

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0134164 (43) 공개일자 2012년12월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08J 5/22</i> (2006.01) <i>C08K 3/04</i> (2006.01) <i>C08K 9/04</i> (2006.01) <i>C08L 27/12</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0052309 (22) 출원일자 2011년05월31일 심사청구일자 2011년05월31일	(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교) (72) 발명자 박호석 경기도 수원시 영통구 봉영로1517번길 27, 벽적골9단지아파트 912동 206호 (영통동) 최봉길 대전광역시 서구 문예로 16, 한가람아파트 5동 507호 (탄방동) (74) 대리인 서재승

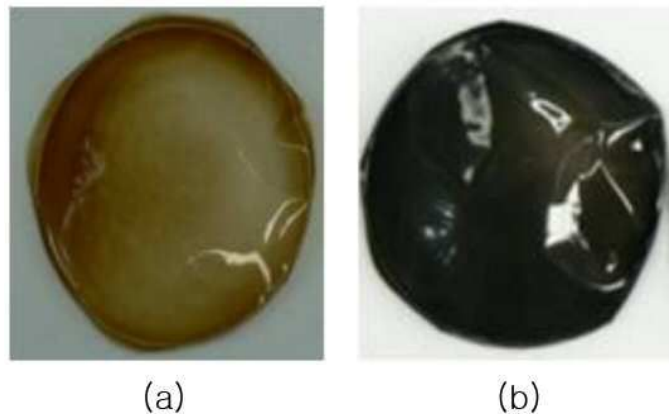
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 고분자 복합체 전해질막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 그래펜이나 그래펜 나노시트를 이온 전도성 필러로 이용하는 고분자 복합체 전해질막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 고분자 복합체 전해질막은 고분자 매트릭스 및 기능기 도입으로 기능화된 (functionalization) 그래펜을 포함하고, 기능화된 그래펜이 고분자 매트릭스에 이온 전도성 필러로 분산되어 있는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 기능기 도입으로 기능화된 그래펜 또는 그래펜 나노시트를 이온 전도성 필러로 고분자 매트릭스에 분산시킴으로써, 전해질막의 이온 전도도를 향상시키고 기계적 강도를 개선할 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GRRC-경희 2010-B04

부처명 경기도

연구사업명 경기도 지역협력 연구센터 사업(GRRC)

연구과제명 전도성 고분자를 이용한 플렉서블 투명 전극의 응용 연구

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2010.07.01 ~ 2011.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

고분자 매트릭스; 및

기능기 도입으로 기능화된(functionalization) 그래펜;을 포함하고,

상기 기능화된 그래펜이 상기 고분자 매트릭스에 이온 전도성 필러로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 그래펜은 단층 또는 복층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 그래펜에 도입되는 기능기는 하이드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 술폰기(-SO₃H), 인산기(-PO₃H) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 그래펜의 크기는 0.01 ~ 10 μ m인 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 기능화된 그래펜은 상기 고분자 매트릭스 대비 1 ~ 40wt% 함유된 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 술폰화된 불소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 술폰화된 탄화수소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 비술폰화된 불소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 비솔혼화된 탄화수소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막.

청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 고분자 공중합체(copolymer), 고분자 블렌드(blend), 고분자에 에틸렌, 유기물, 무기물 등의 분말이 혼합된 고분자 혼합물 중에서 선택된 형태의 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막.

청구항 11

(a) 단층 또는 복층으로 이루어지는 그래펜을 준비하는 단계;

(b) 상기 그래펜에 기능기를 도입하여 상기 그래펜을 기능화시키는 단계;

(c) 상기 기능화된 그래펜과 고분자를 용매에 넣고 혼합하여 고분자 복합체 용액을 만드는 단계; 및

(d) 상기 고분자 복합체 용액 중 용매를 증발시켜 상기 고분자로 이루어진 고분자 매트릭스에 상기 기능화된 그래펜이 분산된 막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 하이드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 술폰기(-SO₃H), 인산기(-PO₃H) 중에서 선택된 기능기로 상기 그래펜을 기능화시키는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막의 제조방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 초음파 인가, 교반, 가열 중에서 선택된 하나 이상의 방법으로 상기 고분자와 상기 기능화된 그래펜을 균일하게 혼합하는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막의 제조방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 진공 여과법, 용매 캐스팅, 스핀 코팅 중에서 선택된 방법을 이용하여 상기 고분자 복합체 용액으로부터 상기 고분자 매트릭스에 상기 기능화된 그래펜이 분산된 막을 형성하는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체 전해질막의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 복합체 전해질막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기능기의 도입으로 기능화된 그래펜 또는 그래펜 나노시트가 고분자 매트릭스에 이온 전도성 필러로 분산되어 있는 고분자 복합체 전해질막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 환경오염원의 배출이 적고 에너지 효율이 높은 대체 에너지원의 하나로서 연료전지가 주목을 받고 있다. 연료전지는 연료 가스와 산화제 가스를 전기화학적으로 반응시켜 생기는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 새로운 발전 시스템이다. 연료전지의 종류로는 고온(500℃ 내지 700℃)에서 작동하는 용융탄산염 연료전지, 상온 내지 약 100℃ 부근에서 작동하는 직접메탄올 연료전지, 알칼리 전해질형 연료전지 및 고분자 전해질형 연료전지 등이 있다.

