



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0097387
(43) 공개일자 2018년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/1004 (2016.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
H01M 8/1011 (2016.01) H01M 8/1016 (2016.01)
H01M 8/1018 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/1004 (2013.01)
H01M 4/8663 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0024328

(22) 출원일자 2017년02월23일

심사청구일자 2017년02월23일

(71) 출원인

울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국에너지기술연구원
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)

(72) 발명자

신현석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
윤성인
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

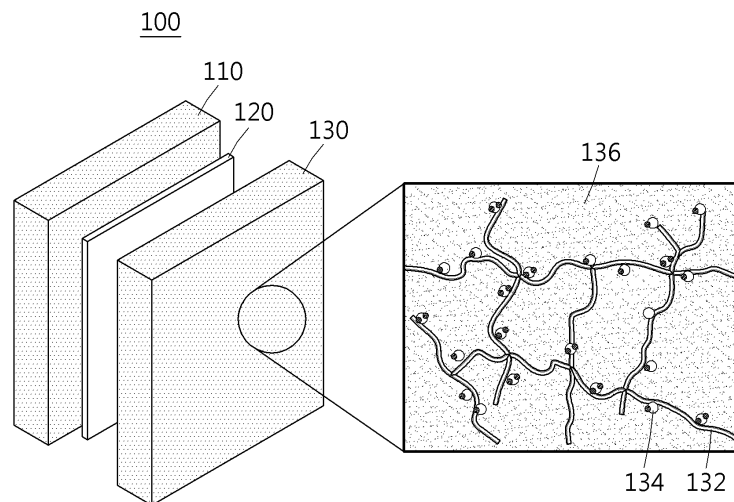
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극접합체

(57) 요약

본 발명은 연료전지 막전극 접합체에 관한 것으로, 본 발명의 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체는, 애노드 전극층; 상기 애노드 전극층 상에 형성된 육방정계 질화붕소 박막층; 및 상기 육방정계 질화붕소 박막층 상에 형성된 캐소드 전극층;을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/8814 (2013.01)

H01M 4/926 (2013.01)

H01M 8/1011 (2013.01)

H01M 8/1016 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

Y02E 60/523 (2013.01)

Y02P 70/56 (2015.11)

(72) 발명자

김광우

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김태영

전라북도 부안군 하서면 신재생에너지로 20-41

서동준

전라북도 완주군 봉동읍 둔산1로 131, 106동 1102호 (모아엘가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2017-0004

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 주요사업(구, 기본사업)

연구과제명 고분자 연료전지 성능 및 내구성 향상을 위한 물질 이동 분리형 촉매층 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2017.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

애노드 전극층;

상기 애노드 전극층 상에 형성된 육방정계 질화붕소 박막층; 및

상기 육방정계 질화붕소 박막층 상에 형성된 캐소드 전극층;을 포함하는 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 연료전지 막전극 접합체는 계면 접합층-프리(Interfacial Binding Layer-free) 인 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 애노드 전극층, 상기 캐소드 전극층 또는 둘 다는, 나피온(Nafion, Polytrifluorostyrene sulfonic acid) 또는 PMMA의 고분자 이오노머, 백금 및 탄소지지체 중 하나 이상을 포함하는 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 애노드 전극층, 상기 캐소드 전극층 또는 둘 다는, 나피온(Nafion, Polytrifluorostyrene sulfonic acid) 또는 PMMA 중 하나 이상의 고분자 이오노머 및 분산된 금속 촉매 입자를 포함하고,

상기 금속 촉매 입자는 상기 고분자 이오노머 가지에 부착 형성되는 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 촉매 입자는 탄소에 담지된 것이고,

상기 금속 촉매 입자는, 백금, 루테튬, 백금 합금, 코어 셀(Core-Shell) 구조의 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 육방정계 질화붕소 박막층은 두께가 0.3 nm 내지 3.0 nm 인 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 육방정계 질화붕소 박막층은, 한 개의 교환막 또는 복수 개의 교환막을 포함하는 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 한 개의 교환막을 포함하는 교환막 층은, 질화붕소 단원자 층을 포함하는 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 육방정계 질화붕소 박막층은, H, O 및 F 중 하나 이상이 기능기화 된 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체.

청구항 10

분리판;

집전체; 및

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 연료전지 막전극 접합체를 포함하는 하나 이상의 단위 셀;을 포함하는,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지.

청구항 11

기관 상에 애노드 전극 물질을 형성하는 단계;

육방정계 질화붕소 박막을 준비하는 단계;

상기 육방정계 질화붕소 박막을 상기 애노드 전극 물질 상에 형성하는 단계;

상기 질화붕소 박막 상에 캐소드 전극 물질을 형성하는 단계; 및

상기 기관을 제거하는 단계;를 포함하는,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 수소이온 교환막 연료전지 막전극 접합체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 애노드 전극 물질을 형성하는 단계, 상기 캐소드 전극 물질을 형성하는 단계 또는 이 둘은,

애노드 전극 물질 또는 캐소드 전극 물질과, 나피온 이오노머 및 금속 촉매 입자를 혼합하는 단계를 포함하는 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 집합체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 애노드 전극 물질 또는 캐소드 전극 물질과, 나피온 이오노머 및 금속 촉매 입자를 혼합하는 단계 이전에,

상기 나피온 이오노머에 금속 촉매 입자를 결합시키는 단계를 더 포함하는 것인,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 집합체의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 분리된 육방정계 질화붕소 박막층을 산소 플라즈마에 노출시키는 단계; 상기 분리된 육방정계 질화붕소 박막층을 수소 플라즈마에 노출시키는 단계; 및 상기 분리된 육방정계 질화붕소 박막층을 XeF_2 기체에 노출시키는 단계;로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 단계를 더 포함하는,

계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 집합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료전지의 막전극 집합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 육방정계 질화붕소(Hexagonal Boron Nitride, h-BN)는 그래핀과 유사한 2차원적 강한 sp^2 공유결합을 갖는 허니컴 구조로서, 높은 기계적 강도와 열전도도로 인해 주목을 받고 있는 소재이다. 그러나, 그래핀은 반금속 성질과 0의 밴드갭을 가지는 반면, 육방정계 질화붕소는 5-6 eV의 직접 밴드갭을 갖는 절연체인데, 이는 B-N 사이의 부분적 이온 결합에서 야기된다. 또한, 그래핀과 달리, h-BN은 1000℃와 같은 고온의 대기 중에 화학적으로 안정한 것으로 알려져 있다.

[0005] 정제된 h-BN은 215 내지 227 nm의 파장에 대한 민감한 엑시톤 발광 밴드를 나타내며, 이는 유도방출을 초래하기에 충분한 값이다. 따라서, 고성능 h-BN은 자외선보다 더 짧은 자외선(deep UV) 광전자 소자를 개발하기 위해 유용한 소재로 사용될 수 있다.

