

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0091725
(43) 공개일자 2022년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) C08K 9/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2262 (2013.01)
C08K 3/042 (2017.05)
(21) 출원번호 10-2020-0182723
(22) 출원일자 2020년12월24일
심사청구일자 2020년12월24일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
최용석
전북 완주군 봉동읍 추동로 92
김기현
경남 진주시 에나로 146
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 과불화술폰산 이오노머가 그래프트된 그래핀 옥사이드를 포함하는 양이온 교환막 및 이를 이용한 용도

(57) 요약

본 발명은 수전해 시스템용 양이온 교환막에 관한 것으로, 특히 양이온 전도도를 향상시키고, 치수 안정성을 향상시켜 양호한 내구성을 보이며 동시에 열 안정성을 향상시켜 상기 수전해 시스템의 성능을 향상시키는 양이온 교환막에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 9/04 (2013.01)

C08K 9/08 (2013.01)

C25B 13/08 (2013.01)

(72) 발명자

남상용

경남 사천시 정동면 반룡1로 52

김미정

경남 김해시 평전로94번길 3-10

고한솔

경남 창원시 진해구 석동로 60

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115692
과제번호	2019M3E6A1064797
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	수소에너지혁신기술개발(R&D)
연구과제명	나노 상분리기반 고성능 랜덤/가지형 고분자 전해질막 개발
기 여 율	45/100
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711108616
과제번호	2019R1F1A1060550
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	성능 및 내구성 조절이 용이한 양이온 교환 막 개발을 위한 이온 전도성 고분자 합
성 및 구조설계	
기 여 율	45/100
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345321165
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	그린에너지융합연구소
기 여 율	10/100
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

과불화술폰산 이오노머;
그래핀 옥사이드; 및
탄화수소계 기저 고분자를 포함하는 탄화수소계 기반 양이온 교환막.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 과불화술폰산 이오노머는 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로[2-(플루오로술폰에톡시)프로필비닐 에테르](Tetrafluoroethylene-perfluoro[2-(fluorosulfonylethoxy)propylvinyl ether], 술폰화된 스티렌에틸렌-부틸렌-스티렌(sulfonated styrene-ethylene-butylene-styrene, SEBS), 술폰화된 스티렌-에틸렌(sulfonated styrene-ethylene), 폴리아릴렌에테르술폰(poly arylene ether sulfone), 술폰화된 폴리아릴렌에테르에테르케톤(sulfonated poly arylene ether ether ketone, PEEK), 술폰페닐화된 폴리술폰(sulfophenylated polysulfone) 및 폴리소듐 4-스티렌술포네이트(poly sodium 4-styrenesulfonate, PSS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종으로부터 선택되는 탄화수소계 기반 양이온 교환막.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 탄화수소계 기저 고분자는 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(sulfonated poly(arylene ether sulfone); SPAES), 술폰화된 폴리(에테르 에테르 케톤) 공중합체(sulfonated poly(ether ether ketone); SPEEK), 술폰화된 폴리아미드(sulfonated polyimide; SPI), 술폰화된 폴리술폰(sulfonated polysulfone; SPS), 술폰화된 폴리페닐렌(sulfonated polyphenylene; SPP) 및 술폰화된 폴리(아릴렌 설파이드 술폰)(sulfonated poly(arylene sulfide sulfone); SPASS)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄화수소계 기반 양이온 교환막.

청구항 4

(S1) 과불화술폰산 이오노머를 그래핀 옥사이드 표면에 그래프트하는 단계; 및
(S2) 상기 그래핀 옥사이드 표면에 그래프트된 과불화술폰산 이오노머를 기저 고분자에 분산시키는 단계;
를 포함하는 탄화수소계 기반 양이온 교환막의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
(S1)에서 상기 그래프트 단계는 안정 자유 라디칼 중합(SFRP: Stable free radical polymerization), 원자이동 라디칼 부착(ATRA: Atom Transfer Radical Adhesion), 가역 첨가 단편 사슬 이동(RAFT: Reversible addition fragmentation chain transfer 및 니트록사이드 매개 중합(NMP: nitroxide-mediated polymerization)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 수행되는 탄화수소계 기반 양이온 교환막의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 그래핀 옥사이드 표면에 그래프트된 과불화술폰산 이오노머는 상기 탄화수소계 기저 고분자 100 중량부에 대해 0.1 중량부 내지 3 중량부 범위의 양으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 탄화수소계 기반 양이온 교환막의

제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수전해 시스템용 양이온 교환막에 관한 것으로, 특히 양이온 전도도를 향상시키고, 치수 안정성을 향상시켜 양호한 내구성을 보이며 동시에 열 안정성을 향상시켜 상기 수전해 시스템의 성능을 향상시키는 양이온 교환막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 양이온 교환막 연료전지(PEMFCs)의 양이온 교환막은 고정식, 운송용 및 휴대용 어플리케이션을 위한 깨끗하고 효율적인 에너지 변환 장치로 최근 수년 동안 집중적으로 연구되어왔다. 양이온 교환막은 연료전지 기술의 핵심 요소로서, 산화 전극에서 환원 전극으로의 양이온 전도 매개체로 활용되는 동시에 수소와 산소의 분리막 역할을 수행한다. 연료전지용 양이온 교환막은 과불소계 기반 고분자인 막인 듀폰(Dupont)사의 나피온(Nafion) 및 고어사의 고어막이 상업적으로 주류를 이루고 있다. 이에 따라 국내 연료전지용 양이온 교환막은 수입에 의존하고 있으며, 과불소계 기반 고분자의 높은 가격은 국내 연료전지 자동차 보급에 걸림돌로 작용하고 있다.

