



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0037588
(43) 공개일자 2021년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1048 (2016.01) C25B 1/04 (2021.01)
C25B 13/08 (2006.01) H01M 8/1025 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1048 (2013.01)
C25B 1/04 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2020-0124815
(22) 출원일자 2020년09월25일
심사청구일자 2020년09월25일
(30) 우선권주장
1020190119488 2019년09월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
민영테크 주식회사
울산광역시 중구 장춘로 164 ,2층210호(학산동)
(72) 발명자
최원목
울산광역시 남구 대학로 164, 101동 2301호(무거동, 웰츠타워)
허승현
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-2, 310동 803호(구영1차우미린아파트)
심상빈
울산광역시 남구 은월로40번길 8, 101동 1506호(옥동, 대륙현대아파트)
(74) 대리인
특허법인다나

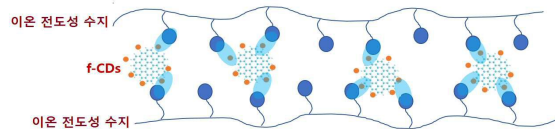
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 분리막, 이를 포함하는 연료 전지 및 물분해 장치

(57) 요약

본 출원은, 분리막, 이를 포함하는 연료 전지 및 물분해 장치에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 내구성, 이온 전도도 및 기계적 안정성이 모두 우수한 분리막, 이를 포함하는 연료 전지 및 물분해 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 13/08 (2013.01)

H01M 8/1025 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425140326
과제번호	S2666932
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	산학협력기술개발(R&D)
연구과제명	고압 수전해조의 분리막 소재 및 합성공정 최적화 개발 및 상업화
기 여 율	1/3
과제수행기관명	민영테크 주식회사
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425129397
과제번호	S2666932
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	산학협력기술개발(R&D)
연구과제명	고압 수전해조의 분리막 소재 및 합성공정 최적화 개발 및 상업화
기 여 율	1/3
과제수행기관명	민영테크 주식회사
연구기간	2019.11.01 ~ 2020.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425122062
과제번호	S2666932
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	산학협력기술개발(R&D)
연구과제명	고압 수전해조의 분리막 소재 및 합성공정 최적화 개발 및 상업화
기 여 율	1/3
과제수행기관명	민영테크 주식회사
연구기간	2018.11.01 ~ 2019.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

이온 전도성 수지 및 관능화된 탄소 양자점을 포함하며,
상기 관능화된 탄소 양자점은 탄소 양자점 및 상기 탄소 양자점의 표면에 도입된 관능화기를 포함하는 분리막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 탄소 양자점의 표면에 도입된 관능화기는 술폰산기, 아민기, 아닐린기, 붕소계 화합물의 잔기, 또는 붕소계 화합물의 잔기인 분리막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 이온 전도성 수지는 양이온 전도성 수지인 분리막.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 양이온 전도성 수지는 술폰화 테트라플루오로에틸렌계 고분자(sulfonated tetrafluoroethylene-based polymer), 술폰화 폴리이미드(sulfonated polyimide, sPI), 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated poly(arylene ether sulfone), sPAES), 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, sPEEK), 술폰화 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone, sPEK), 폴리비닐리덴 플로라이드-그래프트-폴리스티렌 술폰산(poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(styrene sulfonic acid), PVDF-g-PSSA) 및 술폰화 폴리플루오레닐 에테르케톤(sulfonated poly(fluorenyl ether ketone)) 중 적어도 하나를 포함하는 분리막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 관능화된 탄소 양자점은 상기 이온 전도성 수지 100 중량부 대비 0.5 중량부 내지 20 중량부의 범위로 포함되는 분리막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 관능화된 탄소 양자점은 상기 이온 전도성 수지에 분산되어 있는 분리막.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 관능화된 탄소 양자점은 결정성 탄소를 포함하는 분리막.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 관능화된 탄소 양자점의 평균 크기(D50)는 1 nm 내지 20 nm의 범위 내인 분리막.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 이온 전도성 수지의 분자량(Mw)은 20,000 g/mol 내지 300,000 g/mol인 분리막.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 분리막을 포함하는 연료전지.

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 분리막을 포함하는 물분해 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2019년 9월 27일 대한민국 특허청에 제출된 특허출원 제 10-2019-0119488호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 일부 또는 전부는 본 출원에 참조로서 포함된다.

[0002] 본 출원은, 분리막, 이를 포함하는 연료 전지 및 물분해 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 연료 전지 및 물분해(수전해, water electrolysis) 장치의 분리막으로 고분자 분리막(polymer electrolyte membrane)을 적용하는 것이 알려져 있다. 종래에는 이러한 고분자 분리막으로는 주로 등록상표 Nafion 등의 과불소계 고분자 전해질 막을 적용하였다. 다만 상기의 과불소계 고분자 전해질막은 고가이고, 고온(예를 들어, 80 ℃)에서 이온 전도도가 떨어지거나, 기계적 강도가 저하하는 등 분리막의 성능이 현저하게 저하되는 문제가 있었다.

[0004] 상기의 과불소계 고분자 전해질 막의 단점을 해결하기 위해, 공업용 플라스틱을 기반으로 하는 탄화수소계(hydrocarbon-based) 고분자 전해질 막에 대한 연구가 활발하였다. 이러한 공업용 플라스틱의 예로는, PEEK(polyether ether ketone), PSf(Polysulfone) 및 PBI(Polybenzimidazole) 등을 들 수 있다.