[0006] 또한, 최근에는 육방정계 질화붕소 및 촉매를 함유하는 혼합물을 입방정계 질화붕소의 안정한 존재에 열역학적으로 유리한 압력 및 온도 조건 하에 유지시켜 입방정계 질화붕소를 함유하는 복합체를 형성시키고, 이 복합체를 알칼리 용액에 용해시켜 입방정계 질화붕소를 회수하는 것을 포함하는 입방정계 질화붕소의 제조 방법에 대해 연구가 수행된 바 있지만, 보다 고성능이면서 대면적의 단일층 육방정계 질화붕소를 제조할 수 있는 방법에 대해 여전히 산업계의 수요가 존재하고 있었다.

- [0008] 한편, 연료전지는 친환경적이고 높은 효율을 가지는 에너지 변환 장치로서 향후 저탄소 기반 산업을 주도할 기술로 주목을 받고 있으며, 특히 휴대용 전자기기, 가정용 및 운송용 에너지 변환장치로서의 응용성이 크게 기대되고 있는 전지이다.
- [0009] 연료전지는 사용되는 전해질 및 사용되는 연료의 종류에 따라 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC), 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC), 인산 연료전지(PAFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고체 산화물 연료전지(SOFC) 등으로 분류될 수 있다.
- [0010] 고분자 전해질형 연료전지 및 직접 메탄올 연료전지는 통상적으로 애노드 전극, 캐소드 전극 및 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 배치된 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 집합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)로 구성된다. 수소 또는 연료가 공급되는 애노드 전극에서 연료의 산화 반응이 일어나고, 애노드 전극에서 생성된 수소 이온이 고분자 전해질막을 통하여 캐소드 전극으로 전도되며, 산소가 공급되는 캐소드 전극에서 산소의 환원 반응이 일어남으로써 두 전극 간의 전압차가 발생되어 전기가 생성되는 것이 연료 전지의 원리이다.
- [0011] 연료전지의 애노드 전극은 연료를 산화시켜 수소 이온을 생성하는 반응을 촉진시키기 위한 촉매를 포함하며, 캐소드 전극은 산소의 환원을 촉진시키기 위한 촉매를 포함한다. 그리고 연료전지 촉매는 주로 촉매 금속 입자와 이를 균일하게 분산하기 위한 전기전도성이 높은 담체로 이루어져 있음이 일반적이다.
- [0013] 연료전지의 막전극 집합체는 앞서 설명한 것과 같이 일반적으로 고분자 전해질 막을 포함하고 있으며, 고분자 전해질 막은 수소이온 교환막 등으로 불리우기도 한다. 대표적으로 상용화되는 고분자 전해질 막 소재로는 나피온(Nafion) 막이 있다. 나피온 막의 경우 높은 수소이온 전도도, 우수한 화학안정성, 이온 선택성 등으로 인하여 널리 사용되고 있긴 하나, 높은 가격으로 산업용 이용도가 제한되며 무엇보다도 연료전지의 구동 과정에서 메탄올이 고분자 막을 통과하는 메탄올 투과성(Methanol Crossover)이 높은 등의 문제 등을 내재하고 있었다. 또한, 나피온 막을 사용할 경우 고온 안정성이 떨어지고, 산소 확산 저항을 높임으로써 구현가능한 연료전지의 성능에 한계가 있었다. 이를 개선하기 위하여 나피온 막을 대체하기 위한 소재에 대한 연구가 다양하게 수행 중에 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명에서는, 육방정계 질화붕소가 가지는 높은 수소이온 전달성에 주목하고, 육방정계 질화붕소 박막을 제조하여 수소이온 교환막으로 이용하고, 나피온 등의 계면 접합층 자체를 포함하지 않아도 높은 효율을 가지는 신 개념 연료전지 막전극 집합체(MEA) 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명의 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극집합체는, 애노드 전극층; 상기 애노드 전극층 상에 형성된 육방정계 질화붕소 박막층; 및 상기 육방정계 질화붕소 박막층 상에 형성된 캐소드 전극층;을 포함한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 연료전지 막전극집합체는 계면 접합층-프리(Interfacial Binding Layer-free)인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 애노드 전극층, 상기 캐소드 전극층 또는 둘 다는, 나피온(Nafion, Polytrifluorostyrene sulfonic acid) 또는 PMMA의 고분자 이오노머, 백금 및 탄소지지체 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 애노드 전극층, 상기 캐소드 전극층 또는 둘 다는, 나피온(Nafion, Polytrifluorostyrene sulfonic acid) 또는 PMMA 중 하나 이상의 고분자 이오노머 및 분산된 금속 촉매 입자를 포함하고, 상기 금속 촉매 입자는 상기 고분자 이오노머 가지에 부착 형성되는 것일 수 있다.

- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매 입자는 탄소에 담지된 것이고, 상기 금속 촉매 입자는, 백금, 루테튬, 백금 합금, 코어 셸(Core-Shell) 구조의 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 육방정계 질화붕소 박막층은 두께가 0.3 nm 내지 3.0 nm 인 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 육방정계 질화붕소 박막층은, 한 개의 교환막 또는 복수 개의 교환막을 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 한 개의 교환막을 포함하는 교환막 층은, 질화붕소 단원자 층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 육방정계 질화붕소 박막층은, H, O 및 F 중 하나 이상이 기능기화 된 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지는, 분리판; 집전체; 및 본 발명의 일 실시예에 따르는 연료전지 막전극 접합체를 포함하는 하나 이상의 단위 셀;을 포함한다.
- [0029] 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체의 제조방법은, 기관 상에 애노드 전극 물질을 형성하는 단계; 육방정계 질화붕소 박막을 준비하는 단계; 상기 육방정계 질화붕소 박막을 상기 애노드 전극 물질 상에 형성하는 단계; 상기 질화붕소 박막 상에 캐소드 전극 물질을 형성하는 단계; 및 상기 기관을 제거하는 단계;를 포함한다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 애노드 전극 물질을 형성하는 단계, 상기 캐소드 전극 물질을 형성하는 단계 또는 이 둘은, 애노드 전극 물질 또는 캐소드 전극 물질과, 나피온 이오노머 및 금속 촉매 입자를 혼합하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 애노드 전극 물질 또는 캐소드 전극 물질과, 나피온 이오노머 및 금속 촉매 입자를 혼합하는 단계 이전에, 상기 나피온 이오노머에 금속 촉매 입자를 결합시키는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분리된 육방정계 질화붕소 박막층을 산소 플라즈마에 노출시키는 단계; 상기 분리된 육방정계 질화붕소 박막층을 수소 플라즈마에 노출시키는 단계; 및 상기 분리된 육방정계 질화붕소 박막층을 XeF_2 기체에 노출시키는 단계;로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 일 측면에 따르면, 기관 상의 대면적을 덮을 수 있는 고성능 육방정계 질화붕소 박막을 단일층 또는 복수 층으로 합성할 수 있으며, 전기화학적 버블링 방법을 통해 기관 상에 형성된 육방정계 질화붕소 층을 임의의 다른 기관 상으로 옮길 수 있어 기관을 재활용하여 사용할 수 있는 효과가 있다.
- [0035] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서는 합성된 육방정계 질화붕소 박막을 연료전지의 막전극 접합체에 이용하여, 종래의 나피온 막을 포함하던 연료전지의 성능을 뛰어넘고, 메탄올 투과성(Methanol Crossover)을 낮춘 고성능 연료전지를 제조할 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 막전극 접합체는, 나피온 계면 접합체를 층을 포함하지 않음으로써, 종래 나피온 고분자 층으로 인해 발생하던 높은 산소 확산 저항 문제를 해결하는 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전

