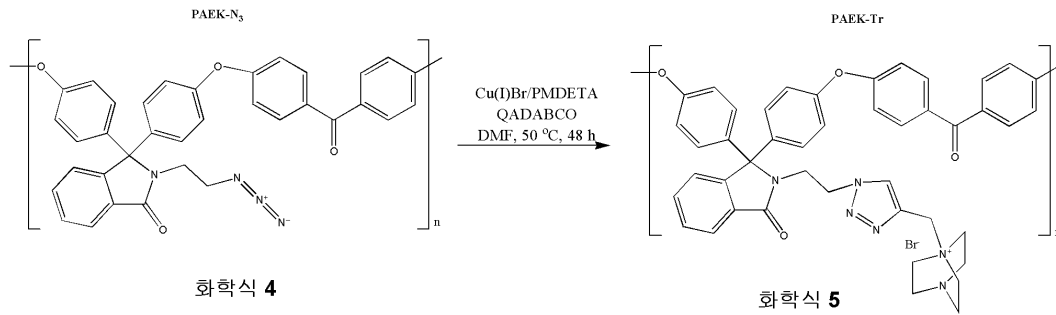
<반응식 4>



[0037]

[0038]

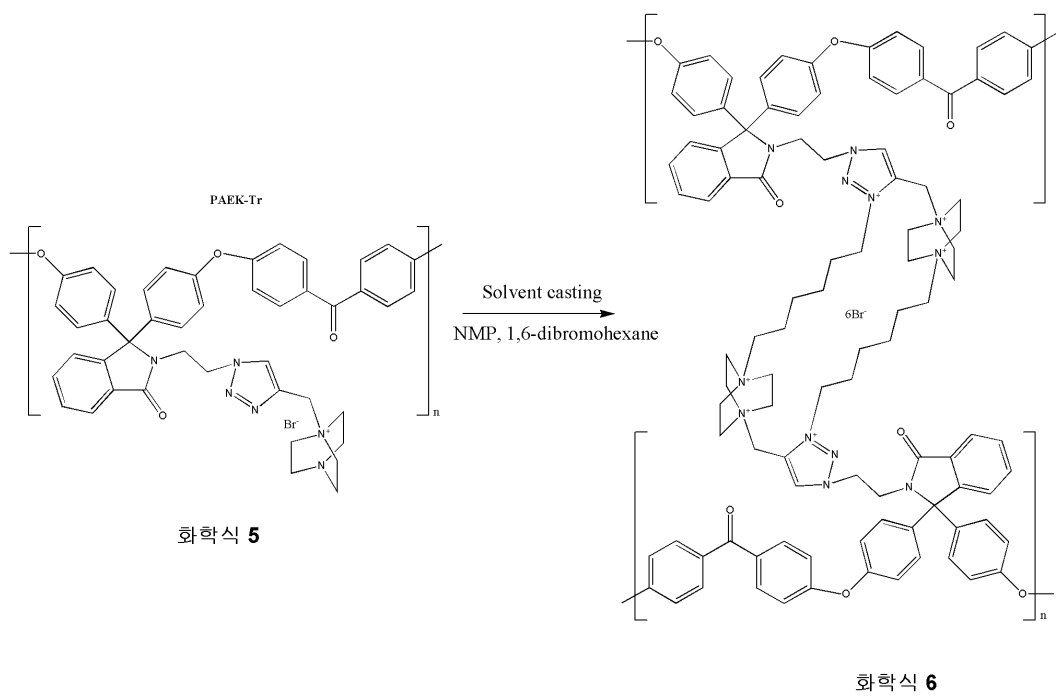
<반응식 5>



[0039]

[0040]

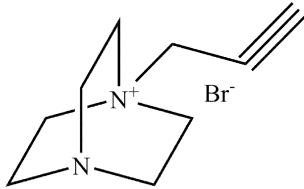
<반응식 6>



[0041]

[0042] 보다 구체적으로 예를 들면, 상기 반응식 1과 같이 이온 교환 작용기(ion exchange group)를 합성하는 단계는 Click reaction 할 수 있는 알킨(alkyne) 작용기를 가지는 1-프로파질 브로마이드 (1-propargyl bromide)와 두 개의 4차 아민화 반응을 할 수 있는 질소를 가지고 있는 1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2] 옥탄 (1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octane)을 반응시켜 가교제의 도입부분과 이온교환 그룹을 동시에 가지고 있는 1-(2-프로피닐)-4-아자-1-아조니아바이사이클로[2.2.2] 옥탄 브로마이드 (1-(2-propynyl)-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromide, <화학식 1>)을 합성하는 방법을 제공한다.