[0003] 이러한 과불소계 기반 양이온 교환막의 높은 연료 투과율, 높은 가격 등의 단점을 극복하기 위하여 이를 대체하는 탄화수소계 기반 양이온 교환막 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 탄화수소계 기반 양이온 교환막은 낮은 연료투과율, 저렴한 가격 등의 장점이 있지만, 저습구간에서 과불소계 양이온 교환막 대비 낮은 양이온 전도도를 갖는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 높은 술폰화도(Degree of sulfonation)를 갖는 고분자를 활용한 탄화수소계 기반 양이온 교환막이 활용될 수 있는데, 이 경우 고분자의 높은 술폰화도로 인하여 양이온 교환막의 치수 안정성이 크게 감소하는 문제가 발생한다. 따라서 탄화수소계 기반 양이온 교환막의 양이온 전도도 향상 및 안정성 향상을 동시에 달성하기 위해 충전제가 활용된다.

[0005] 그래핀 옥사이드(GO)는 탄화수소계 기반 양이온 교환막에 활용되는 대표적인 충전제이다. 한국공개특허 제 2013-0027907 호는 연료전지용 탄화수소계 복합 전해질막에 관한 것으로, 탄화수소계 전해질막에 그래핀 나노구조체를 함침시킨 구조로 형성된 복합 전해질막층을 적어도 한 층 이상 포함하는 탄화수소계 복합 전해질막이다.

[0006] 또한, 중국공개특허 제 106505232 호는 그래핀 옥사이드가 가교 결합된 술폰화 폴리이미드 양이온 교환막에 관한 것으로서, 특정 함량의 아미노기를 갖는 술폰화 폴리이미드를 합성하고, 그래핀 옥사이드를 첨가하여 제조한다.

[0007] 그러나 이와 같이 개질되지 않은 그래핀 옥사이드를 충전제로 직접 활용할 경우, 기저 고분자와의 낮은 상용성 및 양이온 교환 부위의 부족으로 효과적인 성능 향상이 이루어지지 않는다. 따라서 그래핀 옥사이드가 양이온 교환막의 충전제로 활용되기 위해서는 그래핀 옥사이드의 개질을 통한 기저 고분자와의 상용성 증대 및 양이온 교환 부위의 도입이 이루어져야 한다.

[0008] 따라서, 진술한 문제점을 보완하기 위해 본 발명가들은 양이온 전도도를 향상시키고, 치수 안정성을 향상시켜 양호한 내구성을 보이며 동시에 열 안정성을 향상시켜 상기 수전해 시스템의 성능을 향상시키는 양이온 교환막의 개발이 시급하다 인식하여, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR10-2008-0036149A

(특허문헌 0002) JP4323535B9

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 열 안정성을 향상시키고, 양이온 전도도를 향상시키고, 치수 안정성을 향상시켜 양호한 내구성을 보이며 동시에 열 안정성을 향상시켜 상기 수전해 시스템의 성능을 향상시키는 양이온 교환막에 관한 것이다.

[0011] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 양이온 전도도와 안정성이 동시에 향상된 양이온 교환막을 제공한다.

[0013] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0014] 본 발명은 과불화술폰산 이오노머; 그래핀 옥사이드; 및 탄화수소계 기저 고분자를 포함하는 탄화수소계 기반 양이온 교환막을 제공한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 과불화술폰산 이오노머는 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로[2-(플루오로술폰에톡시)프로필비닐 에테르](Tetrafluoroethylene-perfluoro[2-(fluorosulfonylethoxy)propylvinyl ether]), 술폰화된 스티렌에틸렌-부틸렌-스티렌(sulfonated styrene-ethylene-butylene-styrene, SEBS), 술폰화된 스티렌-에틸렌(sulfonated styrene-ethylene), 폴리아릴렌에테르술폰(poly arylene ether sulfone), 술폰화된 폴리아릴렌에테르에테르케톤(sulfonated poly arylene ether ether ketone, PEEK), 술폰페닐화된 폴리술폰(sulfophenylated polysulfone) 및 폴리소듐 4-스티렌술폰레이트(poly sodium 4-styrenesulfonate, PSS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상으로부터 선택된다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 탄화수소계 기저 고분자는 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(sulfonated poly(arylene ether sulfone); SPAES), 술폰화된 폴리(에테르 에테르 케톤) 공중합체(sulfonated poly(ether ether ketone); SPEEK), 술폰화된 폴리이미드(sulfonated polyimide; SPI), 술폰화된 폴리술폰(sulfonated polysulfone; SPS), 술폰화된 폴리페닐렌(sulfonated polyphenylene; SPP) 및 술폰화된 폴리(아릴렌 설파이드 술폰)(sulfonated poly(arylene sulfide sulfone); SPASS)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0017] 본 발명은

[0018] (S1) 과불화술폰산 이오노머를 그래핀 옥사이드 표면에 그래프트하는 단계; 및

[0019] (S2) 상기 그래핀 옥사이드 표면에 그래프트된 과불화술폰산 이오노머를 기저 고분자에 분산시키는 단계;

