

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0077979 (43) 공개일자 2016년07월04일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/90 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0188565 (22) 출원일자 2014년12월24일 심사청구일자 2014년12월24일		(71) 출원인 인천대학교 산학협력단 인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동) (72) 발명자 권오중 경기도 수원시 권선구 동수원로 145번길 24 현대 아이파크시티 아파트 204동 701호 최인수 서울특별시 양천구 목동동로 350 목동아파트 534 동 904호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인 남앤드남

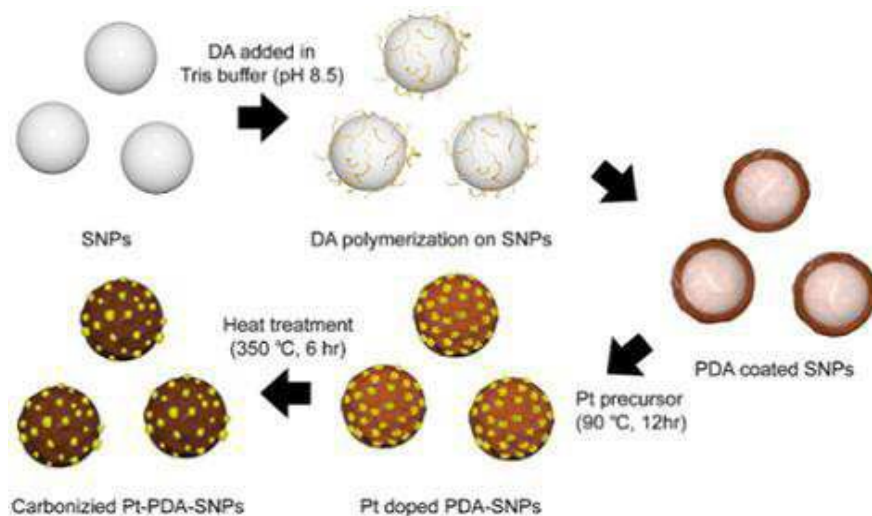
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 폴리도파민을 이용한 촉매 합성법, 이에 의해 제조된 촉매, 및 이를 이용한 연료전지

(57) 요약

본 발명은 폴리도파민을 이용한 연료전지용 금속 또는 금속 산화물 촉매 복합체의 제조 방법, 이러한 방법에 의해 제조된 촉매 복합체, 이를 포함하는 연료전지용 전극 및 연료전지에 관한 것으로, 폴리도파민을 이용하여 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면을 개질함으로써 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 지지체상에 균일하게 형성시켜, 목적하는 전기화학 반응을 효율적으로 달성할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이경균

대전광역시 유성구 대학로 233-1 301호

석승환

대구광역시 달서구 상화로 8길 26 대곡청구타운
101동 401호

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 도파민(dopamine)을 첨가한 후 중합시켜, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 폴리도파민(polydopamine) 코팅을 형성하는 단계;
- b) 상기 코팅된 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하는 단계; 및
- c) 폴리도파민을 탄화(carbonization)시켜 전도성 탄소로 전환시키는 단계를 포함하는, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 단계 a)가 전구체로서 도파민 하이드로클로라이드를 사용하고, pH 8 내지 pH 9의 알칼리 수용액에서, 20℃ 내지 30℃의 온도 조건 하에, 30분 내지 6시간 동안 교반함으로써 수행되는, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 전도성 지지체가 카본 블랙(carbon black), 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 카본 나노 섬유(carbon nanofiber), 그래핀(graphene), 그래핀 산화물(graphene oxide), 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide), 티타늄 카바이드(TiC), 실리콘 카바이드(SiC), 텅스텐 카바이드(WC), 금(Au), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 폴리아닐린(PANI), 또는 폴리피롤(PPY)인, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 비전도성 지지체가 실리카(SiO_2), 타이타니아(TiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 주석 산화물(SnO_2), 텅스텐 산화물(WO), 인듐 주석 산화물(Indium-Tin oxide), 또는 폴리-테트라플루오로에틸렌(PTFE)인, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 단계 b)의 금속 또는 금속 산화물 나노 입자 형성이 화학적 환원법, 용매열 합성법, 수열 합성법, 물리 기상 증착법, 화학 기상 증착법, 알코올 환원법, 전해 도금, 무전해 도금 또는 초음파 주사 방법에 의해 수행되는, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 단계 b)의 금속 또는 금속 산화물 나노 입자 형성이 수열 합성법에 의해 70℃ 내지 90℃에서, 12 시간 내지 24 시간 동안 수행되는, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 금속 또는 금속 산화물이 백금, 팔라듐, 금, 은, 니켈, 코발트, 몰리브덴, 망간, 크롬, 아연, 주석, 납, 또는 이들의 산화물인, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 금속 또는 금속 산화물 나노 입자의 크기가 1nm 내지 10nm인, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 금속 또는 금속 산화물 나노 입자의 함량은 지지체의 질량을 포함한 전체 복합체의 질량 대비 5% 내지 60%인, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 단계 c)에서 폴리도파민의 탄화가 질소 또는 아르곤 분위기 하에, 150℃ 내지 600℃의 온도에서, 3 시간 내지 12 시간 반응시켜 수행되는, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법에 의해 제조되는, 연료전지용 촉매 복합체.

