

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 11월 6일 (06.11.2014)



(10) 국제공개번호  
WO 2014/178621 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 8/10 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/003805
- (22) 국제출원일: 2014년 4월 29일 (29.04.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
  - 10-2013-0047773 2013년 4월 29일 (29.04.2013) KR
  - 10-2013-0049424 2013년 5월 2일 (02.05.2013) KR
  - 10-2013-0132160 2013년 11월 1일 (01.11.2013) KR
  - 10-2013-0144440 2013년 11월 26일 (26.11.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박영선 (PARK, Young Sun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 민민규 (MIN, Minkyu); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김혁 (KIM, Hyuk); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최성호 (CHOI, Seong Ho); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이상우 (LEE, Sangwoo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(KR) 김도형 (KIM, Doyoung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 135-911 서울시 강남구 테헤란로 19길 5, 삼보빌딩 6층, Seoul (KR).

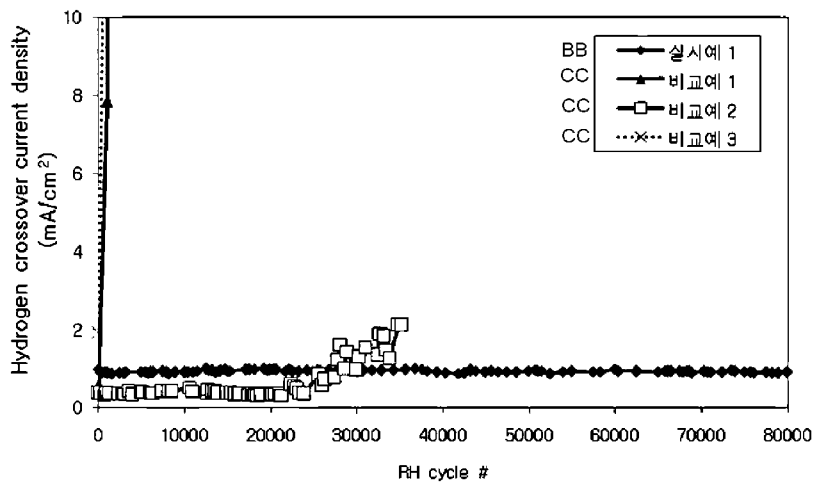
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY INCLUDING POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, AND FUEL CELL INCLUDING MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY

(54) 발명의 명칭: 고분자 전해질막, 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 집합체 및 막전극 집합체를 포함하는 연료전지



BB ... Example

CC ... Comparative example

(57) Abstract: The present specification provides a polymer electrolyte membrane, a membrane electrolyte assembly including the polymer electrolyte membrane, and a fuel cell including the membrane electrode assembly.

(57) 요약서: 본 명세서는 고분자 전해질막, 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 집합체 및 막전극 집합체를 포함하는 연료전지를 제공한다.

WO 2014/178621 A1



**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

## 명세서

### 발명의 명칭: 고분자 전해질막, 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 접합체 및 막 전극 접합체를 포함하는 연료전지 기술분야

- [1] 본 명세서는 2013년 4월 29일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2013-0047773호, 2013년 5월 2일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2013-0049424호, 2013년 11월 1일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2013-0132160호, 및 2013년 11월 26일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2013-0144440호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 명세서는 고분자 전해질막, 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 접합체 및 막전극 접합체를 포함하는 연료전지를 제공한다.

### 배경기술

- [3] 연료전지는 고효율 발전장치로서, 기존 내연기관에 비하여 효율이 높아 연료 사용량이 적으며, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC 등의 환경오염 물질을 발생시키지 않는 무공해 에너지원이라는 장점이 있다. 또한, 생산설비에 필요한 입지면적이 적고 건설 기간이 짧다는 등의 추가적 장점이 있다.
- [4] 따라서, 연료전지는 휴대용 기기 등의 이동용 전원, 자동차 등의 수송용 전원, 가정용 및 전력사업용으로 이용가능한 분산형 발전에 이르기까지 응용분야가 다양하다. 특히, 차세대 운송 장치인 연료전지 자동차의 운영이 실용화될 경우, 그 잠재 시장 규모는 광범위할 것으로 예상된다.
- [5] 연료전지는 작동되는 온도와 전해질에 따라 크게 5가지로 분류되는데, 상세하게는 알칼리 연료전지(AFC), 인산형 연료전지(PAFC), 용융 탄산염형 연료전지(MCFC), 고체 산화물 연료전지(SOFC), 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 및 직접 메탄올 연료전지(DMFC)가 있다. 그 중에서, 이동성이 우수한 고분자 전해질 연료전지 및 직접 메탄올 연료전지가 미래 전원으로서 큰 주목을 받고 있다.
- [6] 고분자 전해질 연료 전지는 고분자 전해질막의 양면에 가스 확산성의 전극층을 배치하고, 애노드(Anode)를 연료극에, 캐소드(Cathode)를 산화극으로 향하게 하여, 고분자 전해질막을 통한 화학 반응에 의해 물이 생성되고, 이것에 의해서 생기는 반응 에너지를 전기에너지로 변환하는 것을 기본 원리로 하고 있다.
- [7] 이온 전도성 고분자 전해질 막의 대표적인 예로는 1960년대 초 미국 듀폰사에서 개발한 과불소계 수소이온 교환막인 나피온(Nafion)을 들 수 있다. 나피온 이외에도 이와 유사한 과불소계 고분자 전해질 상용막으로서, 아사히 케미칼스(Asahi Chemicals)사의 아시플렉스-에스(Aciplex-S)막, 다우 케미칼스(Dow Chemicals)사의 다우(Dow)막, 아사히 글래스(Asahi Glass)사의

프레미온(Flemion)막 등이 있다.

- [8] 종래 상용화된 과불소계 고분자 전해질 막은 내화학적, 내산화적, 우수한 이온 전도성을 가지고 있으나, 높은 가격과 제조시 발생하는 중간 생성물의 독성으로 인한 환경 문제가 지적되고 있다. 따라서, 이러한 과불소계 고분자 전해질 막의 결점을 보완하기 위하여 방향족환 고분자에 카르복실기, 술폰산기 등을 도입한 고분자 전해질 막이 연구되고 있다. 그 일례로서, 술폰화 폴리아릴에테르 술폰[Journal of Membrane Science, 1993, 83, 211], 술폰화 폴리에테르에테르 케톤[일본 공개특허 평6-93114, 미국특허 제5,438,082호], 술폰화 폴리아미드[미국특허 제6,245,881호] 등이 있다.
- [9] 고분자 전해질 막은 온도와 수화(hydration) 정도에 따라 15 내지 30%의 막두께 변화와 체적 변화를 수반하고, 이에 연료전지 운전 조건에 따라 전해질 막은 팽윤과 수축을 반복하게 되며, 이러한 체적변화로 미세 구멍이나 균열이 발생하게 된다. 또한 부 반응으로서 캐소드에서의 산소의 환원 반응으로 과산화수소( $H_2O_2$ ) 또는 과산화물 라디칼이 생성되어 전해질 막을 열화시킬 수 있다. 연료전지용 고분자 전해질 막은 연료전지 구동 중 발생할 수 있는 이와 같은 현상을 염두에 두어 기계적, 화학적 내구성을 개선시키는 방향으로 개발되어 왔다.
- [10] 기계적 내구성을 개선하기 위한 방향으로서는 나피온 용액(5 중량% 농도)을 e-PTFE에 도입하여 제조한 강화 복합전해질 막(미국특허 제5,547,551호) 및 술폰화된 탄화수소계 고분자 물질에 치수 안정성이 우수한 고분자를 도입한 고분자 블랜드 복합막에 관한 연구(대한민국 특허 제 10-0746339호) 등이 있다. 또한, 고어 앤 어소시에이트(W.L. Gore & Associates)사에서는 고어 셀렉트(Gore Select)라는 상품명으로 상용화된 강화 복합전해질 막 제품을 출시하고 있다.
- [11] 강화 복합전해질 막에는 기계적 물성 및 치수 안정성을 부여하기 위하여 다공성 지지체가 사용된다. 다공성 지지체는 성능을 떨어뜨리지 않는 동시에 기계적 내구성을 유지시켜야 하므로, 높은 기공도를 가지면서 우수한 기계적 물성을 구비한 적합한 소재의 지지체를 선택해야 한다. 또한 이온전도체를 지지체에 함침 시키는 방법과 이온전도체의 종류에 따라 막의 이온전도도가 크게 달라질 수 있으므로, 효과적인 이온전도체의 함침 방법 및 강화 복합전해질 막에 적합한 이온전도체 개발이 요구된다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [12] 본 명세서가 해결하고자 하는 과제로는 고분자 전해질막을 제공함에 있다. 나아가, 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 접합체 및 이를 포함하는 연료전지를 제공함에 있다.

