



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0128232
(43) 공개일자 2021년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/198 (2017.01) C01B 32/194 (2017.01)
C08G 73/08 (2006.01) H01M 8/1018 (2016.01)
H01M 8/103 (2016.01) H01M 8/1048 (2016.01)
H01M 8/1081 (2016.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/198 (2021.01)
C01B 32/194 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2020-0046172

(22) 출원일자 2020년04월16일

심사청구일자 2020년04월16일

(71) 출원인

서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

이중찬
서울특별시 서초구 나루터로4길 28 신반포8차아파트 308동 1204호

이현희

인천광역시 서구 청서로 82

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인주원

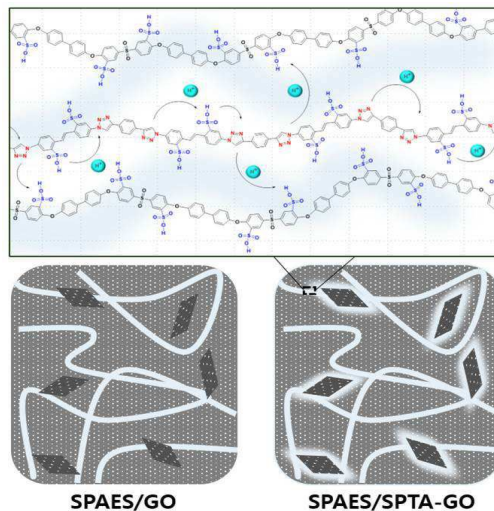
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **술평화 폴리트리아졸이 도입된 산화 그래핀**

(57) 요약

본 발명은, 그래핀 옥사이드에 트리아졸 작용기와 설폰산 또는 설폰산염 작용기가 도입된 그래핀 옥사이드 복합체 및 이를 포함하는 양성자 교환막에 관한 것이다. 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하는 양성자 교환막은 수분 흡수율이 우수하고 수소 이온의 움직임에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 수소 이온 전도도를 현저히 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 물리적, 화학적 안정성이 우수하여 연료전지 등에 사용될 경우 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 73/08 (2013.01)
H01M 8/103 (2013.01)
H01M 8/1048 (2013.01)
H01M 8/1081 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

한주성

서울특별시 강남구 역삼로19길 25 동원스위트뷰
 703호

김기현

경상남도 진주시 예나로 146 라온프라이빗시티 1동
 907호

김정환

서울특별시 관악구 봉천로21라길 14

김은기

서울특별시 영등포구 영등포로67가길 17-4 1층

김혜진

서울특별시 관악구 남부순환로 1811 신원메트로빌
 1209호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711096803
과제번호	2015M1A2A2056729
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	고분자 연료전지 MEA용 고성능 장수명 비과불화탄소계 전해질막 개발
연구과제명	나노분자 구조 조절을 통한 고성능, 장기 내구성의 가교/복합 막 연구
기 여 율	47.5/100
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2019.06.19 ~ 2020.04.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711091935
과제번호	2018R1A5A1024127
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	코팅기반 화학공정 연구센터
기 여 율	47.5/100
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711108616
과제번호	2019R1F1A1060550
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원사업 (기본연구지원사업)
연구과제명	성능 및 내구성 조절이 용이한 양이온 교환 막 개발을 위한 이온 전도성 고분자 합
성 및 구조설계	
기 여 율	5/100
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 옥사이드에 트리아졸 작용기와 설폰산 또는 설폰산염 작용기가 도입된, 그래핀 옥사이드 복합체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드 복합체는 폴리트리아졸계 중합체가 도입된 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 복합체.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 폴리트리아졸계 중합체의 말단이 에티닐(ethynyl) 또는 트리아졸인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 복합체.

청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 그래핀 옥사이드 복합체 및 기저 고분자를 포함하는 양성자 교환막.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 기저 고분자는 설폰산, 설폰산염, 및 염기성 기능기 중 적어도 어느 하나를 포함하는 고분자인 것을 특징으로 하는, 양성자 교환막.

청구항 6

(A) 그래핀 옥사이드에 에티닐 및 아지드 기능기 중 적어도 하나를 형성시키는 단계; 및

(B) 상기 기능기가 형성된 그래핀 옥사이드와 에티닐 화합물 및 아지드 화합물 중 적어도 하나와 반응시켜 트리아졸 작용기를 갖는 그래핀 옥사이드 복합체를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 복합체의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 에티닐 화합물 또는 아지드 화합물은 설폰산 또는 설폰산염 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 복합체의 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 에티닐 화합물은 한쪽 또는 양쪽 말단에 에티닐기를 구비하는 폴리트리아졸 중합체인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 복합체의 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 아지드 화합물은 한쪽 또는 양쪽 말단에 아지드기를 구비하는 폴리트리아졸 중합체인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 복합체의 제조방법.

청구항 10

(a) 용매에 청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 그래핀 옥사이드 복합체 및 기저 고분자를 첨가하여 용액을 형성하는 단계; 및

(b) 상기 용액을 캐스팅한 후 가열하여 막을 형성하는 단계;를 포함하는, 양성자 교환막의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 기저 고분자는 설펜산, 설펜산염, 및 염기성 기능기 중 적어도 어느 하나를 포함하는 고분자인 것을 특징으로 하는, 양성자 교환막의 제조방법.

청구항 12

청구항 4의 양성자 교환막을 포함하는 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 그래핀 옥사이드 복합체 및 이를 포함하는 양성자 교환막, 그리고 이들의 제조방법에 관한 것으로, 특히, 양쪽성 분자를 도입한 그래핀 옥사이드를 첨가제로 하여 우수한 양성자 전도도를 갖도록 한 양성자 교환막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용 전자 장치 및 자동차 운송과 같은 다양한 응용 분야에서 PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)를 사용하기 위해서는 비용적으로 효율적인 고성능 PEM(Proton Exchange Membrane)의 개발이 중요하다. 수십 년의 연구 끝에 PFSA(Perfluorosulfonic acid) 기반 이오노머와 그의 복합체인 PEM이 개발되어 상용화된 PEMFC 차량 시스템에 적용되었다. 그러나, PFSA 기반 PEM은 제한된 작동 온도 및 고가의 비용 등으로 현재로서는 다양한 응용 분야에서 PEMFC를 광범위하게 사용하기에 한계가 있다.

