(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0019589
(43) 공개일자 2024년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) *C08F 292/00* (2006.01)
C08G 61/02 (2006.01) *C08L 27/22* (2006.01)
C08L 51/10 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 13/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2262 (2013.01)
C08F 292/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0097449
(22) 출원일자 2022년08월04일
심사청구일자 2022년08월04일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김기현
경기 용인시 수지구 풍덕천로22번길 67
남상용
경남 사천시 정동면 반룡1로 52
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

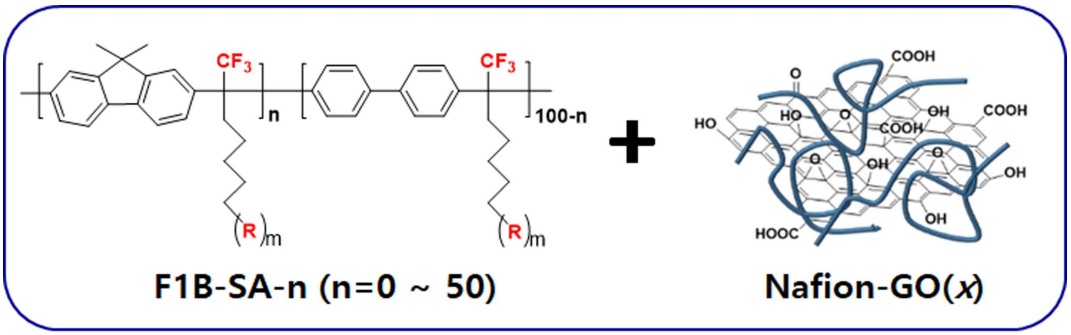
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 및 이를 이용한 수전해 시스템**

(57) 요 약

본 발명은 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 및 이를 이용한 수전해 시스템에 관한 것으로, 본 발명은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되고 고분자 주쇄 전체가 오직 C-C 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수하고, 제조된 복합막은 개질된 그래핀 옥사이드를 포함하여 수소이온 전도도가 향상된 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



F1B-SA-10/Nafion-GO(*x*)

(52) CPC특허분류
C08G 61/02 (2013.01)
C08L 27/22 (2013.01)
C08L 51/10 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 13/08 (2013.01)
C08J 2327/22 (2013.01)
C08J 2351/10 (2013.01)
(72) 발명자
김미정
경남 김해시 평전로94번길 3-10
고한솔
경남 창원시 진해구 석동로 60
황인혁
경남 거제시 아주2로 138
정유경
경남 진주시 진주대로500번길 12-9
이현경
경남 창원시 마산합포구 월영마을로 52
최찬희
경기 평택시 고덕면 방축4길 54
황선수
경남 김해시 경원로55번길 9

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345349972
과제번호 2020R1A6A1A03038697
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 그린에너지융합연구소
기 여 율 20/100
과제수행기관명 경상대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711156162
과제번호 2019M3E6A1064797
부처명 기획재정부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 수소에너지혁신기술개발
연구과제명 나노 상분리기반 고성능 랜덤/가지형 고분자 전해질막 개발
기 여 율 40/100
과제수행기관명 경상국립대학교
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711172081
과제번호 2022R1F1A1072548
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 고분자 전해질 막 연료전지 전극층 적용이 가능한 플루오렌 기반의 신규 이오노머 개발
기 여 율 40/100
과제수행기관명 경상국립대학교
연구기간 2022.06.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

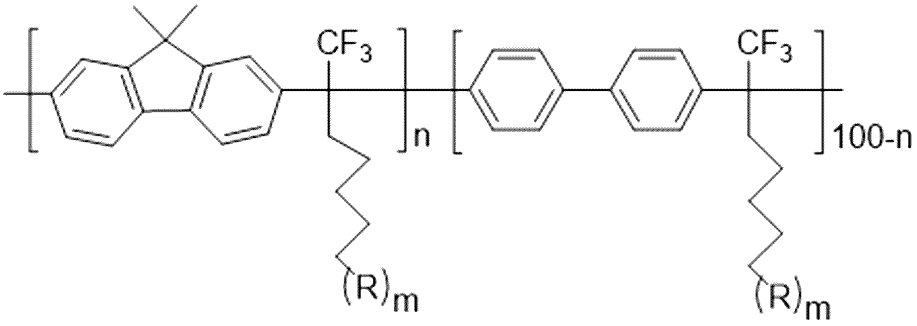
청구범위

청구항 1

아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 제1중합체와

그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)에 나피온(Nafion)을 그래프팅(Grafting)하여 제조된 제2중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 :

[화학식 1]



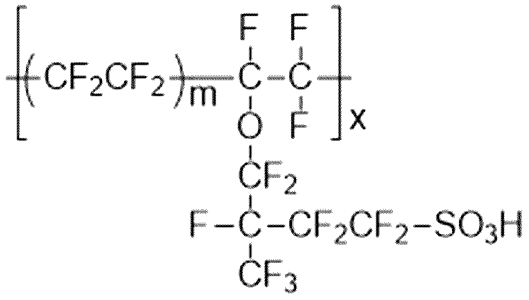
(여기서, n은 1 내지 50의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R은 SO_3H 또는 CH_2-SO_3H 임).

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 나피온(Nafion)은 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 :

[화학식 2]



(여기서, m은 6.6 임).

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 고분자 복합막은,

인장강도가 14 MPa 이상이고, 연신율이 9.0 % 이상인 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 고분자 복합막은,

이온교환용량(IEC)이 2.0 내지 5.0 meq /g 인 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 고분자 복합막은,

이온전도도가 130 내지 300 mS/cm인 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막.

청구항 6

9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one)을 반응시켜 플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조하는 제1단계;

상기 제1단계에서 제조한 플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate)를 반응시켜 티오아세트산이 결합된 플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조하는 제2단계;

그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분산액에 나피온(Nafion) 용액을 혼합하여 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO)를 제조하는 제3단계;

상기 제2단계에서 제조된 티오아세트산이 결합된 플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 상기 제3단계에서 제조된 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO)를 혼합하여 고분자막을 제조하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 제1단계는,

상기 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one)을 단량체로, 트라이플루오로메탄설폰산(Trifluoromethanesulfonic acid, TFSA)를 촉매로, 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)을 용매로 혼합하여 반응하는 제1-1단계; 및

상기 제1-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전하는 제1-2단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 제2단계는,

상기 제1단계에서 제조한 플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 상기 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate)를 반응물질로, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)를 용매로 하여 혼합하는 제2-1단계;

및

상기 제2-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올 및 염산을 혼합한 용액에 침전하는 제2-2단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 제3단계는,

그래핀 옥사이드(Graphene Oxide)을 이소프로판올(Isopropaol)과 물을 혼합한 용매에 분산시켜 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분산액을 제조하는 제3-1단계;

상기 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분산액에 상기 나피온(Nafion) 용액을 혼합한 후 동결-펌프-해동(freeze-pump-thaw)을 이용하여 산소를 제거하고 질소 분위기를 유지하여 그래핀 옥사이드-나피온 용액을 제조하는 제3-2단계;

상기 산소가 제거된 그래핀 옥사이드-나피온 용액에 2,2'-비피리딜(2,2 '-bipyridyl, BPY) 및 구리 브로마이드(copper bromide)를 촉매로 첨가한 후 반응하는 제3-3단계;

상기 제3-3단계 반응 후, 원심 분리기로 세척하여 상기 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO)를 제조하는 제3-4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 제3-1단계는,

상기 이소프로판올(Isopropaol)과 물을 2:1의 부피비로 혼합하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 제3-1단계는,

초음파(sonicator)를 이용하여 50 내지 70 분 동안 분산시켜 상기 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분산액을 제조하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 제3-3단계는,

75 내지 85 ℃의 온도에서 17 내지 19 시간동안 질소 분위기 하에서 반응하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 13

제 6항에 있어서,

상기 제4단계는,

상기 제3단계에서 제조된 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO)를 다이메틸폼아마이드(Dimethylformamide) 용매에 분산시켜 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 분산액을 제조하는 제4-1단계;

상기 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 분산액에 상기 제2단계에서 제조된 티오아세트산이 결합된 플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 혼합 후, 진공 건조 시켜 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 복합막을 제조하는 제4-2단계;

상기 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 복합막을 포름산(Formic acid) 및 증류수를 혼합하여 가열 후, 과산화수소(hydrogen peroxide)를 적하하여 65 내지 75 ℃의 온도에서 5 내지 7 시간 동안 반응하여 상기 고분자막을 제조하는 제4-3단계;로 구성되는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 제4-1단계는,

초음파(sonicator)를 이용하여 20 내지 40 분 동안 분산시켜 상기 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 분산액을 제조하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 15

제 13항에 있어서,

상기 제4-2단계는,

50 내지 70 분 동안 교반 후, 55 내지 65 ℃의 온도에서 5 내지 7 시간 동안 진공 건조 시켜 상기 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 복합막을 제조하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 16

제 13항에 있어서,

상기 제4-3단계는,

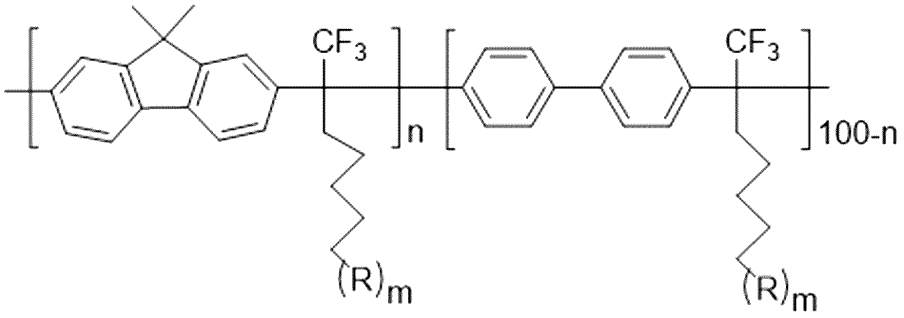
65 내지 75 ℃의 온도에서 5 내지 7 시간 동안 반응하여 상기 고분자막을 제조하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법.