[0020] 를 포함하는 탄화수소계 기반 양이온 교환막의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 그래프트 단계는 안정 자유 라디칼 중합(SFRP: Stable free radical polymerization), 원자이동 라디칼 부착(ATRA: Atom Transfer Radical Adhesion), 가역 첨가 단편 사슬 이동(RAFT: Reversible addition fragmentation chain transfer) 및 니트록사이드 매개 중합(NMP: nitroxide-mediated polymerization)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 수행될 수 있다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 그래핀 옥사이드 표면에 그래프트된 과불화술폰산 이오노머는 상기 탄화수소계 기저 고분자 100 중량부에 대해 0.1 중량부 내지 3 중량부 범위의 양으로 첨가된다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 수전해 시스템용 양이온 교환막은 양이온 전도도를 향상시키고, 치수 안정성을 향상시켜 양호한 내구성을 보이며 동시에 열 안정성을 향상시켜 상기 수전해 시스템의 성능을 향상시킨다.

[0024] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예 3의 막의 이미지이다.

도 2는 비교예 1의 선행막의 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3 및 4의 양이온 교환막 및 비교예 1의 선형막의 양이온 전도도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 3 및 4의 양이온 교환막 및 비교예 1의 선형막의 수전해 셀의 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 나피온, 그래핀 옥사이드 및 나피온-그래핀 옥사이드의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 6은 그래핀 옥사이드 및 나피온-그래핀 옥사이드의 XPS 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예 2에 따라 합성된 기저 고분자의 ^1H NMR 스펙트럼이다.

도 8은 그래핀 옥사이드 및 나피온-그래핀 옥사이드의 TGA 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[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 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0028] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0029] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0030] 탄화수소계 기반 양이온 교환막

[0031] 본 발명은 과불화술폰산 이오노머; 그래핀 옥사이드; 및 탄화수소계 기저 고분자를 포함하는 탄화수소계 기반 양이온 교환막을 제공한다.

[0032] 상기 과불화술폰산 이오노머는 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로[2-(플루오로술폰에톡시)프로필비닐 에테르](Tetrafluoroethylene-perfluoro[2-(fluorosulfonylethoxy)propylvinyl ether]), 술폰화된 스티렌에틸렌-부틸렌-스티렌(sulfonated styrene-ethylene-butylene-styrene, SEBS), 술폰화된 스티렌-에틸렌(sulfonated styrene-ethylene), 폴리아릴렌에테르술폰(poly arylene ether sulfone), 술폰화된 폴리아릴렌에테르에테르케톤(sulfonated poly arylene ether ether ketone, PEEK) 및 술폰페닐화된 폴리술폰(sulfophenylated polysulfone) 및 폴리소듐 4-스티렌술폰레이트(poly sodium 4-styrenesulfonate, PSS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 과불화술폰산 이오노머는 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로[2-(플루오로술폰에톡시)프로필비닐 에테르](Tetrafluoroethylene-perfluoro[2-(fluorosulfonylethoxy)propylvinyl ether])일 수 있다.

[0033] 상기 과불화술폰산 이오노머는 술폰산 작용기의 존재로 인해 pH가 1 초과 6 이하인 것이 바람직하고, pH가 2 초과 6 이하인 것이면 더욱 바람직하다. 상기 과불화술폰산 이오노머의 술폰산 작용기는 최종 수득된 탄화수소계 양이온 교환막의 양이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0034] 상기 그래핀 옥사이드는 그래핀의 산화물로서, 산소 함유 관능기들을 갖는 흑연의 단분자 층이며, 판상 구조를 갖는다.

[0035] 상기 그래핀 옥사이드의 관능기는 그래핀 옥사이드의 표면 또는 가장자리에 존재하는 관능기일 수 있고, 특히 에폭시기는 과불화술폰산 이오노머의 관능기와 반응하여 결합을 형성할 수 있다.