[0003] 설펜화 탄화수소 폴리머(SHP) 기반 PEM은 뛰어난 기계적 강도 및 열 안정성, 그리고 상대적으로 낮은 생산 비용으로 인해 PFSA 기반 PEM의 대안으로 간주되었다. 그러나 SHP 기반 PEM은 작동 중에 생성된 라디칼 종에 대한 화학적 안정성이 낮고, 낮은 상대 습도(RH) 조건($\leq 50\%$ RH)에서 양성자 전도성이 불충분하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 탄소나노튜브, 그래핀, 실리카 및 제올라이트와 같은 무기 필러와의 통합이 많은 관심을 끌고 있다.

[0004] 다양한 유형의 무기 충전제 중에서, 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO)는 본질적인 라디칼 소거능 및 산소 작용기에 의한 친수성 특성을 가지고 있어, SHP 기반 PEM에 사용할 수 있는 유망한 복합 재료로 각광받고 있다. 이와 관련하여, 한국등록특허 제 10-1825323 호는 이온교환막에 포함되는 그래핀 옥사이드를 불소계 사슬로 개질하여 양성자 전도도를 향상시켰으며, 한국공개특허 제 10-2017-0082991 호는 고분자를 도입한 개질 그래핀으로서 분산성을 향상시킨 그래핀을 제시하고 있다.

[0005] 그러나, GO를 포함하는 복합 SHP 기반 PEM의 제조를 위한 공정의 최적화가 매우 어렵다는 것이 보고되어 있는데, GO가 일반적으로 막의 물리적, 화학적 특성은 향상시킴에도 불구하고 분산이 잘 이루어지지 않을 경우 양성자 전도성 채널을 차단하여 복합 SHP 기반 PEM의 양성자 전도성을 악화시키기 때문이다.

[0006] 한편, 산기를 함유하는 GO(A-GO)의 혼입은 SHP 기반 PEM을 제조하는 효과적인 전략으로 제안되어 왔는데, 이 경우 물을 흡수하는 성질이 커져서 A-GO를 갖는 복합 SHP 기반 PEM의 치수 안정성이 악화되는 한계점이 존재한다. 따라서, 물리적, 화학적 안정성을 향상시킴과 동시에 양성자 전도성을 개선할 수 있는 기술 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제 10-1825323 호(2018.01.29 등록)

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제 10-2017-0082991 호(2017.07.17 공개)

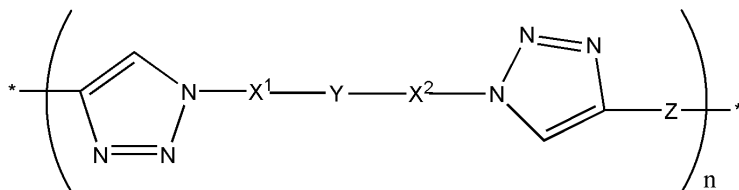
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 그래핀 옥사이드에 트리아졸 작용기와 설펜산 또는 설펜산염 작용기가 도입된 그래핀 옥사이드 복합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0009] 또한, 본 발명은 상기 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하는 양성자 교환막, 즉 복합막을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 그래핀 옥사이드 복합체 및 이를 포함하는 양성자 교환막의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0011] 본 발명은 또한 상기한 명확한 목적 이외에 이러한 목적 및 본 명세서의 전반적인 기술로부터 이 분야의 통상인에 의해 용이하게 도출될 수 있는 다른 목적을 달성함을 그 목적으로 할 수 있다.

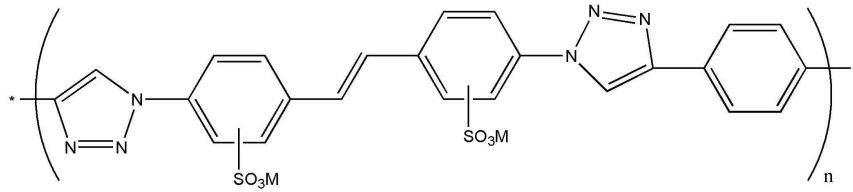
과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체는 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 그래핀 옥사이드에 트리아졸 작용기와 설펜산 또는 설펜산염 작용기가 도입된 것을 특징으로 한다.
- [0013] 그리고, 상기 그래핀 옥사이드 복합체는 그래핀 옥사이드를 구성하는 탄소와 결합을 형성하는 트리아졸 작용기를 가질 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 그래핀 옥사이드 복합체는 폴리트리아졸계 중합체가 도입된 것일 수 있다.
- [0015] 그리고, 상기 폴리트리아졸계 중합체는 방향족 설펜산 또는 방향족 설펜산염 작용기를 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 폴리트리아졸계 중합체의 말단이 에티닐(ethynyl) 또는 트리아졸일 수 있다.
- [0017] 그리고, 상기 그래핀 옥사이드 복합체는 상기 폴리트리아졸계 중합체와 트리아졸 작용기를 통해 연결되어 있을 수 있다.
- [0018] 그리고, 상기 그래핀 옥사이드 복합체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체가 도입된 것일 수 있다.
- [0019] [화학식 1]



- [0020]
- [0021] 상기 화학식 1에서,
- [0022] 상기 X^1 및 X^2 각각 독립적으로 1 내지 4 개의 설펜산 또는 설펜산염 치환기를 갖는 방향족 고리이고,
- [0023] 상기 Y는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 이고,
- [0024] 상기 Z는 알킬, 알케닐, 시클로알킬이거나 치환기를 갖거나 갖지 않는 방향족 고리 또는 지환족 고리이고,
- [0025] 상기 n은 1 내지 100, 또는 1 내지 70, 또는 1 내지 50의 정수일 수 있다.
- [0026] 그리고, 상기 그래핀 옥사이드 복합체는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체가 도입된 것일 수 있다.

[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] 상기 화학식 2에 있어서,

[0030] 상기 M은 수소 또는 알칼리 금속이고, 상기 n은 1 내지 100, 또는 1 내지 70, 또는 1 내지 50의 정수일 수 있다.

[0031] 한편, 본 발명의 양성자 교환막은, 상기 그래핀 옥사이드 복합체 및 기저 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 또한, 상기 기저 고분자는 설폰산, 설폰산염, 및 염기성 기능기 중 적어도 어느 하나를 포함하는 고분자일 수 있다.

