(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0040657
(43) 공개일자 2019년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/88 (2006.01) *C23C 18/54* (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01) *C25D 5/48* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8825 (2013.01)
C23C 18/54 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0130025
(22) 출원일자 2017년10월11일
심사청구일자 2017년10월11일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
권오중
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55, 2104동 2301호(송도동, 송도 더샵 마스터뷰 21BL)
김영광
경기도 수원시 권선구 입북로77번길 61, 205동 2505호(입북동, 서수원 레이크 푸르지오 2단지)
(74) 대리인
특허법인충현

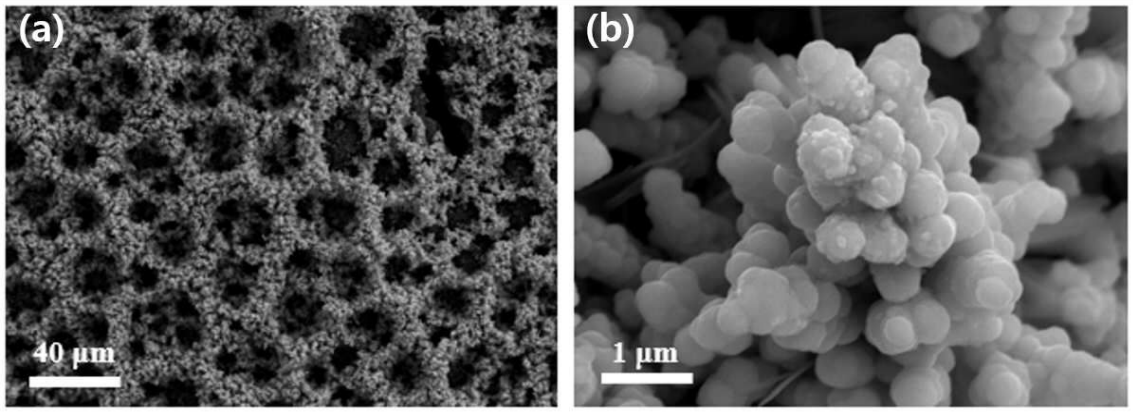
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 수소거품 형판(template)을 사용하여 다공성 박막 형성이 가능한 다공성 구리 박막을 우선 형성한 후 구리를 백금으로 치환함으로써 다공성 백금 박막을 제조하고, 이를 연료전지용 전극으로 응용할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C25D 3/38 (2013.01)
C25D 5/48 (2013.01)
H01M 4/8605 (2013.01)
H01M 4/8657 (2013.01)
H01M 4/8803 (2013.01)
H01M 4/8853 (2013.01)
H01M 4/92 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1D1A1A01059216
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공학개인기초연구지원
연구과제명 폴리아닐린 담지체 기반 촉매/폴리아닐린 촉매의 개발 및 연료전지에의 적용
기 여 율 1/1
주관기관 인천대학교
연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(b) 기판에 구리를 전해도금하여 다공성 구리 박막을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 다공성 구리 박막이 형성된 기판을 백금 전구체 용액에 침지하여 구리를 백금으로 치환하는 단계;를 포함하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기판은 탄소 종이인 것을 특징으로 하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (b) 단계 이전에 (a) 기판을 질산 및 황산의 혼합용액에 침지한 후 초음파 조사하는 기판의 전처리 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 질산 및 황산의 부피비는 1 : 2 내지 4이고;

상기 초음파의 주파수는 20 내지 30 kHz이며;

상기 초음파의 출력은 50 내지 60 W이며;

상기 초음파의 조사 시간은 10 내지 20 분인 것을 특징으로 하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 사용되는 도금액은 0.5 내지 1 M의 구리 전구체 및 0.1 내지 1 M의 황산 용액의 혼합 용액인 것을 특징으로 하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는 기판을 작동전극으로 하여 정전류 방법으로 도금하고, 인가되는 전류밀도는 3 내지 10 A/cm^2, 전하량은 1 mC/cm^2 내지 100 C/cm^2인 것을 특징으로 하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는 기판을 작동전극으로 하여 정전류 방법으로 도금하고, 인가되는 전압은 수소 기준 전극 대비 0 내지 -10 V, 전하량은 1 mC/cm^2 내지 100 C/cm^2인 것을 특징으로 하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계는 1 μM 내지 20 mM의 백금 전구체 용액에 상기 다공성 구리 박막이 형성된 기판을 0 내지 95 ℃ 조건으로 3 내지 10 시간 동안 침지하여 수행되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기판은 탄소 종이이고;