- [0036] 상기 과불화술폰산 이오노머는 그래핀 옥사이드와 화학적 결합을 통해 도입될 수 있으며, 화학적 결합 중에서도 공유 결합을 통해 도입될 수 있다.
- [0037] 상기 그래핀 옥사이드에 도입된 과불화술폰산 이오노머는 이하에서 과불화술폰산 이오노머-그래핀 옥사이드로 지칭되고, 이는 본 발명에서 충전제로 사용될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 충전제는 술폰산기가 도입된 상기 그래핀 옥사이드를 포함하는 것을 특징으로 하고, 양이온 교환막의 제조에 사용될 수 있다. 술폰산기를 도입하지 않은 그래핀 옥사이드를 충전제로 사용할 경우, 기저 고분자와의 낮은 상용성과 양이온 교환 부위의 부족으로 인해 양호한 성능의 교환막을 수득하기가 용이하지 않을 수 있다.
- [0039] 상기 과불화술폰산 이오노머는 안정 자유 라디칼 중합(SFRP: Stable free radical polymerization), 원자이동 라디칼 부착(ATRA: Atom Transfer Radical Adhesion), 가역 첨가 단편 사슬 이동(RAFT: Reversible addition fragmentation chain transfer 및 니트록사이드 매개 중합(NMP: nitroxide-mediated polymerization)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 그래핀 옥사이드 표면 상에 그래프트될 수 있다.
- [0040] 상기 과불화술폰산 이오노머에 대한 상기 그래핀 옥사이드의 중량비는 1:1 내지 1:2 일 수 있고, 바람직하게는 1:1 내지 1:1.5 일 수 있다. 이때, 상기 과불화술폰산 이오노머의 산기가 충분히 도입되어 양이온 교환막은 우수한 양이온 전도도를 나타낼 수 있다. 그러나, 상기 과불화술폰산 이오노머에 대한 상기 그래핀 옥사이드의 중량비가 1:1 미만인 경우, 양이온 교환막은 향상된 양이온 전도도가 나타나지 않을 수 있으며, 상기 과불화술폰산 이오노머에 대한 상기 그래핀 옥사이드의 중량비가 1:2 초과인 경우, 상기 과불화술폰산 이오노머가 모두 첨가될 수 없어 잔류하는 과불화술폰산 이오노머가 발생할 수 있다.
- [0041] 상기 탄화수소계 기저 고분자는 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(sulfonated poly(arylene ether sulfone); SPAES), 술폰화된 폴리(에테르 케톤) 공중합체(sulfonated poly(ether ether ketone); SPEEK), 술폰화된 폴리이미드(sulfonated polyimide; SPI), 술폰화된 폴리술폰(sulfonated polysulfone; SPS), 술폰화된 폴리페닐렌(sulfonated polyphenylene; SPP), 술폰화된 폴리(아릴렌 설파이드 술폰)(sulfonated poly(arylene sulfide sulfone); SPASS) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 탄화수소계 기저 고분자는 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(sulfonated poly(arylene ether sulfone); SPAES)일 수 있다.
- [0042] 상기 기저 고분자는 당업계에 공지된 통상의 촉매, 예컨대 탄산칼륨, 탄산칼슘, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 나트륨알콕사이드, 칼륨알콕사이드 및 불화세슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매 하에서 합성될 수 있다.
- [0043] 상기 기저 고분자는 당업계에 공지된 통상의 극성 용매, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 아세토니트릴 및 디메틸설폭사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 용매 하에서 합성될 수 있다.
- [0044] 상기 기저 고분자는 당업계에 공지된 통상의 시약, 예컨대 벤젠 (benzene), 톨루엔 (toluene), 자일렌 (xylene), n-헵탄 (n-heptane), 사이클로헵탄 (cycloheptane), 사이클로헵텐 (cycloheptene), 1-헵텐 (1-heptene), 에틸-벤젠 (ethyl-benzene), 메틸-사이클로헥산 (methyl-cyclohexane), n-부틸 아세테이트 (n-butyl acetate), 이소부틸 아세테이트 (isobutyl acetate), 이소부틸 아크릴레이트 (isobutyl acrylate), n-프로필 아세테이트 (n-propyl acetate), 이소프로필 아세테이트 (isopropyl acetate), 메틸 이소부틸 케톤 (methyl isobutyl ketone), 2-메틸-1-헵텐 (2-methyl-1-heptene), 6-메틸-1-헵텐 (6-methyl-1-heptene), 4-메틸-1-헵텐 (4-methyl-1-heptene), 2-에틸-1-헥센 (2-ethyl-1-hexene), 에틸사이클로펜탄 (ethylcyclopentane) 및 이소프로필-부틸-에테르 (isopropyl-butyl-ether)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 시약 하에서 합성될 수 있다.
- [0045] 상기 기저 고분자는 120 내지 240℃ 의 온도에서 합성될 수 있다. 바람직하게는, 상기 기저 고분자는 140 내지 200℃ 의 온도에서 합성될 수 있다.
- [0046] 상기 기저 고분자는 1시간 내지 60시간 동안 합성될 수 있다. 바람직하게는, 상기 기저 고분자는 4시간 내지 50시간 동안 합성될 수 있다.
- [0047] **탄화수소계 기반 양이온 교환막의 제조 방법**
- [0048] 본 발명은