### 과제 해결 수단

- [13] 본 명세서의 일 실시상태는 이온 이동 영역 및 3차원 망상 구조의 지지체를

포함하는 혼합층을 포함하고, 상기 이온 이동 영역은 이온 전도성 물질을 포함하는 2 이상의 셀이 3차원적으로 접하는 구조를 가지며, 상기 고분자 전해질막의 전체 두께에 대한 상기 혼합층의 두께의 비는 30 % 이상 100 % 이하인 것인 고분자 전해질막을 제공한다.

[14] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 접합체를 제공한다.

[15] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 막전극 접합체를 포함하는 연료전지를 제공한다.

### 발명의 효과

[16] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막은 내구성이 우수한 장점이 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 접합체를 연료전지에 적용하는 경우, 연료전지의 성능 향상에 기여할 수 있다. 즉, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막은, 고온 가습 및 건조가 반복되어 고분자 전해질막의 수축과 팽창이 반복되는 연료전지의 작동 환경에서 연료전지 성능의 저하를 최소화하고, 일정한 성능을 유지할 수 있게 한다.

### 도면의 간단한 설명

[17] 도 1 및 2는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막의 표면의 일 영역을 도시한 것이다.

[18] 도 3은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막의 단면의 일 영역을 도시한 것이다.

[19] 도 4는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 연료전지의 구조를 도시한 것이다.

[20] 도 5는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막의 표면 셀들의 최대 직경을 측정된 결과를 나타낸 것이다.

[21] 도 6은 실시예 및 비교예에 따른 RH 사이클 결과를 나타낸 것이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[22] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[23] 본 명세서에서 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.

[24] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[25] 본 명세서의 일 실시상태는 이온 이동 영역 및 3차원 망상 구조의 지지체를 포함하는 혼합층을 포함하고, 상기 이온 이동 영역은 이온 전도성 물질을 포함하는 2 이상의 셀이 3차원적으로 접하는 구조를 가지며, 상기 고분자 전해질막의 전체 두께에 대한 상기 혼합층의 두께의 비는 30 % 이상 100 %

- 이하인 것인 고분자 전해질막을 제공한다.
- [26] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 전체 두께에 대한 상기 혼합층의 두께의 비는 50 % 이상 100 % 이하일 수 있다.
- [27] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 전체 두께에 대한 상기 혼합층의 두께의 비는 65 % 이상 95 % 이하일 수 있다.
- [28] 상기 혼합층의 고분자 전해질막 전체 두께에 대한 두께비가 상기 범위를 벗어나 상기 고분자 전해질막 전체 두께에 대하여 50 % 미만인 경우, 상기 혼합층의 지지체에 의한 내구성 상승효과가 미미할 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합층의 두께가 상기 고분자 전해질막 전체 두께에 대하여 50 % 미만인 경우, 상기 고분자 전해질막은 이온 전도성 물질로 이루어진 순수층의 거동에 지배를 받게 되어 내구성이 떨어질 수 있다.
- [29] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 상기 혼합층만으로 이루어질 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 상기 혼합층만으로 이루어지는 경우, 상기 고분자 전해질막의 전체 두께에 대한 상기 혼합층의 두께의 비는 100 % 일 수 있다.
- [30] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 전체 두께에 대한 상기 혼합층의 두께의 비는 50 % 이상 100 % 미만일 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 상기 혼합층의 상면 및/또는 하면에 상기 이온 전도성 물질로 이루어진 순수층을 더 포함할 수 있다.
- [31] 상기 고분자 전해질막이 상기 혼합층만으로 이루어진 경우, 상기 고분자 전해질막과 전극의 접합력이 낮아질 수 있으며, 이는 연료전지의 구동 중 전극과 고분자 전해질막의 분리 현상이 발생할 수 있는 문제가 발생할 수 있다.
- [32] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층의 두께가 1  $\mu\text{m}$  이상 30  $\mu\text{m}$  이하인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막을 제공한다.
- [33] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층의 두께는 1  $\mu\text{m}$  이상 25  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다.
- [34] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층의 두께는 1  $\mu\text{m}$  이상 15  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다.
- [35] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층의 두께는 5  $\mu\text{m}$  이상 15  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다.
- [36] 본 명세서에 따른 상기 혼합층의 두께가 1  $\mu\text{m}$  이상 30  $\mu\text{m}$  이하인 경우, 높은 이온 전도도 및 내구성을 구현할 수 있다. 또한, 상기 혼합층이 상기 두께 범위 내인 경우, 두께 감소에 따른 내구성의 저하가 거의 발생하지 않을 수 있다. 즉, 상기 혼합층의 두께가 1  $\mu\text{m}$  미만인 경우에는 내구성이 유지되지 않는 단점이 있으며, 두께가 30  $\mu\text{m}$  초과인 경우에는 이온 전도도가 저하될 수 있는 단점이 있다.
- [37] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 혼합층 상면, 또는 하면, 또는 상면 및 하면에 구비된 상기 이온 전도성 물질만을 포함하는

순수층을 더 포함할 수 있다.

- [38] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 지지체를 이온 전도성 물질에 함침하여 상기 혼합층을 형성할 수 있다.
- [39] 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 전도성 물질을 상기 지지체 두께 범위까지 포함시키는 경우, 순수층이 없는 고분자 전해질막을 형성할 수 있다. 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 전도성 물질을 상기 지지체 두께 범위를 초과하여 포함시키는 경우, 상기 혼합층의 상면 및/또는 하면에 순수층이 구비된 고분자 전해질막을 제조할 수 있다.
- [40] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층에 포함되는 이온 전도성 물질과 상기 순수층에 포함되는 이온 전도성 물질은 서로 상이할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층을 형성한 후, 혼합층에 포함되는 이온 전도성 물질과 다른 물성의 이온 전도성 물질을 상기 혼합층의 상면 및/또는 하면에 도포하여 순수층을 형성할 수 있다.
- [41] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층의 어느 일 면에 구비된 상기 순수층은 각각 독립적으로 2층 이상 적층되고, 각 층은 서로 상이한 이온 전도성 물질을 포함할 수 있다.
- [42] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층의 어느 일 면에 구비된 상기 순수층의 두께는 각각 독립적으로 0  $\mu\text{m}$  초과 6  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다.
- [43] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 순수층은 상기 혼합층의 상면 및 하면에 각각 구비될 수 있다.
- [44] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층의 상면 및 하면에 각각 구비된 상기 순수층 간의 두께 차이는 상기 혼합층 두께의 50% 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합층의 상면 및 하면에 구비된 상기 순수층 간의 두께 차이는 혼합층 두께의 30% 이하일 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 순수층 간의 두께 차이가 혼합층 두께의 0% 인 경우는 상기 혼합층의 상면 및 하면에 각각 구비된 순수층의 두께가 동일한 것을 의미한다.
- [45] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층의 상면에 구비된 순수층과 혼합층의 하면에 구비된 순수층의 두께 차이가 혼합층 두께의 50% 이하인 경우, 상기 고분자 전해질막을 가습 및 건조를 반복하더라도 상기 고분자 전해질막의 상면과 하면의 수축 및 팽창 정도가 비슷하게 되어 크랙(crack)이 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [46] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층과 상기 전체 순수층의 두께 비율은 1:0 내지 1:4 일 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합층과 상기 전체 순수층의 두께 비율은 1:0 내지 1:1.5 일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 혼합층과 상기 전체 순수층의 두께 비율은 1:0 내지 1:1 일 수 있다.
- [47] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막에 따르면, 상기 순수층 대비 상기 혼합층의 두께 비율이 높을수록, 가습 및 건조 상태가 반복되는 조건에서 높은 내구성을 발휘할 수 있다.