[0005] 상기의 탄화수소계 고분자 중에서도 특히, sPEEK(Sulfonated polyether ether ketone)은 화학적 안정성, 열적 안정성 및 기계적 물성이 우수하면서도 가격이 저렴한 이점이 있다. 이 때문에 sPEEK을 분리막으로 적용하는 것에 대한 기술적 관심도가 높았다. 그러나, sPEEK는 술폰화 정도가 증가할수록 이온화도가 향상되어 우수한 이온 전도도를 가지지만, 동시에 흡습성도 높기 때문에, 수분 환경에서 기계적인 팽창이 일어나는 문제점이 있었다.

[0006] 이에, 탄화수소계 고분자 전해질 막을 적용하면서도 이의 치수 안정성(실사용 환경, 예를 들어 특정 온도 및 상대 습도 조건에서도, 제품 크기의 특성에 변화가 없는 성질)을 향상시키기 위해, 고분자 사슬 간의 가교 반응을 진행할 수 있는 가교제를 도입한 경우도 있었다. 고분자 사슬 사이를 가교 시키면, 낮은 함수율과 우수한 치수 안정성을 가지지만, 수분이 없는 환경에서는 낮은 유연성 때문에 쉽게 부서지는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 출원의 일 목적은 종래의 문제점을 해결하기 위하여, 내구성, 이온 전도도 및 기계적 안정성이 모두 우수한 분리막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 출원의 일 측면은 분리막에 관한 것이다.

[0009] 일 예시에서, 이온 전도성 수지 및 관능화된 탄소 양자점을 포함하며, 상기 관능화된 탄소 양자점은 탄소 양자점 및 상기 탄소 양자점의 표면에 도입된 관능화기를 포함하는 분리막을 제공한다.

[0010] 일 예시에서, 상기 탄소 양자점의 표면에 도입된 관능화기는 술폰산기, 아민기, 아닐린기, 붕소계 화합물의 잔기, 또는 불소계 화합물의 잔기인 분리막일 수 있다.

[0011] 일 예시에서, 상기 이온 전도성 수지는 양이온 전도성 수지인 분리막일 수 있다.

[0012] 일 예시에서, 상기 양이온 전도성 수지는 술폰화 테트라플루오로에틸렌계 고분자(sulfonated tetrafluoroethylene-based polymer), 술폰화 폴리아미드(sulfonated polyimide, sPI), 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated poly(arylene ether sulfone), sPAES), 술폰화 폴리테트라에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, sPEEK), 술폰화 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone, sPEK), 폴리비닐리덴 플로라이드-그래프트-폴리스티렌 술폰산(poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(styrene sulfonic acid), PVDF-g-PSSA) 및 술폰화 폴리플루오렌일 에테르케톤(sulfonated poly(fluorenyl ether ketone)) 중 적어도 하나를 포함하는 분리막일 수 있다.

[0013] 일 예시에서, 상기 관능화된 탄소 양자점은 상기 이온 전도성 수지 100 중량부 대비 0.5 중량부 내지 20 중량부의 범위로 포함되는 분리막일 수 있다.

[0014] 일 예시에서, 상기 관능화된 탄소 양자점은 상기 이온 전도성 수지에 분산되어 있는 분리막일 수 있다.

[0015] 일 예시에서, 상기 관능화된 탄소 양자점은 결정성 탄소를 포함하는 분리막일 수 있다.

[0016] 일 예시에서, 상기 관능화된 탄소 양자점의 평균 크기(D50)는 1 nm 내지 20 nm의 범위 내인 분리막일 수 있다.

[0017] 일 예시에서, 상기 이온 전도성 수지의 분자량(Mw)은 20,000 g/mol 내지 300,000 g/mol인 분리막일 수 있다.

[0018] 본 출원의 다른 측면은 상기의 분리막을 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

[0019] 본 출원의 또 다른 측면은 상기의 분리막을 포함하는 물분해 장치를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0020] 본 출원에 따른 분리막은 종래의 분리막에 대비하여, 내구성, 이온 전도도 및 기계적 안정성이 동시에 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 출원의 활성층을 구성하는 성분이 존재하는 형태를 나타낸 개략도이다.

도 2는 제조예 1의 탄소 양자점과, 제조예 2의 탄소 양자점의 FT-IR(푸리에변환 적외선 분광분석) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 제조예 1의 탄소 양자점과, 제조예 2의 탄소 양자점의 XPS(X선 광전자 분광분석)결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 제조예 1의 탄소 양자점의 TEM(투과전자현미경) 사진 및 입도 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 제조예 1의 탄소 양자점의 AFM(원자간력현미경) 사진 및 이에 따른 입도 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1의 분리막의 활성층 표면측 SEM(주사전자현미경) 사진이다.

도 7은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 분리막의 함수율 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 분리막의 온도에 따른 이온 전도도를 도시한 그래프이다.