- [0049] (S1) 과불화술폰산 이오노머를 그래핀 옥사이드 표면에 그래프트하는 단계; 및
- [0050] (S2) 상기 그래핀 옥사이드 표면에 그래프트된 과불화술폰산 이오노머를 기저 고분자에 분산시키는 단계;
- [0051] 를 포함하는 탄화수소계 기반 양이온 교환막의 제조 방법을 제공한다.
- [0052] 또한 탄화수소계 기반 양이온 교환막의 제조 방법의 상기 (S1) 단계는
- [0053] (S1A) 그래핀 옥사이드를 용매 내에 용해시키는 단계;
- [0054] (S1B) 과불화술폰산 이오노머를 첨가하는 단계; 및
- [0055] (S1C) 용액을 교반한 후 정제하는 단계;
- [0056] 를 포함한다.
- [0057] 상기 (S1A) 단계에서 상기 용해 단계는 당업자가 용해에 적합한 적절한 장비를 선택하여 수행될 수 있으며, 이때 용해를 위해 사용되는 용매는 물, 이소프로판올, 아이소프로필 알코올, 아세톤 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0058] 상기 (S1B) 단계에서 첨가되는 과불화술폰산 이오노머에 대한 그래핀 옥사이드의 중량비는 1:1 내지 1:2 일 수 있고, 바람직하게는 1:1 내지 1:1.5 일 수 있다.
- [0059] 상기 (S1B) 단계 이후, 촉매로서 브롬화구리, 염화구리, 요오드화구리, 트리플루오로메탄술폰산구리, 염화제이구리 및 브롬화제이구리로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 첨가될 수 있다.
- [0060] 상기 촉매 첨가 단계 후, 리간드로서 2,2 '-바이피리딘, 페난트롤린, 에틸렌디아민 및 아세틸아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 첨가될 수 있다.
- [0061] 상기 (S1C) 단계에서, 교반 시간은 12시간 내지 48시간일 수 있고, 보다 바람직하게는 교반 시간은 18시간 내지 36시간일 수 있다.
- [0062] 상기 (S1C) 단계에서, 상기 과불화술폰산 이오노머와 상기 그래핀 옥사이드의 그래프트 반응 온도는 60 내지 100℃ 일 수 있고, 바람직하게는 반응 온도는 75 내지 85℃ 일 수 있다.
- [0063] 상기 교반 단계는 당업자에게 알려진 임의의 기기, 예컨대 소니케이터(sonicator), 호모게나이저(homogenizer) 또는 디스퍼서(disperser)를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0064] 최종적으로, 상기 교반 단계 후, 당업계에 알려진 정제 방법, 예컨대 원심분리, 여과 또는 응집 등의 방법으로 정제를 수행할 수 있다. 이때, 상기 정제 단계는 당업자가 적절한 횟수를 선택할 수 있으며, 이에 제한되지 않으나, 단회 또는 복수회로 수행될 수 있다.
- [0065] 상기 (S2) 단계는 상기 (S1) 단계에서 수득된 과불화술폰산 이오노머-그래핀 옥사이드를 상기 기저 고분자 상에 분산시키는 단계이다.
- [0066] 상기 (S2) 단계에서, 상기 과불화술폰산 이오노머-그래핀 옥사이드는 상기 탄화수소계 기저 고분자 100 중량부에 대해 0.1 중량부 내지 3 중량부 범위로 첨가될 수 있고, 바람직하게는 상기 탄화수소계 기저 고분자 100 중량부에 대 0.5 중량부 내지 1.5 중량부 범위로 첨가될 수 있다.
- [0067] **양이온 교환막**
- [0068] 본 발명의 상기 과불화술폰산 이오노머-그래핀 옥사이드를 포함하는 양이온 교환막은 양이온 전도도를 향상시키고, 치수 안정성을 향상시켜 양호한 내구성을 보이며 동시에 열 안정성을 향상시켜 상기 수전해 시스템의 성능을 향상시킨다.
- [0069] 또한, 그래핀 옥사이드의 환상 구조 및 라디칼 스캐빈징(radical scavenging) 효과로 인해 산화 안정성이 향상될 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명의 상기 과불화술폰산 이오노머-그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드에 술폰산기를 도입하여, 기저 고분자와의 상용성을 증가시키고, 본 발명의 충전제를 기저 고분자에 첨가함으로써 양이온 교환막의 인장 강도를 증가시킬 수 있다.
- [0071] 또한, 친수성과 소수성의 나노 상 분리 구조가 뛰어난 과불화술폰산 이오노머로 인해 상기 과불화술폰산 이오노

머-그래핀 옥사이드는 기저 고분자에 잘 분산되어 양이온 교환막의 양이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0072] 상기와 같이 성능이 개선된 본 발명의 양이온 교환막은 수전해 시스템, 고분자 전해질 연료전지, 바나듐 흐름전지 등 이온교환막이 사용되는 모든 분야에서 적용가능할 수 있다.

[0073] 상기 양이온 교환막은 수전해 시스템에서 양이온 또는 양성자의 전도 매개체로서 활용되는 막으로서, 전극에서 발생하는 수소 이온의 전도 매개체로 활용되는 동시에 수소와 산소의 분리막 역할을 수행하는 막을 의미한다.

[0074] 상기 양이온 교환막은 수전해 시스템 이외에 고분자 전해질 연료전지, 바나듐 흐름전지 등에서 이용된다.

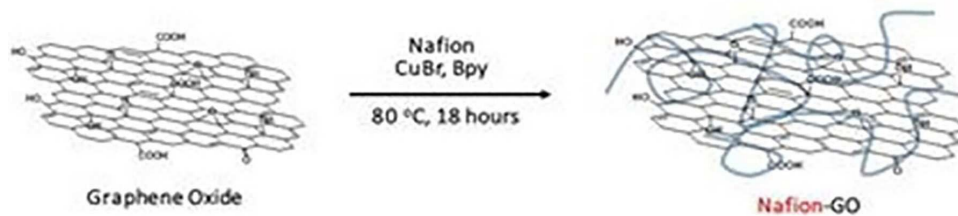
[0075] 상기 수전해 시스템이란 전력을 이용하여 물을 분해하여 수소를 제조하는 시스템을 의미한다.

[0077] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해 질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려 주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0078] 나피온-GO 합성

[0079] 그래핀 옥사이드(0.1g)를 아이소프로판올-물 혼합용액 20 ml가 포함된 100ml 등근 바닥 플라스크에 투입 후 소니케이터(sonicator)를 이용하여 1시간 동안 분산하였다. 이후, 나피온(20wt%) 용액 1.5 g을 투입하고 다시 1시간동안 소니케이터를 이용하여 분산하였다. 3회의 냉각 해동 펌프 탈기(freeze-pump-thaw degassing)를 통해 내부의 산소를 제거하고 질소 분위기로 유지한 다음, CuBr을 첨가하고, 냉각 해동 펌프를 진행한 후 다시 2,2'-바이피리딜(2,2'-bipyridyl)을 투입 후 냉각 해동 펌프를 진행하였다. 80℃에서 24시간 교반하여 반응하였으며, 반응 이후 원심분리기 (10000rpm)를 이용하여 나피온-GO를 수득하였다.