[0043] <화학식 1>



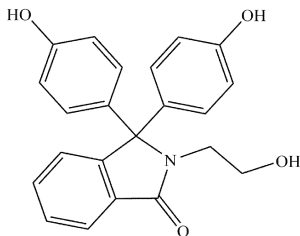
[0044]

[0045] 또한, 상기 합성단계는 1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2] 옥탄을 톨루엔(toluene)에 용해시켜 1-프로파질 브로마이드를 한 방울씩 떨어뜨려 반응시키며, 몰비율을 5:1로 반응시키는 것을 특징으로 한다. 상기 합성단계의 반응 온도는 25℃로 하는 것이 적절하고, 절대로 30℃의 온도이상 올라가서는 안된다.

[0046] 또한, 상기 단계에서 생성된 화학식 1로 표시되는 화합물은 반응이 완결되면 톨루엔에 녹지 않고 침전물로 얻어 내어 불순물을 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0047] 또 다른 구체적인 예로써, 상기 반응식 2로 표시되는 고분자 단량체를 합성하는 단계에서 페놀프탈레인 (phenolphthalein)과 2-아미노에탄올 (2-aminoethanol)을 축합 반응을 통해서 2-(2-하이드록시에틸)-3,3-비스(4-히드록시페닐)-1-이소인돌리논 (2-(2-hydroxyethyl)-3,3-bis(4-hydroxyphenyl)isoindolin-1-one, <화학식 2>)을 합성하는 방법을 제공한다.

[0048] <화학식 2>

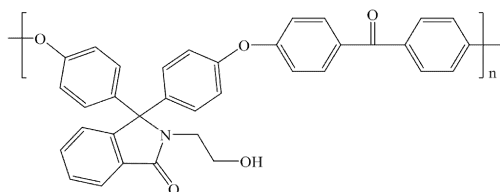


[0049]

[0050] 또한, 상기 반응식 2로 표시되는 고분자 단량체를 합성하는 단계에서는 특정 용매를 요구하지 않으며 합성 단계의 온도는 180℃ 이상이 적절하다.

[0051] 또 다른 구체적인 예로써, 상기 반응식 3과 같이 화학식 3으로 표시되는 고분자 합성 단계에서는 전단계의 2-(2-하이드록시에틸)-3,3-비스(4-히드록시페닐)-1-이소인돌리논과 4, 4 '디플루오르벤조페논 (4, 4'의 축합 중합을 이용해 폴리(아릴렌 에테르 케톤) (poly(arylene ether ketone), <화학식 3>)을 합성하는 방법을 제공한다.

[0052] <화학식 3>

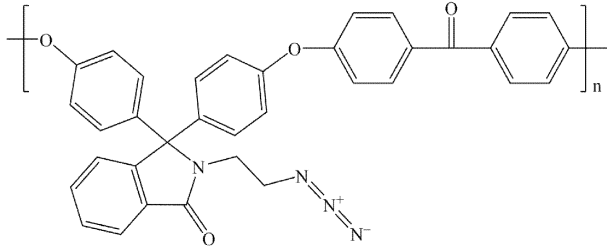


[0053]

[0054] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 고분자를 합성하는 단계에서 디메틸아세트아마이드 (N,N-dimethylacetamide)를 용매로써 사용하며 합성 단계의 반응온도는 130℃의 온도로 하는 것이 적절하며, 135℃의 온도 이상을 절대로 초과해서는 안된다.

[0055] 또 다른 구체적인 예로써, 상기 반응식 4와 같은 고분자의 작용기 변경 단계에서 상기 반응식 3에서 합성된 폴리 아릴렌 에테르 케톤의 하이드록실 (hydroxyl) 작용기에 테트라브로모메탄(tetrabromomethane), 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 촉매를 이용하여 소듐 아자이드(sodium azide)와의 반응을 통한 아지데이션을 통한 아지데이티드 폴리 아릴렌 에테르 케톤 (azidated poly(arylene ether ketone), <화학식 4>)을 합성하는 방법을 제공한다.

[0056] <화학식 4>

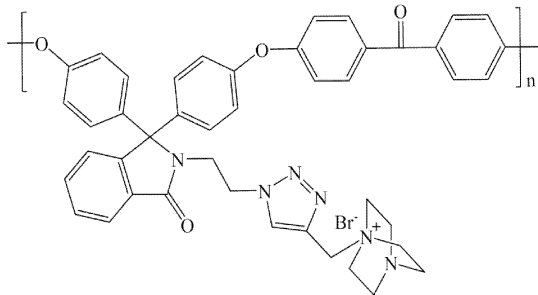


[0057]

[0058] 또한, 상기 고분자의 작용기를 변경하는 단계에서 용매는 N,N-디메틸포름아마이드 (N,N-dimethylformamide)를 사용하여야 하며, 합성 단계의 온도는 25℃가 적절하며, 60℃의 온도 이상을 절대로 초과해서는 안된다.

[0059] 또 다른 구체적인 예로써, 상기 반응식 5의 고분자에 이온 교환 작용기를 도입하는 단계에서는 상기 반응식 4에서 합성된 아지데이티드 폴리 아릴렌 에테르 케톤과 1-(2-프로피닐)-4-아자-1-아조니아바이사이클로[2.2.2]옥탄 브로마이드를 구리(I)/N, N, N', N'', N'''-펜타메틸디에틸렌트리아민 촉매하에 합성된 이온 교환 작용기가 도입된 폴리 아릴렌 에테르 케톤 (<화학식 5>)을 합성하는 방법을 제공한다.