지 막전극 접합체를 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체 제조방법의 각 단계를 도시한 순서도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 단위자 단일층(Single Layer)의 육방정계 질화붕소 박막을 전사하는 방법의 각 단계를 그림으로 도시한 공정도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 다층(Multi Layer)의 육방정계 질화붕소 박막을 전사하는 방법의 각 단계를 그림으로 도시한 공정도이다.

도 5a는 본 발명의 일 실시예로서 제작한 3개 층의 육방정계 질화붕소 박막을 상하의 50 μm 두께의 나피온 전해질 막 사이에 포함하는 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)의 막전극 접합체 모델에서 온도에 따른 전압 밀도를 측정한 그래프이고,

도 5b는 본 발명의 비교예로 제조한 육방정계 질화붕소 막을 나피온 전해질 막 사이에 포함하지 않고 제조한 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)의 막전극 접합체 모델에서 온도에 따른 전압 밀도를 측정한 그래프이다.

도 6은 기능기화 된 육방정계 질화붕소 박막에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 시험 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0040] 아래 설명하는 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있다. 아래 설명하는 실시예들은 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0041] 실시예에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 실시예를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0042] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0043] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조 부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0045] 본 발명에서는 육방정계 질화붕소 박막이 수소이온 전달 특성이 우수한 점을 확인하고 수소이온 교환막으로서의 이용가능성을 테스트한 후, 나피온과 같은 계면 접합층을 제거하고 육방정계 질화붕소 박막을 수소이온 전달막으로 이용한 신개념 연료전지 막전극 접합체를 제공한다.
- [0046] 종래의 육방정계 질화붕소 박막의 경우, 대면적으로 제조가 어려웠으며, 단일층(Single Layer)으로 육방정계 질화붕소 박막을 형성하기에 기술적으로 곤란한 측면이 있었다. 본 발명의 일 측면에서는, 이러한 문제들을 모두 해결한 새로운 육방정계 질화붕소 박막 제조방법을 함께 제공한다.
- [0047] 본 발명은, 육방정계 질화붕소 박막층을 형성하여 애노드 전극층과 캐소드 전극층 사이의 수소이온 전달막으로 포함시킨 연료전지 막전극 접합체를 제공하기 위한 것이다.
- [0049] 도 1은 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전

지 막전극 집합체를 나타낸 개략도이다.

- [0050] 도 1에는, 애노드 전극층(110), 캐소드 전극층(130) 사이에 형성된 육방정계 질화붕소 박막층(120)을 포함하는 연료전지 막전극 집합체가 도시되어 있다. 도 1에서 제공하는 연료전지 막전극 집합체는, 나피온 막과 같은 계면 집합 물질을 양 전극 사이에 따로 포함하지 않는다.
- [0052] 본 발명의 계면 집합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극집합체는, 애노드 전극층; 상기 애노드 전극층 상에 형성된 육방정계 질화붕소 박막층; 및 상기 육방정계 질화붕소 박막층 상에 형성된 캐소드 전극층;을 포함한다.
- [0053] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 연료전지 막전극 집합체는, 연료전지의 막전극 집합체로 육방정계 질화붕소 박막을 제공한다. 본 발명의 일 측면에서 제공하는 육방정계 질화붕소 박막은 그 자체로 연료전지 막전극 집합체의 고분자 전해질 막 또는 수소이온 교환막의 기능을 수행할 수 있다. 이는 육방정계 질화붕소 소재의 높은 수소이온 전달 특성 때문이다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 연료전지 막전극집합체는 계면 집합층-프리(Interfacial Binding Layer-free)인 것일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 측면에 따르면, 막전극 집합체의 구성 중 별도의 층 구조를 형성하는 계면 집합 소재를 포함하지 않는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 일 측면에서 제공하는 막전극 집합체는, 계면 집합체 층을 포함하지 않음으로써 화학적 내구성이 향상되고, 메탄올 투과도에 대한 문제가 해소되며, 산소 확산 저항이 상승하여 성능이 향상된 연료전지를 구현할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 애노드 전극층, 상기 캐소드 전극층 또는 둘 다는, 나피온(Nafion, Polytrifluorostyrene sulfonic acid) 또는 PMMA의 고분자 이오노머, 백금 및 탄소지지체 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 애노드 전극층, 상기 캐소드 전극층 또는 둘 다는, 나피온(Nafion, Polytrifluorostyrene sulfonic acid) 또는 PMMA 중 하나 이상의 고분자 이오노머 및 분산된 금속 촉매 입자를 포함하고, 상기 금속 촉매 입자는 상기 고분자 이오노머 가지에 부착 형성되는 것일 수 있다.
- [0061] 도 1에서 확인할 수 있는 것과 같이, 애노드 전극층, 캐소드 전극층 중 하나 이상은 길고 구불구불하게 구비된 고분자 이오노머(132) 및 상기 고분자 이오노머 상에 결합되어 분산 형성된 금속 촉매 입자(134)를 포함할 수 있다. 이 때, 전극층에 형성된 고분자 이오노머는, 전극 층에서 Pt/C와 같은 입자 고형물을 결합시켜주는 역할 및 전극층 내로 수소이온이 전달될 수 있는 역할을 수행할 수 있다. 또한, 상기 고분자 이오노머 상에 분산 형성된 금속 촉매 입자는 전극 층에서 수소 이온을 전달하는 역할을 수행할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매 입자는 탄소에 담지된 것이고, 상기 금속 촉매 입자는, 백금, 루테튬, 백금 합금, 코어 셸(Core-Shell) 구조의 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0064] 이 때 상기 금속 촉매 입자는 단순히 금속 미세 입자로 포함되는 것보다 탄소에 담지되어 고분자 이오노머 상에 분산 형성됨으로써, 금속이 자유롭게 이동하는 것을 방지하여 전자가 촉매에 고루 전달될 수 있도록 매개체 역할을 효과적으로 수행하게 되는 효과가 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 육방정계 질화붕소 박막층은 두께가 0.3 nm 내지 3.0 nm 인 것일 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 측면에서는 육방정계 질화붕소 박막층은 한개의 육방정계 질화붕소 단위자 단일층으로 형성될 수 있으며, 이 때 상기 육방정계 질화붕소 박막층의 두께는 0.3 nm 로 형성될 수 있다. 한편, 육방정계 질화붕소

박막층이 복수 층(Multi Layer)으로 구성되어 3.0 nm 를 초과할 경우 연료전지의 구동 과정에서 수소 이온 전달 능력이 현저히 떨어지는 문제가 발생할 수 있다. 바람직하게는 육방정계 질화붕소 박막층이 0.3 nm 내지 1.7 nm 두께로 형성될 때, 연료전지의 막전극 접합체로서 더 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 육방정계 질화붕소 박막은, 한 개의 교환막 또는 복수 개의 교환막을 포함하는 것일 수 있다.