[0033] 그리고, 상기 기저 고분자는 이온교환이 가능한 고분자이고, 설폰화 폴리(아릴렌 에테르 설폰), 설폰화 폴리(에테르 에테르 케톤), 설폰화 폴리설폰, 폴리벤지미다졸, 및 이들의 혼합 중합체로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0034] 그리고, 상기 기저 고분자는 분자량이 80,000 내지 180,000, 또는 90,000 내지 150,000, 또는 100,000 내지 130,000일 수 있고, 상기 기저 고분자의 술폰화도는 54 내지 80 %, 또는 58 내지 74 %, 또는 62 내지 68 %일 수 있다.

[0035] 그리고, 상기 양성자 교환막은, 상기 기저 고분자 100 중량부에 대하여 상기 그래핀 옥사이드 복합체 0.05 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 2.8 중량부를 포함할 수 있다.

[0036] 한편, 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체의 제조방법은,

[0037] (A) 그래핀 옥사이드에 에틸닐 및 아지드 기능기 중 적어도 하나를 형성시키는 단계;

[0038] (B) 상기 기능기가 형성된 그래핀 옥사이드와 에틸닐 화합물 및 아지드 화합물 중 적어도 하나와 반응시켜 트리아졸 작용기를 갖는 그래핀 옥사이드 복합체를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0039] 또한, 상기 에틸닐 화합물 또는 아지드 화합물은 설폰산 또는 설폰산염 작용기를 포함할 수 있다.

[0040] 그리고, 상기 단계 (A)는 그래핀 옥사이드와 아지드화 금속염을 반응시키는 단계일 수 있다.

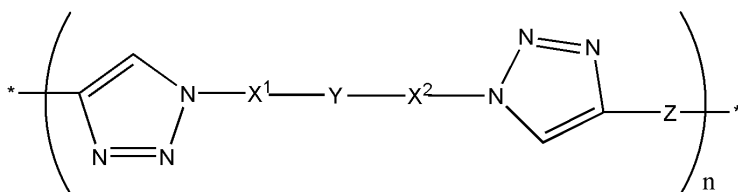
[0041] 그리고, 상기 단계 (A)는 그래핀 옥사이드의 표면 산소 기능기와 반응할 수 있는 기능기 및 에틸닐기를 갖는 화합물을 그래핀 옥사이드와 반응시키는 단계일 수 있다.

[0042] 또한, 상기 에틸닐 화합물은 한쪽 또는 양쪽 말단에 에틸닐기를 구비하는 폴리트리아졸 중합체일 수 있다.

[0043] 또한, 상기 아지드 화합물은 한쪽 또는 양쪽 말단에 아지드기를 구비하는 폴리트리아졸 중합체일 수 있다.

[0044] 그리고, 상기 폴리트리아졸 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0045] [화학식 1]

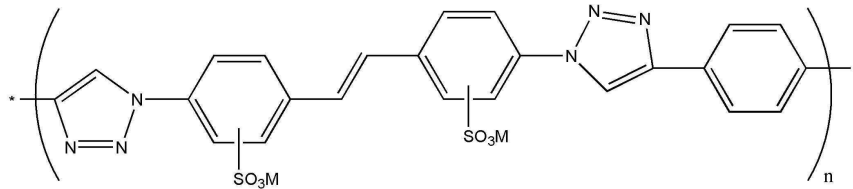


[0046]

[0047] 상기 화학식 1에서,

[0048] 상기 X¹ 및 X² 각각 독립적으로 1 내지 4 개의 설폰산 또는 설폰산염 치환기를 갖는 방향족 고리이고,

- [0049] 상기 Y는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 이고,
- [0050] 상기 Z는 알킬, 알케닐, 시클로알킬이거나 치환기를 갖거나 갖지 않는 방향족 고리 또는 지환족 고리이고,
- [0051] 상기 n은 1 내지 100, 또는 1 내지 70, 또는 1 내지 50의 정수일 수 있다.
- [0052] 그리고, 상기 폴리티리아졸 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체일 수 있다.
- [0053] [화학식 2]



- [0054]
- [0055] 상기 화학식 2에 있어서,
- [0056] 상기 M은 수소 또는 알칼리 금속이고, 상기 n은 1 내지 100, 또는 1 내지 70, 또는 1 내지 50의 정수일 수 있다.
- [0057] 그리고, 상기 단계 (B)는 구리 존재 하에 수행되고, 바람직하게는 CuSO_4 또는 CuI 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0058] 한편, 본 발명의 양성자 교환막의 제조방법은,
- [0059] (a) 용매에 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체 및 기저 고분자를 첨가하여 용액을 형성하는 단계; 및
- [0060] (b) 상기 용액을 캐스팅한 후 가열하여 막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0061] 또한, 상기 기저 고분자는 설폰산, 설폰산염, 및 염기성 기능기 중 적어도 어느 하나를 포함하는 고분자일 수 있다.
- [0062] 그리고, 상기 기저 고분자는 이온교환이 가능한 고분자이고, 설폰화 폴리(아릴렌 에테르 설폰), 설폰화 폴리(에테르 에테르 케톤), 설폰화 폴리설폰, 폴리벤지미다졸, 및 이들의 혼합 중합체로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0063] 그리고, 상기 용액은, 상기 기저 고분자 100 중량부에 대하여 상기 그래핀 옥사이드 복합체 0.05 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 2.8 중량부를 포함할 수 있다.
- [0064] 그리고, 상기 단계 (a)는 초음파 처리를 할 수 있다.
- [0065] 그리고, 상기 가열은 60 내지 180 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 80 내지 160 $^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 100 내지 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행할 수 있다.
- [0066] 한편, 본 발명의 연료전지는, 본 발명의 양성자 교환막을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0067] 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하는 양성자 교환막은 수분 흡수율이 우수하고 수소 이온의 움직임에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 수소 이온 전도도를 현저히 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 양성자 교환막은 그래핀 옥사이드의 강화 필러 효과로 인해 필러가 포함되지 않은 막에 비해 물리적, 화학적 안정성이 우수하며, 특히 설폰산, 설폰산염, 또는 염기성 기능기를 가져 이온교환이 가능한 고분자에 대하여 우수한 효과를 보일 수 있다.
- [0068] 따라서 상기과 같은 본 발명의 양성자 교환막을 포함하는 연료전지는 기존의 상용화된 연료전지의 성능보다 더 높은 성능을 발휘할 수 있고, 특히 낮은 습도에서 최대 전력 밀도의 저하를 현저히 저감시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0069] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양성자 교환막의 수소 이온 전도를 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 옥사이드 복합체의 IR 스펙트럼 분석 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 양성자 교환막의 양성자 전도도를 측정한 결과이다.