[0060] <화학식 5>

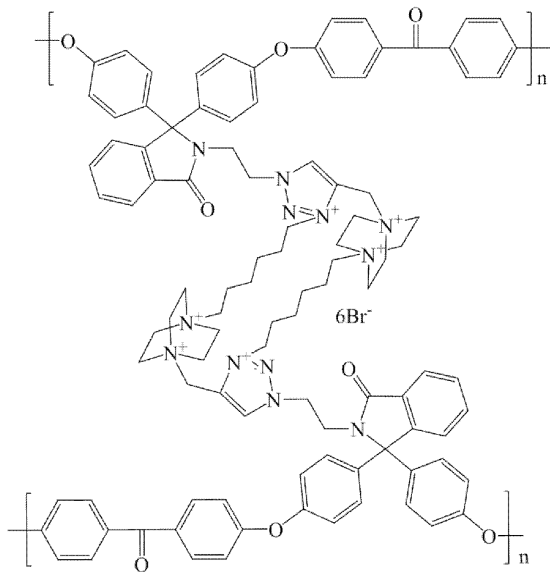


[0061]

[0062] 또한, 상기 고분자에 이온 교환 작용기를 도입하는 단계에서는 용매를 N,N-디메틸포름아마이드로 하는 것이 바람직하며, 모든 반응물을 용매에 용해시킨 후에 Freeze-pump-thaw 사이클을 3번 이상 하는 것이 바람직하며, 그 사이클은 많을수록 좋다. 상기 합성단계의 반응온도는 60℃로 하는 것이 적절하고, 절대로 70℃ 온도이상 올라가서는 안된다.

[0063] 또 다른 구체적인 예로써, 상기 반응식 6과 같이 가교제를 첨가하여 하기 화학식 6으로 표시되는 가교된 고분자를 형성하는 단계는 상기 반응식 5에서 합성된 이온 교환 작용기가 도입된 고분자를 N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone)의 용매에 10 wt%로 녹인 후, 가교제인 1,6-디브로모헥산 (1,6-dibromohexane)을 첨가한 후, 평평한 유리판에 부어 음이온 교환막(<화학식 6>에 나타냄)을 생성하는 단계를 제공한다.

[0064] <화학식 6>



[0065]

[0066] 또한, 상기 막을 형성하는 단계에서 음이온 교환막을 생성하는 과정에서는 고분자와 가교제가 함유되어 있는 용액을 유리관에 부어진 상태에서 80℃의 온도에서 오븐에 넣어 12시간 동안 충분히 반응시킨 후 24시간 동안 진공을 걸어주어 잔류 용매를 빼주는 것이 바람직하다.

[0067] 상기와 같이 제공된 음이온 교환막은 가교가 높은 고분자로 구성되어 있기 때문에 그 어느 유기용매에서도 불용성을 가지게 되어 비수계 바나듐 레독스 흐름전지에 사용될 수 있으며, 음이온 교환막의 용도를 이에 제한하지 않고 전기 투석막, 2차 전지, 슈퍼캐퍼시터, 연료전지 등에도 적용할 수 있다.

[0069] 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이 가교제로서의 역할과 이온 교환 작용기를 가지고 있는 단량체의 합성과 열중합 반응을 통하여 가교된 고분자를 합성하는 방법의 실시 예를 통하여 하기와 같이 설명한다.

[0070] 상기 반응식 1에서 합성된 단량체는 양성자 핵자기공명 분광법과 적외선 분광법을 이용하여 합성의 유무를 확인하였다.

[0072] 합성 예시

[0074] <합성예 1> 화학식 1 제조

[0075] 250 mL 플라스크에 톨루엔 100 mL를 넣어준 후 1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2] 옥탄 (1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane) 10 g (89.15 mmol)을 완전히 녹여준다. 온도를 15~25℃로 고정시키고 교반시킨 상태에서 1-프로파질 브로마이드 (1-propargyl bromide) (17.83 mmol)를 한 방울씩 천천히 떨어뜨려주면 밝은 갈색의 파우더가 떨어진다. 1-프로파질 브로마이드를 모두 떨어뜨리면 그 상태로 12시간 동안 교반시켜준다. 12시간 후에, 파우더를 감압 여과하여 걸러낸 후 에틸아세테이트 (ethyl acetate)와 디에틸에테르(diethylether)로 씻어서 반응하지 않고 남아 있는 반응물들을 제거한 후, 진공오븐에서 24시간 동안 30℃ 온도에서 건조시킨다.