청구항 17

아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 제1중합체와

그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)에 나피온(Nafion)을 그래프팅(Grafting)하여 제조된 제2중합체를 포함한 고분자 복합막을 포함하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 수전해 장치 :

[화학식 1]



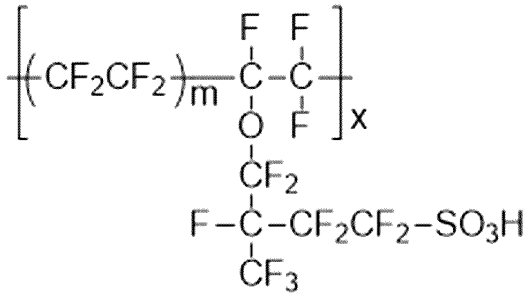
(여기서, n은 1 내지 50의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R은 SO_3H 또는 CH_2-SO_3H 임).

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 나피온(Nafion)은 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 수전해 장치 :

[화학식 2]



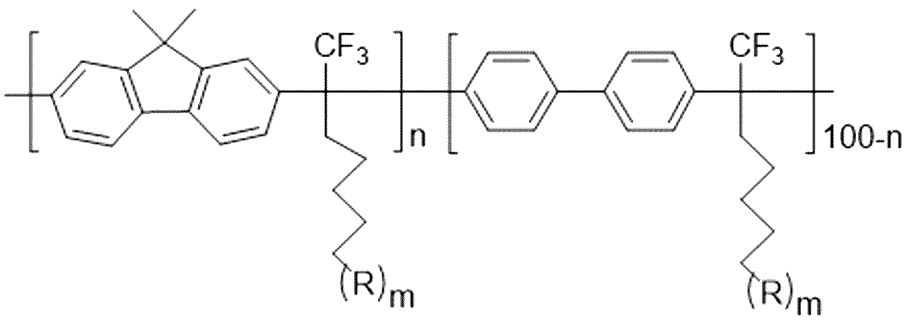
(여기서, m은 6.6 임).

청구항 19

아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 제1중합체와

그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)에 나피온(Nafion)을 그래프팅(Grafting)하여 제조된 제2중합체를 포함한 고분자 복합막을 포함하는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 연료 전지 :

[화학식 1]



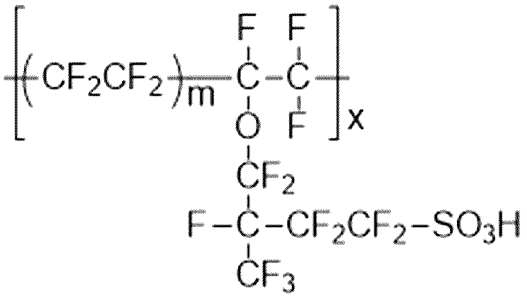
(여기서, n은 1 내지 50의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R은 SO_3H 또는 CH_2-SO_3H 임).

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 나피온(Nafion)은 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 것을 특징으로 하는, 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 연료 전지 :

[화학식 2]



(여기서, m은 6.6 임).

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 및 이를 이용한 수전해 시스템에 관한 것으로, 본 발명은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되고 고분자 주쇄 전체가 오직 C-C 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수하고, 제조된 복합막은 개질된 그래핀 옥사이드를 포함하여 수소이온 전도도가 향상된 효과가 있다.

배 경 기 술

[0003] 본 발명은 과불화술폰산 이오노머가 그래프트된 그래핀 옥사이드를 첨가제로 사용한 양이온교환 복합막에 관한 것으로, 첨가제 도입 후 향상된 수소이온 전도도를 확인하는 랜덤/가지형 공중합체 고분자 기반 전해질 복합막과 수전해 시스템에 응용할 수 있다.

[0004] 수전해 시스템을 비롯한 다양한 에너지 변환 및 저장장치에 사용되는 핵심소재인 양이온 교환 막 (Proton Exchange Membrane, 이하 PEM)의 경우 전해질 및 분리막으로써 양이온만을 선택적으로 전달해주는 역할을 수행한다. 따라서 PEM은 1) 높은 이온 전도성(high ion conductivity), 2) 우수한 물리화학적 안정성(outstanding physicochemical stability), 3) 대량 생산의 용이성(easy to scalable) 및 4) 저가의 생산비용 (low cost for production) 등의 특성이 요구된다.

[0005] 현재 가장 널리 사용되고 있는 PEM 으로는 케머스사의 과불소계 전해질인 나피온(Nafion®) 및 고어사의 과불소계 다공 충진 구조 막인 고어-셀렉트(Gore-Select®)이며, 이들 모두 높은 이온 전도도 및 화학적 안정성으로 인해 대부분의 상업용 혹은 시운전용 연료전지, 산화/환원 흐름전지 및 전기화학적 수소 응축 시스템 (electrochemical hydrogen compressor system) 등에 활용된다. 그러나 기존의 과불소계 PEM 모두 1) 산소라디칼에 의한 분해 문제, 2) 소각 과정에서 불산 및 오염 물질로 인한 환경오염 발생 문제 및 3) 복잡한 제조 공정으로 인한 높은 단가로 친환경 및 고효율의 저가형 에너지 변환 및 저장 시스템의 확산에 걸림돌로 작용된다.

[0006] 따라서 이온 전도도와 셀 성능이 우수하며 고분자 전해질막 수전해용 막 전극 접합체로의 활용이 용이한 비과불화탄소계 가지형 양이온 교환막 개발이 요구된다. 전해질 막의 전도도 향상 및 이를 체결한 막-전극 접합체의 셀 성능을 향상시키 위해서는 가지형 고분자의 이온 전도 특성을 개선 할 수 있는 복합소재의 개발이 요구되며,

개발 된 복합소재의 분산이 보장된 복합 막을 개발하여 추가적인 성능 향상이 가능 해야한다.

[0007] 따라서 상기 기술한 수소이온 교환 막에 대한 요구특성을 모두 만족하며 수전해 시스템에서 응용이 가능한 전해질 막을 개발하기 위해서 1) 이온교환 작용기 도입이 용이하며 2) 화학적 안정성이 우수한 탄소-탄소 결합으로 구성된 가지형 측쇄를 갖고 있는 고분자 소재 개발과 3) 가지형 양이온 교환막의 추가적인 성능 향상을 도모할 수 있는 복합소재의 개발을 통한 이의 복합막을 개발하여 수소이온 전도 특성 및 셀 성능이 향상된 복합막 형태의 전해질 소재가 개발되어야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제 10-1461417호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 이온 교환 작용기 도입이 용이한 전해질 막을 제조하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 목적은 화학적 안정성이 우수한 탄소-탄소 결합으로 구성된 가지형 측쇄를 갖고 있는 고분자 소재를 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 목적은 가지형 양이온 교환막의 추가적인 성능 향상을 도모할 수 있는 복합소재를 통한 복합막을 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명의 목적은 수소 이온 전도 특성 및 셀 성능이 향상된 복합막 형태의 전해질 소재를 제공하는 것이다.

[0014] 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

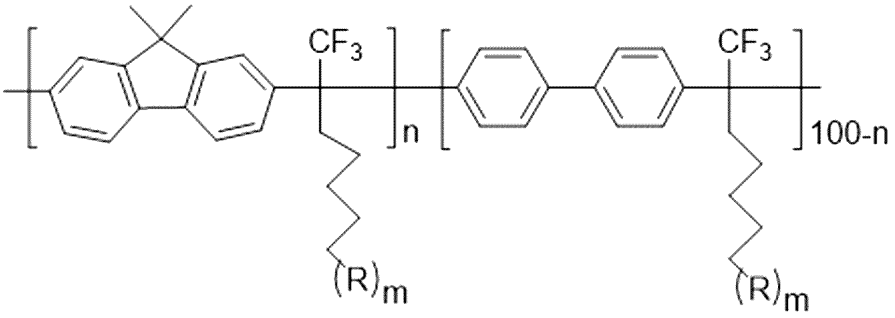
[0016] **<양이온 교환막>**

[0017] 본 발명에 따른 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막은,

[0018] 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 제1중합체와

[0019] 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)에 나피온(Nafion)을 그래프팅(Grafting)하여 제조된 제2중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0021] [화학식 1]

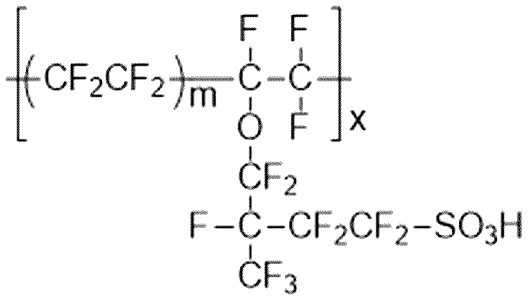


[0022]

[0023] (여기서, n은 1 내지 50의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R은 SO_3H 또는 CH_2-SO_3H 임).

[0025] 상기 나피온(Nafion)은 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] (여기서, m은 6.6 임).

[0031] 여기서, 상기 고분자 복합막은 인장강도가 14 MPa 이상이고, 연신율이 9.0 % 이상이고, 이온교환용량(IEC)이 2.0 내지 5.0 meq /g 이며, 이온전도도가 130 내지 300 mS/cm인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0033] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 종래의 염기성 촉매하에서 축합 중합을 통한 양이온 교환 소재 개발이 아닌, 강산 조건에서의 친전자성 치환반응을 이용하여 고분자 주쇄에 화학적으로 약한 결합이 없어 화학적으로 안정한 효과가 있다.

