



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월30일
(11) 등록번호 10-1922605
(24) 등록일자 2018년11월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1041 (2016.01) C23C 16/26 (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01) C23C 16/56 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01) H01M 8/1004 (2016.01)
H01M 8/1018 (2016.01) H01M 8/1053 (2016.01)
H01M 8/1086 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1055 (2013.01)
C23C 16/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0089690
(22) 출원일자 2017년07월14일
심사청구일자 2017년07월14일
(56) 선행기술조사문헌
CN105047958 A*
KR1020140115868 A*
JP2010205466 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국에너지기술연구원
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)
(72) 발명자
신현석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김태영
전라북도 부안군 하서면 신재생에너지로 20-41
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 14 항

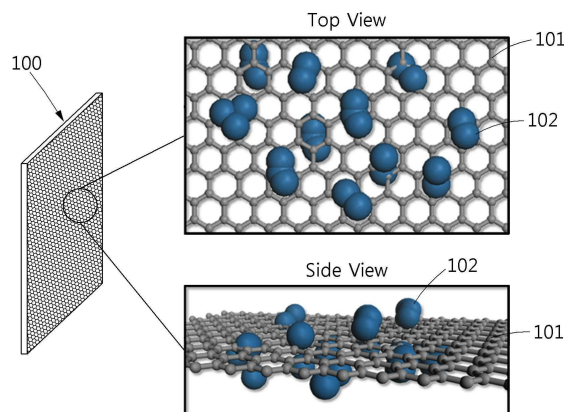
심사관 : 강연무

(54) 발명의 명칭 결합 치유한 이차원 물질의 단원자 층 막 연료전지로의 응용

(57) 요약

본 발명은 금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막 및 그를 포함하는 연료전지용 막전극 집합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 금속 촉매를 포함하는 연료전지용 수소이온 교환막은, 결정립계(grain boundary) 또는 결함(defect)이 표면에 존재하는 박막; 및 상기 박막 표면 상에 형성된 금속 촉매;를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C23C 16/342 (2013.01)
C23C 16/56 (2013.01)
H01M 4/92 (2013.01)
H01M 8/1004 (2013.01)
H01M 8/1053 (2013.01)
H01M 8/1086 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)
H01M 2300/0094 (2013.01)

서동준

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

(72) 발명자

윤성인

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김광우

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2014-0056
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 신재생에너지기술개발사업
 연구과제명 3kW/L 출력밀도 연료전지 스택 핵심기술 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 (주)LG화학
 연구기간 2014.12.01 ~ 2017.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10050509
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 산업소재핵심기술개발
 연구과제명 청정 수소 생산 및 활용을 위한 고효율 저가 촉매 및 시스템
 기 여 율 1/2
 주관기관 울산과학기술원
 연구기간 2016.08.01 ~ 2017.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

결정립계(grain boundary) 또는 결함(defect)이 표면에 존재하는 박막; 및
상기 박막 표면 상에 형성된 금속 촉매;를 포함하고,
상기 박막 표면에 존재하는 결정립계의 30 % 내지 65 % 는 상기 금속 촉매로 덮인 것이고,
상기 박막은, O 및 F 중 하나 이상으로 기능기화 된 것인,
금속 촉매를 포함하는 연료전지용 수소이온 교환막.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 박막은, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 것인,
금속 촉매를 포함하는 연료전지용 수소이온 교환막.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 금속 촉매는, 상기 결정립계 또는 결함의 적어도 일부를 덮도록 증착 형성된 것인,
금속 촉매를 포함하는 연료전지용 수소이온 교환막.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 금속 촉매는, 백금, 루테튬, 백금 합금 및 코어-셸(Core-Shell) 구조의 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인,
금속 촉매를 포함하는 연료전지용 수소이온 교환막.

청구항 5

◆청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆
제1항에 있어서,
상기 연료전지용 수소이온 교환막은 두께가 0.3 nm 내지 3.0 nm 인 것인,
금속 촉매를 포함하는 연료전지용 수소이온 교환막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 박막은, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소의 단일층(single layer) 또는 다층(multi-layer)인 것인,
금속 촉매를 포함하는 연료전지용 수소이온 교환막.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

애노드 전극층;

상기 애노드 전극층 상에 형성된 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 수소이온 교환막;

상기 수소이온 교환막 상에 형성된 계면 접합층; 및

상기 계면 접합층 상에 형성된 캐소드 전극층;을 포함하는,

수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 계면 접합층은, 나피온(Nafion, polytrifluorostyrene sulfonic acid) 을 포함하는 것인,

수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체.

청구항 11

◆청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제9항에 있어서,

상기 계면 접합층의 두께는 2 μm 내지 50 μm 인 것인,

수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 금속 촉매는, 상기 박막 표면의 결정립계 또는 결함에서 발생하는 가스 크로스오버(cross-over) 현상을 억제하는 것인,

수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체.

청구항 13

기관 상에 애노드 전극을 형성하는 단계;

표면 상에 금속 촉매가 형성된, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 준비하는 단계;

상기 애노드 전극 상에 상기 준비된 박막을 형성하는 단계;
 상기 박막 상에 계면 접합층을 코팅하는 단계;
 상기 계면 접합층 상에 캐소드 전극을 형성하는 단계; 및
 상기 기판을 제거하는 단계;를 포함하고,
 상기 박막 표면에 존재하는 결정립계의 30 % 내지 65 % 는 상기 금속 촉매로 덮인 것이고,
 상기 표면 상에 금속 촉매가 형성된, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 준비하는 단계는,
 상기 박막을 산소 플라즈마에 노출시키는 단계; 및
 상기 박막을 XeF_2 기체에 노출시키는 단계;로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단계를 포함하는 것인,
 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
 상기 표면 상에 금속 촉매가 형성된, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 준비하는 단계는,
 보조 기판 상에 CVD법으로 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 형성하는 단계;
 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막과 상기 보조 기판을 분리하는 단계; 및
 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막 표면 상에 존재하는 결정립계 또는 결함의 적어도 일부를 덮도록 금속 촉매를 증착하는 단계;를 포함하는 것인,
 금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,
 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막과 상기 보조 기판을 분리하는 단계는,
 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막 위로 PMMA, 폴리비닐알코올(Polyvinly Alcohol) 및 폴리스티렌(Polystyrene)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 지지체를 적층하는 단계;
 상기 보조 기판으로부터, 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막 및 상기 지지체를 분리하는 단계; 및
 유기 용매를 이용하여 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막에서 상기 지지체를 제거하여 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 수득하는 단계;를 포함하는 것인,
 금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,
 상기 박막이 육방정계 질화붕소를 포함하는 경우에는, 상기 보조 기판은 백금을 포함하고, 상기 CVD법은 800 °C 내지 1100 °C 온도 및 0.1 Torr 내지 0.15 Torr 압력 하에서 수행되는 것이거나, 상기 보조 기판은 사파이어를 포함하고, 상기 CVD법은 1400 °C 내지 1500 °C 온도 및 0.1 Torr 내지 0.15 Torr 의 압력 하에서 수행되는 것이고,
 상기 박막이 그래핀을 포함하는 경우에는, 상기 보조 기판은 구리, 백금 또는 이 둘을 포함하고, 상기 CVD법은

800 ℃ 내지 1100 ℃ 온도 및 0.1 Torr 내지 0.15 Torr 압력 하에서 수행되는 것인,
금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 금속 촉매를 증착하는 단계는, 전기화학적 방법, 원자층 증착 방법(Atomic Layer Deposition), 열 증착법(Thermal evaporation), 전자빔 증착법(E-beam evaporation)으로 이루어진 군에서 선택된 하나로 수행되는 것인,