- [48] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 전체 두께는 3  $\mu\text{m}$  이상 36  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다.
- [49] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 전도성 물질은 탄화수소계 물질을 포함할 수 있다.
- [50] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄화수소계 물질은 측쇄에 1 이상의 양이온 교환기를 갖는 고분자이고, 상기 고분자에 포함된 탄소 원자수와 불소 원자수의 비는 1:0 이상 1:1 미만이며, 상기 양이온 교환기는 설펜산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [51] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄화수소계 물질은 주쇄 또는 측쇄에 불소를 포함하지 않을 수 있다.
- [52] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄화수소계 물질은 상기 고분자에 포함된 탄소 원자수와 불소 원자수의 비는 1:0 이상 2:1 이하일 수 있다.
- [53] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 전도성 물질은 양이온 전도성 물질 및/또는 음이온 전도성 물질을 포함할 수 있다.
- [54] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 전도성 물질은 프로톤 전도성 물질을 포함할 수 있다.
- [55] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 전도성 물질은 술펜화 벤즈이미다졸계 고분자, 술펜화 폴리이미드계 고분자, 술펜화 폴리에테르이미드계 고분자, 술펜화 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 술펜화 폴리술펜계 고분자, 술펜화 폴리에테르술펜계 고분자, 술펜화 폴리에테르케톤계 고분자, 술펜화 폴리에테르-에테르케톤계 고분자, 술펜화 폴리페닐퀴녹살린계 고분자, 및 술펜화 부분불소계가 도입된 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있다.
- [56] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 술펜화 부분 불소계가 도입된 고분자는 적어도 하나의 측쇄에 술펜기가 결합되고, 상기 고분자에 포함된 탄소 원자수와 불소 원자수의 비는 1:0 초과 1:1 미만인 고분자일 수 있다.
- [57] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 전도성 물질은 60  $^{\circ}\text{C}$  이상에서 1 mS/cm 이상의 이온 전도성을 가질 수 있다.
- [58] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 전도성 물질의 IEC(ion exchange capacity)가 1 meq/g 이상일 수 있다.
- [59] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 지지체는 탄화수소계 물질을 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 지지체는 탄화수소계 지지체일 수 있다.
- [60] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 지지체는 반 결정질 폴리머를 포함할 수 있다.
- [61] 본 명세서의 상기 반 결정질 폴리머는 결정도의 범위가 20 % 내지 80 % 일 수 있다.

- [62] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 반 결정질 폴리머는 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스터, 폴리아세탈(또는 폴리옥시메틸렌), 폴리설파이드, 폴리비닐 알코올, 이들의 코폴리머 및 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 이에 제한되지는 않는다.
- [63] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 지지체는 폴리올레핀계 물질로부터 유래된 것을 포함할 수 있다.
- [64] 상기 폴리올레핀은 폴리에틸렌(LDPE, LLDPE, HDPE, UHMWPE), 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리메틸펜텐, 이들의 코폴리머 및 이들의 블렌드를 포함할 수 있다.
- [65] 상기 폴리아미드는 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 나일로 10/10, 폴리프탈아미드(PPA), 이들의 코폴리머 및 이들의 블렌드를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [66] 상기 폴리에스터는 폴리에스터 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리-1-4-사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트(PCT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 및 액상 결정 폴리머(LCP)를 포함할 수 있으며, 이에 제한되지는 않는다.
- [67] 상기 폴리설파이드는 폴리페닐설파이드, 폴리에틸렌 설파이드, 이들의 코폴리머 및 이들의 블렌드를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [68] 상기 폴리비닐 알코올은 에틸렌-비닐 알코올, 이들의 코폴리머 및 이들의 블렌드를 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.
- [69] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막은 균일한 크기의 셀들을 포함할 수 있다.
- [70] 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 셀의 최대 직경의 평균은  $0.25 \mu\text{m}$  이상  $0.4 \mu\text{m}$  이하일 수 있다. 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 셀의 최대 직경의 표준편차는  $0.05 \mu\text{m}$  이상  $0.2 \mu\text{m}$  이하일 수 있다.
- [71] 도 5는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막의 표면 셀들의 최대 직경을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 5는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막의 표면에 위치하는 각각의 셀의 최대 직경을 나타낸 것이며, 이를 측정하여 각 셀의 최대 직경의 빈도를 나타낸 것이다. 그러므로, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막은 균일한 크기의 셀들을 포함하는 것을 알 수 있다.
- [72] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 고분자 전해질막의 상면과 수평한 임의의 면에서, 상기 셀은 어느 한 방향(x축 방향) 및 이에 수직인 방향(y축 방향)과 고분자 전해질막의 두께 방향(z축 방향)으로 2층 이상 적층된 것일 수 있다.
- [73] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 지지체는 2 이상의 상기 셀이 분포하는 스펀지 구조일 수 있다.
- [74] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 수직 단면 및 수평 단면 모두에 2 이상의 상기 셀의 단면을 포함할 수 있다.

- [75] 본 명세서의 셀의 단면의 직경은 셀의 단면을 가로지르는 가장 긴 선의 길이를 의미할 수 있다.
- [76] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 수평 표면에서의 셀의 단면은 종횡비가 1:1 내지 5:1 일 수 있다.
- [77] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 수직 표면에서의 셀의 단면은 종횡비가 1:1 내지 10:1 일 수 있다.
- [78] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 수평 표면에서의 셀의 단면의 직경 크기는 40 nm 이상 1,000 nm 이하일 수 있다.
- [79] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 수직 표면에서의 셀의 단면의 직경 크기는 40 nm 이상 1,000 nm 이하일 수 있다.
- [80] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 수평 표면과 수직 표면의 100  $\mu\text{m}^2$  당 셀 개수의 비는 1:1 내지 1:5일 수 있다.
- [81] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 100  $\mu\text{m}^2$  당 수직 단면과 수평 단면의 셀 개수의 편차는 0개 이상 500개 이하 일 수 있다.
- [82] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 셀의 단면의 직경의 평균 크기는 40 nm 이상 500 nm 이하일 수 있다.
- [83] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 셀의 단면의 직경의 표준 편차는 50 nm 내지 200 nm일 수 있다.
- [84] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 셀의 직경은 40 nm 이상 1000 nm 이하일 수 있다.
- [85] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 지지체는 2 이상의 노드(node)로 이루어지며, 각각의 노드는 3 이상의 분지를 포함할 수 있다.
- [86] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 지지체의 어느 하나의 노드와 인접한 다른 노드와의 거리는 10 nm 내지 500 nm 일 수 있다.
- [87] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 셀의 중심으로부터 상기 지지체의 임의의 점까지의 길이는 20 nm 내지 500 nm 일 수 있다.
- [88] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층은 임의의 1  $\mu\text{m}^3$  영역에 10 이상 400 이하의 셀을 포함할 수 있다.
- [89] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층은 임의의 1  $\mu\text{m}^3$  영역에 10 이상 150 이하의 셀을 포함할 수 있다.
- [90] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합층은 임의의 1  $\mu\text{m}^3$  영역에 40 이상 150 이하의 셀을 포함할 수 있다.
- [91] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 이동 영역은 상기 혼합층의 전체 부피에 대하여 40 부피% 이상 85 부피% 이하일 수 있다.
- [92] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 이동 영역은 상기 혼합층의 전체 부피에 대하여 40 부피% 이상 80 부피% 이하 일 수 있다.
- [93] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 이동 영역은 상기 혼합층의 전체 부피에 대하여 40 부피% 이상 70 부피% 이하일 수 있다.

- [94] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 이동 영역은 상기 혼합층의 전체 부피에 대하여 40 부피% 이상 60 부피% 이하일 수 있다.
- [95] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 이동 영역은 상기 혼합층의 전체 부피에 대하여 40 부피% 이상 55 부피% 이하일 수 있다.
- [96] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 이동 영역은 상기 혼합층의 전체 부피에 대하여 45 부피% 이상 65 부피% 이하일 수 있다.
- [97] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 이동 영역은 상기 혼합층의 전체 부피에 대하여 45 부피% 이상 60 부피% 이하일 수 있다.
- [98] 본 명세서의 상기 이온 이동 영역이란, 상기 지지체에 의하여 형성된 골격을 제외한 영역을 의미할 수 있다. 또한, 상기 이온 이동 영역은 상기 지지체만이 존재하는 경우의 기공 영역일 수 있다. 나아가, 상기 이온 이동 영역에 상기 이온 전도성 물질이 포함되어, 상기 이온 전도성 물질을 통하여 이온이 이동할 수 있다.
- [99] 본 명세서에 따른 상기 고분자 전해질막의 상기 이온 이동 영역이 40 부피% 이상 85 부피% 이하인 경우, 상기 고분자 전해질막의 내구성을 확보할 수 있는 동시에, 충분한 이온 전도도를 확보할 수 있다. 즉, 이온 이동 영역이 40 부피% 미만인 경우, 고분자 전해질막의 내구성은 상승하지만, 충분한 이온 전도도를 확보하기 곤란한 단점이 있다. 나아가, 이온 이동 영역이 85 부피%를 초과하는 경우, 고분자 전해질막의 이온 전도도는 상승하지만, 내구성의 확보가 곤란한 단점이 있다.
- [100] 도 1 및 2는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막의 표면의 일 영역을 도시한 것이다. 구체적으로, 상기 도 1은 본 명세서의 상기 고분자 전해질막의 수평 표면의 일 영역을 도시한 것이며, 상기 도 2는 본 명세서의 상기 고분자 전해질막의 수직 표면의 일 영역을 도시한 것이다. 나아가, 어두운 영역으로 표시된 영역이 지지체를 의미하며, 밝은 영역은 이온 이동 영역을 의미한다.
- [101] 상기 수직 표면이라 함은, 상기 고분자 전해질막의 두께 방향의 표면을 의미할 수 있다. 또한, 상기 수평 표면이라 함은, 상기 고분자 전해질막의 두께 방향에 수직인 표면으로서, 상대적으로 넓은 영역을 차지하는 면을 의미할 수 있다.
- [102] 도 1 및 도 2에서, 상기 이온 이동 영역은 셀의 단면을 의미할 수 있으며, 도시된 셀에 3차원적으로 접하는 셀이 고분자 전해질막 내부에 존재한다.
- [103] 본 명세서의 상기 셀은 구형 또는 구가 눌린 형태, 다면체일 수 있으며, 셀이 구형인 경우, 셀의 단면은 종횡비 1:1 내지 5:1의 폐쇄도형일 수 있다.
- [104] 본 명세서의 상기 셀은 지지체의 노드 및 노드들을 연결하는 섬유형 가지들이 연결되는 경우, 형성되는 가상의 평면으로 둘러싸인 가상의 3차원 폐쇄공간을 의미할 수 있다. 상기 노드는 2 이상의 섬유형 가지들이 서로 만나는 부위를 의미할 수 있다. 구체적으로, 상기 노드는 2 이상의 섬유형 가지들이 서로 만나 3 이상의 분지를 포함하는 분지점을 형성하는 부위를 의미할 수 있다.

