

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0074057
(43) 공개일자 2024년05월28일(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
H01M 4/86 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0155158
(22) 출원일자 2022년11월18일
심사청구일자 2022년11월18일(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김용찬
서울특별시 강북구 숭실로 174, 111동 802호(미아동, SK북한산시티아파트)
김지현
서울특별시 송파구 송파대로49길 25, 301호 (석촌동, 삼구월드빌)
양원석
서울특별시 동대문구 약령시로5길 33-2, 301호 (제기동)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 15 항

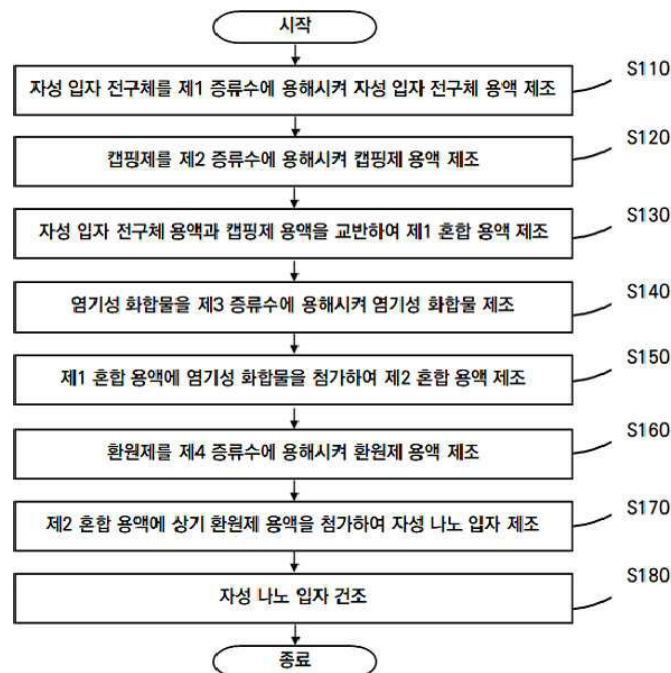
(54) 발명의 명칭 자성 나노 입자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 자성 나노 입자, 이를 포함하는 고분자 전해질 연료전지

(57) 요약

본 발명은 자성 나노 입자의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 자성 나노입자를 개시한다. 본 발명은 자성 입자 전구체를 증류수에 용해시켜 자성 입자 전구체 용액을 제조하는 단계; 캡핑제를 증류수에 용해시켜 캡핑제 용액을 제조하는 단계; 상기 자성 입자 전구체 용액과 상기 캡핑제 용액을 교반하여 제1 혼합 용액을 제조하는 단계;

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



계; 염기성 화합물을 증류수에 용해시켜 염기성 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 혼합 용액에 상기 염기성 화합물을 첨가하여 제2 혼합 용액을 제조하는 단계; 환원제를 증류수에 용해시켜 환원제 용액을 제조하는 단계; 상기 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계; 및 상기 자성 나노 입자를 건조하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 제2 혼합 용액을 제조하는 단계 및 상기 자성 나노 입자를 제조하는 단계 중 적어도 어느 하나는 기계식 교반기(mechanical stirrer)를 이용하여 교반되는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

B22F 2301/15 (2013.01)
B22F 2304/054 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
B82Y 99/00 (2013.01)
H01M 2004/8689 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711156113
과제번호	2020R1A2C2008539
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(이공)(유형1-2)중견연구(연평균연구비 1억원~2억원 이내)
연구과제명	Novel magneto-aerodynamic 효과를 이용한 PEMFC ORR 성능 향상 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

자성 입자 전구체를 증류수에 용해시켜 자성 입자 전구체 용액을 제조하는 단계;

캡핑제를 증류수에 용해시켜 캡핑제 용액을 제조하는 단계;

상기 자성 입자 전구체 용액과 상기 캡핑제 용액을 교반하여 제1 혼합 용액을 제조하는 단계;

염기성 화합물을 증류수에 용해시켜 염기성 용액을 제조하는 단계;

상기 제1 혼합 용액에 상기 염기성 화합물을 첨가하여 제2 혼합 용액을 제조하는 단계;

환원제를 증류수에 용해시켜 환원제 용액을 제조하는 단계;

상기 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계; 및

상기 자성 나노 입자를 건조하는 단계;

를 포함하고,

상기 제1 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 제2 혼합 용액을 제조하는 단계 및 상기 자성 나노 입자를 제조하는 단계 중 적어도 어느 하나는 기계식 교반기(mechanical stirrer)를 이용하여 교반되는 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 제2 혼합 용액을 제조하는 단계 및 상기 자성 나노 입자를 제조하는 단계 중 적어도 어느 하나는,

균질기(homogenizer)를 이용하여 추가적으로 교반되는 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계는,

환류(reflux)기를 이용하여 상기 제2 혼합 용액에 포함되는 증류수의 양이 조절하는 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 자성 입자 전구체 용액과 상기 캡핑제 용액의 부피비는 0.8:1 내지 1.2:1인 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자성 입자 전구체는 코발트염, 니켈염 및 철염 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 캡핑제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 브롬화세틸트리메틸암모늄 (CTAB) 및 폴리비닐알콜(PVA) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 염기성 용액의 중량비는 상기 제1 혼합 용액에 대하여 30 중량% 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 염기성 화합물은 NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH 및 NH_4OH 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계의 공정 온도는 60 °C 내지 100 °C인 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계에서,

상기 환원제 용액은 적가(dropwise)되고,

상기 적가 속도는 8 ml min^{-1} 내지 12 ml min^{-1} 인 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 환원 용액의 중량비는 상기 제2 혼합 용액과 상기 환원용액의 총합에 대하여 20 중량% 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 환원제는 히드라진, LiAlH_4 , NaBEt_3H , LiBEt_3H , NaBH_4 , 트리에탄올아민, 보란 및 히드록시아민, 시트르산염(Citrate) 및 CaH_2 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법에 따라 제조되고,

다중 자화 도메인(multi-domain) 영역을 갖는 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 자성 나노 입자의 크기는 9 nm 내지 22 nm 인 것을 특징으로 하는 자성 나노 입자.

