

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0105179
(43) 공개일자 2024년07월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
C08L 101/04 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
H01M 8/1025 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 5/2225 (2013.01)
C08L 1/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0051341
(22) 출원일자 2023년04월19일
심사청구일자 2023년04월19일
- (30) 우선권주장
1020220187127 2022년12월28일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
- (72) 발명자
김건중
서울특별시 동작구 성대로 25가길 12 (상도동)
오예령
인천광역시 미추홀구 인하로 100 인하대학교 2호관 313b호
- (74) 대리인
안병규

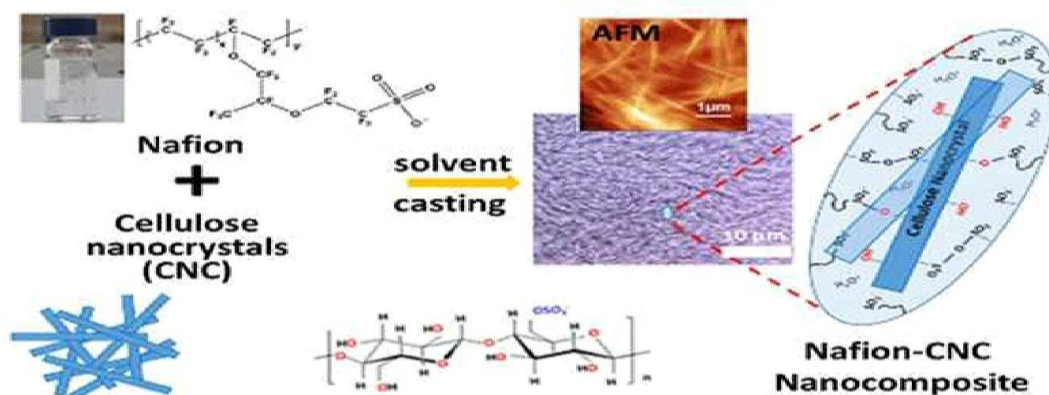
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 셀룰로오스 나노크리스탈을 이용한 나피온 양성자 복합막

(57) 요약

본원은 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하여 셀룰로오스 나노 섬유(cellulose nanofiber)를 형성하는 단계; 상기 셀룰로오스 나노 섬유를 산과 반응시켜 가수분해하여 셀룰로오스 나노 크리스탈(Cellulose nanocrystal, CNC)을 형성하는 단계; 및 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈 및 나피온(nafion)을 포함하는 양성자 복합막을 형성하는 단계; 를 포함하는, 양성자 복합막의 제조 방법에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 101/04 (2013.01)

H01M 8/1025 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

양성자 복합막의 제조 방법에 있어서,

셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하여 셀룰로오스 나노 섬유(cellulose nanofiber)를 형성하는 단계;

상기 셀룰로오스 나노 섬유를 산과 반응시켜 가수분해하여 셀룰로오스 나노 크리스탈(Cellulose nanocrystal, CNC)을 형성하는 단계; 및

상기 셀룰로오스 나노 크리스탈 및 나피온(nafion)을 포함하는 양성자 복합막을 형성하는 단계;

를 포함하는,

양성자 복합막의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양성자 복합막을 형성하는 단계는, 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈 단일막을 형성하는 단계 및 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈 단일막 상에 나피온을 코팅시키는 단계를 포함하거나, 또는 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈 및 나피온을 혼합하고 건조시키는 단계를 포함하는 것인, 양성자 복합막의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하는 단계는, 상기 셀룰로오스 섬유를, TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl radical), NaClO 및 NaOH 와 반응시켜 상기 셀룰로오스 섬유를 산화시키는 단계를 포함하는 것인, 양성자 복합막의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 NaOH 는, 상기 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하는 단계가 수행되는 환경을 염기성 환경으로 조절하는 것인, 양성자 복합막의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 TEMPO 는 상기 염기성 환경에서 니트로실 이온(nitrosyl ion)으로 산화되는 것인, 양성자 복합막의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 니트로실 이온은 상기 NaClO 에 의해 상기 셀룰로오스 섬유의 하이드록실기의 적어도 일부를 카르복실기(-COOH) 로 치환시켜 상기 셀룰로오스 섬유의 표면에 음전하를 부여하는 것인, 양성자 복합막의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 가수분해에 의해 상기 셀룰로오스 나노 섬유 내의 비결정 영역의 적어도 일부가 제거되는 것인, 양성자 복합막의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 섬유는 목화솜 펄프(pulp) 유래 셀룰로오스 또는 피낭동물(tunicate) 유래 셀룰로오스를 포함하는 것인, 양성자 복합막의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 산은 황산을 포함하는 것인, 양성자 복합막의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 따른 방법에 의해 제조된 양성자 복합막에 있어서,

셀룰로오스 나노 크리스탈 및 나피온을 포함하는,

양성자 복합막.

청구항 11

연료 전지에 있어서,

양극 전극 및 양이온을 포함하는 양극 셀;

음극 전극 및 음이온을 포함하는 음극 셀; 및

제10항에 따른 양성자 복합막;

을 포함하고,

상기 양성자 복합막은 상기 양극 셀 및 음극 셀의 사이에 배치되는 것인,

연료 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 양성자 복합막에 의해, 상기 양극 셀에 포함된 양이온은 상기 음극 셀로 이동하고, 상기 음극 셀에 포함된 음이온은 상기 양이온과 반응하는 것인, 연료 전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 양성자 복합막은, 상기 양성자 복합막 미구비시와 대비하여 상기 연료 전지 내의 pH 증가 속도를 향상시키는 것인, 연료 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)을 이용한 나피온 양성자 복합막에 관한 것이다. 구체적으로, 나노 테크를 이용하여 제조한 CNC(셀룰로오스 나노크리스탈)을 이용하여 기존의 양성자 교환막의 단점을 개선·보완하여 새로운 형태의 막 형태의 양성자 복합막(교환막)을 제조하였고, 상기 양성자 복합막을 포함하는 연료 전지의 성능을 개선하였다.

배경 기술

[0002] 최근 나노 크기 재료의 우수한 물리적 성질로 인해 나노 복합소재(강화 복합소재)를 제조하려는 관심이 산·학·연을 막론하고 전 세계적으로 늘어나고 있다.

[0003] 셀룰로오스는 자연에서 얻을 수 있는 가장 풍부한 고분자 물질로서 우수한 기계적 강도와 생분해성 등의 많은 장점을 가지고 있다. 셀룰로오스로부터 생성되는 나노셀룰로오스는 직경이 나노 규모 정도에 불과한 초극세 섬유이며, 그 활용 가능성이 무한하다.

[0004] 낮은 공기 투과도와 우수한 기계적 성질, 투명한 광학적 성질로 인해 식용 및 의약품, 포장재료, 플라스틱 보강재에 널리 이용될 수 있다. 또한 낮은 열팽창계수와 높은 강도로 인해 리튬이온 전지용 분리막, 디스플레이, 태양전지, 전자종이, 센서 등에 이용 가능성이 높다.

[0005] 셀룰로오스는 결정영역과 비결정영역으로 이루어져 있다. 아직 비결정영역(non-crystalline)영역이 구체적으로 어떤 구조로서 셀룰로오스 섬유를 구성하는지는 밝혀지지 않았지만, 현재 결정질 영역과 비결정질 영역이 임의로 번갈아 가면서 하나의 섬유를 구성하는 모델이 받아들여지고 있다.

[0006] 셀룰로오스 나노크리스탈은 산가수분해 방법에 의해서 제조할 수 있는데, 비결정영역은 글루코오스로 가수분해되고, 결정영역은 각각 분리되어 작은 크기의 막대모양 나노셀룰로오스를 형성하게 된다. Cellulose Nanocrystal의 직경은 약 5 nm 내지 약 20 nm, 길이는 약 50 nm 내지 약 500 nm의 범위로 존재한다. 셀룰로오스 나노크리스탈은 결정화도(Crystallinity)가 셀룰로오스 나노섬유보다 높으므로 침상구조를 나타낸다.