상기 (b) 단계 이전에 (a) 기판을 질산 및 황산의 혼합용액에 침지한 후 초음파 조사하는 기판의 전처리 단계를 추가로 포함하며;

상기 질산 및 황산의 부피비는 1 : 2 내지 4이고;

상기 초음파의 주파수는 20 내지 30 kHz이며;

상기 초음파의 출력은 50 내지 60 W이며;

상기 초음파의 조사 시간은 10 내지 20 분이며;

상기 (b) 단계에서 사용되는 도금액은 0.5 내지 1 M의 구리 전구체 및 0.1 내지 1 M의 황산 용액의 혼합 용액이며;

상기 (b) 단계는 기판을 작동전극으로 하여 정전류 방법으로 도금하고, 인가되는 전류밀도는 3 내지 10 A/cm^2, 전하량은 1 mC/cm^2 내지 30 C/cm^2이며;

상기 (c) 단계는 1 μM 내지 20 mM의 백금 전구체 용액에 상기 다공성 구리 박막이 형성된 기판을 60 내지 95 ℃ 조건으로 3 내지 10 시간 동안 침지하여 수행되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 연료전지용 다공성 백금 박막은 상기 다공성 구리 박막의 표면에 다공성 백금 박막이 둘러싸인 형태로 형성되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 수소거품 형판(template)을 사용하여 다공성 박막 형성이 가능한 다공성 구리 박막을 우선 형성한 후 구리를 백금으로 치환함으로써 다공성 백금 박막을 제조하고, 이를 연료전지용 전극으로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 백금은 귀금속 중 하나로 높은 촉매활성을 가지고 있으며 높은 산화환원전위를 가지고 있는 물질이다. 매우 높은 가격에도 불구하고 활성이 뛰어나 연료전지 촉매 등에 쓰이고 있으며 따라서 이를 이용한 촉매층 형성법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적인 촉매층 형성법으로는 분무법과 전사법이 많이 쓰이고 있으며 촉매의 입자크기 조절과 표면적의 증대를 통해 성능 및 내구성의 개선을 중점으로 연구가 진행되고 있다. 내구성을 증가시키는 방법 중에 하나도 입자가 아닌 박막 형태의 촉매층을 만드는 방법이 있으며, 대표적으로 역오팔 구조, 휘스커 구조 등이 다공성 촉매층 사례로서 제시되었지만 방법이 복잡하고 촉매층의 구조제어가 어렵다는 단점으로 인해 큰 효과를 보여주지 못하였다.

[0003] 전해도금은 기판을 금속 전구체 용액에 넣고 기판 쪽에 전자를 흘려주면 기판 표면의 전자가 근처의 금속 전구

체를 만나 환원시키고 환원된 금속이 기판 위에 증착되는 것을 기본원리로 한다. 이러한 이유로 기판이 전기가 통할 수 있는 전도체여야 한다는 단점이 있지만 인가 전압 또는 전류밀도, 인가 전하량 등에 따라 전착된 박막의 모양, 두께 등을 다양하게 조절할 수 있는 것이 장점이다. 그러나 백금과 같은 촉매활성이 높은 물질의 전해도금 같은 경우 도금과 동시에 백금이 촉매로 작용하여 기존 전압대에서 일어나지 않는 수소거품 형성 등이 일어나서 전류 효율(current efficiency)이 떨어져 효과적인 박막 형성이 어렵다. 더구나 본 연구에서 형판(template)로 사용하고자 하는 수소 거품이 기판이 아닌 백금 위에서 발생하여 다공성의 백금박막 형성이 불가능하다.

[0004] 구리는 은 다음으로 열 전도율, 전기전도도가 좋은데 반해 가격이 싸서 실생활에 널리 쓰이는 물질로서 가장 대표적으로는 전선에 사용되고 있으며 화학반응성이 좋아 다른 금속과 합금을 이루어 각종 집기 및 주화 등으로 사용되고 있다. 구리의 전해도금은 오래 기간 연구가 이루어져왔으며 다양한 구조의 박막형성이 가능하다는 장점이 있다. 특히 전해도금을 진행할 때 큰 과전압을 가해주면 수소가 생성하는데 이를 형판으로 이용하여 다공성 박막을 형성하는 것은 널리 알려져 있다. 또한 구리는 산화환원전위가 0.34 V(vs SHE)로 백금의 산화환원전위인 0.73 V(vs SHE)보다 낮아 치환이 가능한 물질 중에 하나다.

