

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 5월 5일 (05.05.2022)

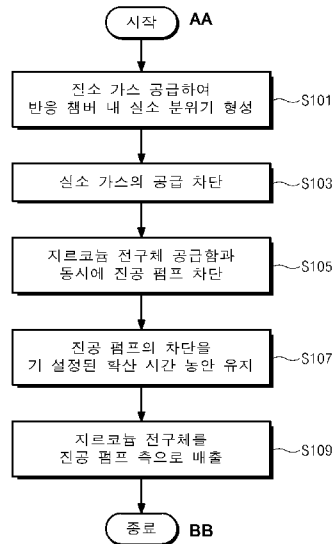


(10) 국제공개번호
WO 2022/092481 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/88* (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01) *C23C 16/44* (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01) *H01M 8/1018* (2016.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/008166
- (22) 국제출원일: 2021년 6월 29일 (29.06.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0140433 2020년 10월 27일 (27.10.2020) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 심준형 (SHIM, Joon Hyung); 06004 서울특별시 강남구 압구정로 201, 79동 103호, Seoul (KR). 임진혁 (LIM, Jin Hyuk); 10472 경기도 고양시 덕양구 화중로 219, 118동 404호, Gyeonggi-do (KR). 김동준 (KIM, Dong Joon); 07704 서울시 강서구 강서로45다길 52, 201호, Seoul (KR). 심정우 (SHIM, Jung Woo); 31536 충청남도 아산시 신창면 온천대로 757-4, Chungcheongnam-do (KR).
- (74) 대리인: 백두진 등 (BAEK, Dujin et al.); 06753 서울특별시 서초구 바우피로 150, 2층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR MANUFACTURING ELECTRODE CATALYST LAYER OF POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL, AND ELECTRODE CATALYST LAYER MANUFACTURED THEREWITH

(54) 발명의 명칭: 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층 제조 방법 및 시스템과 이를 통해 제조된 전극 촉매층



S101 ... Supply nitrogen gas to form nitrogen atmosphere in reaction chamber
S103 ... Cut off supply of nitrogen gas
S105 ... Supply zirconium precursor and simultaneously cut off vacuum pump
S107 ... Keep vacuum pump cut off for predetermined diffusion time
S109 ... Discharge zirconium precursor to vacuum pump
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: Disclosed are a method and a system for manufacturing an electrode catalyst layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell, and an electrode catalyst layer manufactured therethrough. The disclosed method for manufacturing an electrode catalyst layer according to an embodiment is a method for manufacturing an electrode catalyst layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell, the method comprising the steps of: forming catalyst particles on the surface of an electrode support of a fuel cell; and forming an atomic layer protection film on the surfaces of the electrode support and the catalyst particles through an atomic layer deposition method.

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층 제조 방법 및 시스템과 이를 통해 제조된 전극 촉매층이 개시된
다. 개시되는 일 실시예에 따른 전극 촉매층 제조 방법은, 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층을 제조하는 방법
으로서, 연료전지의 전극 지지체의 표면에 촉매 입자를 형성하는 단계 및 전극 지지체 및 촉매 입자의 표면에 원자층
증착법(Atomic Layer Deposition)을 통해 원자층 보호막을 형성하는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층 제조 방법 및 시스템과 이를 통해 제조된 전극 촉매층

기술분야

- [1] 본 발명의 실시예는 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층과 관련된다.

배경기술

- [2] 60 ~ 70°C에서 구동되는 고분자 전해질막 연료전지의 양극에서는 음극에서 전해질을 통해 전달된 수소 이온과 산소 기체가 결합하여 물을 생성하는 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction: ORR)이 일어난다. 일반적으로, 이러한 저온에서의 전기 화학 반응에는 높은 촉매 활성도를 가지는 백금 촉매를 사용한다.
- [3] 백금 촉매는 고가이기 때문에 백금 촉매의 이용 효율을 높이기 위해, 나노 백금 입자를 전극 지지체에 도포하는 방식을 사용하여 전극 촉매 표면적을 극대화하는 방법이 일반적으로 사용된다.
- [4] 한편, 고분자 전해질막 연료전지의 양극은 산성 분위기와 높은 전압 그리고 높은 산소 농도의 환경을 가진다. 이러한 환경은 촉매 입자의 용해와 응집을 촉진시켜 시간이 지남에 따라 촉매의 표면적을 감소시키는 원인이 된다. 도 1은 고분자 전해질막 연료전지의 양극에서 백금 촉매 입자의 용해와 응집으로 촉매의 표면적이 감소하는 상태를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [5] 이와 같이, 촉매의 표면적이 감소하게 되면, 연료전지의 성능이 감소하게 되는 바, 이러한 현상을 줄이고자 화학적으로 안정한 물질을 통해 두꺼운 촉매 보호막을 형성하여 촉매의 응집을 억제하고자 하는 연구가 시도되고 있다. 이때, 촉매 보호막 코팅 공정으로는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition: CVD), 습식 합성법(Wet chemical synthesis), 물리 기상 증착법(Physical Vapor Deposition: PVD)의 일종인 스퍼터링(sputtering) 등이 사용되었다.
- [6] 도 2는 기존의 백금 촉매 입자에 보호막을 형성하는 과정을 나타낸 도면이다. 도 2를 참조하면, 백금 촉매 입자의 응집을 억제하고자 백금 촉매 입자에 보호막 코팅 공정을 통해 촉매 보호막을 형성하였다. 그러나, 촉매 보호막은 기존 공정의 한계로 수 나노미터(약 5 ~ 10nm)의 상대적으로 두꺼운 두께로 형성되게 된다. 촉매 보호막이 두껍게 되면 촉매 활성도가 떨어지는 문제가 있는 바, 500 ~ 1,000°C의 열처리 공정을 거쳐 촉매 보호막에 크랙(Crack)을 형성하게 된다.
- [7] 고분자 전해질막 연료전지의 백금 촉매 입자는 카본 성분의 전극 지지체에 도포되어 있는데, 열처리 공정 중 산소가 존재하면 카본이 산화되는 문제가 있다. 따라서, 촉매 보호막에 크랙을 형성하는 열처리 공정을 수행하기 위해서는 수소 또는 진공 분위기의 환원로에서 공정을 수행해야 한다. 이 경우, 환원 열처리 공정을 수행하기 위한 별도의 설비를 갖추어야 하는 바, 연료전지의 가격

경쟁력이 저하되게 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 별도의 열처리 과정 없이 촉매의 활성화도 저하를 최소화하고 촉매 입자의 응집을 억제할 수 있는 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층 제조 방법 및 시스템과 이를 통해 제조된 전극 촉매층을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

기술적 해결방법

- [10] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 촉매층 제조 방법은, 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층을 제조하는 방법으로서, 상기 연료전지의 전극 지지체의 표면에 촉매 입자를 형성하는 단계; 및 상기 전극 지지체 및 상기 촉매 입자의 표면에 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition)을 통해 원자층 보호막을 형성하는 단계를 포함한다.
- [11] 상기 원자층 보호막은, 상기 촉매 입자 보다 작은 직경으로 형성되며, 금속 산화물로 이루어질 수 있다.
- [12] 상기 원자층 보호막을 형성하는 단계는, 상기 촉매 입자가 형성된 상기 전극 지지체를 반응 챔버에 투입하는 단계; 및 상기 반응 챔버로 상기 금속 산화물을 형성하기 위한 전구체 및 수증기를 각각 공급하되, 상기 전구체 및 수증기의 상기 반응 챔버 내 체류 시간을 증가시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [13] 상기 전구체의 반응 챔버 내 체류 시간을 증가시키는 단계는, 진공 펌프가 동작하는 상태에서 상기 반응 챔버로 질소 가스를 공급하여 상기 반응 챔버의 내부에 질소 분위기를 형성하는 단계; 제1 차단 밸브를 통해 상기 질소 가스의 공급을 차단하는 단계; 상기 전구체를 상기 반응 챔버로 공급함과 동시에 제2 차단 밸브를 통해 진공 펌프 연결 라인을 폐쇄하여 상기 진공 펌프를 차단하는 단계; 상기 진공 펌프의 차단을 기 설정된 확산 시간 동안 유지시키는 단계; 및 상기 진공 펌프 연결 라인을 개방하여 상기 반응 챔버 내의 전구체를 상기 진공 펌프 측으로 배출하는 단계를 포함할 수 있다.
- [14] 상기 진공 펌프를 차단하는 단계는, 상기 전구체를 기 설정된 공급 시간 동안 상기 반응 챔버로 공급하는 단계를 포함하고, 상기 확산 시간은, 상기 전구체를 상기 반응 챔버로 공급한 시점부터 카운팅 되고, 상기 공급 시간 보다 긴 시간으로 설정될 수 있다.
- [15] 상기 수증기의 반응 챔버 내 체류 시간을 증가시키는 단계는, 상기 전구체를 상기 진공 펌프 측으로 배출하는 단계 이후에, 상기 진공 펌프가 동작하는