[0070] 본 발명의 일 측면에서는 필요에 따라 육방정계 질화붕소 박막층은 한 개의 교환막을 포함하도록 형성될 수도 있으며, 복수 개의 교환막이 형성된 교환막 집합체를 포함할 수도 있다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 한 개의 교환막을 포함하는 육방정계 질화붕소 박막층은, 질화붕소 단원자 층을 포함하는 것일 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 측면에서는 육방정계 질화붕소 박막층의 각각의 교환막을 질화붕소 단원자 단일층(Single Layer)으로 형성할 수도 있다. 육방정계 질화붕소 박막층을 단원자 단일층으로 형성하는 것은 특별한 온도 및 압력 조건 및 적절하게 선택된 기판 소재 하에서만 가능한 것으로서, 아래에서 설명할 본 발명의 다른 일 측면에서는 연료전지 막전극 접합체에 포함되는 단원자 단일층 질화붕소 박막층의 제조방법을 제공하는 것을 특징으로 한다. 육방정계 질화붕소 박막층을 막전극 접합체에 포함시킬 경우, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 육방정계 질화붕소 박막층이 Nafion 또는 탄화수소계 물질과 같은 고분자가 아니기 때문에 화학적 안정성 및 열적 안정성이 보다 우수한 효과 연료전지를 얻을 수 있다. 이 때 육방정계 질화붕소 박막층을 단원자 단일층으로 형성할 경우 두께가 얇아져 수소이온 전달 저항값이 낮아져 연료전지 막전극 접합체의 성능이 향상되는 효과가 생길 수 있다.

[0075] 본 발명의 다른 일 측면에서는 연료전지의 적용 환경을 고려하여, 육방정계 질화붕소 박막층의 각각의 교환막을 단원자 층이 복수 겹 적층되어 형성된 다층(Multi Layer)의 질화붕소 박막으로 형성할 수도 있다. 육방정계 질화붕소 박막층을 다층 구조로 형성하는 것 또한, 특별한 온도 및 압력 조건 및 적절하게 선택된 기판 소재 하에서만 가능한 것으로서, 본 발명의 다른 일 측면에서는 연료전지 막전극 접합체에 포함되는 다층 구조의 질화붕소 박막층의 제조방법을 제공하는 것을 특징으로 한다. 육방정계 질화붕소 박막층을 질화붕소 다층으로 형성하여 포함시킬 경우, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 연료전지 막전극 접합체는 기계적 물성 증가 측면에서 우수한 효과를 구현할 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 육방정계 질화붕소 박막층은 H, O 및 F 중 하나 이상으로 기능기화 된 것일 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 측면에서, 상기 육방정계 질화붕소 박막은 수소 결합을 형성하는 원자인 H, O, F 원자 중 하나 이상의 성분을 포함하도록 기능기화 처리 된 것일 수 있다. 상기 기능기화 처리 된 육방정계 질화붕소 박막은 B-H, B-O, B-F 및 B-F₂ 결합 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 이렇게 기능기화 처리 된 육방정계 질화붕소 박막은 수소 이온이 지나가기 위한 에너지 배리어를 낮춰주어 수소 이온 전달 능력을 향상시키는 효과가 생길 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 측면에서는 형성된 육방정계 질화붕소 박막을 기판에 형성시킨 상태에서 산소 플라즈마 및 수소 플라즈마를 이용하여 산소 기능기화 및 수소 기능기화 공정을 수행할 수 있다. 또한, 기판에 형성된 육방정계 질화붕소 박막을 XeF₂ 기체에 노출시킴으로써 불소 기능기화 된 육방정계 질화붕소 박막을 형성할 수 있다. 이로써 상기 육방정계 질화붕소 박막은 표면에 B-H, B-O, B-F 및 B-F₂ 결합 중 하나 이상을 포함할 수 있게 된다.

[0081] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 육방정계 질화붕소 박막층은 높은 수소이온 전달 특성이 구현되어, 종래 나피온 소재로 많이 제작되던 수소이온 교환막의 기능을 수행할 수 있다.