[0005] 따라서, 본 발명자는 수소거품 형판(template)을 사용하여 다공성 박막 형성이 가능한 다공성 구리 박막을 우선 형성한 후 구리를 백금으로 치환함으로써 다공성 백금 박막을 제조하고, 이를 연료전지용 전극으로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 공개특허 공보 제10-2017-0004266호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 수소거품 형판(template)을 사용하여 다공성 박막 형성이 가능한 다공성 구리 박막을 우선 형성한 후 구리를 백금으로 치환함으로써 다공성 백금 박막을 제조하고, 이를 연료전지용 전극으로 응용하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 (b) 기판에 구리를 전해도금하여 다공성 구리 박막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 다공성 구리 박막이 형성된 기판을 백금 전구체 용액에 침지하여 구리를 백금으로 치환하는 단계;를 포함하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 기판은 탄소 종이일 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계 이전에 (a) 기판을 질산 및 황산의 혼합용액에 침지한 후 초음파 조사하는 기판의 전처리 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 질산 및 황산의 부피비는 1 : 2 내지 4이고; 상기 초음파의 주파수는 20 내지 30 kHz이며; 상기 초음파의 출력은 50 내지 60 W이며; 상기 초음파의 조사 시간은 10 내지 20 분일 수 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계에서 사용되는 도금액은 0.5 내지 1 M의 구리 전구체 및 0.1 내지 1 M의 황산 용액의 혼합 용액일 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 기판을 작동전극으로 하여 정전류 방법으로 도금하고, 인가되는 전류밀도는 3 내지 10 A/cm^2, 전하량은 1 mC/cm^2 내지 100 C/cm^2일 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 기판을 작동전극으로 하여 정전류 방법으로 도금하고, 인가되는 전압은 수소 기준 전극 대비 0 내지 -10 V, 전하량은 1 mC/cm^2 내지 100 C/cm^2일 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 1 μM 내지 20 mM의 백금 전구체 용액에 상기 다공성 구리 박막이 형성된 기판을 0 내지 95 ℃ 조건으로 3 내지 10 시간 동안 침지하여 수행될 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 기판은 탄소 종이이고; 상기 (b) 단계 이전에 (a) 기판을 질산 및 황산의 혼합용액에 침지한 후 초음파 조사하는 기판의 전처리 단계를 추가로 포함하며; 상기 질산 및 황산의 부피비는 1 : 2 내지 4이며; 상기 초음파의 주파수는 20 내지 30 kHz이며; 상기 초음파의 출력은 50 내지 60 W이며; 상기 초음파의 조사 시간은 10 내지 20 분이며; 상기 (b) 단계에서 사용되는 도금액은 0.5 내지 1 M의 구리 전구체 및 0.5 내지 1 M의 황산 용액의 혼합 용액이며; 상기 (b) 단계는 기판을 작동전극으로 하여 정전류 방법으로 도금하고, 인가되는 전류밀도는 3 내지 10 A/cm^2, 전하량은 1 mC/cm^2 내지 30 C/cm^2이며; 상기 (c) 단계는 1 μM 내지 20 mM의 백금 전구체 용액에 상기 다공성 구리 박막이 형성된 기판을 60 내지 95 ℃ 조건으로 3 내지 10 시간 동안 침지하여 수행될 수 있다.

[0017] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 연료전지용 다공성 백금 박막은 상기 다공성 구리 박막의 표면에 다공성 백금 박막이 둘러싸인 형태로 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 수소거품을 형판(template)을 사용하여 다공성 박막 형성이 가능한 다공성 구리 박막을 우선 형성한 후 구리를 백금으로 치환함으로써 다공성 백금 박막을 제조하고, 이를 연료전지용 전극으로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 전처리 전과 후의 탄소종이 접촉각을 나타낸 이미지이다[(a) 기판의 전처리 전 및 (b) 기판의 전처리 후].