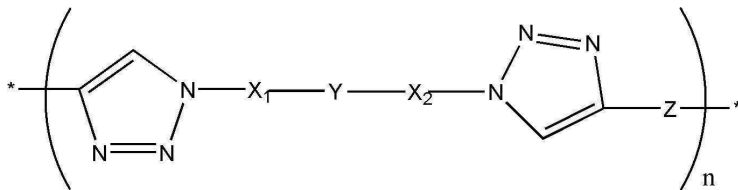
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0070] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세히 설명한다.
- [0071] 다만, 아래는 특정 실시예들을 예시하여 상세히 설명하는 것일 뿐, 본 발명은 다양하게 변경될 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있기 때문에, 예시된 특정 실시예들에 본 발명이 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0072] 또한, 하기의 설명에서는 구체적인 구성요소 등과 같은 많은 특정사항들이 설명되어 있는데, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐 이러한 특정 사항들 없이도 본 발명이 실시될 수 있음은 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하다 할 것이다. 그리고, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0073] 그리고, 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0074] 본 출원에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0075] 본 출원에서, '포함하다', '함유하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소(또는 구성성분) 등이 존재함을 지칭하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 부가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.
- [0076] 본 발명은 연료전지 분야 등에 사용될 수 있는 고분자로 이루어진 양성자 교환막 및 상기 양성자 교환막에 첨가되는 나노 필러인 그래핀 옥사이드에 관한 것이다. 상기 그래핀 옥사이드는 개질된 그래핀 옥사이드로서, 본 발명에서 그래핀 옥사이드 복합체로 명명할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체는, 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; GO)에 트리아졸(triazole) 작용기와 설폰산($-SO_3H$) 또는 설폰산염($-SO_3M$) 작용기가 도입된 것으로서, 산기와 염기기를 모두 갖도록 한 그래핀 옥사이드 복합 소재이다. 상기 트리아졸(triazole) 작용기와 설폰산($-SO_3H$) 또는 설폰산염($-SO_3M$) 작용기가 도입된 것이라는 의미는 이들 작용기가 그래핀 옥사이드와 직접적으로 결합을 형성하여 그래핀 옥사이드 표면 가까이에 존재하거나, 그래핀 옥사이드와 다른 원자단을 사이에 두고 간접적으로 결합을 형성할 수 있다는 것을 의미한다. 트리아졸기가 직접적으로 결합을 형성한다고 함은 그래핀 옥사이드를 구성하는 탄소, 즉 평면 상의 탄소와 결합을 형성하는 트리아졸 작용기를 가질 수 있다는 것을 말한다. 한편, 설폰산 또는 설폰산염 작용기는 이를 포함하는 다른 분자에 의해 도입되는 것이 바람직하다.
- [0078] 도 1에 나타난 것처럼 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체가 갖는 트리아졸 그룹과 술폰산 그룹은 산-염기 반응을 통해 새로운 수소 전달 통로를 형성하여 수소 이온의 이동에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 결과적으로 막의 수소 이온 전도도를 현저히 증대시킨다. 따라서 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체는 연료전지 내 양성자 교환막에 첨가되어 고성능의 연료전지를 제공할 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0079] 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체에 다량의 산기와 염기기를 도입시키기 위해 산기와 염기기를 갖는 양쪽성 고분자가 그래핀 옥사이드에 도입되는 것이 바람직하며, 이러한 고분자의 산성 특성은 PEM의 수분흡수율을 증가시켜 수소이온전도도를 향상시켜줄 수 있고, 고분자의 염기성 특성은 PEM 내부에서 산-염기 반응을 일으켜 수소이온전도도 및 물리화학적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0080] 특히 상기 그래핀 옥사이드 복합체는 폴리티리아졸계 중합체가 도입됨으로써 트리아졸기를 가질 수 있다. 상기 폴리티리아졸계 중합체는 설폰화 폴리티리아졸(Sulfonated polytriazole; SPTA)인 것이 바람직하고, 상기 설폰화 폴리티리아졸은 설폰산 또는 설폰산염과 같은 설폰기, 바람직하게는 방향족 설폰산 또는 방향족 설폰산염 작용기를 포함할 수 있다. 이와 같이 그래핀 옥사이드에 설폰화 고분자를 도입시킴으로써 다량의 설폰산기를 용이

하게 도입할 수 있으며, 이들로 인해 막의 수분 흡수율과 수소 이온 전도도를 현저히 증대시킬 수 있다.

[0081] 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체는 상기 폴리트리아졸계 중합체와 트리아졸 작용기를 통해 연결되어 있을 수 있으며, 상기 폴리트리아졸계 중합체의 한쪽 또는 양쪽 말단은 에티닐(ethynyl) 또는 트리아졸일 수 있다. 이 경우 상기 중합체와 그래핀 옥사이드를 연결하는 트리아졸 작용기는 상기 폴리트리아졸계 중합체의 말단 에티닐기($C\equiv C$)와 그래핀 옥사이드에 형성된 아지드기 사이의 아지드-알킨 클릭 반응(azide-alkyne click reaction)에 의해 용이하게 형성될 수 있다. 또는 반대로 상기 폴리트리아졸계 중합체의 말단 트리아졸기와 그래핀 옥사이드에 형성된 에티닐기 사이의 아지드-알킨 클릭 반응에 의해 용이하게 형성될 수 있음은 물론이다. 또한, 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리트리아졸계 중합체가 도입된 것일 수 있다.

화학식 1

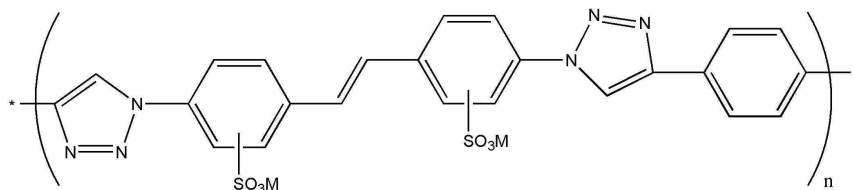


[0082] 상기 화학식 1에서, 상기 X^1 및 X^2 각각 독립적으로 1 내지 4 개, 또는 1 내지 3 개, 또는 1 내지 2 개의 설폰산 또는 설폰산염 치환기를 갖는 방향족 고리이고, 상기 Y는 $-CH=CH-$ 또는 $-CH_2-CH_2-$ 이고, 상기 $-CH=CH-$ 또는 $-CH_2-CH_2-$ 의 수소는 알킬기, 알케닐기, 설폰산기 등으로 치환될 수 있으며, 상기 Z는 알킬, 알케닐이거나 치환기를 갖거나 갖지 않는 방향족 고리 또는 지환족 고리일 수 있고, 상기 방향족 고리는 벤젠 고리일 수 있다.