도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 분리막의 인장 강도를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 출원은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0023] 그러나, 이는 본 출원을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 출원의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 출원을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 출원의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0024] 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용할 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0025] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 출원을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0026] 본 출원에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 출원의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 출원의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있다.
- [0028] 또한, 본 출원에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0030] 이하, 본 출원을 보다 상세히 설명한다.
- [0032] 본 출원은 분리막에 관한 것이다. 구체적으로 본 출원의 분리막은 고분자 분리막일 수 있다.
- [0033] 본 출원에서 “분리막”은 알려진 의미 그대로, 전지에서 양극과 음극의 접촉을 차단하여 전극 간의 전기 접촉을 막고, 이온만 통과시키는 기능을 갖는 필름 형태의 미세한 막을 지칭하는 것으로 사용될 수 있다.
- [0034] 본 출원의 분리막의 구조 자체는 특별히 제한되지 않는다. 후술하겠지만, 본 출원에서는 특정 화학적 조성을 충족하는 성분을 적용하는 것이므로, 상기 분리막으로는 공지된 구조를 갖는 분리막을 적용할 수 있다. 즉, 본 출원의 분리막은 지지체 및 상기 지지체 상에 존재하는 활성층을 포함할 수 있다. 상기에서 지지체는 그 구조를 유지(또는 지지)시키는 역할을 하는 구조체를, 활성층은 전해질과 이온을 분리할 수 있는 기능성층을 의미한다.
- [0035] 상기 지지체로는 고분자 재료를 포함하는 지지체를 적용할 수 있다. 상기 지지체로 적용되는 고분자 재료로는 하나의 예시에서, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸렌, 폴리메틸클로라이드 또는 폴리비닐리덴플루오라이드 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본 출원의 분리막은, 특정 성분을 포함하는 활성층을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 활성층은 이온 전도성 수지와 관능화된 탄소 양자점을 포함할 수 있다.
- [0037] 이온 전도성 수지는 전해액 내에서 양이온 또는 음이온을 전달할 수 있는 고분자를 지칭할 수 있다.
- [0038] 관능화된 탄소 양자점은, 표면에 특정 관능화기가 도입된 탄소 양자점이다. 즉, 상기 관능화된 탄소 양자점은

탄소 양자점 및 상기 탄소 양자점의 표면에 도입된 관능화기를 포함한다. 이와 같이 이온 전도성 수지와, 표면이 “관능화된” 탄소 양자점을 적용하는 경우, 이온 전도성 수지와 탄소 양자점 간의 상호 작용 또는 그 존재 형태에 의해 내구성, 이온 전도도 및 기계적 안정성이 모두 우수한 분리막을 제공할 수 있다.

[0039] 상기 탄소 양자점의 표면에 도입된 관능화기는 특별히 제한되지 않는다. 하나의 예시에서, 붕소(B)계 화합물의 잔기, 질소(N)계 화합물의 잔기, 황(S)계 화합물의 잔기, 또는 불소(F)계 화합물의 잔기일 수 있다. 구체적으로, 아민기, 아닐린기 또는 술폰기로 치환된 탄소 양자점; 또는 붕소 또는 불소로 도핑된 탄소 양자점일 수 있다.

[0040] 관능화기로 특정 원소의 잔기를 예로 든 것은 그 탄소 양자점의 표면이 해당 원소를 갖는 화합물로 표면 처리된 것을 의미할 수 있다. 하나의 예시에서, 탄소 양자점의 표면에 붕소(B)계 화합물의 잔기가 도입된 것은 탄소 양자점의 표면이 붕소를 함유하는 화합물로 처리된 것을 의미할 수 있다.

[0041] 분리막으로 적용되었을 때 전해액 내에서 음전하된 상태로, 많은 프로톤(H^+) 이동 자리(proton hopping site)를 제공하는 측면에서는, 상기 탄소 양자점의 표면에 도입된 관능화기는 산성 화합물(바람직하게는 강산성 화합물) 유래의 치환기가 도입되는 것이 유리하다. 예를 들어 산성 화합물로는 염산, 질산, 황산 등이 있다.

[0042] 한편, 후술하는 이온 전도성 수지와 상용성 등을 고려하면 산성 화합물 유래의 잔기는 황산 유래의 관능화기, 즉 술폰기($-SO_3H$)가 도입되는 것이 유리하다.

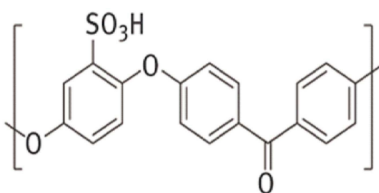
[0043] 본 출원에서 용어 탄소 양자점(carbon quantum dot 또는 carbon dot, CQD)은 형광 및 반도체적 특성을 나타내는 나노 크기의 무기계 물질인 기존 양자점과는 달리, 유기물을 주성분으로 포함하는 형광 및 반도체적 특성을 나타내는 나노 크기의 물질을 의미할 수 있다.

[0044] 탄소 양자점은 이들의 합성 방법에 따라, (1) 매우 얇은 두께를 갖는 그래핀 기반의 양자점(graphene quantum dot, GQD), (2) 내부에 결정성 탄소인 그래핀을 포함하는 탄소 양자점(carbon quantum dot, CQD), (3) 내부가 비정질 탄소로 구성된 탄소 나노점(carbon nanodot, CND) 및 (4) 고분자 형태의 탄소 양자점(Polymer Dot, PD) 등이 알려져 있는데, 본 출원에서는 상기 중에서 제한 없이 선택된 탄소 양자점을 적용할 수 있다. 한편, 향상된 이온 전도도, 내구성 및 기계적 물성을 모두 확보하는 관점에서는 상기 (2)와 같은 탄소 양자점(CQD)을 적용하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 관능화된 탄소 양자점은 결정성 탄소를 포함, 구체적으로는 그래핀을 포함, 보다 구체적으로는 그래핀을 내부에 포함할 수 있다.

[0045] 상기 이온 전도성 수지로는, 전해액의 이온을 이동시킬 수 있는 기능을 하는 고분자라면 제한 없이 적용 가능하다. 하나의 예시에서, 상기 이온 전도성 수지는 양이온 전도성 수지일 수 있다. 구체적으로 상기 양이온 전도성 수지로는 술폰화된 고분자, 보다 구체적으로 술폰화 테트라플루오로에틸렌계 고분자(sulfonated tetrafluoroethylene-based polymer), 술폰화 폴리이미드(sulfonated polyimide, sPI), 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated poly(arylene ether sulfone), sPAES), 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, sPEEK), 술폰화 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone, sPEK), 폴리비닐리덴 플루로라이드-그라프트-폴리스티렌 술폰산(poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(styrene sulfonic acid), PVDF-g-PSSA) 및 술폰화 폴리플루오렌일 에테르케톤(sulfonated poly(fluorenyl ether ketone)) 중 적어도 하나를 포함하는 수지를 적용할 수 있다.

