



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월05일
 (11) 등록번호 10-2018538
 (24) 등록일자 2019년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 8/0245 (2016.01) B29C 55/06 (2006.01)
 H01M 8/0239 (2016.01) H01M 8/18 (2015.01)
 B29L 31/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 H01M 8/0245 (2013.01)
 B29C 55/06 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0024658
 (22) 출원일자 2018년02월28일
 심사청구일자 2018년02월28일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101750928 B1*
 KR1020100006809 A*
 KR1020170037387 A*
 KR1020180004775 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 주식회사 케이엠
 강원도 평창군 평창읍 농공단지길 23-21
 (72) 발명자
 고일환
 인천광역시 남동구 매소홀로 1103, 306동 504호(서창동, 현대모닝사이드아파트)
 이강노
 충청북도 충주시 금곡로 43, 3층(연수동)
 (74) 대리인
 특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 홍성란

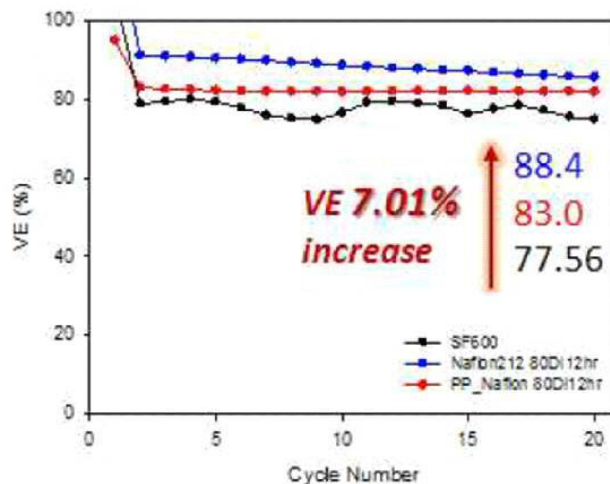
(54) 발명의 명칭 **징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막, 그 제조방법 및 이를 구비한 징크-브로민 산화환원 흐름 전지**

(57) 요약

본 발명에 따른 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막은, 폴리올레핀계 수지 다공성 필름; 상기 다공성 필름의 적어도 일면에 코팅된 불소계 계면활성제 코팅층; 및 상기 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에 코팅되며, 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층을 구비한다.

본 발명에 따른 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막은 폴리올레핀계 수지 다공성 필름에 나피온을 함침시킴으로써 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 기계적 강도와 나피온의 전해액에 대한 젖음성 등의 장점을 동시에 구비한다. 더불어, 다공성 필름의 적어도 일면에 코팅된 불소계 계면활성제 코팅층으로 인해 물을 포함하는 액체 전해액에 대한 젖음성이 더욱 개선되어, 이러한 분리막을 구비한 징크-브로민 산화환원 흐름 전지의 전압효율이나 에너지 효율이 개선된다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류

H01M 8/0239 (2013.01)

H01M 8/188 (2013.01)

B29L 2031/755 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20152010103210

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 ESS기술개발사업-중장기_중대형-에너지저장

연구과제명 고내구성 이온 Blocking Type 대면적 FB(Flow Battery) 분리막 개발

기 여 율 1/1

주관기관 코오롱인더스트리(주)

연구기간 2015.06.01 ~ 2019.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

(S1) 폴리올레핀계 수지 다공성 필름을 준비하는 단계;

(S2) 상기 다공성 필름의 적어도 일면에 불소계 계면활성제 용액을 코팅하고 건조시켜 불소계 계면활성제 코팅층을 형성하는 단계; 및

(S3) 상기 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에, 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 용액을 코팅하고 건조시켜 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층을 형성하는 단계를 구비하고,

상기 (S1)의 다공성 필름의 준비 단계는, 혼련된 폴리올레핀계 수지와 무기 미세입자 충전제의 혼합물을 압출하여 미연신 필름을 제조하는 제1 단계;

상기 미연신 필름을 연신하여 연신 필름을 제조하는 제2 단계; 및

상기 연신 필름을 산성 용액으로 처리하는 제3 단계를 포함하는 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 무기 미세입자 충전제는 탄산칼슘, 실리카, 탄산 마그네슘, 알루미늄, 마이카, 산화티탄 및 카오링으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 무기 미세입자 충전제의 평균 입경은 0.1 내지 300 μ m인 것을 특징으로 하는 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 제1 단계는 상기 미연신 필름을 MD방향으로 1축 연신하는 수행하는 것을 특징으로 하는 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

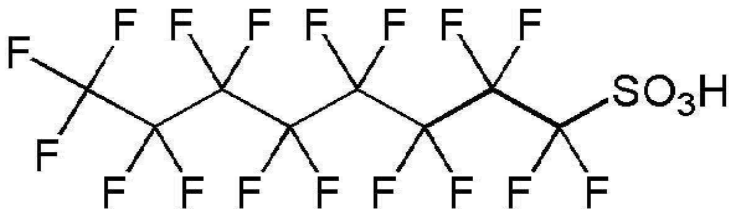
상기 산성 용액은 초산 용액인 것을 특징으로 하는 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지는 폴리프로필렌이고, 상기 불소계 계면활성제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고, 상기 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자는 나피온 (Nafion)인 것을 특징으로 하는 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법:

<화학식 1>



청구항 13

제6항에 있어서,

상기 다공성 필름은 무기 미세입자 충전제가 분산된 폴리올레핀계 수지 연신 필름인 것을 특징으로 하는 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법.