[0084] 또한, 상기 n은 1 내지 100, 또는 1 내지 70, 또는 1 내지 50의 정수일 수 있다. 상기 n이 값이 상기 범위를 초과할 경우 합성된 고분자의 결정성이 높아져 용해도 문제가 발생할 수 있다.

[0085] 더욱 구체적으로, 상기 그래핀 옥사이드 복합체는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체가 도입된 것일 수 있다.

화학식 2



[0086] 상기 화학식 2에 있어서, 상기 M은 수소 또는 칼륨 등의 알칼리 금속이고, 상기 n은 1 내지 100, 또는 1 내지 70, 또는 1 내지 50의 정수일 수 있다. 상기 화학식 2에 표시된 설폰산기는 벤젠고리 내 치환이 가능한 네 자리 중 트리아졸기와 먼 쪽에 치환되어 있을 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 고리 당 1 내지 4 개, 또는 1 내지 3 개, 또는 1 내지 2 개, 또는 1 개 존재할 수 있다. 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 고분자는 산성과 염기성 특성을 모두 갖는 것을 특징으로 한다.

[0088] 한편, 본 발명의 양성자 교환막은, 상기 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체 및 기저 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다. 즉, 고분자 막에 첨가제로서 상기 그래핀 옥사이드 복합체가 도입된 막이다.

[0089] 상기 본 발명에 따른 양성자 교환막은 양성자 전도도가 매우 우수한 것을 특징으로 한다. 도 1은 본 발명에 따른 양성자 교환막의 향상된 양성자 전도성이 발현되는 원리를 나타내는 개략도이다. 물이 PEM에서 양성자 이동을 촉진하기 때문에 막의 양성자 전도도는 상대습도(RH)가 증가함에 따라 증가한다. 그런데 일반적으로 SHP 기반 PEM은 PFSA 기반 PEM에 비해 소수성이 낮고 친수성 부분 사이의 상 분리가 약하기 때문에 양성자 전도성이

더 작다. 그러나, 본 발명에서 제조된 SHP 기반 PEM은 상업적으로 이용 가능한 PFSA 기반 PEM이나 Nafion 212에 비해 50 내지 90 %의 RH 조건 하에서 더 큰 양성자 전도성 값을 나타낼 수 있다. 이는 그래핀 옥사이드에 접목된 폴리트리아졸계 고분자의 설폰화된 구조(이론적 IECw 값 = 3.38 meq g^{-1})가 수분 흡수를 증가시키고 추가적으로 양성자 전도 채널을 형성할 수 있으며, 또한 상기 폴리트리아졸계 고분자의 트리아졸 그룹의 pKa 값이 PEMFC의 작동 범위에서 protonation-deprotonation 루프를 형성하기에 적합하기 때문에 술폰산 그룹과 산-염기 상호작용에 의해 양성자 공여자(donor) 및 수용체(acceptor)로 작용할 수 있기 때문이다.

[0090] 더욱이, 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하는 양성자 교환막은 수소 이온의 움직임에 필요한 활성화 에너지를 낮출 수 있기 때문에 수소 이온 전도도를 더욱 향상시킬 수 있다. 또한 양성자 교환막의 더 크고 잘 정의된 상호 연결된 이온 클러스터의 존재도 본 발명의 양성자 교환막의 양성자 전도도가 우수한 근거가 될 수 있다.

[0091] 또한, 본 발명의 양성자 교환막은 높은 수분 흡수도를 가짐에도 불구하고 치수 안정성이 우수한데, 이는 기저 고분자와 첨가제 사이의 상호작용 및 그래핀 옥사이드에 의한 중합체 사슬의 모션 억제 효과에 의해 설명될 수 있다. 또한 그래핀 옥사이드 기반의 첨가제의 첨가에 의해 기계적 물성 및 산화 안정성이 우수한 양성자 교환막을 제공할 수 있다.

[0092] 막을 구성하는 상기 기저 고분자는 설폰산, 설폰산염, 및 염기성 기능기 중 적어도 어느 하나를 포함하는 고분자로서, 이온 교환이 가능한 고분자인 것이 양성자 교환막 및 연료전지의 성능 면에서 유리하다. 구체적으로 상기 기저 고분자는 설폰화 폴리(아릴렌 에테르 설폰)(Sulfonated poly(arylene ether sulfone)), 설폰화 폴리(에테르 에테르 케톤)(Sulfonated poly(ether ether ketone)), 설폰화 폴리설폰(Sulfonated polysulfone), 폴리벤지미다졸(Polybenzimidazole), 및 이들의 혼합 중합체로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있고, 특히 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체는 설폰화된 고분자와 함께 사용될 경우 효과가 극대화될 수 있다.

[0093] 그리고, 상기 기저 고분자는 분자량이 80,000 내지 180,000, 또는 90,000 내지 150,000, 또는 100,000 내지 130,000일 수 있고, 상기 기저 고분자의 술폰화도는 54 내지 80 %, 또는 58 내지 74 %, 또는 62 내지 68 %일 수 있다. 상기 기저 고분자의 분자량이 상기 범위 미만일 경우 고분자의 물성이 낮아질 수 있으며 막이 형성되지 않을 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우 제조 상 어려움이 있을 수 있다. 또한, 상기 기저 고분자의 술폰화도가 상기 범위 미만일 경우 수소 이온 전도도가 낮아질 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우 막의 물성 및 안정성 측면에서 문제가 발생할 수 있다.

[0094] 본 발명의 상기 양성자 교환막은, 상기 기저 고분자 100 중량부에 대하여 상기 그래핀 옥사이드 복합체 0.05 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 2.8 중량부를 포함할 수 있다. 상기 그래핀 옥사이드 복합체의 함량이 상기 범위 미만인 경우 복합화 효과가 나타나지 않을 수 있고, 반면에 상기 범위를 초과할 경우 그래핀 옥사이드 복합체의 기저 고분자 내 분산도를 악화시키는 문제를 발생시킬 수 있다.