도 2는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 다공성 구리 박막의 주사 전자 현미경 이미지이다[(a) 스케일바 200 μm 및 (b) 스케일바 20 μm].

도 3은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 다공성 백금 박막의 주사 전자 현미경 이미지이다[(a) 스케일바 40 μm 및 (b) 스케일바 1 μm].

도 4는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 다공성 백금 박막를 고분자전해질막연료전지 (PEMFC)에 적용하여 얻은 배압에 따른 단위전지 성능측정 그래프다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 백금의 높은 촉매활성으로 인하여 수소거품 형판(template)을 이용한 다공성 백금 박막의 형성이 어려운 종래의 문제를 해결하기 위하여, 고전류밀도 영역에서 정전류를 인가하여 수소거품 형판(template)을 이용한 다공성 구리 박막을 우선적으로 형성한 후 구리와 백금을 치환함으로써, 다공성 및 박막의 두께 제어가 가능한 다공성 백금 박막을 제공하고자 한다.

[0021] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0022] 본 발명의 일 측면은 (b) 기판에 구리를 전해도금하여 다공성 구리 박막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 다공성 구리 박막이 형성된 기판을 백금 전구체 용액에 침지하여 구리를 백금으로 치환하는 단계;를 포함하는 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법에 관한 것이다.

[0023] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 기판은 탄소 종이일 수 있다.

[0024] 상기 기판은 탄소 종이 또는 탄소 천을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 탄소 종이를 사용할 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계 이전에 (a) 기판을 질산 및 황산의 혼합용액에 침지한 후 초음파 조사하는 기판의 전처리 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0026] 습윤성이 낮은 기판을 사용하여 전해도금할 경우 핵 형성 및 박막 성장이 용이하지 않기 때문에 상기 기판의 전처리 단계를 통하여 기판의 습윤성(wettability)이 증가되는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 상기 초음파 조사는 초음파 혼(ultrasound horn) 또는 초음파 세척기(ultrasonic cleaner) 등 다양한 초음파 발생장치들을 이용해 조사할 수 있다.

[0027] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 질산 및 황산의 부피비는 1 : 10 내지 10 : 1, 바람직하게는 1 : 2 내지 4이고; 상기 초음파의 주파수는 20 내지 100 kHz, 바람직하게는 20 내지 30 kHz이며; 상기 초음파의 출력은 1 내지 100 W, 바람직하게는 50 내지 60 W이며; 상기 초음파의 조사 시간은 10 초 내지 2 시간, 바람직하게는 10 내지 20 분일 수 있다.

[0028] 특히, 상기 기판으로 탄소 종이를 사용함과 동시에 기판의 전처리시 상기 조건으로 초음파 조사를 수행하였을 경우에는, 연료전지의 음극으로(양극으로는 상용촉매 Pt/C 40 wt% 사용) 적용하면 다공성 백금 박막이 기판 전체 면적에 SEM으로 분간 가능한 오차 범위 내에서 기판에 균일한 두께로 담지됨을 확인하였고, 또한 500 회 cyclic voltammetry(CV) 진행 후에도 기판에 형성된 다공성 백금 박막의 유실이 전혀 관찰되지 않았다. 반면 상기 기판으로 다른 종류의 것을 사용하거나, 상기 기판으로 다른 종류의 것을 사용함과 동시에, 상기 초음파 조사의 모든 조건에서의 수치 범위를 벗어나는 경우에는 기판 상에 상기 다공성 백금 박막의 두께가 균일하지 않게 형성될 뿐만 아니라, 500 회 cyclic voltammetry(CV) 진행 후에 기판에 형성된 다공성 백금 박막의 유실이 현저하게 나타남을 확인하였다.

[0029] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계에서 사용되는 도금액은 0.5 내지 1 M의 구리 전구체 및 0.1 내지 1 M의 황산 용액의 혼합 용액일 수 있다.

[0030] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 기판을 작동전극으로 하여 정전류 방법으로 도금하고, 인가되는 전류밀도는 3 내지 10 A/cm^2, 전하량은 1 mC/cm^2 내지 100 C/cm^2일 수 있다.

[0031] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 기판을 작동전극으로 하여 정전류 방법으로 도금하고, 인가되는 전압은 수소 기준 전극 대비 0 내지 -10 V, 전하량은 1 mC/cm^2 내지 100 C/cm^2일 수 있다.