금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 금속 촉매는, 백금, 루테튬, 백금 합금 및 코어-셸(Core-Shell) 구조의 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인,

금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막 및 그를 포함하는 연료전지용 막전극 집합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0008] 연료전지의 막전극 집합체는 앞서 설명한 것과 같이 고분자 전해질 막을 포함하고 있으며, 고분자 전해질 막은 수소이온 교환막 등으로 불리우기도 한다. 대표적으로 상용화되는 수소이온 교환막으로는 나피온(Nafion) 막이

있다. 나피온 막의 경우 높은 수소이온 전도도, 우수한 화학안정성, 이온 선택성 등으로 인하여 널리 사용되고 있긴 하나, 높은 가격으로 산업용 이용도가 제한된다. 또한, 무엇보다도 연료전지의 구동 과정에서 메탄올이 고분자 막을 통과하는 메탄올 투과성(Methanol Crossover)이 높은 등의 문제 등을 내재하고 있었다. 그리고, 나피온 막을 사용할 경우 고온 안정성이 떨어지고, 구현가능한 연료전지의 성능에 한계가 있었기에, 이를 개선하기 위하여 나피온 막을 대체하기 위한 소재에 대한 연구가 다양하게 수행 중에 있었다.

[0009] 그 중 그래핀과 육방정계 질화붕소는 유사한 2차원적 강한 sp^2 공유결합을 갖는 허니컴 구조를 포함하는 소재로서, 높은 기계적 강도와 열전도도로 인해 주목을 받고 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 상술한 요구에 부응하기 위하여, 나피온 수소이온 교환막을 대체하기 위한 기술을 제공하기 위함이다. 보다 상세하게는 일 예로서, 그래핀 및 육방정계 질화붕소 등의 소재가 갖는 높은 수소이온 전달성에 주목하고, 나피온 수소이온 교환막을 대체할 수 있는 박막을 제공하기 위함이다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 수소이온 교환막 표면에 존재하는 소재의 결정립계 또는 결함을 치유함으로써 효율이 향상된 연료전지용 수소이온 교환막 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 금속 촉매를 포함하는 연료전지용 수소이온 교환막은, 결정립계(grain boundary) 또는 결함(defect)이 표면에 존재하는 박막; 및 상기 박막 표면 상에 형성된 금속 촉매;를 포함한다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 박막은, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는, 상기 결정립계 또는 결함의 적어도 일부를 덮도록 증착 형성된 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는, 백금, 루테튬, 백금 합금 및 코어-셸(Core-Shell) 구조의 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 연료전지용 수소이온 교환막은 두께가 0.3 nm 내지 3.0 nm 인 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 박막은, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소의 단일층(singlelayer) 또는 다층(multilayer)인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 박막 표면에 존재하는 결정립계의 30 % 내지 65 % 는 상기 금속 촉매로 덮인 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 박막은, H, O 및 F 중 하나 이상으로 기능기화 된 것일 수 있다.

[0022]

[0023] 본 발명의 금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체는, 애노드 전극층; 상기 애노드 전극층 상에 형성된 본 발명의 일 실시예에 따르는 수소이온 교환막; 상기 수소이온 교환막 상에 형성된 계면 접합층; 및 상기 계면 접합층 상에 형성된 캐소드 전극층;을 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 계면 접합층은, 나피온(Nafion, polytrifluorostyrene sulfonic acid) 을 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 계면 접합층의 두께는 2 μ m 내지 50 μ m 일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는, 상기 박막 표면의 결정립계 또는 결함에서 발생하는 가스 크로스오버(cross-over) 현상을 억제하는 것일 수 있다.

[0027]

[0028] 본 발명의 금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체의 제조방법은, 기판 상

에 애노드 전극을 형성하는 단계; 표면 상에 금속 촉매가 형성된, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 준비하는 단계; 상기 애노드 전극 상에 상기 준비된 박막을 형성하는 단계; 상기 박막 상에 계면 접합층을 코팅하는 단계; 상기 계면 접합층 상에 캐소드 전극을 형성하는 단계; 및 상기 기판을 제거하는 단계;를 포함한다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 표면 상에 금속 촉매가 형성된, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 준비하는 단계는, 보조 기판 상에 CVD법으로 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 형성하는 단계; 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막과 상기 보조 기판을 분리하는 단계; 및 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막 표면 상에 존재하는 결정립계 또는 결함의 적어도 일부를 덮도록 금속 촉매를 증착하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막과 상기 보조 기판을 분리하는 단계는, 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막 위로 PMMA, 폴리비닐알코올(Polyvinyl Alcohol) 및 폴리스티렌(Polystyrene)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 지지체를 적층하는 단계; 상기 보조 기판으로부터, 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막 및 상기 지지체를 분리하는 단계; 및 유기 용매를 이용하여 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막에서 상기 지지체를 제거하여 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 수득하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 박막이 육방정계 질화붕소를 포함하는 경우에는, 상기 보조 기판은 백금을 포함하고, 상기 CVD법은 800 °C 내지 1100 °C 온도 및 0.1 Torr 내지 0.15 Torr 압력 하에서 수행되는 것이거나, 상기 보조 기판은 사파이어를 포함하고, 상기 CVD법은 1400 °C 내지 1500 °C 온도 및 0.1 Torr 내지 0.15 Torr 의 압력 하에서 수행되는 것일 수 있고, 상기 박막이 그래핀을 포함하는 경우에는, 상기 보조 기판은 구리, 백금 또는 이 둘을 포함하고, 상기 CVD법은 800 °C 내지 1100 °C 온도 및 0.1 Torr 내지 0.15 Torr 압력 하에서 수행되는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매를 증착하는 단계는, 전기화학적 방법, 원자층 증착 방법(Atomic Layer Deposition), 열 증착법(Thermal evaporation), 전자빔 증착법(E-beam evaporation)으로 이루어진 군에서 선택된 하나로 수행되는 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 표면 상에 금속 촉매가 형성된, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 준비하는 단계는, 상기 박막을 산소 플라즈마에 노출시키는 단계; 상기 박막을 수소 플라즈마에 노출시키는 단계; 및 상기 박막을 XeF₂ 기체에 노출시키는 단계;로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는, 백금, 루테튬, 백금 합금 및 코어-셸(Core-Shell) 구조의 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 일 측면에 따르면, 결정립계 또는 결함이 금속 촉매로 덮인 수소이온 교환 박막을 연료전지의 막전극 접합체에 이용함으로써, 종래의 나피온 막을 포함하던 연료전지에서 나피온 막이 산소 확산 저항을 높이는 문제를 해결할 수 있다. 그로써 종래 나피온 막을 포함하던 연료전지의 성능을 뛰어넘고, 열화학적 안정성이 뛰어나고 효율이 높은 고성능 연료전지를 제조할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따르는 연료전지의 막전극 접합체는, 나피온 계면 접합층을 포함하지 않음으로써, 종래 나피온 고분자 층으로 인해 발생하던 높은 산소 확산 저항 문제를 해결하는 효과를 기대할 수 있다.

[0038] 그리고, 본 발명의 또 다른 일 측면에서 제공하는 막전극 접합체는, 금속 촉매 입자를 그래핀 박막 표면에 분산시켜 포함함으로써, 그래핀 박막이 연료전지의 수소이온 교환막 기능 및 전극 기능까지 수행할 수 있는 신개념 연료전지 막전극 접합체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 그래핀 박막 표면에 형성된 결정립계를 확인할 수 있는 SEM 사진이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따르는 표면에 금속 촉매 입자가 형성된 그래핀 박막의 구조를 나타낸 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따르는 표면에 금속 촉매 입자가 형성된 육방정계 질화붕소 박막의 구조를 나타낸 개략도이다.

