



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월28일
(11) 등록번호 10-1892687
(24) 등록일자 2018년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/22 (2016.01) H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)
H01M 8/1004 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/222 (2013.01)
H01M 4/9041 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0061362
(22) 출원일자 2017년05월18일
심사청구일자 2017년05월18일
(56) 선행기술조사문헌
US20170092960 A1*
KR1020160120965 A
KR1020170023304 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
천승현
서울특별시 송파구 양재대로 1089, 3동 905호(방이동, 잠실3차한양아파트)
김란 악바르
서울특별시 광진구 광나루로17길 14-10, 201호(군자동)
(74) 대리인
두호특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

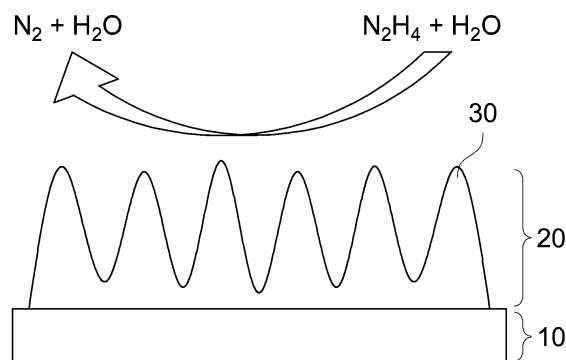
심사관 : 강연무

(54) 발명의 명칭 하이드라진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지

(57) 요약

본 발명은 하이드라진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지에 관한 것으로, 수평 성장 그래핀 및 상기 수평 성장 그래핀의 일면으로부터 수직으로 직접 성장된 수직 성장 그래핀을 포함하는 촉매를 구비함으로써, 하이드라진과 접촉할 수 있는 촉매 활성 부위의 표면적이 매우 넓고, 하이드라진의 산화 효율이 우수하고, 질소 가스 기포에 의한 산화효율이 저해되지 않으며, 금속이 필수적으로 요구되지 않아 강알칼리성에서도 부식 안정성이 확보되는, 하이드라진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/92 (2013.01)

H01M 4/96 (2013.01)

H01M 8/1004 (2013.01)

Y02E 60/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345248819

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학학술연구기반구축

연구과제명 그래핀연구소

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

면 형상의 수평 성장된 그래핀 및 상기 수평 성장 그래핀의 일면으로부터 수직으로 성장된 수직 성장 그래핀을 포함하는 촉매를 구비하는 하이dra진 연료전지용 전극.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 수직 성장 그래핀은 다수의 에지가 형성된, 하이dra진 연료전지용 전극.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 수직 성장 그래핀은 상기 수평 성장 그래핀으로부터의 높이가 5 내지 50nm 인, 하이dra진 연료전지용 전극.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 수직 성장 그래핀은 팔라듐, 루테튬, 코발트, 니켈, 철, 크롬, 구리, 주석, 이리듐, 몰리브덴, 텅스텐 및 티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 전이금속이 도핑된 것인, 하이dra진 연료전지용 전극.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 촉매는 하나의 촉매가 촉매층을 형성하는, 하이dra진 연료전지용 전극.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 하이dra진 연료전지용 전극은 별도의 기체 확산층을 구비하지 않는, 하이dra진 연료전지용 전극.

청구항 7

연료극, 공기극 및 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체에 있어서, 상기 연료극은 청구항 1 내지 6 중 어느 한 항의 하이dra진 연료전지용 전극인, 하이dra진 연료전지용 막 전극 집합체.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 하이dra진 연료전지용 전극은 촉매층을 포함하고,

상기 촉매층은 상기 촉매로 이루어진 하나의 촉매로 형성되며,

상기 촉매는 수평 성장 그래핀층이 전해질막과 접하도록 배치되는, 하이dra진 연료전지용 막 전극 집합체.

청구항 9

청구항 7의 막 전극 집합체를 포함하는 하이dra진 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이dra진의 산화효율을 증가시킨 전극 및 상기 전극을 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 연소에 의해 열로 바꾸지 않고 연료전지 스택 내에서 전기화학적으로 반응시켜 전기에너지로 변환시키는 일종의 발전장치이며, 산업용, 가정용 및 차량 구동용 전력을 공급할 뿐만 아니라 소형의 전기/전자제품, 특히 휴대용 장치의 전력 공급에도 적용될 수 있다. 이러한 연료전지는 사용되는 연료 및 전해질의 종류에 따라 종류가 다양하며, 연료의 종류에 따른 분류로는 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC), 직접 메탄올형 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC), 인산형 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC), 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC), 알칼리성 전해액 연료전지(Alkaline Fuel Cell: AFC) 등으로 구분된다.

[0003] 이러한 연료전지의 효율은 전극 반응의 속도에 의해 크게 좌우되며, 이에 전극 소재로 나노 크기의 촉매가 사용된다. 연료전지에 사용되는 전극 촉매는 현재까지 백금(Pt)계의 귀금속이 주류를 이루고 있으므로 제조 원가가 높은 단점이 있으며, 이에 경제적인 부담이 커질 수밖에 없고, 매장량이 제한되고 매우 고가인 백금을 사용함에 따라 상용화 단계가 늦춰지고 있는 실정이다. 특히, 연료전지 차량이 상용화되기 위해서는 kW 당 백금 사용량이 0.2g 이하로 감소되어야 한다고 보고되어 있으나, 그러기 위해서는 많은 기술적인 어려움이 발생하여 이러한 전극 소재의 경제적인 어려움을 극복하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 지금까지 개발된 비-백금 촉매의 활성화로는 실제 연료전지용 전극에 적용하는데 어려움이 있다.

[0004] 한편, 하이dra진(hydrazine)은 로켓 연료로 사용되는 액체 화합물질로 화학식은 N_2H_4 이다. 암모니아 비슷한 냄새가 나고, 물과 비슷한 밀도를 가지며, 또한 물과 비슷한 온도 범위에서 액체 상태로 존재한다. 이러한 하이dra진은 수소에 비해 더 큰 에너지 밀도를 가지고 있어 이를 연료전지로 활용하려는 시도가 이루어지고 있다.

[0005] 그러나, 하이dra진의 산화에는 과전압이 필요하여 이의 에너지 전환 효율은 이론 값보다 낮아 통상적으로 금속 촉매가 요구된다. 전술한 바와 같이, 현재까지 금속 촉매로 백금을 사용하였으나, 백금은 귀금속이며 희소성 때문에 너무 많은 비용이 든다는 점이 문제된다. 또한, 하이dra진 연료전지의 전해질은 강알칼리성을 띠고 있어 금속 촉매를 사용하는 경우 부식에 대하여 안정성이 떨어지는 문제가 있다.

[0006] 위 문제를 해결하기 위해 높은 고유 전도도를 가진 탄소 기반의 물질로 백금 촉매를 대체하려는 시도가 있으나, 탄소 기반 물질의 높은 고유 전도도와는 별도로, 상기 물질은 대부분이 분말이기 때문에 전극과의 결합을 위해서는 바인더가 필수적으로 요구되었다. 바인더가 있는 전극의 영역은 하이dra진을 산화시키지 못하는 영역으로, 바인더에 의해 하이dra진의 산화 효율이 낮아지는 문제가 있었다.

[0007] 또한, 보고된 탄소 기반 물질의 개시 전위가 하이dra진 산화의 경우 여전히 높으므로, 궁극적으로 액체 기반 연료 전지의 전반적인 에너지 전환 효율을 저해할 수 있다.

[0008] 그리고, 보고된 탄소 기반 물질을 전극으로 사용하는 경우, 하이dra진 산화 동안 발생하는 질소 가스 거품이 전극 표면에 서서히 축적되어 축적되는 표면적이 지속적으로 넓어지는 문제가 있었으며, 이러한 문제가 발생하는 경우 하이dra진 연료에 대한 전극 촉매의 활성 부위와의 접촉면적이 줄어들어 궁극적으로 연료 전지의 성능 자체가 저하되었다.

[0009] 따라서, 현재까지는 탄소 기반 물질을 사용하여 백금 촉매를 대체할 수 있는 산화효율을 가진 전극에 대하여 보고된 바 없으며, 질소 가스 기포에 의한 하이dra진 산화 효율의 저해를 방지할 수 있는 전극을 구비한 하이dra진 연료전지에 대하여는 전혀 보고되어 있지 않은 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2012-0002129호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 하이dra진과 접촉할 수 있는 표면적이 매우 넓은 하이dra진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지의 제공을 목적으로 한다.
- [0012] 본 발명은 하이dra진의 산화 효율이 우수한 하이dra진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지의 제공을 목적으로 한다.
- [0013] 본 발명은 질소 기포에 의한 산화효율이 저해되지 않는 하이dra진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지의 제공을 목적으로 한다.
- [0014] 본 발명은 금속 촉매가 필수적으로 요구되지 않는 하이dra진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지의 제공을 목적으로 한다.
- [0015] 본 발명은 강알칼리성에서도 부식 안정성이 확보되는 하이dra진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 1. 면 형상의 수평 성장 그래핀 및 상기 수평 성장 그래핀의 일면으로부터 수직으로 성장된 수직 성장 그래핀을 포함하는 촉매를 구비하는 하이dra진 연료전지용 전극.
- [0017] 2. 위 1에 있어서, 상기 수직 성장 그래핀은 다수의 에지가 형성된, 하이dra진 연료전지용 전극.
- [0018] 3. 위 1에 있어서, 상기 수직 성장 그래핀은 상기 수평 성장 그래핀으로부터의 높이가 5 내지 50nm 인, 하이dra진 연료전지용 전극.
- [0019] 4. 위 1에 있어서, 상기 수직 성장 그래핀은 팔라듐, 루테튬, 코발트, 니켈, 철, 크롬, 구리, 주석, 이리듐, 몰리브덴, 텅스텐 및 티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 전이금속이 도핑된 것인, 하이dra진 연료전지용 전극.
- [0020] 5. 위 1에 있어서, 상기 촉매는 하나의 촉매가 촉매층을 형성하는, 하이dra진 연료전지용 전극.
- [0021] 6. 위 1에 있어서, 상기 하이dra진 연료전지용 전극은 별도의 기체 확산층을 구비하지 않는, 하이dra진 연료전지용 전극.
- [0022] 7. 연료극, 공기극 및 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체에 있어서, 상기 연료극은 위 1 내지 6 중 어느 한 항의 하이dra진 연료전지용 전극인, 하이dra진 연료전지용 막 전극 집합체.
- [0023] 8. 위 7에 있어서, 상기 하이dra진 연료전지용 전극은 전극을 형성하는 촉매층이 하나의 상기 촉매로 형성되고, 상기 촉매는 수평 성장 그래핀층이 전해질막과 접하도록 배치되는, 하이dra진 연료전지용 막 전극 집합체.
- [0024] 9. 위 7의 막 전극 집합체를 포함하는 하이dra진 연료전지.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 하이dra진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지는 하이dra진과 접촉할 수 있는 촉매 활성 부위의 표면적이 매우 넓다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 하이dra진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지는 하이dra진의 산화 효율이 우수하다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 하이dra진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연

료전지는 질소 기포에 의한 산화효율이 저해되지 않는다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 하이드라진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지는 금속이 필수적으로 요구되지 않는다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 하이드라진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지는 강알칼리성에서도 부식 안정성이 확보된다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드라진 연료전지용 전극에 구비되는 촉매의 개략적인 단면도를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드라진 연료전지의 개략적인 단면도를 나타낸 것이다.