[0077] <합성예 2> 화학식 2 제조

[0078] 500 mL 플라스크에 페놀프탈레인 (phenolphthalein) 50 g을 넣어준 후, 2-아미노에탄올 (2-aminoethanol)을 100 mL 넣어 준다. 교반장치와 환류장치를 설치한 후에, 질소기체를 계속 흘려주며 24시간 동안 교반한다. 이때, 반응온도는 160~180℃가 가장 바람직한 온도이다. 반응이 완결되면, 생성물이 보라색 액체에서 노란색 액체로 바뀐다. 생성물을 대략 2 M 농도의 염산 수용액에 교반하면서 부어주면 하얀 침전물이 생기며, 침전물을

거른 후 에탄올과 물의 혼합 용액에서 재결정하여 결과물을 얻어낸다.

[0080] <합성예 3> 화학식 3 제조

[0081] 100 mL 투넥 플라스크에 상기 합성예 2에서 합성된 화학식 2 5.42g (15 mmol), 4,4'-디플루오르벤조페논 3.27g (15 mmol)을 N,N-디메틸아세트아마이드 50 mL에 첨가한 후 싸이클로헥산 (cyclohexane) 50 mL를 첨가하고 포타슘 카르보네이트 (potassium carbonate) 5.18 g (3.75 mmol)을 첨가한다. 반응 용기에 딘-스타크 트랩 (dean-stark trap)을 설치하고 질소가스를 계속 흘려보내주면서 110℃의 온도로 5시간 동안 가열한다. 5시간 후에 딘-스타크 트랩에 고여있는 싸이클로헥산과 물을 제거한 후에 130℃의 온도로 12시간 동안 가열한다. 12시간 후에 생성된 용액을 원심분리하여 무기염을 침전시키고 나머지 용액을 물과 메탄올 혼합 용액에 부어 고분자를 침전시킨 후, 감압 여과한다. 얻어진 고분자는 메탄올이나 에탄올로 씻어준 후에 진공오븐에 100℃의 온도하에 진공을 걸어서 건조시킨다.

[0083] <합성예 4> 화학식 4 제조

[0084] 100 mL 둥근 플라스크에 하기 합성예 3에서 합성된 화학식 3 2.53 g (4.69 mmol)을 소듐 아자이드 3.05 g (46.92 mmol)를 첨가한 후 N,N-디메틸포름아마이드 용액 40 mL를 첨가하여 100℃에서 1시간 동안 질소를 흘려보내어 교반시킨다. 1시간 후에 플라스크를 냉탕하에 트리페닐포스핀 2.46 g (9.38 mmol)을 넣어 완전히 용해시킨다. 테트라브로모메탄 (tetrabromomethane) 3.111 g (9.38 mmol)를 5 mL N,N-디메틸포름아마이드에 완전히 녹여준 후 플라스크에 한 방울씩 떨어뜨려 준다. 용액을 완전히 떨어뜨려 주면 냉탕을 제거한 후에 방 온도로 올라가도록 24시간 방치시킨다. 24시간 후에 용액을 에탄올에 부어 고분자를 침전시켜 감압하여 고분자를 얻어낸다. 얻어낸 고분자를 에탄올과 물로 씻어 준 후 진공오븐 30℃ 온도에서 12시간 동안 건조한다.

[0086] <합성예 5> 화학식 5 제조

[0087] 50 mL 쉬렌크 플라스크 (schlenk flask)에 상기 합성예 4에서 합성된 화학식 4 1 g (1.77 mmol)을 넣어준 후, N,N-디메틸포름아마이드 25 mL와 상기 합성예 1에서 합성된 화학식 1을 1.227 g (5.31 mmol) 첨가하여 완전히 용해시킨다. 모든 반응물이 용해하면 제1브롬화구리 (Copper(I) bromide)와 N, N, N', N', N"-펜타메틸디에틸렌트리아민을 각각 단량체의 2% mol 정도로 첨가하여 준 후, 반응 용기를 재빨리 고무마개로 밀폐시킨다. 초록색을 띠고 있는 용액을 얼림-펌프-녹임 방법 (freeze-pump-thaw)를 3번 이상 진행한 후 반응 용기를 50-60℃의 온도하에 48시간 동안 교반시킨다. 48시간 후에 용액을 메탄올에 침전시킨 후, 감압 여과하여 고분자를 얻어낸다. 얻어낸 고분자는 메탄올로 오랫동안 씻어내어 반응하지 않고 남아있는 단량체와 구리 촉매를 없앤 후, 진공 오븐에서 30℃ 온도하에 진공을 걸어 건조시킨다.

[0089] <합성예 6> 이온 교환막 제조

[0090] 20 mL 바이알 (vial)에 상기 합성예 5에서 합성된 화학식 5 0.5 g (0.628 mmol)를 N-메틸-2-피롤리돈용액 10 mL에 완전히 용해시킨 후에 1,6-디브로모헥산 0.628 mmol을 바이알에 첨가한다. 바이알을 1분 동안 흔들여 준 후, 평평한 유리기판에 부어 진공오븐에 진공을 걸지 않고 80℃ 온도에서 12시간 동안 반응시킨 후 24시간 동안 같은 온도로 진공을 걸어 막을 형성시킨다. 생성된 막의 두께 (thickness)는 40 μm 이하이다.