[0007] 셀룰로오스가 산처리로 인해 가수분해될 때, 비결정영역의 가수분해 속도는 결정영역에 비해 매우 빠르다. 그러므로 적절한 조건을 설정하여 셀룰로오스를 가수분해하면 주로 결정영역으로 이루어진 막대 형태의 파티클을 얻게 된다. 이를 셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose Nanocrystal, CNC)로 칭한다.

[0008] CNC는 우수한 물리적, 화학적 특성, 접근성, 생분해성 및 지속가능성으로 인해 복합재료, 전자 및 광학기기, 생물의학 제품 등에 널리 사용되고 있다. 탄소물질의 물리적 특성은 형태에 크게 의존한다. 따라서, 특정한 형태를 갖는 탄소물질의 특정한 용도가 매우 중요하게 작용할 것이다. 최근, 다양한 나노 구조 탄소재료의 제조 및 가공에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 특히, 탄소골격을 갖는 메조다공성물질은 촉매, 센서 및 전극 재료로서 엄청난 응용가능성을 가지고 있다.

[0009] 한편, 고분자전해질 연료전지(PEMFC)기술은 화학에너지를 전기에너지로 전환하는 가장 유망한 대안 방법이다. 양성자 교환막(PEM)은 Redox Flow Battery, Water electrolysis, Fuel cell과 같은 에너지 장치에 널리 적용되어왔다.

[0010] 개발된 고분자막 중 가장 널리 사용되는 것은 나피온과 같은 PFSA(Perfluorosulfonic acid polymer)이다. 열처리없이 나피온 Membrane에 CNC를 포함했을 때 양성자 전도도가 향상되고 메탄올 투과성이 억제되었다. PEM 중에서 PFSA막은 높은 양성자 전도도 뿐 아니라, 뛰어난 화학적, 기계적 안정성으로 인해 많은 연구자들에 의해 선택되었다. PFSA막의 물리화학적 특성은 나노구조 형태와 밀접한 관련이 있기 때문에 지난 수십년간 연구되어

왔다.

- [0011] 양성자 교환막(PEM)은 양극과 음극 chamber의 분리막으로, 양성자만 효과적으로 통과할 수 있도록 하여 중요한 역할을 수행한다. 나피온은 주로 사용되는 양성자 교환막의 재질이지만 비용, 생산시간, 양성자 전도성 차원에서 본다면 보완할 점이 많은 물질이다.
- [0012] 예시적으로, 전기화학적 임피던스를 분석한 결과, 나피온에 CNC를 5%(m/m)정도 첨가하면 양성자 전도도에 긍정적인 영향을 미칠 수 있는 것으로 나타났다. PEMFC의 기본구조는 두개의 다공성 전극으로 구성되어 있으며, 그 조성은 Cell의 종류에 따라 다르고 전해액을 통해 분리되어 외부 회로에 의해 연결된다. 가장 일반적으로 사용되는 막은 나피온 막으로, 높은 양성자 전도도($> 100 \text{ mS/cm}$)와 좋은 기계적 강도 및 화학적 안정성을 가지고 있다. 하지만, 나피온은 고가의 물질로 수명이 다하면 재활용이 어렵고 온도와 습도에 큰 영향을 받는 양성자 전도성을 가지며, 100°C 이상의 온도에서 기계적 안정성이 저하된다. 이러한 점들을 모두 고려하였을 때, PEMFC에서의 나피온-CNC 분리막에 기초한 나노복합전해질의 특성에 대한 연구가 필요하다.
- [0013] 본원의 배경이 되는 기술은 논문(이지영, 조해민, 박태웅, 김철환, 김경민 and 전준표. (2017). 전자선 조사에 따른 카르복시메틸화 셀룰로오스 나노피브릴 제조의 효율 및 물성 평가. 펄프종이기술, 49(6), 125-131.)에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본원은 기존 기술의 나피온 재질의 양성자 교환막의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 양성자 전도도를 향상시키며, 물리적인 부분의 문제점도 보완하여 안정성과 효율을 향상시키는 양성자 복합막의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0015] 또한, 상기 방법에 따라 제조된 양성자 복합막을 포함하여 종래의 양성자 교환막 대비 성능이 향상된 연료 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0016] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들도 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 양성자 복합막의 제조 방법에 대한 것으로서, 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하여 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofiber)를 형성하는 단계; 상기 셀룰로오스 나노섬유를 산과 반응시켜 가수분해하여 셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose nanocrystal, CNC)을 형성하는 단계; 및 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온(Nafion)을 포함하는 양성자 복합막을 형성하는 단계;를 포함하는, 양성자 복합막의 제조 방법에 대한 것이다.
- [0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 양성자 복합막을 형성하는 단계는, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 단일막을 형성하는 단계 및 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 단일막 상에 나피온을 코팅시키는 단계를 포함하거나, 또는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온을 혼합하고 건조시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하는 단계는, 상기 셀룰로오스 섬유를, TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl radical), NaClO 및 NaOH 와 반응시켜 상기 셀룰로오스 섬유를 산화시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 NaOH 는, 상기 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하는 단계가 수행되는 환경을 염기성 환경으로 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 TEMPO 는 상기 염기성 환경에서 니트로실 이온(nitrosyl ion)으로 산화할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 니트로실 이온은 상기 NaClO 에 의해 상기 셀룰로오스 섬유의 하이드록실기의 적어도 일부를 카르복실기($-\text{COOH}$)로 치환시켜 상기 셀룰로오스 섬유의 표면에 음전하를 부여될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 가수분해에 의해 상기 셀룰로오스 나노섬유 내의 비결정 영역의 적어도 일부가 제거될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 셀룰로오스 섬유는 목화섬 펄프(pulp) 유래 셀룰로오스 또는 피낭동물(tunicate) 유래 셀룰로오스를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산은 황산을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 본원의 제2측면은, 상기 제1측면에 의해 제조된 양성자 복합막에 대한 것으로서, 셀룰로오스 나노 크리스탈 및 나피온을 포함하는, 양성자 복합막에 대한 것이다.
- [0027] 본원의 제3측면은, 연료 전지에 대한 것으로서, 양극 전극 및 양이온을 포함하는 양극 셀; 음극 전극 및 음이온을 포함하는 음극 셀; 및 상기 제2측면에 따른 양성자 복합막;을 포함하고, 상기 양성자 복합막은 상기 양극 셀 및 음극 셀의 사이에 배치되는 것인, 연료 전지에 대한 것이다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 양성자 복합막에 의해, 상기 양극 셀에 포함된 양이온은 상기 음극 셀로 이동하고, 상기 음극 셀에 포함된 음이온은 상기 양이온과 반응할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 양성자 복합막은, 상기 양성자 복합막 미구비시와 대비하여 상기 연료 전지 내의 pH 증가 속도를 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 종래의 양성자 복합막(Proton Exchange Membrane)은 주로 나피온(Nafion)을 이용하여 제조되었고, 화학적 안정성, 물리적 특성, 및 양성자 전도성이 우수하며, 다른 PFSA 아이오노머(Perfluorosulfonic acid ionomer)보다 적절하게 긴 사슬 길이를 가져 상 분리(phase separation)이 잘 일어나 높은 성능을 가졌다. 그러나, 나피온은 수명이 다하면 재활용이 어렵고, 온도 및 습도에 큰 영향을 받는 양성자 전도성을 가지며, 100℃ 이상의 온도에서 기계적 안정성이 저하되는 단점이 있어 보완이 필요하다.
- [0032] 이러한 문제를 해결하기 위해, 본원은 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온을 포함하는 양성자 복합막을 제공할 수 있다. 본원에 따른 양성자 복합막은 셀룰로오스 나노크리스탈 단일막 상에 건조 코팅된 나피온막, 또는 셀룰로오스 나노크리스탈과 나피온을 일정 비율로 혼합하고 건조시킨 막으로서, 기존의 나피온 단일막에 비해 온도와 습도에 강할 뿐 아니라 기존보다 강성도 강하다는 장점이 있다. 또한, 본원에 따른 양성자 복합막을 제조하여 랩스케일 안에서 양성자 복합막 특성 평가를 하여 효율성을 확인한 결과, 기존의 나피온 단일막에 비해 양성자 교환 효율 등이 향상된 효과를 보였다.
- [0033] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 나피온 수용액과 CNC의 합성과정을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 셀룰로오스 섬유의 결정질 영역 및 비결정질 영역을 나타낸 것이다.
- 도 3의 (a)는 건조된 Cellulose Nanocrystal Film의 사진이고, (b) 및 (c)는 제조된 cellulose nanocrystal의 수용액의 사진이다.
- 도 4는 실험에 사용한 양성자 교환막 특성평가 장치이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 DP 및 결정화도 사이의 관계를 나타낸 것이다.
- 도 6는 본원의 일 실시예에 따른 CNF의 처리 방법에 따른 SEM 분석 이미지이다.
- 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 CNF의 확대정도에 따른 TEM 이미지이다.
- 도 8은 본원의 일 실시예에 따른 반응 이후 FTIR 결과이다.
- 도 9의 (a)는 셀룰로오스의 NMR 분석 결과이고, (b)는 TEMPO 처리된 셀룰로오스 나노피브릴의 NMR 분석 결과

이다.