청구항 15

서로 대향하여 위치하는 캐소드와 애노드; 및

상기 캐소드와 상기 애노드의 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하고,

상기 캐소드는 캐소드 기재와 상기 캐소드 기재 위에 위치하는 캐소드 촉매층을 포함하며,

상기 캐소드 촉매층은 상기 제13항에 따른 자성 나노 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 연료 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자성 나노 입자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 자성 나노 입자, 이를 포함하는 고분자 전해질 연료전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 증류수 및 캡핑제를 사용하여 자화되지 않은 상태의 자성 나노 입자를 제조할 수 있는 자성 나노 입자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 자성 나노 입자, 이를 포함하는 고분자 전해질 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 코발트 분말은 야금산업, 자성합금, 전자, 공구, 화학촉매, 염료 등의 재료로 널리 사용되고 있다. 최근 전자, 정밀산업, 전지 등의 첨단산업 분야가 발전함에 따라 제품의 소형화 및 고성능화를 요구하게 되었고, 이러한 요구를 충족시키기 위해 입자의 미립 및 초미립 금속 분말제조에 관한 연구가 활발히 진행중에 있다.

[0004] 종래의 코발트 분말의 제조방법에는 수소환원법, 습식환원법 및 열분해법이 있다. 이때, 수소환원법은 800℃ 정도의 고온 및 고압의 공정 조건에서 수소 가스를 넣어 분말을 제조하는 방법으로 불순물이 적은 마이크로 크기의 코발트 입자 제조가 가능하다. 그러나, 이러한 수소환원법은 환원 반응 과정에서 입자간 융합과 응집으로 인해서 분급 공정 및 분쇄공정을 필요로 하는 문제가 있다.

[0005] 한편, 습식환원법은 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)과 같은 유기용매를 상대적으로 높은 150℃의 고온에서 환원제에 의해 분말을 제조하는 방법으로서, 코발트 입자의 형상제어, 균일한 환원 반응 속도의 제어에 의해 구형 입자와 균일한 입도 제어가 가능한 이점이 있다. 그러나, 습식환원법은 코발트 입자와 미반응 화합물의 여과 및 세척과정에서 발생하는 불필요한 폐기물에 의하여 수소 환원법에 비해 낮은 순도를 갖는다.

[0006] 또한, 일반적으로 습식환원법에서 환원제로 사용되는 NaBH_4 는 물을 용매로 하는 Co 합성과정에서 CoB를 결과물로 만들어 내기 때문에 이를 억제하기 위해 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol), 에탄올(Ethanol) 등이 용매로 활용

용되기 때문에 합성과정에서 용매로 인한 비용이 많이 들게 된다.

- [0007] 열분해법은 용액을 분무시킨 다음, 액적을 운반기체에 의해 고온의 반응기로 주입하여, 액적 내의 용매의 증발에 의해 농도가 높아짐에 따라 용질의 석출을 일으켜 건조된 용질의 열분해를 통해 입자를 제조하는 방법이다.
- [0008] 이와 같이, 종래의 코발트 분말 제조방법은 비교적 고온, 고압 및 유기용매가 필요함에 따라 코발트 분말의 제조시 많은 공정 비용이 소요되는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1252058호, "분산도가 우수한 슬러리 환원법을 이용한 코발트 분말 제조 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 실시예는 기존에 사용되는 에틸렌 글리콜이나 에탄올 대신 증류수를 용매로 사용하여 용매로 인한 제조 비용을 낮출 수 있는 자성 나노 입자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 자성 나노 입자, 이를 포함하는 고분자 전해질 연료전지를 제공하고자 한다.
- [0012] 본 발명의 실시예는 캡핑제를 첨가함으로써 자성 나노 입자와의 결합을 유도함으로써 합성 중 추가적인 핵성장 및 자성 나노 입자 간의 응집 현상을 억제하여 큰 표면적을 가지는 자성 나노 입자를 제조할 수 있는 자성 나노 입자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 자성 나노 입자, 이를 포함하는 고분자 전해질 연료전지를 제공하고자 한다.
- [0013] 본 발명의 실시예는 기계식 교반기를 이용하여 자화를 할 수 있는 영역인 다중 자화 도메인(multi-domain) 영역을 갖는 가장 작은 크기의 자성 나노 입자를 제조할 수 있는 자성 나노 입자의 상자자성 나노 입자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 자성 나노 입자, 이를 포함하는 고분자 전해질 연료전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 입자 전구체를 증류수에 용해시켜 자성 입자 전구체 용액을 제조하는 단계; 캡핑제를 증류수에 용해시켜 캡핑제 용액을 제조하는 단계; 상기 자성 입자 전구체 용액과 상기 캡핑제 용액을 교반하여 제1 혼합 용액을 제조하는 단계; 염기성 화합물을 증류수에 용해시켜 염기성 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 혼합 용액에 상기 염기성 화합물을 첨가하여 제2 혼합 용액을 제조하는 단계; 환원제를 증류수에 용해시켜 환원제 용액을 제조하는 단계; 상기 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계; 및 상기 자성 나노 입자를 건조하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 제2 혼합 용액을 제조하는 단계 및 상기 자성 나노 입자를 제조하는 단계 중 적어도 어느 하나는 기계식 교반기(mechanical stirrer)를 이용하여 교반된다.
- [0016] 상기 제1 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 제2 혼합 용액을 제조하는 단계 및 상기 자성 나노 입자를 제조하는 단계 중 적어도 어느 하나는, 균질기(homogenizer)를 이용하여 추가적으로 교반될 수 있다.
- [0017] 상기 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계는, 환류(reflux)기를 이용하여 상기 제2 혼합 용액에 포함되는 증류수의 양을 조절할 수 있다.
- [0018] 상기 자성 입자 전구체 용액과 상기 캡핑제 용액의 부피비는 0.8:1 내지 1.2:1일 수 있다.
- [0019] 상기 자성 입자 전구체는 코발트염, 니켈염 및 철염 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 캡핑제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 브롬화세틸트리메틸암모늄 (CTAB) 및 폴리비닐알콜(PVA) 중 적어도 어느

하나를 포함할 수 있다.