[0032] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 1 μM 내지 20 mM의 백금 전구체 용액에 상기 다공성 구리 박막이 형성된 기판을 0 내지 95 ℃ 조건으로 3 내지 10 시간 동안 침지하여 수행될 수 있다.

[0033] 상기 백금 전구체 용액은 K_2PtCl_6, K_2PtCl_4, H_2PtCl_6 및 $PtCl_2$ 중에서 선택되는 1종 이상의 백금 전구체를 사용하여 제조될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 K_2PtCl_6를 사용할 수 있다.

[0034] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 연료전지용 다공성 백금 박막의 제조방법에 있어서, 다양한 종류의 기판에 대하여 (b) 단계 이전에 기판의 전처리 단계의 포함 여부를 달리하고, 기판 전처리 단계의 조건, 구리 도금액의 종류, 구리 전해도금시 전류밀도와 전하량 및 백금 치환 단계의 조건을 변화시켜 제조한 다공성 백금 박막에 대하여 투과전자현미경(TEM)을 통하여 그 형태를 확인하였다.

[0035] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 상기 다공성 백금 박막이 다공성 구리 박막의 표면에 완전히 둘러싸인 형태로 형성(구리의 노출이 전혀 없었음)되거나 또는 구리가 모두 백금으로 치환된 형태로 형성됨을 확인하였다.

[0036] 다만, 아래 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 상기 다공성 백금 박막이 다공성 구리 박막의 표면에 완전히 둘러싸이지 않고 구리가 노출된 형태로 형성되거나 또는 구리가 모두 백금으로 치환되지 않고 일부만 치환됨(다공성 백금 박막이 다공성 구리 박막의 표면으로 둘러싸인 형태는 아님)을 확인하였다.

[0037] (ⅰ) 기판은 탄소 종이, (ii) (b) 단계 이전에 기판을 질산 및 황산의 혼합용액에 침지한 후 초음파 조사하는 기판의 전처리 단계를 추가로 포함, (iii) 전처리 단계에서 질산 및 황산의 부피비는 1 : 2 내지 4, (iv) 전처리 단계에서 초음파의 주파수는 20 내지 30 kHz, (ⅴ) 전처리 단계에서 초음파의 출력은 50 내지 60 W, (vi) 전처리 단계에서 초음파의 조사 시간은 10 내지 20 분, (vii) (b) 단계에서 사용되는 도금액은 0.5 내지 1 M의 구리 전구체 및 0.1 내지 1 M의 황산 용액의 혼합 용액, (viii) (b) 단계는 기판을 작동전극으로 하여 정전류 방법으로

도금하고, 인가되는 전류밀도는 3 내지 10 A/cm^2, 전하량은 1 mC/cm^2 내지 30 C/cm^2, (ix) (c) 단계는 1 μM 내지 20 mM의 백금 전구체 용액에 상기 다공성 구리 박막이 형성된 기판을 60 내지 95 ℃ 조건으로 3 내지 10 시간 동안 침지하여 수행.

[0038] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 연료전지용 다공성 백금 박막은 상기 다공성 구리 박막의 표면에 다공성 백금 박막이 둘러싸인 형태로 형성될 수 있다.

[0039] 이하에서는 본 발명에 따른 제조예 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0040] **실시예 1: 다공성 백금 박막의 제조**

[0041] 1. 기판의 전처리 단계

[0042] 전해도금의 기판으로 쓰인 탄소종이는 습윤성이 낮다. 낮은 습윤성은 전해도금 시 핵형성 및 박막 성장이 용이하지 않기에 전처리를 진행하였다. 전처리는 질산과 황산의 부피비를 1:3으로 맞춘 용액을 제조하여 탄소종이를 넣은 후 초음파 세척장비로 초음파를 조사하여 진행하였다. 초음파 조사시간은 15 분으로 하였으며 조사가 끝난 후 증류수로 잔여물을 제거해주었다(초음파 주파수는 20 내지 30 kHz, 초음파 출력은 50 내지 60 W로 수행).