- [0083] 본 발명의 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지는, 분리판; 집전체; 및 본 발명의 일 실시예에 따르는 연료전지 막전극 접합체를 포함하는 하나 이상의 단위 셀;을 포함한다.
- [0084] 본 발명의 다른 일 실시예에서는 본 발명의 일 실시예에 따르는 육방정계 질화붕소 박막을 포함하는 연료전지 막전극 접합체를 포함하고, 추가적인 구성으로 분리판, 집전체를 구비한 단위 셀을 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.
- [0086] 도 2는 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체 제조방법의 각 단계를 도시한 순서도이다.
- [0087] 아래에서는 도 2를 참조하여 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체의 제조방법의 각 단계를 설명한다.
- [0089] 본 발명의 계면 접합층이 제거된 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하는 연료전지 막전극 접합체의 제조방법은, 기관 상에 애노드 전극 물질을 형성하는 단계; 육방정계 질화붕소 박막을 준비하는 단계; 상기 육방정계 질화붕소 박막을 상기 애노드 전극 물질 상에 형성하는 단계; 상기 질화붕소 박막 상에 캐소드 전극 물질을 형성하는 단계; 및 상기 기관을 제거하는 단계;를 포함한다.
- [0091] 본 발명의 육방정계 질화붕소 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지 막전극 접합체의 제조방법은, 기관 상에 애노드 전극 물질을 형성하는 단계(S100); 육방정계 질화붕소 박막을 준비하는 단계(S200); 상기 육방정계 질화붕소 박막을 상기 애노드 전극 물질 상에 형성하는 단계(S300); 상기 질화붕소 박막 상에 캐소드 전극 물질을 형성하는 단계(S400); 및 상기 기관을 제거하는 단계(S500);를 포함한다.
- [0093] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 육방정계 질화붕소 박막을 준비하는 단계는, 보조 기관 상에 상기 육방정계 질화붕소 박막을 형성하는 단계; 및 상기 보조 기관 상에 형성된 육방정계 질화붕소 박막을 상기 보조 기관으로부터 분리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0094] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 육방정계 질화붕소 박막의 제조방법에 따르면, 육방정계 질화붕소 박막을 단위자 단일층의 구조로 확보할 수도 있고, 육방정계 질화붕소 박막을 상기 단위자 단일층이 복수 겹 적층된 다층의 구조로 확보할 수도 있다.
- [0096] 도 3은 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 단위자 단일층(Single Layer)의 육방정계 질화붕소 박막을 전사하는 방법의 각 단계를 그림으로 도시한 공정도이다.
- [0097] 도 3(a)에는 PMMA 지지체를 백금 보조 기관 상의 단위자 단일층의 육방정계 질화붕소 박막 위에 코팅한 구조체가 도시되어 있다. 도 3(b)에는 전기분해장치에 PMMA 지지체가 코팅된 백금 보조 기관 상의 육방정계 질화붕소가 전기분해 장치에 장착된 상태가 도시되어 있다. 도 3(c)에는 전기분해장치에 전류를 흘려 육방정계 질화붕소 박막과 백금 보조 기관 사이에 수소 가스 기포(Bubble)를 발생시켜 PMMA 지지체가 코팅된 육방정계 질화붕소 박막을 백금 보조 기관으로부터 분리하는 과정이 도시되어 있다. 도 3(d)에는 분리된 PMMA 지지체가 코팅된 육방정계 질화붕소 박막을 증류수를 이용하여 세정하는 과정이 도시되어 있다. 도 3(e)에는 세정된 PMMA 지지체가 코팅된 육방정계 질화붕소 박막을 임의의 기관 상에 전사한 상태가 도시되어 있다. 도 3(f)는 임의의 기관 상에 전사된 PMMA 지지체가 코팅된 육방정계 질화붕소 박막에서, 아세톤을 이용하여 육방정계 질화붕소 박막 상의 PMMA 지지체를 제거하고 육방정계 질화붕소 박막을 확보한 상태가 도시되어 있다.
- [0099] 도 4는 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 다층(Multi Layer)의 육방정계 질화붕소 박막을 전사하는 방법의 각 단계를 그림으로 도시한 공정도이다.

- [0100] 도 4(a)에는 사파이어 보조 기관 상에 다층의 육방정계 질화붕소 박막을 전사한 구조체가 도시되어 있다. 도 4(b)에는 PMMA 지지체를 사파이어 보조 기관 상의 다층의 육방정계 질화붕소 박막 위에 코팅한 구조체가 도시되어 있다. 도 4(c)에는 알루미늄 에칭제를 이용하여 PMMA 지지체 및 다층의 육방정계 질화붕소 박막을 사파이어 보조 기관으로부터 분리하는 과정이 도시되어 있다. 도 4(d)에는 분리된 PMMA 지지체 및 다층의 육방정계 질화붕소 박막이 도시되어 있다. 도 4(e)에는 분리된 PMMA 지지체 및 다층의 육방정계 질화붕소 박막을 임의의 기관 상에 전사하고, 아세톤을 이용하여 육방정계 질화붕소 박막 상의 PMMA 지지체를 제거하여 다층의 육방정계 질화붕소 박막을 확보한 상태가 도시되어 있다.
- [0102] 아래에서는 상술한 도 3 및 도 4의 각 과정을 참조하여 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 단일층 또는 복수 층 육방정계 질화붕소 박막을 전사하는 방법의 각 단계를 설명한다.
- [0104] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 보조 기관 상에 상기 육방정계 질화붕소 박막을 형성하는 단계는 CVD 법에 의하는 것일 수 있다.
- [0105] 본 발명의 상기 육방정계 질화붕소 박막을 형성하는 단계는, 화학적 기상 증착법(CVD법)을 이용하여 암모니아 보란을 가열하는 단계; 및 상기 가열된 암모니아 보란을 수소가스를 이용하여 고온으로 유지되는 로(Furnace) 내로 확산시켜 로 내에 존재하는 보조 기관 상에 육방정계 질화붕소 박막이 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 측면에서, 상기 화학적 기상 증착법은 저압 화학적 기상 증착법(LPCVD)인 것일 수 있다.
- [0106] 본 발명의 일 측면에서, 상기 암모니아 보란을 가열하는 단계의 온도는 80 °C 내지 130 °C 인 것일 수 있다. 본 발명의 일 측면에서, 상기 고온으로 유지되는 로의 온도는 800 °C 내지 1500 °C 인 것일 수 있다.
- [0108] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 보조 기관은 백금을 포함하고, 상기 CVD법은 800 °C 내지 1100 °C 온도 및 0.1 Torr 내지 0.15 Torr 압력 하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0109] 본 발명의 일 측면에서는 보조 기관의 소재로 백금을 포함하고, 상기 온도 및 압력 조건 하에서 CVD 법을 수행하여, 균질한 단원자 단일층(Single Layer)의 육방정계 질화붕소 박막을 형성할 수 있다.
- [0111] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 보조 기관은 사파이어를 포함하고, 상기 CVD법은 1400 °C 내지 1500 °C 온도 및 0.1 Torr 내지 0.15 Torr 의 압력 하에서 수행되는 것일 수 있다. 이로써 상기 육방정계 질화붕소 박막은 다층(Multi Layer)으로 형성될 수 있다. 본 발명의 일 측면에서는 보조 기관의 소재로 사파이어를 포함하고, 상기 온도 및 압력 조건 하에서 CVD 법을 수행할 때, 균질한 다층의 육방정계 질화붕소 박막을 형성할 수 있다.
- [0113] 백금 또는 사파이어 기관은 비싸고 화학적으로 불활성 소재이므로 재활용하는 것이 매우 중요한데, 본 발명에서 제공하는 방법들을 이용하면 백금 또는 사파이어 기관 상에 형성된 육방정계 질화붕소 박막을 성공적으로 임의의 기관으로 전달할 수 있어 값비싼 백금 또는 사파이어 기관을 재활용 할 수 있다.
- [0114] 상기 보조 기관을 백금 또는 사파이어로 하는 것은 본 발명의 제조방법에 있어서 중요한 특징 중 하나이며, 예를 들어 니켈 포일이나 구리 포일로 형성할 경우, 본 발명에서 의도하는 단원자 단일층 또는 다층의 균질한 육방정계 질화붕소 박막을 형성할 수 없다.
- [0116] 한편 CVD 법을 수행하는 온도 및 압력 조건은 본 발명의 제조방법에 있어서 또 다른 중요한 특징 중 하나이며, 온도와 압력이 상기 범위를 벗어날 경우 단원자 단일층 또는 다층의 균질한 육방정계 질화붕소 박막을 얻을 수 없거나, 전체적으로 균일한 형태의 단원자 층이 형성되지 않는 문제가 생길 수 있다.
- [0118] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 보조 기관 상에 형성된 육방정계 질화붕소 박막을 상기 보조 기관으로부터 분리하는 단계는, 상기 보조 기관 상에 형성된 육방정계 질화붕소 박막 위로 PMMA, 폴리비닐알코올(Polyvinlyl