- [0021] 상기 염기성 용액의 중량비는 상기 제1 혼합 용액에 대하여 30 중량% 내지 50 중량%일 수 있다.
- [0022] 상기 염기성 화합물은 NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH 및 NH_4OH 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계의 공정 온도는 60 °C 내지 100 °C일 수 있다.
- [0024] 상기 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계에서, 상기 환원제 용액은 적가(dropwise)되고, 상기 적가 속도는 8 ml min^{-1} 내지 12 ml min^{-1} 일 수 있다.
- [0025] 상기 환원 용액의 중량비는 상기 제2 혼합 용액과 상기 환원용액의 총합에 대하여 20 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0026] 상기 환원제는 히드라진, LiAlH_4 , NaBH_4 , LiBH_4 , NaBH_4 , 트리에탄올아민, 보란 및 히드록시아민, 시트르산 염(Citrate) 및 CaH_2 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자는 다중 자화 도메인(multi-domain) 영역을 갖는다.
- [0028] 상기 자성 나노 입자의 크기는 9 nm 내지 22 nm 일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지는 서로 대향하여 위치하는 캐소드와 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 애노드의 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하고, 상기 캐소드는 캐소드 기재와 상기 캐소드 기재 위에 위치하는 캐소드 촉매층을 포함하며, 상기 캐소드 촉매층은 상기 제13항에 따른 자성 나노 입자를 포함한다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 실시예에 따르면, 기존에 사용되는 에틸렌 글리콜이나 에탄올 대신 증류수를 용매로 사용하여 용매로 인한 제조 비용을 낮출 수 있는 자성 나노 입자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 자성 나노 입자, 이를 포함하는 고분자 전해질 연료전지를 제공할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 실시예에 따르면, 캡핑제를 첨가함으로써 자성 나노 입자와의 결합을 유도함으로써 합성 중 추가적인 핵성장 및 자성 나노 입자 간의 응집 현상을 억제하여 큰 표면적을 가지는 자성 나노 입자를 제조할 수 있는 자성 나노 입자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 자성 나노 입자, 이를 포함하는 고분자 전해질 연료전지를 제공할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 실시예에 따르면, 기계식 교반기를 이용하여 자화를 할 수 있는 영역인 다중 자화 도메인(multi-domain) 영역을 갖는 가장 작은 크기의 자성 나노 입자를 제조할 수 있는 자성 나노 입자의 성자자성 나노 입자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 자성 나노 입자, 이를 포함하는 고분자 전해질 연료전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법에 사용되는 합성 장치를 도시한 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지를 도시한 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법에 원심 분리된 후의 자성 나노 입자를 도시한 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법에서 건조된 후의 자성 나노 입자의 이미지이다.
- 도 6은 비교예에 따른 자성 나노 입자를 도시한 전자현미경 이미지이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자를 도시한 전자현미경 이미지이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 크기 분포를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0038] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0039] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0040] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0041] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0042] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0043] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0044] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0046] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법을 도시한 흐름도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법에 사용되는 합성 장치를 도시한 이미지이다.
- [0047] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 입자 전구체를 증류수에 용해시켜 자성 입자 전구체 용액을 제조하는 단계(S110), 캡핑제를 증류수에 용해시켜 캡핑제 용액을 제조하는 단계(S120), 자성 입자 전구체 용액과 캡핑제 용액을 교반하여 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(S130), 염기성 화합물을 증류수에 용해시켜 염기성 용액을 제조하는 단계(S140), 제1 혼합 용액에 상기 염기성 화합물을 첨가하여 제2 혼합 용액을 제조하는 단계(S150), 환원제를 증류수에 용해시켜 환원제 용액을 제조하는 단계(S160), 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170) 및 자성 나노 입자를 건조하는 단계(S180)을 포함하고, 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(S130), 제2 혼합 용액을 제조하는 단계(S150) 및 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170) 중 적어도 어느 하나는 기계식 교반기(mechanical stirrer)를 이용하여 교반된다.

- [0048] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 기존의 마이크로 입자를 만드는 방법과 달리 증류수 및 캡핑제를 사용하여 작은 크기의 자성 나노 입자를 합성하고, 이 때, 자력 교반기를 사용하지 않고 기계식 교반기를 사용하여 코발트 나노입자가 합성과정에서 자화되는 것을 방지할 수 있다.
- [0049] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 나노 입자의 합성 과정에서 용매가격을 줄이고 시간과 비용이 감소시킬 수 있어, 자성 나노 입자를 대량 생산할 수 있다.
- [0050] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 입자 전구체를 증류수에 용해시켜 자성 입자 전구체 용액을 제조하는 단계(S110)를 진행한다.
- [0051] 자성 입자 전구체는 코발트염, 니켈염 및 철염 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 자성 입자 전구체는 코발트염을 포함할 수 있다.
- [0052] 코발트염은 CoCl_2 , Co_3O_4 및 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 코발트염은 CoCl_2 을 포함할 수 있다.
- [0053] 니켈염은 질산니켈(nickel nitrate) 및 시트르산니켈(nickel citrate) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0054] 철염은 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 입자 전구체 용액을 제조하는 단계(S110)에서 용매로 기존에 사용되는 에틸렌 글리콜이나 에탄올 대신 증류수를 사용하여 용매로 인한 제조 비용을 낮출 수 있다.
- [0056] 자성 입자 전구체 용액의 농도는 0.15 M 내지 0.18 M 일 수 있고, 자성 입자 전구체 용액의 농도가 0.15 M 미만이면 이온의 양이 용매량 대비 감소되어 반응이 일어나지 않아 수율이 낮아지는 문제가 있고, 0.18 M를 초과하면 용매량 대비 이온의 양이 증가되어 과반응이 일어나는 문제가 있다.
- [0057] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 입자 전구체 용액의 농도에 따라 자성 나노 입자의 크기 및 수율이 조절될 수 있다.
- [0058] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 캡핑제를 증류수에 용해시켜 캡핑제 용액을 제조하는 단계(S120)를 진행한다.
- [0059] 캡핑제는 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)에서 자성 나노 입자와의 결합을 유도함으로써 합성 중 추가적인 핵성장 및 자성 나노 입자 간의 응집 현상을 억제할 수 있다.
- [0060] 따라서, 캡핑제는 자성 나노 입자의 표면에 붙어서 입자의 과성장과 응집을 예방할 수 있다.
- [0061] 예를 들어, PVP를 캡핑제로 사용하는 경우, 고분자 사슬(polymeric chain)이 자성 나노 입자의 표면과 공유결합을 형성하고 이러한 결합이 입체장해(steric hindrance)를 유발하여 자성 나노 입자를 안정적으로 유지시킬 수 있다.
- [0062] 캡핑제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 브롬화세틸트리메틸암모늄 (CTAB) 및 폴리비닐알콜(PVA) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 캡핑제 용액을 제조하는 단계(S120)에서 용매로 기존에 사용되는 에틸렌 글리콜이나 에탄올 대신 증류수를 용매로 사용하여 용매로 인한 제조 비용을 낮출 수 있다.
- [0064] 캡핑제 용액의 농도는 3M 내지 8M일 수 있고, 캡핑제 용액의 농도가 3M 미만이면 캡핑제가 제 역할을 하지 못해 입자가 과성장하고 응집되는 문제가 있고, 8M을 초과하면 입자의 크기가 과도하게 감소하거나, 캡핑제가 낭비되는 문제가 있다.
- [0065] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 캡핑제 용액의 농도에 따라 자성 나노 입자의 크기가 조절될 수 있다.
- [0067] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 입자 전구체 용액과 캡핑제 용액을 교반하여 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(S130)를 진행한다.