도 4는 표면에 금속 촉매 입자가 형성되지 않은 그래핀 박막(도 4(a))과 표면에 백금 금속 촉매 입자가 형성되어 결정립계가 덮인 그래핀 박막(도 4(b))에 대한 SEM 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따르는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지 막전극 집합체의 구조를 나타낸 개략도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따르는 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체 제조방법의 각 단계를 도시한 순서도이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따르는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체 제조방법의 각 단계를 그림으로 도시한 공정도이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따르는 단일층의 그래핀 박막을 포함하는 연료전지의 막전극 집합체에 모델에서 전류 밀도에 따른 셀 전압을 측정한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따르는 단일층의 육방정계 질화붕소 박막을 포함하는 연료전지의 막전극 집합체에 모델에서 전류 밀도에 따른 셀 전압을 측정한 그래프이다.

도 10a 및 도 10b는, 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 시험 결과를 나타내는 그래프로서, 도 10a는 수소로 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 시험 결과이며, 도 10b는 불소로 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 시험 결과이다.

도 11a 내지 도 11c는, 기능기화 된 육방정계 질화붕소 박막에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 시험 결과를 나타내는 그래프로서, 도 11a는 수소로 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 시험 결과이며, 도 11b는 산소로 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 시험 결과이고, 도 11c는 불소로 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 시험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0042] 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.
- [0043] 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.
- [0044] 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.
- [0045] 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.
- [0047] 본 발명에서는 그래핀 및 육방정계 질화붕소의 적용처에 관한 연구 결과에 기반해서 그래핀 박막 및 육방정계 질화붕소 박막이 수소이온 전달 특성이 우수한 점을 확인하고, 연료전지의 막전극 집합체의 수소이온 교환막으로 상기 박막들을 이용한, 신개념 연료전지 막전극 집합체를 제공할 수 있다.
- [0048] 또한 본 발명은, 박막 표면의 결정립계 또는 결함을 금속 촉매 입자로 덮음으로써 수소이온 교환막의 효율을 개

선하여 고성능 연료전지를 구현하기 위한 것이다.

- [0050] 도 1은 일례로서, 그래핀 박막 표면에 형성된 결정립계를 확인할 수 있는 SEM 사진이다. 도 1에 나타나는 것과 같이 그래핀 박막 표면에는 제조 방법에 따라 결정립계 또는 결함이 형성될 수 있다. 육방정계 질화붕소 박막 표면에도 마찬가지로 결정립계 또는 결함이 형성될 수 있다.
- [0051] 이러한 결정립계 또는 결함은 특히 CVD 법을 이용하여 수소이온 교환막을 형성할 경우 박막 표면에서 도 1과 같이 두드러지게 나타날 수 있다. 이러한 결정립계 또는 결함 등은 가스 크로스오버(cross-over) 현상을 발생시켜 연료전지의 수소이온 교환막으로 상기 박막을 적용하는데 있어서 여러 가지 효율을 저하시키는 원인이 되어 문제가 되어 왔다.
- [0053] 본 발명의 금속 촉매를 포함하는 연료전지용 수소이온 교환막은, 결정립계(grain boundary) 또는 결함(defect)이 표면에 존재하는 박막; 및 상기 박막 표면 상에 형성된 금속 촉매;를 포함한다.
- [0054] 본 발명의 금속 촉매는 상기 박막 표면 상에 형성될 수 있으며, 이러한 금속 촉매의 적어도 일부는 결정립계 또는 결함의 일부를 덮는 것일 수 있다. 이와 같이 수소이온 교환막의 결정립계 또는 결함이 금속 촉매로 덮임으로써 종래 결정립계 또는 결함의 존재로 인해 발생하던 가스 크로스오버(cross-over) 현상이 개선되어 개로전압(Open Circuit Voltage, OCV) 값을 증가시킬 수 있는 이점이 있다. 본 발명에서는 위에서 설명한 문제를 해결하고자, 연료전지용 수소이온 교환막에 있어서 상기 결정립계 또는 결함 위에 금속 촉매 입자를 형성하는 것을 하나의 중요한 특징으로 한다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 박막은, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 본 발명에서는 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 얇은 박막으로 형성하여 연료전지용 수소이온 교환막으로 이용하는 것을 또 하나의 중요한 특징으로 한다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는, 상기 결정립계 또는 결함의 적어도 일부를 덮도록 증착 형성된 것일 수 있다.
- [0060] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따르는 표면에 금속 촉매 입자가 형성된 그래핀 박막(100)의 구조를 나타낸 개략도이다. 도 2를 참고하면 그래핀 박막(101) 상에 금속 촉매 입자(102)가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있는데, 본 발명의 일 측면에 따르면 이러한 금속 촉매 입자의 적어도 일부는 상기 그래핀 박막층 표면에 형성된 결정립계 또는 결함의 적어도 일부를 덮는 구조일 수 있다.
- [0062] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따르는 표면에 금속 촉매 입자가 형성된 육방정계 질화붕소 박막(100')의 구조를 나타낸 개략도이다. 도 3을 참고하면 육방정계 질화붕소 박막(101') 상에 금속 촉매 입자(102)가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있는데, 본 발명의 일 측면에 따르면 이러한 금속 촉매 입자의 적어도 일부는 상기 육방정계 질화붕소 박막 표면에 형성된 결정립계 또는 결함의 적어도 일부를 덮는 구조일 수 있다.
- [0064] 도 4는 표면에 금속 촉매 입자가 형성되지 않은 그래핀 박막(도 4(a))과, 본 발명의 일 실시예에 따르는 표면에 백금 금속 촉매 입자가 형성되어 결정립계가 덮인 그래핀 박막(도 4(b))에 대한 SEM 사진이다. 도 4(a) 및 도 4(b)의 점선은 결정립계를 나타낸 것인데, 도 4(b)를 보면, 금속 촉매 (도 4(b)의 하얀 입자)가 그래핀 박막 표면의 결정립계 경계를 따라 증착이 진행된 것을 확인할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는, 백금, 루테튬, 백금 합금 및 코어-셸(Core-Shell) 구조의 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0067] 상기 군에서 선택되는 소재로 금속 촉매를 형성함으로써 본 발명의 연료전지용 수소이온 교환막의 우수한 성능이 담보될 수 있다. 또한, 상기 금속 촉매 입자는 탄소에 담지된 것일 수도 있다. 이 때 상기 금속 촉매 입자는 단순히 금속 미세 입자로 포함되는 것보다 탄소에 담지되어 고분자 이오노머 상에 분산 형성되는 것이 좋을 수 있다. 이로써 금속이 자유롭게 이동하는 것을 방지하여 전자가 촉매에 고루 전달될 수 있도록 매개체 역할을 효과적으로 수행하게 되는 효과를 기대할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 연료전지용 수소이온 교환막은 두께가 0.3 nm 내지 3.0 nm 인 것일 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 측면에서 수소이온 교환막은 하나의 그래핀 단일층 또는 육방정계 질화붕소 단일층을 포함하도록 형성될 수 있으며, 이 때 상기 수소이온 교환막의 두께는 0.3 nm 정도로 형성될 수 있다. 한편, 수소이온 교환막이 그래핀 또는 육방정계 질화붕소 단일층이 복수 겹 쌓인 다층을 포함하도록 형성될 수 도 있는데, 이 때 상

기 수소이온 교환막이 3.0 nm 를 초과할 경우 연료전지의 구동 과정에서 수소이온 전달 능력이 현저히 떨어지는 문제가 발생할 수 있다. 바람직하게는 상기 수소이온 교환막의 두께는 0.3 nm 내지 1.7 nm 두께로 형성될 때, 연료전지의 막전극 접합체로서 더 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 박막은, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소의 단일층(singlelayer) 또는 다층(multilayer)인 것일 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 측면에서는 상기 박막을 그래핀 또는 육방정계 질화붕소 단일층으로 형성할 수도 있다. 그래핀 또는 육방정계 질화붕소 단일층을 형성하는 것은 특별한 온도 및 압력 조건 및 적절하게 선택된 기판 소재 하에서 가능한 것으로서, 본 발명에서는 그래핀 또는 육방정계 질화붕소 단일층을 형성하는 방법을 특별히 한정하지는 않는다.