도 10 의 (a) 는 셀룰로오스의 NMR 분석 결과이고, (b) 는 TEMPO 처리된 셀룰로오스 나노피브릴의 NMR 분석 결과이다.

도 11 의 (a) 는 셀룰로오스의 XRD 스펙트럼이고, (b) 는 황산 처리된 셀룰로오스 의 XRD 스펙트럼이다.

도 12 는 pH 결과로 나타낸 양이온 교환막의 효율성이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

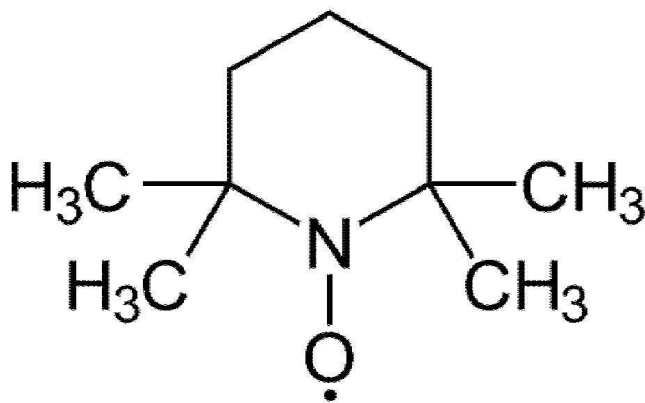
- [0035] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0036] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0037] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0038] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0039] 이하에서는 본원의 구현에 및 실시예에 따른 셀룰로오스 나노크리스탈을 이용한, 나피온 양성자 복합막에 대해 설명한다. 구체적으로, 상기 양성자 복합막은, 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온을 포함하는 양성자 교환막의 일종이다.
- [0040] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 양성자 복합막의 제조 방법에 대한 것으로서, 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하여 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofiber)를 형성하는 단계; 상기 셀룰로오스 나노섬유를 산과 반응시켜 가수분해하여 셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose nanocrystal, CNC)을 형성하는 단계; 및 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온(Nafion)을 포함하는 양성자 복합막을 형성하는 단계;를 포함하는, 양성자 복합막의 제조 방법에 대한 것이다.
- [0041] 본원 명세서 전체에서, "양성자 복합막"의 기재는 "양성자 교환막", "양이온 복합막", 및 "양이온 교환막"의 기재와 혼용될 수 있다. 이하에서 특별한 기재가 없는 한, 양성자 복합막 또는 양이온 복합막은 본원에 따른 방법에 의해 제조된, 셀룰로오스 나노 크리스탈 및 나피온을 포함하는 것이고, 양성자 교환막 또는 양이온 교환막은 통상적인 기술적 용어로서 양성자 또는 양이온을 이동을 제어하는 막을 의미할 수 있다.
- [0042] 본원 명세서 전체에서, "셀룰로오스 나노 크리스탈"의 기재는, "셀룰로오스 나노 결정"의 기재와 혼용될 수 있다.
- [0043] 도 1 은 본원의 일 실시예에 따른 나피온 수용액과 CNC 의 합성과정을 나타낸 모식도이고, 도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 셀룰로오스 섬유의 결정질 영역 및 비결정질 영역을 나타낸 것이다.
- [0044] 도 1 을 참조하면, 상기 나피온 및 셀룰로오스 나노크리스탈을 용매(solvent)에 용해시키고 주조(casting)하면 셀룰로오스 나노크리스탈과 나피온의 나노 결합체(Nafion-CNC nanocomposite)가 형성될 수 있다. 또한, 도 2 를 참조하면, 상기 셀룰로오스 섬유는 결정질 영역과 비결정질 영역이 교대로 나타나는 마이크로 섬유(microfibril)가 섬유간 분자(interfibrillar molecule)에 의해 결합되어 섬유를 형성할 수 있다.
- [0045] 먼저, 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하여 셀룰로오스 나노섬유를 형성한다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 셀룰로오스 섬유는 목화섬 펄프(pulp) 유래 셀룰로오스 또는 피낭동물(tunicate) 유래 셀룰로오스를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 셀룰로오스는 자연에서 얻을 수 있는 가장 풍부한 고분자 물질로서 우수한 기계적 강도와 생분해성 등의 많은 장점을 가지고 있다. 이러한 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스 섬유는 목화섬의 펄프, 피낭동물(tunicate) 뿐만 아니라 기타 다양한 생물로부터 얻어질 수 있다.

[0048] 셀룰로오스는 결정 영역과 비결정 영역으로 이루어져 있다. 셀룰로오스 중 비결정 영역이 구체적으로 어떤 구조를 갖고 셀룰로오스 섬유를 구성하는지는 밝혀지지 않았으나, 결정질 영역과 비결정질 영역이 임의로 번갈아가면서 하나의 섬유를 구성하는 모델이 받아들여지고 있다.

[0049] 본원에 따른 셀룰로오스 나노크리스탈은 셀룰로오스 섬유 또는 셀룰로오스 나노섬유를 산 가수분해하는 방법에 의해서 제조할 수 있다. 이 때 산 가수분해 과정에서 상기 비결정 영역은 글루코오스로 빠르게 가수분해되고, 상기 결정 영역은 각각 분리되거나 상기 비결정 영역에 비해서는 천천히 분해되며 작은 크기의 막대 모양 나노셀룰로오스를 형성하게 된다. 즉, 적절한 조건을 설정하여 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 나노섬유를 가수분해하면, 결정 영역으로 이루어진 막대 형태의 파티클로 이루어진, 셀룰로오스 나노크리스탈을 제조할 수 있다. 상기 셀룰로오스 나노크리스탈의 직경은 5 nm 내지 20 nm 일 수 있고, 길이는 50 nm 내지 500 nm 일 수 있다. 상기 셀룰로오스 나노크리스탈의 결정화도(Crystallinity)는 셀룰로오스 나노섬유의 결정화도보다 높아 침상형 구조를 나타낸다.

[0050] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하는 단계는, 상기 셀룰로오스 섬유를, TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl radical), NaClO 및 NaOH 와 반응시켜 상기 셀룰로오스 섬유를 산화시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 본원에 따른 TEMPO 는 하기의 구조를 갖는 물질을 의미한다:



[0052]