[0003] 연료전지에 대한 관심이 커지면서, 높은 에너지 효율을 가지며 상온에서 작동이 가능한 고성능 연료전지에 대한

개발이 요구되고 있다. 상온에서 작동할 수 있는 고성능 연료전지를 구현하기 위해서는 연료전지의 효율에 큰 영향을 주는 전해질막의 개발이 필요하다.

[0004] 저온형 연료전지에서 수소이온교환막으로 사용되는 고분자막은 이온 전도도가 높으며, 전기 화학적인 안전성과 더불어 전도막으로서의 기계적 물성, 작동 온도에서의 열적 안정성, 저항을 줄이기 위한 얇은 막으로서의 제조 가능성 및 액체 함유시 팽창량이 적을 것 등의 요건을 충족해야 한다. 현재, 일반적으로 주사슬에 불소화 알킬렌을 가지고 있고, 불소화비닐 에테르 측쇄사슬의 말단에 술폰산기를 가지는 과플루오로술폰산 고분자(perfluorosulfonic acid polymer)막이 주로 사용되고 있다(예컨대, Nafion, Dupont사 제조).

[0005] 그러나 상술한 것과 같은 불소계 막은 타겟이 되는 수소이온 이외에 산소나 메탄올의 크로스오버, 팽창에 의한 성능 감소, 고온에서의 수소이온 전도도의 감소 등의 문제가 있다. 이러한 불소계 막을 이용하여 고성능의 연료전지를 개발하기 위해서는 불소계 막의 수소이온의 전도도를 향상시킬 필요가 있다.

[0006] 이러한 점을 감안하여, 가격이 상대적으로 저렴하며 기계적 및 열적 특성이 우수한 이온 전도성 고분자로 제조한 후, 술폰화 고분자 매트릭스 내에 수소이온 전도성 필러 물질을 함께 섞어 넣어 이온 전도성과 물성을 향상시킨 고분자 복합체 전해질막이 소개된바 있다(참고문헌: G. Alberti, M. Casciola, Composite membranes for medium-temperature PEM fuel cells, Annu. Rev. Mater. Res., Vol. 33, pp. 129-154, 2003). 이러한 고분자 복합체 전해질막의 수소이온 전도성 필러로는 지르코늄 포스페이트 술포페닐렌포스포네이트(zirconium phosphate sulfonphenylenphosphonate), 헤테로폴리산(heteropolyacid), 붕소 인삼염(boron phosphate) 등이 이용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그런데 상술한 종래 고분자 복합체 전해질막은 그 물리화학적 특성, 물리적 강도 또는 전기화학적 특성이 나쁘다. 이것은 고분자 매트릭스 내에 도입된 필러 물질의 나쁜 응착력, 불균일 분포 및 핀에 기인한다(참고문헌: S.D. Mikhailenko, S.M. Zaidi, S. Kaliaguine, Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes, Catal. Today Vol. 67, pp. 225-236, 2001).

[0008] 본 발명은 이러한 점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 고분자 전해질막의 새로운 필러 소재로 그래핀이나 그래핀 나노시트를 이용함으로써 이온 전도도와 기계적 강도를 개선할 수 있는 고분자 복합체 전해질막 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 고분자 복합체 전해질막은, 고분자 매트릭스 및 기능기 도입으로 기능화된(functionalization) 그래핀을 포함하고, 상기 기능화된 그래핀이 상기 고분자 매트릭스에 이온 전도성 필러로 분산되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 그래핀은 단층 또는 복층으로 이루어질 수 있다.

[0011] 상기 그래핀에 도입되는 기능기는 하이드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 술폰기(-SO₃H), 인산기(-PO₃H) 중에서 선택될 수 있다.

[0012] 상기 그래핀의 크기는 0.01 ~ 10 μ m일 수 있다.

[0013] 상기 기능화된 그래핀은 상기 고분자 매트릭스 대비 1 ~ 40wt% 함유될 수 있다.

[0014] 상기 고분자 매트릭스는 술폰화된 불소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자로 이루어질 수 있다.

[0015] 상기 고분자 매트릭스는 술폰화된 탄화수소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자로 이루어질 수 있다.

[0016] 상기 고분자 매트릭스는 비술폰화된 불소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자로 이루어질 수 있다.

[0017] 상기 고분자 매트릭스는 비술폰화된 탄화수소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자로

이루어질 수 있다.