청구항 14

제6항에 있어서,

상기 다공성 필름의 두께는 10 내지 500 μ m이고, 상기 불소계 계면활성제 코팅층의 두께는 0.1 내지 1 μ m이고, 상기 고분자 코팅층의 두께는 1 내지 3 μ m인 것을 특징으로 하는 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 징크-브로민 산화환원 흐름 전지에 사용되는 분리막, 그 제조방법 및 이를 구비한 징크-브로민 산화환원 흐름 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 통상적인 에너지는 에너지 위기 및 환경 오염을 이유로 재생 에너지로 대체되고 있다. 풍력이나 태양 에너지와 같은 재생 에너지는 대규모 시설로 발전하고 있다. 그러나 풍력 및 태양 에너지는 발전상의 안정성을 보장하기 어려운 한계로 인해 전력망에 미치는 영향은 점점 악화되고 있는 실정이다.

[0004] 이에 따라, 부하 평준화 (load-shifting)를 실현하는 안정적인 재생 에너지를 얻기 위해, 저비용, 고효율의 고용량 에너지 저장 시스템에 대한 연구 및 개발을 필요로 한다.

- [0005] 다양한 에너지 저장 시스템 중에서도 산화환원 흐름 전지는 용량 조절이 가능하고, 고상 반응이 없으며, 전극 물질의 마이크로구조 변화가 없는 등 저비용에 긴 수명, 그리고 높은 신뢰도와 작동 및 유지에 드는 비용이 적다는 장점으로 인해 연구 및 개발이 집중되어 왔다.
- [0006] 산화환원 흐름 전지 중, 징크-브로민 산화환원 흐름 전지는 산화환원 커플로서 Zn과 Br을 사용하며, 충전시 Br이 양극에서 산화반응을, Zn이 음극에서 환원반응을 하는 원리를 이용한다.
- [0007] 징크-브로민 산화환원 흐름 전지는 액체 전해액의 성분으로서 물을 반드시 포함한다. 폴리올레핀계 수지 다공성 필름으로 된 분리막은 기계적 강도는 우수하나 이러한 전해액에 젖음성이 불량하다. 한편, 나피온 (Nafion, 듀폰사)과 같이 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자는 열적으로 안정되고 Br에 대한 화학적 안정성이 높으며 프로톤 전도성이 있는 고분자로서 징크-브로민 산화환원 흐름 전지의 액체 전해액에 대한 젖음성이 좋고 막 저항도 낮다. 또한, Br₂ 크로스오버(crossover)를 저감시키는 장점이 있다. 따라서, 이 폴리올레핀계 수지 다공성 필름에 나피온을 함침시킴으로서 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 기계적 강도와 나피온의 전해액에 대한 젖음성 등을 동시에 이용한 복합 분리막이 제안되었다 (아사히 카세히사의 SF-600).
- [0008] 그러나, SF-600과 같은 복합 분리막은 폴리올레핀계 수지 다공성 필름을 구비하므로, 물을 포함하는 징크-브로민 산화환원 흐름 전지의 액체 전해액에 대한 젖음성을 더욱 개선할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 10-2016-0064545호
(특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 10-2015-0145309호

발명의 내용

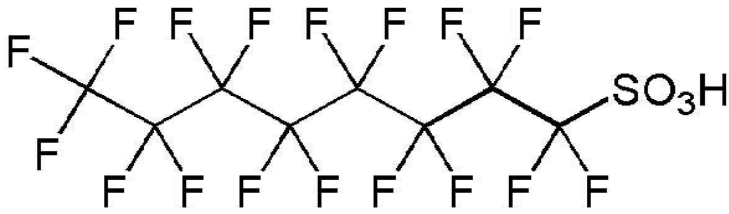
해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 과제는 상기와 같은 기술적 배경을 고려하여 창안된 것으로서, 폴리올레핀계 수지 다공성 필름과 그 표면에 형성된 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층을 구비한 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 액체 전해액에 대한 젖음성을 더욱 개선한 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막, 그 제조방법 및 이를 구비한 징크-브로민 산화환원 흐름 전지를 제공하는데 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 기술적 과제는 전술한 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용의 제조방법으로서 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 기공도를 효율적으로 더 높이는 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막은,
- [0015] 폴리올레핀계 수지 다공성 필름;
- [0016] 상기 다공성 필름의 적어도 일면에 코팅된 불소계 계면활성제 코팅층; 및
- [0017] 상기 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에 코팅되며, 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층을 구비한다.
- [0018] 본 발명의 분리막에 있어서,
- [0019] 상기 폴리올레핀계 수지는 폴리프로필렌이고, 상기 불소계 계면활성제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고, 상기 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자는 나피온 (Nafion)인 것이 바람직하다.