[0046] 한편, 분리막의 우수한 화학적 안정성, 열적 안정성 및 기계적 물성을 확보하는 측면에서는 전술한 것처럼, 이온 전도성 수지로는 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, sPEEK)을 적용하는 것이 바람직하다. sPEEK는 하기 [화학식 1]의 중합 단위를 포함하는 고분자이다. 여기서 어느 화합물의 “중합 단위”는 그 화합물이 중합되어 형성한 고분자의 골격을 의미할 수 있다.

[0047] [화학식 1]



[0048]

[0049] 전술한 것처럼, 관능화된 탄소 양자점으로는 술폰산기로 표면이 관능화된 탄소 양자점을 적용하는 것이 상기 이

온 전도성 수지와 상용성을 고려하였을 때 바람직하다. 이는 상기 [화학식 1]에서 확인할 수 있는 것처럼, 술폰산기(SO_3H)가 sPEEK에서 측쇄(side chain)를 구성하기 때문이다. 이 때, 상기 관능화된 탄소 양자점은 이온 전도성 수지에 분산되어 있을 수 있다(도 1 참조).

- [0050] 내구성과, 이온전도성 및 기계적 물성이 모두 우수한 분리막을 확보하는 관점에서, 상기 탄소 양자점의 특성 또한 적절히 제어될 수 있다. 대표적인 특성은 크기와 활성층 내에서의 함량이다.
- [0051] 본 출원에서는 하나의 예시에서, 평균 크기가 1 nm 내지 20 nm의 범위 내인 관능화된 탄소 양자점을 적용할 수 있다. 상기 평균 크기는 다른 예시에서, 1 nm 내지 18 nm, 1 nm 내지 16 nm, 1 nm 내지 14 nm, 1 nm 내지 12 nm, 1 nm 내지 10 nm, 1 nm 내지 8 nm, 1 nm 내지 6 nm, 1 nm 내지 5 nm, 3 nm 내지 20 nm, 3 nm 내지 18 nm, 3 nm 내지 16 nm, 3 nm 내지 14 nm, 3 nm 내지 12 nm, 3 nm 내지 10 nm, 3 nm 내지 8 nm, 3 nm 내지 6 nm, 3 nm 내지 5 nm 또는 4 nm 내지 5 nm의 범위 내인 관능화된 탄소 양자점을 적용할 수 있다. 상기 평균 크기는, 공지의 입도 분석 방식을 통해 측정된 것일 수 있고, D50 입경을 의미할 수 있다. 상기 입경의 범위 내에서 우수한 전도성을 나타낼 수 있다.
- [0052] 상기 관능화된 탄소 양자점의 함량은 하나의 예시에서, 상기 이온 전도성 수지 100 중량부 대비 0.5 중량부 내지 20 중량부의 범위 내일 수 있다. 우수한 전도성과 기계적 물성을 고려할 때, 탄소 양자점의 함량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 활성층은 상기 이온 전도성 수지와 관능화된 탄소 양자점을 포함하는 조성물을 코팅하고 경화하는 방식 또는 상기 조성물을 건조하는 방식 등으로 제조할 수 있는데, 이 때 그 조성물에서의 상기 탄소 양자점의 함량에 따라 상기 활성층 내에서의 관능화된 탄소 양자점의 함량이 결정될 수 있다. 상기 함량은 다른 예시에서, 이온 전도성 수지 100 중량부 대비 1 중량부 내지 20 중량부, 2 중량부 내지 20 중량부, 3 중량부 내지 20 중량부, 5 중량부 내지 20 중량부, 1 중량부 내지 15 중량부, 1 중량부 내지 10 중량부, 1 중량부 내지 8 중량부 또는 1 중량부 내지 5 중량부일 수 있다.
- [0054] 상기 이온 전도성 수지의 특성은 특별히 제한되지 않는다. 하나의 예시에서, 상기 이온 전도성 수지의 분자량(Mw)은 20,000 g/mol 내지 300,000 g/mol일 수 있다. 다른 예시에서, 기계적 강도 및 공정의 편의를 고려할 때, 상기 이온 전도성 수지의 분자량(Mw)은 20,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 20,000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 20,000 g/mol 내지 150,000 g/mol, 20,000 g/mol 내지 100,000 g/mol, 20,000 g/mol 내지 80,000 g/mol, 20,000 g/mol 내지 70,000 g/mol, 20,000 g/mol 내지 60,000 g/mol, 30,000 g/mol 내지 60,000 g/mol 또는 40,000 g/mol 내지 60,000 g/mol일 수 있다.
- [0055] 본 출원의 분리막은 상기의 구성 외에도 분리막을 형성하는데 필요한 공지의 구성요소를 모두 포함할 수 있다.
- [0056] 본 출원은 또한 연료전지에 관한 것이다. 본 출원의 연료 전지는 본 출원의 분리막을 포함한다. 구체적으로, 본 출원의 연료전지는 고분자 전해질막 연료 전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)일 수 있다.
- [0057] 상기 연료 전지는 분리막으로서 본 출원의 분리막을 적용하는 것을 제외하고는, 공지된 것과 같은 구성을 가질 수 있다.
- [0058] 본 출원은 또한 물분해 장치에 관한 것이다. 본 출원의 물분해 장치는 본 출원의 분리막을 포함한다. 물분해 장치는 물의 전기분해에 의해 산소와 수소를 생성하는 화학반응을 진행하는 장치이다.
- [0059] 상기 물분해 장치는 분리막으로서 본 출원의 분리막을 적용하는 것을 제외하고는, 공지된 것과 같은 구성을 가질 수 있다.
- [0061] 이하 실시예를 통하여 본 출원을 구체적으로 설명하지만, 본 출원의 범위가 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 제조예 1. 술폰산기로 관능화된 탄소 양자점(s-CDs)
- [0064] 하기 순서에 따라 술폰화기가 표면에 도입된 탄소 양자점을 합성하였다.
- [0065] 포도당(glucose)을 물에 넣고, 대략 180 °C의 온도 및 대략 12 시간 동안 고압증기멸균기(autoclave)에서 수열 반응을 진행하여 탄소 양자점을 제조하였다. 상기 열처리 결과물을 여과 튜브(dialysis tube)로 여과하여, 탄소