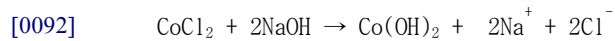
- [0068] 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(S130)는 기계식 교반기(mechanical stirrer)를 이용하여 교반될 수 있다.
- [0069] 기계식 교반기(mechanical stirrer)는 자석 교반기(Magnetic stirrer)에 비해 점성이 높은 경우에도 적용될 수 있기 때문에, 용매에 물질이 많이 용해되어 점성이 높은 경우에도 사용이 가능하다.
- [0070] 기계식 교반기의 분당 회전 수(rpm)는 2000 rpm 내지 2500 rpm일 수 있고, 기계식 교반기의 분당 회전 수(rpm)가 2000 rpm 미만이면 물질의 확산이 저해되는 문제가 있고, 2500 rpm를 초과하면 동력이 낭비되는 문제가 있다.
- [0071] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 기계식 교반기의 분당 회전 수(rpm)가 증가되면 물질의 확산이 고르게 이루어져 고른 자성 나노 입자를 수득할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 기계식 교반기의 분당 회전 수(rpm)에 따라 자성 나노 입자의 분산도가 조절될 수 있다.
- [0072] 또한, 기계식 교반기의 물질에 따라 다르지만 약 180℃ 근방에서 열변형이 발생할 수 있기 때문에 저온에서 공정을 진행하는 것이 바람직하다.
- [0073] 실시예에 따라, 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(S130)는 균질기(homogenizer)를 이용하여 추가적으로 교반될 수 있다.
- [0074] 균질기는 rpm범위가 기계식 교반기보다 높고, 난류를 촉진하기 때문에 보다 더 균질하게 분산(dispersion)시킬 수 있다. 바람직하게는, 균질기의 분당 회전 수(rpm)는 2500 rpm 내지 4000rpm일 수 있고, 균질기의 분당 회전 수(rpm)가 2500 rpm 미만이면 균질한 입자 성장이 저하되어 입자의 크기가 커지는 문제가 있고, 4000rpm를 초과하면 동력 낭비가 발생하는 문제가 있다.
- [0075] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 기계식 교반기 및 균질기를 사용하여 혼합함으로써, 크기 분포(size distribution)이 작은 자성 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [0076] 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(S130)에서, 자성 입자 전구체 용액과 캡핑제 용액의 부피비는 0.8:1 내지 1.2:1일 수 있고, 자성 입자 전구체 용액과 캡핑제 용액의 부피비가 전술한 범위를 벗어나 전구체 용액이 캡핑제보다 많으면 입자 성장이 억제될 수 있는 문제가 있고, 반대로 전구체 용액이 전술한 범위보다 작으면 과도하게 성장이 저해되거나, 캡핑제가 낭비되는 문제가 있다.
- [0077] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 입자 전구체 용액과 캡핑제 용액의 부피비에 따라 자성 나노 입자의 크기가 조절될 수 있다. 예를 들어, 캡핑제 용액이 전구체 용액에 비해 많을수록 자성 나노 입자의 크기가 줄어들 수 있다.
- [0078] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 염기성 화합물을 증류수에 용해시켜 염기성 용액을 제조하는 단계(S140)를 진행한다.
- [0079] 염기성 용액은 제1 혼합 용액에 포함되는 금속염을 슬러리화시킬 수 있다.
- [0080] 염기성 화합물은 NaOH, Ca(OH)₂, KOH 및 NH₄OH 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 염기성 화합물을 제조하는 단계(S140)에서 용매로 기존에 사용되는 에틸렌 글리콜이나 에탄올 대신 증류수를 용매로 사용하여 용매로 인한 제조 비용을 낮출 수 있다.
- [0082] 염기성 용액의 농도는 1M 내지 3M일 수 있고, 염기성 용액의 농도가 1M 미만이면 중간 반응물이 충분히 생성되지 않는 문제가 있고, 3M을 초과하면 염기성 물질이 낭비되는 문제가 있다.
- [0084] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 제1 혼합 용액에 염기성 화합물을 첨가하여 제2 혼합 용액을 제조하는 단계(S150)를 진행한다.
- [0085] 제2 혼합 용액을 제조하는 단계(S150)는 기계식 교반기(mechanical stirrer)를 이용하여 교반될 수 있다.
- [0086] 실시예에 따라, 제2 혼합 용액을 제조하는 단계(S150)는 균질기(homogenizer)를 이용하여 추가적으로 교반될 수 있다.
- [0087] 기계식 교반기 및 균질기는 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(S130)에서 설명한 바와 동일할 수 있다.
- [0088] 염기성 용액의 중량비는 제1 혼합 용액에 대하여 30 중량% 내지 50 중량%일 수 있고, 염기성 용액의 중량비가

30 중량% 미만이면 중간 반응물이 생성되지 않는 문제가 있고, 50 중량%를 초과하면 염기성 물질이 낭비되는 문제가 있다.

[0089] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 염기성 용액의 중량비에 따라 반응 속도가 조절될 수 있다. 보다 구체적으로, 염기성 용액의 중량비에 따라 중간 생성물이 생성되는 반응 속도가 조절될 수 있다. 예를 들어, 염기성 용액의 중량비 증가되면 중간물질이 생기는 반응속도가 증가될 수 있다.

[0090] 예를 들어, 자성 입자 전구체로 CoCl_2 를 사용하고, 염기성 화합물로 NaOH 를 사용하는 경우, 제2 혼합 용액을 제조하는 단계(S150)에 의해 하기 식 1과 같이 반응할 수 있다.

[0091] [식 1]



[0093] 따라서, 코발트 염 및 NaOH 을 증류수에 용해시켜 Co(OH)_2 슬러리를 형성할 수 있다.

[0095] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 환원제를 증류수에 용해시켜 환원제 용액을 제조하는 단계(S160)를 진행한다.