상태에서 상기 반응 챔버로 질소 가스를 공급하여 상기 반응 챔버의 내부에 질소 분위기를 형성하는 단계; 제1 차단 밸브를 통해 상기 질소 가스의 공급을 차단하는 단계; 상기 수증기를 상기 반응 챔버로 공급함과 동시에 제2 차단 밸브를 통해 진공 펌프 연결 라인을 폐쇄하여 상기 진공 펌프를 차단하는 단계; 상기 진공 펌프의 차단을 기 설정된 확산 시간 동안 유지시키는 단계; 및 상기 진공 펌프 연결 라인을 개방하여 상기 반응 챔버 내의 수증기를 상기 진공 펌프 측으로 배출하는 단계를 포함할 수 있다.

- [16] 상기 원자층 보호막을 형성하는 단계는, 상기 반응 챔버 내의 온도가 100°C 이하에서 이루어질 수 있다.
- [17] 상기 금속 산화물은, 산화지르코늄(ZrO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 및 이산화세륨(CeO_2) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [18] 개시되는 일 실시예에 따른 전극 촉매층 제조 시스템은, 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층을 제조하는 시스템으로서, 표면에 촉매 입자가 형성된 상기 연료전지의 전극 지지체를 수용하는 반응 챔버; 상기 반응 챔버로 캐리어 가스를 공급하는 캐리어 가스 공급 라인; 상기 반응 챔버로 상기 전극 지지체 및 상기 촉매 입자의 표면에 원자층 보호막을 형성하기 위한 1차 소스를 공급하는 1차 소스 공급 라인; 상기 반응 챔버로 상기 원자층 보호막을 형성하기 위한 2차 소스를 공급하는 2차 소스 공급 라인; 상기 반응 챔버 내의 기체를 흡입하는 진공 펌프; 상기 반응 챔버와 상기 진공 펌프를 연결하는 진공 펌프 연결 라인; 상기 캐리어 가스 공급 라인에서 상기 캐리어 가스의 공급을 차단하도록 마련되는 제1 차단 밸브; 및 상기 진공 펌프 연결 라인에서 상기 진공 펌프를 차단하도록 마련되는 제2 차단 밸브를 포함한다.
- [19] 상기 제1 차단 밸브 및 상기 제2 차단 밸브는, 상기 1차 소스 및 상기 2차 소스의 상기 반응 챔버 내 체류 시간을 증가시키기 위해 마련될 수 있다.
- [20] 상기 원자층 보호막은, 상기 촉매 입자보다 작은 직경으로 형성되고, 금속 산화물로 이루어질 수 있다.
- [21] 상기 캐리어 가스는, 질소 가스이고, 상기 1차 소스는, 상기 금속 산화물의 전구체이며, 상기 2차 소스는, 수증기일 수 있다.
- [22] 상기 제1 차단 밸브는, 상기 진공 펌프가 동작하는 상태에서 상기 반응 챔버의 내부에 질소 분위기가 형성된 이후 상기 질소 가스의 공급을 차단하고, 상기 1차 소스 공급 라인은, 상기 전구체를 상기 반응 챔버로 공급하며, 상기 제2 차단 밸브는, 상기 전구체를 상기 반응 챔버로 공급함과 동시에 상기 진공 펌프 연결 라인을 폐쇄하여 상기 진공 펌프를 차단하되, 기 설정된 확산 시간 동안 상기 진공 펌프를 차단하며, 상기 진공 펌프 연결 라인을 개방하여 상기 반응 챔버 내의 전구체를 상기 진공 펌프 측으로 배출할 수 있다.
- [23] 상기 캐리어 가스 공급 라인은, 상기 전구체를 상기 진공 펌프 측으로 배출한 후에, 상기 진공 펌프가 동작하는 상태에서 상기 반응 챔버로 질소 가스를 공급하여 상기 반응 챔버의 내부에 질소 분위기를 형성하고, 상기 제1 차단

밸브는, 상기 반응 챔버의 내부에 질소 분위기가 형성된 이후 상기 질소 가스의 공급을 차단하고, 상기 2차 소스 공급 라인은, 상기 수증기를 상기 반응 챔버로 공급하며, 상기 제2 차단 밸브는, 상기 수증기를 상기 반응 챔버로 공급함과 동시에 상기 진공 펌프 연결 라인을 폐쇄하여 상기 진공 펌프를 차단하되, 기 설정된 확산 시간 동안 상기 진공 펌프를 차단하며, 상기 진공 펌프 연결 라인을 개방하여 상기 반응 챔버 내의 수증기를 상기 진공 펌프 측으로 배출할 수 있다.

[24] 상기 금속 산화물은, 산화지르코늄(ZrO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 및 이산화세륨(CeO_2) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[25] 상기 원자층 보호막은, 상기 반응 챔버 내의 온도가 $100^{\circ}C$ 이하에서 형성될 수 있다.

발명의 효과

[26] 본 발명의 실시예에 따르면, 촉매 입자 및 전극 지지체의 표면에 원자층 보호막을 형성함으로써, 촉매 입자의 응집을 억제하면서도 촉매 보호막이 매우 얇기 때문에 촉매 활성도가 저하되지 않아 별도의 열처리 과정을 통해 촉매 보호막에 크랙을 형성할 필요가 없게 된다.

[27] 또한, 원자층 증착 메커니즘에서 제1 차단 밸브와 제2 차단 밸브를 사용함으로써, 원자층 보호막을 형성하기 위한 1차 소스와 2차 소스의 반응 챔버 내 체류 시간을 늘릴 수 있으며, 그로 인해 다공성 구조에도 원자층 보호막을 안정적이고 균일하게 형성할 수 있게 된다.

[28] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 고분자 전해질막 연료전지의 양극에서 백금 촉매 입자의 용해와 응집으로 촉매의 표면적이 감소하는 상태를 개략적으로 나타낸 도면이고,

[30] 도 2는 기존의 백금 촉매 입자에 보호막을 형성하는 과정을 나타낸 도면이며,

[31] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층을 개략적으로 나타낸 도면이고,

[32] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층의 제조 시스템을 개략적으로 나타낸 도면이며,