양자점을 분리하였다. 분리된 탄소 양자점을 과량의 1 M 농도의 황산수용액과 혼합하였다. 상기 혼합물을 질소 분위기, 대략 70 °C의 온도에서 약 24시간 동안 환류 반응시켜 탄소 양자점에 관능기를 부여하였다.

[0066] 환류 반응물에 다량의 탈이온수(Deionized water, DI water)를 주입하는 방법으로 황산을 제거하여 관능화된 탄소 양자점을 수득하였다.

[0068] 제조예 2. 탄소 양자점(CDs)

[0069] 하기 순서에 따라 탄소 양자점을 합성하였다.

[0070] 포도당(glucose)을 물에 넣고, 대략 180 °C의 온도 및 대략 12 시간 동안 고압증기멸균기(autoclave)에서 수열 반응을 진행하여 탄소 양자점을 제조하였다. 상기 열처리 결과물을 여과 튜브(dialysis tube)로 여과하여, 탄소 양자점을 분리하였다.

[0072] 실시예 1. 분리막(s-CD3/sPEEK)

[0073] 다음의 순서로 분리막을 제조하였다.

[0074] 100 °C Oven에서 대략 24시간 동안 건조된 PEEK(Victrax사) 20g을 질소(N₂) 가스 공급, 50 °C, 250 rpm 교반 조건에서 황산수용액(Junsei사 GR등급 95 중량%) 400 mL와 혼합하였다. 증류수가 든 3L 비커를 얼음을 채운 bath에 담겨 온도를 저하시키고, 상기 증류수가 든 3L 비커에 상기 혼합물을 부어 침전시킨 후, 2000 rpm에서 대략 2시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물에서 미반응 황산을 제거하기 위하여 pH 7이 될 때까지 증류수로 수차례(7~8회) 세척하였다. 상기 세척된 혼합물을 비커에 옮겨 담아 100 °C의 가열 맨틀(heating mantel)에서 녹인 후, 살레에 옮겨 담아 100 °C Oven에서 대략 24시간 동안 건조하여 sPEEK을 제조하였다.

[0075] 부피비가 75:25가 되도록 물 및 에탄올을 각각 준비하고, 상기 건조된 sPEEK을 70 °C의 물에 먼저 넣고 대략 1 시간 동안 교반한 후, 에탄올을 넣어 혼합 용매(물:에탄올을 75:25의 부피 비율로 혼합한 용매)에 20 중량%의 농도가 되도록 sPEEK을 용해시킨 용액을 제조하였다.

[0076] 상기 용액에 제조예 1의 탄소 양자점을 3 중량%의 농도가 되도록 투입하였다. 그 후 탄소 양자점을 포함하는 용액을 상온(25 °C)에서 대략 30분 동안 초음파 처리(초음파세척기, Hwashin 410)하여 탄소 양자점을 분산시키고, 대략 6시간 정도 교반하였다. 교반 결과물을 유리 기판에 담은 다음, 진공 오븐에서 용매를 증발시켰다. 상기 유리 기판에 담긴 내용물을 꺼내어 분리막을 수득하였다.

[0078] 실시예 2. 분리막(s-CD5/sPEEK)

[0079] 탄소 양자점의 농도를 5 중량%로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 분리막을 제조하였다.

[0081] 실시예 3. 분리막(s-CD7/sPEEK)

[0082] 탄소 양자점의 농도를 7 중량%로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 분리막을 제조하였다.

[0084] 비교예 1. 분리막(sPEEK)

[0085] 탄소 양자점을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 분리막을 제조하였다.

[0087] 비교예 2. 분리막(CD5/sPEEK)

[0088] 제조예 2의 탄소 양자점을 5 중량%의 농도로 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 분리막을 제조하였다.