[0074] 본 발명의 다른 일 측면에서는 연료전지의 적용 환경을 고려하여, 상기 박막을 그래핀 또는 육방정계 질화붕소 단일층이 복수 겹 쌓여 형성된, 다층 구조로 형성할 수도 있다. 그래핀 또는 육방정계 질화붕소 박막을 다층 구조로 형성할 경우, 우수한 기계적 물성을 갖는 연료전지 막전극 접합체를 구현할 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 박막 표면에 존재하는 결정립계의 30 % 내지 65 % 는 상기 금속 촉매로 덮인 것일 수 있다.

[0077] 상기 결정립계의 30 % 미만의 영역이 금속 촉매로 덮일 경우 본 발명에서 의도하는 금속 촉매로 결정립계를 덮음으로써 향상되는 수소이온 전달 특성에 대한 실질적인 효과를 기대할 수 없는 문제가 있고, 65 % 초과 영역이 금속 촉매로 덮일 경우, 수소 이온의 흐름을 방해하여 성능 저하의 문제가 생길 수 있다.

[0078]

[0079] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 박막은, H, O 및 F 중 하나 이상으로 기능기화 된 것일 수 있다.

[0080] 상기 기능기화 처리 된 박막은, 예를 들어 박막이 그래핀일 경우 C-H, C-O, C-F 및 C-F₂ 결합 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 또한 예를 들어 박막이 육방정계 질화붕소일 경우, B-H, B-O, B-F 및 B-F₂ 결합 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 이렇게 수소결합이 가능한 원자로 기능기화 처리 된 박막은 수소 이온이 지나가기 위한 에너지 배리어를 낮춰주어 수소 이온 전달 능력을 향상시키는 효과가 생길 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 측면에서는 형성된 그래핀 또는 육방정계 질화붕소 박막을 지지 기판에 형성시킨 상태에서 산소 플라스마 및 수소 플라스마를 이용하여 산소 기능기화 및 수소 기능기화 처리 공정을 수행할 수 있다. 또한, 기판에 형성된 그래핀 또는 육방정계 질화붕소 박막을 XeF₂ 기체에 노출시킴으로써 불소로 기능기화 처리된 박막을 형성할 수 있다.

[0083] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체를 제공한다.

[0084]

[0085] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따르는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지 막전극 접합체의 구조를 나타낸 개략도이다. 아래에서는 도 5을 참조하여 본 발명에 따르는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지 막전극 접합체의 구조를 설명한다.

[0086]

[0087] 본 발명의 금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체(100)는, 애노드 전극층(110); 상기 애노드 전극층 상에 형성된 본 발명의 일 실시예에 따르는 수소이온 교환막(120); 상기 수소이온 교환막 상에 형성된 계면 집합층(130); 및 상기 계면 집합층 상에 형성된 캐소드 전극층(140);을 포함할 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 연료전지 막전극 접합체는, 연료전지의 막전극 접합체 내부에 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 수소이온 교환막 및 계면 집합층을 적층시켜 사용하는 특징을 갖는다. 본 발명의 일 측면에서 제공하는 수소이온 교환막은, 애노드 전극층과 계면 집합층 사이에 형성되어 연료전지의 성능을 향상시키는 역할을 한다.

[0089]

- [0090] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 계면 접합층은, 나피온(Nafion, polytrifluorostyrene sulfonic acid) 을 포함하는 것일 수 있다.
- [0091] 즉, 본 발명의 계면 접합층은 종래 고분자 전해질막으로 사용되는 나피온 소재를 포함할 수 있고, 다른 실시예로서 백금과 탄소 지지체 중 하나 이상을 더 포함할 수도 있다. 또 다른 실시예로서 상기 계면 접합층은 나피온 층에 백금 촉매, 탄소 담지 백금 촉매 또는 탄소 지지체 및 백금 촉매 등을 포함하는 것일 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 연료전지 막전극 접합체는, 연료전지의 막전극 접합체 내부에 금속 촉매를 포함하는 박막 및 계면 접합층을 적층시켜 사용하는 특징을 갖는다. 본 발명의 일 측면에서 제공하는 금속 촉매를 포함하는 박막은, 애노드 전극층과 계면 접합층 사이에 형성되어 연료전지의 성능을 향상시키는 역할을 한다.
- [0093] 본 발명의 일 예에서, 상기 나피온은 유사한 특징을 갖는 다른 고분자 소재로 대체될 수도 있다. 상기 나피온은 이온전도도, 화학적 안정성, 이온 선택성 등이 우수한 장점이 있지만, 연료전지의 구동 과정에서 높은 메탄올 투과성으로 인해 일부 구동 환경에서 문제가 되어 왔다. 본 발명의 일 측면에서는 그래핀을 포함하는 박막층을 포함하여 막전극 접합체를 형성함으로써 상기 나피온을 포함하는 계면 접합층이 갖는 메탄올 투과성 문제를 완화 또는 해소할 수 있다.
- [0094] 상기 애노드 전극층, 상기 캐소드 전극층 또는 둘 다는, 백금, 루테튬, 백금 합금 및 코어-셸(Core-Shell) 구조의 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 촉매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0096] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 계면 접합층의 두께는 2 μm 내지 50 μm 일 수 있다.
- [0097] 상기 계면 접합층의 두께가 2 μm 미만일 경우 물리적 강성이 약해지는 단점이 생길 수 있고, 두께가 50 μm 초과일 경우 수소 이온 전달 저항이 커져서 연료전지의 성능이 떨어지는 문제가 생길 수 있다. 바람직하게는 상기 계면 접합층의 두께는 5 μm 내지 20 μm 인 것일 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는, 상기 박막 표면의 결정립계 또는 결합에서 발생하는 가스 크로스오버(cross-over) 현상을 억제하는 것일 수 있다.
- [0100]
- [0101] 본 발명의 다른 일 측면에서는 본 발명의 일 실시예에 따르는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체의 제조방법을 제공한다.
- [0102] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따르는 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체 제조방법의 각 단계를 도시한 순서도이다.
- [0103] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따르는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체 제조방법의 각 단계를 그림으로 도시한 공정도이다.
- [0104] 아래에서는 도 6 및 도 7을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따르는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0105]
- [0106] 본 발명의 금속 촉매를 포함하는 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체의 제조방법은, 기관 상에 애노드 전극을 형성하는 단계(S110); 표면 상에 금속 촉매가 형성된, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 준비하는 단계(S120); 상기 애노드 전극 상에 상기 준비된 박막을 형성하는 단계(S130); 상기 박막 상에 계면 접합층을 코팅하는 단계(S140); 상기 계면 접합층 상에 캐소드 전극을 형성하는 단계(S150); 및 상기 기관을 제거하는 단계(S160);를 포함한다.
- [0107]
- [0108] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 연료전지 막전극 접합체 제조방법은 기관(210) 상에 애노드 전극(110) 물질을 형성하고 그 위로 금속 촉매가 형성된 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막(120)을 전사하여 형성하는 단계(도 7(a))를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 기관은 SiO_2 , Si 및 사파이어로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 소재로 형성될 수 있다. 상기 기관의 소재는 애노드 전극 물질을 상부에 형성하고, 이 후의 단계에서 분리하기에 적합한 소재로 형성되는 것이 좋다. 본 발명의 일 측면에 따른 연료전지 막전극 접합체 제조방법에서, 상기 기관은 연료전지 막전극 접합체를 적층 형성하기 위한 틀과 같은 기능을 수행하며, 연료전지

막전극 접합체의 적층 구조를 모두 형성한 후에 연료전지 막전극 접합체로부터 분리될 수 있다.