[0095] 한편, 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체의 제조방법은,

[0096] (A) 그래핀 옥사이드에 에티닐($-\text{C}\equiv\text{C}-$) 및 아지드($-\text{N}_3$) 기능기 중 적어도 하나를 형성시키는 단계;

[0097] (B) 상기 기능기가 형성된 그래핀 옥사이드와 에티닐 화합물 및 아지드 화합물 중 적어도 하나와 반응시켜 트리아졸 작용기를 갖는 그래핀 옥사이드 복합체를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0098] 먼저, 그래핀 옥사이드에 에티닐 및 아지드 기능기 중 적어도 하나를 형성시키는 단계 (A)는, 그래핀 옥사이드 표면에 존재하는 에폭시드, 히드록실기, 카르복실기 등과 같은 산소 작용기를 통해 에티닐기 또는 아지드기를 도입하는 단계일 수 있으며, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로는 아지드기의 경우, 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시킨 후, 아지드화 금속염을 첨가하여 반응을 유도하여 도입할 수 있고, 에티닐기의 경우 3-히드록시페닐아세틸렌(3-hydroxyphenylacetylene)과 같은 그래핀 옥사이드의 표면 산소 기능기와 반응할 수 있는 기능기 및 에티닐기를 갖는 화합물을 그래핀 옥사이드와 반응시켜 도입할 수 있다.

[0099] 다음으로, 상기 기능기가 형성된 그래핀 옥사이드와 에티닐 화합물 및 아지드 화합물 중 적어도 하나와 반응시켜 트리아졸 작용기를 갖는 그래핀 옥사이드 복합체를 형성하는 단계 (B)를 수행하며, 이는 알킨(Alkyne)과 아지드 사이의 고리화 첨가 반응인 아지드-알킨 클릭 반응(Azide-alkyne click reaction)이 유도되어 트리아졸 고리를 형성하는 단계이다. 따라서 그래핀 옥사이드에 아지드기를 도입한 경우 에티닐 화합물과 반응시켜야 하고, 그래핀 옥사이드에 에티닐기를 도입한 경우 아지드 화합물과 반응시켜야 하며, 아지드기 및 에티닐기를 모두 도

입한 후 아지드 화합물 및 에틸닐 화합물의 혼합물과 반응시킬 수도 있다.

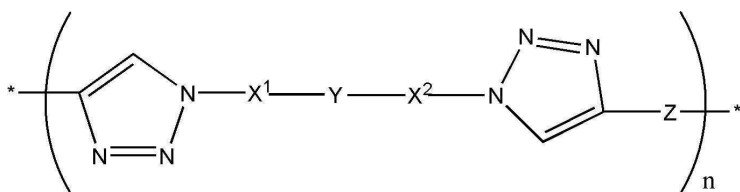
[0100] 상기 클릭 반응은 촉매를 사용하여 반응속도를 개선할 수도 있음은 물론이며, 특히 상기 단계 (B)는 구리 존재 하에 수행되고, 바람직하게는 CuSO_4 또는 CuI 존재 하에 수행될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이와 같이 본 발명은 상기 클릭 반응을 통해 그래핀 옥사이드 복합체를 짧은 시간 내 매우 효율적인 공정으로 제조할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0101] 또한, 상기 에틸닐 화합물은 탄소-탄소 삼중결합을 포함하는 화합물을 총칭하는 것이며, 상기 에틸닐 화합물은 설폰산 또는 설폰산염 작용기를 포함할 수 있고, 한쪽 또는 양쪽 말단에 에틸닐기를 구비하는 (설폰화)폴리트리아졸 중합체일 수 있다.

[0102] 또한, 상기 아지드 화합물은 아지드기를 포함하는 화합물을 총칭하는 것이며, 상기 아지드 화합물은 설폰산 또는 설폰산염 작용기를 포함할 수 있고, 한쪽 또는 양쪽 말단에 아지드기를 구비하는 (설폰화)폴리트리아졸 중합체일 수 있다.

[0103] 그리고, 상기 폴리트리아졸 중합체는 전술한 바와 같이 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0104] [화학식 1]

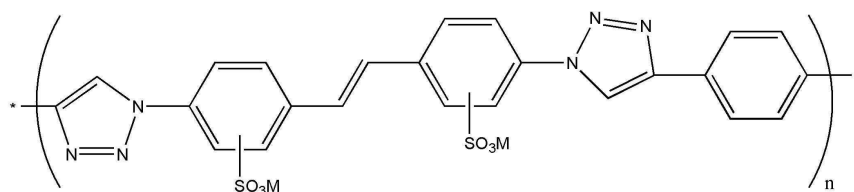


[0105]

[0106] 상기 화학식 1에서, 상기 X^1 및 X^2 각각 독립적으로 1 내지 4 개, 또는 1 내지 3 개, 또는 1 내지 2 개의 설폰산 또는 설폰산염 치환기를 갖는 방향족 고리이고, 상기 Y는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 이고, 상기 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 의 수소는 알킬기, 설폰산기 등으로 치환될 수 있으며, 상기 Z는 알킬, 알케닐이거나 치환기를 갖거나 갖지 않는 방향족 고리 또는 지환족 고리일 수 있고, 상기 방향족 고리는 벤젠 고리일 수 있다. 또한, 상기 n은 1 내지 100, 또는 1 내지 70, 또는 1 내지 50의 정수일 수 있다. 상기 n이 값이 상기 범위를 초과할 경우 합성된 고분자의 결정성이 높아져 용해도 문제가 발생할 수 있다.

[0107] 그리고, 상기 폴리트리아졸 중합체는 전술한 바와 같이 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체일 수 있다.

[0108] [화학식 2]



[0109]

[0110] 상기 화학식 2에 있어서, 상기 M은 수소 또는 칼륨 등의 알칼리 금속이고, 상기 n은 1 내지 100, 또는 1 내지 70, 또는 1 내지 50의 정수일 수 있다. 상기 화학식 2에 표시된 설폰산기는 벤젠고리 내 치환이 가능한 네 자리 중 트리아졸기와 먼 쪽에 치환되어 있을 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 고리 당 1 내지 4 개, 또는 1 내지 3 개, 또는 1 내지 2 개, 또는 1 개 존재할 수 있다. 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 고분자는 산성과 염기성 특성을 모두 갖는 것을 특징으로 한다.