[0096] 환원제는 히드라진, LiAlH_4 , NaBH_4 , LiBH_4 , NaBH_4 , 트리에탄올아민, 보란 및 히드록시아민, 시트르산염(Citrate) 및 CaH_2 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0097] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 환원제 용액을 제조하는 단계(S160)에서 용매로 기존에 사용되는 에틸렌 글리콜이나 에탄올 대신 증류수를 용매로 사용하여 용매로 인한 제조 비용을 낮출 수 있다.

[0098] 환원제 용액의 농도는 4M 내지 8M일 수 있고, 환원제 용액의 농도가 4M 미만이면 반응이 잘 일어나지 않는 문제가 있고, 8M을 초과하면 한 번에 과반응이 일어나 자성 나노 입자의 크기가 너무 커지는 문제가 있다.

[0099] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 환원제 용액의 농도에 따라 반응 속도 및 자성 나노 입자의 크기가 조절될 수 있다.

[0101] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 제2 혼합 용액에 상기 환원제 용액을 첨가하여 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)를 진행한다.

[0102] 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)는 제2 혼합 용액을 제조하는 단계(S150)에서 제조된 슬러리와 환원제가 반응하여 자성 나노 입자를 제조할 수 있다.

[0103] 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)는 기계식 교반기(mechanical stirrer)를 이용하여 교반될 수 있다.

[0104] 실시예에 따라, 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)는 균질기(homogenizer)를 이용하여 추가적으로 교반될 수 있다.

[0105] 기계식 교반기 및 균질기는 제1 혼합 용액을 제조하는 단계(S130)에서 설명한 바와 동일할 수 있다.

[0106] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 나노 입자를 제조하는 과정 중 기계식 교반기를 이용함으로써, 자화를 할 수 있는 영역인 다중 자화 도메인(multi-domain) 영역을 갖는 가장 작은 크기의 자성 나노 입자를 합성할 수 있어, 자화를 할 수 있는 자성 나노 입자 중 표면적이 가장 큰 나노 입자를 합성할 수 있다.

[0107] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법을 통한 합성 과정에서는 자성 나노 입자의 자화가 발생하기 않기 때문에 합성 후 자성 나노 입자의 자화 유무를 선택할 수 있다.

[0108] 다중 자화 도메인 영역은 자성이 없는 초상자성(superparamagnetic) 상태나 자성이 있지만 자화 유무를 선택할 수 없이 항상 자기력을 가지는 단이 도메인(single domain) 영역에 비해서 자화에 따라서 자력을 가질 수도 있고 안 가질 수도 있게 선택할 수 있다.

[0109] 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)의 공정 온도는 60 °C 내지 100 °C일 수 있고, 공정 온도가 60 °C 미만이면

면 반응 온도가 충분치 않아 반응이 잘 일어나지 않는 문제가 있고, 100 °C를 초과하면 증류수의 끓는점이 100 °C이기 때문에 그 이상 반응이 진행되지 않는 문제가 있다.

- [0110] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)의 공정 온도에 따라 반응 속도 및 자성 나노 입자의 크기가 조절될 수 있다. 보다 구체적으로, 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)의 공정 온도가 높을수록 반응이 잘 일어나지만 그만큼 반응이 많이 일어나 자성 나노 입자가 응집될 수 있다.
- [0111] 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)는 환원제 용액이 제2 혼합 용액에 적가(dropwise)될 수 있고, 적가 속도는 8 ml min^{-1} 내지 12 ml min^{-1} 일 수 있고, 적가 속도가 8 ml min^{-1} 미만이면 반응시간이 길어지는 문제가 있고, 12 ml min^{-1} 를 초과하면 반응이 한 번에 많이 일어나 입자가 응집되는 문제가 있다.
- [0112] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 환원제 용액의 적가 속도에 따라 반응 시간 및 자성 나노 입자의 크기가 조절될 수 있다. 예를 들어, 환원제 용액의 적가 속도를 높여주면 반응량이 많아져 자성 나노 입자의 크기가 증가될 수 있다.
- [0113] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 환원제 용액의 적가 시킴으로써, 환원제 용액을 한번에 공급하는 배치식(batch) 방법보다 입도 분포가 균일한, 즉 단 분산(mono-modal)된 자성 나노 입자를 확보할 수 있었으며, 자성 나노 입자 사이즈도 조절하기 용이하다.
- [0114] 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)의 반응 시간은 30분 내지 2시간 일 수 있고, 반응 시간이 30분 미만이면 반응이 부분적으로 일어나 중간 반응물의 생성이 증가되하는 문제가 있고, 2시간을 초과하면 오스발트 숙성(Ostwald ripening)에 의해 입자의 과응집이 일어날 수도 있고, 동력이 낭비되는 문제가 있다.
- [0115] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)의 반응 시간에 따라 자성 나노 입자의 크기가 조절될 수 있다. 보다 구체적으로, 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)의 반응 시간이 증가되면 중간반응물이 적어지고, 자성 나노 입자의 크기는 증가될 수 있다.
- [0116] 환원 용액의 중량비는 제2 혼합 용액과 환원용액의 총합에 대하여 20 중량% 내지 30 중량% 일 수 있고, 환원 용액의 중량비가 20 중량% 미만이면 중간 생성물이 생성되지 않는 문제가 있고, 30 중량%를 초과하면 염기성 물질이 낭비되는 문제가 있다.
- [0117] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 환원 용액의 중량비에 따라 자성 나노 입자의 크기가 조절될 수 있다. 예를 들어, 환원 용액의 중량비가 감소되면 과반응이 일어나 자성 나노 입자가 응집될 수 있다.
- [0118] 실시예에 따라, 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)는, 환류(reflux)기를 이용하여 제2 혼합 용액에 포함되는 증류수의 양을 조절할 수 있다.
- [0119] 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)이 고온에서 진행되는 경우, 용매의 증발량이 많아지기 때문에 용매량이 줄어들기 때문에 용매를 추가로 공급해야하는 문제가 있으나, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 환류(reflux)기를 이용함으로써 증발된 용매를 냉각장치를 이용하여 냉각시킴으로써 용매량을 유지하면서 반응시간을 늘려 오스트발트 숙성(Ostwald ripening) 현상이 발생하여 입자의 크기를 조절할 수 있다.
- [0121] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법은 자성 나노 입자를 건조하는 단계(S180)를 진행한다.
- [0122] 자성 나노 입자를 건조하는 단계(S180)는 자성 나노 입자를 제조하는 단계(S170)에서 제조된 자성 나노 입자를 분리한 다음, 오븐에 건조시켜 건조된 자성 나노 입자를 수득할 수 있다.
- [0124] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자는 다중 자화 도메인(multi-domain) 영역을 갖는다.
- [0125] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자는 자성이 없는 초상자성(superparamagnetic) 상태나 자성이 있지만 자화 유무를 선택할 수 없이 항상 자기력을 가지는 단일 도메인(single domain) 영역에 비해서 자화에 따라서 자력을 가질 수도 있고 안 가질 수도 있게 선택할 수 있다.