- [0109] 또한 본 발명의 일 측면에 따르면, 그래핀을 포함하는 박막 상에 계면 접합층(130)을 코팅하는 단계(도 7(b))를 포함할 수 있고, 계면 접합층 상에 캐소드 전극 물질(140)을 형성하는 단계(도 7(c))를 포함할 수 있다. 이로써 연료전지 접합체의 적층 구조가 형성될 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 이 후에 산 수용액 환경에서 적층 구조를 형성한 연료전지 접합체(100)로부터 상기 기관(210)을 제거하는 단계(도 7(d))가 수행될 수 있다. 이 때 상기 산 수용액 환경은 HF , H_2NO_3 및 H_3PO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 산을 포함하도록 형성할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 일 측면에 따르면 이 후에 핫 플레이트(150) 상에서 건조하는 단계, 가장자리를 밀봉(Edge Sealing)하는 단계 또는 둘 다(도 7(e))가 수행될 수 있고, 최종적으로 본 발명에서 제공하는 그래핀 수소이온 교환막을 포함하는 연료전지 막전극 접합체를 확보(도 7(f))할 수 있다.
- [0112] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 표면 상에 금속 촉매가 형성된, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 준비하는 단계는, 보조 기관 상에 CVD법으로 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 형성하는 단계; 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막과 상기 보조 기관을 분리하는 단계; 및 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막 표면 상에 존재하는 결정립계 또는 결함의 적어도 일부를 덮도록 금속 촉매를 증착하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0113] 이 때, 상기 CVD법은 일 예로서, 저압 화학 기상 증착법을 이용할 수 있다.
- [0114] 한편 CVD 법을 수행하는 온도 및 압력 조건은 본 발명의 제조방법에 있어서 또 다른 중요한 특징 중 하나이며, 온도 및 압력이 상기 범위를 벗어날 경우 최소한의 결함만을 갖는 균질한 표면의 그래핀 또는 질화붕소를 포함하는 박막을 확보할 수 없거나, 전체적으로 균일한 형태의 그래핀 또는 질화붕소 박막이 형성되지 않는 문제가 생길 수 있다.
- [0116] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막과 상기 보조 기관을 분리하는 단계는, 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막 위로 PMMA, 폴리비닐알코올(Polyvinyl Alcohol) 및 폴리스티렌(Polystyrene)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 지지체를 적층하는 단계; 상기 보조 기관으로부터, 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막 및 상기 지지체를 분리하는 단계; 및 유기 용매를 이용하여 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막에서 상기 지지체를 제거하여 상기 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 수득하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0117] 이 때, 본 발명의 일 예로서, 상기 박막 및 상기 박막 상에 형성된 지지체를 상기 보조 기관으로부터 분리하는 단계에서, 전기화학적 버블링계 전사 방식 및 습식 전사 방식을 이용할 수 있다. 보다 상세하게 상기 단계는, 전기분해 방식에 의해 발생된 수소 가스 기포를 이용할 수 있고, 알루미늄 에칭제를 이용하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0118] 본 발명에서는 이러한 방법을 이용하여 결함 없이 균질한 품질의 그래핀을 포함하는 박막을 수득할 수 있다.
- [0120] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 박막이 육방정계 질화붕소를 포함하는 경우에는, 상기 보조 기관은 백금을 포함하고, 상기 CVD법은 800 °C 내지 1100 °C 온도 및 0.1 Torr 내지 0.15 Torr 압력 하에서 수행되는 것이거나, 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 있고, 상기 박막이 그래핀을 포함하는 경우에는, 상기 보조 기관은 구리, 백금 또는 이 둘을 포함하고, 상기 CVD법은 800 °C 내지 1100 °C 온도 및 0.1 Torr 내지 0.15 Torr 압력 하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0121] 백금 또는 사파이어 기관은 비싸고 화학적으로 불활성 소재이므로 재활용하는 것이 매우 중요하다. 본 발명에서 제공하는 방법들을 이용하면 백금 또는 사파이어 기관 상에 형성된 그래핀 또는 질화붕소를 포함하는 박막을 성공적으로 임의의 기관으로 전달할 수 있어 값비싼 백금 또는 사파이어 기관을 재활용 할 수 있다. 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 균질한 박막을 형성할 수 없다.
- [0122]
- [0123] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매를 증착하는 단계는, 전기화학적 방법, 원자층 증착 방법(Atomic Layer Deposition), 열 증착법(Thermal evaporation), 전자빔 증착법(E-beam evaporation)으로 이루어진 군에

서 선택된 하나로 수행되는 것일 수 있다.