Alcohol) 및 폴리스티렌(Polystyrene)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 지지체를 적층하는 단계; 상기 보조 기관으로부터 상기 욕방정계 질화붕소 박막 및 상기 욕방정계 질화붕소 박막 상에 형성된 지지체를 분리하는 단계; 및 유기 용매를 이용하여 상기 욕방정계 질화붕소 박막으로부터 상기 지지체를 제거하여 욕방정계 질화붕소 박막을 수득하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0120] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 보조 기관으로부터 상기 욕방정계 질화붕소 박막 및 상기 욕방정계 질화붕소 박막 상에 형성된 지지체를 분리하는 단계는, 전기분해 방식에 의해 발생된 수소 가스 기포를 이용하거나 알루미늄 에칭제(Etchant)를 이용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0121] 본 발명의 일 예로서, 상기 전기분해 방식에 의해 발생된 수소 가스 기포를 이용하는 과정은, 예를 들어 NaOH를 포함하는 용매 환경에서 전기분해 장치의 일 전극부에 상기 보조 기관과 상기 욕방정계 질화붕소 박막 및 상기 욕방정계 질화붕소 박막 상에 형성된 지지체를 장착하고, 전기분해를 수행하여 수소 가스를 형성하는 것일 수 있다.

[0123] 상기 알루미늄 에칭제는 HF, HNO₃ 및 H₃PO₄로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 알루미늄 에칭제를 이용하여 상기 보조 기관으로부터 상기 욕방정계 질화붕소 박막 및 상기 욕방정계 질화붕소 박막 상에 형성된 지지체를 분리하는 단계는 보다 상세하게는, 사파이어 기관에 성장된 욕방정계 질화붕소 박막을 알루미늄 에칭제에 띄우는 방식을 이용하여, 욕방정계 질화붕소 박막과 사파이어 기관을 떼어내는 방법을 이용하여 수행될 수 있다..

[0125] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 애노드 전극 물질을 형성하는 단계, 상기 캐소드 전극 물질을 형성하는 단계 또는 이 둘은, 애노드 전극 물질 또는 캐소드 전극 물질과, 고분자 이오노머 및 금속 촉매 입자를 혼합하는 단계를 포함하는 것일 수 있다. 본 발명의 일 예에서 상기 고분자 이오노머는 나피온 이오노머인 것일 수 있다. 본 발명의 일 예에서 상기 금속 촉매 입자는 탄소 담지 백금 촉매 입자인 것일 수 있다.

[0127] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 애노드 전극 물질 또는 캐소드 전극 물질과, 고분자 이오노머 및 금속 촉매 입자를 혼합하는 단계 이전에, 상기 고분자 이오노머에 금속 촉매 입자를 결합시키는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0129] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분리된 욕방정계 질화붕소 박막층을 산소 플라즈마에 노출시키는 단계; 상기 분리된 욕방정계 질화붕소 박막층을 수소 플라즈마에 노출시키는 단계; 및 상기 분리된 욕방정계 질화붕소 박막층을 XeF₂ 기체에 노출시키는 단계;로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 단계를 더 포함할 수 있다.

[0130] 본 발명의 일 측면에서, 상기 욕방정계 질화붕소 박막층에 수소 결합을 형성하는 원자인 H, O, F 원자 중 하나 이상의 성분을 포함하도록 상기 방법을 이용하여 기능기화 처리를 수행할 수 있다. 상기 기능기화 처리된 욕방정계 질화붕소 박막층은 B-H, B-O, B-F 및 B-F₂ 결합을 포함하는 것일 수 있다.

[0131] 본 발명의 일 측면에서는 형성된 욕방정계 질화붕소 박막을 기관에 형성시킨 상태에서 산소 플라즈마 및 수소 플라즈마를 이용하여 산소 기능기화 및 수소 기능기화 공정을 수행할 수 있다. 또한, 기관에 형성된 욕방정계 질화붕소 박막을 XeF₂ 기체에 노출시킴으로써 불소 기능기화된 욕방정계 질화붕소 박막을 형성할 수 있다.

[0133] 실시예 1

[0134] <욕방정계 질화붕소 박막의 수소이온 전달 실험>

[0135] 본 발명에서 제공하는 욕방정계 질화붕소 박막의 수소이온 전달 특성 및 욕방정계 질화붕소 박막의 연료전지 적용 가능성을 확인하기 위하여 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 방법을 이용하여 사파이어 기관 상에 욕방정계

질화붕소 단원자 층이 3 개 적층된 형태의 다층 육방정계 질화붕소 박막층을 제조하였다. 육방정계 질화붕소 박막층 상하로는 각각 50 μm 두께의 나피온 전해질 막을 형성하여 나피온 전해질 막 - 육방정계 질화붕소 박막층 - 나피온 전해질 막 형태의 샌드위치 구조를 포함하는 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)의 막전극 집합체 모델을 제작하고 성능을 평가하였다.

[0136] 비교예로서, 본 발명에서 제공하는 육방정계 질화붕소 박막층을 포함하지 않는 것을 제외하면 상기 실시예와 동일하도록 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)의 막전극 집합체 모델을 제작하고 성능을 평가하였다. 상기 비교예의 DMFC 막전극 집합체에는 100 μm 두께의 나피온 전해질 막을 포함하도록 제조하였다.

[0138] 도 5a는 본 발명의 일 실시예로서 제작한 3개 층의 육방정계 질화붕소 박막을 상하의 50 μm 두께의 나피온 전해질 막 사이에 포함하는 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)의 막전극 집합체 모델에서 온도에 따른 전압 밀도를 측정한 그래프이고,

[0139] 도 5b는 본 발명의 비교예로 제조한 육방정계 질화붕소 막을 나피온 전해질 막 사이에 포함하지 않고 제조한 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)의 막전극 집합체 모델에서 온도에 따른 전압 밀도를 측정한 그래프이다.

[0141] 아래의 표 1은 상기 실시예와 비교예로 제조된 샘플의 전압 밀도 및 그 피크 측정 값을 기록한 것이다.