도 3은 수평 성장된 그래핀 (FG) 및 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 (VGNHs-45)의 전계방출주사전자현미경 (The field-emission scanning electron microscope, FESEM) 이미지(a, b, c, d) 및 HR-TEM 이미지(e)를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따르면 촉매 (VGNHs-45, VGNHs-60)의 FESEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 SiO₂/Si 상에 배치된 FG의 AFM (atomic force microscopy)이미지 및 높이 히스토그램을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 (VGNHs-45, VGNHs-60)의 AFM 이미지를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 (VGNHs-45) 및 수평 성장 그래핀의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8 및 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 (VGNHs-45) 및 FG의 50mM의 하이드라진 일산화물 용액을 함유하는 0.1M KOH에서의 순환 전압 전류 그래프를 나타낸 것이다.

도 10은 수평 성장 그래핀의 순환 전압 전류에서 온도의 효과를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 순환 전압 전류에서 온도의 효과를 나타낸 것이다.

도 12는 VGNHs-45 및 FG에 의한 하이드라진 산화 동안 전극 표면에 생성된 N₂ 기포의 크기를 보여주는 디지털 이미지이다.

도 13은 연속적인 TPCL(three-phase (solid-liquid-gas) contact line)이 있는 FG와 거친 나노 표면에 의해 불 연속적인 TPCL이 있는 VGNHs-45에서의 하이드라진 산화 메커니즘과 (도 13a 및 13b), VGNHs-45의 3D AFM 현미경 사진을 나타낸 것으로, 스케일 바는 300nm이다.

도 14는 하이드라진 산화 시 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 (VGNHs-60 (a) 및 VGNHs-45 (b)) 표면 상에 생성된 질소 가스 기포의 크기를 나타내는 디지털 이미지와 이들 기포에 상응하는 통계학적 분포 (VGNHs-60 (c) 및 VGNHs-45 (d))를 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매와 수평 성장 그래핀의 개시 전위와 질소 가스 기포의 크기 사이의 상관관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은 하이드라진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지에 관한 것으로, 수평 성장 그래핀 및 상기 수평 성장 그래핀의 일면으로부터 수직으로 직접 성장된 수직 성장 그래핀을 포함하는 촉매를 구비함으로써, 하이드라진과 접촉할 수 있는 촉매 활성 부위의 표면적이 매우 넓고, 하이드라진의 산화 효율이 우수하고, 질소 가스 기포에 의한 산화효율이 저해되지 않으며, 금속이 필수적으로 요구되지 않아 강알칼리성에서도 부식 안정성이 확보되는, 하이드라진 연료전지용 전극과 이를 포함하는 막 전극 집합체 및 연료전지에 관한 것이다.

[0032] 이하 도면을 참고하여, 본 발명의 실시예를 보다 구체적으로 설명하도록 한다. 다만, 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

- [0033] 본 명세서에서 '수평' 및 '수직'은 각각 수학적으로 수평 및 수직인 경우뿐만 아니라 통상의 기술자가 실질적으로 수평 및 수직으로 인정할 수 있는 경우까지 포함하는 의미이다.
- [0034] 본 명세서에서 '수평 성장 그래핀'은 당 분야에 공지된 방법으로 기판 상에 기판의 일면을 따라 수평 방향으로 성장된 그래핀을 의미하고, '수직 성장 그래핀'은 상기 기판 일면의 상방으로 성장된 그래핀을 의미하며, 그에 따라 수평 성장 그래핀과 수직 성장 그래핀은 그 성장 방향이 실질적으로 직교하는 관계를 갖는다.
- [0035] 본 명세서에서 위쪽, 상(부), 상면 등의 방향적인 표현은 그 기준에 따라 아래쪽, 하(부), 하면 등의 의미로 이해될 수 있다. 즉, 공간적인 방향의 표현은 상대적인 방향으로 이해되어야 하며 절대적인 방향을 의미하는 것으로 한정 해석되어서는 안 된다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드라진 연료전지용 전극은 면 형상의 수평 성장 그래핀 및 상기 수평 성장 그래핀의 일면으로부터 수직으로 성장된 수직 성장 그래핀을 포함하는 촉매를 구비한다.
- [0037] 도 1에는 본 발명에 따른 하이드라진 연료전지용 전극에 사용되는 촉매의 개략적인 단면도가 도시되어 있다.
- [0038] 본 발명의 하이드라진 연료전지용 전극의 촉매는 면 형상의 수평 성장 그래핀 (10)을 포함한다.
- [0039] 본 발명에 따른 수평 성장 그래핀 (10)은 면 형상을 가짐으로써 수직 성장 그래핀 (20)을 지지할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 있어서 면 형상의 수평 성장 그래핀 (10)이 수직 성장 그래핀 (20)을 지지하기 때문에 기체 확산층을 사용하지 않을 수도 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 수평 성장 그래핀 (10) 또는 수직 성장 그래핀 (20)이 갖는 단일 그래핀층의 적층 수는 특별히 제한되지는 않으나 적어도 2 층 이상일 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 수평 성장 그래핀 (10)은 다양한 기판 상에서 성장시킬 수 있으며, 용도에 따라 반도체, 전도체 등의 플렉서블 또는 비-플렉서블 기판에서 성장시킬 수 있다. 반도체일 경우 Si, GaAs, GaN, 실리콘(SiO₂), 석영(quartz), 유리(glass), 사파이어(Al₂O₃) 및 마이카(mica) 중에서 선택되는 적어도 하나로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 부도체인 경우, 기판은 PI(polyimide), PEEK(polyetheretherketon), PES(polyethersulfone), PEI(polyetherimide), PC(polycarbonate), PEN(polyethylenenapthalate) 또는 PET(polyester) 중에서 선택되는 적어도 하나로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 반도체일 경우 Si/SiO₂일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 전도체일 경우 Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Rh, Ir, Ta, Ti, W, U, V 및 Zr 중에서 선택되는 적어도 어느 하나로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 전술한 기판 외, 본 발명에서는 원하는 목적에 따라 다양한 재질의 기판을 사용할 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명의 하이드라진 연료전지용 전극의 촉매는 면 형상의 수평 성장 그래핀 (10)의 일면으로부터 수직으로 성장된 수직 성장 그래핀 (20)을 포함한다.
- [0043] 도 1에는 다수의 수직 성장 그래핀 (20)은 수평 성장 그래핀 (10)과 맞닿는 하부가 서로 연결된 형성된 형태가 도시되어 있으나, 본 발명에 있어서 다수의 수직 성장 그래핀 (20)이 수평 성장 그래핀 (10) 상에 서로 이격되어 형성된 구조를 가질 수도 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수직 성장 그래핀 (20)은 다수의 에지(edge) (30)를 포함할 수 있으며, 도 1에는 설명의 편의상 수직 성장 그래핀 (20)의 봉우리 부분을 에지 (30)로 도시하였으나, 본 발명에 있어서 수직 성장 그래핀 (20)의 다양한 부분에 에지 (30)가 존재하는 것을 제한하는 것은 아니다.
- [0045] 상기 에지 (30)가 수직 성장 그래핀 (20)에 다수 포함되면, 하이드라진과 접촉하는 표면적을 획기적으로 증가시킬 수 있고 에지가 하이드라진의 촉매를 촉진시키는 촉매 활성 부위로서 역할할 수 있어 하이드라진의 산화 효율을 증가시킬 수 있다. 또한, 상기 에지가 다수 포함됨으로써 초점기 효과가 발생할 수 있으며, 상기 초점기 효과는 불연속적인 삼상계면이 형성되도록 함으로써 하이드라진 산화로 발생하는 질소 가스 기포가 크게 형성되거나 축적되는 것을 막을 수 있으며, 이를 통해 하이드라진 산화 효율이 지속적으로 높게 유지될 수 있도록 도와준다. 또한, 초점기 효과는 수직 성장 그래핀 (20) 표면에 질소 가스 기포가 낮은 부착 에너지로 흡수되도록 하여, 본 발명의 촉매가 후술하는 전해질막 또는 기체 확산층으로부터 분리되는 것을 방지한다. 따라서, 본 발명의 촉매는 수직 성장 그래핀 (20)을 포함함으로써 초점기 효과에 의해 후술하는 하이드라진 연료전지 내에서 장시간 물리적으로 안정된 상태가 유지될 수 있다.
- [0046] 따라서, 다수의 에지 (30)가 형성되어 있는 수직 성장 그래핀 (20)을 촉매를 구비하는 본 발명의 하이드라진 연료전지용 전극에서는 질소 가스 기포의 축적의 발생을 방지할 수 있고 전극 표면으로부터 질소 가스 기포를 빠

르게 제거할 수 있어 궁극적으로는 높은 하이드라진 산화 효율을 나타낼 수 있다.

- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수직 성장 그래핀 (20)은 수평 성장 그래핀 (10)으로부터의 높이가 5 내지 50nm 일 수 있다. 상기 범위 내의 높이를 가지는 경우, 수직 성장 그래핀 (20)을 이루는 각 층의 그래핀 사이에 전기적인 네트워크가 형성되어 각 층 간의 결합을 더욱 견고히 할 수 있으며, 이를 통해 수직 성장 그래핀 (20)의 구조적 안정성을 증가시킬 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구조적 안정성의 증가 및 하이드라진 산화 효율을 향상 측면에서, 바람직하게는 수평 성장 그래핀 (10)으로부터의 수직 성장 그래핀의 높이가 10 내지 20nm일 수 있다. 이 경우 상기 높이 이하로 상호 연결된 수직 성장 그래핀 (20)을 구성하는 각 층의 그래핀 사이에 고밀도의 네트워크가 존재하게 되어 초고속 베이스 전도성을 제공할 수 있고, 이를 통해 전극의 피크에서 베이스로 전자 전달이 빠르게 촉진되어 궁극적으로 하이드라진 산화 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0049] 필요에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매는 하이드라진의 산화 효율을 더욱 증가시키기 위해 본 발명에 따른 수직 성장 그래핀 (20)에 금속 촉매를 도핑시킨 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 팔라듐, 루테튬, 코발트, 니켈, 철, 크롬, 구리, 주석, 이리듐, 몰리브덴, 텅스텐 및 티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 전이금속을 수직 성장 그래핀 (20)에 도핑시킬 수 있다. 예컨대, 상기 전이금속은 이황화몰리브덴일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0051] 도핑은 바인더를 사용하거나 별도의 바인더를 사용하지 않고 전이금속을 파우더 형태로 화학기상증착 방법을 사용함으로써 이루어질 수 있으나, 본 방법에 제한되지 않고 당업계에 공지된 방법을 사용하여 전이금속을 수직 성장 그래핀 (20)에 도핑시킬 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명에 따른 하이드라진 연료전지용 촉매는 수평 성장 그래핀 (10) 상에 상기 수직 성장 그래핀 (20)이 직접 성장되어 상기 수직 성장 그래핀 (20)을 고정시키기 위해 별도의 부재가 요구되지 않는다.
- [0053] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 촉매는 단일 촉매가 하이드라진 연료전지에 포함되는 촉매층을 형성할 수 있다.
- [0054] 전극의 촉매층이 단일 촉매로 구성되는 경우, 전극 (또는 촉매층)은 본 발명에 따른 수평 성장 그래핀 (10) 및 수직 성장 그래핀 (20) 만을 포함할 수 있다. 단일 촉매로 촉매층을 형성하는 경우, 별도의 담지체, 촉매 고정 기재가 요구되지 않아 하이드라진 연료전지 제조가 간편해지고, 단위 전지의 전체 길이가 짧아져 효율적인 공간 활용이 가능해진다. 그리고, 바인더와 혼합하여 기체 확산층 또는 전해질막의 일면에 도포하는 공정이 더 필요한 통상의 분말형 촉매(촉매 제조 공정과 촉매층 형성 공정이 별개)와는 달리 별도 촉매층 형성 과정이 요구되지 않는다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 수평 성장 그래핀 (10) 및 수직 성장 그래핀 (20)은 서로 독립적으로, 관능기를 포함하지 않는 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물 또는 이들의 혼합물 등으로 이루어질 수 있으나, 구체적으로는 관능기를 포함하지 않는 그래핀일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 전극의 촉매는 그래핀을 단독으로 또는 주요 촉매(후술하는 금속 도핑의 경우)로 사용함으로써, 금속 촉매를 사용하는 경우보다 높은 부식 안정성을 확보할 수 있고, 그에 따라 하이드라진 연료전지의 내구성을 증가시킬 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 하이드라진 연료전지용 전극이 단일 촉매로 형성되는 경우에는 촉매 전체가 그래핀 구조를 포함하고 있어 촉매로서 역할함과 동시에 이오노머로서 역할을 할 수 있어 별도의 이오노머가 요구되지 않을 수 있다.
- [0058] 다만, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이온의 전도성을 높이기 위해, 당분야에 알려진 이오노머가 전극에 더 포함될 수도 있다. 이 때 이오노머로는 나피온 이오노머, 탄화수소계 이오노머, 또는 술포네이티드 폴리트리플루오르에틸렌과 같은 술포화된 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0059] 본 발명의 하이드라진 연료전지용 전극은 Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 방법으로 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. PECVD에 의한 직접 성장은 금속 표면에서 그래핀을 성장시키는 방법에 비해 불필요한 이송 과정을 없앨 수 있고, 이를 통해 제조된 그래핀 표면에 폴리머 파편이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 절연체 상에서 직접 성장된 수직 성장 그래핀 (20)은 희생 금속을 사용 및 처리 없이 전극 재료로서 직접 사용될 수 있다.

- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 하이드라진 연료전지용 전극은 PECVD 방법으로 제조 시, 수직 성장 그래핀 (20)의 형성 온도를 700 내지 900℃로 설정할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0061] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 하이드라진 연료전지용 전극을 PECVD 방법으로 제조 시, 수직 성장 그래핀 (20)의 형성 시간을 30 내지 75분으로 설정할 수 있다.
- [0062] 상기 시간 범위 내로 수직 성장 그래핀 (20)을 성장시키면 상기 수직 성장 그래핀 (20) 상에 다수의 에지가 형성되어 촉매 활성 부위, 가스와 반응하는 표면적을 증가시킬 수 있고, 이를 통해 하이드라진의 산화 효율을 증가시킬 수 있다. 또한, 초협기 작용을 발생시킬 수 있어 질소 기포의 성장을 제한할 수 있고, 이를 통해 하이드라진의 산화 효율이 저해되는 것을 방지할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시예에 따르면, 하이드라진 산화 효율 증가 측면에서는 상기 시간 범위를 40 내지 50분으로 설정할 수 있다.
- [0063] 또한, 본 발명은 다른 양태는 전술한 하이드라진 연료전지용 전극을 포함하는 하이드라진 연료전지용 막 전극 집합체 (100) 및 이를 포함하는 하이드라진 연료전지를 제공한다.
- [0064] 도 2에는 본 발명의 연료전지의 적층 구조가 개략적으로 도시되어 있다.
- [0065] 본 발명에 따른 하이드라진 연료전지용 막 전극 집합체 (100)는 연료극 (40), 전해질막 (50) 및 공기극 (60)을 포함할 수 있다.
- [0066] 전술한 본 발명의 하이드라진 연료전지용 전극은 연료극 (40) 및 공기극 (60) 모두에 적용될 수 있으며, 바람직하게는 연료극 (40)으로 사용될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 하이드라진 연료전지용 전극 (40, 60)은 전극을 형성하는 촉매층이 하나의 상기 촉매로 형성되고, 상기 전극 촉매 중 수평 성장 그래핀 (10) 층이 전해질막 (50)과 접하도록 또는 수직 성장 그래핀 (20) 층이 전해질막 (50)과 접하도록 에 접하도록 배치될 수 있다.
- [0068] 만약, 수평 성장 그래핀 (10) 층이 전해질막(50)과 접하는 경우에는 수직 성장 그래핀 (20)의 에지가 하이드라진이 공급되는 기체 확산층 (70) 층에 보다 가깝게 접촉될 수 있다. 그에 따라 하이드라진 산화 효율을 극대화시킬 수 있고, 질소 가스 기포에 의한 하이드라진 산화 효율 감소를 방지할 수 있다.
- [0069] 또한, 수직 성장 그래핀 (20) 층이 전해질막(50)과 접하는 경우에는 수평 성장 그래핀 (10)이 기체 확산층 (70)의 역할을 할 수 있으므로 본 발명의 연료전지는 기체 확산층(70)을 구비하지 않을 수 있다.
- [0070] 전술한 바와 같은 본 발명의 전극을 포함하는 하이드라진 연료전지는 우수한 성능을 발휘할 수 있으며, 예를 들면 본 발명에 따른 전극 구조를 갖는 연료극 (40)은 전류밀도 값이 50mA cm^{-2} 의 스캔 속도와 전압 0V에서 10 내지 16mA cm^{-2} (vs. SCE)이거나, 개시전위 값이 -0.50 내지 -0.34V (vs. SCE)일 수 있다. 상기 개시전위 및 전류밀도 값을 가지는 경우, 산화 개시 전압이 매우 낮아 하이드라진 산화 속도가 더 빨라지며, 전류밀도가 매우 높아 하이드라진 산화로 인한 에너지 변환 효율도 높아진다.
- [0071] 공기극 (60)은 하이드라진 산화로 생성된 이온을 사용하여 산소를 환원시키는 역할을 한다. 공기극의 촉매로는 전술한 본 발명에 따른 촉매 또는 당분야에 공지된 촉매가 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0072] 전해질막 (50)은 이온 전도성을 가지는 고분자이면 당 분야에 알려진 통상적인 것을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 고분자는 측쇄에 술폰산기, 인산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체 등 양이온 교환기를 가지는 고분자일 수 있다.
- [0073] 기체 확산층 (70)은 도전성 및 80% 이상의 다공도를 갖는 기재라면 특별한 제한이 없이 사용할 수 있으며, 예컨대, 탄소페이퍼, 탄소천 및 탄소펠트 등의 도전성 부재를 사용할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 연료전지는 단일 또는 하나 이상의 연료전지가 집합된 스택으로 형성되어 사용될 수 있다.
- [0075] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0076] **비교예 1: 수평 성장 그래핀 (이하, 'FG')**