[0080] [반응식 1]



[0081]

[0082] 제조된 나피온-GO의 분석

[0083] FT-IR

[0084] GO, 나피온 및 나피온-GO의 화학 구조를 FT-IR 분광학에 의해 확인하였다. GO의 FT-IR 스펙트럼에서, 약 $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ 에서 카르복실기의 C=O 신축 진동 밴드, $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ 에서 방향족 기의 C=C 신축 진동 밴드가 관찰될 수 있다. 나피온의 FT-IR 스펙트럼에서, 약 $\sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ 에서 비대칭 CF_2 의 밴드, 약 $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ 에서 대칭 CF_2 의 밴드가 관찰될 수 있다. 나피온-GO의 FT-IR 스펙트럼에서, 약 $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크는 나피온이 GO 표면에 양호하게 도입되었음을 보여준다. 상기 결과는 도 5에서 확인할 수 있다.

[0085] XPS

[0086] 도 6은 GO와 나피온-GO의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 나피온-GO의 조사 스펙트럼에서 C-F, C-F₂, C-F₃, 및 -OCFSO₂-의 기가 확인되고, 이는 나피온이 GO 표면에 양호하게 도입되었음을 보여준다.

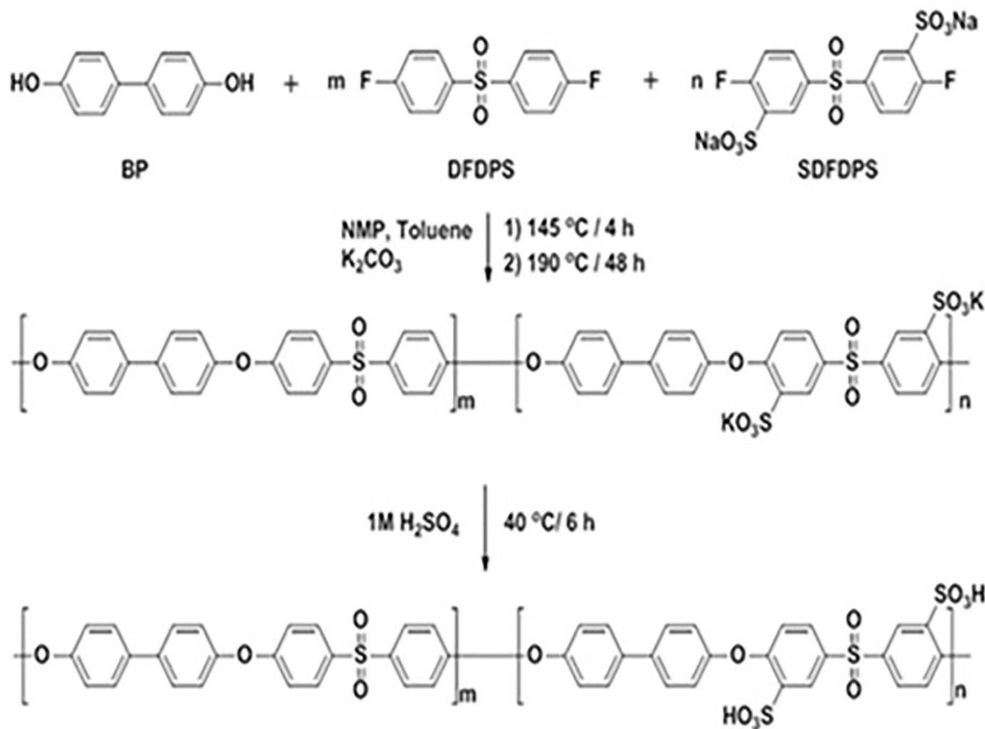
[0087] 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(SPAES)의 합성

[0088] 4,4'-디플루오로디페닐 술폰 (DFDPS) (1.271 g, 5.00 mmol) 및 3,3'-디술폰네이트-4,4'-디플루오로디페닐 술폰 (SDFDPS) (2.292 g, 5.00 mmol) 및 4,4'-디하이드록시바이페닐 (BP) (1.862g, 10.00 mmol)를 단량체로, 포타슘

카르보네이트 (K_2CO_3) (1.590 g, 11.50 mmol)를 촉매로, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) (12.3 mL)를 반응 용매로, 톨루엔 (6.15 mL)을 공비 시약으로 사용하여 150 °C에서 4 시간, 190 °C에서 48 시간 반응하여 SPAES를 합성하였다. 반응 후, 생성된 고분자 용액을 실온으로 식힌 뒤 필터링하여 염을 제거하였으며, 이소프로필 알코올(IPA)에 침전시킨 후 60 °C 진공 오븐에서 건조시켰다. 생성된 고분자 전해질 막은 40 °C에서 6 시간 동안 1M H_2SO_4 에 넣어서 H 형태로 변화시켰다.

[0089] SPAES의 화학 구조를 ^1H NMR(용매: $CDCl_3$)에 의해 분석하였다. 분석 결과는 도 7에 나타나 있다.