[0111] 한편, 본 발명의 양성자 교환막의 제조방법은,

[0112] (a) 용매에 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체 및 기저 고분자를 첨가하여 용액을 형성하는 단계; 및

[0113] (b) 상기 용액을 캐스팅한 후 가열하여 막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0114] 상기 단계 (a)는 상기 그래핀 옥사이드 복합체를 용매에 잘 분산시키기 위해 초음파 처리를 할 수 있다. 분산시킨 후, 기저 고분자를 첨가하며, 상기 기저 고분자는 설폰산, 설폰산염, 및 염기성 기능기 중 적어도 어느 하나

를 가짐으로써 이온교환이 가능한 고분자이고, 구체적으로는 설폰화 폴리(아릴렌 에테르 설폰), 설폰화 폴리(에테르 에테르 케톤), 설폰화 폴리설폰, 폴리벤지미다졸, 및 이들의 혼합 중합체로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0115] 그리고, 상기 용액은, 상기 기저 고분자 100 중량부에 대하여 상기 그래핀 옥사이드 복합체 0.05 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 2.8 중량부를 포함할 수 있다. 상기 그래핀 옥사이드 복합체의 함량이 상기 범위 미만인 경우 복합화 효과가 나타나지 않을 수 있고, 반면에 상기 범위를 초과할 경우 그래핀 옥사이드 복합체의 기저 고분자 내 분산도를 악화시키는 문제를 발생시킬 수 있다.

[0116] 다음으로, 단계 (a)에서 형성된 용액을 닥터 블레이드 등을 사용하여 유리판 등에 캐스팅하고 가열하며, 이 때 가열은 60 내지 180 °C, 바람직하게는 80 내지 160 °C, 더욱 바람직하게는 100 내지 140 °C에서 수행할 수 있다. 가열 온도가 상기 범위 미만인 경우 유기용매가 제조된 막에 남아있을 수 있으며, 반면에 상기 범위를 초과할 경우 술폰산기가 분해될 수 있어 제조된 막을 이용한 연료전지 성능에 악영향을 주는 요인이 될 수 있다.

[0117] 한편, 본 발명의 연료전지는, 본 발명의 우수한 양성자 교환막을 포함하는 것을 특징으로 한다. 따라서 본 발명의 연료전지는 기존의 상용화된 연료전지의 성능보다 더 높은 성능을 발휘할 수 있고, 특히 낮은 습도에서 최대 전력 밀도의 저하를 현저히 저감시킬 수 있다.

[0118] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

[0119] [실시예]

[0120] 제조예 1: E-SPTA 제조

[0121] DEB(1,4-Diethynylbenzene)(0.4 g, 3.17 mmol) 및 DSDAD(4,4'-Diazido-2,2'-stilbenedisulfonic acid disodium salt tetrahydrate)(1.48 μg, 2.68 mmol)를 단량체로 하고 CuI(10 mol% DSDAD)를 촉매로 사용하여 5 wt% DMF에서 70 °C에서 1 시간 동안 아지드-알킨 클릭 반응을 통해 E-SPTA(ethynyl group terminated sulfonated polytriazole)를 합성하였다. 반응 후 생성된 용액을 IPA 1000 mL에 침전시킨 후 메탄올로 수회 세척한 다음 80 °C에서 건조시켰다.

[0122] 제조예 2: N₃-GO 제조

[0123] 0.3 g의 GO(Graphene oxide)를 250 mL 1 구 둥근 바닥 플라스크에서 초음파 처리를 사용하여 150 mL DMF에 분산시킨 다음, 0.3 g NaN₃를 GO가 분산된 DMF 용액에 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 40 °C에서 48 시간 동안 교반하였다. 수득된 생성물(N₃-GO)을 원심 분리하여 탈이온수(DI 수)로 세척하고, 80 °C에서 건조시켰다. 건조 후 0.23 g의 N₃-GO(azide functionalized graphene oxide)를 수득 하였다.

[0124] 제조예 3: SPTA-GO 제조

[0125] 상기 제조예 2에서 제조한 N₃-GO 0.1 g을 둥근 바닥 플라스크에서 초음파 처리하여 8 mL DMSO에 분산시킨 다음, 상기 제조예 1에서 제조한 E-SPTA 0.3 g, 10 mg의 CuSO₄ · 5H₂O 및 20 mg의 소듐 아스코르베이트를 함유하는 7 mL의 DMSO를 상기 N₃-GO가 분산된 DMSO 용액에 첨가하였다. 그 후, 혼합 용액을 70 °C에서 3 시간 동안 반응시켰다. 생성물 SPTA가 도입된 GO인 SPTA-GO를 원심 분리하고 DMF 및 메탄올로 수회 세척한 후 80 °C에서 진공 건조시켰다. 최종 생성물 SPTA-GO를 0.18 g 수득하였다.

[0126] 시험예 1: FT-IR 분석

[0127] 상기 제조예 1 내지 3에 의해 화합물 및 그래핀 옥사이드(GO)에 대하여 FT-IR 분석을 수행하였다(도 2). N₃-GO의 FT-IR 스펙트럼에서 GO의 스펙트럼에서 관찰되지 않은 아지드기 연신 진동 피크(2121 cm⁻¹)가 관측되었으며, 이는 GO에 아지드기가 성공적으로 도입되었음을 나타낸다.

[0128] 또한, 아지드기 피크(2121 cm⁻¹)와 에티닐기 피크(2108 cm⁻¹)의 강도 감소를 통해 N₃-GO와 E-SPTA 사이의 클릭 반응의 진행을 확인할 수 있다(도 2 (좌)). 또한 설포네이트기에 해당하는 1227, 1080 및 1023 cm⁻¹ 및 트리아졸기에 해당하는 1645, 1502 및 1056 cm⁻¹에서 새로운 피크가 나타난 것을 통해 E-SPTA이 N₃-GO에 성공적으로 도

입되었음을 분명히 알 수 있다(도 2 (우)).

[0129] 실시예 1: SPTA-GO가 첨가된 SPAES 복합막(SPAES/SPTA-GO 1 wt%) 제조

[0130] 초음파 처리를 사용하여 상기 제조예 3에서 제조한 SPTA-GO 3.0 mg를 1.7 g의 DMSO에 분산시킨 다음, 0.3 g의 SPAES(Sulfonated poly(arylene ether sulfone))를 첨가하였다. 얻어진 용액을 닥터 블레이드를 사용하여 유리판 상에 캐스팅하고 60 내지 120 °C의 오븐에서 가열하고 120 °C에서 12 시간 동안 유지하여 막을 수득하였다. 수득한 막을 탈이온수에 침지하여 염 형태(K^+)를 갖는 막을 유리판으로부터 박리시켰다. 그 후 막을 1.0 M H_2SO_4 에 50 °C에서 12 시간 동안 침지시켜 산 형태(H^+) 막을 수득한 다음, DI 물로 여러 번 세척하여 SPAES/SPTA-GO 1 wt%를 얻었다. 그 후, 얻어진 막을 사용하기 전에 진공 오븐에 보관했다. 제조된 막의 두께는 20 내지 35 μm 의 범위였다.