청구항 12

제 11항의 연료전지용 촉매 복합체를 포함하는 연료전지용 전극.

청구항 13

제 11항의 연료전지용 촉매 복합체를 포함하는 연료전지.

청구항 14

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 연료전지용 촉매 복합체를 산화극 또는 환원극에 사용하고, 면적당 금속 함량이 0.05 mg/cm² 내지 0.5 mg/cm²인 연료전지용 막전극 집합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리도파민을 이용한 연료전지용 금속 또는 금속 산화물 촉매 복합체의 제조 방법, 이러한 방법에 의해 제조된 촉매 복합체, 이를 포함하는 연료전지용 전극 및 연료전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 본 발명은 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 도파민(dopamine 또는 3,4-dihydroxyphenethylamine)을 첨가한 후 중합시켜, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 폴리도파민(polydopamine) 코팅을 형성하는 단계; 상기 코팅된 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하는 단계; 및 폴리도파민을 탄화(carbonization)시켜 전도성 탄소로 전환시키는 단계를 포함하는 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법, 이에 의해 제조된 촉매 복합체, 이를 포함하는 연료전지용 전극 및 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지는 연료 내의 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 시스템으로, 메탄올 또는 에탄올과 같은 탄화수소계 연료의 개질 혹은 수전해를 통해 생산된 수소 기체와, 대기 중의 산소 기체를 연료로 사용하며, 수소와 산소의 반응으로 물이 형성되는 전기화학 반응을 통해 전기를 생산하기 때문에 기존의 내연 기관에 비해 높은 출력과 높은 변환 효율을 갖는 청정 에너지원에 속한다.

[0003] 이러한 연료전지는 각종 전기 화학 반응에 의해 구동하며, 이러한 전기 화학 반응을 촉진하기 위해 다양한 종류의 촉매가 사용된다. 사용되는 촉매에는 d-오비탈에 전자가 일부 혹은 전부 채워져 있는 전이금속이 주로 사용되며, 가장 대표적인 연료 전지 촉매로는 백금(Pt)이 있다. 백금은 모든 연료전지의 전기화학 반응에 있어 활성이 가장 좋은 물질에 해당하지만, 단가가 비싸고 매장량이 한정되어 있다는 단점이 있다. 이러한 백금 촉매의 단점을 보완하고, 촉매 활성을 증가시키기 위해, 연료전지 반응에 적합한 다양한 구조와 조성의 연료전지 촉매 합성에 대한 연구가 지난 십 수년간 지속되어 왔다. 대표적인 예로, 서로 다른 두 개의 금속의 장점을 모두 활용하기 위한 2성계, 3성계 합금 금속 촉매, 고온 내구성이 우수한 금속 산화물 촉매 등이 있다.

[0004] 대표적인 연료전지 촉매의 형태로는, 넓은 표면적을 갖는 탄소 지지체 표면에 금속 입자가 고정되어 있는 형태인 담지 촉매가 있으며, 그 제조 방법에는 수소 및 환원제를 통한 함침법(impregnation), 알코올 환원법(polyol), 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 전해 도금(electrodeposition), 무전해 도금(electroless-deposition) 및 초음파 주사법(ultrasonic

irradiation) 등의 다양한 방법이 있다.

[0005] 연료전지 촉매에서 지지체로 쓰이는 탄소계 물질로는 카본 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노섬유, 그래핀, 산화 그래핀 등이 있다. 상기 물질들은 전도 특성을 지니고 있어 별도로 개질시키지 않고도 표면에 나노 입자를 형성할 수 있지만, 고비용 금속 담지를 위해 탄소 지지체 표면을 활성화하는 단계를 추가하여 더 원활하게 표면상에 나노 입자를 형성시키기도 한다.