- [0018] 상기 고분자 매트릭스는 고분자 공중합체(copolymer), 고분자 블렌드(blend), 고분자에 에멀전, 유기물, 무기물 등의 분말이 혼합된 고분자 혼합물 중에서 선택된 형태의 고분자로 이루어질 수 있다.
- [0019] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 고분자 복합체 전해질막의 제조방법은, (a) 단층 또는 복층으로 이루어지는 그래펜을 준비하는 단계, (b) 상기 그래펜에 기능기를 도입하여 상기 그래펜을 기능화시키는 단계, (c) 상기 기능화된 그래펜과 고분자를 용매에 넣고 혼합하여 고분자 복합체 용액을 만드는 단계, (d) 상기 고분자 복합체 용액 중 용매를 증발시켜 상기 고분자로 이루어진 고분자 매트릭스에 상기 기능화된 그래펜이 분산된 막을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0020] 상기 (b) 단계에서 하이드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 술폰기(-SO₃H), 인산기(-PO₃H) 중에서 선택된 기능기로 상기 그래펜을 기능화시킬 수 있다.
- [0021] 상기 (c) 단계에서 초음파 인가, 교반, 가열 중에서 선택된 하나 이상의 방법으로 상기 고분자와 상기 기능화된 그래펜을 균일하게 혼합할 수 있다.
- [0022] 상기 (d) 단계에서 진공 여과법, 용매 캐스팅, 스핀 코팅 중에서 선택된 방법을 이용하여 상기 고분자 복합체 용액으로부터 상기 고분자 매트릭스에 상기 기능화된 그래펜이 분산된 막을 형성할 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명은 친수성 하이드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 술폰기(-SO₃H), 인산기(-PO₃H) 등의 기능기 도입으로 기능화된 그래펜 또는 그래펜 나노시트를 이온 전도성 필러로 고분자 매트릭스에 분산시킴으로써, 전해질막의 이온 전도도를 향상시키고 기계적 강도를 개선할 수 있다.
- [0024] 또한 본 발명은 그래펜의 넓은 표면적과 우수한 기계적·화학적 안정성, 배리어 효과를 갖는 새로운 구조의 고분자 복합체 전해질막을 구현할 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명은 그래펜 또는 그래펜 나노시트의 특이한 구조와 물성을 이용함으로써, 연료 전지, 태양 전지, 이차 전지, 슈퍼캐퍼시터, 센서, 투명 전극, 복합 재료 등에 응용되어 이들 소자의 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 있어서 화학적 방법에 의해 술폰화된 그래펜의 AFM 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나피온/술폰화된 고분자 복합체 막(술폰화된 그래펜 0.5% (a), 2% (b))의 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나피온/술폰화된 고분자 복합체 막의 TEM 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 나피온/술폰화된 고분자 복합체 막의 SEM 사진이다.
- 도 5는 상용 나피온 1, 나피온 2, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 각각 제조된 나피온/술폰화된 고분자 복합체 전해질막 및 나피온/카르복실화된 고분자 복합체 전해질막 각각의 이온 전도도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명에 의한 고분자 복합체 전해질막 및 그 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명을 설명함에 있어서, 도면에 도시된 구성요소의 크기나 형상 등은 설명의 명료성과 편의를 위해 과장되거나 단순화되어 나타날 수 있다. 또한 본 발명의 구성 및 작용을 고려하여 특별히 정의된 용어들은 사용자, 운용자의 의도 또는 관례에 따라 달라질 수 있다. 이러한 용어들은 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0029] 본 발명을 설명함에 있어서, '그래펜'은 흑연의 (0001)면 단층을 의미하고, '그래펜 나노시트'는 이러한 단층 그래펜이 수 ~ 수십층 복층으로 적층되어 있는 것을 의미한다.
- [0030] 본 발명에 의한 고분자 복합체 전해질막은 기능기 도입으로 기능화된(functionalization) 그래펜(graphene)이 고분자 매트릭스에 이온 전도성 필러로 분산되어 있는 구조를 갖는다. 여기에서, 그래펜은 단층 그래펜 및 그래

펜 나노시트 모두를 나타낸다.