- [0126] 자성 나노 입자의 크기는 9 nm 내지 22 nm 일 수 있고, 자성 나노 입자의 크기가 9 nm 미만이면 초상자성의 특성으로 자력을 가질 수 없는 문제가 있다.
- [0127] 자성 나노 입자는 대략적으로 4~5 nm 이하일 때에는 초상자성의 특성을 가져 나노입자가 자력을 가지지 않지만, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자는 다중 자화 도메인(multi-domain) 영역에 있어 선택적으로 자력을 조절할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자는 자화 유무에 따라 자력을 가지거나 자력을 가지지 않을 수도 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자는 무게 대비 높은 표면적을 가져 표면에서 반응이 일어나는 촉매로 쓰일 때 보다 높은 효율을 가질 수 있다.
- [0128] 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자는 자동차, 드론, 항공기, 선박, 이동식 발전장치, 모바일 전자기기, 중·대형 발전설비 등 연료전지, 메디컬 센서 또는 기계적 센서 분야 등에 적용될 수 있다.
- [0129] 특히, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 촉매층에 적용될 수 있다.
- [0130] 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에 대해서는 이하에서 설명하기로 한다.
- [0132] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지를 도시한 단면도이다.
- [0133] 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지는 서로 대향하여 위치하는 캐소드(110)와 애노드(130) 및 캐소드(110)와 애노드(130)의 사이에 위치하는 고분자 전해질 막(120)을 포함한다.
- [0134] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지는 캐소드(110)를 포함한다.
- [0135] 캐소드(110)는 캐소드 기재(111)와 캐소드(111) 기재 위에 위치하는 캐소드 촉매층(112)을 포함한다.
- [0136] 캐소드 기재(111)는 반응원이 촉매로 쉽게 접근할 수 있게 하는 역할을 하는데, 캐소드 기재(111)로는 도전성 기재를 사용하며, 그 대표적인 예로 탄소 페이퍼(carbon paper), 탄소 천(carbon cloth), 탄소 펠트(carbon felt) 또는 금속 천(섬유 상태의 금속천으로 구성된 다공성의 필름 또는 고분자 섬유로 형성된 천의 표면에 금속 필름이 형성된 것(metalized polymer fiber)을 말함)이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0137] 캐소드 촉매층(112)은 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자를 포함한다.
- [0138] 연료 전지(Fuel cell)는 연료의 산화 반응과 산소로 대표되는 산화제의 환원 반응을 통하여 전기 에너지를 얻어내는 발전 시스템으로, 애노드 전극에서는 연료의 산화 반응이 캐소드 전극에서는 산화제의 환원 반응이 일어난다.
- [0139] 캐소드 촉매로는 백금이 주로 이용되나, 고가라는 점과 직접 메탄올 연료 전지(DMFC)에서 전해질 막을 통과하여 캐소드 영역으로 넘어 온 메탄올에 의해 감극(depolarized)되어 비활성화 되는 문제가 있어, 백금을 대신할 수 있는 촉매에 대한 관심이 집중되고 있다.
- [0140] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지는 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자를 캐소드 촉매층(112)에 적용하여 제조 비용을 낮추는 동시에 자성을 띤 자성 나노 입자를 활용하여 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0141] 바람직하게는, 캐소드 촉매층(112)은 제1 촉매 및 제2 촉매를 포함할 수 있고, 제1 촉매는 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자를 포함할 수 있고, 제2 촉매는 Pt 및 Pt/C 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0142] 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지는 캐소드(110)에 대향하여 위치하는 애노드(130)를 포함한다.
- [0143] 실시예에 따라, 애노드(130)는 애노드 기재(131)와 애노드(131) 기재 위에 위치하는 애노드 촉매층(122)을 포함할 수 있다.
- [0144] 애노드 기재(131)는 반응원이 촉매로 쉽게 접근할 수 있게 하는 역할을 하는데, 애노드 기재(131)로는 도전성 기재를 사용하며, 그 대표적인 예로 탄소 페이퍼(carbon paper), 탄소 천(carbon cloth), 탄소 펠트(carbon felt) 또는 금속 천(섬유 상태의 금속천으로 구성된 다공성의 필름 또는 고분자 섬유로 형성된 천의 표면에 금속 필름이 형성된 것(metalized polymer fiber)을 말함)이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0145] 애노드 촉매층(122)은 연료의 산화 반응을 촉진시키는 촉매가 포함되는데, 종래 통상적으로 사용되던 백금계 촉매가 사용될 수 있다. 백금계 촉매로는 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금 또는 백금-M 합금(M은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 중 적어도 어느 하나를 포함하는

전이 금속) 중에서 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0146] 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지는 캐소드(110)와 애노드(130)의 사이에 위치하는 고분자 전해질 막(120)을 포함한다.

[0147] 고분자 전해질 막(120)으로는 애노드(130)의 애노드 촉매층(132)에서 생성된 수소 이온을 캐소드(110)의 캐소드 촉매층(112)으로 이동시키는 이온 교환의 기능을 가지며, 수소 이온 전도성이 우수한 고분자를 사용할 수 있다.

[0148] 예를 들어, 고분자 전해질 막(120)은 일반적으로 연료전지에서 고분자 전해질 막으로 사용되며 수소 이온 전도성을 가지는 고분자 수지로 제조된 것은 어떠한 것도 사용할 수 있다. 예를 들어, 고분자 전해질 막(120)은 측쇄에 설펜산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체 중 적어도 어느 하나를 포함하는 양이온 교환기를 갖고 있는 고분자 수지를 들 수 있다.

[0149] 예를 들어, 고분자 수지는 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌술폰과이드계 고분자, 폴리술펜계 고분자, 폴리에테르술펜계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자 및 폴리페닐퀴놀살린계 고분자로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있고, 더욱 구체적인 예로는 폴리(퍼플루오로술펜산)(나피온으로 시판됨), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 술펜산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤, 아릴케톤, 폴리[(2,2'-m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸][poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole) 및 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0150] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지는 촉매층에 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노입자의 제조 방법을 통해 자성을 띤 코발트 나노 입자를 활용해 성능을 향상시킬 수 있다.