[0006] 한편, 고온 연료전지 반응을 위한 촉매, 또는 지지체 특성을 전기화학 반응에 활용하고자 하는 목적의 촉매의 경우에는, 탄소계 지지체 대신 열내구성이 높고 친수성인 금속 산화물을 지지체로 사용해야 한다. 이러한 금속 산화물은 비전도성이며, 대표적인 예로는 실리카, 알루미늄이 있다. 이러한 금속 산화물을 지지체로 사용하는 경우, 금속 입자와 지지체 간의 결합과 접촉력 증가를 위해 실란(silane)-계열의 분자를 사용하여 비전도성 지지체 물질 표면에 친수성 분자막을 형성하고 금속 이온을 고정화시키는 단계가 선행되어야 한다. 실란을 이용한 방법은 비전도성 물질을 포함한 다양한 조성의 복합 촉매를 형성할 수 있다는 장점이 있지만, 표면에 균일한 분자막을 형성하기 위한 조건이 까다롭고, 과량의 실란 단위체를 반복적인 세척 과정을 통해 반드시 제거해야 한다는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, 최근 지지체 표면에 금속 나노 입자를 손쉽게 형성할 수 있는 방법에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

[0007] 본 발명에서 사용하고 있는 폴리도파민은 도파민의 중합과정을 통해 형성되는 표면 개질 소재 중의 하나로, 금속, 고분자 등 거의 모든 소재에 강하게 흡착하는 물질이다. 폴리도파민이 흡착된 표면은 친수성 성질을 가지며, 이러한 성질을 바탕으로 다양한 분야에서 폴리도파민을 이용한 코팅 기술이 응용되고 있다. 예컨대, 금속 표면에 코팅하여 산화 방지제의 기능을 하거나 친수성 성질을 이용하여 특정 세포를 흡착하고 이를 제어하는 기술, 소수성 표면의 친수화를 통한 분산성 향상 기술 등이 있다.

[0008] 이와 관련하여, 한국등록특허 제10-1367577호는 전도성 카본 지지체상에 폴리도파민을 코팅하고, 폴리도파민 코팅 지지체에 촉매 산화물을 첨가하고 환원시켜 리튬/공기 이차전지 전극으로 사용할 복합 촉매 제조방법을 개시하고 있고, 한국등록특허 제10-1403734호는 도파민을 고분자화시켜, 생성된 폴리도파민을 다공성 지지체에 코팅하여, 연료전지 적용 목적의 복합 막 개발을 제시하고 있으며, 한국공개특허 제10-2014-0121018호는 금속 입자 표면을 폴리도파민으로 코팅하고, 폴리도파민을 열처리하여 탄화시켜 탄소 코팅된 금속입자를 제조하는 방법을 개시하고 있으나, i) 고온 또는 저가습 조건에서 연료전지를 구동하는 경우 카본 소재를 지지체로서 사용해서는 요구되는 성능을 얻을 수 없다는 점, ii) 이를 해결하기 위해 비전도성 물질을 지지체로 사용하는 경우에는 전기전도도가 매우 낮아져서 전기화학 반응에 적합하지 않다는 문제점이 여전히 존재하여, 비전도성 물질을 지지체로 사용하면서도 전기전도도 특성을 살릴 수 있는 기술에 대한 요구가 계속되고 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 폴리도파민을 이용하여 전도성 또는 비전도성 지지체 물질상에 금속 또는 금속산화물 나노 입자를 담지시키고, 이후 탄화과정을 거쳐 상기 지지체 물질과 나노입자간의 전기적 연결을 통해 전기전도도 특성을 크게 향상시킴으로써, 고온 또는 저가습 조건이 요구되는 특수한 전기화학 반응에 매우 적합한 연료전지용 촉매를 새롭게 발견하여 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 폴리도파민을 사용하여 지지체의 표면을 개질시킴으로써 지지체상에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 균일하게 형성하는 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 폴리도파민을 이용하여 제조한 연료전지용 촉매 복합체와, 이러한 촉매 복합체를 포함하는 연료전지용 전극, 연료전지 및 막전극 집합체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태로서,

[0013] a) 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 도파민을 첨가한 후 중합시켜, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 폴리도파민 코팅을 형성하는 단계;

[0014] b) 상기 코팅된 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하는 단계; 및

[0015] c) 폴리도파민을 탄화시켜 전도성 탄소로 전환시키는 단계를 포함하는, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법이

제공된다.