[0034] 또한, 본 발명은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되어 화학적으로 안정한 양이온 교환막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명은 고분자 주쇄 전체가 오직 탄소 단일 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수한 양이온 교환막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명은 양이온 교환 작용기가 곁사슬 말단에 도입된 가지형 공중합체 고분자로, 뚜렷한 친수성 또는 소수성 상분리 효과로 인해 이온전도 거동 및 물리화학적 안정성을 동시에 향상시킨 분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명은 산 촉매하의 상온에서 축합 중합을 통해 수득되므로, 대량생산이 용이한 분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명은 나피온이 그래프팅 된 그래핀 옥사이드를 첨가하여 제조된 복합막으로, 친수성 및 소수성의 나

노 상분리가 명확하여 개질된 그래핀 옥사이드가 미 첨가된 기저 고분자로만 제조된 막 보다 향상된 성능을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 F1B-SA-10/Nafion-GO(x) 고분자 복합막의 모식도로, x(0 내지 80의 값)는 Nafion-GO내의 그래프팅된 Nafion의 wt% 함량이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 F1BC7Br-10의 합성 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 F1B-TA-10의 합성 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 Nafion-GO(x)의 합성 모식도로, x(0 내지 80의 값)는 Nafion-GO내의 그래프팅된 Nafion의 wt% 함량이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 F1B-SA-10/Nafion-GO(x) 고분자 복합막 제조 모식도로, x(0 내지 80의 값)는 Nafion-GO내의 그래프팅된 Nafion의 wt% 함량이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 F1BC7Br-10 및 F1B-TA-10의 ^{1}H NMR 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 F1BC7Br-10 및 F1B-TA-10의 FT-IR 분석결과이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 Nafion-GO의 TGA 분석결과이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 Nafion-GO의 FT-IR 분석결과이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 F1B-SA-10/Nafion-GO(44)와 F1B-SA-10/Nafion-GO(61)의 인장강도 결과이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 F1B-SA-10/Nafion-GO(x)의 수분 흡수도 및 치수 변화 결과이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 F1B-SA-10/Nafion-GO(x)의 수소이온전도도 결과이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 F1B-SA-10/Nafion-GO(x)의 수전해 셀테스트 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 명세서에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 본 발명에 대해 구체적으로 설명하기로 한다.

[0042] 본 발명에서 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. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0043] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0044] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0045] 본 발명에 대한 해결하고자 하는 과제, 과제의 해결 수단, 발명의 효과를 포함한 구체적인 사항들은 다음에 기재할 실시 예 및 도면들에 포함되어 있다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0046] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

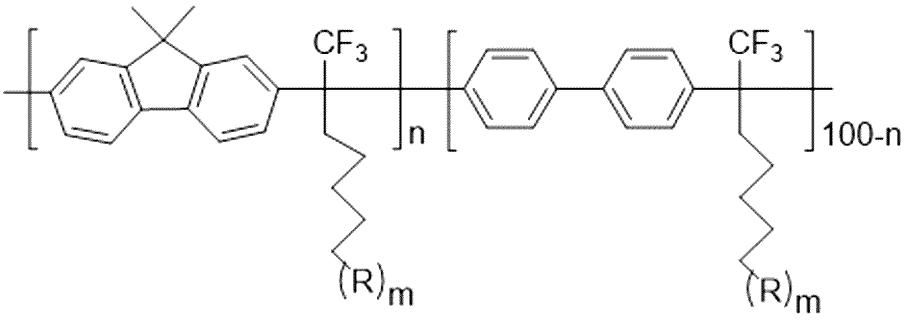
[0048] **<양이온 교환막>**

[0049] 본 발명인 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막은, 도 1에 나타난

바와 같이, 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 제1중합체와 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)에 나피온(Nafion)을 그래프팅(Grafting)하여 제조된 제2중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0050] 상기 제2중합체에서 상기 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 그래프팅된 나피온(Nafion)의 wt% 함량은 0 내지 80 인 것을 특징으로 한다.

화학식 1

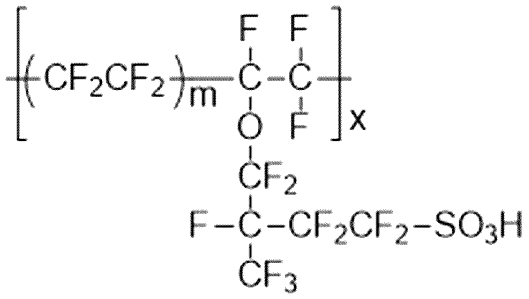


[0052]

[0053] (여기서, n은 1 내지 50의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R은 SO_3H 또는 CH_2-SO_3H 임).

[0055] 상기 나피온(Nafion)은 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 것을 특징으로 한다.

화학식 2



[0057]

[0058] (여기서, m은 6.6 임).

[0060] 이하, [화학식 1]에 나타난 제1중합체는 F1B-SA-n이고, 제2중합체는 Nafion-GO(x)으로 기재하며, 본 발명인 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막은 F1B-SA-n/Nafion-GO(x)으로 기재한다. 여기서, n은 1 내지 50의 정수이며, x는 Nafion-GO내의 그래프팅된 나피온(Nafion)의 wt% 함량으로 x는 0 내지 80의 정수이다.

[0062] 본 발명의 일실시예에 따른 양이온 교환막은 종래의 염기성 촉매하에서 축합중합을 통한 양이온 교환 소재 개발이 아닌, 강산 조건하에서의 친전자성 치환반응을 이용한 탄소-탄소 결합으로만 구성된 측쇄 말단이 개질이 가능한 가지형 구조의 고분자 전구체(comb-shaped precursor copolymer)를 합성하였다. 본 발명에 따른 양이온 교환막은 화학적으로 안정한 결합으로 구성된 측쇄 말단에 술폰산기를 도입하여 미세상분리 (친수성/소수성) 촉진

형 양이온 교환 막 (Proton Exchange Membrane)을 개발하고, 과불화술폰산 이오노머 (Nafion)가 도입된 그래핀 옥사이드 (Nafion-GO)제조하였다. 또한, 본 발명은 이를 채용하여 수전해 시스템용 양이온 교환막 개발 및 이를 수전해 시스템에 응용하였다.

[0063] 본 발명의 일실시예에 따른 양이온 교환막은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되어 화학적으로 안정하다. 기존의 양이온 교환 막에 사용되는 탄화수소계 고분자의 경우 염기 촉매 하에서 고온, 장시간 축합 중합을 통해 수득이 가능하였으나 본 발명을 통해 개발된 고분자 막의 경우 산 촉매 하에서 상온, 2-3시간의 축합 중합을 통해 수득이 가능하다.

[0064] 또한, 본 발명의 일실시예에 따른 양이온 교환막은 고분자 주쇄 전체가 오직 탄소 단일 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수하다. 최근 다양한 연구결과에서 CEM에 사용되는 고분자에 아릴 에테르 (aryl ether) 결합 (C_{sp2}-O) 혹은 결합에너지가 낮은 결합 (benzylic C-H bond 등)이 존재할 경우 CEM이 활용되는 다양한 구동조건에서 고분자가 분해되는 문제들이 보고되고 있다. 따라서 본 발명에서는 궁극적으로 분해가 가능한 약한 결합이 존재하지 않는 카본-카본 결합으로만 구성된 고분자를 합성하여 최종적으로 개발될 가지형 고분자의 전구체 물질로 활용하고자 하였다.

[0065] 또한, 본 발명의 일실시예에 따른 양이온 교환막은 양이온 교환 작용기가 곁사슬 말단에 도입된 가지형 공중합체 고분자이다. PEM의 이온 전도에 중요한 역할을 하는 수분/전해액의 경우 대부분 이온교환 작용기 주위에 분포한다. 따라서 본 발명은 친수성/소수성의 미세 상분리 구조를 촉진할 수 있는 가지형태의 고분자 전구체를 합성함으로써 뚜렷한 친수성/소수성 상분리 효과로 인해 이온전도 거동 및 물리화학적 안정성을 동시에 향상시키고자 하였다.

[0066] 또한, 본 발명에 일실시예에 따른 양이온 교환막은 원자 이동 라디칼 부착법을 통해 그래핀 옥사이드 개질 및 이를 활용한 양이온 교환 복합 막을 제조하여 수소이온 전도도 및 셀 성능을 향상하였다. 본 발명은 원자 이동 라디칼 부착법 (Atom Transfer Radical Adehision, ATRA)을 활용하여 상용화된 나피온이 도입된 Nafion-GO 무기계 첨가제를 제조하였다. 수전해 시스템으로 활용이 가능한 고분자의 성능향상을 위해 소량의 Nafion-GO을 첨가제로서 도입 후 복합 막을 제조할 경우, 수소이온전도 특성 및 셀 성능 향상이 가능하다.

[0068] 이와 같은 본 발명의 양이온 교환막은 높은 인장강도 및 연신율, 이온전도도 및 이온교환용량(IEC)을 나타낼 수 있다. 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 제1중합체와 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)에 나피온(Nafion)을 그래프팅(Grafting)하여 제조된 제2중합체를 포함하는 양이온 교환막은 인장강도가 14 MPa 이상이고, 연신율이 9.0 % 이상인 것을 특징으로 한다. 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 제1중합체와 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)에 나피온(Nafion)을 그래프팅(Grafting)하여 제조된 제2중합체를 포함하는 양이온 교환막은 물속 구동조건에서 이온전도도가 130 내지 300 mS/cm인 것을 특징으로 한다. 또한, 이온교환용량(IEC)이 2.0 내지 5.0 meq /g 인 것을 특징으로 한다.

[0070] **<양이온 교환막 제조방법>**

[0071] 본 발명에 따른 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 제조방법은, 아래의 단계 및 의해 수행되는 것이 바람직하다.

[0072] 도 2 내지 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 각 단계를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0074] **제1단계 : 플루오렌-바이페닐 기반 고분자 합성(이하, F1BC$_7$Br-n)**

[0075] 먼저, 제1단계(S10)는 도 2에 나타난 바와 같이, 플루오렌-바이페닐 기반 고분자(F1BC$_7$Br-n)를 제조한다. 상기 제1단계(S10)는 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one)을 반응시켜 플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조한다.

[0076] 보다 구체적으로, 상기 제1단계(S10)는 상기 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one)을 단량체로, 트라이플루오로메탄설폰산(Trifluoromethanesulfonic acid, TFSA)를 촉매로, 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)을 용매로

혼합하여 반응하는 제1-1단계(S11) 및 상기 제1-1단계(S11)에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전하는 제1-2단계(S12)로 구성된다.

[0077] 상기 제1-1단계(S11)는 상기 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one) 혼합물 1 중량부에 대하여 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM) 20 내지 25 중량부의 용매를 혼합한다. 또한, 상기 제1-1단계(S11)는 4 내지 6 ℃에서 20 내지 40 분 동안 유지한 후, 상온에서 3 내지 4 시간 동안 반응한다.

[0078] 상기 제1-2단계(S12)는 상기 제1-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전시킨 후, 메탄올로 수회 세척한 다음 35 내지 45 ℃의 진공 오븐에서 건조한다.

[0080] **제2단계 : 티오아세트산이 결합된 플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조(이하, F1B-TA-n)**

[0081] 다음으로, 제2단계(S20)는 도 3에 나타난 바와 같이, 티오아세트산이 결합된 플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조한다. 상기 제2단계(S20)는 상기 제1단계(S10)에서 제조한 플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate)를 반응시켜 티오아세트산이 결합된 플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조한다.