[0043] 2. 수소거품 형판(template)을 이용한 구리 전해도금을 통한 다공성 구리 박막의 형성

[0044] 상기와 같이 전처리된 탄소종이를 작동전극 기판, 상대전극을 구리판으로 하여 전극시스템을 구성하였다. 상대전극은 구리판으로 하고 도금액은 0.83 M $CuSO_4$와 0.5 M H_2SO_4를 혼합하여 제조하였다. 도금은 정전류 방식으로 진행하며 인가전류밀도는 4 A/cm^2로 설정하고 4초 동안 진행하여 16 C/cm^2의 전하량이 인가되도록 한다. 이후 증류수로 세척한 후 10 내지 100 ℃의 대기 또는 진공 조건에서 건조하여 다공성 구리 박막을 형성하였다.

[0045] 3. 치환과정을 통한 다공성 백금 박막의 형성

[0046] 5 mM의 K_2PtCl_4용액을 제조하여 85 ℃로 맞춰진 항온조에 넣고 준비하였다. 상기와 같이 준비된 다공성 구리 박막을 백금 전구체 용액에 넣고 4 시간 동안 유지시켰다. 이후 증류수로 세척해주고 상온에서 건조시켜 다공성 백금 박막을 제조하였다.

[0047] **실험예 1: 연료전지의 적용**

[0048] 앞선 실험에서 만들어진 다공성 백금 박막을 음극으로 사용하여 막전극접합체를 제작하였다. 양극으로는 상용촉매 Pt/C 40 wt.%를 사용하고 전해질 막으로는 Nafion 212를 사용하였다. 양극에는 수소 100 ccm, 음극에는 산소 200 ccm을 주입하여 성능을 측정하였다.

[0049] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 전처리 전과 후의 탄소종이 접촉각을 나타낸 이미지이다.

[0050] 도 1을 참조하면, 전처리 후에 기판의 접촉각이 줄어들어 습윤성이 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0051] 도 2는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 다공성 구리 박막의 주사 전자 현미경 이미지이다.

[0052] 도 2를 참조하면, 수소거품 형판(template)을 이용한 구리 전해도금을 통하여 다공성이 우수한 구리 박막이 제조되었음을 확인할 수 있다.

[0053] 도 3은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 다공성 백금 박막의 주사 전자 현미경 이미지이다.

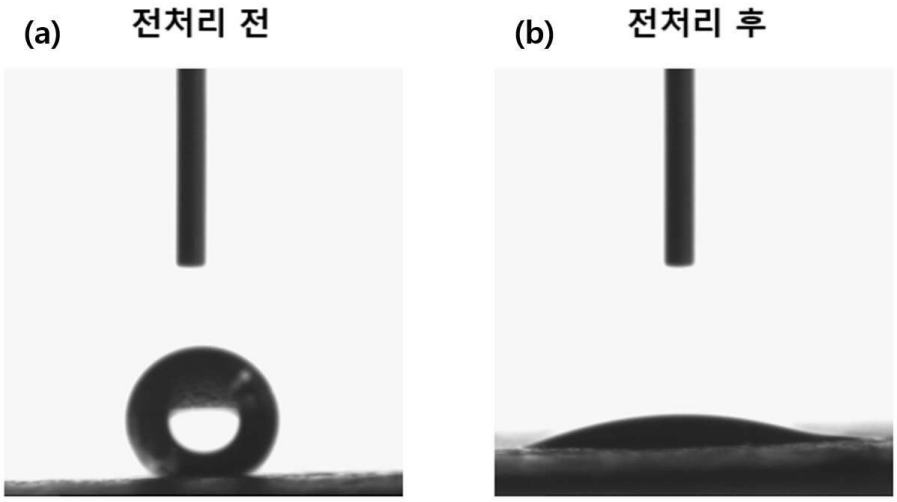
[0054] 도 3을 참조하면 금속의 치환 단계 이후에도 형태의 변형 없이 다공성 높은 구조를 유지하고 있는 모습을 확인할 수 있다.

[0055] 도 4는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 다공성 백금 박막를 고분자전해질막연료전지 (PEMFC)에 적용하여 얻은 배압에 따른 단위전지 성능측정 그래프다.