[0151] 보다 구체적으로, 고분자 전해질 연료전지의 캐소드 촉매층(112)에 백금(Pt)과 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노입자의 제조 방법을 통해 자성을 띤 코발트 나노 입자(Co)의 로딩량을 각각 0.267 mg cm^{-2} , 0.133 mg cm^{-2} 로 하여 성능테스트를 진행하면, 하기 표 1과 같은 자화에 의한 성능향상을 나타낼 수 있다.

[0152] [표 1]은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 전해질 연료전지의 자화에 의한 성능 향상률을 도시한 표이다.

표 1

자동전압(V)	자화에 의한 성능 향상률(%)
0.3	4.76
0.4	7.62
0.5	10.77
0.6	16.19

[0154] 캐소드에서 전자와 수소이온과 만나 물을 형성하는 산소는 자력에 끌리는 성질(상자성)을 가지기 때문에 자력을 가지는 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자(예; 코발트 나노 입자)를 캐소드 촉매층에 혼합하면 산소가 캐소드 촉매층으로 확산이 더 잘되기 때문에(확산도가 향상되어)자력을 가지지 않는 것과 비교해서 PEMFC의 성능이 월등히 향상될 수 있다.

[0156] 제조예

[0157] 비교예

[0158] 코발트 전구체인 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 0.168 M로 용해시킨다. 이후 NaOH를 2.18 M로 증류수에 용해시킨 후 혼합용액에 혼합용액의 0.8 무게비로 첨가하고 30분간 반응시킨다. 이후 온도를 80°C 까지 올리고 하이드라진(hydrazine)을 6.76 M로 증류수에 용해시킨 후 혼합용액의 0.7 무게비를 가지는 양을 적가(dropwise)방식으로 10 ml min^{-1} 의 속도로 넣어준다. 용매량이 부족하지 않도록 3-neck 플라스크의 한 쪽에 냉각장치를 연결하여 증발된 용매를 다시 응축시키며 1시간동안 반응시킨 후 상온까지 온도를 낮춘 후 원심분리기를 통해 코발트 나노입자를 분리한다. 마지막으로 오븐에 하룻밤동안(overnight) 건조시켜 건조된 코발트 나노입자를 얻는다.

[0161] **실시예**

[0162] 코발트 전구체인 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 0.168 M로, 캡핑제인 PVP(MW=55000)를 증류수에 5.6 M로 용해시킨다. 3-neck 플라스크에 둘을 1:1 비율로 섞어 혼합용액을 만들고 기계식 교반기로 10분간 교반시킨다. 이후 NaOH를 2.18 M로 증류수에 용해시킨 후 혼합용액에 혼합용액의 0.4 무게비로 첨가하고 30분간 반응시킨다.

[0163] 이 후 온도를 80℃까지 올리고 하이드라진(hydrazine)을 6.76 M로 증류수에 용해시킨 후 혼합용액의 0.25 무게비를 가지는 양을 적가(dropwise) 방식으로 10 ml min^{-1} 의 속도로 넣어준다. 이 때, 용매량이 부족하지 않도록 3-neck 플라스크의 한 쪽에 냉각장치를 연결하여 증발된 용매를 다시 응축시키며 1시간동안 반응시킨 후 상온($20 \pm 5^\circ\text{C}$)까지 온도를 낮춘 후 원심분리기를 통해 코발트 나노 입자를 분리한다. 마지막으로 오븐에 하룻밤동안(overnight) 건조시켜 건조된 코발트 나노 입자를 얻는다.

[0165] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법에 원심 분리된 후의 자성 나노 입자를 도시한 이미지이고, 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법에서 건조된 후의 자성 나노 입자의 이미지이다.

[0166] 도 4 및 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법에 따라 코발트 나노 입자가 잘 제조되는 것을 알 수 있다.

[0168] 도 6은 비교예에 따른 자성 나노 입자를 도시한 전자현미경 이미지이고, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자를 도시한 전자현미경 이미지이다.

[0169] 도 6 및 도 7을 참조하면, 비교예에 따른 자성 나노 입자는 캡핑제를 포함하지 않는 용액을 이용하여 코발트 나노 입자를 제조하기 때문에 코발트 입자의 성장이 크게 이루어져 입자 크기가 커지는 것을 알 수 있다.

[0170] 반면, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자는 캡핑제를 사용함으로써 약 15nm의 작은 크기의 나노 입자로 제조되는 것을 알 수 있다.

[0172] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 크기 분포를 도시한 그래프이다.

[0173] 도 8을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노 입자의 제조 방법에 따라 제조된 코발트 나노 입자는 평균 입자 크기가 14.3nm로, 입자 크기를 작은 것을 알 수 있다.