- [0090] 실험예
- [0091] 1. FT-IR(푸리에변환 적외선 분광분석)
- [0092] 제조예의 탄소 양자점의 FT-IR은 Nicolet IR 200 FT-IR spectrometer (Thermo Scientific)를 이용하여 측정하였다.
- [0094] 2. XPS(X선 광전자 분광분석)
- [0095] 제조예의 탄소 양자점의 XPS는 K-alpha (ThermoFisher)를 이용하여 측정하였다.
- [0097] 3. TEM(투과전자현미경)
- [0098] 제조예의 탄소 양자점의 TEM은 H-8100 (Hitachi)를 이용하여 측정하였다.
- [0100] 4. AFM(원자간력현미경)
- [0101] 제조예의 탄소 양자점의 AFM은 Dimension 3100 (Veeco)를 이용하여 측정하였다.
- [0103] 5. SEM(원자간력현미경)
- [0104] 실시예의 분리막의 활성층 측의 SEM 사진은 JSM-6500F (JEOL)를 이용하여 측정하였다.
- [0106] 6. 흡수율(Water uptake) 평가
- [0107] 흡수율 평가는 분리막을 상온(25 ℃)의 물에 넣고 대략 24시간 후에 질량 증가율을 측정하여 평가하였다.
- [0109] 7. 분리막 이온 전도도(proton conductivity) 평가
- [0110] 분리막 이온 전도도 평가는 LCR meter (GW Instek, LCR-819)를 이용하여, 100 % 상대 습도, 25 ℃ 온도 조건, 1M 황산수용액 전해질 조건하에서 측정하였다.
- [0112] 8. 분리막의 인장 강도(tensile strength) 평가
- [0113] 실시예 및 비교예의 분리막의 인장 강도는 ASTM D882 측정 규준에 의거하여 대략 250 μm 두께의 분리막에 대하여 평가하였다.
- [0115] 도 2는 제조예 1의 탄소 양자점(s-CDs)과, 제조예 2의 탄소 양자점(CDs)의 FT-IR(푸리에변환 적외선 분광분석) 결과를 나타낸 그래프이다. 도 2를 참고하면, 제조예 1의 탄소 양자점은 약 1130 cm^{-1} 및 1220 cm^{-1} 부근에서 황산 $-\text{SO}_3\text{H}$ 의 $\text{S}=\text{O}$ 특성 피크가 관찰되었다.
- [0116] 도 3은 제조예 1의 탄소 양자점과, 제조예 2의 탄소 양자점의 XPS(X선 광전자 분광분석)결과를 나타낸 그래프이다. 도 3을 참고하면, 제조예 1의 탄소 양자점에 대해서만 황(S)의 특성 피크인 233 eV(S2s) 및 170 eV(S2p)의 결합 에너지에 해당하는 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0117] 이를 통해, 제조예 1의 탄소 양자점은 탄소 양자점에 술폰산기가 도입된 것을 확인하였다.
- [0119] 도 4는 제조예 1의 탄소 양자점의 TEM(투과전자현미경) 사진 및 입도 분석 결과를 나타낸 그래프이고, 도 5는

제조예 1의 탄소 양자점의 AFM(원자간력현미경) 사진 및 이에 따른 입도 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0120] 도 4 및 5를 통해서, 제조예 1의 탄소 양자점은 결정질 탄소를 포함하는 점을 확인할 수 있고(도 4의 (a) 및 (b) 참조), 그 평균 크기(D50 입경)는 대략 4.5 nm(도 4의 (c) 참조) 또는 대략 4 nm(도 5 참조)를 확인할 수 있었다.

[0122] 도 6은 실시예 1 및 비교예 1의 분리막의 활성층 표면측 SEM(주사전자현미경) 사진이다. 외관상 크게 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 관능화된 탄소 양자점을 적용하더라도 분리막의 표면 형태(morphology)에는 영향이 없는 것을 알 수 있었다.

[0124] 도 7은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 분리막의 함수율 실험 결과를 나타낸 그래프이다. 실시예 및 비교예 모두 유사 수준의 함수율을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 탄소 양자점을 첨가하더라도 분리막 함수율에는 영향이 없는 것을 알 수 있었다.

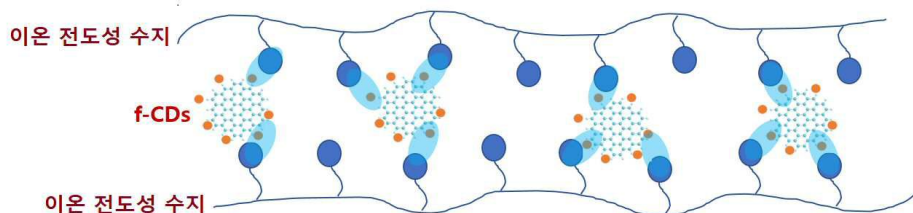
[0126] 도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 분리막의 온도에 따른 이온 전도도를 도시한 그래프이다. 도 8을 통해 탄소 양자점을 첨가하지 않은 것 대비 첨가한 분리막의 이온 전도도가 향상되고, 탄소 양자점이 관능화되면 이온 전도도가 월등히 향상되는 것을 확인할 수 있었다(비교예 2 vs 실시예 2). 특히 관능화된 탄소 양자점의 농도가 대략 5 중량%인 실시예 2가 가장 높은 이온 전도도 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 관능화된 탄소 양자점을 적용한 활성층은 우수한 이온 전도도를 나타낼 수 있고, 그 함량이 특정되는 경우보다 향상된 이온 전도도를 가질 수 있음을 알 수 있었다.

[0128] 도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 분리막의 인장 강도를 도시한 그래프이다. 도 9를 통해 관능화된 탄소 양자점을 적용하는 경우, 그 함량이 증가할수록 인장 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 동일 함량을 적용한다면 보통의 탄소 양자점보다 관능화된 탄소 양자점을 적용한 것이 보다 높은 인장 강도를 가지는 것(실시예 2 vs 비교예 2)을 확인할 수 있었다.