- [0077] FG는 플라즈마 강화 화학기상증착 (PEVCD) 방법을 사용하여 절연체 (SiO_2/Si)에 직접 성장시켰다. 구체적으로, 플라즈마 전력 50W에서 기판 온도는 3시간 동안 500°C 로 유지시키고, 챔버 압력을 10 mTorr로 유지하면서, 수소 (H_2 , 20 sccm) 및 메탄 (CH_4 , 2 sccm)을 주입하여 RF 플라즈마를 발생시킨 다음 시료를 3°C s^{-1} 의 냉각 속도로 실온에서 급속 냉각시켜 제조하였다.
- [0078] **비교예 2: 하이드라진 연료전지**
- [0079] 비교예 1에서 제조한 FG 및 절연체 기판을 추가 변형 없이 작용 전극으로 사용하였다. SCE (saturated calomel electrode)를 기준 전극으로 사용하고 흑연 막대를 상대 전극으로 사용하여 하이드라진 연료전지를 제조하였다.
- [0080] **실시예 1-1: 수평 성장 그래핀 및 수직 성장 그래핀 (45분 성장, 이하 'VGNHs-45')** 플라즈마 강화 화학기상증착 (PEVCD) 방법을 사용하여, 수평 성장 그래핀 및 상기 수평 성장 그래핀 상에 수직 성장 그래핀을 직접 성장시켜 수평 성장 그래핀 및 수직 성장 그래핀으로 구성된 촉매를 제조하였다.
- [0081] 전술한 비교예 1의 조건에서 온도를 750°C , 성장 시간을 45분 그리고 메탄의 흐름을 10 sccm으로 변경한 것을 제외하고, 비교예 1의 조건과 동일한 조건으로 VGNHs-45를 제조하였다.
- [0082] **실시예 1-2: 수평 성장 그래핀 및 수직 성장 그래핀 (60분 성장, 이하 'VGNHs-60')**
- [0083] 실시예 1-1의 제조 방법에서 성장 시간을 60분으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1-1의 제조 방법과 동일한 조건으로 VGNHs-60을 제조하였다.
- [0084] **실시예 2-1 및 2-2: 하이드라진 연료전지**
- [0085] 실시예 1-1 및 1-2에서 제조한 그래핀 촉매를 각각 작용 전극으로 사용하여 하이드라진 연료전지(실시예 2-1 및 2-2)를 제조하였다.
- [0086] **2. 실험예**
- [0087] **(1) 그래핀의 구조 측정**
- [0088] **1) 전계방출주사전자현미경 (The field-emission scanning electron microscope, FESEM) 촬영**
- [0089] 전계방출주사전자현미경으로는 JEOL JSM-7001F를 사용하였으며, FG 및 VGNHs-45의 촬영은 10kV의 가속 전압 조건 하에서 수행하였다 (도 3 및 도 4).
- [0090] 도 3은 FG와 VGNHs-45의 FESEM 이미지를 나타낸 것으로, 구체적으로, FG는 매우 매끄럽고 평평한 표면을 가진 것으로 확인되었으며 (도 3a 및 3b), VGNHs-45는 수직 방향의 나노시트 (nanosheet)가 매우 거칠게 기판 표면 전체를 덮고 있는 형상으로 형성되어 있는 것으로 확인되었다 (도 3c 및 3d).
- [0091] 도 4는 VGNHs-45와 VGNHs-60을 나타냈다. 구체적으로, 도 4a 및 4b (도 4a의 확대도)는 VGNHs-45를 나타냈으며, 도 4c 및 4d (도 4c의 확대도)는 VGNHs-60을 나타냈다. 도 4b와 4d를 비교한 결과, VGNHs-45가 VGNHs-60에 비해 더 많은 수직 방향의 나노시트가 형성되어 있는 것으로 나타났다.
- [0092] **2) 고해상도 투과 전자 현미경 (High resolution transmission electron microscope, HR-TEM) 촬영**
- [0093] 고해상도 투과 전자 현미경으로는 FEI Titan G2 60-300을 사용하였으며, VGNHs-45를 습식 직접전달 방법으로 TEM 그리드 상에 전사시킨 다음, 80 kV 가속 전압 조건 하에서 VGNHs-45를 촬영하였다 (도 3e).
- [0094] 도 3e에 나타난 바와 같이, VGNHs-45의 고해상도 투과 전자 현미경 (HR-TEM) 촬영 사진을 분석한 결과, VGNHs-45의 그래핀층 수가 6 내지 9층이며, 각 층의 간격은 0.34nm 이었다. 이는, VGNHs-45의 SEM 촬영 결과와 일치하였다.
- [0095] **3) Atomic Force Microscopy (AFM)을 사용한 그래핀의 표면 형태 측정**
- [0096] 전술한 비교예 및 실시예의 그래핀 표면 형태는 AFM (PSIA, XEI100)으로 측정하였다 (도 5 및 도 6).
- [0097] 도 5에는 FG와 VGNHs-45를 비교한 데이터를 나타냈다. 도 5에 나타난 바와 같이, FG는 평균 높이가 2 nm 인 상호 연결된 그래핀 시트가 SiO_2/Si 상에서 매우 부드럽고 평평한 표면을 보이는 것으로 확인되었다 (도 5a).
- [0098] 그러나, FG와는 달리 VGNHs-45는 평균 10 내지 20nm 사이의 높이로 성장하였고, 일부는 30nm 가 넘는 높이로 성

장한 것으로 확인되었다 (도 5b 및 5c). 또한, VGNHs-45는 평균 15nm의 높이로 SiO₂표면에 성장된 것을 확인하였으며, 수많은 나노 단위의 골짜기와 봉우리를 가지는 것으로 확인되었다 (도 5d 및 도 5e).

[0099] 도 6에는 VGNHs-45 (a)와 VGNHs-60 (b)의 AFM 이미지를 비교한 데이터를 나타냈다. 도 6에 나타난 바와 같이, VGNHs-45가 더 뾰족하고 밀도가 높은 나노 언덕을 보유하고 있었으며, 이를 통해 하이드라진 산화를 위한 많은 수의 촉매 활성 사이트를 제공한 것으로 확인되었다.

[0100] 상기 나노 언덕은 상호 연결되어 있는 형태를 가지고 있었으며, 이러한 네트워크 형성을 통해 각각의 그래핀 층 간 결합이 더욱 견고하게 형성됨에 따라 이들 그래핀의 구조적 안정성이 향상될 수 있을 것으로 판단되었다.

[0101] 다만, AFM 이미지를 확인한 결과, VGNHs-60에서 형성된 에지는 VGNHs-45에서 형성된 에지보다 훨씬 넓은 것으로 확인되었다. 즉, 성장 시간이 길어질수록 에지가 더 넓어져 전체 표면적이 감소하는 결과를 가져오는 것으로 확인되었다.

[0102] 4) X-선 광전자 분광기 및 라만 분광기를 통한 그래핀의 구조 측정

[0103] 또한, 전술한 비교예 및 실시예의 그래핀의 구조는 라만 분광기 (Renishaw inVia)를 사용하여 측정하였다. 라만 분광기로는 파장 514.5nm의 Renishaw inVia 라만 분광기를 사용하였다 (도 7).

[0104] 도 7에 나타난 바와 같이, VGNHs-45 및 FG의 라만 스펙트럼을 분석한 결과, 두 그래핀 모두에서 D 밴드는 ~1350cm⁻¹에 위치하는 반면, G 및 2D 밴드는 각각 ~1580cm⁻¹ 및 2700cm⁻¹에 위치하였다. 라만 스펙트럼으로부터 명확한 2D 피크의 존재를 확인하였으며, 이를 통해 VGNHs-45 및 FG 모두에서 그래핀층이 형성된 것을 확인하였다.

[0105] (2) 하이드라진 연료 전지의 전기 화학적 특성

[0106] 하이드라진 연료전지의 전기 화학적 특성의 측정은 Biologic SP-300 워크 스테이션을 사용하여 수행하였다.

[0107] 1) 하이드라진 연료전지의 전류 밀도 및 개시전위 측정

[0108] FG, VGNHs-45 및 VGNHs-60의 하이드라진 산화 촉매 활성은 50mM 히드라진 일산화물을 함유하는 0.1 M KOH 용액에서 순환전압전류곡선(Cyclic voltammogram, CVs)을 기록하여 전류 밀도와 개시 전위를 측정함으로써 평가하였다 (도 8).

[0109] 도 8에 나타난 바와 같이, VGNHs-45의 하이드라진 산화를 위한 개시전압은 -0.42V (vs. SCE)였으며, FG는 -0.21V (vs. SCE)로 나타나, VGNHs-45의 개시전압이 FG에 비해 매우 낮은 것으로 확인되었다. 또한, VGNHs-45의 전류 밀도의 증가는 FG보다 매우 뚜렷하였다 (도 8a 및 도 9). 특히, 도 8a의 부분 확대도인 도 9에 나타난 바와 같이, VGNHs-45의 전류 밀도 증가는 약 -0.3V (vs. SCE)에서 급격히 증가한 것으로 나타났다.

[0110] 또한, 다양한 전압에서 FG, VGNHs-45 및 VGNHs-60의 전류 밀도를 비교한 결과, VGNHs-60이 FG보다는 전류 밀도가 높았으나 VGNHs-45보다는 낮은 것으로 나타나 VGNHs-45의 전류 밀도가 이들 중 가장 우수한 것으로 나타났다 (도 8b). 이는 VGNHs-45에 비해 VGNHs-60의 성장시간이 길어짐에 따라 나노 언덕이 수직 방향이 아닌 수평 방향으로 넓게 형성됨으로써 표면적이 넓어짐에 따라 전류 밀도 또한 VGNHs-45보다 낮은 것으로 판단된다.

[0111] 또한, FG와 VGNHs-45는 약 5000초가 지난 후에도 초기 전류 밀도의 80% 이상을 유지할 수 있는 것으로 나타나, 하이드라진 산화에 적합한 안정성을 갖는 것으로 확인되었다 (도 8d).