- [0031] 잘 알려진 것과 같이, 그래펜은 흑연 단일층으로서 탄소 원자들 간의 sp^2 결합이 육각형 결정 격자가 반복되는 형태로 이루어진다. 이 그래펜은 두께가 약 0.3nm로 매우 얇은 단일 평판 시트로서 2차원 탄소 소재이다. 이 물질은 2004년 영국 Manchester University의 Andre Geim과 Kostya Novoselov에 의해 처음으로 발견되었다 (Novoselov, K. S. et al., Science, 2004, 306, 666-669). 미국 물리학회(APS)와 영국 학술지(Nature Nanotechnology)에서는 그래펜을 미래 정보 기술을 바꿀 가장 주목할 만한 신소재로 꼽고 있다.
- [0032] 그래펜은 다른 탄소 동소체(카본나노튜브, 흑연체)들과는 달리 에너지 갭이 0인 반도체 물질로서, 높은 전자 이동도, 양자-홀 특성(그래펜 내의 전자들이 정지 질량이 없는 상대론적 입자의 거동, 약 초속 1백만 미터의 속도), 낮은 비저항, 높은 기계적 강도, 넓은 표면적 등의 성질을 지니고 있다. 또한 상업적인 측면에서도 카본 나노튜브보다 경제적이다.
- [0033] 이러한 장점에도 불구하고 그래펜은 응용 분야에 있어서 다른 탄소 동소체들과 마찬가지로 물질의 낮은 가공성과 공정 처리가 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 즉, 흑연을 이루는 각 층들(각각의 그래펜 층들)이 반데르발스 결합력(5.9 kJ/mol carbon)에 의해서 그라파이트 형태로 뭉쳐져 있기 때문에, 그래펜 단일층의 물성을 구현하지 못하고 있고, 낮은 용해도로 인해서 용액 상에서 공정이 어려우며, 대량 생산하기 힘들다.
- [0034] 그래펜의 발견 이후, 이 분야의 연구는 주로 흑연으로부터의 그래펜 제조 및 분산(Novoselov, K. S. et al., Science 2004, 306, 666-669), 그래펜의 다양한 특성 분석(Kern, K. et al., Nano Lett. 2007, 7, 3499-3503), 고분자 복합체 제조(Stankovich, S. et al., Nature 2006, 442, 282-286), 트랜지스터나 센서 등으로의 응용 분야 연구(Vandersypen, K. et al., Nature Mater. 2008, 7, 151-157) 등이 주를 이루고 있다. 이 중 고분자 복합체에 대한 연구는 고분자 매트릭스로의 그래펜 단일층의 도입과 분산이 주를 이루고 있고, 반도체 또는 전도체가 아닌 이온 전도성 전해질로서의 응용을 위한 기능화된 그래펜의 제조나 복합체 막의 연구는 전무한 실정이다.
- [0035] 본 발명은 기능화된 그래펜을 새로운 이온 전도성 필러로 이용하여 고분자 매트릭스에 분산시킴으로써 그래펜의 장점이 부여된 새로운 구조의 전해질막을 구현할 수 있다. 즉, 본 발명에 의한 고분자 복합체 전해질막은 그래펜의 넓은 표면적과 우수한 기계적·화학적 안정성, 배리어 효과뿐만 아니라, 그래펜의 기능기 도입에 의한 이온 전도성 향상의 효과를 갖는다.
- [0036] 본 발명에 의한 고분자 복합체 전해질막에 이용되는 고분자 매트릭스는 술폰화된 불소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자, 술폰화된 탄화수소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자, 비술폰화된 불소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자, 비술폰화된 탄화수소계 고분자 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자로 이루어질 수 있다. 이 중에서 술폰화된 불소계 또는 술폰화된 탄화수소계 고분자가 가장 바람직하다. 이러한 고분자 매트릭스를 구성하는 고분자는 고분자 공중합체(copolymer), 고분자 블렌드(blend), 또는 고분자에 에멀전, 유기물, 무기물 등의 분말이 혼합된 고분자 혼합물 형태로 고분자 매트릭스를 구성할 수 있다.
- [0037] 술폰화된 불소계 고분자로는 퍼플루오로 이오노머(perfluorosulfonate ionomer)가 이용될 수 있고, 술폰화된 탄화수소계 고분자로는 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenylene oxide), 폴리술폰(polysulfone), 폴라에테르술폰(polyether sulfone), 폴리페닐렌 술파이드(polyphenylene sulfide)의 폴리에테르계 플라스틱이 이용될 수 있다.
- [0038] 또한 비술폰화된 불소계 고분자로는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)이 이용될 수 있고, 비술폰화된 탄화수소계 고분자로는 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenylene oxide), 폴리술폰(polysulfone), 폴라에테르술폰(polyether sulfone), 폴리페닐렌 술파이드(polyphenylene sulfide)의 폴리에테르계 플라스틱이 이용될 수 있다.
- [0039] 이러한 막 형태의 고분자 매트릭스의 두께는 0.01 ~ 1000 μ m, 바람직하게는 0.1 ~ 5000 μ m, 더욱 바람직하게는 1 ~ 1000 μ m인 것이 좋다. 고분자 막 두께가 0.01 μ m 이하일 경우에는 요구되는 기계적 물성을 만족시키기 어렵고, 1000 μ m이상일 경우에는 두께에 의한 저항에 의해서 이온전도도가 감소하여서 셀 성능이 저하된다.
- [0040] 본 발명에 의한 고분자 복합체 전해질막을 구성하는 기능화된 그래펜 또는 그래펜 나노시트는 친수성 하이드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 술폰기(-SO₃H), 인산기(-PO₃H) 등의 산성 기능기에 의해 기능화된 것으로, 0.01 μ m이하일 경우 충분한 배리어 효과나 물성 증가를 얻을 수 없고, 100 μ m이상일 경우 이온전달의 통로인 이온클러