[0082] 보다 구체적으로, 상기 제2단계(S20)는 상기 제1단계(S10)에서 제조한 $F1BC_7Br$-n와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate)를 반응하는 제2-1단계(S21) 및 상기 제2-1단계(S21)에서 생성된 고분자 용액을 메탄올 및 염산을 혼합한 용액에 침전하는 제2-2단계(S22)로 구성된다.

[0083] 상기 제2-1단계(S21)는 상기 $F1BC_7Br$-n와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate) 혼합물 1 중량부에 대하여 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 5 내지 10 중량부를 용매로 혼합한다. 보다 바람직하게는 상기 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 6 중량부를 용매로 혼합한다.

[0084] 상기 혼합물, 용매 및 촉매를 혼합 후 45 내지 55 ℃에서 9 내지 11 시간 동안 반응한다. 보다 바람직하게는 50 ℃, 10 h 반응하여 합성한다.

[0085] 상기 제2-2단계(S22)는 상기 제2-1단계에서 생성된 고분자용액을 메탄올 및 염산을 혼합한 용액에 침전 시킨 후, 증류수로 수회 세척한 다음 35 내지 45 ℃의 진공 오븐에서 건조한다.

[0087] **제3단계 : 나피온-그래핀옥사이드 제조(이하, Nafion-GO(x))**

[0088] 다음으로, 제3단계(S30)는 도 4에 나타난 바와 같이, 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO)를 제조한다. 상기 제3단계(S30)는 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분산액에 나피온(Nafion) 용액을 혼합하여 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO)를 제조한다.

[0089] 보다 구체적으로, 상기 제3단계(S30)는 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide)을 이소프로판올(Isopropaol)과 물을 혼합한 용매에 분산시켜 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분산액을 제조하는 제3-1단계(S31), 상기 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분산액에 상기 나피온(Nafion) 용액을 혼합한 후 동결-펌프-해동(freeze-pump-thaw)을 이용하여 산소를 제거하고 질소 분위기를 유지하여 그래핀 옥사이드-나피온 용액을 제조하는 제3-2단계(S32), 상기 산소가 제거된 그래핀 옥사이드-나피온 용액에 2,2'-비피리딜(2,2‘-bipyridyl, BPY) 및 구리 브로마이드(copper bromide)를 촉매로 첨가한 후 반응하는 제3-3단계(S33) 및 상기 제3-3단계(S33) 반응 후, 원심 분리기로 세척하여 상기 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO)를 제조하는 제3-4단계(S34)로 구성된다.

[0090] 상기 제3-1단계(S31)는 상기 이소프로판올(Isopropaol)과 물을 2:1의 부피비로 혼합 후, 초음파(sonicator)를 이용하여 50 내지 70 분 동안 분산시켜 상기 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분산액을 제조한다.

[0091] 상기 제3-2단계(S32)는 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분산액에 상기 나피온(Nafion) 용액을 혼합한 후 동결-펌프-해동(freeze-pump-thaw)을 3회 실시하여 산소를 제거하고 질소 분위기를 유지하여 그래핀 옥사이드-나피온 용액을 제조한다.

[0092] 상기 제3-3단계(S33)는 75 내지 85 ℃의 온도에서 17 내지 19 시간동안 질소 분위기 하에서 반응한다.

[0093] 상기 제3-4단계(S34)는 반응 후, 원심 분리기를 사용하여 획득된 Nafion-GO(x)를 세척하여 수득한다. 상기 나피

온(Nafion) 용액(Nafion solution)은 Nafion함량에 따라 각각 1.5 g 및 0.6 g의 Nafion-GO(44), Nafion-GO(61)로 제조되었다.

[0095] **제4단계 : 고분자막 제조(이하, F1B-SA-n/Nafion-GO(*x*))**

[0096] 다음으로 제4단계(S40)는 도 5에 나타난 바와 같이, 고분자막인 F1B-SA-n/Nafion-GO(x)를 제조한다. 상기 제4단계(S40)는 상기 제2단계(S20)에서 제조된 티오아세트산이 결합된 플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 상기 제3단계(S30)에서 제조된 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO)를 혼합하여 고분자막을 제조한다. 상기 F1B-SA-n 중량부에 대하여 상기 Nafion-GO(x) 80 내지 120 중량부를 혼합하는 것이 바람직하다.

[0097] 보다 구체적으로, 상기 제3단계(S30)에서 제조된 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO)를 다이메틸폼아마이드(Dimethylformamide) 용매에 분산시켜 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 분산액을 제조하는 제4-1단계(S41), 상기 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 분산액에 상기 제2단계(S20)에서 제조된 티오아세트산이 결합된 플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 혼합 후, 진공 건조 시켜 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 복합막을 제조하는 제4-2단계(S42) 및 상기 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 복합막을 포름산(Formic acid) 및 증류수를 혼합하여 가열 후, 과산화수소(hydrogen peroxide)를 적하하여 65 내지 75 ℃의 온도에서 5 내지 7 시간 동안 반응하여 상기 고분자막을 제조하는 제4-3단계(S43)로 구성된다.

[0098] 상기 제4-1단계(S41)는 초음파(sonicator)를 이용하여 20 내지 40 분 동안 5회 분산시켜 상기 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 분산액을 제조한다.

[0099] 상기 제4-2단계(S42)는 상온에서 50 내지 70 분 동안 교반 후, 55 내지 65 ℃의 온도에서 5 내지 7 시간 동안 진공 건조 시켜 상기 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 복합막을 제조한다.

[0100] 상기 제4-3단계(S43)는 상기 제조된 나피온-그래핀옥사이드(Nafion-GO) 복합막은 비색관에 넣고 65 내지 75 ℃의 온도에서 5 내지 7 시간 동안 가열 반응 후 상기 과산화수소를 적하하여 반응 후 증류수로 수회 세척한 다음 건조하여 상기 고분자막을 수득한다.

[0101] 여기서, 상기 Nafion-GO(x)의 x는 상기 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 그래프팅된 나피온(Nafion)의 wt% 함량이며, x는 0 내지 80 인 것을 특징으로 한다.

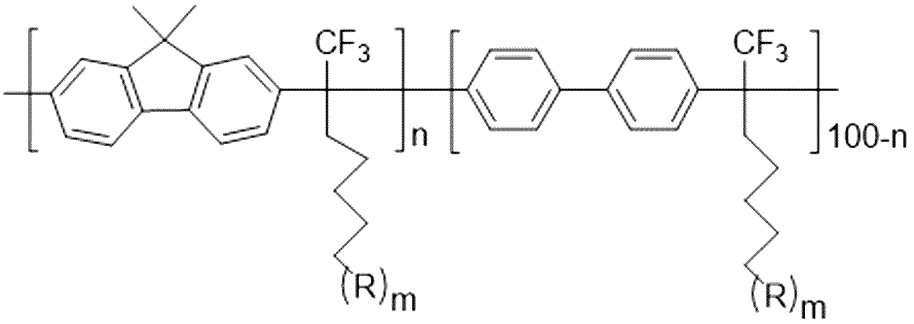
[0103] **<양이온 교환막 수전해 장치>**

[0104] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막은, 그 용도에 있어서 이온 교환성을 위해 사용되는 것이면 본 발명에 포함한다. 바람직하게는 물의 전기분해(수전해)로 유용하게 적용될 수 있다. 따라서 본 발명은 상기 양이온 교환막을 포함하는 수전해 장치를 제공할 수 있다.

[0106] 본 발명인 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 수전해 장치는, 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 제1중합체와 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)에 나피온(Nafion)을 그래프팅(Grafting)하여 제조된 제2중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0107] 상기 제2중합체에서 상기 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 그래프팅된 나피온(Nafion)의 wt% 함량은 0 내지 80 인 것을 특징으로 한다.

[0109] [화학식 1]

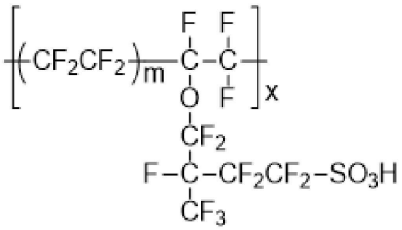


[0110]

[0111] (여기서, n은 1 내지 50의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R은 SO_3H 또는 CH_2-SO_3H 임).

[0113] 상기 나피온(Nafion)은 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0115] [화학식 2]



[0116]

[0117] (여기서, m은 6.6 임).

[0119] 한편, 본 발명에 따른 수전해 장치 및 연료 전지는 통상과 같은 구조를 가질 수 있으며, 전해질로서 상기 본 발명에 따른 양이온 교환막을 사용하는 것이면 본 발명에 포함한다.

[0120] 본 발명에 따른 수전해 장치는, 예를 들어 통상과 같이 전해질 막, 상기 전해질 막의 양 표면에 형성된 양극 및 음극 촉매층을 가지는 막-전극 접합체(MEA)를 적어도 포함하되, 전자와 반응물 및 생성물의 공급과 배출이 가능한 형태로 배열된 프레임, 세퍼레이터(분리판), MEA 지지체 및 가스켓(패킹) 등을 포함하여 구성될 수 있다.

[0121] 이때, 상기 막-전극 접합체(MEA)를 구성하는 전해질 막은 상기 본 발명에 따른 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 양이온 교환막으로 구성된다.

[0122] 또한, 본 발명에 따른 연료 전지는, 예를 들어 통상과 같은 구조의 고체 고분자형 연료 전지(PEFC)로서, 전해질 막, 상기 전해질 막의 양쪽에 접합된 촉매층, 상기 촉매층의 외측에 접합된 가스 확산층을 포함하는 막-전극 접합체(MEA)를 가질 수 있다. 그리고 상기 막-전극 접합체(MEA)에는 세퍼레이터가 배치되고, 연료 가스 또는 산화제 가스를 공급하는 가스 유로가 막-전극 접합체(MEA)와 세퍼레이터의 접촉 부분 또는 세퍼레이터 내에 형성될 수 있다. 아울러, 수소나 메탄올 등의 연료 가스가 공급되는 연료극과, 공기나 산소 등의 산화제 가스가 공급되는 산소극을 갖는다. 이때, 상기 막-전극 접합체(MEA)를 구성하는 전해질 막은 상기 본 발명에 따른 양이온 교환막으로 구성된다.