[0016] 본 발명의 다른 양태에 따르면, a) 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 도파민을 첨가한 후 중합시켜, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 폴리도파민 코팅을 형성하는 단계; b) 상기 코팅된 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하는 단계; 및 c) 폴리도파민을 탄화시켜 전도성 탄소로 전환시키는 단계를 포함하는 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법에 의해 제조되는 연료전지용 촉매 복합체가 제공된다.

[0017] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명의 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법에 의해 제조되는 연료전지용 촉매 복합체를 포함하는 연료전지용 전극 및 연료전지가 제공된다.

[0018] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명의 연료전지용 촉매 복합체를 산화극 또는 환원극으로 사용한 연료전지용 막전극 접합체가 제공된다.

[0019] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0020] 본 발명은,

[0021] a) 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 도파민을 첨가한 후 중합시켜, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 폴리도파민 코팅을 형성하는 단계;

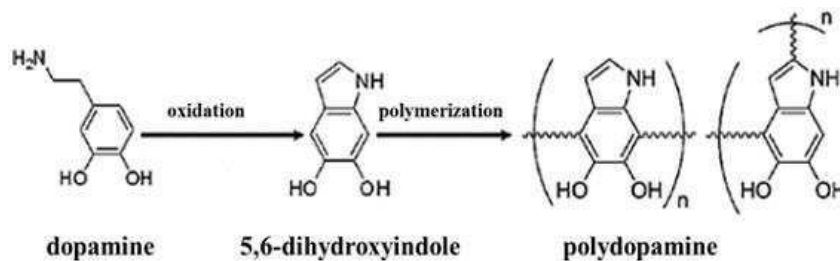
[0022] b) 상기 코팅된 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하는 단계; 및

[0023] c) 폴리도파민을 탄화시켜 전도성 탄소로 전환시키는 단계를 포함하는, 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0024] 단계 a) - 폴리도파민 코팅 형성 단계

[0025] 지지체의 표면에 도파민 전구체 화합물을 첨가하고 이를 중합시켜 지지체상에 폴리도파민 코팅을 형성시키는 단계로서, 중합은 알칼리 수용액에서 수행되는 것이 일반적이다. 이러한 폴리도파민 코팅을 지지체상에 형성함으로써, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면은 개질되며, 이에 따라 단계 b)에서 나노 입자들이 균일하게 형성될 수 있다.

[0026] 도파민은 카테콜아민(catecholamine) 계열의 화합물로서, 약 알칼리의 수용액에서 중합반응에 의해 폴리도파민이 된다. 폴리도파민은 표면 성질에 관계없이 어떠한 물질에도 쉽게 흡착하며, 폴리도파민의 표면상에서는 나노 크기의 입자부터 넓은 표면에 이르는 물질의 생성이 가능하다. 도파민의 중합과정에 의한 폴리도파민의 형성 과정은 다음과 같다:



[0027]

[0028] 본 발명의 방법에서 도파민의 중합은 바람직하게는 pH 8 내지 pH 9의 알칼리 수용액에서 20℃ 내지 30℃의 온도 조건 하에, 30분 내지 6시간 동안 교반함으로써 수행될 수 있다. 도파민 전구체 화합물은 바람직하게는 도파민 하이드로클로라이드이다.

[0029] 본 발명에서 사용되는 지지체는 전도성 지지체 또는 비전도성 지지체이다. 전도성 지지체로 사용될 수 있는 물질에는 탄소계 물질, 카바이드 물질, 금속 물질, 전도성 고분자 물질 등이 있고, 비전도성 지지체로 사용될 수 있는 물질에는 산화물, 고분자 물질 등이 있다.

[0030] 전도성 지지체로 사용될 수 있는 물질로서, 탄소계 물질의 예에는 카본 블랙(carbon black), 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 카본 나노 섬유(carbon nanofiber), 그래핀(graphene), 그래핀 산화물(graphene oxide), 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide) 등이 포함된다. 카바이드 물질의 예에는 티타늄 카바이드(TiC), 실리콘 카바이드(SiC), 텅스텐 카바이드(WC) 등이 포함된다. 금속 물질의 예에는 금(Au), 백금(Pt), 팔

라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 주석(Sn) 등이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 전도성 고분자 물질의 예에는 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPY) 등이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 비전도성 지지체로 사용될 수 있는 물질로서, 산화물의 예에는 실리카(SiO_2), 타이타니아(TiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 주석 산화물(SnO_2), 텅스텐 산화물(WO), 인듐 주석 산화물(Indium-Tin oxide) 등이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 고분자 물질의 예에는 폴리-테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 포함된다.