스터가 붕괴되어서 이온전도도가 오히려 감소하므로 0.01 ~ 100 μ m 크기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 고분자 대비 1wt%이하로 함유할 경우 충분한 배리어 효과나 물성 증가를 얻을 수 없고, 고분자 대비 40wt%이상으로 함유할 경우 그래핀 간의 뭉침 현상으로 인해 고분자 매트릭스에 고르게 분산시킬 수 없으므로 고분자 대비 1 ~ 40wt%로 함유되는 것이 바람직하다. 기능화된 그래핀 나노시트의 경우, 그 두께는 단층 그래핀의 두께보다 크고 10nm 이하(대략 20층 미만), 바람직하게는 5nm이하(대략 10층 이하)인 것이 좋다.

[0041] 그래핀 나노시트의 두께가 10nm를 초과하면 그래핀들이 뭉쳐진 그라파이트 판상 입자로 존재하게 되어서 그래핀 특유의 넓은 표면적, 기계적, 화학적 안정성, 배리어 효과를 얻을 수 없게 되고, 고분자 매트릭스 내에 40wt%까지 균일하게 분산되기 어렵다. 예컨대, 10nm 이상의 술폰화된 그래핀 나노시트를 포함하는 고분자 복합체 전해질막의 경우, 같은 함유량에서 단층 술폰화된 그래핀을 갖는 고분자 복합체 전해질막보다 이온 전도도가 10배 이하이다.

[0042] 이러한 본 발명에 의한 고분자 복합체 전해질막은 (1) 기능화된 그래핀 또는 그래핀 나노시트 용액을 준비하는 단계와, (2) 이를 고분자 매트릭스에 분산하여 고분자 복합체 전해질막으로 제조하는 단계를 통해 제조될 수 있다. 경우에 따라서, (2) 단계에서 술폰화된 고분자 단량체와 균일하게 혼합한 후에 중합하여서 고분자 복합체 전해질막을 제조할 수도 있다.

[0043] 이하에서는, 본 발명에 의한 고분자 복합체 전해질막의 제조방법에 대해 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

[0044] (1) 기능화된 그래핀 용액의 준비

[0045] 먼저, 기능화된 그래핀 또는 그래핀 나노시트의 전구체가 되는 그래핀 또는 그래핀 산화물을 준비한다. 그래핀 또는 그래핀 산화물을 제조하는 방법으로는 물리적 방법(예컨대, mechanical cleavage, epitaxial growth), 화학적 방법(예컨대, Hummers method, chemical vapor depositio) 등 알려진 다양한 방법이 이용될 수 있다. 이 중에서 대량 생산을 위해서는 화학적 방법이 유리하다.

[0046] 다음으로, 그래핀 또는 그래핀 산화물에 친수성 하이드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 술폰기(-SO₃H), 인산기(-PO₃H) 중에서 선택된 기능기를 도입하여 기능화된 그래핀 용액을 만든다. 기능기를 도입하는 방법은 알려진 다양한 화학적 방법이 이용될 수 있다. 특히 기능기의 수를 늘리면서 그래핀 본래의 구조를 깨뜨리지 않으려면 마이크로파 합성법이 가장 바람직하다.

[0047] (2) 고분자 복합체 전해질막의 제조

[0048] 앞서 제조한 기능화된 그래핀 용액과 술폰화된 불소계 고분자, 술폰화된 탄화수소계 고분자, 비술폰화된 불소계 고분자, 비술폰화된 탄화수소계 고분자 중에서 선택된 고분자를 용매에 넣고 혼합하여 고분자 복합체 용액을 만든다. 여기에서, 그래핀 또는 그래핀 나노시트를 고분자 대비 1~90wt % 까지 함유시킬 수 있으나, 바람직하게는 1~40wt % 함유시키는 것이 좋다.

[0049] 고분자 복합체 용액의 용매는 고분자에 따라서 해당 고분자를 용해하고 기능화된 그래핀 또는 그래핀 나노시트를 분산할 수 있는 용매를 적절하게 선택 사용할 수 있다. 고분자 복합체 용액 제조시 초음파 인가, 교반, 가열 중에서 선택된 하나 이상의 방법으로 상기 고분자와 상기 기능화된 그래핀을 균일하게 혼합하여 기능화된 그래핀이 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산되도록 한다.

[0050] 마지막으로, 진공 여과법, 용매 캐스팅, 스핀 코팅 중에서 선택된 방법을 이용하여 고분자 복합체 용액으로부터 용매를 제거하여 고분자 매트릭스에 기능화된 그래핀이 균일하게 분산된 고분자 복합체 전해질막을 완성한다. 진공 여과법, 용매 캐스팅, 스핀 코팅 중에서 실험 조건에 따라서 여러 가지 물성 조절이 가능한 용매 캐스팅이 가장 바람직하다.

[0051] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허청 구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해될 것이다.