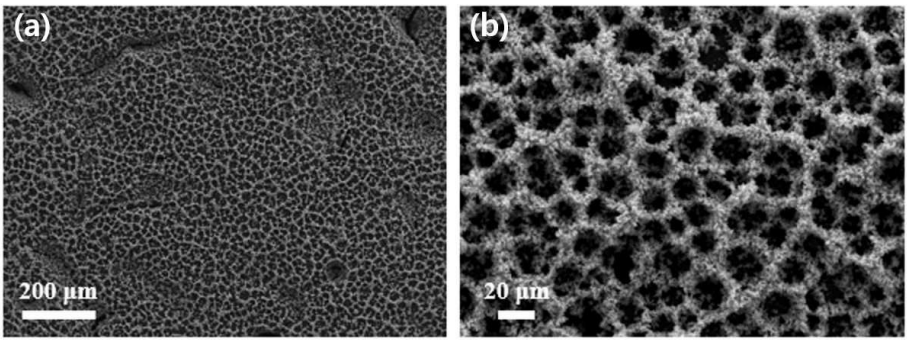
[0056] 도 4를 참조하면, I-V curve를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 수소거품 형판을 이용하여 얻은 다공성 백금 박막은 입자가 아닌 박막 형태를 갖기 때문에 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 배압이 걸릴수록 성능이 좋아지는 것을 확인할 수 있다. 250 kPa의 배압을 걸었을 경우 0.6 V에서 0.75 A/cm^2의 성능을 보여주고 있다.

도면

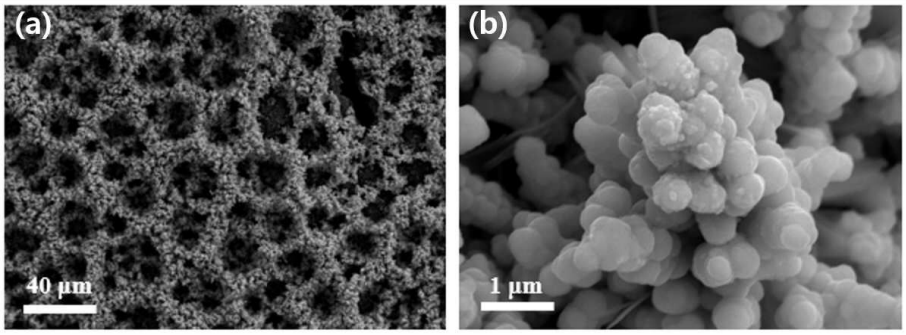
도면1



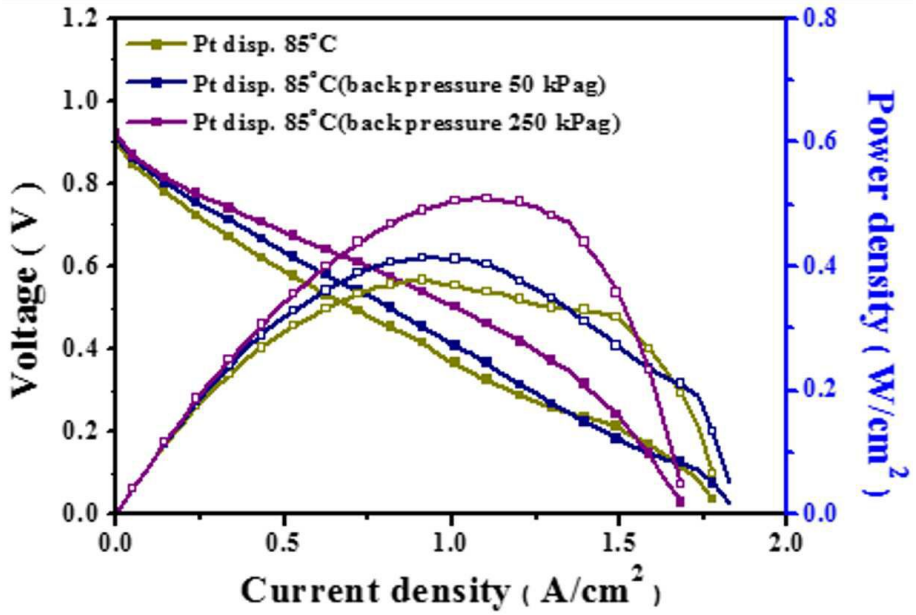
도면2



도면3


(a)
40 μm
(b)
1 μm

도면4


Pt disp. 85°C
Pt disp. 85°C(backpressure 50 kPag)
Pt disp. 85°C(backpressure 250 kPag)
Voltage (V)
Power density (W/cm2)
Current density (A/cm2)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0.5
1.5
2.0