표 1

		Peak Power Density (mW/cm^2) @ 60 $^{\circ}\text{C}$				
			1 M MeOH	2 M MeOH	3 M MeOH	5 M MeOH
비 교 예	Nafion 212 x 2ea (100 μm)	0.4 V	87.9	92.32	56.3	7.4
		Max.	101.6 (0.30V)	113.9 (0.28V)	77.1 (0.28V)	23.1 (0.17V)
실 시 예	3-direct grown h-BN (100 μm)	0.4 V	111.5	93.9	62.9	5.9
		Max.	118.1 (0.36V)	122.4 (0.29V)	104.9 (0.257V)	46.6 (0.17V)

[0143]

[0145] 상기 두 경우의 전압 밀도 측정 그래프와 표 1에 제시된 데이터를 비교해 보면, 육방정계 질화붕소 박막을 포함한 DMFC 막전극 집합체 모델의 경우 육방정계 질화붕소 박막을 포함하지 않는 DMFC 막전극 집합체 모델의 경우보다 대부분의 온도 영역에서 우수한 성능을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, 본 실험을 통해 육방정계 질화붕소 박막을 포함하여 막전극 집합체를 제조할 경우 육방정계 질화붕소 박막이 종래 나피온 전해질 막의 문제로 지적되던 높은 메탄올 투과성(Methanol Crossover)을 감소시키는 효과가 있음을 확인하였다. 본 실험을 통해, 육방정계 질화붕소 박막의 수소이온 전달 특성이 우수함을 확인할 수 있었고, 이를 이용해 연료전지의 막전극 집합체를 구성할 수 있음을 확인하였다.

[0147] 실시예 2

[0148] <육방정계 질화붕소 박막의 기능기화 실험>

[0149] 본 발명의 일 측면에 따라 제조한 육방정계 질화붕소 단원자 단일층 박막에 산소 플라즈마, 수소 플라즈마 및 XeF_2 기체에 각각 노출하여 산소 기능기화된 육방정계 질화붕소 박막 샘플(실시예 2-1), 수소 기능기화된 육방정계 질화붕소 박막 샘플(실시예 2-2) 및 불소 기능기화 된 육방정계 질화붕소 박막 샘플(실시예 2-3)을 각각 확

보하였다.

[0150] 상기 확보된 실시예 2-1 내지 실시예 2-3 샘플에 대해서 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 이용하여 육방정계 질화붕소 박막의 기능기화 여부를 확인하였다.

[0152] 도 6은 기능기화 된 육방정계 질화붕소 박막에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 시험 결과를 나타내는 그래프이다. XPS 측정시 B-N 결합은 191.01eV, B-H 결합은 191.80eV, B-O 결합은 192.23 eV, B-F 결합은 193.03 eV, B-F₂ 결합은 194.08eV 값을 나타냄이 확인된 바 있으며, 각각의 그래프를 통해 각 실시예 샘플에 어떠한 결합이 형성되었는지를 확인할 수 있었다.

[0154] 도 6(a)는 수소 기능기화된 육방정계 질화붕소 박막(실시예 2-1)에 대한 X선 광전자 분광법 시험 결과 그래프이며, 도 6(b)는 산소 기능기화된 육방정계 질화붕소 박막(실시예 2-2)에 대한 X선 광전자 분광법 시험 결과 그래프이며, 도 6(c)는 불소 기능기화된 육방정계 질화붕소 박막(실시예 2-3)에 대한 X선 광전자 분광법 시험 결과 그래프이다.

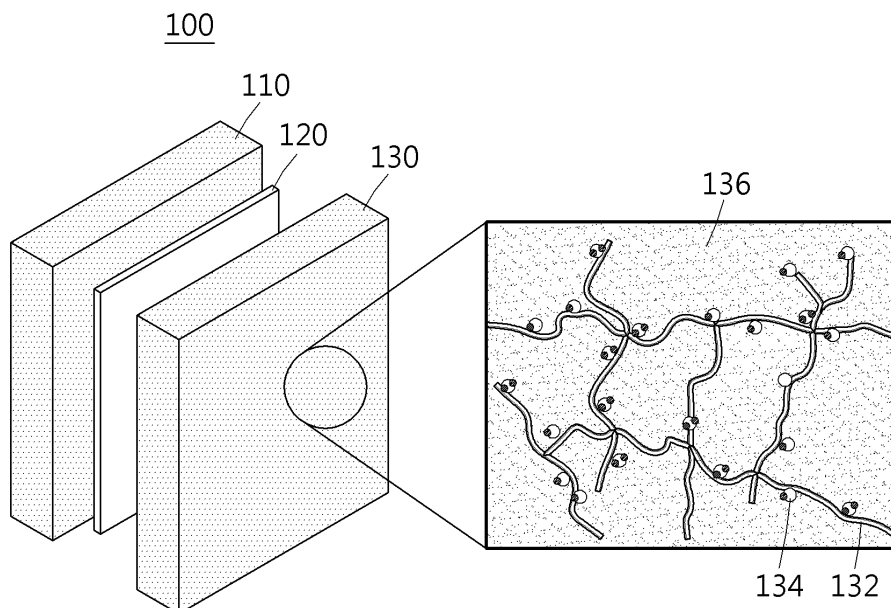
[0155] 각각의 샘플에서 의도했던 대로 질화붕소를 형성하는 B-N 결합 외에 수소 기능기화 된 B-H 결합, 산소 기능기화 된 B-O 결합, 불소 기능기화 된 B-F 결합 및 B-F₂ 결합이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0157] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

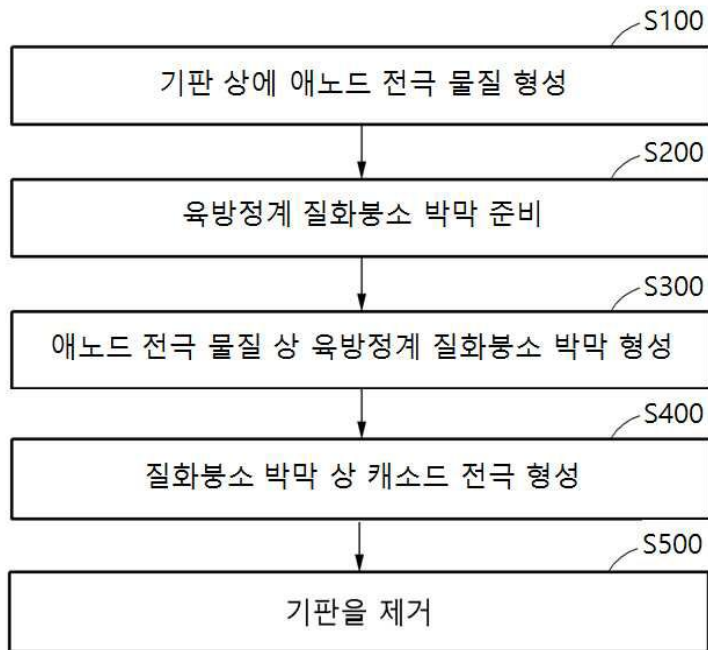
[0158] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