[0124] **<양이온 교환막 연료 전지>**

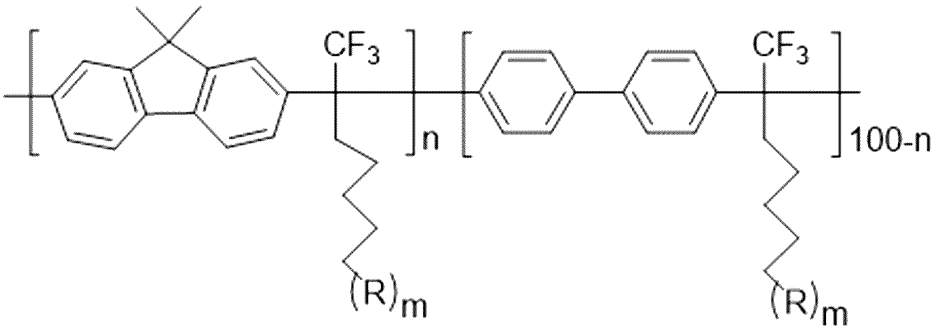
[0125] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막은, 그 용도에 있어서 이온 교환성을 위해 사용되는 것이면 본 발명에 포함한다. 바람직하게는 연료전지를 포함하는 연료전지 시스템을 제공할 수 있다. 따라서 본 발명은 상기 양이온 교환막을 포함하는 연료전지를 제

공할 수 있다.

[0127] 본 발명에 따른 나피온이 그래프트 된 그래핀 옥사이드를 포함하는 가지형 공중합체 양이온 교환막 연료 전지는, 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 제1중합체와 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)에 나피온(Nafion)을 그래프팅(Grafting)하여 제조된 제2중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0128] 상기 제2중합체에서 상기 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 그래프팅된 나피온(Nafion)의 wt% 함량은 0 내지 80 인 것을 특징으로 한다.

[0130] [화학식 1]

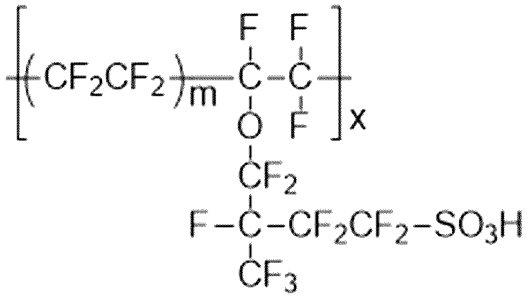


[0131]

[0132] (여기서, n은 1 내지 50의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R은 SO_3H 또는 CH_2-SO_3H 임).

[0134] 상기 나피온(Nafion)은 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0136] [화학식 2]



[0137]

[0138] (여기서, m은 6.6 임).

[0140] 본 발명에 따른 연료 전지 시스템은 통상과 같은 구조를 가질 수 있으며, 이를 구성하는 연료 전지로서 상기 본 발명에 따른 연료 전지를 사용하는 것이면 본 발명에 포함한다. 예를 들어, 본 발명에 따른 연료 전지 시스템은 연료 전지, 원료 가스로부터 수소를 생성하여 상기 연료 전지의 연료극에 수소를 공급하는 수소 생성 장치, 상기 연료 전지의 산소극에 산화제 가스(공기, 산소 등)를 공급하는 산화제 가스 공급 장치, 상기 연료극의 출입구를 개폐하는 연료 가스 개폐 수단, 상기 산소극의 출입구를 개폐하는 산화제 가스 개폐 수단, 상기 수소 생성 장치의 출입구를 개폐하는 수소 개폐 수단, 상기 연료 가스 개폐 수단, 산화제 가스 개폐 수단 및 수소 개폐 수단의 개폐 동작을 제어하는 제어 장치 등을 포함할 수 있다. 이때, 상기 연료 전지는 상기 본 발명에 따른 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 양이온 교환막을 포함하는 연료 전지로 구성된다. 또한, 상기 본 발명에 따른 연료 전지 시스템을 구성하는 수소 생성 장치로는 상기 본 발명에 따른 수전해 장치가 적용될 수 있다.

[0142] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0144] **실시예 1 : 플루오렌-바이페닐 기반 고분자(이하, F1BC$_7$Br-10 및 F1BC$_7$Br-30)의 제조**

[0145] F1BC$_7$Br-10은 9,9-Dimethylfluorene (1 g, 5.15 mmol), Biphenyl (7.14 g, 46.33 mmol) 및 7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one (13.99 g, 56.62 mmol)를 단량체로, Trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) (77.25 g, 514.75 mmol)를 촉매로, 단량체 무게 대비 23 wt% Dichloromethane (DCM)를 반응 용매로 5 ℃, 30 m 유지 후 RT, 3 h 30 m 반응하여 합성되었다. 반응 후, 생성 된 고분자용액을 메탄올 (1300 mℓ)에 침전시킨 후 메탄올로 수회 세척 한 다음 40 ℃ 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0146] F1BC$_7$Br-30은 9,9-Dimethylfluorene (2 g, 10.29 mmol), Biphenyl (3.70 g, 24.02 mmol) 및 7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one (9.33 g, 37.75 mmol)를 단량체로, TFSA (51.50 g, 343.17 mmol)를 촉매로, 단량체 무게 대비 23 wt% DCM을 반응 용매로 5 ℃, 30 m 유지 후 RT, 3 h 반응하여 합성되었으며, 침전 및 수득방법은 위와 동일하다.

[0148] **실시예 2 : 티오아세트산이 결합된 플루오렌-바이페닐 기반 고분자(이하, F1B-TA-10 및 F1B-TA-30)를 제조**

[0149] F1B-TA-10은 앞서 합성한 FL1C$_7$Br-10 (2 g, 5.16 mmol) 및 Potassium thioacetate (1.12 g, 9.81 mmol)를 반응 물질로, 반응 물질 무게 대비 6 wt% Tetrahydrofuran (THF) 를 반응 용매로 50 ℃, 10 h 반응하여 합성되었다. 반응 후, 생성 된 고분자용액을 메탄올 (1000 mℓ)와 Hydrochloric acid (100 mℓ, 2M)을 혼합한 용액에 침전시킨 후 증류수로 수회 세척 한 다음 40 ℃ 진공오븐에서 건조시켰다.

[0150] F1B-TA-30은 앞서 합성한 FL1C7Br-30 (2 g, 5.06 mmol) 및 Potassium thioacetate (1.04 g, 9.11 mmol)를 반응 물질로, 반응 물질 무게 대비 6 wt% Tetrahydrofuran (THF) 를 반응 용매로 50 ℃, 10 h 반응하여 합성되었으며, 침전 및 수득방법은 위와 동일하다.

[0152] **실시예 3 : 나피온-그래핀옥사이드(이하, Nafion-GO(x)) 제조**

[0153] Graphene oxide (GO, 0.1 g)의 분산액은 Isopropanol : water = 2:1 (v/v), 20 mℓ를 용매로 하여 sonicator를 이용하여 1시간 분산시켜 분산 용액을 제조하였다. 이후 Nafion solution(D2020)를 투입한 뒤 3회의 freeze-pump-thaw 를 통해 내부의 산소를 제거하고 질소 분위기를 유지한 다음 2,2'-bipyridyl (BPY, 0.05 g), copper bromide (CuBr, 0.062 g)을 촉매로 첨가하여 80 ℃, 18 h 질소 분위기 하에서 반응하여 합성되었다. 반응 후, 원심 분리기를 사용하여 Nafion-GO(x)를 세척하고 수득하였다.

[0154] Nafion solution은 Nafion-GO(Nafion-GO(44), Nafion-GO(61))의 Nafion함량에 따라 각각 1.5 g, 0.6 g 사용되었다.

[0156] **실시예 4 : 고분자막(이하, F1B-SA-n/Nafion-GO(x)) 제조**

[0157] F1B-SA-10/Nafion-GO(x)는 다음과 같은 방법을 통해 제조 되었다.

[0158] 앞서 합성한 Nafion-GO(x) (5 mg)와 DMF (9.5 g)을 20 mℓ 바이알에 넣은 뒤 sonicator를 사용하여 30분, 5회 분산시켜 Nafion-GO 분산액을 제조하였다. 그 이후 분산액에 F1B-TA-10 (0.5 g)를 넣은 뒤 상온에서 1 h 교반시킨 후 지름 10 cm petridish에 부어 60 ℃, 6 h 진공 건조 시켜 F1B-TA-10/Nafion-GO(x) 복합막을 제조하였다. 제조한 복합막은 100 ml 비색관에 Formic acid(HCOOH) 15 ml, distilled water 45 ml 용액을 부은 후 60

℃가 될 때까지 가열을 한다. 이후 비색관에 8x8 ㎠, 50 ㎖의 복합막을 넣고 10 m 유지 후 hydrogen peroxide 30 ml를 천천히 추가하고 70 ℃ , 6h 동안 반응시켰다. 반응 후 증류수로 수회 세척 한 다음 건조하여 F1B-SA-10/Nafion-GO(44) 및 F1B-SA-10/Nafion-GO(61)을 제조하였다.

[0160] 아래는 앞서 실시한 실시예를 이용하여 ^{1}H NMR, FT-IR, TGA, 기계적 물성 평가, 수분 흡수도, 이온교환용량, 수소이온전도도 및 수전해 셀 테스트를 수행하였다.

[0162] **실험예 1 : F1BC$_7$Br-10 및 F1B-TA-10의 ^{1}H NMR 분석 결과**

[0163] F1BC$_7$Br-10 및 F1B-TA-10의 ^{1}H-NMR 확인 결과는 도 6에 나타내었다. F1BC$_7$Br-10 가지 말단의 개질 가능한 위치(-Br) 옆의 CH_2 (11)의 NMR 피크의 변화를 통해 반응의 진행여부를 파악하였다.

[0164] F1B-TA-10 데이터에서, 반응 전 물질인 F1BC$_7$Br-10의 11번 피크의 완전한 이동(11') 및 12번 피크의 생성을 통해 100 % 전환율로 합성되었음을 확인하였다.

[0166] **실험예 2 : F1BC$_7$Br-10 및 F1B-TA-10의 FT-IR 분석 결과**

[0167] 도 7에 나타난 바와 같이, F1BC$_7$Br-10 및 F1B-TA-10의 FT-IR을 확인 한 결과 3000-2840 cm^{-1} 부근의 C-H 피크를 확인 할 수 있으며, 1725-1705 cm^{-1} 부근의 C=O 피크를 확인 하여 말단 작용기의 변화를 확인하였다.