[33] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층의 제조 공정을 나타낸 도면이고,

[34] 도 6은 기존의 전극 촉매층과 일 실시예에 따른 전극 촉매층의 내구성을 비교한 도면이며,

[35] 도 7은 일반적인 원자층 증착법에 의해 형성한 전극 촉매층과 일 실시예에 따른 차단 시퀀스(Stopping Sequence)를 적용한 원자층 증착법에 의해 형성한 전극 촉매층을 비교한 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [36] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.
- [37] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [38]
- [39] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층을 개략적으로 나타낸 도면이다. 전극 촉매층(100)은 나노미터 단위의 크기이므로 도 3에서는 개념적으로 나타내었다.
- [40] 도 3을 참조하면, 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층(100)은 촉매 입자(102) 및 원자층 보호막(104)을 포함할 수 있다. 전극 촉매층(100)은 연료전지의 막-전극 집합체(Membrane Electrolyte Assembly, MEA)에 마련되는 것으로, 막-전극 집합체는 전해질막과 전해질막을 사이에 두고 전해질막의 양측에 형성되며 전극 촉매층(100) 및 기체 확산층을 각각 포함하는 애노드 전극 및 캐소드 전극으로 구성된다.
- [41] 촉매 입자(102)는 전극 지지체(50) 상에 마련될 수 있다. 여기서, 전극 지지체(50)는 애노드 전극 또는 캐소드 전극의 일부일 수 있으며, 탄소로 이루어진 탄소계 지지체일 수 있다. 예시적인 실시예에서, 전극 지지체(50)는 카본 블랙(Carbon Black), 카본 나노튜브(Carbon Nanotube), 그래핀(Graphene), 티타늄(Ti), 및 티타늄 질화물(TiN) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [42] 촉매 입자(102)는 전극 지지체(50)의 표면에 형성될 수 있다. 촉매 입자(102)는 백금 입자일 수 있다. 예시적인 실시예에서, 촉매 입자(102)는 나노 백금 입자가 전극 지지체(50)의 표면에 분산 도포되어 마련될 수 있다. 나노 백금 입자의 직경은 예를 들어, 1~5nm 일 수 있다.
- [43] 여기서는, 촉매 입자(102)가 백금(Pt)으로 이루어진 것으로 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 그 이외에 백금-코발트(Pt-Co), 백금-니켈(Pt-Ni), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 코발트(Co) 등의 금속 입자가 사용될 수 있다. 촉매 입자(102)는 예를 들어, 스퍼터링법, 열 분해법, 화학 환원법, 플라즈마법 등 공지된 다양한 기술을 이용하여 전극 지지체(50)의 표면에 형성할 수 있다.

- [44] 원자층 보호막(104)은 촉매 입자(102) 및 전극 지지체(50)의 표면에 형성될 수 있다. 원자층 보호막(104)은 촉매 입자(102) 보다 작은 직경으로 형성될 수 있다. 원자층 보호막(104)은 금속 산화물의 입자로 이루어질 수 있다. 예시적인 실시예에서, 원자층 보호막(104)은 산화지르코늄(ZrO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 이산화세륨(CeO_2) 등으로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [45] 원자층 보호막(104)은 원자 수준의 두께를 가질 수 있다. 원자층 보호막(104)을 구성하는 금속 산화물의 입자는 1nm 이하의 직경을 가질 수 있으며, 바람직하게는 0.5nm 이하의 직경으로 이루어질 수 있다. 이에, 원자층 보호막(104)은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition: ALD)을 이용하여 촉매 입자(102) 및 전극 지지체(50)의 표면에 형성될 수 있다. 원자층 증착법(ALD)을 이용하면 원자 수준의 매우 정밀한 보호막 두께 조절이 가능하게 된다.
- [46] 이와 같이, 촉매 입자(102) 및 전극 지지체(50)의 표면에 원자층 보호막(104)을 형성하게 되면, 촉매 입자(102)의 응집을 억제하면서도 촉매 보호막이 매우 얇기 때문에 촉매 활성도가 저하되지 않아 별도의 열처리 과정을 통해 촉매 보호막에 크랙을 형성할 필요가 없게 된다.
- [47]
- [48] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층의 제조 시스템을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [49] 도 4를 참조하면, 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층의 제조 시스템(200)은 반응 챔버(202), 캐리어 가스 공급 라인(204), 1차 소스 공급 라인(206), 2차 소스 공급 라인(208), 진공 펌프(210), 진공 펌프 연결 라인(212), 제1 차단 밸브(214), 및 제2 차단 밸브(216)를 포함할 수 있다.
- [50] 반응 챔버(202)는 촉매 입자(102) 및 전극 지지체(50)의 표면에 원자층 보호막(104)을 형성하기 위한 화학 반응이 일어나는 곳으로, 반응 챔버(202)에는 촉매 입자(102)가 표면에 형성된 전극 지지체(50)가 수용된다.
- [51] 캐리어 가스 공급 라인(204)은 원자층 보호막(104)을 형성하기 위한 1차 소스 및 2차 소스를 반응 챔버(202)로 전달하는 캐리어 가스가 공급되는 라인일 수 있다. 캐리어 가스로는 예를 들어, 질소 가스가 사용될 수 있다. 이 경우, 캐리어 가스 공급 라인(204)을 통해 질소 가스를 공급함으로써, 반응 챔버(202) 내부를 질소 분위기로 만들 수 있다.
- [52] 1차 소스 공급 라인(206)은 원자층 보호막(104)을 형성하기 위한 1차 소스를 반응 챔버(202)로 공급하기 위한 라인으로, 1차 소스는 금속 산화물을 형성하기 위한 전구체일 수 있다. 여기서, 형성하고자 하는 금속 산화물이 산화지르코늄(ZrO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 및 이산화세륨(CeO_2)인 경우, 그 전구체는 각각 지르코늄, 티타늄, 및 세륨이 될 수 있다.
- [53] 2차 소스 공급 라인(208)은 원자층 보호막(104)을 형성하기 위한 2차 소스를 반응 챔버(202)로 공급하기 위한 라인으로, 2차 소스는 수증기(H_2O)일 수 있다.
- [54] 여기서, 1차 소스(즉, 금속 산화물을 형성하기 위한 전구체)를 반응 챔버(202)로

공급하면, 전극 지지체(50) 및 촉매 입자(102)의 표면에 흡착이 일어나게 된다. 그 후 2차 소스(즉, 수증기)를 반응 챔버(202)로 공급하면, 2차 소스가 흡착된 물질(즉, 전구체)과 화학적 치환이 일어나면서 금속 산화물로 이루어지는 원자층 보호막(104)이 전극 지지체(50) 및 촉매 입자(102)의 표면에 형성되게 된다. 1차 소스가 공급되고, 2차 소스가 공급되는 과정을 1 사이클(Cycle)이라 할 수 있다. 원자층 보호막(104)은 복수 회의 사이클을 통해 형성될 수 있다.

[55] 진공 펌프(210)는 반응 챔버(202) 내의 공기를 흡입하여 반응 챔버(202) 내의 압력을 조절하기 위한 것이고, 진공 펌프 연결 라인(212)은 진공 펌프(210)와 반응 챔버(202)를 연결하기 위한 것이다. 진공 펌프(210)는 진공 펌프 연결 라인(212)을 통해 반응 챔버(202)내의 압력을 조절할 수 있다.

[56] 제1 차단 밸브(214)는 캐리어 가스 공급 라인(204)에 마련될 수 있다. 제1 차단 밸브(214)는 기 설정된 제어 알고리즘에 따라 캐리어 가스 공급 라인(204)에서 캐리어 가스(예를 들어, 질소 가스)를 차단하도록 마련될 수 있다.

[57] 제2 차단 밸브(214)는 진공 펌프 연결 라인(212)에 마련될 수 있다. 제2 차단 밸브(214)는 기 설정된 제어 알고리즘에 따라 진공 펌프(210)를 차단하도록 마련될 수 있다. 여기서, 진공 펌프(210)를 차단한다는 것은 진공 펌프 연결 라인(212)을 폐쇄하는 것을 의미할 수 있다.

[58] 개시되는 실시예에서는, 원자층 증착 메커니즘에서 제1 차단 밸브(214)와 제2 차단 밸브(214)를 사용함으로써, 원자층 보호막(104)을 형성하기 위한 1차 소스와 2차 소스의 반응 챔버(202) 내 체류 시간을 늘릴 수 있으며, 그로 인해 다공성 구조에도 원자층 보호막(104)을 안정적이고 균일하게 형성할 수 있게 된다.

[59]

[60] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층의 제조 공정을 나타낸 도면이다. 이하에서는, 설명의 편의상 캐리어 가스는 질소 가스이고, 1차 소스는 지르코늄 전구체이며, 2차 소스는 수증기인 것을 일 예로 설명하기로 한다. 그리고, 1 사이클 중 1차 소스인 지르코늄 전구체를 공급하는 과정에 대해 설명하기로 한다. 2차 소스인 수증기의 공급 과정도 이와 동일 또는 유사하게 수행될 수 있다.