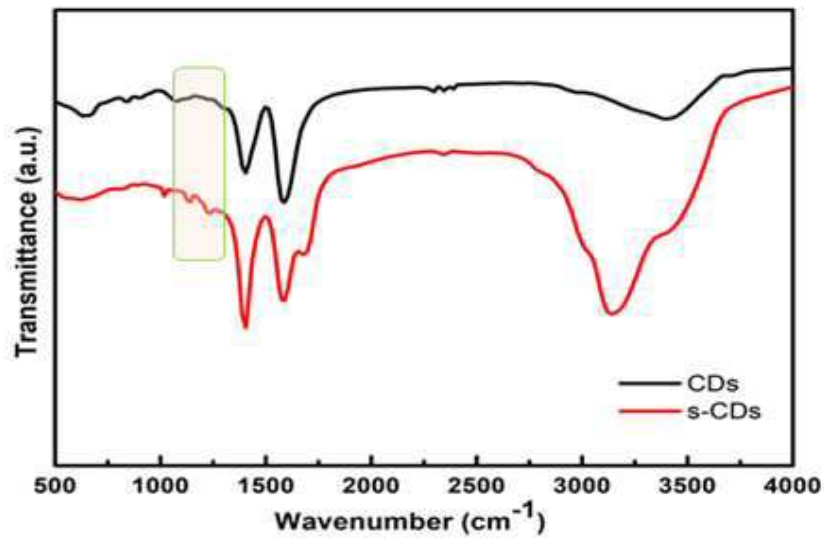
[0129] 이를 통해, 특정 고분자를 갖는 분리막에 탄소 양자점을 적용하면 탄소 양자점을 적용하지 않은 경우 대비 향상된 기계적 물성을 가지는 것을 알 수 있었으며, 나아가 관능화된 탄소 양자점을 적용하면 동일 함량 대비 향상된 기계적 물성을 가질 수 있음을 알 수 있었다.