[0112] 또한, FG와 VGNHs-45의 하이드라진 산화 시 온도의 효과를 확인하기 위해 다양한 온도 조건에서 순환전압전류곡선을 얻었으며 (도 10a 및 도 11a), 얻어진 그래프 값을 변환하여 각 그래핀에 대한 활성화 에너지 값을 계산하였으며 이를 통해 수평 성장 그래핀과 VGNHs-45의 반응 속도를 비교하였다 (도 10b 및 도 11b). 여기서 도 10은 FG를, 도 11은 VGNHs-45를 나타내는 것이다. 활성화 에너지 값은 아레니우스 방정식에 따라 계산하여 산출하였다.

[0113] 도 10a 및 도 11a에 나타난 바와 같이, 수평 성장 그래핀 및 VGNHs-45 모두 온도가 증가함에 따라 전류밀도가 급격히 증가하는 순환전압전류 그래프의 형태가 나타났으나, 그 증가의 정도에 있어서는 VGNHs-45가 수평 성장 그래핀에 비해 월등히 높았다.

[0114] 도 10b 및 도 11b의 그래프의 값을 사용하여 계산한 활성화 에너지 값은 FG의 경우 39.28kJ mol⁻¹이고, VGNHs-45의 경우 18.07kJ mol⁻¹로 나타났다. 즉, VGNHs-45 전극이 FG 전극에 비해 매우 낮은 활성화 에너지가 관찰되

었으며, 이는 VGHHs-45의 하이드라진 산화에 대한 반응속도가 FG에 비해 더 빠르다는 것을 의미한다.

[0115] 위 결과는 실제로 VGNHs-45 전극이 FG에 비해 하이드라진 산화에 대한 더 빠른 반응속도를 갖는다는 것을 나타내는 것을 의미한다. 그리고, VGNHs-45의 활성화 에너지 값은 하이드라진 산화에 사용되는 다른 금속 촉매(예컨대, 백금 촉매)의 전극 값과 유사한 것으로, VGNHs-45는 상기 금속 촉매를 대체할 수 있다는 것을 암시한다.

[0116] 2) 하이드라진 연료 전지의 반응 속도 평가

[0117] 전극 화학 물질의 하이드라진 산화 반응의 전극 반응 속도를 연구하기 위하여 전기 화학적 임피던스 분광을 추가로 수행하였다 (도 8c).

[0118] 도 8c에 나타난 바와 같이, FG 및 VGNHs-45 모두에서 유사한 모양의 Nyquist 그래프가 관찰되었으나, VGNH-45의 반원이 FG에 비해 더 작은 것으로 나타났다. 이는, VGNHs-45가 FG에 비해 훨씬 낮은 전하 이동 저항값 (등가 회로에서 나온 R_{ct})을 가지고 있어 궁극적으로 하이드라진 산화에 있어 VGNHs-45가 FG에 비해 더 빠른 반응속도를 나타낼 수 있는 것을 의미한다.

[0119] 3) 하이드라진 연료전지의 초점기작용 및 이의 질소 가스 기포 제거 평가

[0120] FG와 VGNHs-45의 초점기 효과를 정량적으로 비교하기 위해 현미경 (Olympus, BX-51)에 장착된 고속 CCD 카메라로 VGNHs-45 및 FG에 의한 하이드라진 산화 동안 전극 표면에 생성된 N_2 기포의 크기를 촬영하고, 촬영된 기포의 크기에 상응하는 통계분포를 도 12e 및 12f에 제시하였다.

[0121] 도 12에 나타난 바와 같이, FG의 경우 N_2 거품은 전극 표면에서 제거되기 전에 평균 직경이 약 $300\mu m$ 의 큰 사이즈로 성장한 반면 (도 12d 및 도 12f), VGNHs-45의 경우 N_2 거품은 평균 직경이 약 $40\mu m$ 의 제한된 크기 (FG와 비교하여 약 8배 차이)로 남아있었다 (도 12a 내지 도 12c 및 12e).

[0122] 더욱이, 특정 영역에서는 수많은 작은 기포가 VGNHs-45의 표면에서 발견되었으나, FG의 표면에서는 오직 한 개의 커다란 기포만 발견되었다. VGNHs-45 표면에서의 수많은 밀집된 작은 거품의 존재는 FG와 비교하였을 때 하이드라진 산화에 있어 사용 가능한 촉매 활성 부위가 많다는 것을 의미한다.

[0123] 도 13은 연속적인 TPCL(three-phase (solid-liquid-gas) contact line)이 있는 FG와 거친 나노 표면에 의해 불연속적인 TPCL이 있는 VGNHs-45에서의 하이드라진 산화 메커니즘과 (도 13a 및 13b), VGNHs-45의 3D AFM 현미경 사진을 확대하여 하이드라진 산화에 사용할 수 있는 수많은 밀집된 에지를 가진 나노 언덕을 나타낸 것이다 (도 13c 및 13d).

[0124] 도 12 및 13에 나타난 바와 같이, 불연속적인 TPCL을 가지고 있음으로써, VGNHs-45에서는 작은 사이즈의 가스 기포가 발생하며, 전극 표면에 기포의 부착력이 작아져 이들 기포는 표면을 빠르게 빠져나간다. 이를 통해, 하이드라진의 산화에 대하여 전극의 전류 밀도를 향상시킬 수 있다. 수직 성장 그래핀에서 불연속적인 TPCL은 매우 거친 나노스케일 형태의 나노 언덕 때문에 발생한다. 즉, 나노 언덕 형태는 VGNHs-45 전극 표면에 질소 가스 기포가 부착되는 것을 방지하여 VGNHs-45의 하이드라진 산화에 대한 산화 효율을 향상시킨다.

[0125] 도 14는 하이드라진 산화 시 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 (VGNHs-60 (a) 및 VGNHs-45 (b)) 표면 상에 생성된 질소 가스 기포의 크기를 나타내는 디지털 이미지와 이들 기포에 상응하는 통계학적 분포 (VGNHs-60 (c) 및 VGNHs-45 (d))를 나타낸 것으로, 도 14에 나타난 바와 같이, VGNHs-45와 VGNHs-60에서 발생하는 기포의 크기를 비교한 결과, VGNHs-45에서 발생한 기포의 크기가 VGNHs-60의 것에 비해 더 작은 것을 확인하였다.

[0126] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 (VGNHs-45, VGNHs-60)와 수평 성장 그래핀의 개시 전위와 질소 가스 기포의 크기 사이의 상관관계를 나타낸 그래프로, 도 15에 나타난 바와 같이, 거품이 증가함에 따라 개시 전위 값이 양의 값으로 이동하는 것을 확인하였다.

[0127] 즉, VGNHs-45가 VGNHs-60에 비해 발생된 기포의 크기가 작아 개시 전위 값이 더 작다는 것을 의미하며, 이를 통해 VGNHs-45의 하이드라진 산화 효율이 VGNHs-60에 비해 더 우수하다는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

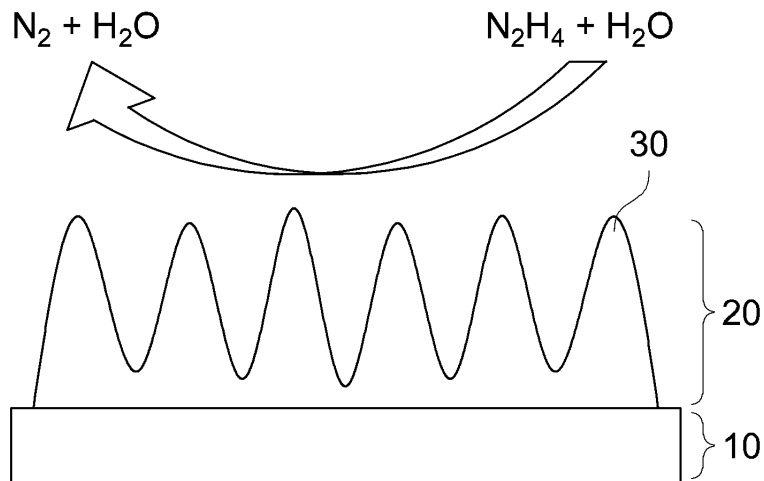
[0128] 10: 수평 성장 그래핀

20: 수직 성장 그래핀

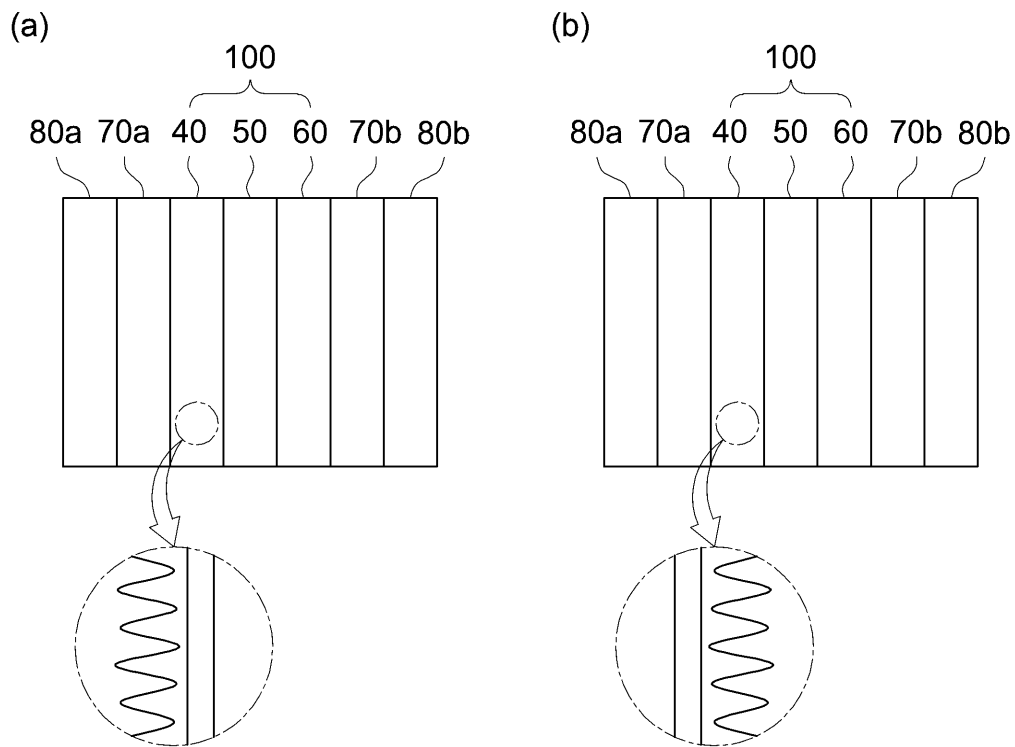
- 30: 에지
- 40: 연료극
- 50: 전해질막
- 60: 공기극
- 70a, 70b: 기체 확산층
- 80a, 80b: 분리층
- 100: 막 전극 접합체