[0090] [반응식 2]



[0091]

[0092] **실시예 1 - 복합막 제조**

[0093] 상기에서 제조한 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(SPAES)의 100 중량부에 대해, 1 중량부의 상기에서 제조한 나피온-GO를 사용하여 SPAES/나피온-GO 복합막 (SPAES/Nafion-GO 1.0 wt%)을 제조하였다.

[0094] **실시예 2 - 복합막 제조**

[0095] 상기에서 제조한 SPAES의 100 중량부에 대해, 0.5 중량부의 상기에서 제조한 나피온-GO를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 절차로 SPAES/나피온-GO 복합막 (SPAES/Nafion-GO 0.5 wt%)을 제조하였다.

[0096] **비교예 1 - 선형 막의 제조**

[0097] 기저 고분자 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)만을 사용하여 선형 막을 제조하였다.

[0098] **실험예 1 - 양이온 전도도 확인**

[0099] 상기 실시예 1의 복합막, 실시예 2의 양이온 교환막과 비교예 1의 선형 막의 수소이온 전도도 값을 비교하였으며, 상기 결과를 하기 도 3에 나타내었다.

[0100] 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 상기 실시예 1의 복합막은 비교예 1의 선형 막에 비해 명백한 양이온 전도도 상승효과를 나타내었고 본 발명의 실시예 2의 복합막은 비교예 1의 선형 막에 비해 약간의 양이온 전도도 상승효과를 나타내었다.

[0101] **실험예 2 - 수전해 셀 성능 확인**

[0102] 수전해 셀 성능을 확인하기 위해 실시예 1의 복합막, 실시예 2의 복합막과 비교예 1의 선형 막을 80°C 수전해

셀 성능 테스트에 적용하였으며, 상기 결과를 하기 도 4에 나타내었다.

[0103] 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 동일한 전압을 가하였을 때, 상기 실시예 1의 복합막과 상기 실시예 2의 복합막은 상기 비교예 1의 선형 막보다 전류 밀도가 더 높은 것을 확인하였다.

[0104] **실험예 3 - 열 안정성 확인**

[0105] GO 및 나피온-GO의 TGA

[0106] 도 8은 GO와 나피온-GO의 TGA 분석 결과를 나타내는 그래프이다. 도 8로부터, GO는 약 180℃ 부근에서 산소 함유 관능기의 분해로 중량 감소가 크게 일어나고, 나피온-GO의 경우 약 400 내지 500℃의 온도에서 중량 감소가 크게 일어나는 것을 볼 수 있고, 이로부터 GO에 도입된 나피온의 함량과 나피온-GO의 열 안정성이 GO에 비해 더 우수하다는 것을 도출할 수 있다.

[0107] 실시예 1의 양이온 교환막 및 비교예 1의 선형 막의 TGA

[0108] 열 안정성을 확인하기 위해, 실시예 1의 복합막과 비교예 1의 선형 막을 열중량분석하여, 5% 분해되었을 때 온도(T_{d5}), 10% 분해되었을 때 온도(T_{d10}) 값을 비교하였으며, 상기 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

시료	$T_{d5}(^{\circ}\text{C})$	$T_{d10}(^{\circ}\text{C})$
선형 막	346	388
실시예 1의 복합막	353	396

[0109]

[0110] 상기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 실시예 1의 복합막은 비교예 1의 선형 막보다 열 안정성이 명백히 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0111] **실험예 4 - 치수안정성 확인**

[0112] 치수안정성을 확인하기 위해 실시예 1의 복합막, 실시예 2의 복합막과 비교예 1의 선형 막의 수분흡수율(WU) 및 면방향으로의 변화율(ΔA)값을 비교하였으며, 상기 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다.

표 2

시료	WU(%)	$\Delta A(\%)$
선형 막	41.58±2.73	13.81±1.45
실시예 1의 복합막	40.22±5.83	11.90±1.94
실시예 2의 복합막	40.42±3.11	12.41±3.35

[0113]

[0114] 상기 [표 2]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 실시예 1 및 실시예 2의 복합막 둘 모두에서, 수분흡수율과 면방향으로의 변화율 값이 약간 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 본 발명에 따른 복합막이 선형 막보다 더 양호한 치수안정성을 가짐을 의미한다.