[0052] [실시예 1]

- [0053] NaNO_3 (99%) 7.5g이 담긴 플라스크에 그라파이트(Aldrich) 10g을 넣고, H_2SO_4 (96%) 621g을 천천히 혼합물에 첨가하면서 냉각시켰다. 여기에 KMnO_4 45g을 천천히 1시간 동안 첨가하고, 2시간 동안 냉각시킨 후에, 20℃에서 천천히 교반하면서 4일 동안 반응시켰다.
- [0054] 이렇게 만들어진 점성이 매우 높은 용액을 50℃ 아래로 유지하면서 초고순도 증류수 250 mL에 희석시킨 후에 2시간 동안 교반하였다. 여기에 700mL 초고순도 증류수와 20mL H_2O_2 (30%)를 첨가하였더니, 버블링과 함께 용액이 노란색을 띄게 되었다. 이후, 이 혼합 용액을 필터링하고 HCl수용액(부피비 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:10$) 1L를 이용하여 금속 불순물을 제거한 후, 초고순도 증류수로 여러 번 세척하여 중성 pH로 만들고 투석을 통해 잔류 금속 이온을 제거하였다.
- [0055] 이러한 과정을 통해 얻은 0.1mg/mL의 용액을 상온에서 30분 정도 초음파(sonication, 400W) 처리하여, 1주일 후에도 물에 그래펜 산화물들이 안정적으로 분산되어 있는 그래펜 산화물 용액을 얻었다.
- [0056] 다음으로, 그래펜 산화물 용액에서 얻은 그래펜 산화물 20mg을 진공 건조한 후에, 건조된 그래펜 산화물을 10mL의 질산(70%)과 10mL의 황산(97%)과 함께 0 ~ 200psi 압력으로 조절된 반응기 내에서 3분 동안 마이크로파 처리(50% of 900W, 20psi) 하였다. 이후, 결과 혼합물을 500mL의 초순수물로 세척하고 투석을 통해 정제하여, 도 1에 나타낸 것과 같이 약 1.2nm 두께의 술폰화된 그래펜을 제조하였다.
- [0057] 다음으로, 술폰화된 그래펜을 고분자 대비 1 ~ 40wt% 범위 내에서 perfluorinated resin solution(5wt% in aliphatic alcohol and water mixture)과 10mL의 N,N-dimethylformamide(DMF)의 혼합액 속에서 분산하였다. 그리고 이 혼합 용액을 1시간 이상 교반하면서 초음파 처리를 반복하였다.
- [0058] 이렇게 제조된 균일한 고분자 복합체 용액을 천천히 패트리디쉬(petridish)에 붓고 진공 오븐에서 120℃로 12시간 동안 건조시켰다. 고분자 복합체 막의 두께는 고분자 복합체 용액의 농도와 부피에 따라 조절할 수 있는데, 본 실시예에서는 고분자 복합체 막의 두께를 50 μm 로 하였다.
- [0059] 마지막으로, 만들어진 고분자 복합체 막을 30%의 과산화수소에 70℃에서 2시간 동안 끓이고 1M의 황산 용액에 1시간 동안 담갔다가 초순수물에 세척한 후, 70℃로 조절된 진공 오븐에서 건조시켜 최종 나피온/술폰화된 고분자 복합체 전해질막을 완성하였다.
- [0060] 도 2는 이렇게 만들어진 최종 고분자 복합체 전해질막을 나타낸 것으로, 최종 고분자 복합체 전해질막은 술폰화된 그래펜의 양이 많아질수록 불투명한 검은색으로 바뀌었고, 핀홀이 없는 균일한 막으로 제조되었다. 이러한 우수한 막의 성질은 도 3에 나타낸 것과 같이 고분자 매트릭스 내에 술폰화된 그래펜이 균일하게 분포하고, 술폰화된 그래펜과 고분자 매트릭스의 강한 계면상호작용에 기인한 것이다.
- [0061] [실시예 2]
- [0062] 먼저, 실시예 1과 같은 방법으로 그래펜 산화물을 얻었다.
- [0063] 다음으로, 2mg/mL의 농도로 물에 분산된 그래펜 산화물 5mL를 2시간 동안 초음파 분산시키고, 이 그래펜 산화물 용액을 NaOH 1.2g과 chloroacetic acid 1.0g과 혼합하여 3시간 동안 초음파 처리하였다. 반응 후에 이를 초순수물로 세척하고 투석을 통해 정제한 후 진공 건조하여 카르복실화된 그래펜을 얻었다.
- [0064] 다음으로, 카르복실화된 그래펜을 고분자 대비 1 ~ 40wt% 범위 내에서 perfluorinated resin solution(5wt% in aliphatic alcohol and water mixture)과 10mL의 N,N-dimethylformamide의 혼합액 속에서 분산하였다. 이후, 혼합 용액을 1시간 이상 교반하면서 초음파 처리를 반복하였다.
- [0065] 이렇게 제조된 균일한 고분자 복합체 용액을 천천히 패트리디쉬에 붓고 진공 오븐에서 120℃로 12시간 동안 건조시켜 50 μm 두께의 고분자 복합체 막을 얻었다. 마지막으로, 만들어진 고분자 복합체 막을 30%의 과산화수소에 70℃에서 2시간 동안 끓이고 1M의 황산 용액에 1시간 동안 담갔다가 초순수물에 세척한 후, 70℃로 조절된 진공 오븐에서 건조시켜 나피온/카르복실화된 고분자 복합체 전해질막을 완성하였다.
- [0066] 한편, 도 5는 상용 나피온 1, 나피온 2, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 각각 제조된 나피온/술폰화된 고분자 복합체 전해질막 및 나피온/카르복실화된 고분자 복합체 전해질막 각각의 이온 전도도를 나타낸 것이다.
- [0067] 도 5를 보면, 기능화된 그래펜의 종류에 따라서 이온 전도도의 개선 정도가 다르고, 고온으로 갈수록 고분자 복