도면

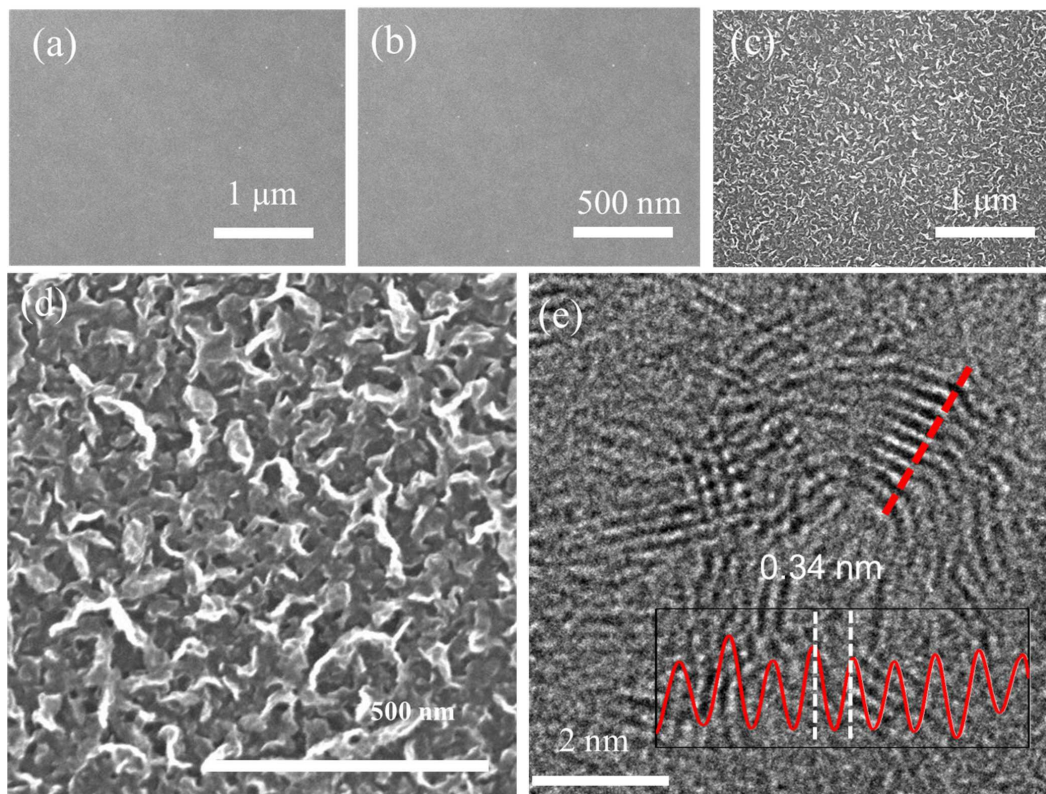
도면1



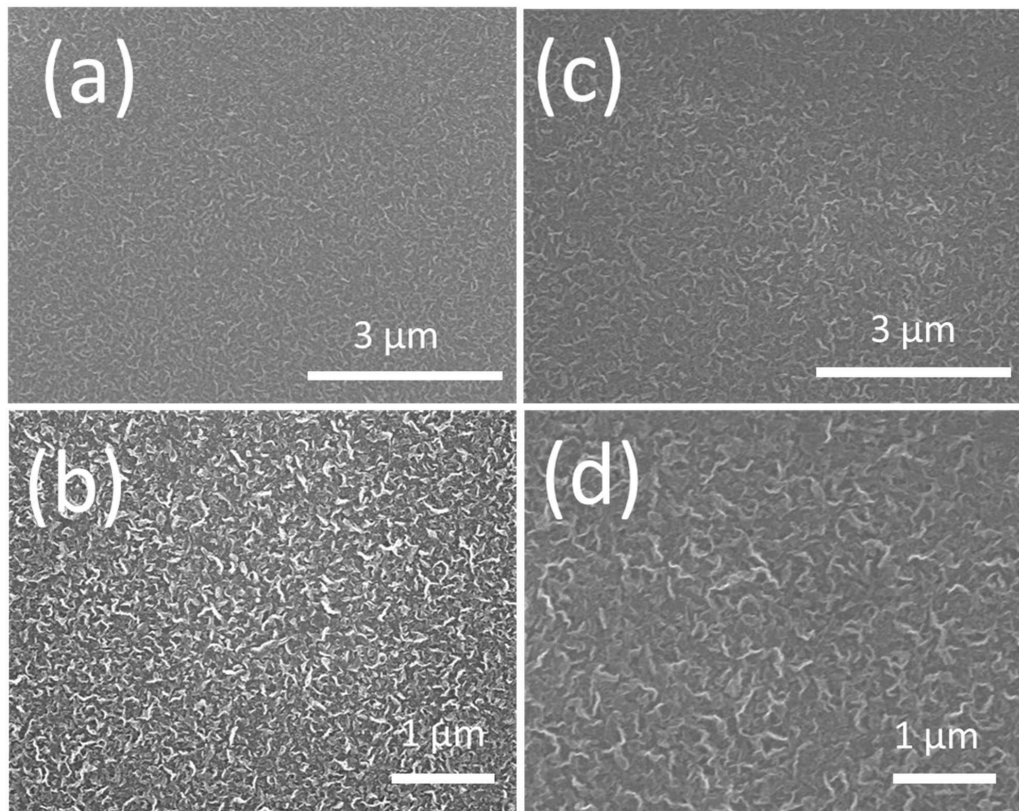
도면2



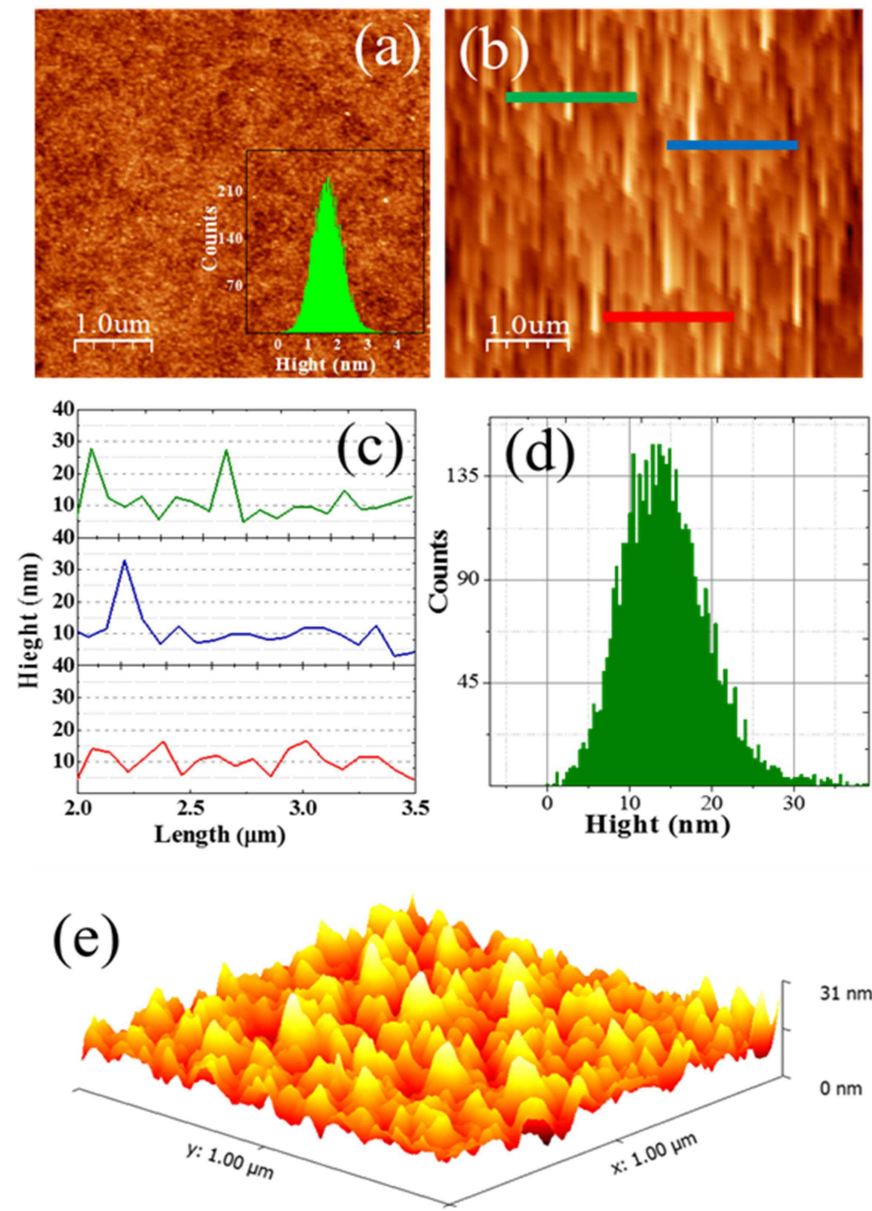
도면3



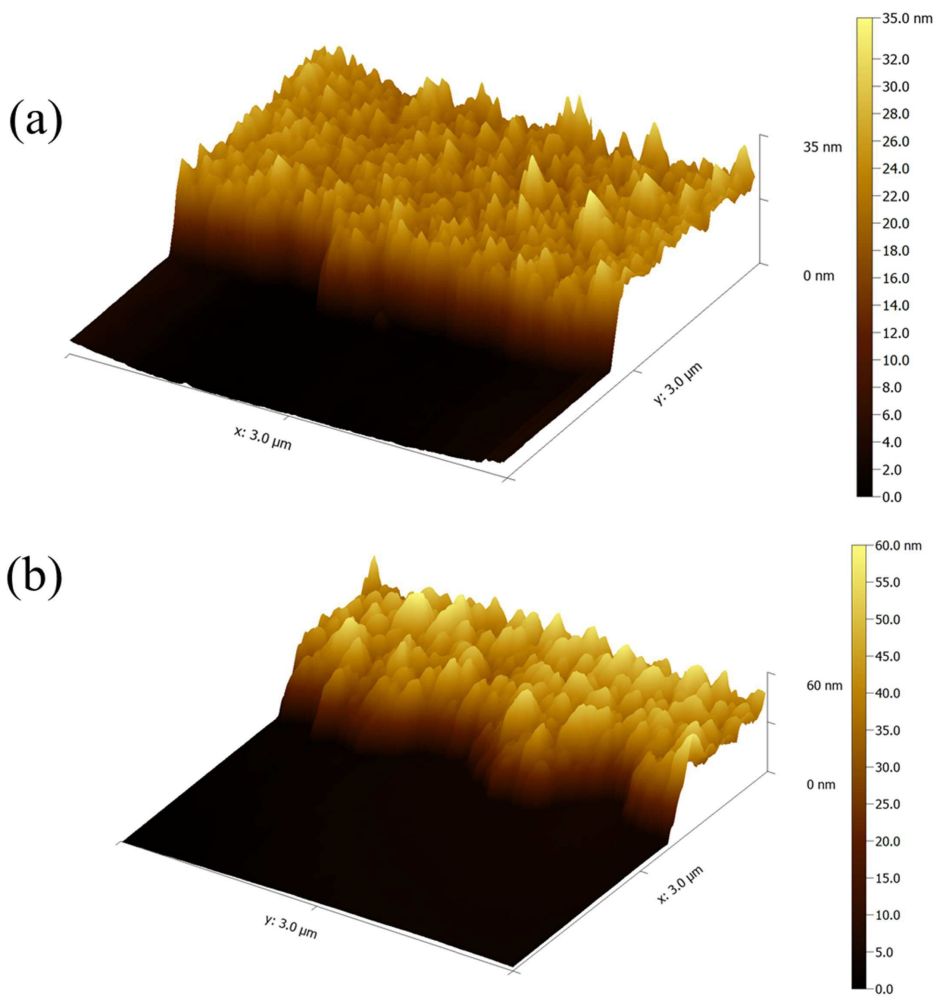
도면4