- [105] 도 3은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막의 단면의 일 영역을 도시한 것이다. 구체적으로, 도 3의 점선 영역은 가상의 선으로서, 가상의 3차원 폐쇄공간을 구획하기 위한 것이다. 어두운 영역으로 표시된 것은 지지체의 섬유형 가지 또는 노드이며, 이는 3차원적으로 연결된다.
- [106] 또한, 본 명세서의 상기 셀은 지지체의 섬유형 가지로 둘러싸인 이온 전도성 물질을 포함하는 이온 이동 영역의 단위 공간으로, 지지체의 섬유로 둘러싸인 경우의 가상의 3차원 폐쇄공간의 수평 및 수직 방향 단면이 원형 또는 타원형 또는 단일폐곡선 도형의 형태일 수 있다.
- [107] 또한, 상기 본 명세서의 상기 셀은 일정 크기 이상의 부피를 갖는 것을 의미하며, 셀의 직경이 40 nm 미만인 것은 셀에 해당하지 않을 수 있다.
- [108] 본 명세서의 상기 셀의 직경은 셀을 가로 지르는 가장 긴 선의 길이를 의미할 수 있다.
- [109] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 20,000 회일 수 있다.
- [110] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 40,000 회일 수 있다.
- [111] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 50,000 회일 수 있다.
- [112] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 60,000 회일 수 있다.
- [113] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 70,000 회일 수 있다.
- [114] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 75,000 회일 수 있다.
- [115] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 80,000 회일 수 있다.
- [116] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 100,000 회일 수 있다.
- [117] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 120,000 회일 수 있다.
- [118] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 150,000 회일 수 있다.
- [119] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 상기 범위의 RH 사이클 횟수에서도 성능의 저하가 거의 발생하지 않는다.
- [120] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 300,000 회 이하일 수 있다.
- [121] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 500,000 회 이하일 수 있다.

- [122] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 상기 고분자 전해질막은 내구성이 우수한 장점이 있다. 구체적으로, 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클을 통하여 우수한 내구성을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막은 연료전지의 구동상태와 유사한 RH 사이클의 수행 중 발생하는 체적변화에 따른 내구성 하락이 현저하게 적은 장점이 있다.
- [123] 본 명세서의 상기 RH 사이클은, 고분자 전해질막을 MEA(Membrane Electrode Assembly, 막전극 접합체)로 제조한 후 연료전지 상태에서 내구성을 측정하는 것을 의미한다. 구체적으로, 본 명세서의 상기 RH 사이클은 80 °C의 조건에서, 애노드에 질소를 0.95 slm(standard liter per minute) 유량으로 주입하고, 캐소드에 질소를 1.0 slm 유량으로 주입하며, RH(relative humidity) 150 %의 가습 및 RH 0 %의 비가습을 2분 간격으로 전환하며, 내구성을 측정하는 것을 의미한다.
- [124] 나아가, 본 명세서의 RH 사이클이 높을수록, 고분자 전해질막의 내구성이 높다는 것을 의미한다. 또한, 상기 RH 사이클의 한계치는 상기 RH 사이클을 수행하여 고분자 전해질막이 MEA로 사용될 수 없을 정도의 손상이 발생한 사이클까지의 횟수를 의미한다.
- [125] 본 명세서의 상기 RH 사이클의 한계치를 측정하기 위하여, LSV(linear sweep volta-mmetry)를 이용한다. 구체적으로, 상기 LSV는 애노드에 수소를 0.2 slm 유량으로 주입하고, 캐소드에 질소를 0.2 slm 유량으로 주입하며, 0.1 내지 0.4 V (2 mV/s)에서 수소의 크로스오버(crossover)를 측정하는 것을 의미한다. 즉, RH 사이클 도중 수소의 크로스오버 수치가 상승하는 경우, 고분자 전해질막의 손상이 있다고 볼 수 있으며, 수소의 크로스오버 수치가 상승하는 정도에 따라, 고분자 전해질막의 손상 정도를 판단할 수 있다. 상기 RH 사이클 도중 수소의 크로스오버 수치가 급격하게 상승하는 경우, 고분자 전해질막이 제성능을 하지 못할 정도의 손상을 받은 것으로서, 이때의 RH 사이클 횟수는 상기 RH 사이클의 한계치일 수 있다.
- [126] 예컨대, 상기 RH 사이클의 한계치는 정상 작동이 가능한 고분자 전해질막의 수소의 크로스 오버 수치가 5배 이상 증가하는 RH 사이클의 횟수를 의미한다.
- [127] 즉, 상기 RH 사이클의 한계치가 높을수록 고분자 전해질막의 내구성이 높은 것을 의미하며, RH 사이클의 한계치가 적어도 20,000회인 경우 일반적으로 우수한 내구성을 가지는 것으로 판단할 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막은 상기 RH 사이클의 한계치가 20,000회 이상에서도 성능 저하가 거의 없이 일정한 성능을 유지할 수 있다.
- [128] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)에서의 최대 응력은 200 kgf/cm<sup>2</sup> 이상일 수 있다.
- [129] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)의 수직방향에서의 최대 응력은 200 kgf/cm<sup>2</sup> 이상일 수 있다.
- [130] 본 명세서의 일 실시상태는 이온 이동 영역 및 3차원 망상 구조의 지지체를 포함하는 혼합층을 포함하고, 상기 이온 이동 영역은 탄화수소계 또는 부분

탄화수소계 이온 전도성 물질을 포함하는 2 이상의 셀이 3차원적으로 접하는 구조를 가지는 고분자 전해질막으로서, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)에서의 최대 응력은  $200 \text{ kgf/cm}^2$  이상인 것인 고분자 전해질막을 제공한다.