[0032] 본 발명의 일 구체예에서, 지지체는 비전도성 지지체이며, 바람직하게는 실리카일 수 있다. 일반적으로 연료전지용 촉매 제조방법에서 사용되는 실리카 나노입자로는 건식법에 의해 제조되는 흙드 실리카(fumed silica), 습식법에 의해 제조되는 콜로이드 실리카(colloidal silica) 또는 실리카 겔(silica gel) 등의 다양한 형태의 실리카를 사용할 수 있는데, 본 발명에서는 실리콘 전구체를 가수 분해 방법, 졸(sol)-겔(gel) 반응, 마이크로에멀전화 또는 초음파 처리 방법을 통해 수득한 콜로이드 실리카를 사용할 수 있고, 이때 촉매 제조를 위해 사용할 수 있는 실리카 나노입자의 크기는 10nm 내지 500nm인 것을 사용할 수 있다.

[0033] 단계 b) - 지지체상에 나노 입자 형성 단계

[0034] 단계 a)에서 형성된 폴리도파민 코팅된 지지체 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하고 고정시키는 단계로서, 화학적 환원법, 용매열 합성법, 수열 합성법, 물리 기상 증착법, 화학 기상 증착법, 알코올 환원법, 전해 도금, 무전해 도금 또는 초음파 주사 방법 등에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 금속 또는 금속 산화물 나노 입자 형성 단계는 수열 합성법에 의해 수행하는 것이 바람직하며, 70℃ 내지 90℃에서 12 시간 내지 24 시간 동안 수행될 수 있다.

[0035] 폴리도파민의 한쪽은 실리카에 고정되어 있으므로, 고정되어 있지 않은 다른 쪽에 금속의 전구체 이온을 고정시킬 수 있으며, 전구체를 환원원시킴으로써 폴리도파민 표면에 나노 입자를 형성한다. 전구체의 종류와 환원 방법에 따라 금속뿐만 아니라 금속 산화물 나노 입자의 형성도 가능하다. 예컨대, 표면 개질된 지지체가 분산되어 있는 용액에 헥사클로로백금산($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)을 첨가하고 90℃의 온도에서 12시간 동안 교반하는 용매열(solvothermal) 반응법을 이용하여 10nm 미만의 백금 나노 입자를 지지체 표면에 형성하는 방법을 사용할 수 있으며, 이 경우 형성되는 백금 나노 입자의 크기는 매우 균일하며, 높은 입자 밀도를 갖는다 (도 2 참조).

[0036] 본 발명의 방법에서 사용되는 나노 입자는 금속 또는 금속 산화물 나노 입자이며, 금속은 귀금속, 비귀금속 등일 수 있다. 금속에는 백금, 팔라듐, 금, 은 등이 포함되며, 비금속에는 니켈, 코발트, 몰리브덴, 망간, 크롬, 아연, 주석, 납 등이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 금속 산화물에는 전술한 금속의 산화물들이 포함된다.

[0037] 본 발명에서 폴리도파민 코팅된 지지체상에 형성된 금속 또는 금속 산화물 나노 입자의 크기는 1nm 내지 10nm일 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명에서 폴리도파민 코팅된 지지체상에 형성된 금속 또는 금속 산화물 나노 입자의 함량은 지지체의 질량을 포함한 전체 복합체의 질량 대비 5% 내지 60%인 것이 바람직하다.

[0039] 단계 c) - 폴리도파민의 탄화 단계

[0040] 단계 c)는 폴리도파민을 탄화시켜 탄소계 물질로 전환시키는 단계로서, 본 단계에서 형성된 전도성 탄소 물질은 지지체와 나노 입자 사이에 전기 전도 경로를 형성하여, 제조된 촉매의 전기 전도도를 증가시킬 수 있다. 결국, 본 단계를 통해 전기화학적 반응에 더욱 적합한 연료전지용 촉매를 형성할 수 있다.