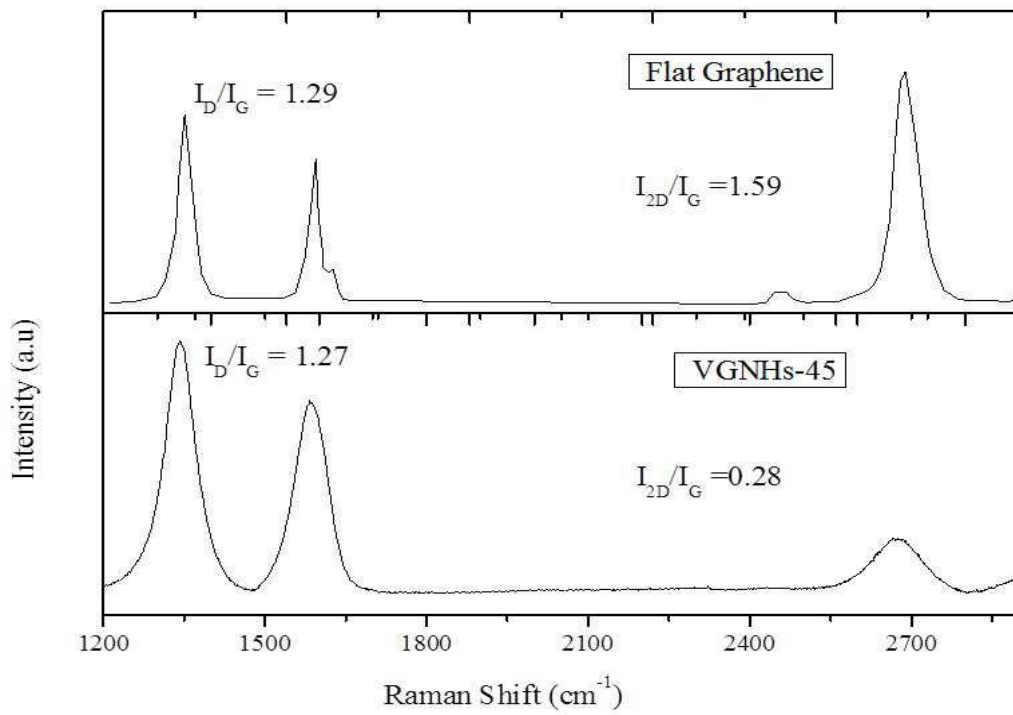
도면5



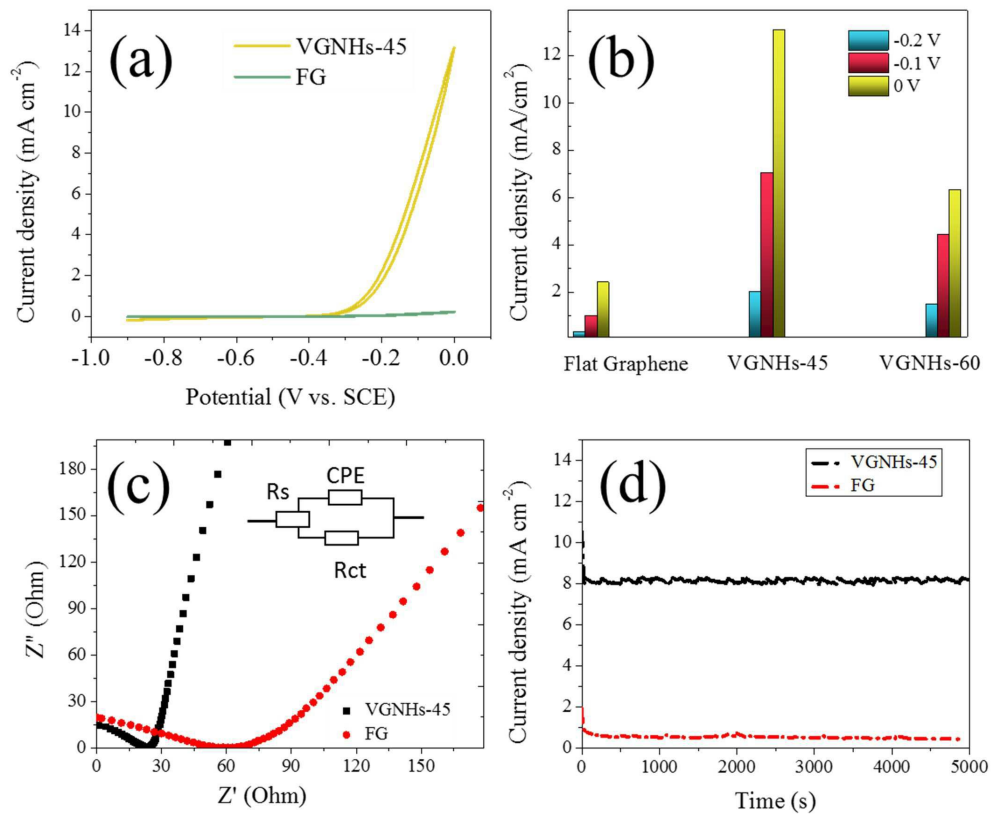
도면6



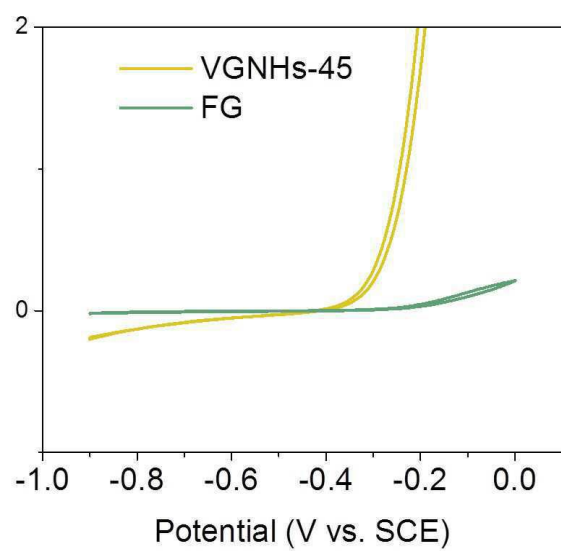
도면7



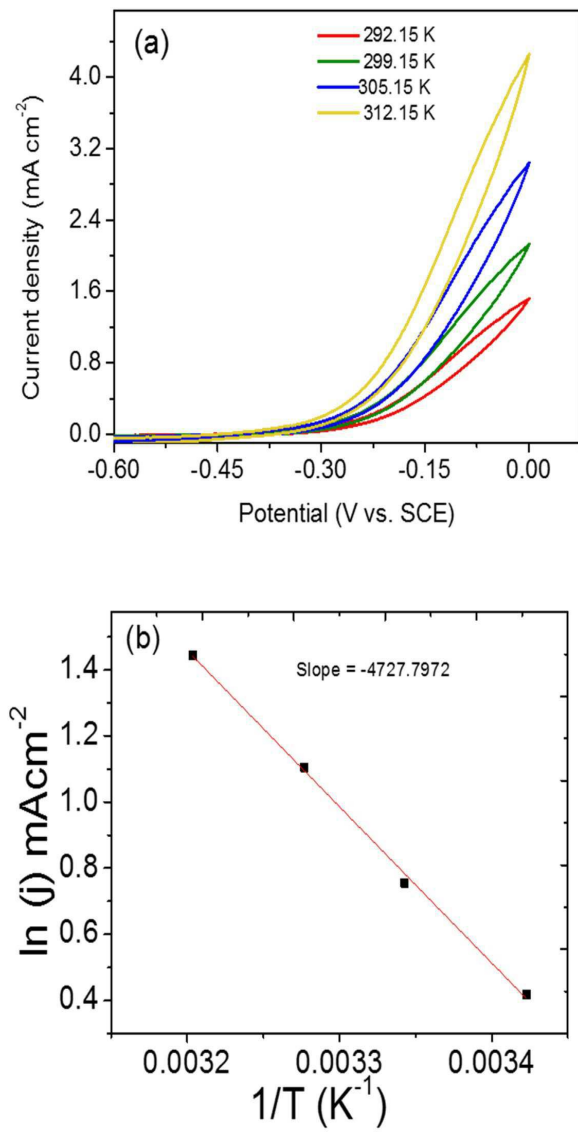
도면8