도면

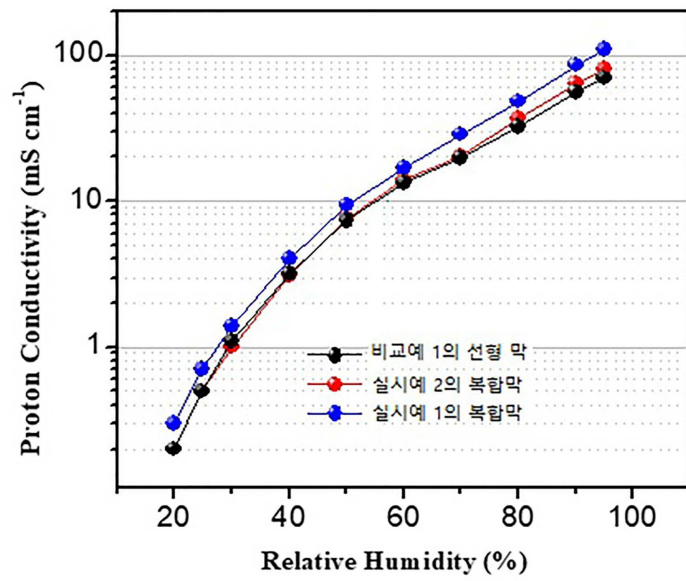
도면1



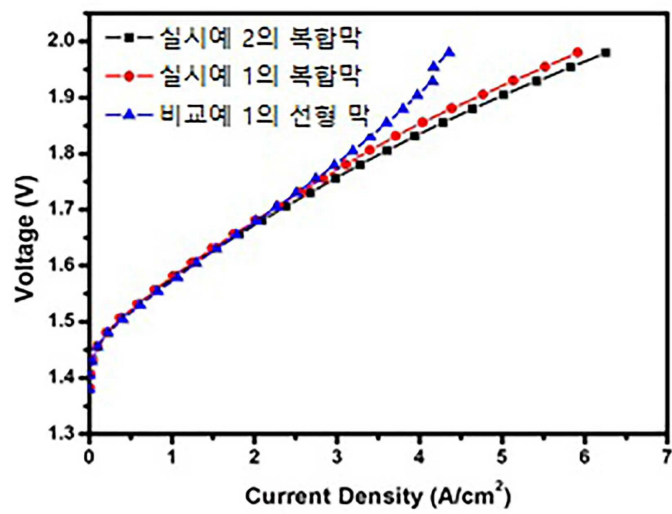
도면2



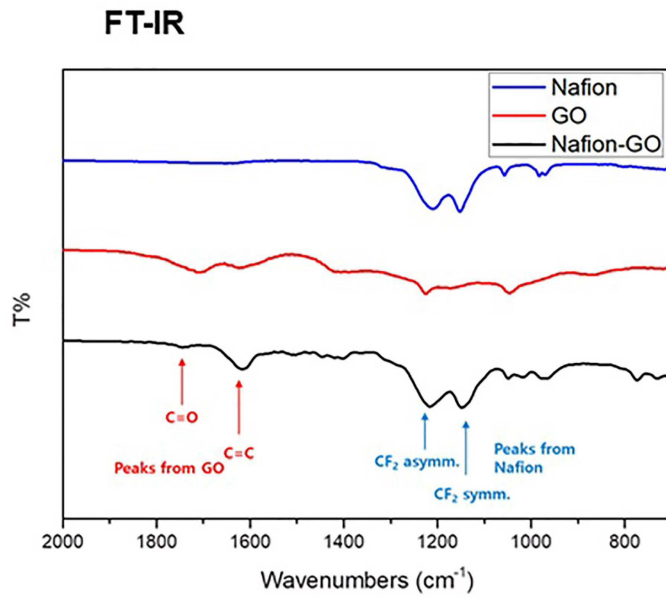
도면3



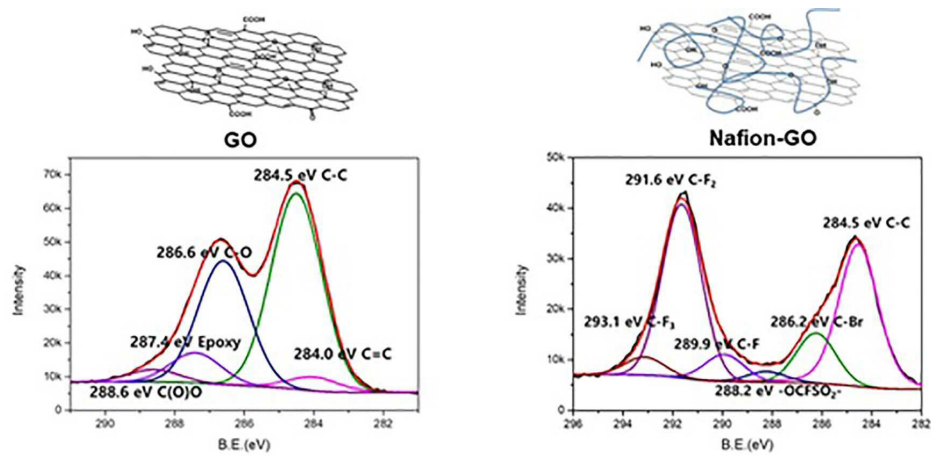
도면4



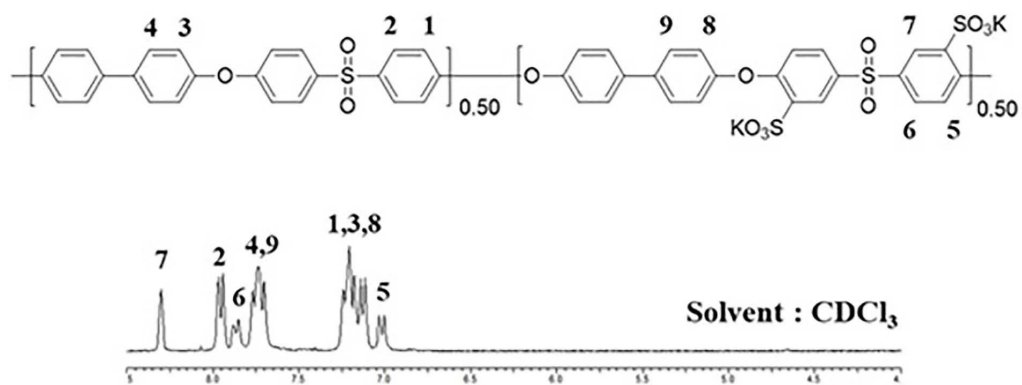
도면5



도면6



도면7



도면8