- [131] 본 명세서의 일 실시상태는 이온 이동 영역 및 3차원 망상 구조의 지지체를 포함하는 혼합층을 포함하고, 상기 이온 이동 영역은 탄화수소계 또는 부분 탄화수소계 이온 전도성 물질을 포함하는 2 이상의 셀이 3차원적으로 접하는 구조를 가지는 고분자 전해질막으로서, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)의 수직방향에서의 최대 응력은  $200 \text{ kgf/cm}^2$  이상인 것인 고분자 전해질막을 제공한다.
- [132] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 방향성을 가질 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 지지체는 고분자의 1축 연신 또는 2축 연신을 통하여 제조될 수 있으며, 상기 연신에 의한 지지체의 방향성이 상기 고분자 전해질막의 방향성을 결정할 수 있다. 그러므로, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막은 기계방향(MD: Machine Direction), 및 기계방향(MD: Machine Direction)의 수직방향의 방향성을 가질 수 있으며, 상기 고분자 전해질막은 방향성에 따라 응력 및 신율 등의 물성이 차이를 나타낼 수 있다.
- [133] 상기 기계방향(machine direction: MD)은 당업계에서 일반적으로 사용되는 의미일 수 있다. 구체적으로, 상기 기계 방향이라 함은 롤형태로 감기며 제조되는 경우, 감겨지는 방향을 의미할 수 있다.
- [134] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)에서의 최대 응력은  $300 \text{ kgf/cm}^2$  이상일 수 있다.
- [135] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)에서의 최대 응력은  $500 \text{ kgf/cm}^2$  이상일 수 있다.
- [136] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)에서의 최대 응력은  $800 \text{ kgf/cm}^2$  이상일 수 있다.
- [137] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)에서의 최대 응력은  $900 \text{ kgf/cm}^2$  이상일 수 있다.
- [138] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)의 수직방향에서의 최대 응력은  $300 \text{ kgf/cm}^2$  이상일 수 있다.
- [139] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)의 수직방향에서의 최대 응력은  $400 \text{ kgf/cm}^2$  이상일 수 있다.
- [140] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)의 수직방향에서의 최대 응력은  $600 \text{ kgf/cm}^2$  이상일 수 있다.
- [141] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)의 수직방향에서의 최대 응력은  $800 \text{ kgf/cm}^2$  이상일 수 있다.
- [142] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD:

- Machine Direction)에서의 최대 신율은 20 % 이상일 수 있다.
- [143] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)에서의 최대 신율은 50 % 이상일 수 있다.
- [144] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)에서의 최대 신율은 60 % 이상일 수 있다.
- [145] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)의 수직방향에서의 최대 신율은 10 % 이상일 수 있다.
- [146] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 기계방향(MD: Machine Direction)의 수직방향에서의 최대 신율은 30 % 이상일 수 있다.
- [147] 본 명세서의 상기 최대 응력은 20 °C 온도 및 22 %의 습도 조건에서, 그림 간격을 100 mm로 하고, 인장 속도를 10 mm/min 으로 하여 고분자 전해질막이 찢어지는 순간의 단위면적당 힘의 크기를 의미한다.
- [148] 또한, 본 명세서의 상기 최대 신율은 20 °C 온도 및 22 %의 습도 조건에서, 그림 간격을 100 mm로 하고, 인장 속도를 10 mm/min 으로 하여 고분자 전해질막이 찢어지는 순간의 고분자 전해질막의 늘어난 비율을 의미한다. 구체적으로, 본 명세서의 상기 최대 응력 및 최대 신율은, ASTM(American Society for Testing and Materials) 표준에 따라 절취된 도그본 형태의 고분자 전해질막을 UTM(united test machine)으로 10 mm/min 속도로 측정된 것을 의미한다. 상기 UTM은 인장강도와 신율을 동시에 측정하는 장비로서, 당업계에서 일반적으로 쓰이는 장비이다.
- [149] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질은 높은 최대 응력을 가지고 있으므로, 고온 가습 및 건조가 반복되어 전해질막의 팽창과 수축이 반복되는 연료전지 내에서 장시간 성능 변화 없이 기능을 수행할 수 있는 장점이 있다.
- [150] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 이동 영역은 상기 이온 전도성 물질을 60 부피% 이상 100 부피% 이하로 포함할 수 있다.
- [151] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 이온 이동 영역은 상기 이온 전도성 물질을 70 부피% 이상 100 부피% 이하로 포함할 수 있다.
- [152] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 공기 투과도는 1hour/100ml 이상일 수 있다.
- [153] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막은 치밀한 구조를 형성하여 연료전지 내에서 우수한 성능을 발휘할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 전해질막의 치밀 구조는 상기 공기 투과도 수치를 통하여 알 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막은 상기 범위의 공기 투과도를 가지는 경우, 연료전지 내에서 우수한 전해질막의 성능을 발휘할 수 있다.
- [154] 본 명세서는 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 접합체를 제공한다. 또한, 본 명세서는 상기 막전극 접합체를 포함하는 연료전지를 제공한다.
- [155] 본 명세서의 상기 연료전지는 당업계에서 일반적으로 알려져 있는 연료전지를 포함한다.
- [156] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 막전극 접합체와 상기 막전극

접합체들 사이에 개재하는 세퍼레이터를 포함하는 스택; 연료를 상기 스택으로 공급하는 연료공급부; 및 산화제를 상기 스택으로 공급하는 산화제공급부를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지를 제공한다.

[157] 도 4는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 연료전지의 구조를 도시한 것으로, 연료전지는 스택(60), 산화제 공급부(70) 및 연료 공급부(80)를 포함하여 이루어진다.

[158] 상기 스택(60)은 상기 막전극 접합체를 하나 또는 둘 이상 포함하며, 막전극 접합체가 둘 이상 포함되는 경우에는 이들 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함한다.

[159] 상기 세퍼레이터는 상기 막전극 접합체들이 전기적으로 연결되는 것을 막고 외부에서 공급된 연료 및 산화제를 막전극 접합체로 전달하는 역할을 한다.

[160] 상기 산화제 공급부(70)는 산화제를 스택(60)으로 공급하는 역할을 한다. 산화제로는 산소가 대표적으로 사용되며, 산소 또는 공기를 펌프(70)로 주입하여 사용할 수 있다.

[161] 상기 연료 공급부(80)는 연료를 스택(60)으로 공급하는 역할을 하며, 연료를 저장하는 연료탱크(81) 및 연료 탱크(81)에 저장된 연료를 스택(60)으로 공급하는 펌프(82)로 구성될 수 있다. 연료로는 기체 또는 액체 상태의 수소 또는 탄화수소 연료가 사용될 수 있으며, 탄화수소 연료의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 천연가스를 들 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[162] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[163] [실시예 1]

[164] 이온 전도성 물질로서 술폰화 폴리에테르-에테르케톤계 고분자를 7 wt%의 농도로 DMSO(Dimethyl Sulfoxide)에 녹여 함침 용액을 만들고, 10 cm × 10 cm의 프레임에 고정된 기공도 약 70 %, 두께 약 15  $\mu\text{m}$ 의 지지체를 상기 함침 용액에 함침시켰다. 이후 80 °C 오븐에서 24시간 건조하여 고분자 전해질막을 제조하였다. 제조된 막은 80 °C, 10 % 황산에서 24시간 산처리 후 증류수로 4회 이상 세척한 뒤 건조하여 사용하였다. 상기 실시예 1에 따라 제조된 고분자 전해질막의 최종 두께는 11  $\mu\text{m}$  내지 12  $\mu\text{m}$ 이었으며, 혼합층의 두께는 7  $\mu\text{m}$  내지 8  $\mu\text{m}$ 이었고, 혼합층 상부에 구비된 순수층의 두께는 0.7  $\mu\text{m}$  내지 1.2  $\mu\text{m}$ 이며, 혼합층 하부에 구비된 순수층의 두께는 2  $\mu\text{m}$  내지 3  $\mu\text{m}$ 이었다.

[165] [비교예 1]

[166] 상기 실시예 1에서 사용된 함침 용액만을 이용하여 400  $\mu\text{m}$  두께로 유리판 위에

캐스팅하고, 이후 80 °C의 오븐에서 24시간동안 건조하여 고분자 전해질막을 제조하였다. 제조된 고분자 전해질막은 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 사용하였다. 상기 비교예 1에 따라 제조된 고분자 전해질막은 순수층만으로 이루어져 있으며, 두께는 20  $\mu\text{m}$  이었다.

[167] [비교예 2]

[168] 이온 전도성 물질로서 술폰화 폴리에테르-에테르케톤계 고분자를 7 wt%의 농도로 DMSO에 녹여 함침 용액을 만든 후, 10 cm × 10 cm의 프레임에 고정된 기공도 약 65%, 두께 약 20  $\mu\text{m}$ 의 지지체를 상기 함침 용액에 함침시켰다. 이후 함침된 지지체의 한 쪽 면에 약 5 ml의 함침 용액을 추가로 도포한 뒤 80 °C 오븐에서 24시간 건조하여 고분자 전해질막을 제조하였다. 제조된 막은 80 °C, 10 % 황산에서 24시간 산처리 후 증류수로 4회 이상 세척한 뒤 건조하여 사용하였다. 상기 비교예 1에 따라 제조된 고분자 전해질막의 총 두께는 약 56  $\mu\text{m}$  내지 62  $\mu\text{m}$  이고, 혼합층의 두께는 13  $\mu\text{m}$  내지 14  $\mu\text{m}$  이며, 함침용액을 추가로 도포한 면의 순수층의 두께는 30  $\mu\text{m}$  내지 33  $\mu\text{m}$ 이었으며, 이와 반대면의 순수층의 두께는 13  $\mu\text{m}$  내지 15  $\mu\text{m}$  이었다.