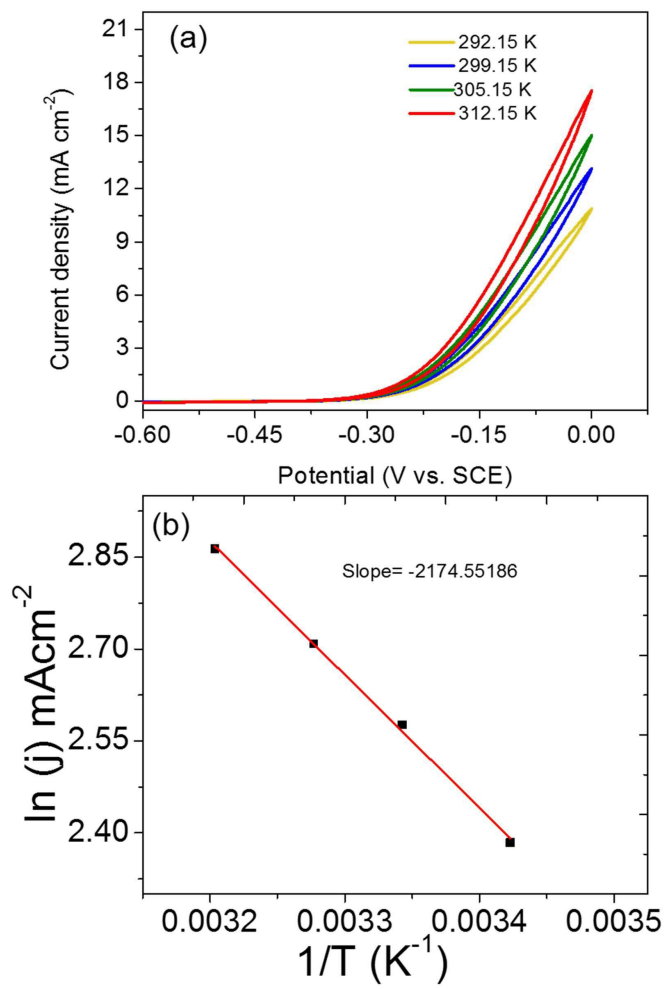
도면9



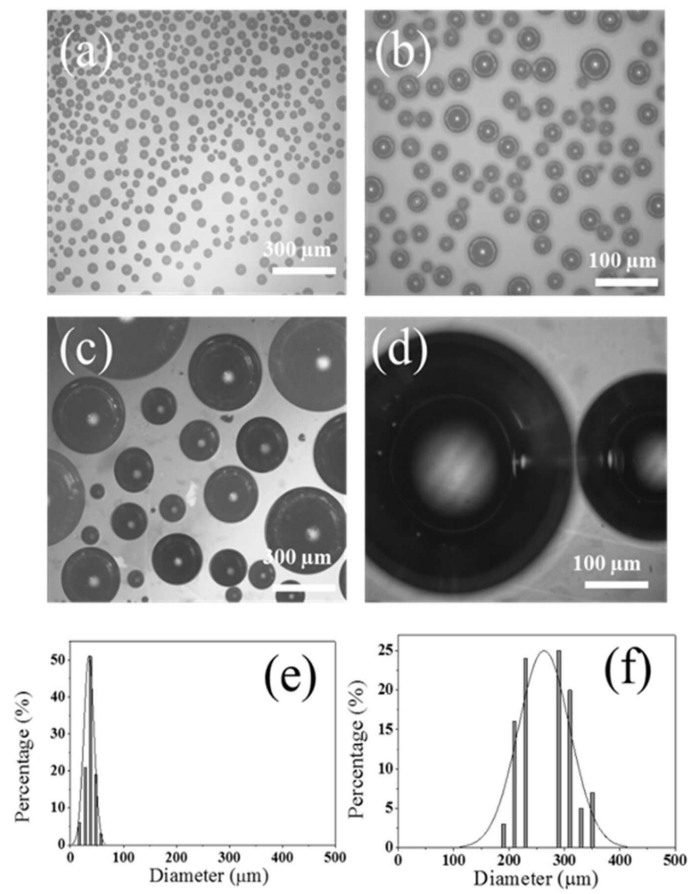
도면10



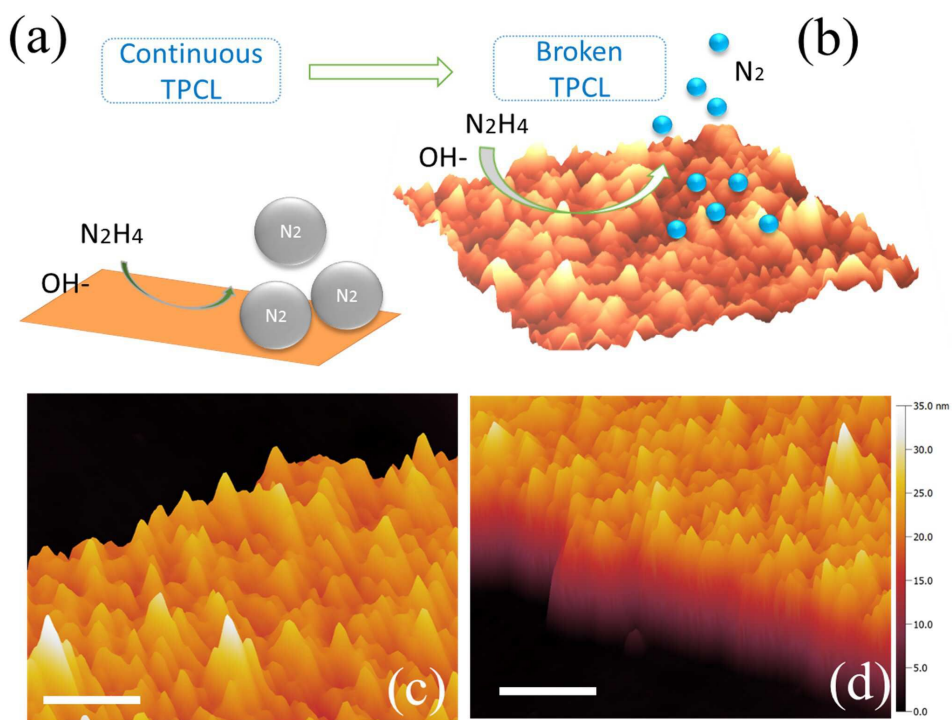
도면11



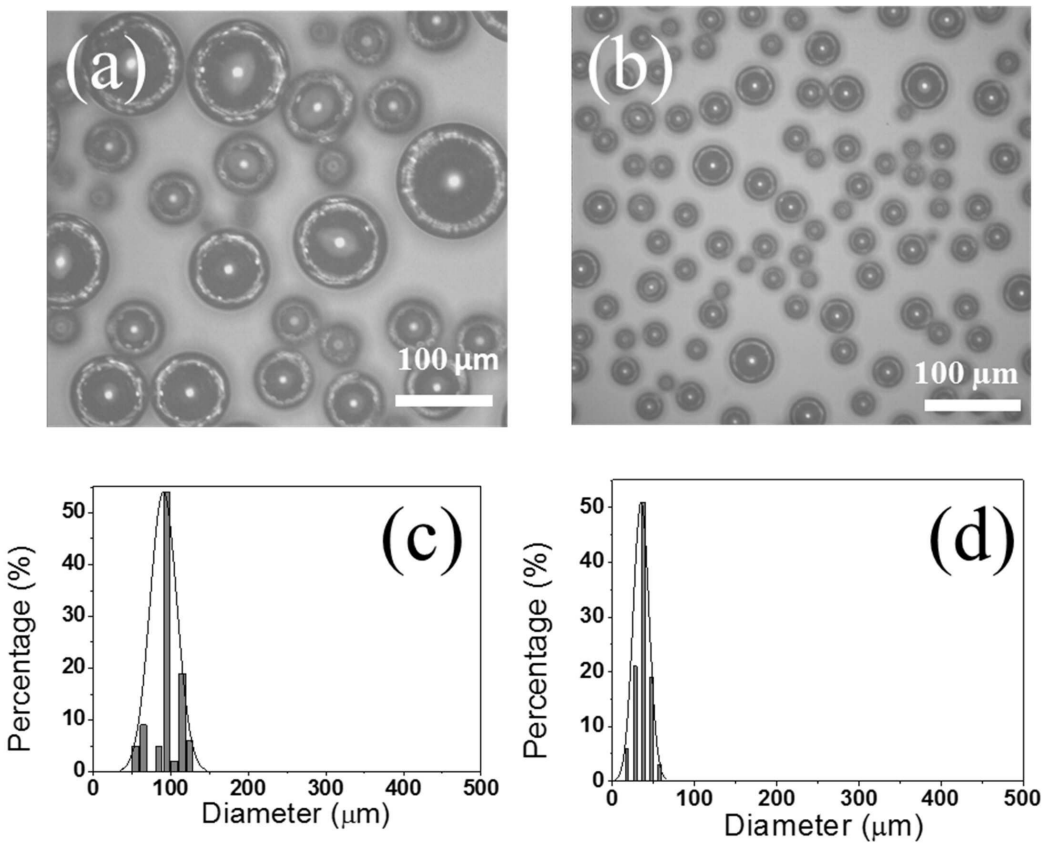
도면12



도면13



도면14



도면15