합체 전해질막의 이온 전도도가 우수함을 알 수 있다. 이는 친수성 그래펜 층 사이에 물이 삽입되면서 온도가 올라가도 나피온보다 가습정도를 잘 유지할 수 있기 때문이다.

[0068] [실시예 3]

[0069] 셀로판 테이프를 사용하여 그라파이트 층을 연속적으로 벗겨냄으로써 두께를 계속 감소시켜서 두께가 5nm 이하인 그래펜 나노시트를 얻었다.

[0070] 이와 같이 기계적인 방법으로 얻은 그래펜 0.3g을 0℃에서 H₂SO₄(96%) 20mL에 첨가하였다. 여기에 KMnO₄ 15g을 20℃로 유지하면서 천천히 첨가하였다. 이후, 이러한 혼합 용액을 35℃로 유지하면서 2시간 동안 교반하고, 초고순도 증류수 120mL로 50℃ 이하에서 희석시킨 후에 2시간 동안 교반하였다. 이후, 혼합 용액에 700 mL의 초고순도 증류수와 20mL H₂O₂(30%)를 첨가하였더니, 버블링과 함께 용액이 노란색을 띄게 되었다.

[0071] 다음으로, 혼합 용액을 필터링하고 HCl수용액(부피비 HCl:H₂O=1:10) 1L를 이용하여 금속 불순물을 제거하였다. 이후, 초고순도 증류수로 여러 번 세척해서 중성 pH로 만든 후에 투석을 통해 잔류 금속 이온을 제거하여 술폰화된 그래펜을 만들었다.

[0072] 다음으로, 황산 비율과 반응 시간을 조절하여서 술폰화도가 조절된 술폰화 폴리에테르에테르케톤을 합성하였다. Vitrex®PEEK™(vitrex) 30g을 80℃에서 24시간 동안 진공 건조시킨 후, 황산(96.2%) 500mL와 75℃에서 5 ~ 24시간 동안 교반하였다. 반응 후 4 ~ 5℃의 차가운 증류수에 침전시킨 후 많은 양의 증류수를 이용하여 pH 6 ~ 7이 될 때까지 세척하였다. 세척 후 생성된 고체 물질이 술폰화 폴리에테르에테르케톤으로 상온에서 1 ~ 2일, 진공 상태에서 1일 정도 건조시켰다.

[0073] 다음으로, 술폰화된 그래펜을 고분자 대비 1 ~ 40wt% 범위 내에서 술폰화 폴리에테르에테르케톤과 10mL의 N,N-dimethylformamide의 혼합액 속에서 분산하였다. 혼합 용액을 1시간 이상 교반하면서 초음파 처리를 반복하고, 제조된 균일한 고분자 복합체 용액을 천천히 패트리디쉬에 붓고 진공 오븐에서 120℃로 12시간 동안 건조시켜 50μm 두께의 고분자 복합체 막을 제조하였다.

[0074] 마지막으로, 고분자 복합체 막을 30% 과산화수소에 70℃에서 2시간 동안 끓이고 1M의 황산 용액에 1시간 동안 담갔다가 초순수물에 세척한 후 70℃ 진공 오븐에서 건조시켜 고분자 복합체 전해질막을 완성하였다.