화학식 1



[0020]

[0021]

본 발명의 분리막에 있어서, 상기 다공성 필름은 무기 미세입자 충전제가 분산된 폴리올레핀계 수지 연신 필름인 것이 바람직하고, 상기 다공성 필름의 두께는 10 내지 500인 것이 바람직하고, 상기 불소계 계면활성제 코팅층의 두께는 0.1 내지 1 μ m인 것이 바람직하고, 상기 고분자 코팅층의 두께는 1 내지 3 μ m인 것이 바람직하다.

[0022]

또한, 본 발명은 양극, 음극, 물을 포함하는 액체 전해질 및 앞서 기재한 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막을 구비하는 징크-브로민 산화환원 흐름 전지를 제공한다.

[0023]

또한, 본 발명의 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법은,

[0024]

(S1) 폴리올레핀계 수지다공성 필름을 준비하는 단계;

[0025]

(S2) 상기 다공성 필름의 적어도 일면에 불소계 계면활성제 용액을 코팅하고 건조시켜 불소계 계면활성제 코팅층을 형성하는 단계; 및

[0026]

(S3) 상기 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에, 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 용액을 코팅하고 건조시켜 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층을 형성하는 단계를 구비한다.

[0027]

본 발명의 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법에 있어서, 상기 (S1)의 다공성 필름의 준비 단계는, 혼련된 폴리올레핀계 수지와 무기 미세입자 충전제의 혼합물을 압출하여 미연신 필름을 제조하는 제1 단계;

[0028]

상기 미연신 필름을 연신하여 연신 필름을 제조하는 제2 단계; 및

[0029]

상기 연신 필름을 산성 용액으로 처리하는 제3 단계를 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다. 무기 미세입자 충전제로는 탄산칼슘, 실리카, 탄산 마그네슘, 알루미늄, 마이카, 산화티탄 및 카오링으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 이 때, 무기 미세입자 충전제의 평균 입경은 0.1 내지 300 μ m인 것이 바람직하다.

[0030]

또한, 상기 제1 단계는 상기 미연신 필름을 MD방향으로 1축 연신하는 수행하는 것이 바람직하고, 상기 산성 용액은 초산 용액을 수용하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0032]

본 발명의 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막은 폴리올레핀계 수지 다공성 필름에 나피온을 함침시킴으로서 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 기계적 강도와 나피온의 전해액에 대한 젖음성 등의 장점을 동시에 구비한다. 더불어, 다공성 필름의 적어도 일면에 코팅된 불소계 계면활성제 코팅층으로 인해 물을 포함하는 액체 전해액에 대한 젖음성이 더욱 개선되어, 이러한 분리막을 구비한 징크-브로민 산화환원 흐름 전지의 전압효율이나 에너지 효율이 개선된다.

[0033]

또한, 본 발명의 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조시 폴리올레핀계 수지 다공성 필름을 본원에서 정한 소정의 방법으로 준비하면, 산성 용액의 처리에 의해 연신 필름에 포함된 무기 미세입자 충전제의 표면이 용출됨에 따라 다공성 필름의 기공도를 향상시킬 수 있다. 즉, 산성 용액은 무기 미세입자 충전제를 용해시킬 수 있으므로, 산성 용액에 의해 연신 필름에 혼입된 무기 미세입자 충전제의 표면이 용해되어 추출되므로, 용해된 무기 미세입자 충전제의 불륨만큼 기공이 더 형성되어 다공성 필름의 기공도가 개선된다. 연신 공정을 거치면서 혼입된 무기 미세 입자 충전제의 주위도 기공이 형성되는데, 산성 용액의 처리에 따라 무기 미세 입자 충전제의 주위에 형성된 기공이 커지게 되므로, 기공분포가 크게 커지는 현상은 거의 발생하지 않게 된다. 따라

서, 가혹 조건을 채택하지 않고도 효율적으로 기공도를 높인 다공성 필름을 이용할 수 있다.