[169] [비교예 3]

[170] 이온 전도성 물질로서 술폰화 폴리에테르-에테르케톤계 고분자를 7 wt%의 농도로 DMSO에 녹여 함침 용액을 만든 후, 10 cm × 10 cm의 프레임에 고정된 기공도 약 70 %, 두께 약 3  $\mu\text{m}$ 의 지지체를 상기 함침 용액에 함침시켰다. 이후 80 °C 오븐에서 24시간 건조하여 고분자 전해질막을 제조하였다. 제조된 막은 80 °C, 10 % 황산에서 24시간 산처리 후 증류수로 4회 이상 세척한 뒤 건조하여 사용하였다. 상기 비교예 1에 따라 제조된 고분자 전해질막의 총 두께는 약 6.3  $\mu\text{m}$  내지 6.6  $\mu\text{m}$  이고, 혼합층의 두께는 1.6  $\mu\text{m}$  내지 1.8  $\mu\text{m}$  이며, 혼합층 상부에 구비된 순수층의 두께는 2.3  $\mu\text{m}$  내지 2.5  $\mu\text{m}$  이고, 혼합층 하부에 구비된 순수층의 두께는 2.1  $\mu\text{m}$  내지 2.3  $\mu\text{m}$  이었다.

[171] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 고분자 전해질막을 RH 사이클을 통하여 내구성을 측정하였으며, 이는 도 6에 도시하였다. 도 6에 따르면, x축은 RH 사이클의 횟수를 의미하고, y축은 RH 사이클이 진행되는 동안 고분자 전해질막의 손상 정도를 알 수 있는 수소의 크로스오버 수치에 대한 것이다.

[172] 도 6을 보면, 비교예 1 및 3에 따른 고분자 전해질막은 RH 사이클 초기부터 고분자 전해질막의 손상이 발생하여 정상적인 기능을 할 수 없음을 알 수 있다. 또한, 비교예 2에 따른 고분자 전해질막은 RH 사이클이 22,000회를 지나면서부터 막의 손상이 점차적으로 진행되는 것을 알 수 있다.

[173] 구체적으로, 비교예 1의 경우 지지체에 의한 내구성 향상의 효과가 없으므로, RH 사이클 초기부터 고분자 전해질막의 손상이 발생한 것을 유추할 수 있다.

[174] 또한, 비교예 2 및 3과 같이 고분자 전해질막의 전체 두께에 대한 상기 혼합층의 두께의 비가 30 % 미만인 경우, 혼합층 내의 지지체에 의한 내구성 향상 효과가 크지 않은 것을 알 수 있다.

- [175] 나아가, 비교예 2와 같이 혼합층 상부 및 하부에 구비된 순수층의 두께 차이가 큰 경우, 고분자 전해질막의 내구성에 악영향을 주는 것을 알 수 있다.
- [176] 이에 반하여, 실시예 1에 따른 고분자 전해질막은 RH 사이클이 80,000 회를 초과하더라도 전해질막의 손상이 발생하지 않는 것을 알 수 있다.

## 청구범위

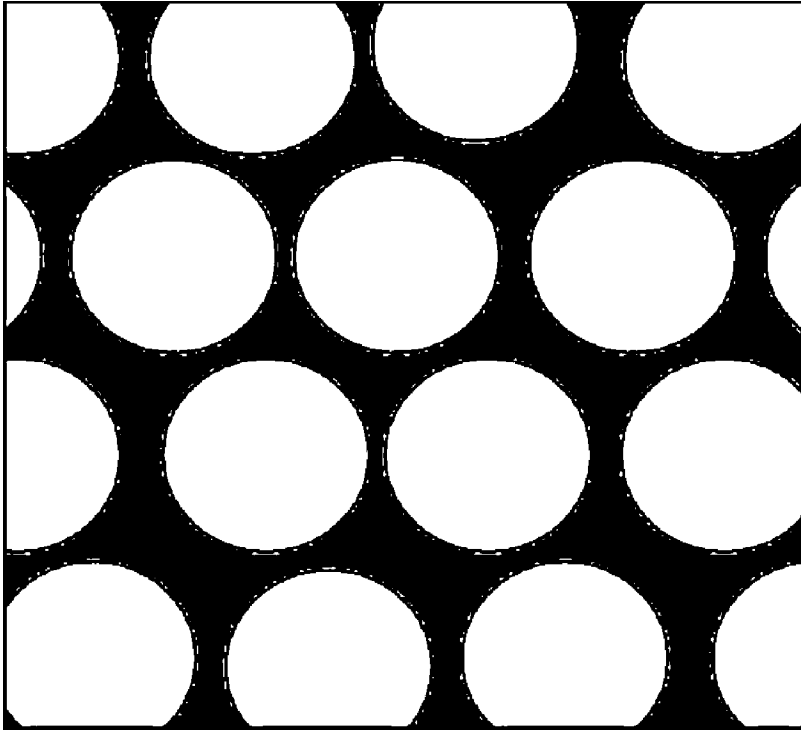
- [청구항 1] 이온 이동 영역 및 3차원 망상 구조의 지지체를 포함하는 혼합층을 포함하고,  
상기 이온 이동 영역은 이온 전도성 물질을 포함하는 2 이상의 셀이 3차원적으로 접하는 구조를 가지며,  
상기 고분자 전해질막의 전체 두께에 대한 상기 혼합층의 두께의 비는 30 % 이상 100 % 이하인 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 혼합층의 두께는 1  $\mu\text{m}$  이상 30  $\mu\text{m}$  이하인 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
상기 고분자 전해질막은 혼합층 상면, 또는 하면, 또는 상면 및 하면에 구비된 상기 이온 전도성 물질만을 포함하는 순수층을 더 포함하는 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,  
상기 혼합층의 어느 일 면에 구비된 상기 순수층의 두께는 각각 독립적으로 0  $\mu\text{m}$  초과 6  $\mu\text{m}$  이하인 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 5] 청구항 3에 있어서,  
상기 혼합층의 상면 및 하면에 각각 구비된 상기 순수층 간의 두께 차이는 상기 혼합층 두께의 50 % 이하인 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 6] 청구항 3에 있어서,  
상기 혼합층과 상기 전체 순수층의 두께 비율은 1:0 내지 1:4 인 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 7] 청구항 3에 있어서,  
상기 혼합층의 어느 일 면에 구비된 상기 순수층은 각각 독립적으로 2층 이상 적층되고, 각 층은 서로 상이한 이온 전도성 물질을 포함하는 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,  
상기 고분자 전해질막의 전체 두께는 3  $\mu\text{m}$  이상 36  $\mu\text{m}$  이하인 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,  
상기 이온 전도성 물질은 탄화수소계 물질을 포함하는 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,  
상기 탄화수소계 물질은 측쇄에 1 이상의 양이온 교환기를 갖는 고분자이고,  
상기 고분자에 포함된 탄소 원자수와 불소 원자수의 비는 1:0 이상

- 1:1 미만이며,  
 상기 양이온 교환기는 설폰산기, 카르복실산기, 인산기,  
 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는  
 1종 이상을 포함하는 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,  
 상기 고분자 전해질막은 RH 사이클의 한계치가 적어도 20,000  
 회인 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,  
 상기 이온 전도성 물질은 술폰화 벤즈이미다졸계 고분자, 술폰화  
 폴리아미드계 고분자, 술폰화 폴리에테르이미드계 고분자, 술폰화  
 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 술폰화 폴리술폰계 고분자, 술폰화  
 폴리에테르술폰계 고분자, 술폰화 폴리에테르케톤계 고분자,  
 술폰화 폴리에테르-에테르케톤계 고분자, 술폰화  
 폴리페닐퀴논살린계 고분자, 및 술폰화 부분불소계가 도입된  
 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을  
 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,  
 상기 지지체는 탄화수소계 물질을 포함하는 것인 고분자  
 전해질막.
- [청구항 14] 청구항 1에 있어서,  
 상기 지지체는 반 결정질 폴리머를 포함하는 것인 고분자  
 전해질막.
- [청구항 15] 청구항 1에 있어서,  
 상기 지지체는 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스터,  
 폴리아세탈(또는 폴리옥시메틸렌), 폴리설파이드, 폴리비닐  
 알코올, 이들의 코폴리머 및 이들의 조합을 포함하는 것인 고분자  
 전해질막.
- [청구항 16] 청구항 1에 있어서,  
 상기 혼합층의 전체 부피에 대하여 상기 이온 이동 영역은 40  
 부피% 이상 85 부피% 이하인 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 17] 청구항 1에 있어서,  
 상기 이온 이동 영역은 상기 이온 전도성 물질을 60 부피% 이상  
 100 부피% 이하로 포함하는 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 18] 청구항 1에 있어서,  
 상기 셀의 최대 직경의 평균은 0.25  $\mu\text{m}$  이상 0.4  $\mu\text{m}$  이하이고, 상기  
 셀의 최대 직경의 표준편차는 0.05  $\mu\text{m}$  이상 0.2  $\mu\text{m}$  이하인 것인  
 고분자 전해질막.
- [청구항 19] 청구항 1에 있어서,