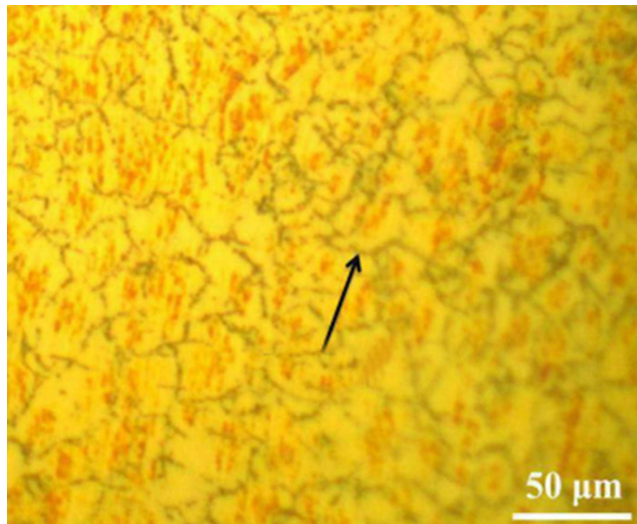
- [0124] 이러한 방법으로 금속 촉매를 증착하고 그래핀 또는 질화붕소 박막 표면의 결정립계 또는 결함의 적어도 일부를 덮음으로써, 크로스 오버 현상을 방지하고 높은 효율의 수소이온 교환막을 포함하는 막전극 집합체를 확보할 수 있다.
- [0126] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 표면 상에 금속 촉매가 형성된, 그래핀 또는 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막을 준비하는 단계는, 상기 박막을 산소 플라즈마에 노출시키는 단계; 상기 박막을 수소 플라즈마에 노출시키는 단계; 및 상기 박막을 XeF_2 기체에 노출시키는 단계;로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0127] 본 발명의 일 예에 따르면, 상술한 것과 같이 먼저 그래핀 또는 육방정계 질화붕소 박막을 수소, 산소 및 불소로 기능기화 처리하고, 기능기화 된 그래핀 박막을 이용하여 연료전지 막전극 집합체를 제조할 수 있다.
- [0128] 상기 기능기화 처리 된 그래핀을 포함하는 박막층은 C-H, C-O, C-F 및 C-F₂ 결합 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 또한 상기 기능기화 처리 된 육방정계 질화붕소를 포함하는 박막층은 B-H, B-O, B-F 및 B-F₂ 결합 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 이렇게 수소결합이 가능한 원자로 기능기화 처리 된 그래핀을 포함하는 박막은 수소 이온이 지나가기 위한 에너지 배리어를 낮춰주어 수소 이온 전달 능력을 향상시키는 효과가 생길 수 있다.
- [0130] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는, 백금, 루테튬, 백금 합금 및 코어-셸(Core-Shell) 구조의 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0131] 상기 군에서 선택되는 소재로 금속 촉매를 형성함으로써 본 발명의 연료전지용 수소이온 교환막의 우수한 성능이 담보될 수 있다. 또한, 상기 금속 촉매 입자는 탄소에 담지된 것일 수도 있다. 이 때 상기 금속 촉매 입자는 단순히 금속 미세 입자로 포함되는 것보다 탄소에 담지되어 고분자 이오노머 상에 분산 형성되는 것이 좋을 수 있다. 이로써 금속이 자유롭게 이동하는 것을 방지하여 전자가 촉매에 고루 전달될 수 있도록 매개체 역할을 효과적으로 수행하게 되는 효과를 기대할 수 있다.
- [0133] **실시예**
- [0134] 본 발명에서 제공하는 금속 촉매가 표면에 형성된 그래핀 박막 및 육방정계 질화붕소 박막의 실시예로서, 상술했던 제조방법을 이용하여 그래핀 박막 및 육방정계 질화붕소 박막 및 그를 포함하는 연료전지 막전극 집합체를 제조하고, 아래와 같이 그 성능을 평가하였다.
- [0136] **<그래핀 박막 및 육방정계 질화붕소 박막의 연료전지 막전극 집합체 내 적용 실험>**
- [0137] 1.75 x 1.75 cm² 크기의 그래핀 박막 및 육방정계 질화붕소 박막을 보조 기판 상에 형성한 후, 이를 전기화학적 버블링 전사 방식 또는 습식 전사 방식을 이용하여 보조 기판으로부터 분리시켰다. 이후, 분리된 그래핀 박막 및 육방정계 질화붕소 박막을 애노드 전극이 형성된 산화 규소(SiO_2) 기판 상으로 전사하였다. 그 다음으로 그래핀 및 육방정계 질화붕소 박막 상에 계면 집합체를 코팅하고 캐소드 전극 물질을 계면 집합체 위에 코팅하였다. 그 다음, 불산(HF) 수용액을 이용하여 산화 규소 기판을 분리하고 연료전지 막전극 집합체를 형성하였다. 이후, 전열기(Hot plate)를 사용하여 건조 작업을 진행하고 가장자리 밀봉 작업(Edge sealing)을 실시한 후 셀 테스트를 진행하였다.
- [0138]
- [0139] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따르는 단일층의 그래핀 박막을 포함하는 연료전지의 막전극 집합체에 모델에서 전류 밀도에 따른 셀 전압을 측정한 그래프이다.
- [0140] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따르는 단일층의 육방정계 질화붕소 박막을 포함하는 연료전지의 막전극 집합체에 모델에서 전류 밀도에 따른 셀 전압을 측정한 그래프이다.
- [0142] 상기 실험을 통해 본 발명의 일 실시예에 따르는 그래핀 박막 또는 육방정계 질화붕소 박막을 포함하여 연료전지 막전극 집합체 셀을 형성하였을 경우 성능이 우수하게 구현됨을 확인하였다
- [0144] **<그래핀 박막 및 육방정계 질화붕소 박막의 기능기화 실험>**
- [0145] 본 발명의 일 측면에 따라 제조한 그래핀 박막 및 육방정계 질화붕소 박막에 대해 산소 플라즈마, 수소 플라즈

마 및 XeF_2 기체에 각각 노출하여 수소 기능기화 된 그래핀 박막 샘플 및 불소 기능기화 된 그래핀 박막 샘플을 각각 확보하였다.

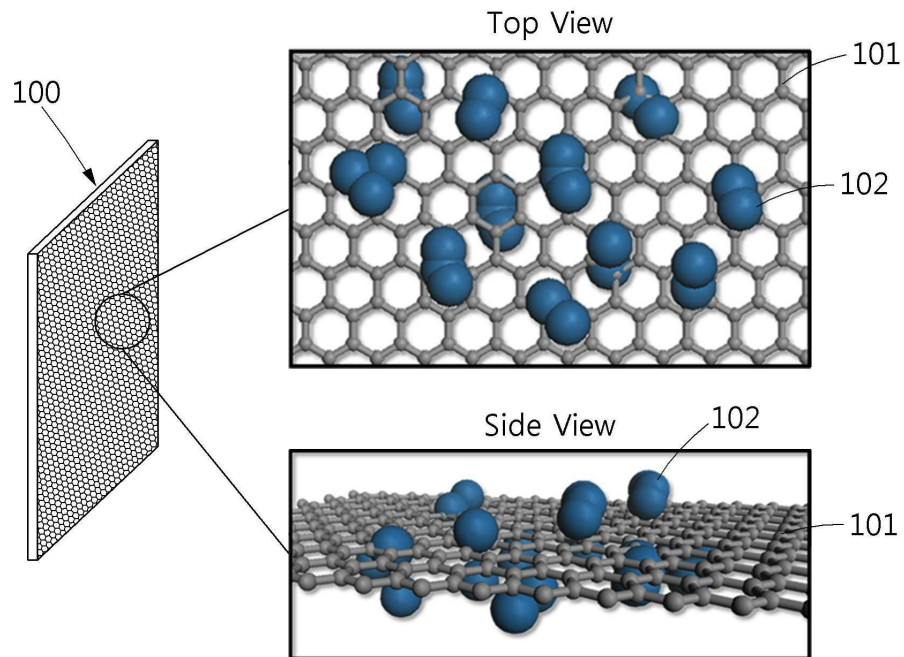
- [0147] 상기 확보된 샘플들에 대해서 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 이용하여 그래핀 박막의 기능기화 여부를 확인하였다.
- [0149] 도 10a 및 도 10b는 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 시험 결과를 나타내는 그래프로서, 도 10a는 수소로 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 시험 결과이며, 도 10b는 불소로 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 시험 결과이다.
- [0150] 도 11a 내지 도 11c는, 기능기화 된 육방정계 질화붕소 박막에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 시험 결과를 나타내는 그래프로서, 도 11a는 수소로 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 시험 결과이며, 도 11b는 산소로 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 시험 결과이고, 도 11c는 불소로 기능기화 된 그래핀 박막에 대한 시험 결과이다.
- [0152] X선 광전자 분광법을 이용하여 기능기화 된 그래핀 박막과 육방정계 질화붕소 박막을 확인한 결과 수소 기능기화, 산소 기능기화 및 불소 기능기화 처리 후 각각 C-H, C-O, C-F 및 C-F₂와 B-H, B-O, B-F 및 B-F₂ 등의 결합이 형성된 것을 확인할 수 있었다.
- [0154] 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.
- [0155] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