[0041] 본 발명의 방법에서, 단계 c)의 탄화는 바람직하게는 질소 또는 아르곤 분위기 하에, 150℃ 내지 600℃의 온도에서, 3 시간 내지 12 시간 반응시켜 수행될 수 있다. 더 바람직하게는, 질소 분위기 하에, 350℃의 온도에서, 6시간 동안 탄화가 수행될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 구체예에서, 지지체로서 실리카를 사용할 경우, 실리카는 전기전도도가 낮으므로, 전기화학 촉매에 포함되는 경우 연료전지 성능을 저해하는 요인이 될 수 있다. 이때, 질소 또는 아르곤 분위기에서의 열처리를 통해 폴리도파민을 탄화시키면, 폴리도파민은 전도성을 지닌 탄소 소재로 전환되어 실리카와 촉매 나노 입자를 고정하는 일차적인 역할뿐만 아니라, 집전체로의 전자 전달을 용이하게 하는 역할을 할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 구체예에서, 충분한 전기 전도도를 부여하기 위해, 전도성 탄소 소재를 첨가하고 열처리하는 단계를 추가로 수행할 수 있다.

- [0044] 본 발명의 방법은 상기와 같이 지지체의 표면 개질에 폴리도파민을 사용함으로써 기존에 사용되었던 개질 방법에 비해 손쉽게 재현성 높은 방법을 제시하였다는 특징이 있다.
- [0045] 또한, 본 발명은 특정 조건 하의 전기화학적 용도에서 뛰어난 효과를 지닌다. 예컨대, 고온 또는 저가습의 조건 하에서는 연료전지를 구동시킬 때, 기존의 카본 소재를 지지체로 사용하는 촉매를 사용할 경우 요구되는 성능을 얻을 수 없는데, 이는 고온에서 카본이 탄화될 수 있고, 카본 지지체상에 담지된 촉매의 소결 현상이 발생할 수도 있기 때문이다. 따라서, 이러한 조건 하에서 전기화학적 용도를 개선하기 위해 실리카와 같이 고온 내구성을 지니면서 친수성인 지지체를 사용할 수 있는데, 실리카는 비전도성 물질로 전기전도도가 매우 낮아 전기화학 반응에 사용하기에 적합하지 않으며, 표면에 금속 촉매를 담지하기가 어렵다는 단점이 있다. 그러나, 본 발명의 경우 실리카와 같은 비전도성 지지체를 사용하는 경우에도 폴리도파민의 탄화를 통해 비전도성 지지체와 촉매 나노 입자간의 전기적 연결을 향상시켜 전기화학 반응에 적합화될 수 있다는 점에서, 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명은 a) 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 도파민을 첨가한 후 중합시켜, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 폴리도파민 코팅을 형성하는 단계; b) 상기 코팅된 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하는 단계; 및 c) 폴리도파민을 탄화시켜 전도성 탄소로 전환시키는 단계를 포함하는 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법에 의해 제조되는 연료전지용 촉매 복합체를 제공한다.
- [0047] 이러한 방법에 의해 제조된 본 발명의 연료전지용 촉매 복합체는, 전도성 또는 비전도성 지지체 층 (제 1층), 상기 제 1층상에 코팅된 탄소층 (제 2층) 및 상기 제 2층상에 고정된 금속 또는 금속 산화물 나노 입자층 (제 3층)을 포함하게 된다. 본 발명의 촉매 복합체는 표면이 개질된 지지체상에 촉매 나노 입자가 형성되어, 입자 분포가 균일하다는 장점이 있다.
- [0048] 또한, 본 발명은 a) 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 도파민을 첨가한 후 중합시켜, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 폴리도파민 코팅을 형성하는 단계; b) 상기 코팅된 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하는 단계; 및 c) 폴리도파민을 탄화시켜 전도성 탄소로 전환시키는 단계를 포함하는 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법에 의해 제조되는 연료전지용 촉매 복합체를 포함하는 연료전지의 전극을 제공한다.
- [0049] 또한, 본 발명은 a) 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 도파민을 첨가한 후 중합시켜, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 폴리도파민 코팅을 형성하는 단계; b) 상기 코팅된 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하는 단계; 및 c) 폴리도파민을 탄화시켜 전도성 탄소로 전환시키는 단계를 포함하는 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법에 의해 제조되는 연료전지용 촉매 복합체를 포함하는 연료전지를 제공한다.
- [0050] 또한, 본 발명은 a) 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 도파민을 첨가한 후 중합시켜, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 폴리도파민 코팅을 형성하는 단계; b) 상기 코팅된 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하는 단계; 및 c) 폴리도파민을 탄화시켜 전도성 탄소로 전환시키는 단계를 포함하는 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법에 의해 제조되는 연료전지용 촉매 복합체를 포함하는 연료전지용 막전극 집합체를 제공한다.
- [0051] 본 발명에 의해 제조된 촉매 복합체는 연료전지의 산화극 또는 환원극에 사용될 수 있고, 이 경우 면적당 금속의 사용량은 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 내지 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 구체예에서, a) 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 도파민을 첨가한 후 중합시켜, 전도성 또는 비전도성 지지체의 표면에 폴리도파민 코팅을 형성하는 단계; b) 상기 코팅된 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 형성하는 단계; 및 c) 폴리도파민을 탄화시켜 전도성 탄소로 전환시키는 단계를 거쳐 촉매 복합체를 형성한 후, d) 추가로 카본 블랙을 첨가하여 $\text{H}_2/\text{Ar}=1/9$ 의 분위기 하에, 300°C 에서, 3시간 동안 열처리하여 촉매를 제조한 다음 고분자 전해질 막 연료전지의 산화극에 적용하고, 환원극에는 상용 금속 촉매, 예컨대 백금 촉매를 사용하고, e) 촉매-멤브레인 코팅(catalyst-coated membrane) 방법을 사용하여 막전극을 제조할 수 있다.