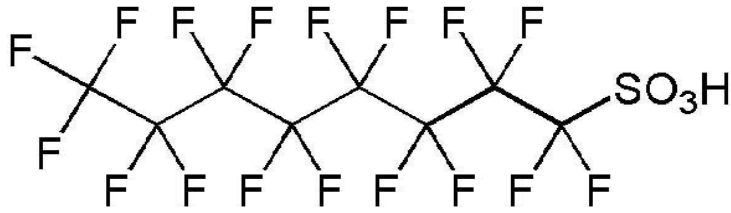
도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1 및 도 2는 본원의 실시예 1에 따른 분리막을 구성하는 폴리올레핀계 수지 다공성 필름 제조시 사용된 탄산칼슘의 스펙을 나타낸 도면이고,
- 도 3은 본원의 실시예 1에 따른 분리막을 구성하는 폴리올레핀계 수지 다공성 필름 제조시 무기 충전제의 배합 비율에 따른 무연신 필름들의 SEM 사진이고,
- 도 4는 본원의 실시예 1에 따른 분리막을 구성하는 폴리올레핀계 수지 다공성 필름 제조시 무기 충전제의 배합 비율을 50중량%로 한 미연신 필름 및 연신 배율에 따른 필름들의 SEM 사진들이고,
- 도 5는 본원의 실시예 1에 따른 분리막을 구성하는 폴리올레핀계 수지 다공성 필름 제조시 초산을 처리한 연신 필름의 단면 SEM 사진이고,
- 도 6는 본원의 실시예 1에 따른 분리막을 구성하는 폴리올레핀계 수지 다공성 필름 제조시 초산을 처리한 연신 필름의 표면 SEM 사진이고,
- 도 7는 참고예 2에 따라 초산을 처리한 무연신 필름의 단면 SEM 사진이고,
- 도 8은 참고예 2에 따라 초산을 처리한 무연신 필름의 표면 SEM 사진이다.
- 도 9는 본원의 실시예 1에 따른 분리막을 구성하는 불소계 계면활성제 코팅층 구비 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 나피온 코팅층 형성 전 후의 표면과 단면의 SEM 사진이고,
- 도 10은 실시예 1 및 비교예 1~2의 막을 이용하여 징크-브로민 산화환원 흐름 셀을 제조하는 공정 개략도이고,
- 도 11 및 도 12는 각각 실시예 1에 따라 제조한 분리막을 구비한 셀과, 비교예 1~2에 따른 분리막을 구비한 셀을 각각 구비한 셀의 전압효율과 에너지 효율을 측정하여 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0038] 본 발명에 따른 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막은,
- [0039] 폴리올레핀계 수지 다공성 필름;
- [0040] 상기 다공성 필름의 적어도 일면에 코팅된 불소계 계면활성제 코팅층; 및
- [0041] 상기 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에 코팅되며, 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층을 구비한다.
- [0042] 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 용도로서 이용되는 폴리올레핀계 수지 다공성 필름은 당 업계에 잘 알려져 있다. 통상적으로 폴리프로필렌 수지가 많이 이용되나 이에 한정되지 않으며, 1축 연신 다공성 필름 또는 2축 연신의 다공성 필름이 많이 이용되나 역시 이에 한정되지 않는다. 두께는 10 내지 500 μ m인 것이 바람직하다.
- [0043] 다공성 필름의 적어도 일면에는 불소계 계면활성제 코팅층이 형성된다. 불소계 계면활성제는 불소기를 2 이상 함유하는 화합물로서, 후술하는 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층을 통해 소수성인 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 기공으로 물을 포함하는 액체 전해액이 잘 젖어들도록 도와준다. 두께는 0.1 내지 1 μ m인 것이 바람직하다.
- [0044] 불소계 계면활성제로는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0045] <화학식 1>



- [0046]
- [0047] 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에는, 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층이 형성된다. 나피온과 같이 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자는 앞서 설명한 바와 같이 열적으로 안정되고 Br에 대한 화학적 안정성이 높으며 프로톤 전도성이 있는 고분자로서 징크-브로민 산화환원 흐름 전지의 액체 전해액에 대한 젖음성이 좋고 막 저항도 낮다. 또한, Br₂ 크로스오버(crossover)를 저감시키는 장점이 있다. 다만, 고가이므로, 예를 들어, 1 내지 3 μ m의 두께로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0048] 위와 같은 3층 구조의 분리막 (미도시)는 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 적어도 일면에 불소계 계면활성제 코팅층의 형성되며, 이에 따라 불소계 계면활성제는 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 표면과 기공에 위치하게 된다. 또한, 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에 형성된 고분자 코팅층에 의해, 고분자 성분이 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에 위치하며, 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 표면과 기공에도 침투하여 위치할 수 있음은 물론이다.
- [0050] 전술한 분리막은 양극, 음극, 물을 포함하는 액체 전해질과 함께 구비되어 징크-브로민 산화환원 흐름 전지를 구성한다.
- [0052] 한편, 본 발명의 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조방법은,
- [0053] (S1) 폴리올레핀계 수지다공성 필름을 준비하는 단계;
- [0054] (S2) 상기 다공성 필름의 적어도 일면에 불소계 계면활성제 용액을 코팅하고 건조시켜 불소계 계면활성제 코팅층을 형성하는 단계; 및
- [0055] (S3) 상기 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에, 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 용액을 코팅하고 건조시켜 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층을 형성하는 단계를 구비한다.
- [0057] 먼저, 폴리올레핀계 수지 다공성 필름을 준비한다(S1 단계). 앞서 설명한 바와 같이, 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 용도로서 이용되는 폴리올레핀계 수지 다공성 필름은 당 업계에 잘 알려져 있으며, 특별히 한정되지 않는다.
- [0059] 특히, 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 기공도를 효율적으로 더 높이기 위하여, 혼련된 폴리올레핀계 수지와 무기 미세입자 충전제의 혼합물을 압출하여 미연신 필름을 제조하는 제1 단계; 상기 미연신 필름을 연신하여 연신 필름을 제조하는 제2 단계; 및 상기 연신 필름을 산성 용액으로 처리하는 제3 단계를 포함하여 준비되는 것이 바람직하다.
- [0060] 먼저, 혼련된 폴리올레핀계 수지와 무기 미세입자 충전제의 혼합물을 압출하여 미연신 필름을 제조한다(제1 단계).
- [0061] 폴리올레핀 수지로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등 전기화학소자용 분리막의 제조에 이용될 수 있는 수지라면 모두 사용이 가능하다. 또한, 무기 미세입자 충전제로는 탄산칼슘, 실리카, 탄산 마그네슘, 알루미늄, 마이카, 산화티탄, 카오링 등과 같이 산성 용액에 용해될 수 있는 것이라면 모두 사용이 가능하다. 바람직하게는 탄산칼슘이 이용될 수 있다. 무기 미세입자 충전제의 평균 입경은 원하는 기공크기에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예를 들어 0.1 내지 300 μ m인 것이 바람직하고, 0.3 내지 50 μ m인 것이 더욱 바람직하고, 0.5 내지 30 μ m인 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0062] 폴리올레핀계 수지와 무기 미세입자를 혼련한 혼합물을 압출하여 미연신 필름을 제조하는 방법은 잘 알려진 건식제조 방식으로서, 예를 들어 폴리올레핀계 수지와 필요에 따라 20 ~ 60 중량%의 무기 미세 입자 충전제를 혼련한 후 혼련된 재료를 펠렛으로 제조한 후 이를 압출하여 미연신 필름을 제조할 수 있다.