[0053] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 NaOH 는, 상기 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하는 단계가 수행되는 환경을 염기성 환경으로 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 예를 들어, 상기 NaOH 는, 상기 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하는 단계가 수행되는 환경의 pH 를, 7 초과 14 이하, 8 이상 14 이하, 9 이상 14 이하, 10 이상 14 이하, 11 이상 14 이하, 12 이상 14 이하, 또는 13 이상 14 이하로 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 TEMPO 는 상기 염기성 환경에서 니트로실 이온(nitrosyl ion)으로 산화될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 본원에 따른 니트로실 이온은, NO^+ 를 의미하는 것이다. 또한, 예시적으로 상기 TEMPO 는 pH 가 10 인 환경에서 상기 니트로실 이온으로 산화될 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 니트로실 이온은 상기 NaClO 에 의해 상기 셀룰로오스 섬유의 하이드록실기의 적어도 일부를 카르복실기($-\text{COOH}$) 로 치환시켜 상기 셀룰로오스 섬유의 표면에 음전하를 부여할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 이와 관련하여, 표면에 음전하가 부여된 셀룰로오스 섬유는, TEMPO, NaClO, 및 NaOH 와 반응하여 형성된 셀룰로오스 나노섬유, 또는 상기 셀룰로오스 나노섬유가 산 가수분해되어 형성된 셀룰로오스 나노크리스탈을 포함할 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산은 황산을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 산 가수분해에 사용되는 산은 꼭 황산이 아니어도 염산, 질산 등의 산을 포함할 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 가수분해에 의해 상기 셀룰로오스 나노섬유 내의 비결정 영역의 적어도 일부가 제거될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0061] 예시적으로 황산을 사용하여 목화솜 펄프 유래 셀룰로오스를 가수분해하는 과정에서, 목화솜 펄프 셀룰로오스의 황산 가수분해는 황산이 펄프 섬유로 확산되면서 셀룰로오스 고분자의 비결정질 영역의 글리코시드 결합을 절단하는 불균일한 이중공정을 의미한다. 상기 목화솜 펄프 셀룰로오스를 산(예시적으로 황산)으로 처리하면 펄프가 분해되기 시작하는데, 열화가 가장 접근하기 쉬운 섬유부터 시작하여 셀룰로오스의 결정질 영역 또는 환원 말단기(reducing end group) 순으로 분해가 된다.
- [0062] 목화솜 펄프와 황산을 반응시켜 가수분해를 수행하면, 가수분해 초기에는 황산이 셀룰로오스 섬유의 비결정성 영역으로 확산되어 글리코시드 결합을 가수분해 한 후, 최종적으로 셀룰로오스 결정질 영역이 가수분해되어 나노 결정의 표면에서 가수분해가 발생하여 일부 환원 말단기(하이드록실기)가 황산염 그룹으로 치환된다. 즉, 가수분해를 위한 산이 글리코시드 결합을 가수분해하기 어려울수록 반응속도가 느려지게 된다.
- [0063] 또한, 셀룰로오스 섬유 내의 비결정 영역의 글리코시드 결합이 가수분해되어 제거되기 때문에 DP(Degree of polymerization)가 감소될 것으로 예상할 수 있다. 상기 비결정 영역의 손실로 인해 결정성 영역의 비율이 상대적으로 증가하나, 결정성 영역에 대한 접근성이 떨어져 물에 대한 불용성도 증가하게 된다.
- [0064] 이 때 환원 말단기와 치환된 황산염 그룹은 NaClO에 의해 카르복실기로 치환될 수 있다.
- [0065] 예시적으로, TEMPO/NaOH/NaClO 시스템을 적용하면 셀룰로오스 표면의 1차 알콜기를 카르복실기로 전환할 수 있다. 셀룰로오스를 산화 반응시키면 셀룰로오스 섬유의 상태 변화가 없으나, 산화된 셀룰로오스에 간단한 물리적 처리를 가하면 단일 나노 섬유로 분리된다.
- [0066] 또한, 셀룰로오스 나노 섬유를 가수분해제인 황산과 반응시키면, 셀룰로오스 나노 크리스탈이 형성된다. 이 때, 셀룰로오스 나노 크리스탈의 표면에 있는 수산기의 일부가 황산과 에스테르화 반응(Esterification)을 하여 음전하를 띄는 산기인 sulfate ester group($-SO_3^-$)로 바뀌게 된다. 상기 반응의 결과, 셀룰로오스 나노 크리스탈의 표면에는 음이온성 정전기층(negative electrostatic layer)이 형성되어 각각의 셀룰로오스 나노 크리스탈 입자들이 서로 반발하여 물에서 분산이 잘되고 안정한 상태로 존재할 수 있다.
- [0067] 치환된 황산염그룹은 설페이트기(sulfate)를 가져 음이온으로 표면이 대전되어 있기 때문에, 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈의 표면에 존재하는 상기 산기들에 의한 정전기적 상호작용은 셀룰로오스 나노 크리스탈끼리의 뭉침 현상을 저해하여 수계에서의 균일한 분산을 유도한다.
- [0068] 상기 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 전처리하는 방법에는 TEMPO 촉매를 이용한 방법이 대표적이다. 후술하겠으나 본원에서는 TEMPO 촉매 하에 펄프, NaClO 및 NaOH 산화제를 이용하여 반응시킨 후 균질화시켜 T-CNF(TEMPO-Cellulose Nanofibril)를 제조하였고, 상기 T-CNF를 황산처리하여 CNC(Cellulose Nanocrystal)를 제조하였다.
- [0069] 상기 TEMPO 촉매를 이용한 전처리는, 셀룰로오스 섬유에 존재하는 하이드록실기($-OH$)를 카르복실기($-COOH$)로 치환하여 셀룰로오스 나노섬유에 음이온성을 부여할 수 있다. 예시적으로, 목화솜 펄프 유래 셀룰로오스에 TEMPO, 70 wt%의 NaClO, 및 NaOH를 약 2 시간 정도 반응시키고, 세척 및 여과 과정을 거쳐 균질화기(Homogenizer)를 이용하여 상기 반응 결과물을 기계적으로 고압 균질화시켜 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 제조한다. 상기 셀룰로오스 나노섬유에 산 가수분해를 실시하여 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)을 제조하였다.
- [0070] 이 때, 상기 산 가수분해는 상기 셀룰로오스 나노섬유 및 황산을 반응시켜 수행될 수 있고, 상기 산 가수분해에서 사용된 황산의 농도, 반응 온도, 시간에 따라 최종 셀룰로오스 나노크리스탈의 상태가 달라질 수 있다. 이에 적절한 산 가수분해 조건을 찾기 위해, 하기 표 1과 같이 다양한 반응 조건에서 셀룰로오스 가수분해를 실시하였다.

[0071] [표 1]

Variables	Conditions	
Sulfuric acid concentration, wt%	55	65
Reaction temperature, °C	70,80,90	70,80
Reaction time, min	60,70,80,90	60,70,80,90

[0072]

[0073] 구체적으로 비커에 목화솜 펄프 또는 피낭동물 중 적어도 하나와 황산을 투입하였다. 이 때 목화솜 펄프 또는 피낭동물의 농도는 1% 이고, 상기 농도는 수용액에 대한 목화솜 펄프 또는 피낭 동물의 농도이다. 이어서, Hot & Stirrer를 이용하여 일정 온도로 조절하여 상기 목화솜 펄프 또는 피낭동물에서 유래된 셀룰로오스를 가수분해하였다. 가수분해 후 황산을 제거하고, 비커에 증류수를 추가하여 가수분해 반응을 종료시켰다. 이어서, 결과물을 완전히 식혀준 후 여러 번의 세척을 통해 충분히 중화시킨 후 감압 여과를 시켜 셀룰로오스를 얻었다.

이어서 가수분해시켜 얻어낸 셀룰로오스를 다양한 농도로 희석하여 Tip sonicator를 이용해 나노화시켰다.

[0074] 즉, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 상기 셀룰로오스 섬유를 TEMPO 촉매를 이용한 전처리 공정으로 얻어진 셀룰로오스 나노섬유를 산 가수분해 함으로써 수득되거나, 또는 상기 셀룰로오스 섬유를 산 가수분해 하고 틱 소니케이터를 이용해 나노화함으로써 얻어질 수 있다.

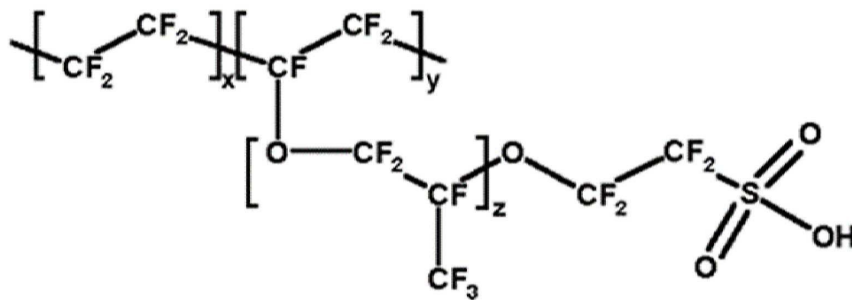
[0075] 이와 관련하여, 상기 셀룰로오스의 전처리는 TEMPO 처리 외에도 카르복시메틸화 전처리 또는 양이온화를 포함할 수 있다. 상기 카르복시메틸화 전처리는 셀룰로오스 섬유의 표면에 존재하는 하이드록실기를 카르복시메틸기(CH_2COOH)로 치환하여 셀룰로오스 나노섬유 또는 셀룰로오스 나노크리스탈에 음이온성을 부여하는 것이고, 상기 양이온화는 셀룰로오스 섬유의 표면에 4 차 아민기($-\text{NH}_4^+$)를 추가하여 셀룰로오스 나노섬유 또는 셀룰로오스 나노크리스탈에 양이온성을 부여하는 것이다.