발명의 효과

- [0053] 본 발명에 따른 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법은 종래에 알려지지 않은 새로운 방법으로 전도성 지지체뿐만 아니라 비전도성 지지체 표면에도 높은 밀도의 금속 또는 금속 산화물 나노 입자를 균일하게 형성할 수 있는 방법을 제공한다. 또한, 폴리도파민의 탄화 과정을 통해 형성된 탄소계 물질이 지지체와 나노 입자 사이에 전기 전도 경로를 형성함으로써, 제조된 촉매의 전기 전도도를 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0054] 도 1은 본 발명에 따른 폴리도파민을 이용한 연료전지용 촉매 복합체의 제조 방법을 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 방법에 의해 제조된 연료전지용 촉매 복합체를 투과현미경을 통해 분석한 모양을 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 방법에 의해 제조된 연료전지용 촉매 복합체를 사용하여 제조한 연료전지 막전극 집합체의 전류밀도에 따른 전압, 전력밀도 특성을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] 이하, 본 발명의 구체적인 구성 및 작용을 실시예 및 실험예에 의하여 내용을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 다만, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 실시예 1 - 폴리도파민을 이용한 촉매 복합체의 제조

- [0057] 먼저, TEOS(tetraethylorthosilicate) 전구체를 이용하여 300nm 크기의 실리카 나노 입자를 합성하였다. 250 ml의 에탄올과 8.7ml의 물을 교반하여 혼합하고, 그 혼합물에 10.8ml의 TEOS와 17.0ml의 암모니아수를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 3시간 동안 교반하여 원심분리하였으며, 에탄올로 수 회 세척하여 실리카 나노 입자를 회수하였다. 그 다음 회수한 실리카 나노 입자를 60℃의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0058] 합성한 실리카 나노 입자 200g을 트리스완충액(Tris-buffer, pH 8.5, 25℃)에 넣고, 초음파를 30분 동안 인가하여 분산시켰다. 분산액에 도파민 하이드로클로라이드를 첨가하고(2mg/ml), 상온에서 250rpm으로 6시간 동안 교반시켜 실리카 표면에 폴리도파민을 형성시켰다. 폴리도파민 코팅된 실리카 나노 입자는 수차례 물을 이용하여 세척하였으며, 그 다음 원심분리하였다.
- [0059] 폴리도파민 코팅된 실리카 나노 입자 40mg을 30분 동안 초음파를 인가하여 40ml의 트리스완충액에 분산시킨 다음, 백금 전구체 용액을 첨가하였다. 그 용액을 90℃에서 12시간 동안 교반시킨 다음 원심분리하여 백금 나노 입자가 형성된 실리카-폴리도파민 나노 입자를 얻었다. 그 다음, 질소 분위기 하에서, 1℃/분의 속도로 350℃까지 온도를 증가시킨 다음, 350℃에서 6시간 동안 유지시킴으로써 폴리도파민의 탄화 반응을 수행하였다.
- [0060] TEM 분석을 통해, 실리카 표면 위에 형성된 백금 나노 입자의 크기는 약 3 nm로 매우 균일하고 표면 밀도가 매우 높은 것으로 확인되었다 (도 2 참조).