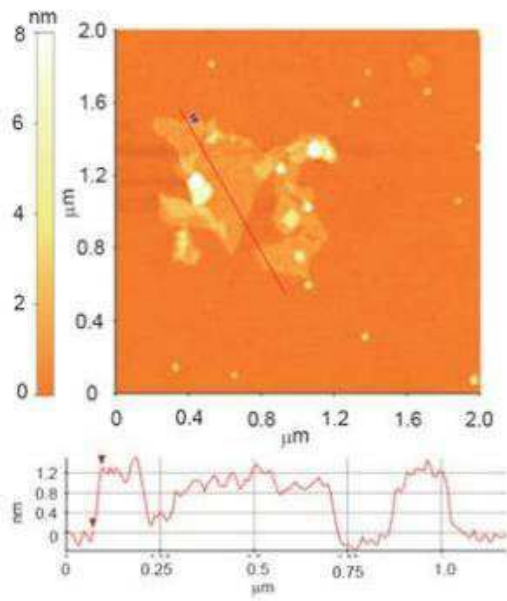
[0075] [비교예]

[0076] N,N-dimethylformamide 용액에 그라파이트(Aldrich) 파우더(직경이 약 20μm)를 고분자 대비 1 ~ 40wt% 범위 내에서 초음파 및 교반 등의 방법을 통해서 분산시킨 후, 상술한 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 복합체 전해질막을 제조하였다. 이러한 비교예에 의한 고분자 복합체 전해질막의 경우, 국부적으로 뭉쳐진 그라파이트 입자와 막의 편축이 관찰되었고, 상용 전해질막보다 낮은 이온 전도도를 보여주었다.

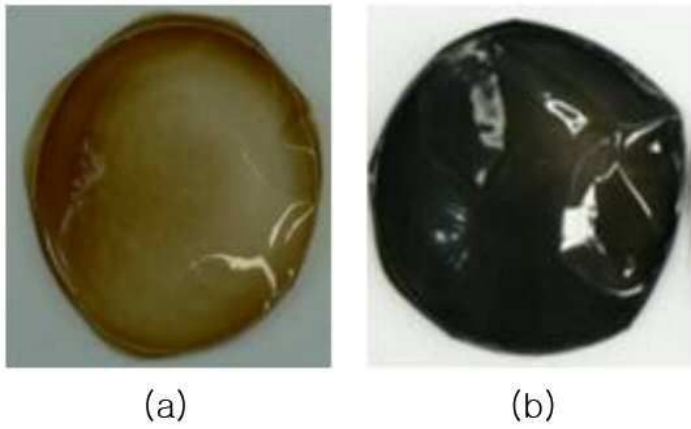
[0077] 앞에서 설명되고 도면에 도시된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 특허청구범위에 기재된 사항에 의해서만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 및 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

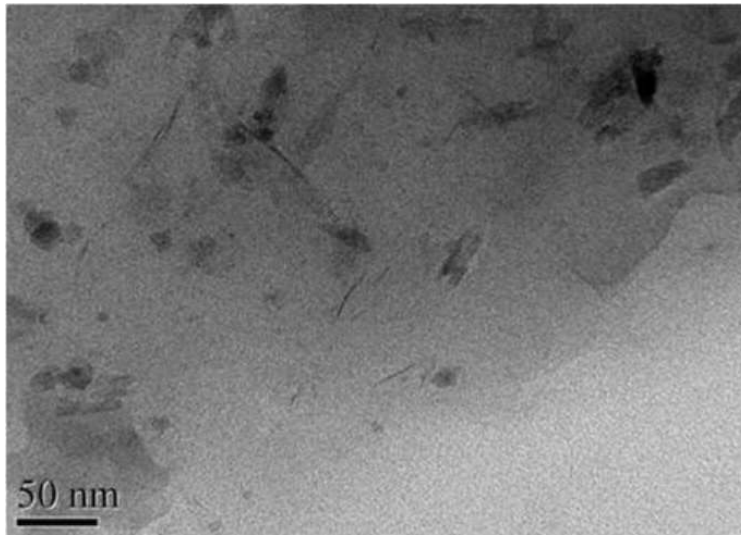
도면1



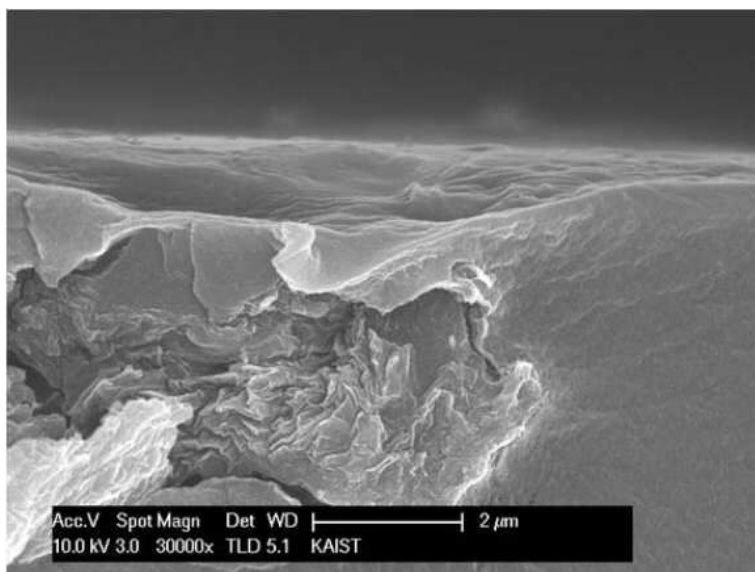
도면2



도면3



도면4



도면5