[0092] 음이온 교환막의 제조평가

[0094] 실시예 1. 화학식 1 특성평가

[0095] 합성된 화학식 1을 핵자기공명 분광법 (Proton Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy; ¹H-NMR)으로 분석하여 합성 여부를 확인하였다. 도 1에서 보는 바와 같이, 모든 피크가 관찰되었으며, 이를 통해 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

- [0097] 실시예 2. 화학식 2 특성평가
- [0098] 합성된 하이드록실 그룹을 가지는 고분자 백본 단량체인 화학식 2에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 을 도 2에 나타내었다. 도 2에서 보는 바와 같이, 모든 피크가 관찰되었으며, 이를 통해 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.
- [0100] 실시예 3. 고분자 특성평가
- [0101] 1) NMR 분석
- [0102] 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5의 합성 단계에 따른 $^1\text{H-NMR}$ 을 도 3에 나타내었다. 도 3에서 보는 바와 같이, 화학식3이 화학식 4로, 화학식 4가 화학식 5로 합성되는 과정을 살펴보았을 때, 고분자 단위사슬에 대해 100%의 치환도가 보임을 확인할 수 있다.
- [0104] 2) FT-IR 분석
- [0105] 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5의 합성 단계를 적외선 분광법 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)으로 분석하였으며, 이를 도 4에 나타내었다. 화학식 3이 화학식 4로 합성될 때, 2100 cm^{-1} 파장 대에서 아자이드 피크가 확인되었으며, 화학식 4가 화학식 5로 합성될 때 2100 cm^{-1} 파장대에서의 아자이드 피크가 완전히 사라짐으로써 100%의 치환도를 가짐을 확인하였다. 또한, 이온 교환 작용기의 양전하와 음전하를 가진 친수성을 가짐으로 인하여 물이 이온 교환 작용기에 흡착되며, 이렇게 흡착된 물이 3300 cm^{-1} 파장대에서 하이드록실 작용기로 나타남을 확인할 수 있다.
- [0107] 실시예 4. 음이온 교환막 특성평가
- [0108] 1) TGA 분석
- [0109] 제조된 음이온 교환막에 대한 열중량 분석 (Thermogravimetric analysis; TGA)을 실시하였으며, 이를 도 5에 나타내었다. TGA 커브를 확인한 결과, $100\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 무수한 이온 교환 그룹에 흡착되어 있는 물이 증발됨을 확인할 수 있으며, 250°C 부근부터 600°C 까지 이온 교환 그룹이 열분해 되는 것을 확인할 수 있다. 마지막으로 고분자 백본은 800°C 까지 더이상 타지 않고 남아있음을 확인할 수 있다.
- [0111] 2) SEM 분석
- [0112] 제조된 음이온 교환막을 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope; SEM)으로 분석하였으며, 이를 도 6에 나타내었다. 도 6 (a)에서 확인할 수 있듯이 제조된 음이온 교환막은 딱딱하지 않고 유연하며 노란색의 반투명성을 가진다. 막의 표면을 주사전자현미경을 통해 본 결과, 어떤 구멍이나 균열이 일어나지 않았으며, 막의 단면적에도 균열이 일어나지 않았음을 확인하였다. 단면적의 위쪽에서 관측되는 흔적은 막이 형성될 때 용매가 날아감으로써 생기는 흔적이라고 사료된다.
- [0114] 3) 이온 교환 용량 측정 (Ion exchange capacity; IEC)
- [0115] 제조된 음이온 교환막의 이온 교환 용량은 역적정 방법으로 결정되었다. 음이온 교환막을 24시간 동안 80°C 에서 완전히 건조시킨 후, 1 M NaOH 용액에서 24시간 동안 교반시켜 음이온 교환막을 OH^- 형태로 변환시켰다. 음이온 교환막을 24시간 동안 80°C 에서 완전히 건조시킨 후, 0.1 M HCl 용액에서 48시간 동안 교반시킨 후에, 남아 있는 용액을 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.01 M NaOH 용액으로 적정하였다. 이온 교환 용량은 하기 수학적 1로 계산하였으며, 그 결과 이온 교환 용량은 2.41 mmol로 다른 막들과 비교했을 때 보통 또는 그 이상의 수치를 나타냄을 확인하였다.