- [0063] 이어서, 미연신 필름을 연신하여 연신 필름을 제조한다(제2 단계).
- [0064] 연신 방법은 1축 연신 또는 2축 연신 모두 사용이 가능하나, 미연신 필름을 MD방향으로 1축 연신하는 수행하는 것이 경제성과 생산성 측면에서 바람직하다.
- [0065] 미연신 필름을 연신하는 연신 배율은 원하는 분리막의 기계적 강도와 기공크기를 고려하여 선택할 수 있는데, 예를 들어 2 ~ 6배로 연신할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0066] 그런 다음, 연신된 상기 연신 필름을 산성 용액으로 처리한다(제3 단계).
- [0067] 앞서 설명한 바와 같이, 산성 용액은 무기 미세입자 충전제를 용해시킬 수 있으므로, 산성 용액에 의해 연신 필름에 혼입된 무기 미세입자 충전제의 표면이 용해되어 추출되므로, 용해된 무기 미세입자 충전제의 볼륨만큼 기공이 더 형성되어 필름의 기공도가 개선된다. 연신 공정을 거치면서 혼입된 무기 미세 입자 충전제의 주위도 기공이 형성되는데, 산성 용액의 처리에 따라 무기 미세 입자 충전제의 주위에 형성된 기공이 커지게 되므로, 기공분포가 크게 커지는 현상은 거의 발생하지 않게 된다. 따라서, 연신배율을 높이는 등의 가혹 조건을 채택하지 않고도 효율적으로 다공성 필름의 기공도를 높일 수 있다.
- [0068] 산성 용액으로는 강산이나 약산 모두 사용이 가능하나, 연신 필름의 기계적 물성에 영향을 적게 미치는 초산과 같은 약산을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 측면에서, 연신 필름에 처리되는 산성 용액의 pH는 1 ~ 5인 것이 바람직하고, pH가 1.5 ~ 4인 것을 사용하는 것이 더욱 바람직하고, pH가 1~3인 것을 사용하는 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0069] 산성 용액의 처리 방법은 제한되지 않는데, 예를 들어 산성 용액이 담긴조에 연신 필름을 침지시키는 방법이 이용될 수 있다. 산성 용액의 온도 역시 조절이 가능한데, 공정의 용이성을 위해 상온에서 처리하는 것이 바람직하다.
- [0070] 전술한 다공성 필름의 제조방법에 있어서, 제2 단계에 투입하기 전 압출된 미연신 필름을 어닐링하거나, 제2 단계 후에 열 고정(hot setting)을 할 수 있음은 당연하다고 할 것이다.
- [0072] 폴리올레핀계 수지 다공성 필름이 준비되면, 다공성 필름의 적어도 일면에 불소계 계면활성제 용액을 코팅하고 건조시켜 불소계 계면활성제 코팅층을 형성한다(S2 단계).
- [0073] 불소계 계면활성제 코팅층의 도입으로 인해 폴리올레핀계 수지의 친수성이 향상되어 물을 포함하는 액체 전해액에 대한 젖음성이 개선된다.
- [0074] 불소계 계면활성제로는 전술한 화합물을 사용할 수 있으며, 불소계 계면활성제를 N-메틸 피롤리돈 (NMP) 등의 용매에 용해시킨 용액을 다공성 필름의 적어도 일면에 코팅한 후 건조시킴으로서 코팅층을 형성할 수 있으며, 코팅 방법은 제한되지 않는다.
- [0075] 이어서, 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에, 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 용액을 코팅하고 건조시켜 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층을 형성한다(S3 단계).
- [0076] 나피온과 같은 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자를 N-메틸 피롤리돈 (NMP) 등의 용매에 용해시킨 용액을 코팅한 후 건조시킴으로서 고분자 코팅층을 형성할 수 있으며, 코팅 방법은 제한되지 않는다. 고분자 용액 코팅시 용액 함침의 균일성을 위해 1차 코팅을 실시한 후 잉여 용액을 제거한 다음, 다시 2차 코팅을 실시하는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0078] 위와 같은 방법으로 제조된 본원의 분리막은 양극, 음극, 물을 포함하는 액체 전해질과 함께 통상적인 방법으로 조립되어 징크-브로민 산화환원 흐름 전지로 제조된다.
- [0080] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.
- [0082] **실시예 1**
- [0084] **<다공성 필름의 제조>**