[61] 도 5를 참조하면, 캐리어 가스 공급 라인(204)을 통해 질소 가스를 공급하여 반응 챔버(202)의 내부에 질소 분위기를 형성한다(S 101). 여기서, 반응 챔버(202) 내의 온도는 100°C 이하일 수 있다. 100°C 이하의 저온에서 원자층 증착 공정을 수행함으로써, 반응 챔버(202) 내의 전극 지지체(50)의 손상을 최소화 할 수 있게 된다.

[62] 이때, 진공 펌프(210)가 동작하는 상태에서 질소 가스가 공급된다. 그러면, 질소 가스는 반응 챔버(202)를 통과하여 진공 펌프(210) 측으로 빨려 들어가게 된다.

[63] 다음으로, 제1 차단 밸브(214)를 통해 질소 가스의 공급을 차단한다(S 103). 즉, 제1 차단 밸브(214)를 통해 캐리어 가스 공급 라인(204)을 폐쇄할 수 있다. 이때,

질소 가스의 공급은 기 설정된 차단 시간(예를 들어, 30초 등) 동안 차단될 수 있다. 진공 펌프(210)가 동작하는 상태에서 질소 가스의 공급이 차단되기 때문에, 반응 챔버(202) 내의 압력이 내려가 진공도가 높아지게 된다.

- [64] 다음으로, 1차 소스 공급 라인(206)을 통해 지르코늄 전구체를 공급함과 동시에 제2 차단 밸브(216)를 통해 진공 펌프(210)를 차단(즉, 제2 차단 밸브(216)를 통해 진공 펌프 연결 라인(212)을 폐쇄)한다(S 105). 이때, 지르코늄 전구체는 기 설정된 공급 시간(예를 들어, 10초 등) 동안 공급될 수 있다.
- [65] 여기서, 진공 펌프(210)를 차단한 상태에서 지르코늄 전구체를 공급하기 때문에, 반응 챔버(202)의 내부는 고진공도에서 지르코늄 전구체가 가두어지는 상태에 있게 된다.
- [66] 다음으로, 지르코늄 전구체의 공급 한 시점부터 진공 펌프(210)의 차단을 기 설정된 확산 시간(예를 들어, 180초 등) 동안 유지시킨다(S 107). 그러면, 반응 챔버(202) 내에서 지르코늄 전구체가 확산 시간 동안 확산하게 되어 지르코늄 전구체의 반응 챔버(202) 내 체류 시간이 증가하게 되며, 그로 인해 전극 지지체(50) 및 촉매 입자(102)의 표면이 다공성 구조라 하더라도 지르코늄 전구체가 충분히 흡착될 수 있게 된다.
- [67] 다음으로, 제2 차단 밸브(216)를 통해 진공 펌프 연결 라인(212)을 개방하여 반응 챔버(202) 내의 지르코늄 전구체를 진공 펌프(210) 측으로 배출한다(S 109).
- [68] 이와 같이, 1차 소스인 지르코늄 전구체를 공급한 후, 2차 소스인 수증기도 이와 동일 또는 유사한 공정을 통해 공급하여 원자층 증착 공정의 1사이클을 수행할 있다.
- [69] 즉, 지르코늄 전구체를 진공 펌프(210) 측으로 배출한 후, 진공 펌프(210)가 동작하는 상태에서 반응 챔버(202)로 질소 가스를 공급하여 반응 챔버(202)의 내부에 질소 분위기를 형성할 수 있다. 그리고, 제1 차단 밸브(214)를 통해 질소 가스의 공급을 차단하고, 2차 소스 공급 라인(208)을 통해 수증기를 반응 챔버(202)로 공급함과 동시에 제2 차단 밸브(216)를 통해 진공 펌프 연결 라인(212)을 폐쇄하여 진공 펌프(210)를 차단할 수 있다. 그리고, 진공 펌프(210)의 차단을 기 설정된 확산 시간 동안 유지시킨 후 진공 펌프 연결 라인(212)을 개방하여 반응 챔버(202) 내의 수증기를 진공 펌프(210) 측으로 배출할 수 있다.
- [70] 개시되는 실시예에서는, 제1 차단 밸브(214) 및 제2 차단 밸브(216)를 통한 차단 시퀀스(Stopping Sequence)를 적용함으로써, 지르코늄 전구체 및 수증기의 반응 챔버(202) 내 체류 시간을 증가시켜 안정적인 화학 반응이 이루어지도록 할 수 있게 된다.
- [71]
- [72] 도 6은 기존의 전극 촉매층과 일 실시예에 따른 전극 촉매층의 내구성을 비교한 도면이다.
- [73] 도 6의 (a)는 기존의 전극 촉매층으로 20,000번의 voltage cycling을 적용한 결과,

촉매 입자의 크기가 약 3nm에서 8nm로 커진 것을 볼 수 있다.

[74] 반면, 도 6의 (b)는 일 실시예에 따른 전극 촉매층으로 20,000번의 voltage cycling을 적용한 결과, 촉매 입자의 크기에 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있다.

[75]

[76] 도 7은 일반적인 원자층 증착법에 의해 형성한 전극 촉매층과 일 실시예에 따른 차단 시퀀스(Stopping Sequence)를 적용한 원자층 증착법에 의해 형성한 전극 촉매층을 비교한 사진이다.

[77] 도 7의 (a)는 일반적인 원자층 증착법에 의해 형성한 전극 촉매층으로 별도의 차단 시퀀스 없이 1차 소스 및 2차 소스를 캐리어 가스와 함께 공급한 경우이다. 이 경우, 전극 지지체의 표면에 원자층 보호막이 잘 형성되지 않은 것을 볼 수 있다.

[78] 반면, 도 7의 (b)는 일 실시예에 따른 차단 시퀀스(Stopping Sequence)를 적용한 원자층 증착법에 의해 전극 촉매층을 형성한 것으로, 전극 지지체의 표면에 지르코늄 산화물이 원자 수준의 크기로 코팅된 것을 확인할 수 있다.

[79]

[80] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다.

[81] 또한, 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당 업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층을 제조하는 방법으로서, 상기 연료전지의 전극 지지체의 표면에 촉매 입자를 형성하는 단계; 및 상기 전극 지지체 및 상기 촉매 입자의 표면에 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition)을 통해 원자층 보호막을 형성하는 단계를 포함하는, 전극 촉매층 제조 방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 원자층 보호막은, 상기 촉매 입자 보다 작은 직경으로 형성되며, 금속 산화물로 이루어지는, 전극 촉매층 제조 방법.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 원자층 보호막을 형성하는 단계는, 상기 촉매 입자가 형성된 상기 전극 지지체를 반응 챔버에 투입하는 단계; 및 상기 반응 챔버로 상기 금속 산화물을 형성하기 위한 전구체 및 수증기를 각각 공급하되, 상기 전구체 및 수증기의 상기 반응 챔버 내 체류 시간을 증가시키는 단계를 포함하는, 전극 촉매층 제조 방법.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서, 상기 전구체의 반응 챔버 내 체류 시간을 증가시키는 단계는, 진공 펌프가 동작하는 상태에서 상기 반응 챔버로 질소 가스를 공급하여 상기 반응 챔버의 내부에 질소 분위기를 형성하는 단계; 제1 차단 밸브를 통해 상기 질소 가스의 공급을 차단하는 단계; 상기 전구체를 상기 반응 챔버로 공급함과 동시에 제2 차단 밸브를 통해 진공 펌프 연결 라인을 폐쇄하여 상기 진공 펌프를 차단하는 단계; 상기 진공 펌프의 차단을 기 설정된 확산 시간 동안 유지시키는 단계; 및 상기 진공 펌프 연결 라인을 개방하여 상기 반응 챔버 내의 전구체를 상기 진공 펌프 측으로 배출하는 단계를 포함하는, 전극 촉매층 제조 방법.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서, 상기 진공 펌프를 차단하는 단계는, 상기 전구체를 기 설정된 공급 시간 동안 상기 반응 챔버로 공급하는 단계를 포함하고 상기 확산 시간은, 상기 전구체를 상기 반응 챔버로 공급한 시점부터 카운팅 되고, 상기 공급 시간 보다 긴 시간으로 설정되는, 전극 촉매층 제조 방법.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 수증기의 반응 챔버 내 체류 시간을 증가시키는 단계는, 상기 전구체를 상기 진공 펌프 측으로 배출하는 단계 이후에,