[0076] 상기 표면의 카르복시메틸기의 확인 여부는, FTIR(Fourier transformation infrared spectroscopy)를 이용하여 분석될 수 있다.

[0077] TEMPO 촉매를 이용한 셀룰로오스의 전처리, 카르복시메틸화, 및 양이온화는, 셀룰로오스 섬유의 표면에 존재하는 하이드록실기를 카르복실기 또는 카르복시메틸기로 치환하거나 섬유의 표면에 양이온성을 부여하는 것으로서, 고압 균질기의 사용 시간을 줄이고, 피브리화(fibrillation)의 효율을 높일 수 있다.

[0078] 이어서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온(Nafion)을 포함하는 양성자 복합막을 형성한다.

[0079] 본원에 따른 나피온은 PFSA(Perfluorosulfonic acid polymer)의 일종으로서, 유연하고 긴 측쇄의 말단 부분에 술폰산기를 포함하며, 하기와 같은 구조식을 가질 수 있다:



[0080]

[0081] 상기 나피온은 고분자 전해질 연료 전지의 고분자막, 구체적으로 양성자 교환막(proton exchange membrane)으로 널리 사용되는 것이다. 상기 나피온은 화학적 안정성, 물리적 특성, 및 양성자 전도성이 우수하며, 다른 PFSA 아이오노머(Perfluorosulfonic acid ionomer)보다 적절하게 긴 사슬 길이를 가져 상 분리(phase separation)이 잘 일어나 높은 성능을 가졌다. 그러나, 나피온은 수명이 다하면 재활용이 어렵고, 온도 및 습도에 큰 영향을 받는 양성자 전도성을 가지며, 100℃ 이상의 온도에서 기계적 안정성이 저하되는 단점이 있어 보완이 필요하다.

[0082] 종래의 나피온은 단일 재질로 구성된 양성자 교환막의 한계를 극복하기 위해, 본원은 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온을 포함하는 양성자 복합막을 형성한 것이다. 본원에 따른 양성자 복합막은 목화솜 펄프 또는 피낭동물로부터 추출한 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온을 포함하는 하이브리드 셀룰로오스 멤브레인을 생산하여 나피온 막의 기계적 물성 및 열적 특성을 개선하였다.

[0083] 이와 관련하여, 열처리 없이 나피온 멤브레인에 셀룰로오스 나노크리스탈을 포함시킬 경우 양성자 전도도가 향상되고, 메탄올 투과성이 억제될 수 있다.

[0084] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 양성자 복합막을 형성하는 단계는, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 단일막을 형성하는 단계 및 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 단일막 상에 나피온을 코팅시키는 단계를 포함하거나, 또는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온을 혼합하고 건조시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0085] 예시적으로, 상기 양성자 복합막은, 상기 셀룰로오스 섬유로부터 제조된 셀룰로오스 나노크리스탈을 단일막의 형태로 24 시간 정도 건조시킨 후, 나피온을 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 단일막 상에 코팅하고 건조시켜 형성할 수 있다. 또는, 상기 양성자 복합막은, 셀룰로오스 나노크리스탈과 나피온을 일정한 비율로 섞어준 후 건조시킴으로써 제조할 수 있다. 즉, 본원에 따른 양성자 복합막은, 나피온의 투입 방법을 달리한 두 가지 형태

의 CNC-나피온 멤브레인을 의미할 수 있다.

- [0086] 이와 관련하여, 상기 건조는 상온에서 12 시간 내지 24 시간, 또는 오븐 1시간 내지 3 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0087] 한편, 본원의 제2측면은, 상기 제1측면에 의해 제조된 양성자 복합막에 대한 것으로서, 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온을 포함하는, 양성자 복합막에 대한 것이다.
- [0088] 본원에 따른 양성자 교환막은 후술할 연료 전지 등에서 양극 챔버와 음극 챔버를 분리하는 막으로서, 양성자 또는 양이온만을 통과시키고 음이온은 통과시키지 않는 성질을 갖는다.
- [0089] 상술하였듯 종래의 양성자 교환막은 나피온을 포함하는 것으로서, 온습도에 큰 영향을 받는 양성자 전도성을 갖는 한계가 있다. 그러나 본원에 따른 양성자 복합막은 셀룰로오스 나노크리스탈층(layer) 상에 형성된 나피온층의 구조를 포함하거나, 또는 셀룰로오스 나노크리스탈 및 나피온을 소정의 비율로 혼합하고 막 형태로 건조시킨 것을 포함하기 때문에, 종래의 나피온 단일막에 비해 효율성이 높다.
- [0090] 한편, 본원의 제3측면은, 연료 전지에 대한 것으로서, 양극 전극 및 양이온을 포함하는 양극 셀; 음극 전극 및 음이온을 포함하는 음극 셀; 및 상기 제2측면에 따른 양성자 복합막;을 포함하고, 상기 양성자 복합막은 상기 양극 셀 및 음극 셀의 사이에 배치되는 것인, 연료 전지에 대한 것이다.
- [0091] 본원에 따른 연료 전지는 양극에 NaCl 수용액이 배치되고, 음극에 순수한 H₂O가 배치되며, 양극과 음극 사이에 양성자 교환막이 배치된 것이다. 상기 양극에서는 양극 반응에 의해 염소 이온이 산화되어 염소 가스가 되고, 나트륨 이온이 잔류한다. 또한, 음극에서는 물 분자가 분해되어 수소 이온이 수소 가스가 되고, 수산화 이온은 잔류한다. 이 때 양성자 교환막은 양이온을 통과시킬 수 있으나 음이온을 통과시키지 않는, 이온 교환막으로서의 선택성을 갖기 때문에, 양성자 교환막이 양극과 음극 사이에 배치되면 상기 양극의 나트륨 이온이 전기 에너지에 의해 음극 쪽으로 이동할 수 있으나, 상기 양극에서 염소 가스가 되지 못한 염소 이온은 양성자 교환막을 통과하지 못해 양극에 존재할 수 있다. 양성자 교환막을 통과한 나트륨 이온은 음극의 수산화 이온과 결합하여 음극에서 수산화 나트륨(NaOH)이 생성될 수 있다.
- [0092] 그러나 상술하였듯 종래의 연료 전지에서 사용되는 나피온 단일 재질의 양성자 교환막의 양성자 전도성은 온도 및 습도에 큰 영향을 받기 때문에, 종래의 단일 재질 양성자 교환막은, 본원에 따른 양성자 복합막으로 대체할 수 있다.
- [0093] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 양성자 복합막에 의해, 상기 양극 셀에 포함된 양이온은 상기 음극 셀로 이동하고, 상기 음극 셀에 포함된 음이온은 상기 양이온과 반응할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0094] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 양성자 복합막은, 상기 양성자 복합막 미구비시와 대비하여 상기 연료 전지 내의 pH 증가 속도를 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0095] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 양성자 복합막은, 나피온을 포함하는 양성자 교환막과 대비하여 상기 연료 전지 내의 pH 증가 속도를 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 때 상기 나피온을 포함하는 양성자 교환막은, 종래의 나피온 재질의 양성자 교환막을 의미한다.
- [0096] 종래의 나피온 재질의 단일 양이온 교환막이 사용된 연료 전지의 초기 pH는 7로서, pH 6으로 시작한 본원에 따른 셀룰로오스 나노크리스탈-나피온 복합 양이온 복합막보다 높은 산성도로 시작하였다. 그러나 시간이 지남에 따라 본원에 따른 복합 양이온 복합막의 양이온 통과 효율이 종래의 나피온 단일 양이온 교환막보다 높아 효율성이 높기 때문에, 본원에 따른 양성자 복합막(CNC-나피온 복합 양이온 교환막)은 두 가지의 단일 물질(CNC 양이온 교환막 또는 나피온 양이온 교환막)의 단점을 보완하고 효율성을 극대화시킬 수 있다.
- [0097] 이하 실시예를 통하여 본원을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0098] [실시예 1]
- [0099] 우선 목화솜 펄프, TEMPO, 70 wt%의 NaClO, 및 NaOH를 약 2시간 정도 반응을 시키고, 세척 및 여과한 후, 균질화기(Homogenizer)를 이용하여 기계적으로 고압 균질화시켜 T-CNF(TEMPO Cellulose nanofibrill)를 제조하였다. 이어서 상기 T-CNF 및 65wt% 농도의 황산을 80°C 환경에서 1.5 시간 황산 처리한 후, 물리적 처리법인 tip sonicator를 이용하여 나노화시켜 CNC를 제조하였다. 이 때 상기 황산의 농도, 반응 온도, 시간에 따라 최종 산물의 상태가 다를 수 있고, 적절한 가수분해 조건을 찾기 위해서 하기 표 1과 같은 다양한 반응조

건에서 셀룰로오스 가수분해를 실시하였다.