도면

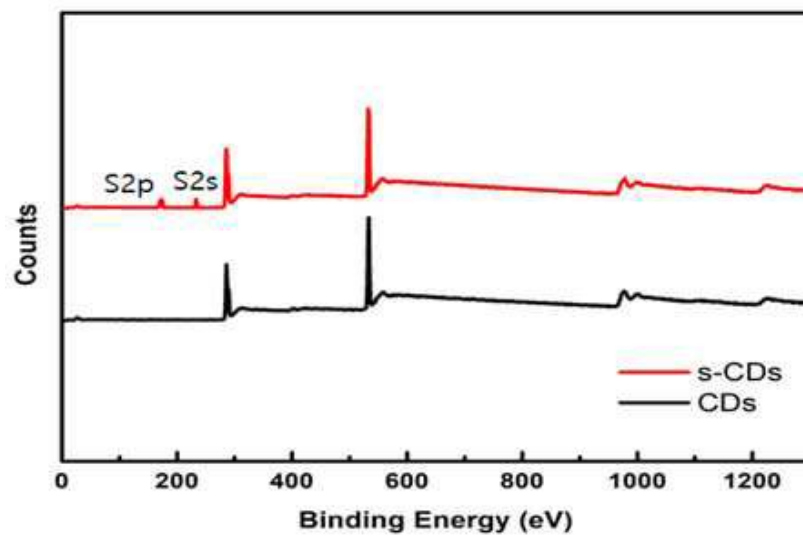
도면1



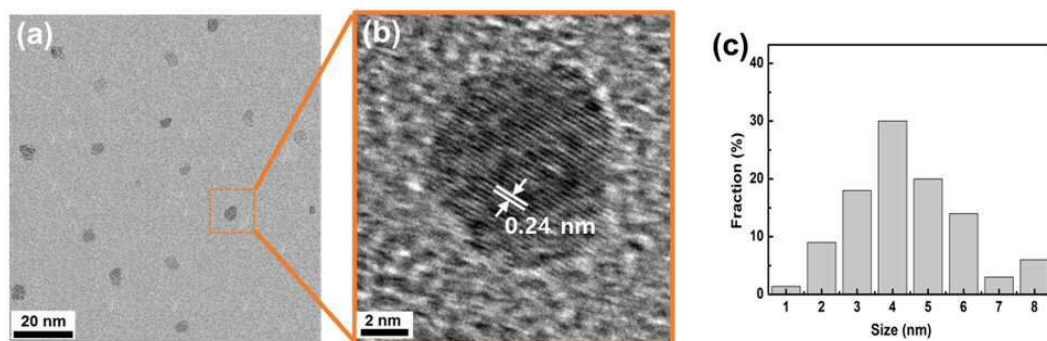
도면2



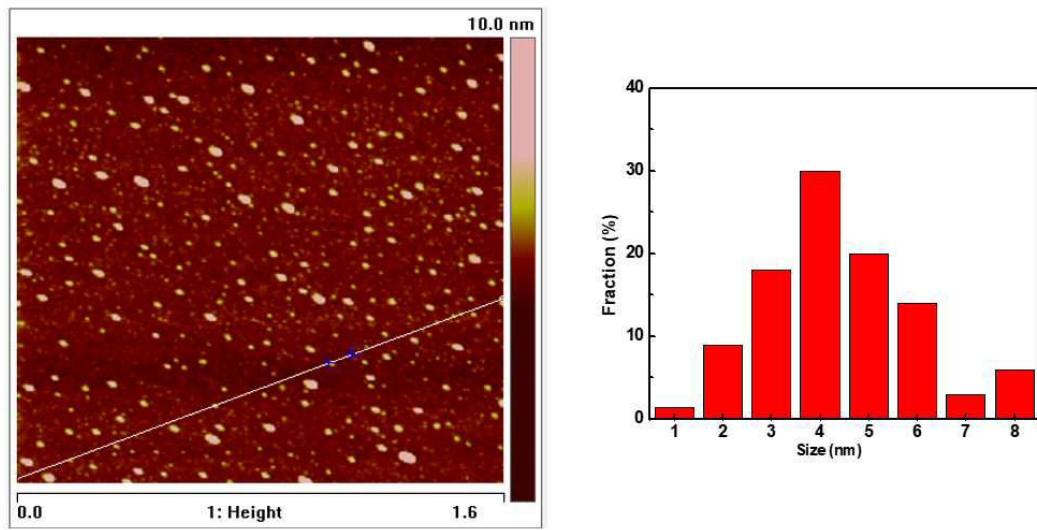
도면3



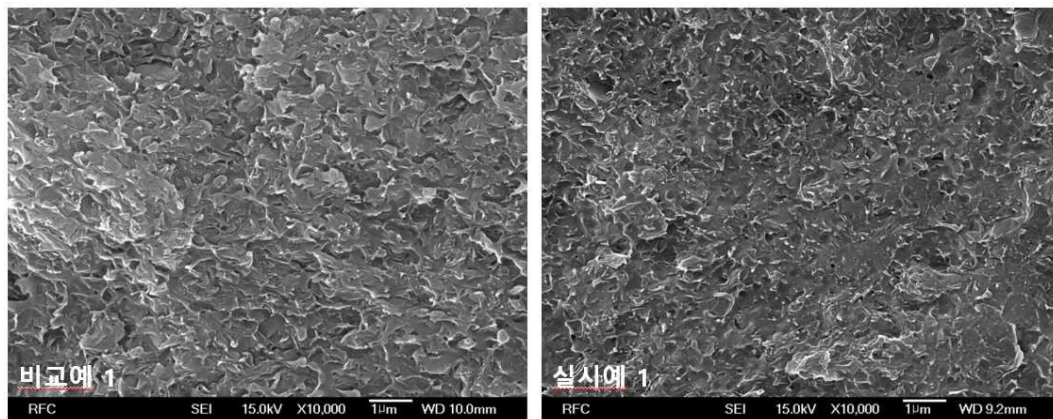
도면4



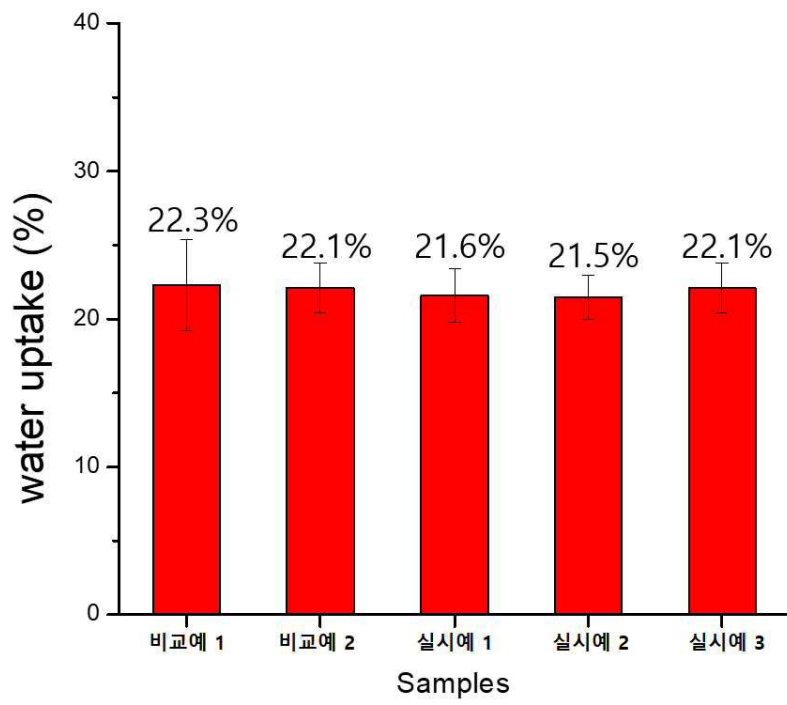
도면5



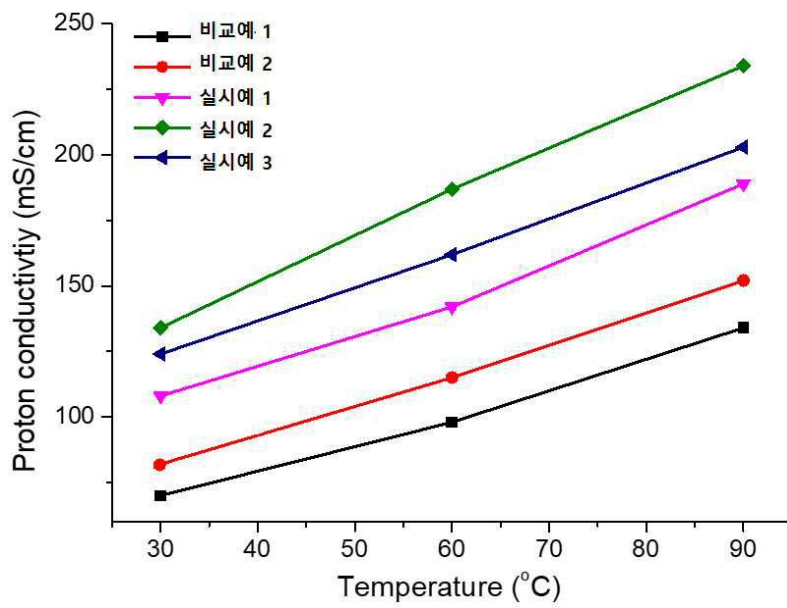
도면6



도면7



도면8



도면9