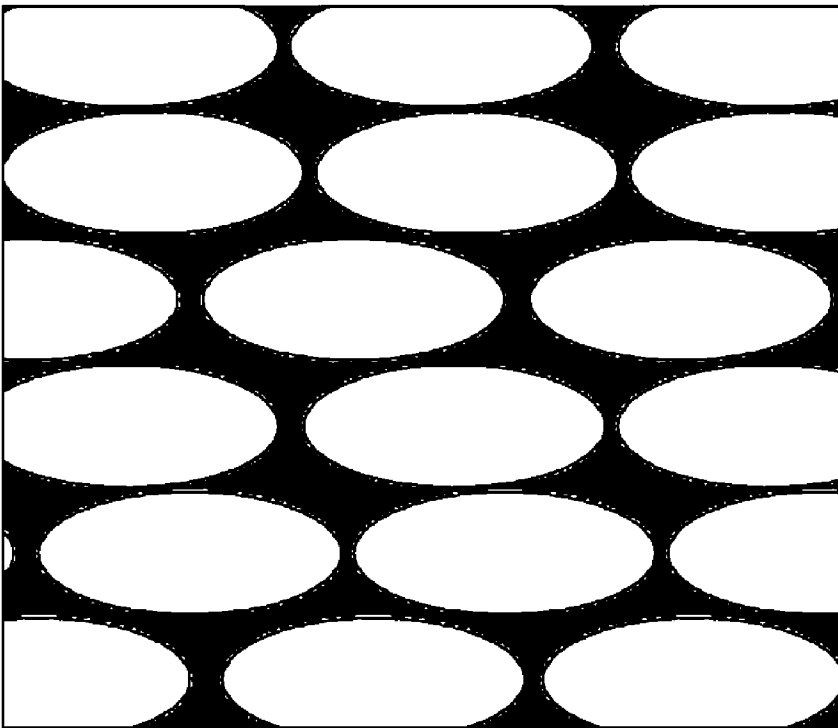
상기 고분자 전해질막의 상면과 수평한 임의의 면에서, 상기 셀은 어느 한 방향(x축 방향) 및 이에 수직인 방향(y축 방향)과 고분자 전해질막의 두께 방향(z축 방향)으로 2층 이상 적층된 것인 고분자 전해질막.

- [청구항 20] 청구항 1에 있어서,  
상기 지지체는 2 이상의 상기 셀이 분포하는 스펀지 구조인 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 21] 청구항 1에 있어서,  
상기 고분자 전해질막의 수직 단면 및 수평 단면 모두에 2 이상의 상기 셀의 단면을 포함하는 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 22] 청구항 1에 있어서,  
상기 지지체는 2 이상의 노드(node)로 이루어지며, 각각의 노드는 3 이상의 분지를 포함하는 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 23] 청구항 1에 있어서,  
상기 혼합층은 임의의  $1 \mu\text{m}^3$  영역에 10 이상 400 이하의 셀을 포함하는 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 24] 청구항 1에 있어서,  
상기 고분자 전해질막의 공기 투과도는  $1\text{hour}/100\text{ml}$  이상인 것인 고분자 전해질막.
- [청구항 25] 청구항 1 내지 24 중 어느 한 항의 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 접합체.
- [청구항 26] 청구항 25의 막전극 접합체를 포함하는 연료전지.

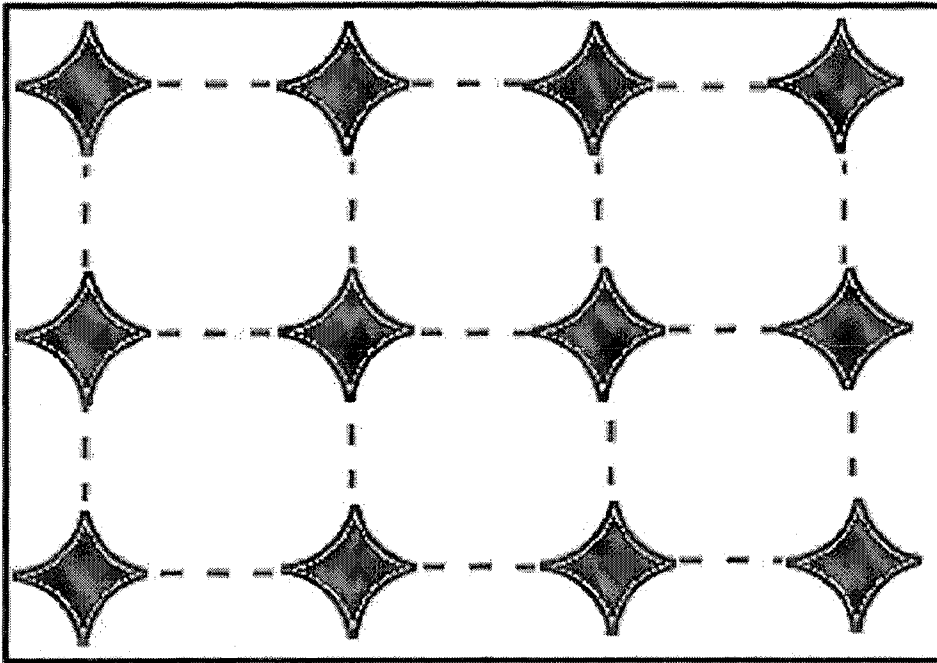
[Fig. 1]



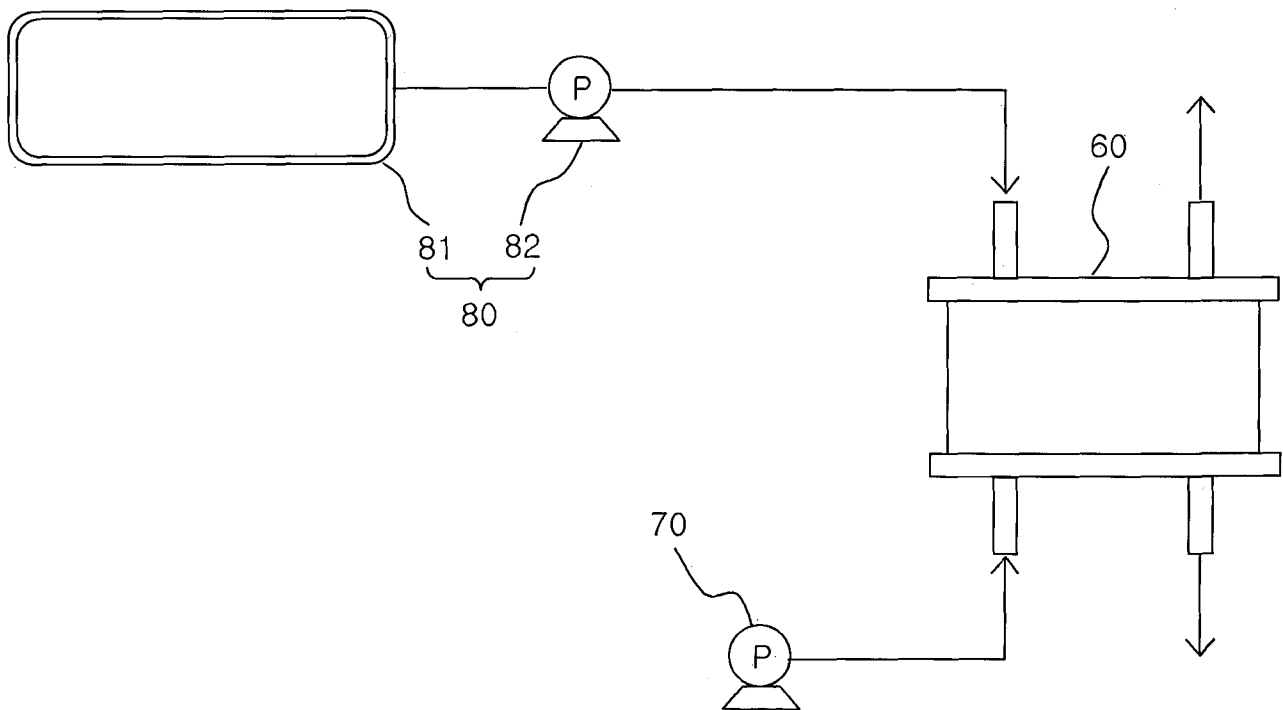
[Fig. 2]