수학식 1

$$IEC = \frac{M_{HCl} - M_{NaOH}}{M_{dry}} \times 1000$$

[0116]

[0117] (M_{HCl} : HCl의 몰수, M_{NaOH} : 종말점까지 적정하기 위해 투입된 NaOH의 몰수, M_{dry} : 완전히 건조되어있는 음이온 교환막의 질량 (g))

[0119] 4) 이온 전도도 측정 (Ion conductivity)

[0120] 제조된 음이온 교환막의 BF_4^- 이온 전도도는 4-전극법 AC 임피던스 스펙트로스코피 방법으로 측정하였다. 측정 전에, 음이온 교환막은 테트라에틸암모늄 테트라플루오르보레이트 (Tetraethylammonium Tetrafluoroborate)가 녹아있는 1 M 아세토나이트릴 용액 (1 M $Et_4NBF_4^-$ in acetonitrile)에서 5일 동안 교반시켜 음이온 교환막을 BF_4^- 형태로 변환시켰다. 5일 후에, 음이온 교환막을 꺼내 깨끗한 아세토나이트릴 용액으로 씻어준 후, 음이온 교환막을 Bekktech cell에 장착하고 아세토나이트릴 용액에 cell을 담근 후, 1 Hz에서 2 MHz 사이의 주파수 하에 0.01 μA 의 진폭으로 이온 전도도를 측정하여 이온 교환막의 저항을 얻었다. BF_4^- 이온 전도도는 하기 수학식 2로 계산되었으며, 그 결과 2.77 mS/cm의 높은 이온전도도를 가짐을 확인하였다.

수학식 2

$$\sigma = \frac{L}{R \times T \times W}$$

[0121]

[0122] (L: 전극 간의 거리 (cm), R: 임피던스를 통해 측정된 이온 교환막의 저항 (ohm), T: 멤브레인의 두께 (cm), W: 이온 교환막의 전극에 평행한 길이 (cm))

[0124] 5) 전해질 흡착률 및 팽윤률 측정 (Electrolyte uptake (EU) and swelling ratio)

[0125] 음이온 교환막의 전해질 흡착률 (Electrolyte uptake; EU) 및 팽윤률 (Swelling ratio)은 아세토나이트릴 용액에서 측정하였다. 먼저 음이온 교환막을 80°C에서 24시간 동안 건조시킨 후, 아세토나이트릴 용액에 48시간 담가 둔 다음, 전해질 흡착률과 팽윤률을 측정하였으며, 하기 수학식 3 및 4로 계산하였다. 그 결과, 흡착률은 12.3%로 적당한 수치를 보였으며, 팽윤률은 5.8%로 낮은 수치를 보여 우수한 특성을 가졌음을 확인하였다.

수학식 3

$$EU = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100$$

[0126]

[0127] (m_{wet} : 아세토나이트릴에 젖은 음이온 교환 멤브레인의 무게, m_{dry} : 완전히 건조된 음이온 교환 멤브레인의 무게)

수학식 4

$$Swelling\ ratio = \frac{S_{wet} - S_{dry}}{S_{dry}} \times 100$$

[0128]

[0129]

(S_{wet} : 아세트나이트릴에 젖은 음이온 교환 멤브레인의 길이, S_{dry} : 완전히 건조된 음이온 교환 멤브레인의 길이)

[0131]

하기 표 1은 상기 실시예 4에서 측정된 음이온 교환막의 특성 (이온 교환 용량 (IEC), 테트라플루오르보레이트 이온 전도도 (BF_4^- conductivity), 전해질 흡수율 (electrolyte uptake), 팽창률 (Swelling ratio))을 나타낸 것이다.

표 1

[0132]

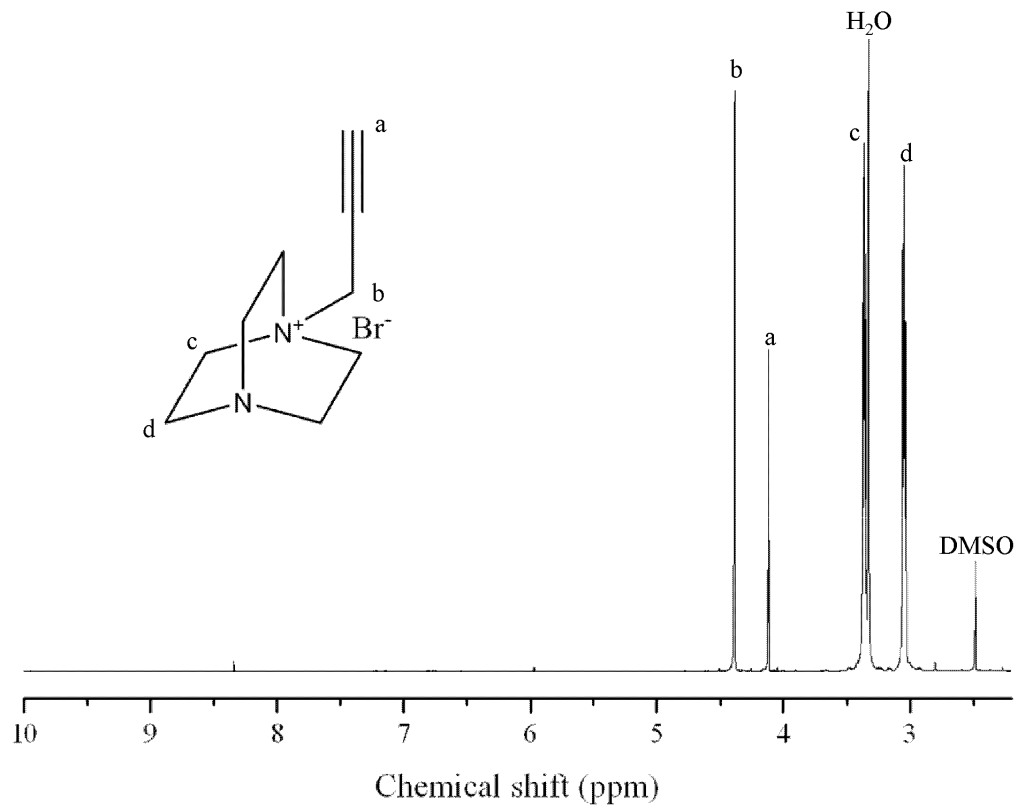
IEC (meq/g)	2.41
BF_4^- Conductivity (mS/cm)	2.77
Electrolyte uptake (%)	12.3
Swelling ratio (%)	5.8