[0169] **실험예 3 : Nafion-GO(44) 및 Nafion-GO(61)의 TGA 분석 결과**

[0170] 전해질 막의 TGA는 다음과 같은 방법으로 측정 되었다. 상온에서 120 ℃ 까지 20 ℃ min^{-1} 으로 올린 후 10 min 동안 유지하여 잔여수분 제거 및 안정화를 실시하였다. 이후 60 ℃ 까지 20 ℃ min^{-1} 으로 냉각한 뒤 60 ℃ 에서 700 ℃ 까지 10 ℃ min^{-1} 으로 질소 분위기에서 고분자 시료의 무게변화를 측정하였다.

[0171] 도 8에 나타난 바와 같이, Nafion-GO(x)는 330 ℃와 600 ℃ 사이에 Nafion의 분해가 발생하여 330 ℃와 600 ℃ 사이의 무게 변화를 통해 Nafion-GO(x)의 Nafion 함량을 확인한 결과 Nafion-GO(x)의 Nafion 함량은 Nafion-GO(44), Nafion-GO(61) 각각 44 wt%, 61 wt%로 확인하였다.

[0173] **실험예 4 : Nafion-GO(44) 및 Nafion-GO(61)의 FT-IR 분석 결과**

[0174] 도 9에 나타난 바와 같이, Nafion-GO(44) 및 Nafion-GO(61)의 FT-IR 확인 결과 1720 cm^{-1} 부근에서 GO의 C=C 피크를 확인 할 수 있으며, 1113 cm^{-1} 과 1164 cm^{-1} 사이에서 Nafion 사슬의 $-CF_2-$ 피크를 확인을 통해 Nafion-GO(44) 및 Nafion-GO(61)이 성공적으로 합성 된 것을 확인 할 수 있다.

[0175] 또한 Nafion-GO(44)와 Nafion-GO(61)을 비교한 결과 1113 cm^{-1} 과 1164 cm^{-1} 사이의 피크가 Nafion-GO(44)와 비교하여 Nafion-GO(61)가 강하게 나타나 Nafion-GO에 Nafion의 함량이 높은 것을 확인 할 수 있다.

[0177] **실험예 5 : F1B-SA-10/Nafion-GO(44) 및 F1B-SA-10/Nafion-GO(61) 고분자 막의 기계적 물성 평가**

[0178] 기계적 물성을 측정하기 위해 LLOYD UTM LS1 기기에 250 N의 Load cell 결합 후, ASTM D 638 type V로 자른 시편을 체결하였다. Extension rate는 5 mm/min으로 전해질 막 종류별 6개 이상을 측정하여 strain-stress 곡선 및 영률 및 연신율의 평균과 표준편차를 구하였다.

표 1

[0180]

Sample	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at Break (%)
F1B-SA-10/ Nafion-GO(44)	16.0 ± 0.9	542.9 ± 30.3	9.6 ± 1.0
F1B-SA-10/ Nafion-GO(61)	14.1 ± 0.5	550.2 ± 35.2	10.9 ± 0.8

[0182] 표 1 및 도 10에 나타난 바와 같이, F1B-SA-10/Nafion-GO(44)와 F1B-SA-10/Nafion-GO(61)의 인장강도는 각각 16.0 MPa, 14.1 MPa 을 보이며, 연신율은 각각 9.6%, 10.9%를 나타내었다.

[0184] **실험예 6 : F1B-SA-10/Nafion-GO(x) 고분자 막의 수분 흡수도 및 치수 변화**

[0185] 수분 흡수도 및 치수 변화는 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 데시케이터를 통해 건조 된 막을 1 cm × 4 cm 크기로 자른 다음 두께와 건조 된 막의 무게를 측정하였다. 그 후 건조 상태에서 면적, 두께, 무게가 측정 된 막을 바이알에 넣고 증류수를 채운 뒤 30 ℃와 80 ℃ 건조 오븐에 각각 넣었다. 12 h 뒤 오븐에서 팽윤된 막을 꺼내 면적, 두께 및 무게를 측정하여 아래와 같은 공식을 사용해 치수 변화를 측정하였다. 각 샘플 당 3회 씩 측정하였다.

[0187] Water uptake [%] = $[(W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry}] \times 100$

[0188] Change in dimension [%] = $[((A_{wet} \times T_{wet}) - (A_{dry} \times T_{dry})) / (A_{dry} \times T_{dry})] \times 100$

[0189] (여기서, W_{dry} 와 W_{wet}는 건조 된 막과 팽윤 된 막의 무게, A_{dry} 와 A_{wet}는 건조 된 막과 팽윤 된 막의 면적, T_{dry}와 T_{wet}는 건조 된 막과 팽윤 된 막의 두께임)

표 2

[0191]

SAMPLE	WU (%)		△V (%)		△A (%)	
	30 ℃	80 ℃	30 ℃	80 ℃	30 ℃	80 ℃
F1B-SA-10 Pristine	50.8	58.6	56.1	70.1	37.0	48.7
F1B-SA-10/ Nafion-GO(44)	44.8	65.5	48.7	49.6	26.5	30.0
F1B-SA-10/ Nafion-GO(61)	71.6	84.0	65.8	84.6	38.3	52.6
Nafion 212	13.3	27.7	18.3	51.3	14.6	28.0

[0193] 표 2 및 도 11에 나타난 바와 같이, Nafion-GO의 Nafion 함량이 낮은 복합막의 경우 기존의 pristine 막과 비교하여 치수 변화가 감소한 것을 확인 할 수 있는 반면 Nafion-GO의 Nafino 함량이 높은 복합막의 경우 치수 변화가 커지는 현상을 확인 할 수 있다.

[0195] **실험예 7 : F1B-SA-10/Nafion-GO(x) 고분자 막의 이온교환용량 측정**

[0196] 이온교환용량을 측정하기 위해 건조된 양이온 교환막의 무게 측정 후 30 ml 바이알에 넣고 1M NaCl 용액 15 ml 추가 및 60℃, 6h 이상 교반을 시켜 샘플을 준비하였다. 0.01M NaOH 용액을 자동 전위차 적정기 [Potentiometric titrator (TITRANDO 888)]를 이용하여 양이온 교환막이 담겨있는 용액이 pH= 7.0 이 될 때까지 들어간 NaOH의 부피를 확인한 후 다음의 공식을 통해 계산하였다.

[0198] $IEC_w = (C_{NaOH} * \triangle V_{NaOH} / W_s) * 1000$ [meq/g]

[0199] (여기서, C_{NaOH}는 NaOH 농도 (0.01M), $\triangle V_{NaOH}$ 는 NaOH 부피, W_s는 건조된 막의 무게임)

표 3

[0201]

Sample	Theoretical IEC (meq /g)	Experimental IEC (meq /g)
F1B-SA-10 Pristine	2.57	2.19 ± 0.00
F1B-SA-10/ Nafion-GO(44)		2.04 ± 0.17
F1B-SA-10/ Nafion-GO(61)		2.04 ± 0.03

[0203] 표 3에 나타난 바와 같이, F1B-SA-10/Nafion-GO(x)의 경우 기존 F1B-SA-10 Pristine 막과 비교하여 다소 감소한 IEC를 나타내었다.

[0205] **실험예 8 : F1B-SA-10/Nafion-GO(x) 고분자 막의 수소이온전도도**

[0206] 수소이온 전도도 측정을 위해 0.5 × 3 ㎠의 샘플을 제조하여 4-probe cell에 체결한 후 electrochemical spectroscopy(SP-240, Bio Logic Science Instrument, France) 장비를 이용하여 측정하였다. 측정조건은 2차 증류수에 cell을 넣은 100% RH 조건으로, 30 ℃부터 90 ℃까지 온도변화에 따른 저항 값을 측정하여 다음의 공식을 통해 계산하였다.

[0208] Proton conductivity (σ) [mS cm^{-1}] = d/RS

[0209] (여기서, D는 전극사이의 거리, R은 저항 값, S은 샘플의 두께*폭임)

[0211] Cell이 담겨있는 증류수에 30 ℃부터 10 ℃간격으로 90 ℃까지의 각 온도에 도달 시 저항 값을 측정하였으며, 각 온도마다 저항 값 6회 측정 및 기록하였다.

표 4

[0213]

	F1B-SA-10	F1B-SA-10 /Nafion-GO(44)	F1B-SA-10 /Nafion-GO(61)	Nafion 212
30	116.7 ± 2.7	139.6 ± 1.8	151.4 ± 1.7	76.3 ± 0.5
40	138.0 ± 1.8	158.7 ± 2.6	171.7 ± 2.3	91.5 ± 1.7
50	157.4 ± 1.1	182.9 ± 2.8	195.3 ± 2.5	105.3 ± 2.0
60	173.0 ± 1.7	211.4 ± 2.3	222.0 ± 2.6	125.4 ± 1.8
70	194.1 ± 1.6	234.1 ± 2.1	248.5 ± 1.9	139.2 ± 1.4
80	215.0 ± 1.4	260.7 ± 2.7	272.0 ± 2.6	161.4 ± 3.1

90	226.4 ± 2.5	278.2 ± 1.3	294.4 ± 1.5	185.8 ± 3.5

[0215] 표 4 및 도 12에 나타난 바와 같이, F1B-SA-10/Nafion-GO(x)는 기존 F1B-SA-10 pristine 과 비교하여 향상된 수소이온전도도를 나타내었으며, Nafion-GO의 Nafino 함량이 높을수록 높은 수소이온전도도를 확인하였다.

[0217] **실험예 9 : F1B-SA-10/Nafion-GO(x) 고분자 막의 수전해 셀테스트**

[0218] 수전해 셀테스트를 위해 막 전극 접합체 (MEA)를 이용한 셀테스트는 가스 확산층 (JNT30-A3, JNTG, Korea), 고무 가스켓, 흑연 바이폴라플레이트 및 알루미늄 엔드 플레이트를 조립하여 사용하였다.