[표 1]

Variables	Conditions	
Sulfuric acid concentration, wt%	55	65
Reaction temperature, °C	70,80,90	70,80
Reaction time, min	60,70,80,90	60,70,80,90

이어서, 상기 CNC 및 나피온(nafion)을 합성하여 CNC/nafion 양성자 복합 분리막을 제조하였다.

도 3 의 (a) 는 건조된 Cellulose Nanocrystal Film 의 사진이고, (b) 및 (c) 는 제조된 cellulose nanocrystal의 수용액의 사진이다.

도 4 은 실험에 사용한 양성자 교환막 특성평가 장치이다. 이와 관련하여, 도 4 의 장치는 양극에 NaCl 수용액 이 배치되고, 음극에 순수한 H₂O 가 배치되고, 분리막의 자리에 상기 실시예 1 에 따른 CNC-나피온 막(양성자 복합막)을 배치한 것이다. 이 때 도 4 의 장치에서 발생하는 반응은 하기와 같다.

양극 : $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$

음극 : $2NaCl \rightarrow 2Na^+ + Cl_2 + 2e^-$

전체 반응 : $2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + Cl_2$

]실험예 1]

도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 DP 및 결정화도 사이의 관계를 나타낸 것이다.

상술하였듯, 펄프 셀룰로오스를 산으로 처리하면 펄프가 분해되면서 마이크로 섬유(microfibril) 내의 비결정질 영역이 제거되고, 이로 인해 DP(Degree of polymerization)가 감소하고, 결정성 영역이 증가하나, 결정성 부분에 대한 접근성이 떨어져 물에 대한 불용성이 증가한다.

도 5 를 참조하면, 산 가수분해에 의해 비결정질 영역이 제거되어 결정성 영역이 증가하면, DP 가 감소하고, 셀룰로오스 결정 비율이 높아져 셀룰로오스 결정의 크기가 작아질 수 있다.

황산 처리를 여러가지 조건으로 변경하며 실험을 진행한 결과, 65 wt% 농도의 황산으로 80°C의 온도 조건에서 90 분간 반응시켜준 결과가 가장 좋은 결정성을 보이게 되었다.

도 6 의 (a) 및 (b) 는 본원의 일 실시예에 따른 CNF 의 SEM 분석 이미지이고, 도 6 의 (c) 및 (d) 는 본원의 일 실시예에 따른 CNC 의 SEM 분석 이미지이다. 구체적으로 도 6 의 (a) 는 Pulp 및 NaClO 으로 제조하여 분산 과정을 거친 CNF 이고, (b) 는 Pulp 및 NaClO 으로 제조하여 분산 과정을 거치지 않은 CNF 이고, (c) 는 Pulp 를 황산 처리하여 제조하여 분산 과정을 거친 CNC (55 wt%, 80°C) 이며, (d) 는 Pulp를 황산 처리하여 제조하여 분산 과정을 거친 CNC (65 wt%, 80°C) 이다. (c) 및 (d) 의 55 wt%, 65 wt%, 및 80°C 의 조건은 황산의 조건을 의미한다.

이 때 도 6 에서 (a) 의 분해능은 50 μm 이고, (b) 의 분해능은 200 nm 이고, (c) 의 분해능은 1 μm 이며, (d) 의 분해능은 500 nm 이다.

도 7 의 (a) 및 (b) 는 본원의 일 실시예에 따른 CNF 의 TEM 분석 이미지이고, 도 7 의 (c) 및 (d) 는 본원의 일 실시예에 따른 CNC 의 TEM 분석 이미지이다. 이와 관련하여, 도 7 의 (a) 의 스케일바는 0.2 μm 이고, (b) 의 스케일바는 100 nm 이고, (c) 의 스케일바는 0.2 μm 이며, (d) 의 스케일바는 50 nm 이다.

또한, 도 7 의 (a) 및 (b) 는 80°C 에서 1.5 시간 처리한 CNF 이고, 도 7 의 (c) 는 CNF 를 황산으로 처리하고 분산처리하기 전 CNC 이며, 도 7 의 (d) 는 65 wt% 의 황산과 CNF 를 80°C 에서 1.5 시간 처리하고 분산시킨 CNC 이다.

[실험예 2]

초음파로 얻어진 CNF 에 대해 후처리 과정으로 산 처리 공정을 진행하여, 결정의 직경 및 특성이 다른 CNC 를 수득하였다. 이를 통해, 후처리 가공할 때 사용한 황산 용액의 농도가 증가할수록 CNC 의 결정화도가 증가하였

다.

[0119] 제조된 CNC 에서의 -COO 기 및 -COOH 기를 확인하기 위해, 상기 CNC 에 대해 FTIR 분석을 실시하였다.

[0120] 도 8 은 본원의 일 실시예에 따른 반응 이후 FTIR 결과이다.

[0121] 한편, 상기 CNC 에 대해 분석하는 방법에는 NMR과 XRD 가 존재할 수 있다. 일반적으로 NMR 은 각 Chemical Shift의 범위에서 대응하는 탄소 번호가 상이하기 때문에, CNC 의 결정성을 분석할 때에는 주로 C4 peak를 이용한 C4 peak separation법을 사용하며, C4 탄소부분인 79-92ppm에 초점을 맞추어 결정영역의 면적과 비결정영역의 면적인 79-92ppm을 구하여 전체 면적대비 결정영역의 면적으로 계산한다. 분석 결과는 하기 식 1 으로서 표현될 수 있다.

[0122] [식 1]

$$X_{CR}(\%) = \{A_{86-92ppm}/(A_{79-86ppm}+A_{86-92ppm})\} \times 100$$

[0123]

[0124] 도 9 의 (a) 는 셀룰로오스의 NMR 분석 결과이고, (b) 는 TEMPO 처리된 셀룰로오스 나노피브릴의 NMR 분석 결과이고, 도 10 의 (a) 는 셀룰로오스의 NMR 분석 결과이고, (b) 는 TEMPO 처리된 셀룰로오스 나노피브릴의 NMR 분석 결과이다.

[0125] 도 9 및 도 10 에 대한 분석 결과, 각각 55% 및 60% 의 결과가 확인되었다.

[0126] 도 11 의 (a) 는 황산 처리되지 않은 셀룰로오스의 XRD 스펙트럼이고, (b) 는 황산 처리된 셀룰로오스 의 XRD 스펙트럼이다.

[0127] XRD 회절법은 편의성을 갖춘 측정법으로서, Segal 법으로 알려진 계산식(하기 식 2 참조)을 통해 각기 다른 화학적 처리가 수행된 시료의 결정화도를 계산할 수 있다.

[0128] [식 2]

$$Ic(crystallinity\ index) = \frac{I(002) - I(am)}{I(002)} \times 100$$

[0129]

[0130] 상기 식 2 를 참조하면, 산 처리가 되지 않은 셀룰로오스는 67.25% 의 결정화도를 갖는 반면, 산 처리가 된 CNC 는 71.35% 의 결정화도를 가질 수 있다.