[0134]

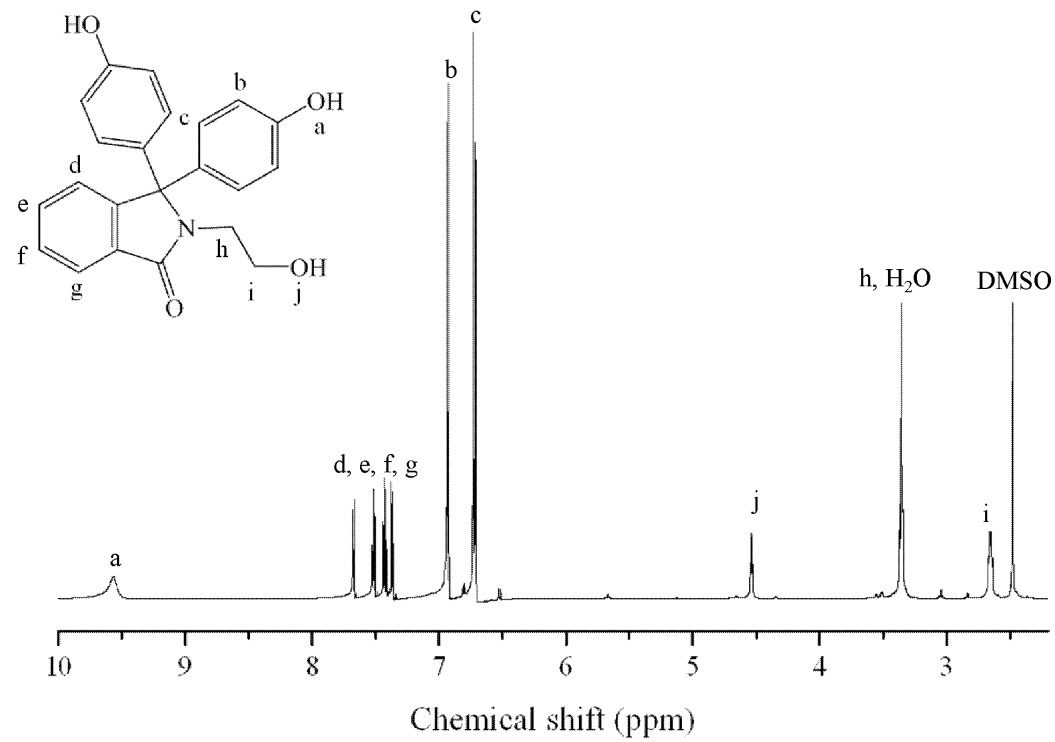
이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명에 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