[0086] 기공도 및 기공크기 측정방법

[0087] 기공률 분석기(수은법)로서, Micromeritics社 Autopore IV9520을 이용하여 기공도를 측정하였다

[0088] 기공 크기는 Porometer (POROLUX 1000, IB-FT GmbH)를 이용하여 측정하였다. 16.0 dynes/cm의 표면장력을 갖는 porewick 용액에 시편을 10분 이상 함침시킨 다음, 상온에서 실시하였다.

[0089] 탄산칼슘

[0090] 도 1 및 도 2에 나타난 스펙의 탄산 칼슘을 사용하였다.

[0091] 연신 등 공정 조건

[0092] 하기 표 1과 같이 실시하였다.

표 1

구 분	Unit	Pilot				
		무연신	연신2배	연신3배	연신 4배	
Screw RPM	RPM	30	50	63	75	
Casting Roll	m/min	1.4	1.4	1.4	1.4	
MDO	1st Stretch	m/min	1.4	2.0	2.5	2.7
	2nd Stretch	m/min	1.4	2.5	3.5	4.0
	3rd Stretch	m/min	1.4	2.8	4.5	6.5
	Ratio	%	0	200	300	400
Thickness	μm	200	200	200	200	
Machine Speed	1st Cooling	m/min	2.0	3.5	5.0	6.5

[0094] 참고예 1

[0095] 폴리에틸렌 수지 (LG화학 상품명: LB7500N)를 탄산칼슘과 하기 표 2의 비율로 배합, 혼련하여 미연신 필름을 제조하였다.

표 2

무기충전제 배합비율(중량%)	Thickness (μm)	기공크기 (μm)	기공도(%)
30	200	16.12	25
40	200	16.78	26.1
50	200	17.1	27.2

[0097] 표 2에 따라 얻어진 무연신 필름들의 SEM 사진을 도 3에 나타냈다.

[0098] 이어서, 무기 충전제 배합을 50중량%로 한 미연신 필름을 이용하여 하기 표 3에 따라 연신하였고, 그에 따른 기공 크기 등을 아래 표 3에 나타냈다.

표 3

구분	Thickness (μm)	기공크기 (μm)	기공도(%)
무연신	200	17.1	27.2
연신 2배	200	19.78(14% ↑)	30.1(9% ↑)
연신 3배	200	32.9(48% ↑)	35.1(23% ↑)
연신 4배	200	29.3(42% ↑)	39.1(31% ↑)

[0100] 표 3에 따라 얻어진 필름들의 SEM 사진을 도 4에 나타냈다.