[0131] [실례 3]

[0132] 전기화학적 특성을 토대로 하여 상기 실시예에 따른 양이온 복합막의 효율성을 pH를 이용하여 분석해주었다. 구체적으로, CNC 단일 양이온막과 CNC/Nafion의 복합 양이온막을 양성자 교환막 특성 평가 장치의 양극과 음극 사이에 배치하고, 두 양성자 교환막 특성 평가 장치에서의 pH 변화를 관찰하였다.

[0133] 도 12 는 pH 결과로 나타난 양이온 교환막의 효율성이다.

[0134] 도 12 를 참조한 결과, CNC 단일막을 포함하는 장치와 CNC/Nafion 복합막을 포함하는 장치는 최종 pH 도달하는 과정, 초기 pH 등 다양한 점에서 차이가 확인되었다. CNC 단일막을 포함하는 장치의 경우 CNC/Nafion 복합막을 포함하는 장치에 비해 초기 pH가 더 높은 곳에서부터 시작을 하였지만, pH 증가 속도는 CNC/Nafion 복합막을 포함하는 장치가 CNC 단일막을 포함하는 장치에 비해 빠르다. 즉, CNC 단일막보다 CNC/Nafion 복합막이 양이온 교환에 있어 더 우수한 효율을 보인다.

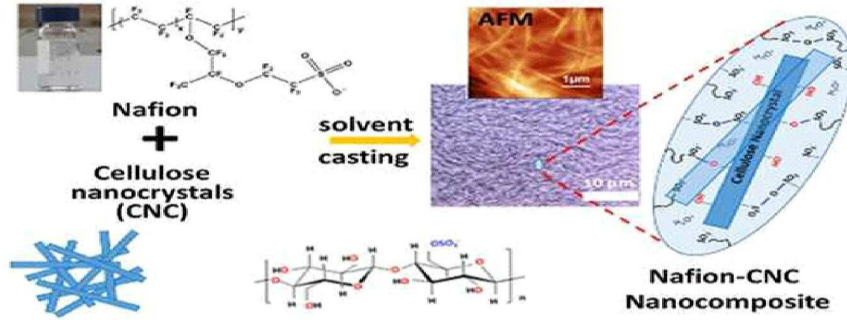
[0135] 전문한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0136] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및

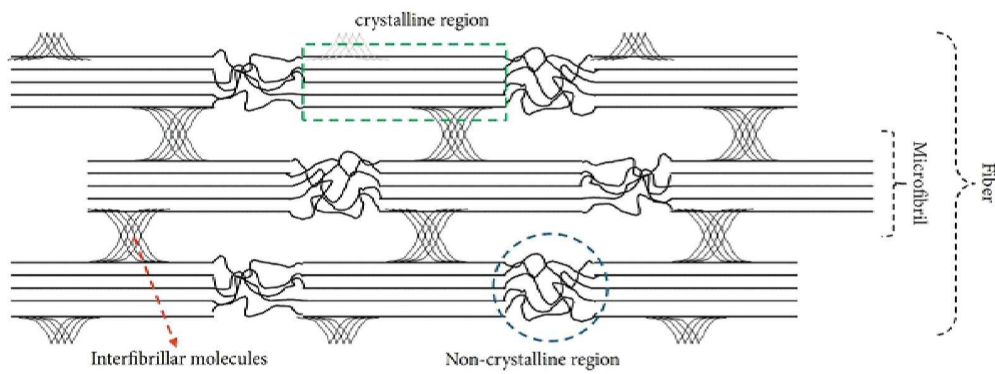
범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