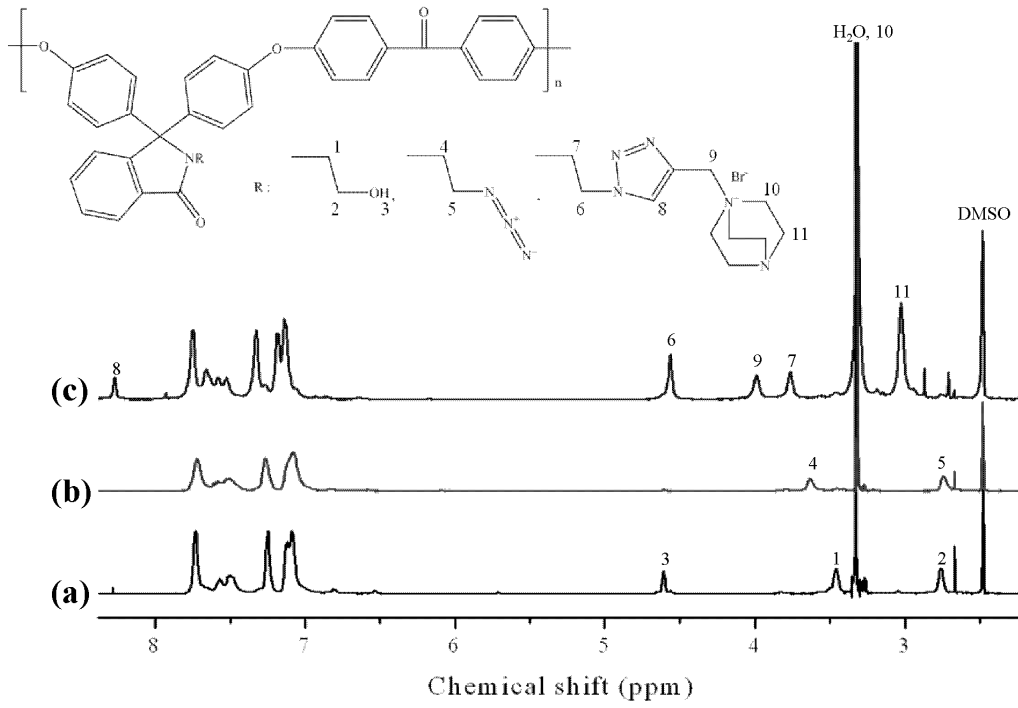
도면1



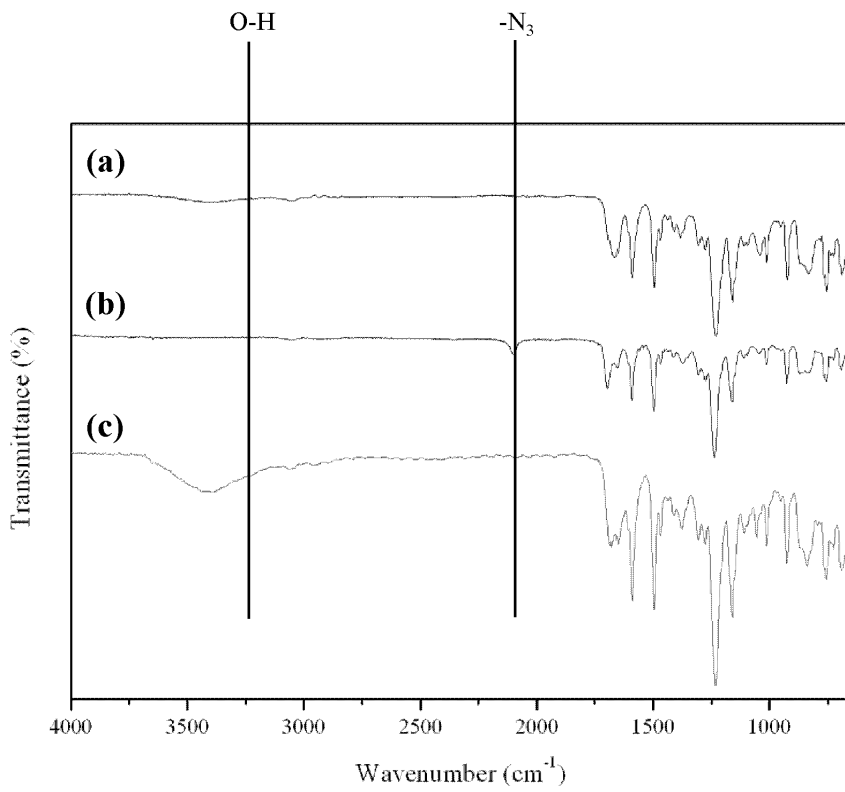
도면2



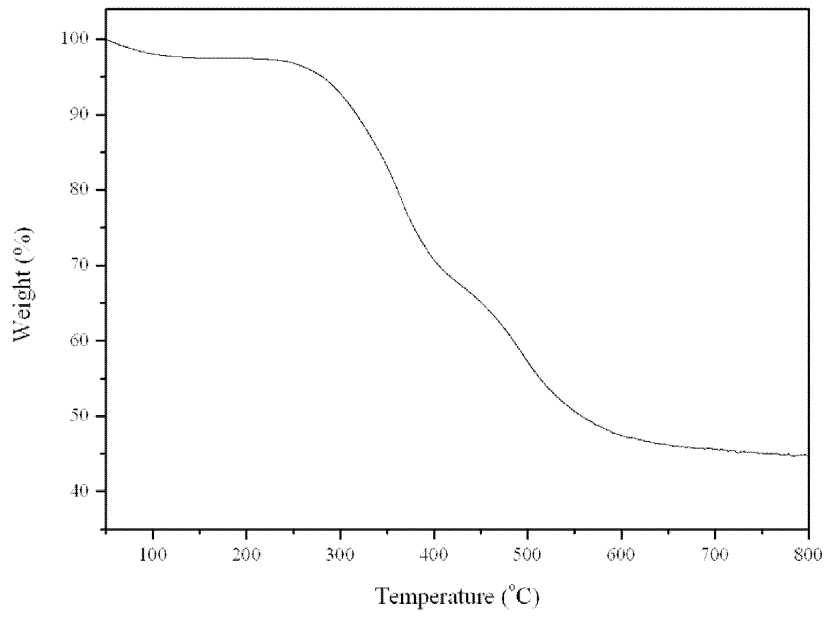
도면3



도면4



도면5



도면6