- [0101] 제조예 1
- [0102] 참고예 1에 따라 탄산칼슘을 50중량% 함유하는 연신 4배의 필름을, 초산 15 중량%의 수용액에 5분간 침지시켰고, 얻어진 필름의 SEM 사진을 도 5에 나타냈다.
- [0103] 평균 기공크기는 49nm, 기공도는 60%로 측정되었는데, 이러한 수치로부터 표 3의 기공크기 29.3nm 및 기공도 39.1%보다 증대된 것을 알 수 있다. 이는 도 5의 단면사진 및 도 6의 표면사진으로부터 기공이 증대되었음을 확인할 수 있다.
- [0104]
- [0105] 참고예 2
- [0106] 무기 충전제 배합을 50중량%로 한 표 3의 무연신 필름을 이용하여 제조예 1과 동일하게 초산을 처리하였고, 얻어진 필름의 SEM 사진을 도 7 및 도 8에 나타냈다. 도 7의 단면사진 및 도 8의 표면사진으로부터, 연신을 실시하지 않은 무기 충전제 함유 필름은 산처리를 실시해도 기공이 크게 증대되지 않았음을 알 수 있다.
- [0108] 위 결과로부터, 본 발명의 징크-브로민 산화환원 흐름 전지용 분리막의 제조시 제조예 1에 따라 폴리올레핀계 수지 다공성 필름을 준비하면, 산성 용액의 처리에 의해 연신 필름에 포함된 무기 미세입자 충전제의 표면이 용출됨에 따라 다공성 필름의 기공도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 즉, 산성 용액은 무기 미세입자 충전제를 용해시킬 수 있으므로, 산성 용액에 의해 연신 필름에 혼입된 무기 미세입자 충전제의 표면이 용해되어 추출되므로, 용해된 무기 미세입자 충전제의 볼륨만큼 기공이 더 형성되어 다공성 필름의 기공도가 개선된다. 연신 공정을 거치면서 혼입된 무기 미세 입자 충전제의 주위도 기공이 형성되는데, 산성 용액의 처리에 따라 무기 미세 입자 충전제의 주위에 형성된 기공이 커지게 되므로, 기공분포가 크게 커지는 현상은 거의 발생하지 않게 된다. 따라서, 가혹 조건을 채택하지 않고도 효율적으로 기공도를 높인 다공성 필름을 이용할 수 있다.
- [0110] **<불소계 계면활성제 코팅층의 형성>**
- [0112] 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 계면활성제를 NMP에 30 중량%의 농도로 용해시킨 용액을 준비한 다음, 이를 제조예 1의 제조방법에 따라 제조한 두께 20 μ m의 다공성 필름의 일면에 캐스팅하고 건조시켜 약 1 μ m의 두께의 불소계 계면활성제 코팅층을 형성하였다.
- [0114] **<폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층의 형성>**
- [0116] 듀폰사에서 구매한 Nafion D520 용액을 건조시킨 후 N-메틸 피롤리돈 (NMP)에 10 중량%의 농도로 용해시킨 용액을 준비한 다음, 이를 다공성 필름 위에 형성된 불소계 계면활성제 코팅층의 표면에 1차 캐스팅한 후 잉여용액을 제거한 후, 다시 2차 캐스팅하고 건조시켜 약 2 μ m의 두께의 폴리테트라플루오르메틸렌 골격에 술폰산기가 도입된 고분자 코팅층을 형성하였다.
- [0117] 도 9에 본원의 실시예 1에 따른 분리막을 구성하는 불소계 계면활성제 코팅층 구비 폴리올레핀계 수지 다공성 필름의 나피온 코팅층 형성 전 후의 표면과 단면의 SEM 사진을 나타냈다.
- [0119] **비교예 1**
- [0120] 아사히카세히사로부터 구매한 SF-600 분리막 (Nafion-filled porous polypropylene membrane)을 사용하였다.
- [0122] **비교예 2**
- [0123] 두께 50 μ m의 Nafion 212 막(나라셀텍사)을 순수로 12시간 전처리하여 물에 대한 젖음성을 개선시킨 상태에서 사용하였다.
- [0125] **<전압 효율 및 에너지 효율의 측정>**
- [0127] 실시예 1 및 비교예 1~2의 막을 이용하여 도 10의 공정에 따라 120cm² 크기의 징크-브로민 산화환원 흐름 셀을 각각 제조하였다.
- [0128] 도 11은 실시예 1에 따라 제조한 분리막을 구비한 셀(PP_Nafion 80DI12hr)과, 비교예 1에 따른 분리막을 구비한 셀(SF600)과, 비교예 2에 따른 분리막(Nafion 212 80DI12hr)을 구비한 셀의 전압효율을 측정하여 도시한 그래프이다.
- [0129] 또한 도 12는 실시예 1에 따라 제조한 분리막을 구비한 셀과, 비교예 1에 따른 분리막을 구비한 셀과, 비교예 2

에 따른 분리막을 구비한 셀의 에너지 효율을 측정하여 도시한 그래프이다.

[0130]

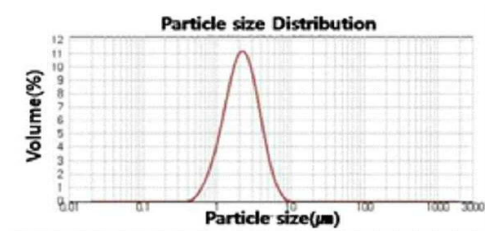
실시에 1과 비교예 1의 분리막은 폴리올레핀계 수지 다공성 필름을 구비하므로 비교예 2의 나피온 막보다 기계적 강도가 우수하다. 또한, 도 11 및 도 12에서 입증된 바와 같이, 나피온 코팅층 형성 전에 불소계 계면활성제 코팅층을 형성한 실시예 1의 분리막을 구비한 셀이 불소계 계면활성제 코팅층을 형성하지 않은 비교예 1의 셀보다 전압 효율 및 에너지 효율이 개선되었음을 확인할 수 있다.