[0061] 실시예 2: 폴리도파민을 이용한 촉매 복합체를 포함하는 연료전지용 막전극 집합체

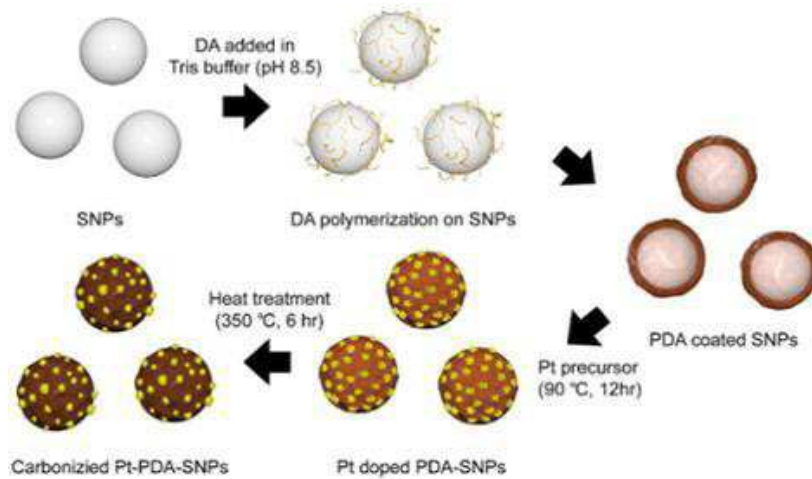
- [0062] 백금-실리카-탄화된 폴리도파민 촉매 100mg에 전도성 탄소(VulcanXC-72) 24.6mg을 추가하고, H₂/Ar=1/9, 300℃의 조건에서 3시간 동안 열처리하여 촉매의 전기 전도도를 증가시키는 단계를 수행하였다. 상기 전기 전도도가 증가된 합성 촉매 10mg에 68μl의 나피온 용액(Nafion solution)과 1ml의 이소프로필 알코올을 첨가하고 30분 동안 분산시켜 촉매 잉크를 제조하였다. 상기 제조된 촉매 잉크를 나피온 212(Nafion 212) 고분자 전해질 막 산화극에 스프레이 코팅 방법을 이용하여 도포하고(0.3mgPt/cm²), 환원극에는 상용 백금 담지 촉매를 도포하였다(0.2mgPt/cm²). 그 다음 촉매가 도포된 전해질 막의 양쪽에 기체 확산층(gas diffusion layer, 35BC, 6.25cm²)을 얹어 막전극 집합체를 완성하였다.

[0063] 실험예 1 - 연료전지의 구동 성능 확인

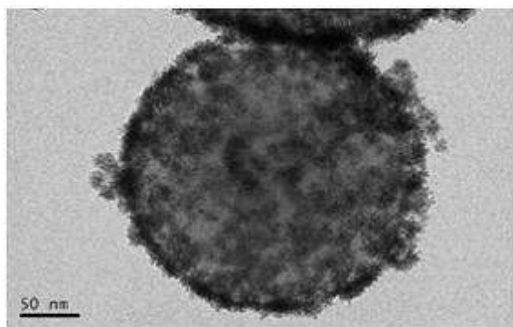
[0064] 상기 실시예 2에서 제조한 막전극 집합체를 그래파이트 소재의 양극판(bipolar plate)과 함께 체결하여 연료전지 셀을 제조하였다. 연료전지의 성능은 정전류 운전법을 이용하여 측정하였으며, 전류 밀도는 최대 $2.8\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 증가시켰다. 셀 온도는 70°C 를 유지시켰으며, 상대습도 100%의 조건에서 산화극에는 수소 100ccm을, 환원극에는 산소 100ccm을 주입하였다. 연료전지는 0.6V에서 약 $0.56\text{W}/\text{cm}^2$ 의 전력밀도를 얻을 수 있었고, 최대 $0.73\text{W}/\text{cm}^2$ 의 전력밀도를 나타냄을 확인하였다. 이로부터, 폴리도파민을 이용한 촉매가 연료전지에 활용될 수 있음을 알 수 있었다 (도 3 참조).

도면

도면1



도면2



도면3