[0219] 테스트 장비 (Z010-100, SCITHEC KOREA)를 이용하여 일정한 가스유량(H_2: 100 sccm, Air: 200 sccm)에서 분극 곡선을 얻었고, 전기화학적 임피던스 분광기는 0.6 V에서 90 mV 진폭으로 수행하였으며, 포텐시오 스탯 (SP-300, Biologic, France)을 통해 100kHz ~ 50mHz의 주파수 범위에서 수행하였다.

표 5

[0221]

Sample	Current Density (A/㎠)	
	@1.6 v	@2.0 v
F1B-SA-10 Pristine	0.813	3.17
F1B-SA-10/ Nafion-GO(44)	0.978	3.64

[0223] 표 5 및 도 13에 나타난 바와 같이, F1B-SA-10/Nafion-GO(x)는 기존 F1B-SA-10 pristine 막과 비교하여 향상된 수전해 셀 성능을 확인하였다.

[0225] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 종래의 염기성 촉매하에서 축합 중합을 통한 양이온 교환 소재 개발이 아닌, 강산 조건에서의 친전자성 치환반응을 이용하여 고분자 주쇄에 화학적으로 약한 결합이 없어 화학적으로 안정한 효과가 있다.

[0226] 또한, 본 발명은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되어 화학적으로 안정한 양이온 교환막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0227] 또한, 본 발명은 고분자 주쇄 전체가 오직 탄소 단일 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수한 양이온 교환막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0228] 또한, 본 발명은 양이온 교환 작용기가 곁사슬 말단에 도입된 가지형 공중합체 고분자로, 뚜렷한 친수성 또는 소수성 상분리 효과로 인해 이온전도 거동 및 물리화학적 안정성을 동시에 향상시킨 분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0229] 또한, 본 발명은 산 촉매하의 상온에서 축합 중합을 통해 수득되므로, 대량생산이 용이한 분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0230] 또한, 본 발명은 나피온이 그래프팅 된 그래핀 옥사이드를 첨가하여 제조된 복합막으로, 친수성 및 소수성의 나노 상분리가 명확하여 개질된 그래핀 옥사이드가 미 첨가된 기저 고분자로만 제조된 막 보다 향상된 성능을 나타낸다.

[0232] 이와 같이, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상

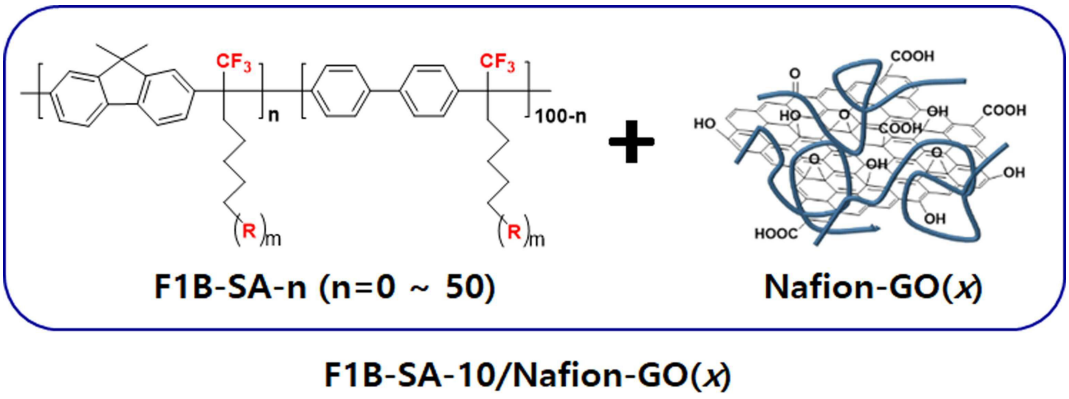
이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0233] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

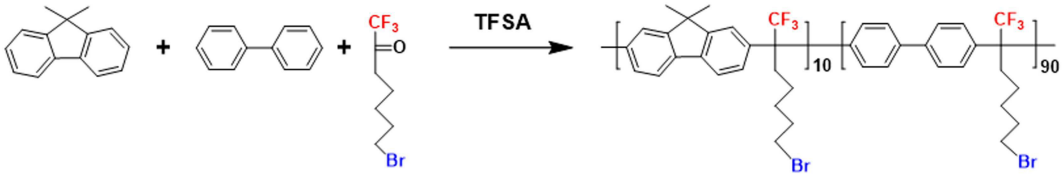
도면

도면1



F1B-SA-10/Nafion-GO(x)

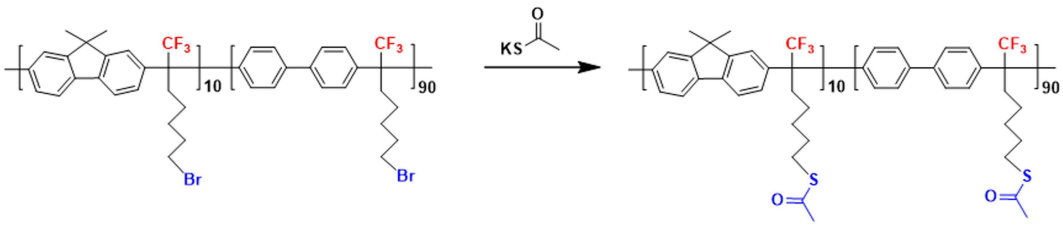
도면2



*TFSA: Trifluoromethanesulfonic acid

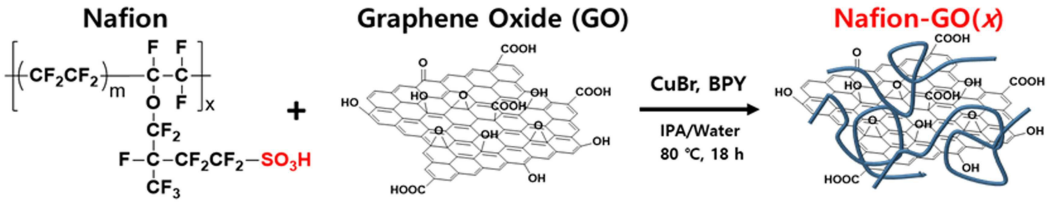
F1BC7Br-10

도면3

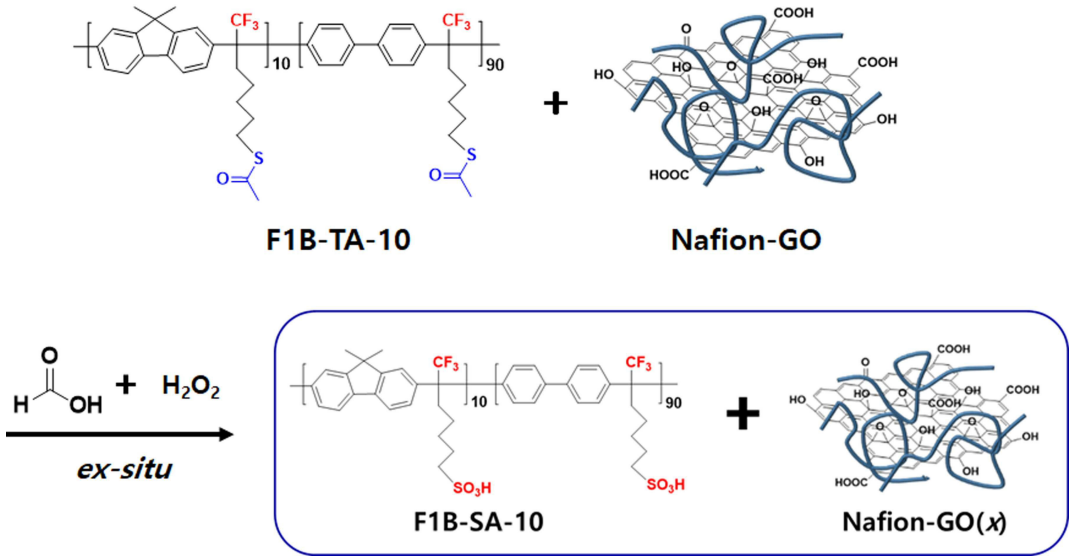


F1BC7Br-10 F1B-TA-10

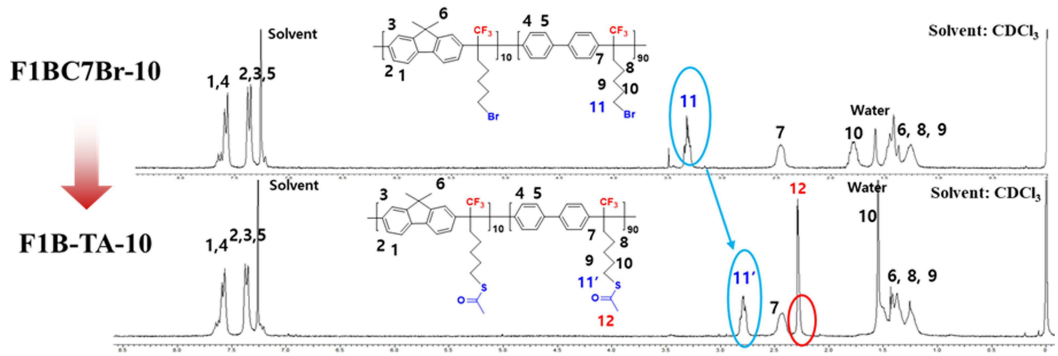
도면4


Nafion
Graphene Oxide (GO)
Nafion-GO(x)
CuBr, BPY
IPA/Water
80 ℃, 18 h

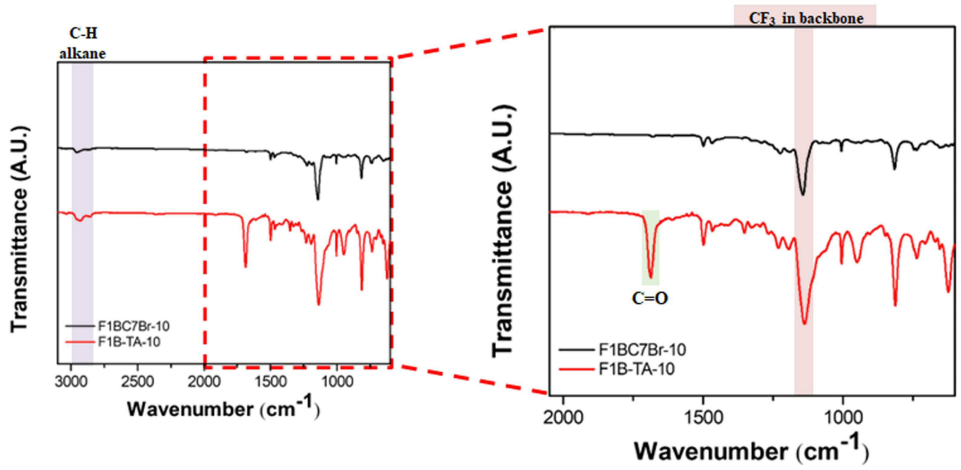
도면5


F1B-TA-10
Nafion-GO
ex-situ
F1B-SA-10
Nafion-GO(x)