상기 진공 펌프가 동작하는 상태에서 상기 반응 챔버로 질소 가스를 공급하여 상기 반응 챔버의 내부에 질소 분위기를 형성하는 단계;
제1 차단 밸브를 통해 상기 질소 가스의 공급을 차단하는 단계;
상기 수증기를 상기 반응 챔버로 공급함과 동시에 제2 차단 밸브를 통해 진공 펌프 연결 라인을 폐쇄하여 상기 진공 펌프를 차단하는 단계;
상기 진공 펌프의 차단을 기 설정된 확산 시간 동안 유지시키는 단계; 및
상기 진공 펌프 연결 라인을 개방하여 상기 반응 챔버 내의 수증기를 상기 진공 펌프 측으로 배출하는 단계를 포함하는, 전극 촉매층 제조 방법.

[청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 원자층 보호막을 형성하는 단계는,
상기 반응 챔버 내의 온도가 100°C 이하에서 이루어지는, 전극 촉매층 제조 방법.

[청구항 8] 청구항 2에 있어서,
상기 금속 산화물은,
산화지르코늄(ZrO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 및 이산화세륨(CeO_2) 중 어느 하나를 포함하는, 전극 촉매층 제조 방법.

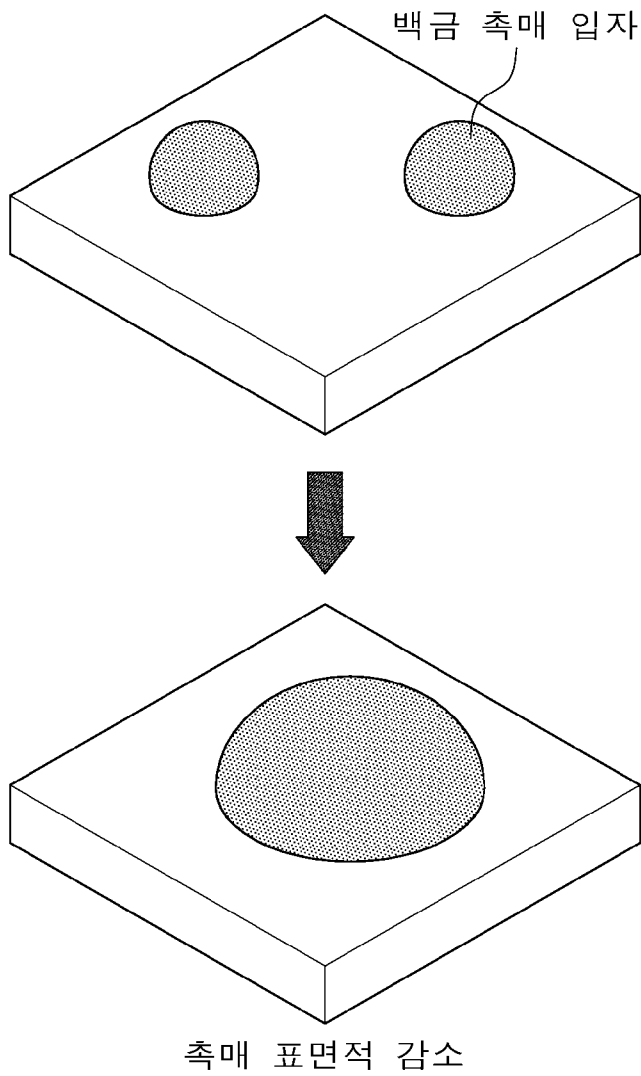
[청구항 9] 고분자 전해질막 연료전지의 전극 촉매층을 제조하는 시스템으로서,
표면에 촉매 입자가 형성된 상기 연료전지의 전극 지지체를 수용하는 반응 챔버;
상기 반응 챔버로 캐리어 가스를 공급하는 캐리어 가스 공급 라인;
상기 반응 챔버로 상기 전극 지지체 및 상기 촉매 입자의 표면에 원자층 보호막을 형성하기 위한 1차 소스를 공급하는 1차 소스 공급 라인;
상기 반응 챔버로 상기 원자층 보호막을 형성하기 위한 2차 소스를 공급하는 2차 소스 공급 라인;
상기 반응 챔버 내의 기체를 흡입하는 진공 펌프;
상기 반응 챔버와 상기 진공 펌프를 연결하는 진공 펌프 연결 라인;
상기 캐리어 가스 공급 라인에서 상기 캐리어 가스의 공급을 차단하도록 마련되는 제1 차단 밸브; 및
상기 진공 펌프 연결 라인에서 상기 진공 펌프를 차단하도록 마련되는 제2 차단 밸브를 포함하는, 전극 촉매층 제조 시스템.

[청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 제1 차단 밸브 및 상기 제2 차단 밸브는,
상기 1차 소스 및 상기 2차 소스의 상기 반응 챔버 내 체류 시간을 증가시키기 위해 마련되는, 전극 촉매층 제조 시스템.

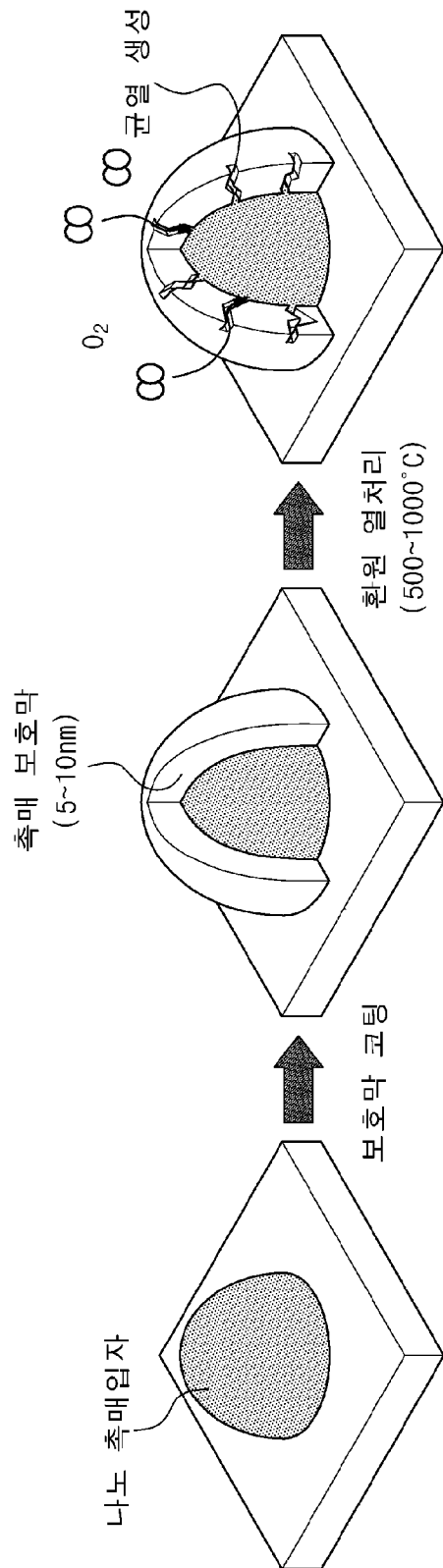
[청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 원자층 보호막은,
상기 촉매 입자보다 작은 직경으로 형성되고, 금속 산화물로 이루어지는, 전극 촉매층 제조 시스템.

- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 캐리어 가스는, 질소 가스이고
상기 1차 소스는, 상기 금속 산화물의 전구체이며,
상기 2차 소스는, 수증기인, 전극 촉매층 제조 시스템.
- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,
상기 제1 차단 밸브는, 상기 진공 펌프가 동작하는 상태에서 상기 반응 챔버의 내부에 질소 분위기가 형성된 이후 상기 질소 가스의 공급을 차단하고,
상기 1차 소스 공급 라인은, 상기 전구체를 상기 반응 챔버로 공급하며,
상기 제2 차단 밸브는, 상기 전구체를 상기 반응 챔버로 공급함과 동시에
상기 진공 펌프 연결 라인을 폐쇄하여 상기 진공 펌프를 차단하되, 기
설정된 확산 시간 동안 상기 진공 펌프를 차단하며, 상기 진공 펌프 연결
라인을 개방하여 상기 반응 챔버 내의 전구체를 상기 진공 펌프 측으로
배출하는, 전극 촉매층 제조 시스템.
- [청구항 14] 청구항 13에 있어서,
상기 캐리어 가스 공급 라인은, 상기 전구체를 상기 진공 펌프 측으로
배출한 후에, 상기 진공 펌프가 동작하는 상태에서 상기 반응 챔버로 질소
가스를 공급하여 상기 반응 챔버의 내부에 질소 분위기를 형성하고,
상기 제1 차단 밸브는, 상기 반응 챔버의 내부에 질소 분위기가 형성된
이후 상기 질소 가스의 공급을 차단하고,
상기 2차 소스 공급 라인은, 상기 수증기를 상기 반응 챔버로 공급하며,
상기 제2 차단 밸브는, 상기 수증기를 상기 반응 챔버로 공급함과 동시에
상기 진공 펌프 연결 라인을 폐쇄하여 상기 진공 펌프를 차단하되, 기
설정된 확산 시간 동안 상기 진공 펌프를 차단하며, 상기 진공 펌프 연결
라인을 개방하여 상기 반응 챔버 내의 수증기를 상기 진공 펌프 측으로
배출하는, 전극 촉매층 제조 시스템.
- [청구항 15] 청구항 11에 있어서,
상기 금속 산화물은,
산화지르코늄(ZrO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 및 이산화세륨(CeO_2) 중 어느
하나를 포함하는, 전극 촉매층 제조 시스템.
- [청구항 16] 청구항 9에 있어서,
상기 원자층 보호막은,
상기 반응 챔버 내의 온도가 $100^{\circ}C$ 이하에서 형성되는, 전극 촉매층 제조
시스템.
- [청구항 17] 청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 하나의 항에 기재된 전극 촉매층 제조
방법에 의해 제조된 전극 촉매층.

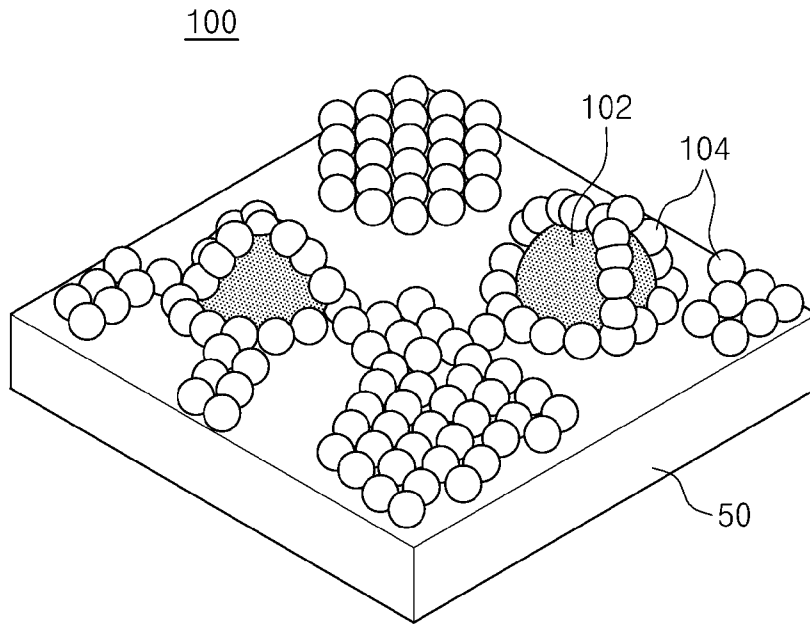
[도1]



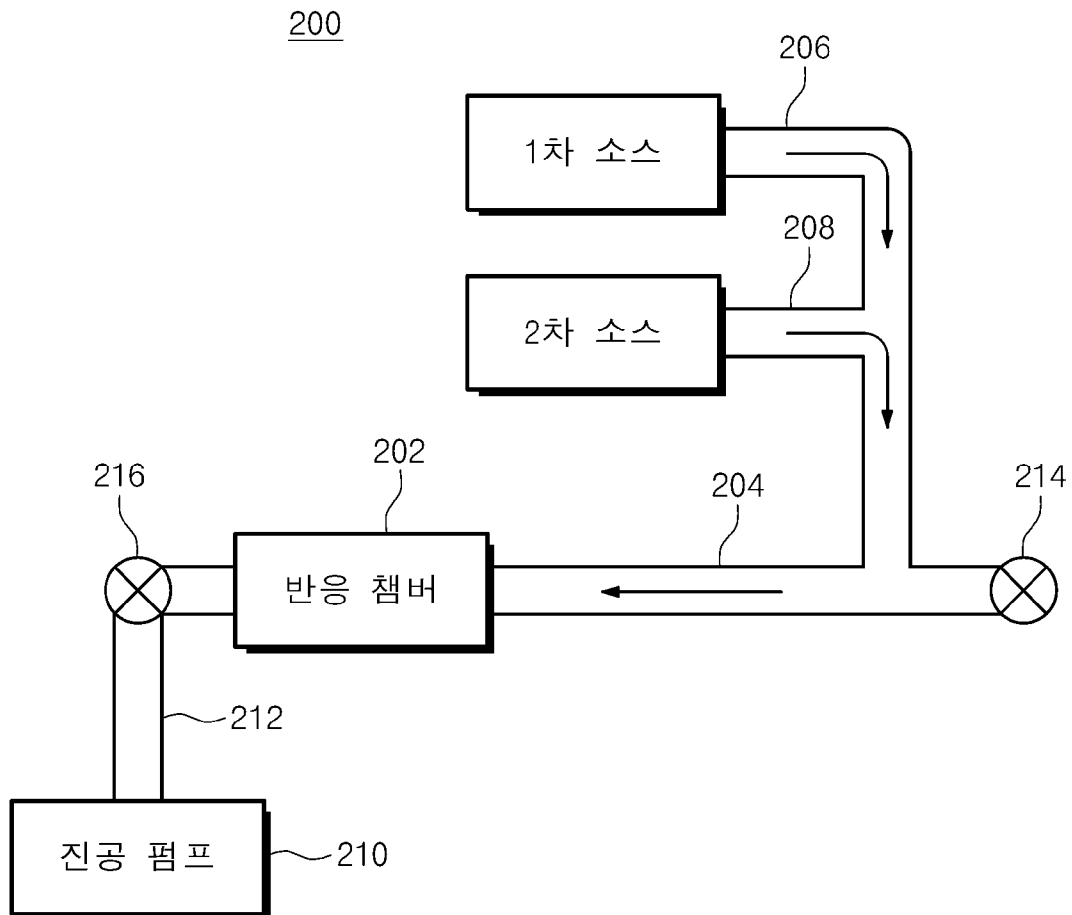
[도2]