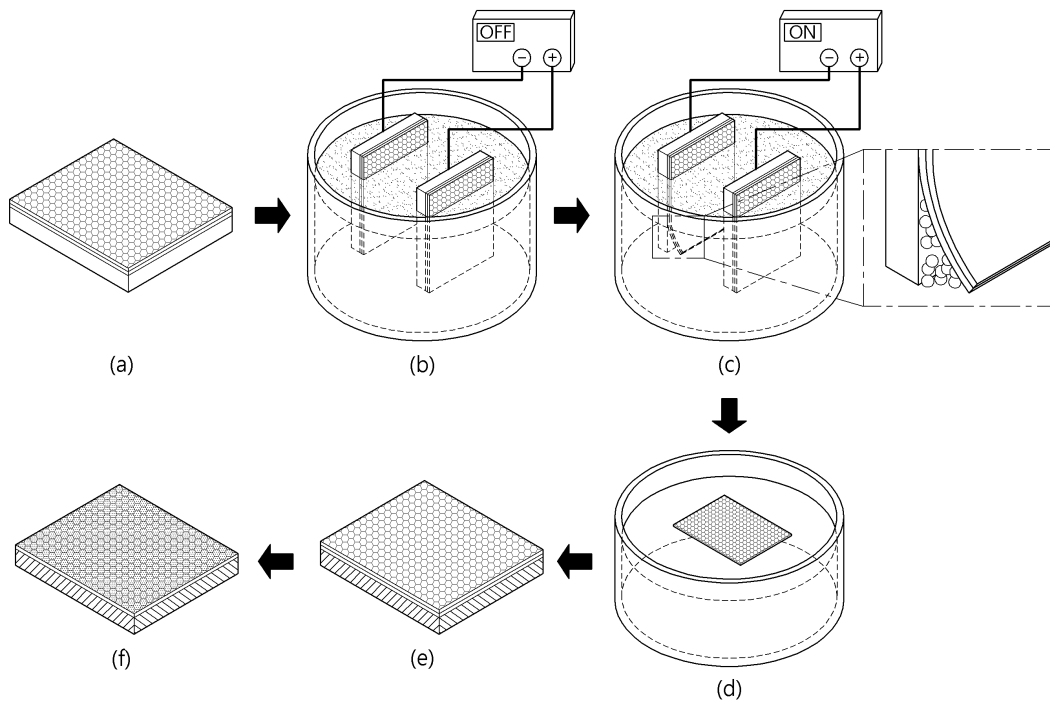
도면1



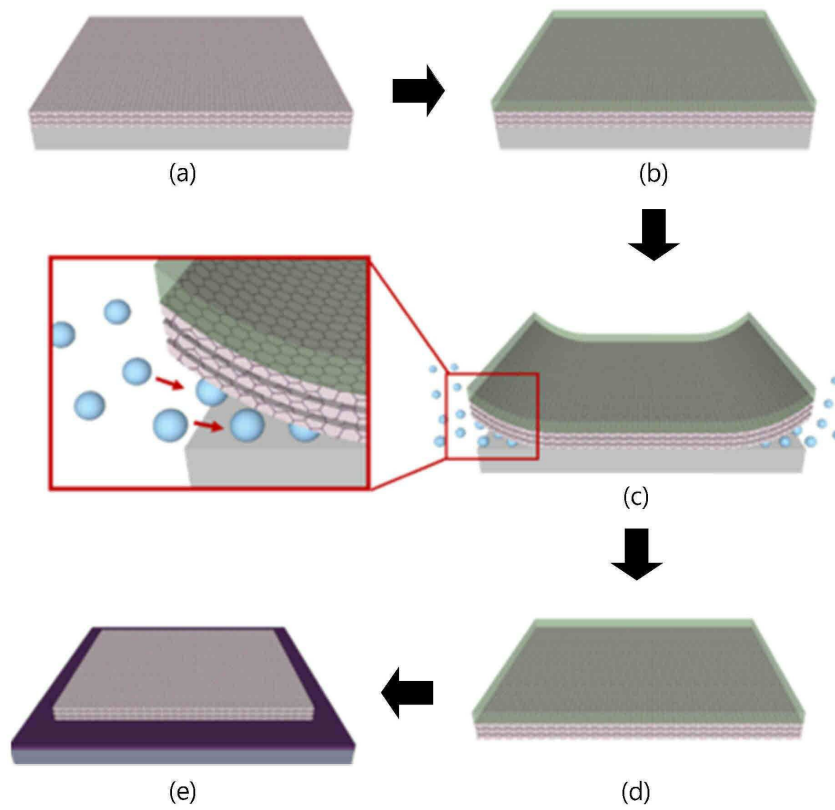
도면2



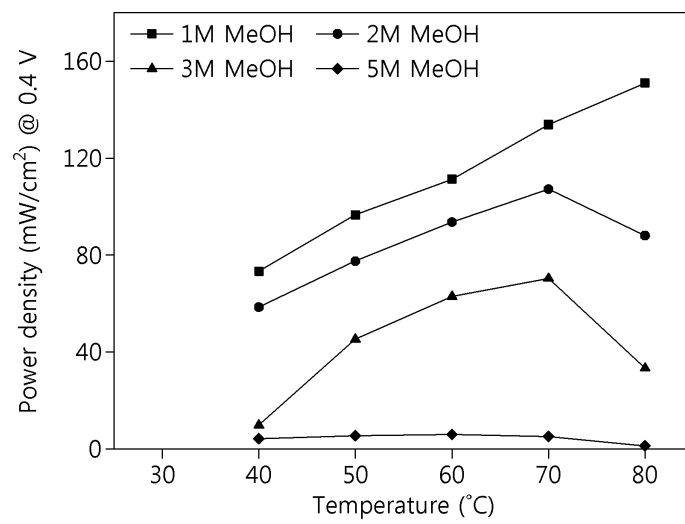
도면3



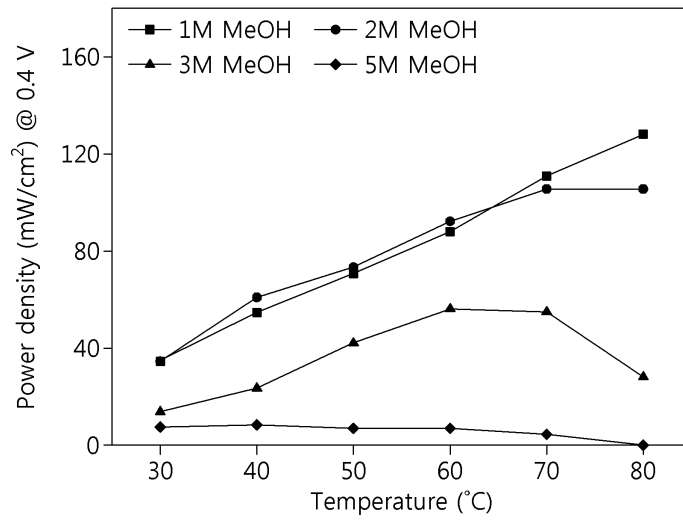
도면4



도면5a



도면5b



도면6