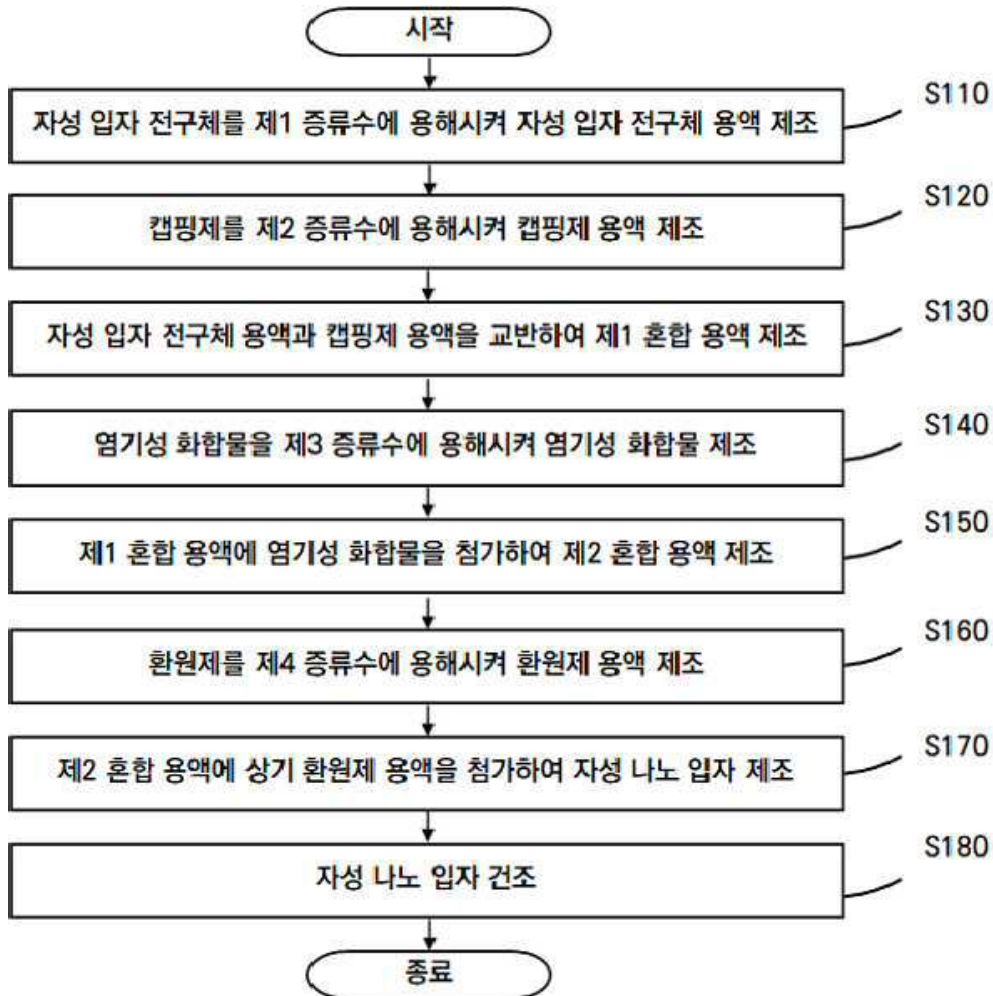
[0175] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

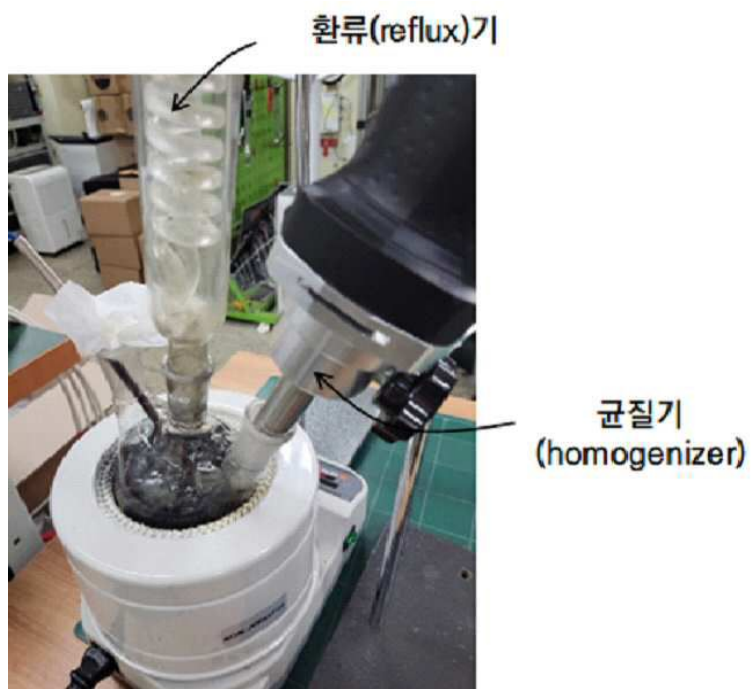
[0177] 111: 캐소드 기재 112: 캐소드 촉매층
120: 고분자 전해질막 131: 애노드 기재
130: 애노드 촉매층

도면

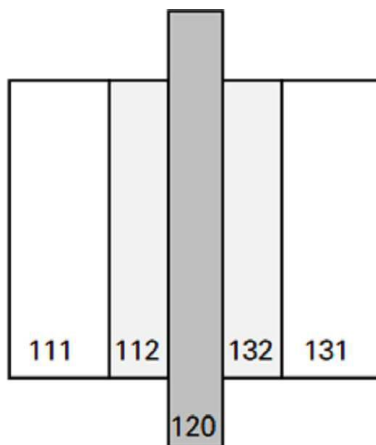
도면1



도면2



도면3



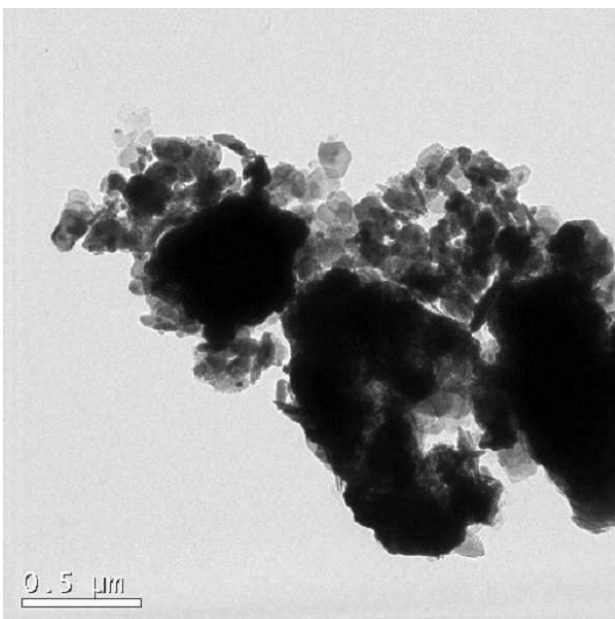
도면4



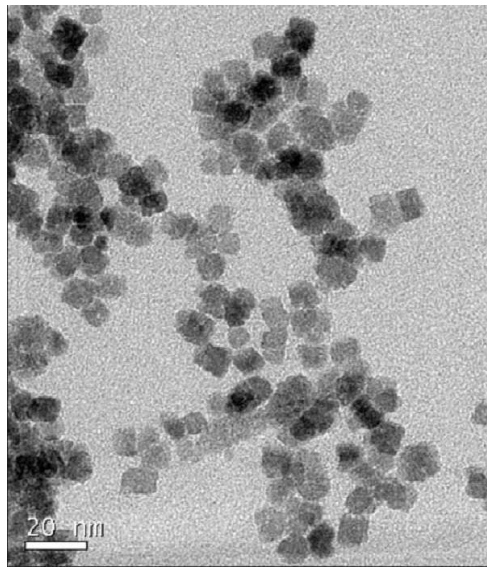
도면5



도면6



도면7



도면8