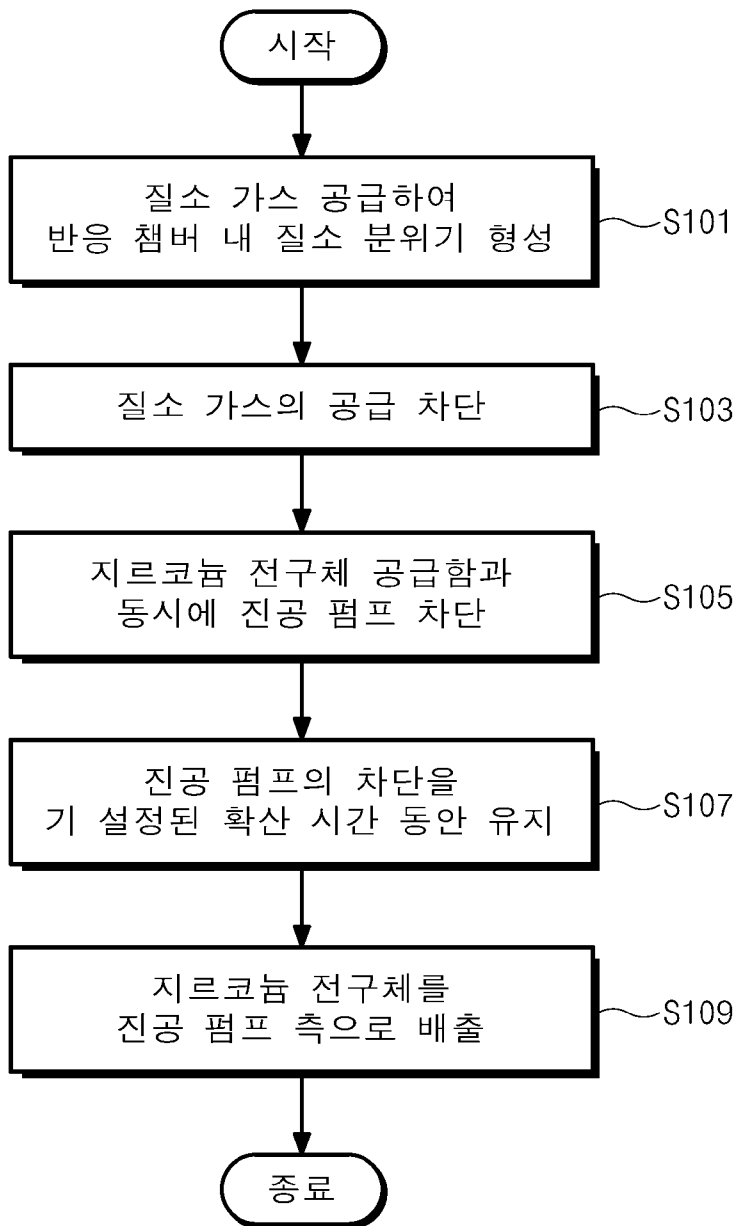
[도3]



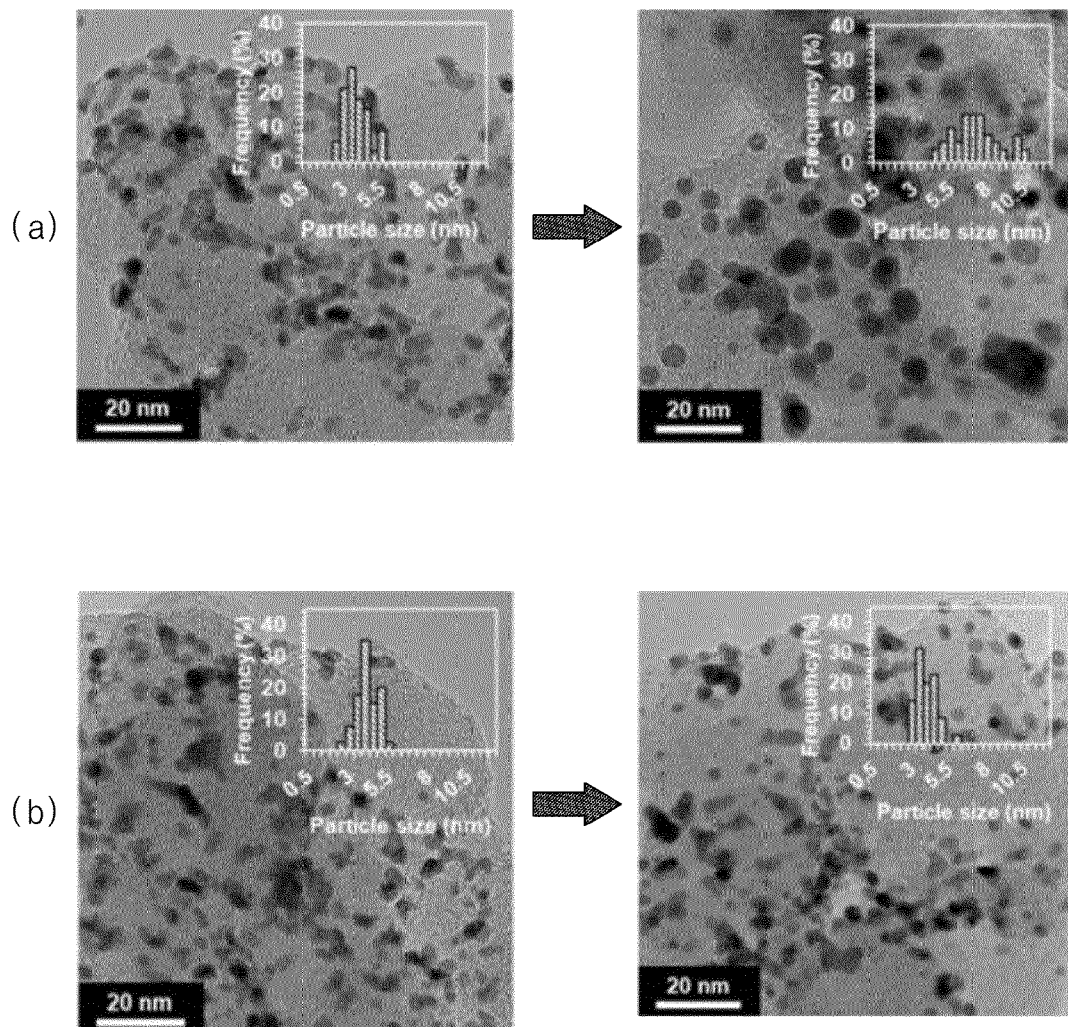
[도4]