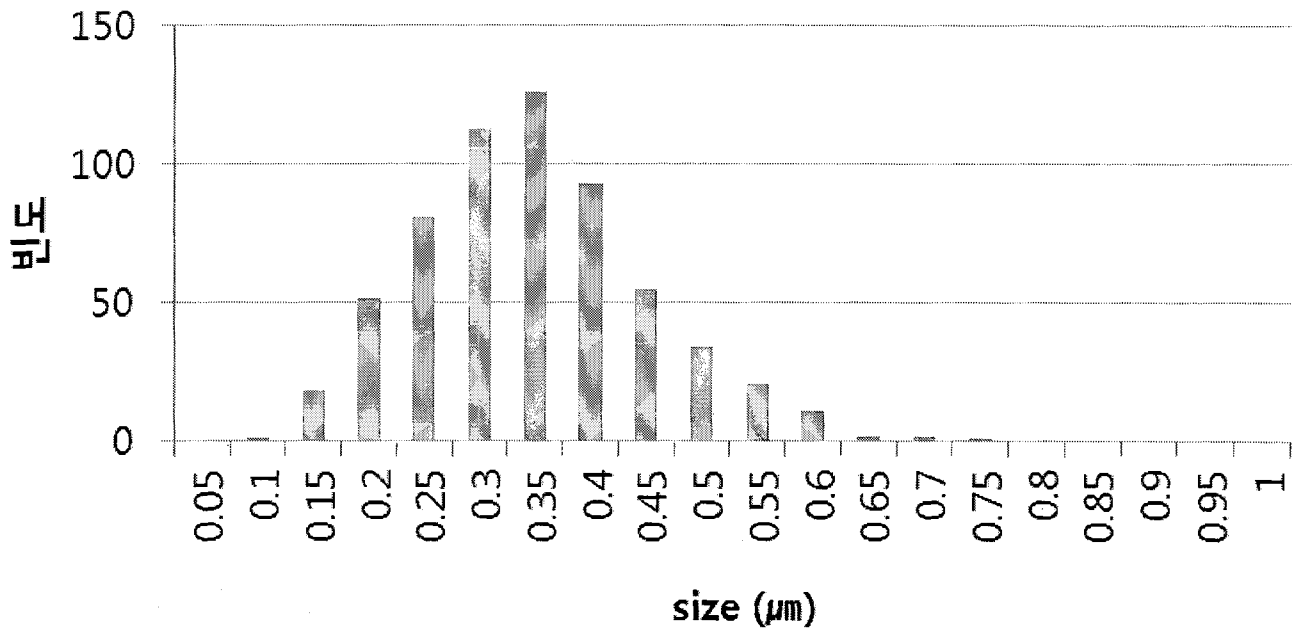
【Fig. 3】



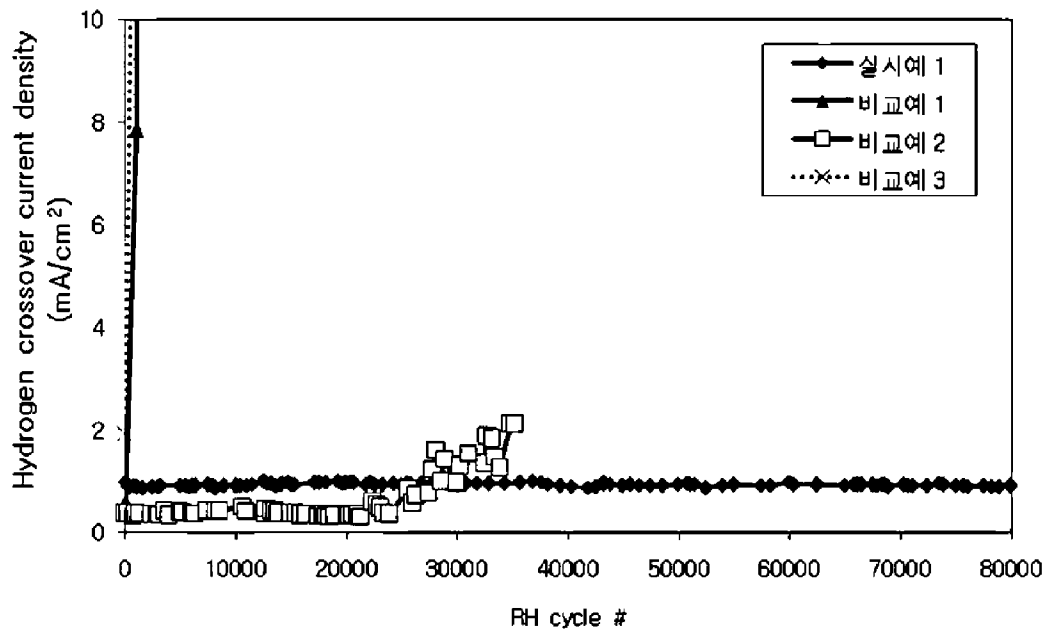
【Fig. 4】



【Fig. 5】



[Fig. 6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/003805

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 8/10(2006.01)i, H01M 4/86(2006.01)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 8/10; H01M 8/02; B29C 65/02; C08J 5/22; H01M 4/86

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) &amp; Keywords: polymer electrolyte membrane, structure of net structure, film electrode assembly, fuel cell

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2007-0098323 A (LG CHEM. LTD.) 05 October 2007 See paragraphs [0021]-[0050] and [0073]-[0088]; claims 10-20; figure 4; and table 1.	1-26
A	KR 10-2012-0128905 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 28 November 2012 See paragraphs [0010]-[0021], [0035]-[0062], [0093]-[0106] and [0125]; claims 1-14; and figure 1.	1-26
A	KR 10-2013-0004615 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 14 January 2013 See paragraphs [0021]-[0047]; and claims 1-5.	1-26
A	US 2013-0022895 A1 (JIANG, Ruichun et al.) 24 January 2013 See abstract; claims 1-15; and figure 5.	1-26
A	US 2012-0244452 A1 (JIANG, Ruichun et al.) 27 September 2012 See abstract; claims 15-20; and figure 1.	1-26

 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

"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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Date of mailing of the international search report

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2014/003805**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0098323 A	05/10/2007	US 2007-0231653 A1	04/10/2007
KR 10-2012-0128905 A	28/11/2012	KR 10-1315744 B1	10/10/2013
KR 10-2013-0004615 A	14/01/2013	NONE	
US 2013-0022895 A1	24/01/2013	CN 102891327 A DE 102012212420 A1	23/01/2013 24/01/2013
US 2012-0244452 A1	27/09/2012	CN 102694184 A DE 102012204523 A1	26/09/2012 11/10/2012

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
H01M 8/10(2006.01)i, H01M 4/86(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
H01M 8/10; H01M 8/02; B29C 65/02; C08J 5/22; H01M 4/86

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, 망상 구조의 지지체, 막전극 집합체, 연료전지

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2007-0098323 A (주식회사 엘지화학) 2007.10.05 단락 [0021]-[0050] 및 [0073]-[0088]; 청구항 10-20; 도면 4; 및 표 1 참조.	1-26
A	KR 10-2012-0128905 A (한국화학연구원) 2012.11.28 단락 [0010]-[0021], [0035]-[0062], [0093]-[0106] 및 [0125]; 청구항 1-14; 및 도면 1 참조.	1-26
A	KR 10-2013-0004615 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2013.01.14 단락 [0021]-[0047]; 및 청구항 1-5 참조.	1-26
A	US 2013-0022895 A1 (JIANG, RUICHUN 외 2명) 2013.01.24 요약; 청구항 1-15; 및 도면 5 참조.	1-26
A	US 2012-0244452 A1 (JIANG, RUICHUN 외 3명) 2012.09.27 요약; 청구항 15-20; 및 도면 1 참조.	1-26

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  
 “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  
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2014년 08월 25일 (25.08.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 08월 25일 (25.08.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 노지명 전화번호 +82-42-481-8528
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0098323 A	2007/10/05	US 2007-0231653 A1	2007/10/04
KR 10-2012-0128905 A	2012/11/28	KR 10-1315744 B1	2013/10/10
KR 10-2013-0004615 A	2013/01/14	없음	
US 2013-0022895 A1	2013/01/24	CN 102891327 A DE 102012212420 A1	2013/01/23 2013/01/24
US 2012-0244452 A1	2012/09/27	CN 102694184 A DE 102012204523 A1	2012/09/26 2012/10/11