도면

도면1

항목	규격	시험방법
수분함량(%)	Max. 0.3	KS M 5131
코팅율(%)	1.0%	KS E 3071
흡유량(%)	20	KS M 5131
평균입도(μm)	2.4	Malvern 2000

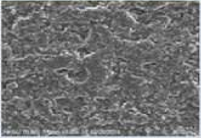
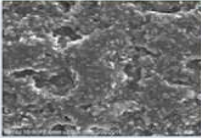
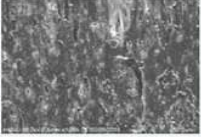

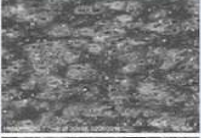

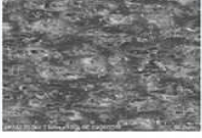

도면2



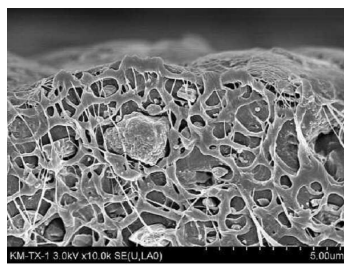
도면3

구분	Image(X1000)	Image(X2000)	비고
CaCO ₃ 30% 함량			
CaCO ₃ 40% 함량			
CaCO ₃ 50% 함량			

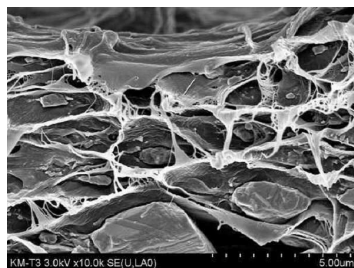
도면4

구분	Image(X1000)	Image(X2000)	비고
CaCO ₃ 50% 함유 (무연신)			
CaCO ₃ 50% 함유 (연신 2배)			
CaCO ₃ 50% 함유 (연신 3배)			
CaCO ₃ 50% 함유 (연신 4배)			

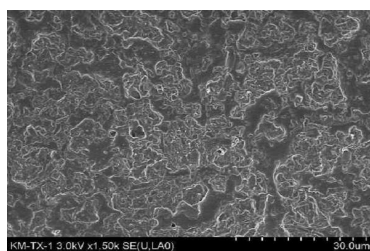
도면5



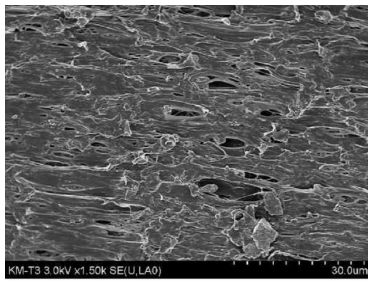
도면6



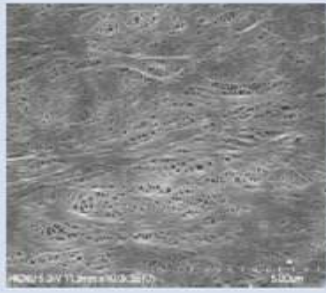
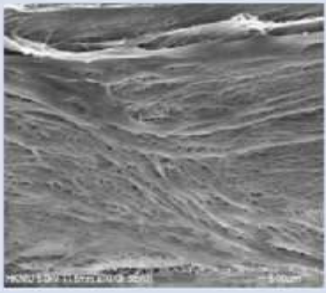
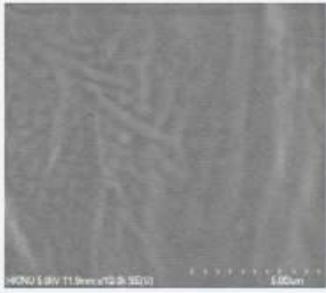
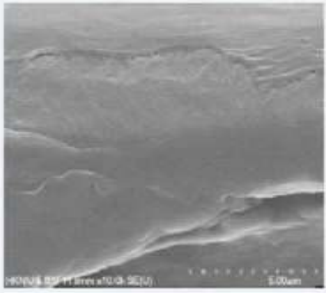
도면7



도면8



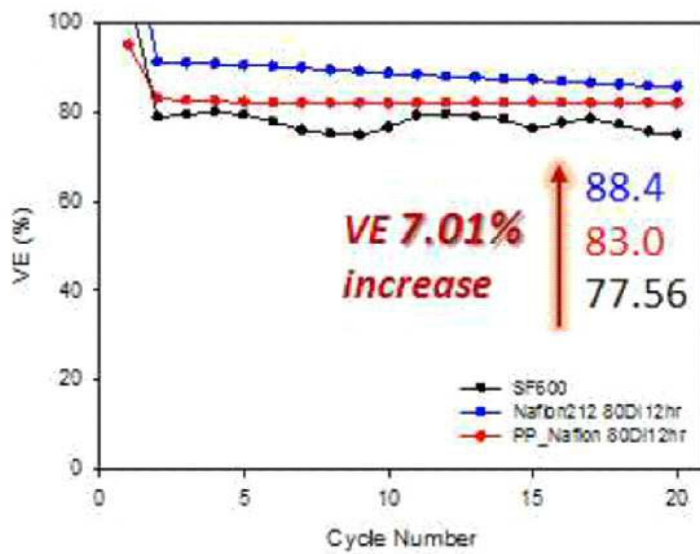
도면9

구분	표면 Image	단면 Image	비고
Nafion 처리 前 [습식 type]			분리막 두께 20μm Nafion코팅 층 2~3μm
Nafion 처리 [습식 type]			

도면10



도면11



도면12