[0131] 비교예 1: GO가 첨가된 SPAES 복합막(SPAES/GO) 제조

[0132] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, SPTA-GO 대신 GO를 사용하여 복합막을 제조하였다.

[0133] 시험예 2: 활성화 에너지 측정 및 평가

[0134] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 막과 필러가 포함되지 않은 대조군인 SPAES막에 대하여 수소이온전도에 대한 활성화 에너지를 분석하기 위해 온도에 따른 전도도를 두 가지 조건의 상대습도(50 %, 90 % RH)에서 측정하였으며, 측정값을 기초하여 활성화 에너지를 산출한 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0135]

	활성화 에너지(KJ/mol)		
	SPAES	비교예 1	실시예 1
50 % RH	24.2	23.8	22.5
90 % RH	20.6	19.6	18.3

[0136] 상기 표 1에서 보는 것처럼, 두 가지 조건 모두에 대하여 본 발명에 따른 양성자 교환막의 활성화 에너지가 명백히 낮았으며, 이는 본 발명의 복합막에 포함되어 있는 트리아졸 그룹과 술폰산 그룹의 산 염기 반응을 통해 새로운 수소 전달 통로를 형성하였기 때문이다. 이에 따라, 낮은 수소 이온 전도 활성화 에너지를 갖는 본 발명의 양성자 교환막이 다른 막에 비해 향상된 수소 이온 전도도를 나타낼 수 있다.

[0137] 시험예 3: 양성자 전도성 측정 및 평가

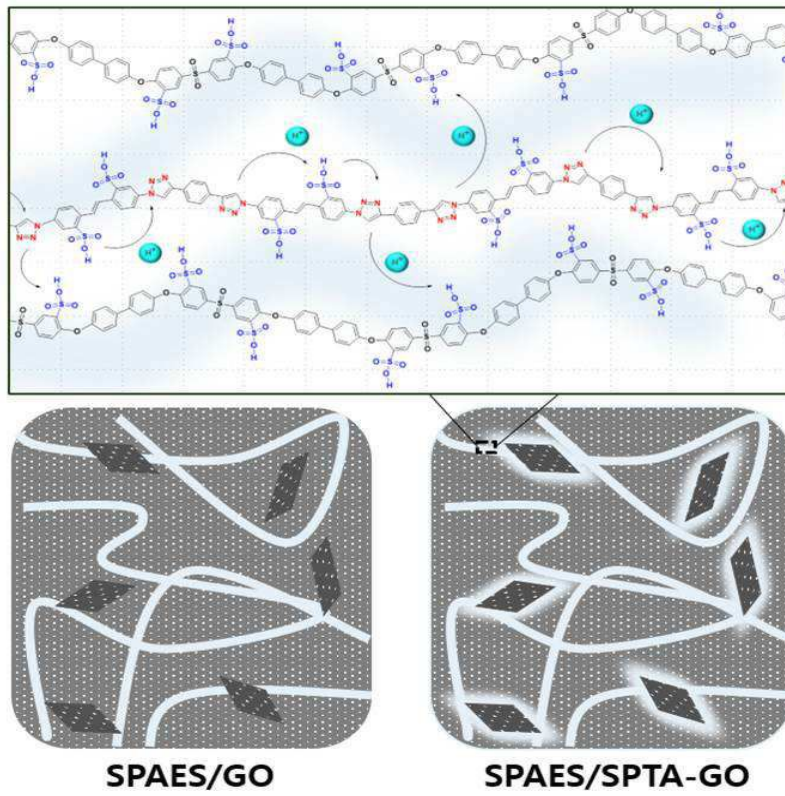
[0138] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 막과 필러가 포함되지 않은 대조군인 SPAES막, 및 상용 제품인 Nafion 212에 대하여, 40 내지 90 %의 상이한 상대 습도(RH) 및 80 °C 조건에서 양성자 전도성을 측정하였다(도 3). 본 발명에 의한 막은 상대 습도 40 % 초과 범위에서 다른 모든 막에 비해 매우 향상된 양성자 전도성을 보여 주었다. 이는 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체가 다량의 술폰산 그룹을 가짐으로써 막의 수분 흡수율을 현저히 증가시켰기 때문이며, 본 발명의 그래핀 옥사이드 복합체(SPTA-GO)가 그래핀 옥사이드(GO)에 비해 SPAES 매트릭스 내에서 양성자 이동을 효과적으로 촉진할 수 있음을 분명히 나타내는 것이다.

[0139] 본 발명은 상술한 특징의 실시예에 한정되지 아니하며, 리튬 등 양이온 전달 전해질 소재 연구분야에 적용 가능하다.

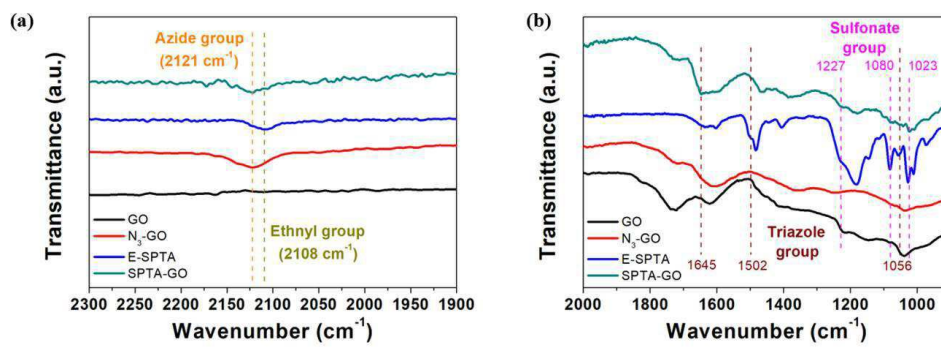
[0140] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해서 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특징의 실시예에 한정되지 아니하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본원 발명의 요지를 벗어남이 없이 다양한 변형 실시가 가능함은 물론이다. 따라서, 본 발명의 범위는 위의 실시예에 국한해서 해석되어서는 안되며, 후술하는 청구범위 뿐만 아니라 이 청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