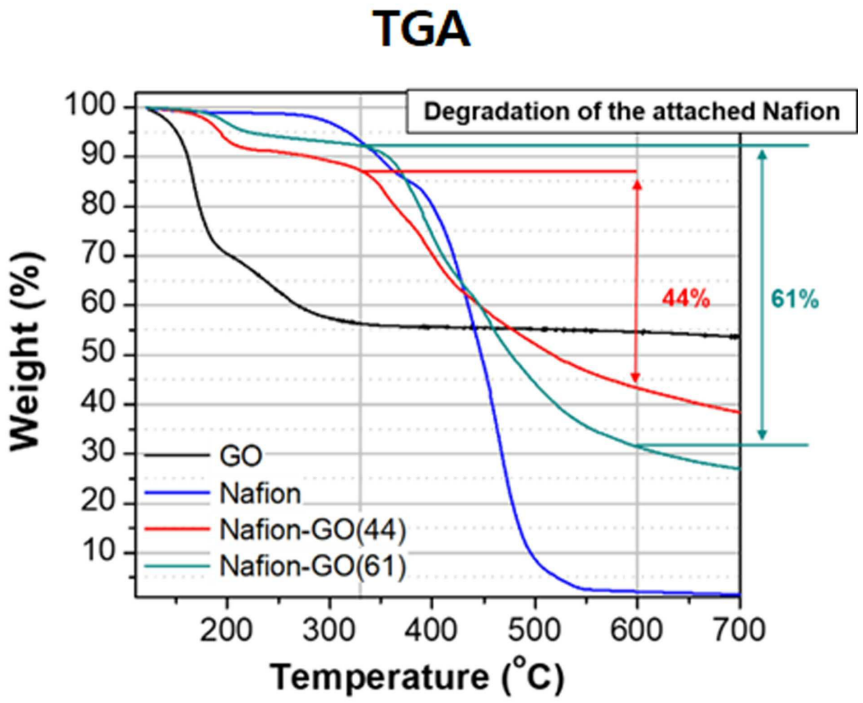
도면6


F1BC7Br-10
F1B-TA-10
Solvent
Solvent: CDCl3
Water

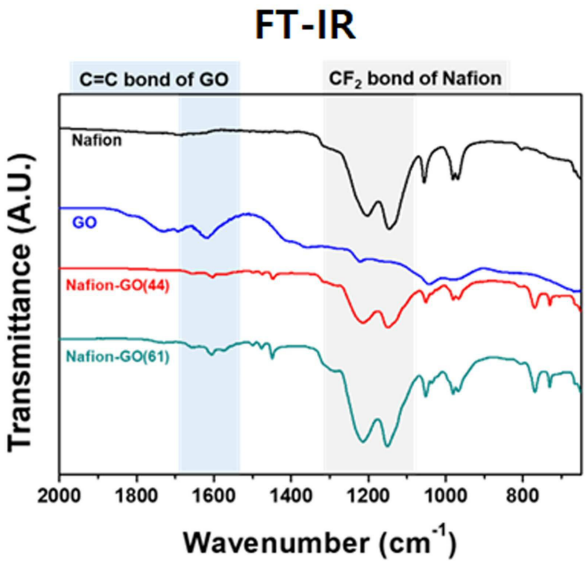
도면7


C-H
alkane
Transmittance (A.U.)
F1BC7Br-10
F1B-TA-10
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)
CF3 in backbone
C=O
Transmittance (A.U.)
F1BC7Br-10
F1B-TA-10
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

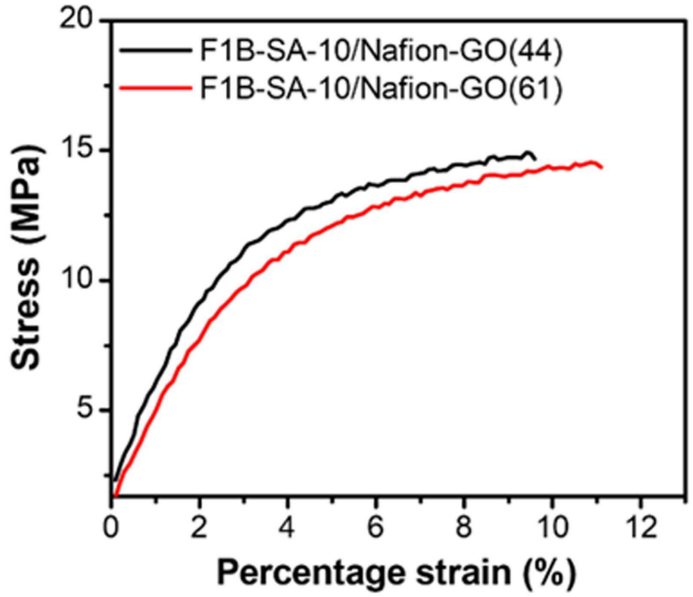
도면8


TGA
Degradation of the attached Nafion
Weight (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
44%
61%
GO
Nafion
Nafion-GO(44)
Nafion-GO(61)
200
300
400
500
600
700
Temperature (°C)

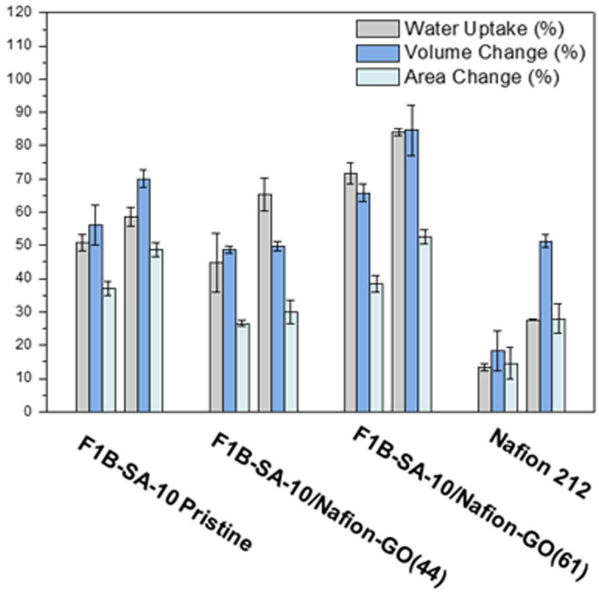
도면9


FT-IR
C=C bond of GO
CF2 bond of Nafion
Nafion
GO
Nafion-GO(44)
Nafion-GO(61)
Transmittance (A.U.)
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
Wavenumber (cm-1)

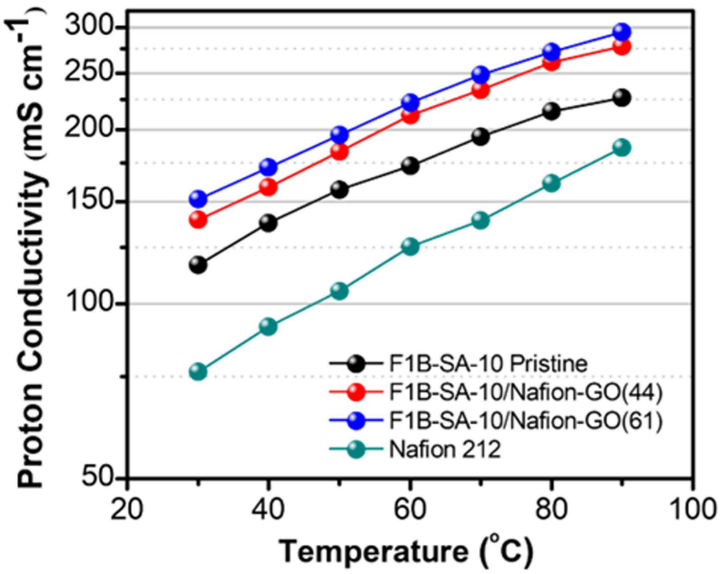
도면10


F1B-SA-10/Nafion-GO(44)
F1B-SA-10/Nafion-GO(61)
Stress (MPa)
20
15
10
5
0
2
4
6
8
10
12
Percentage strain (%)

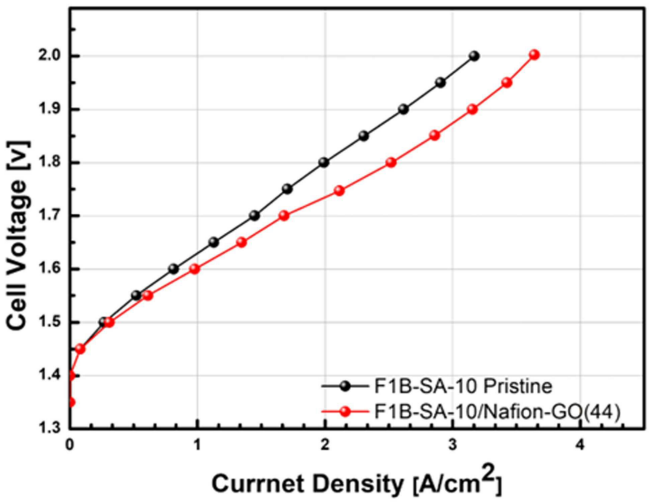
도면11


Water Uptake (%)
Volume Change (%)
Area Change (%)
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
F1B-SA-10 Pristine
F1B-SA-10/Nafion-GO(44)
F1B-SA-10/Nafion-GO(61)
Nafion 212

도면12


Proton Conductivity (mS cm-1)
300
250
200
150
100
50
20
40
60
80
100
Temperature (°C)
F1B-SA-10 Pristine
F1B-SA-10/Nafion-GO(44)
F1B-SA-10/Nafion-GO(61)
Nafion 212

도면13


Cell Voltage [v]
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
0
1
2
3
4
Currnet Density [A/cm2]
F1B-SA-10 Pristine
F1B-SA-10/Nafion-GO(44)