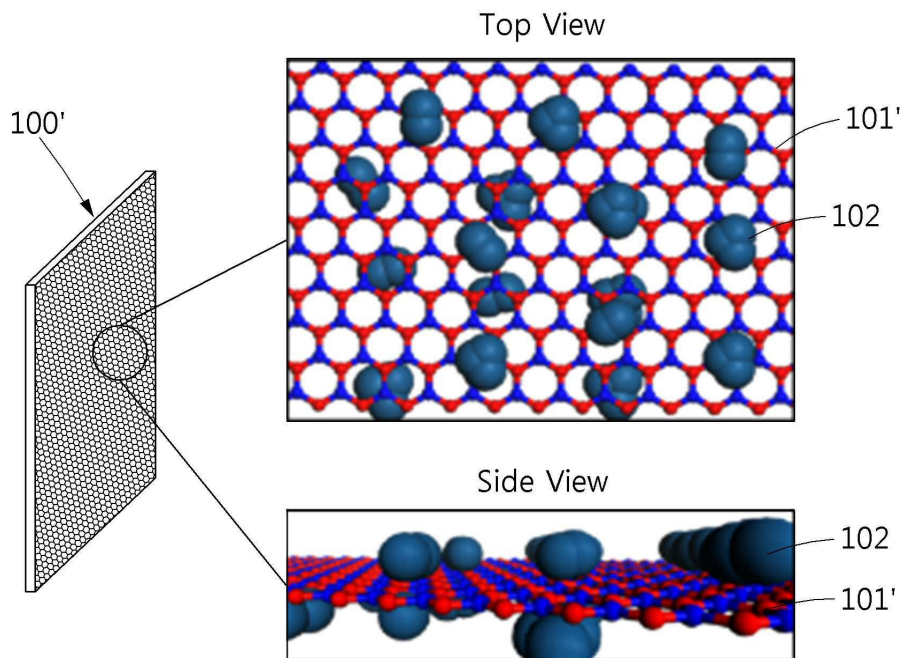
도면1



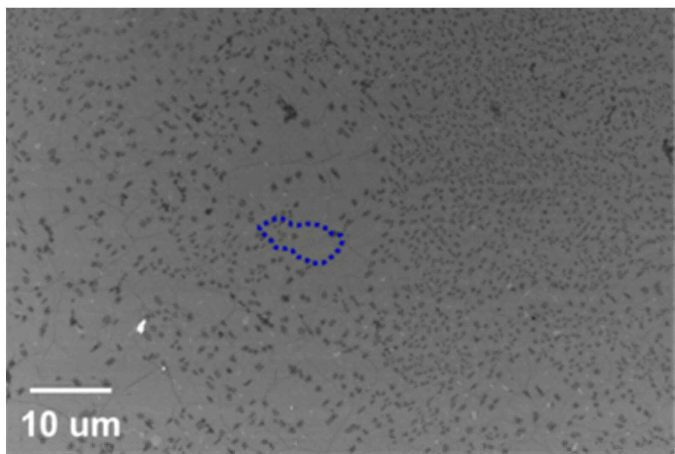
도면2



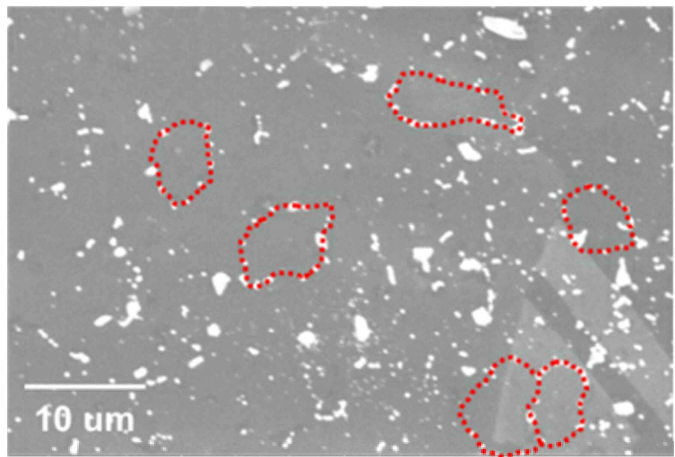
도면3



도면4

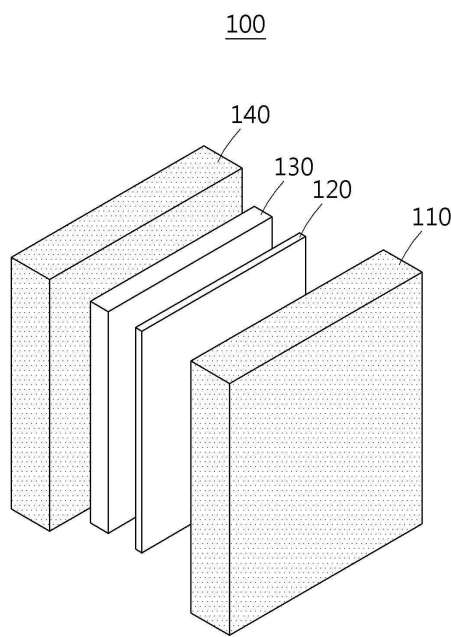


(a)

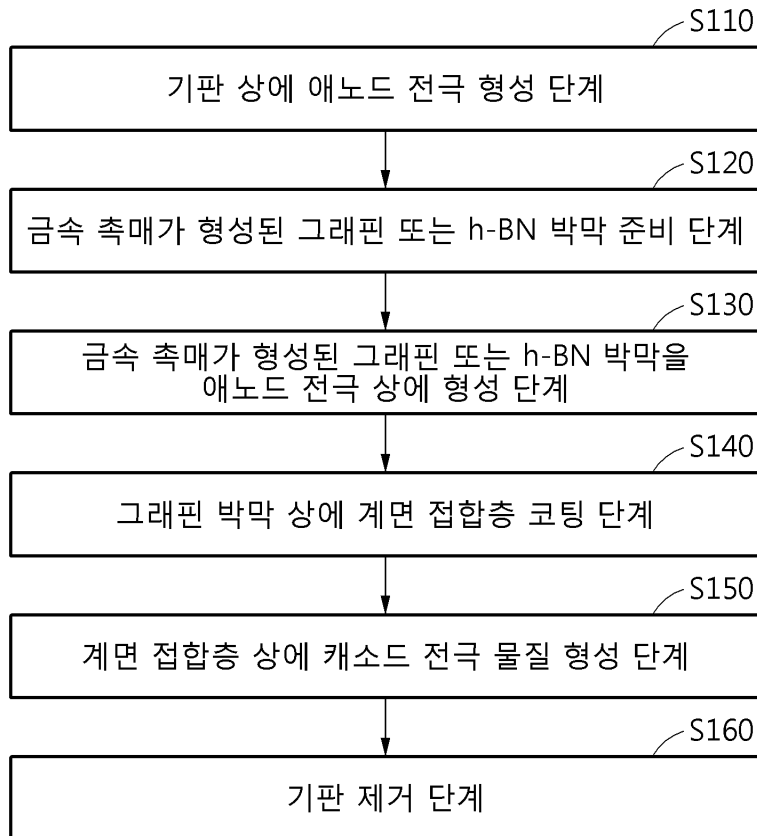


(b)