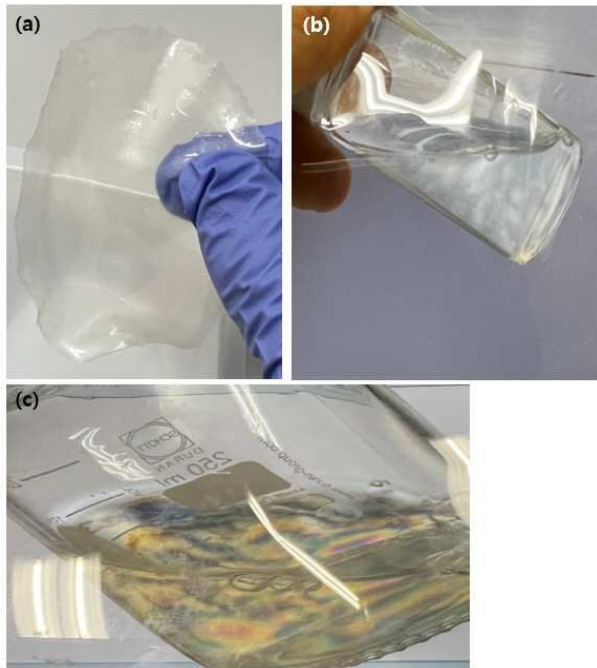
도면1



도면2



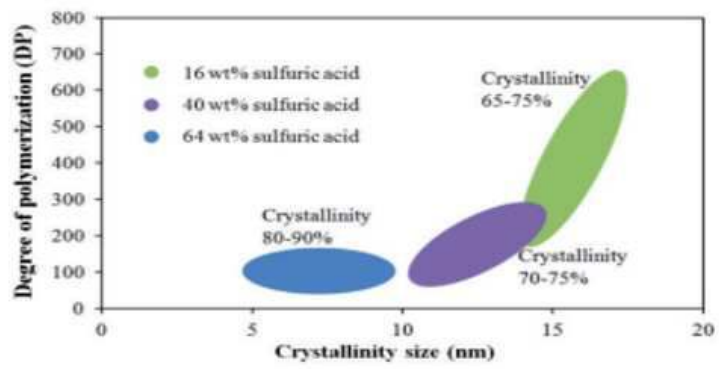
도면3



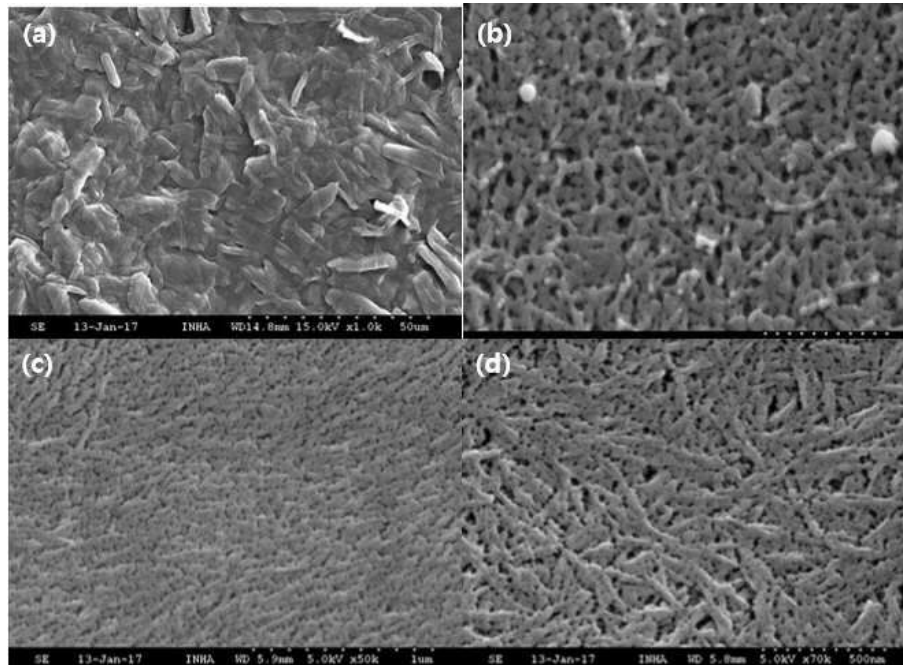
도면4



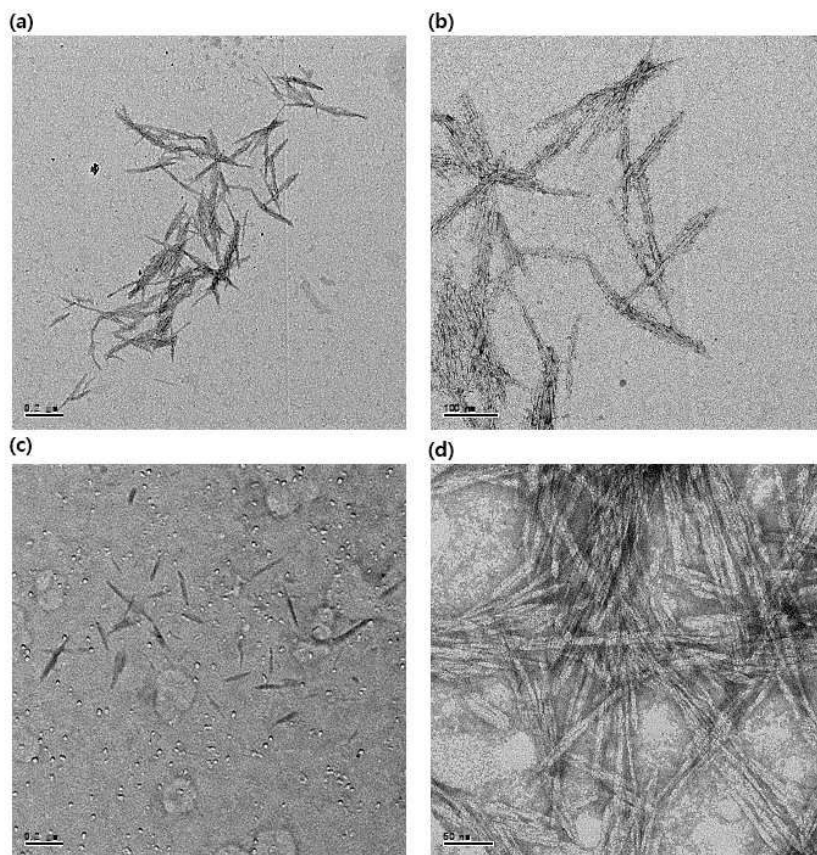
도면5



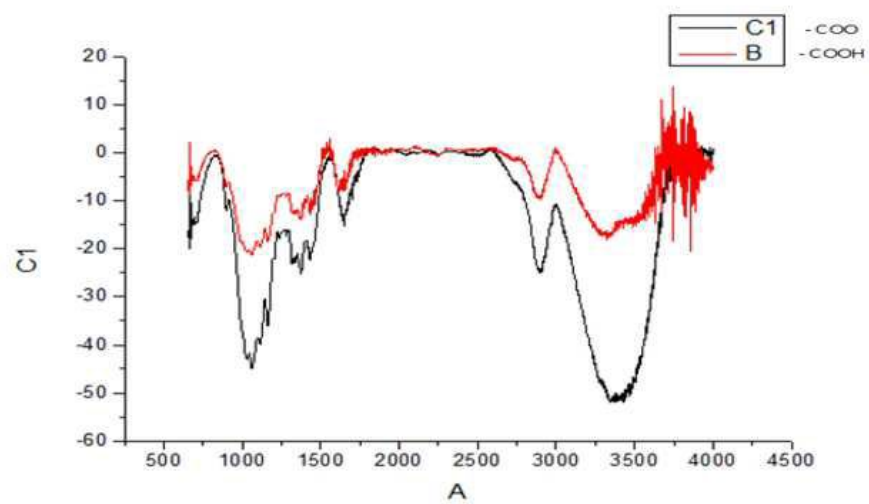
도면6



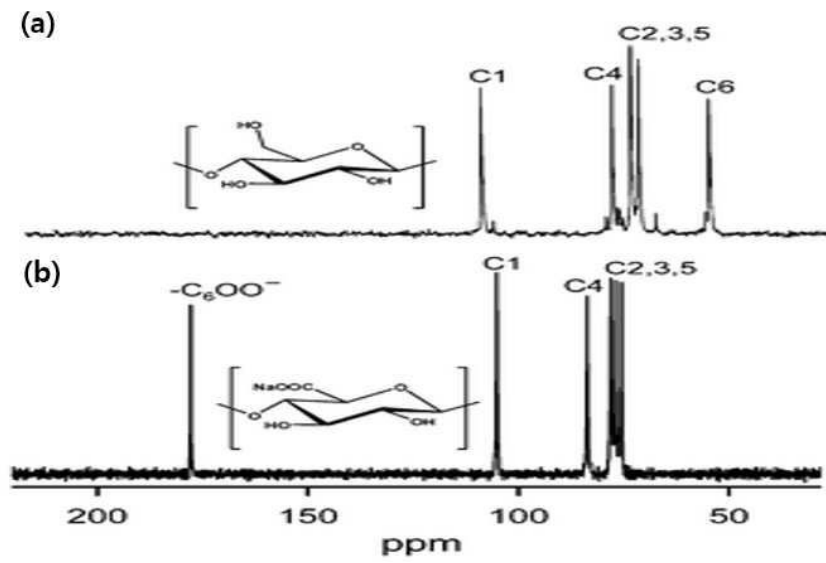
도면7



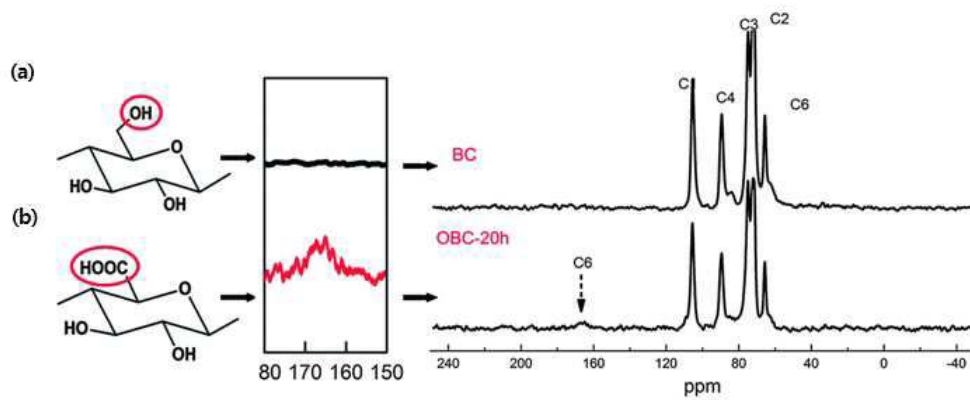
도면8



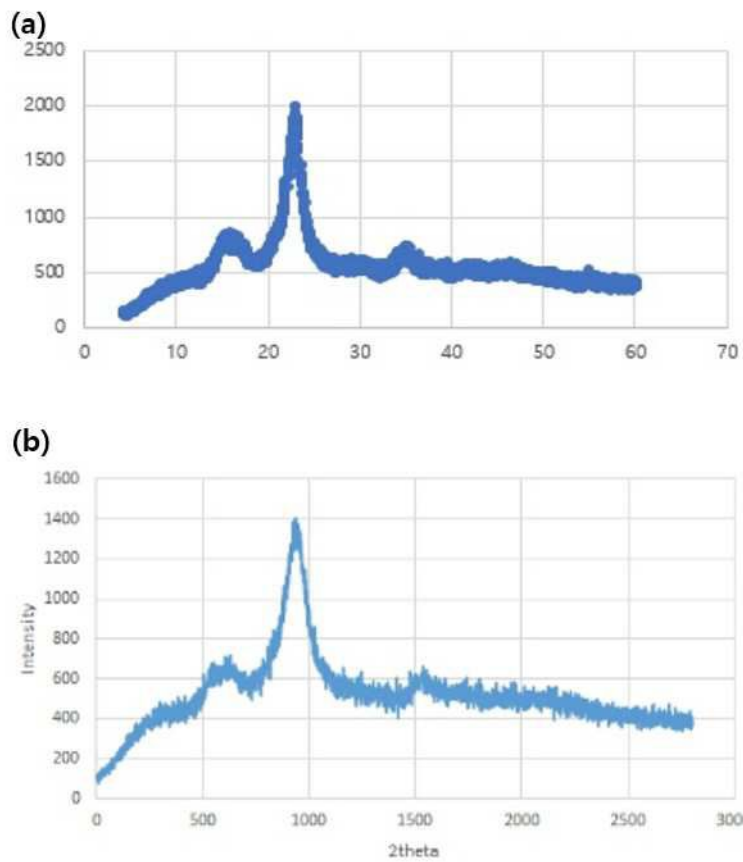
도면9



도면10



도면11



도면12