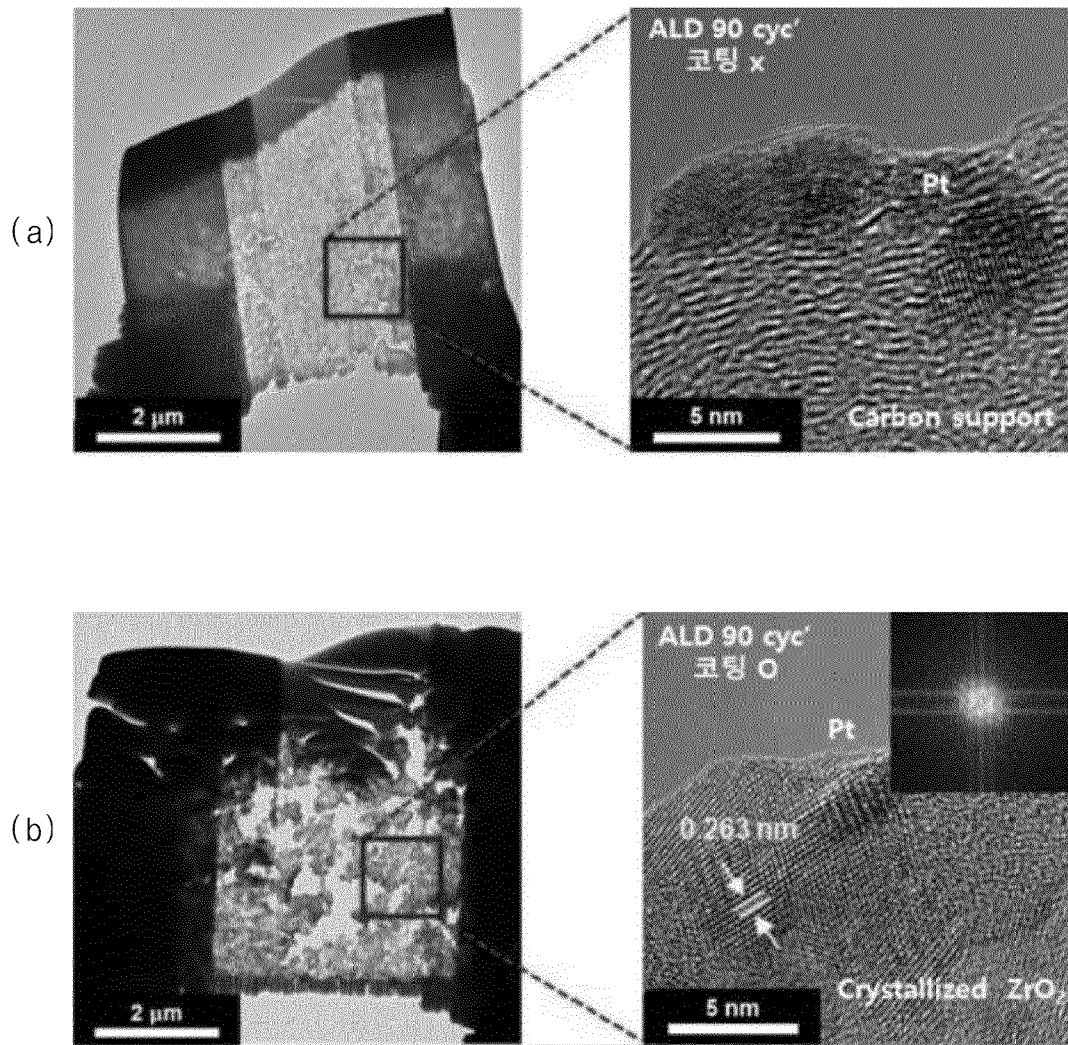
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/008166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/88(2006.01)i; **H01M 4/86**(2006.01)i; **C23C 16/40**(2006.01)i; **C23C 16/455**(2006.01)i; **C23C 16/44**(2006.01)i;
H01M 8/1018(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/88(2006.01); B01J 8/24(2006.01); C23C 16/455(2006.01); F15B 5/00(2006.01); F16K 51/02(2006.01);
H01L 21/02(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell), 원
자층 증착법(atomic layer deposition), 촉매(catalyst), 보호막(protective layer), 체류 시간(duration time), 금속 산화물(metal
oxide)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2020-0112214 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 05 October 2020 (2020-10-05) See claims 1, 2, 8, 10 and 15; paragraphs [0003], [0009], [0067]-[0070], [0082] and [0083]; and figure 4.	1,2,8,17
Y		3,9-12,15,16
A		4-7,13,14
Y	KR 10-2016-0067117 A (JSW AFTY CORPORATION) 13 June 2016 (2016-06-13) See claims 1, 4 and 7; and paragraphs [0101], [0102], [0142] and [0143].	3,10-12,15
Y	KR 10-2008-0107264 A (CKD CORPORATION) 10 December 2008 (2008-12-10) See paragraphs [0040], [0061] and [0062]; and figure 1.	9-12,15,16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 October 2021

Date of mailing of the international search report

05 October 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/008166

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	박원희 등. ALD로 저온에서 증착된 TiO ₂ 박막의 막질에 대한 연구. 마이크로전자 및 패키징 학회지. 2016, vol. 23, no. 2, pp. 43-47 (PARK, Won Hee et al. Study on the Properties of TiO ₂ Film Deposited by ALD at Low Temperature. Journal of the Microelectronics and Packaging Society.) See abstract; and 3. Results and discussion section.	16
X	CHUNG, S. et al. Atomic layer deposition of ultrathin layered TiO ₂ on Pt/C cathode catalyst for extended durability in polymer electrolyte fuel cells. Journal of energy chemistry : JEC. 2016, vol. 25, no. 2, pp. 258-264. See 2.1. Synthesis of catalyst section; page 262, left column, lines 12-26; and figure 5.	1,8,17
PX	LIM, J. et al. Improvement of fuel cell catalyst performance through zirconia protective layer coating by atomic layer deposition. Journal of power sources. 2021(electronic publication date: 30 April 2021), vol. 498, p. 229923(inner pp. 1-8). See 2. Experimental details section; and figure 2.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/008166

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0112214	A	05 October 2020	CN	111725522	A	29 September 2020
				DE	102020202325	A1	24 September 2020
				US	2020-0298221	A1	24 September 2020
KR	10-2016-0067117	A	13 June 2016	EP	3048639	A1	27 July 2016
				JP	2015-073019	A	16 April 2015
				JP	6334880	B2	30 May 2018
				TW	201525180	A	01 July 2015
				TW	I661078	B	01 June 2019
				US	2016-0258063	A1	08 September 2016
				WO	2015-050172	A1	09 April 2015
KR	10-2008-0107264	A	10 December 2008	CN	101320275	A	10 December 2008
				CN	101320275	B	28 March 2012
				JP	2009-015822	A	22 January 2009
				JP	5086166	B2	28 November 2012
				KR	10-1001611	B1	17 December 2010
				TW	200919126	A	01 May 2009
				TW	I376581	B	11 November 2012
				US	2008-0302427	A1	11 December 2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/88(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; C23C 16/40(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i; C23C 16/44(2006.01)i; H01M 8/1018(2016.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/88(2006.01); B01J 8/24(2006.01); C23C 16/455(2006.01); F15B 5/00(2006.01); F16K 51/02(2006.01); H01L 21/02(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 촉매(catalyst), 보호막(protective layer), 체류 시간(duration time), 금속 산화물(metal oxide)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2020-0112214 A (현대자동차주식회사 등) 2020.10.05 청구항 1, 2, 8, 10, 15; 단락 [0003], [0009], [0067]-[0070], [0082], [0083]; 도면 4	1,2,8,17
Y		3,9-12,15,16
A		4-7,13,14
Y	KR 10-2016-0067117 A (제이에스더블유 아프티 가부시키가이샤) 2016.06.13 청구항 1, 4, 7; 단락 [0101], [0102], [0142], [0143]	3,10-12,15
Y	KR 10-2008-0107264 A (씨케이디 가부시키 가이샤) 2008.12.10 단락 [0040], [0061], [0062]; 도면 1	9-12,15,16
Y	박원희 등, "ALD로 저온에서 증착된 TiO2 박막의 막질에 대한 연구", 마이크로전자 및 패키징 학회지, 2016, 제23권, 제2호, 페이지 43-47 초록; 3. 결과 및 고찰 섹션	16
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년10월05일(05.10.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년10월05일(05.10.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CHUNG, S. 등, “Atomic layer deposition of ultrathin layered TiO ₂ on Pt/C cathode catalyst for extended durability in polymer electrolyte fuel cells”, Journal of energy chemistry : JEC, 2016, 제25권, 제2호, 페이지 258-264 2.1. Synthesis of catalyst 섹션; 페이지 262, 좌컬럼, 라인 12-26; 도면 5	1,8,17
PX	LIM, J. 등, “Improvement of fuel cell catalyst performance through zirconia protective layer coating by atomic layer deposition”, Journal of power sources, 2021(전자공개일자: 2021.04.30), 제498권, 페이지 229923(내부 페이지 1-8) 2. Experimental details 섹션; 도면 2	1-17

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0112214 A	2020/10/05	CN 111725522 A	2020/09/29
		DE 102020202325 A1	2020/09/24
		US 2020-0298221 A1	2020/09/24
KR 10-2016-0067117 A	2016/06/13	EP 3048639 A1	2016/07/27
		JP 2015-073019 A	2015/04/16
		JP 6334880 B2	2018/05/30
		TW 201525180 A	2015/07/01
		TW I661078 B	2019/06/01
		US 2016-0258063 A1	2016/09/08
		WO 2015-050172 A1	2015/04/09
KR 10-2008-0107264 A	2008/12/10	CN 101320275 A	2008/12/10
		CN 101320275 B	2012/03/28
		JP 2009-015822 A	2009/01/22
		JP 5086166 B2	2012/11/28
		KR 10-1001611 B1	2010/12/17
		TW 200919126 A	2009/05/01
		TW I376581 B	2012/11/11
		US 2008-0302427 A1	2008/12/11