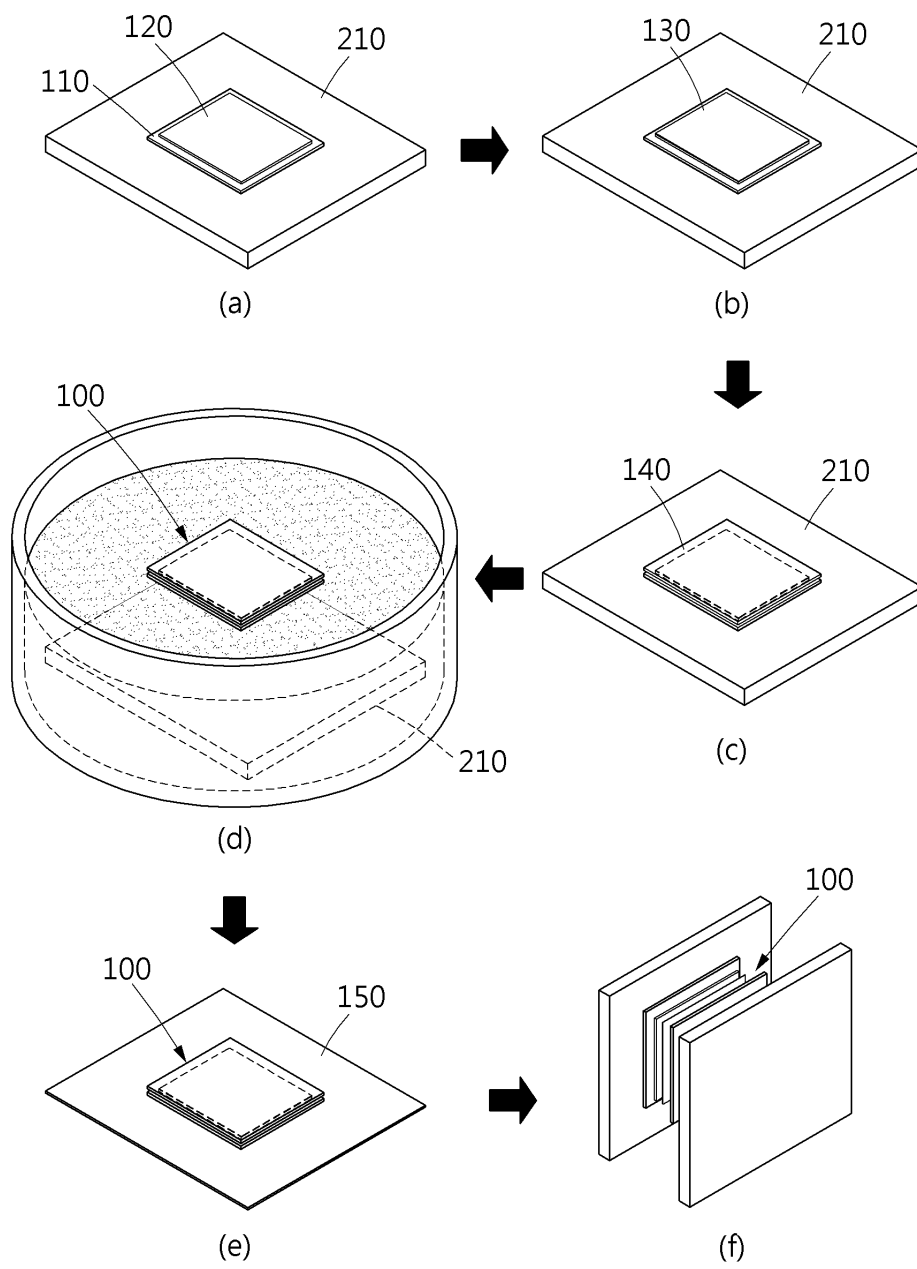
도면5



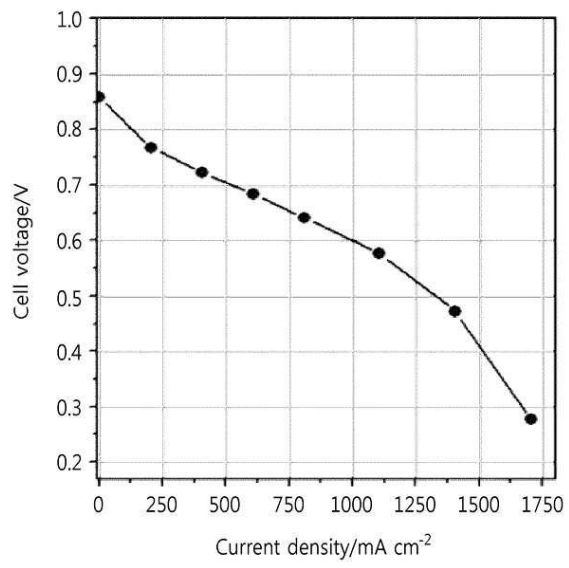
도면6



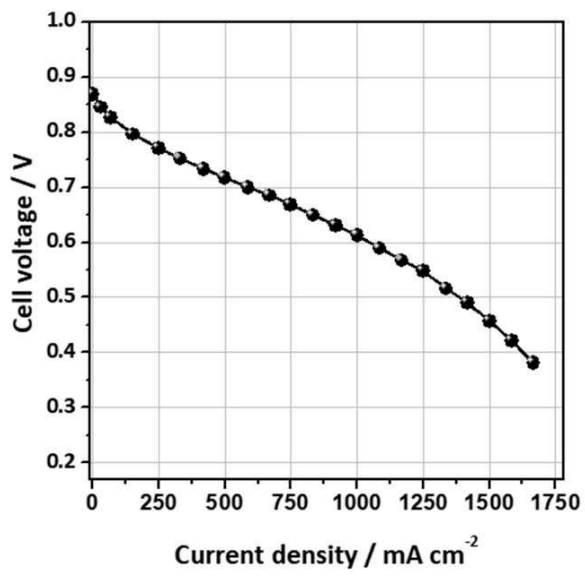
도면7



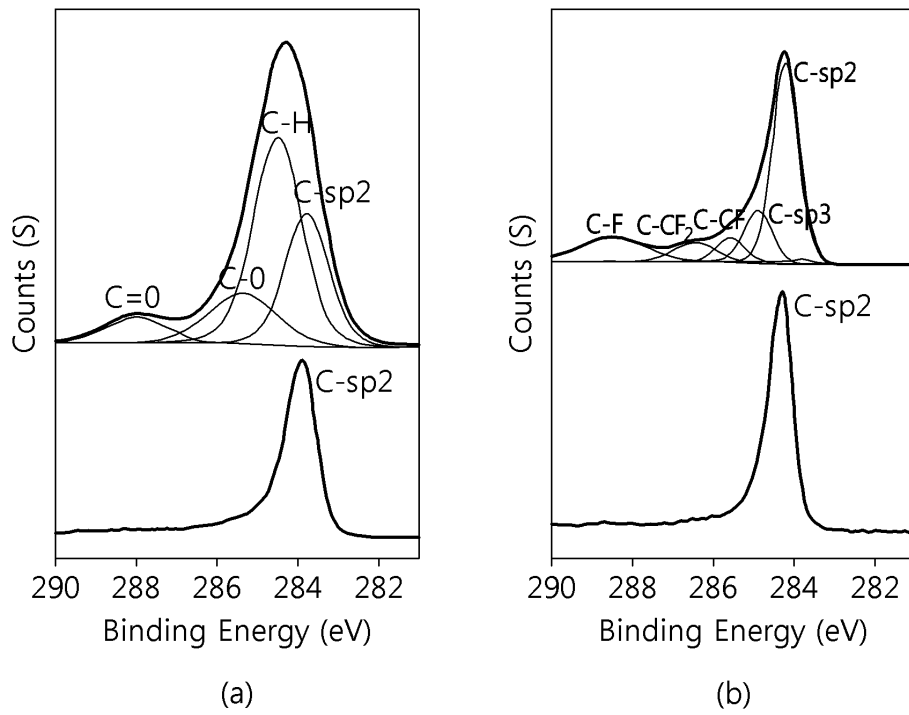
도면8



도면9



도면10



도면11

