

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2016년 1월 14일 (14.01.2016)



(10) 국제공개번호  
**WO 2016/006869 A1**

- (51) 국제특허분류:  
H01B 1/12 (2006.01) C07F 7/21 (2006.01)  
H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/006810
- (22) 국제출원일: 2015년 7월 2일 (02.07.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2014-0085839 2014년 7월 9일 (09.07.2014) KR
- (71) 출원인: 서강대학교 산학협력단 (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) [KR/KR]; 121-742 서울시 마포구 백범로 35(신수동) 서강대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이희우 (RHEE, Heewoo); 121-902 서울특별시 마포구 상암산로 1길 92 상암월드컵파크 7단지 710-1101, Seoul (KR). 김상우 (KIM, Sangwoo); 135100 서울특별시 강남구 학동로 609 삼익아파트 3-509, Seoul (KR). 윤태웅 (YOUN, Taeyung); 423-844 경기도 광명시 안재로 1 번안길 33-1, 401, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 이준혁 (LEE, Junhyek); 463-400 경기도 성남시 분당구 판교역로 230 삼환하이팩스 B-419, Gyeonggi-do (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, 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, ST, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: NANOCOMPOSITE FILM COMPRISING POLYHEDRAL OLIGOMERIC FORM OF SILSESQUIOXANE CONTAINING SULFONIC ACID GROUPS AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 술폰산기를 포함하는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 나노 복합막 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a sulfonated polyetheretherketone (sPEEK) nanocomposite film containing silsesquioxane and exhibiting excellent proton conductivity and mechanical strength, and a method for manufacturing the same. The nanocomposite film of the present invention has excellent conductivity since multiple sulfonic acid groups as a proton source exist in POSS used as a filler. In addition, the POSS used in the present invention is very small, having a size of 1-2 nm, and thus hardly obstructs the migration of protons in the ion channel in the polymer membrane, thereby realizing excellent proton conductivity. In addition, the proton conductive nanocomposite film by the present invention shows excellent mechanical strength even though the degree of sulfonation of sulfonated polyetheretherketone is increased.

(57) 요약서: 본 발명은 우수한 양성자 전도성 및 기계적 강도를 나타내는 실세스퀴옥산을 포함하는 술폰화된 폴리에테르에테르케톤 나노 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 나노복합막은 필러로 사용되는 POSS에 양성자 소스인 다수의 술폰산기가 있어 우수한 전도성을 가진다. 또한, 본 발명에 사용된 POSS는 그 크기가 1~2 nm의 크기로 매우 작아 고분자막 내 이온 채널에서 양성자의 이동을 거의 방해하지 않으므로 우수한 양성자 전도도를 구현할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 양성자 전도성 나노 복합막은 폴리에테르에테르케톤 (sulfonated polyetheretherketone (sPEEK))의 술폰화도를 높였음에도 불구하고 우수한 기계적 강도를 보여준다.



WO 2016/006869 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 술폰산기를 포함하는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 나노 복합막 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 술폰산기를 가지는 실세스퀴옥산을 포함하는 술폰화된 폴리에테르에테르케톤 나노 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 우수한 양성자 전도성 및 기계적 강도를 나타내는 실세스퀴옥산을 포함하는 술폰화된 폴리에테르에테르케톤 나노 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경기술

- [2] 최근 각광받고 있는 연료전지는 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응켜 발생하는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전시스템으로서, 환경문제, 에너지원의 고갈, 연료전지 자동차의 실용화가 가속화되면서 그 효율을 증가시키기 위하여 고온에서 사용 가능한 고분자막의 개발도 다양하게 이루어지고 있다.
- [3] 연료전지는 크게 고온(500 내지 700°C)에서 작동하는 용융탄산염 전해질형 연료전지, 200°C 근방에서 작동하는 인산전해질형 연료전지, 상온 내지 약 100°C에서 작동하는 알칼리 전해질형 연료전지 및 고분자 전해질형 연료전지 등으로 구분된다.
- [4] 이 중에서도 고분자 전해질형 연료전지는 청정 에너지원이기도 하지만 출력밀도 및 에너지 전환효율이 높고 상온에서 작동가능하며 소형화 및 밀폐화가 가능하므로 무공해 자동차, 가정용 발전시스템, 이동통신장비, 의료기기, 군사용 장비, 우주사업용 장비 등의 분야에 폭넓게 사용 가능하여 그 연구가 더욱 집중되고 있다..
- [5] 이와 같은 고분자 전해질형 연료전지 중에서도 수소 가스를 연료로 사용하는 수소 이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)는 수소와 산소의 전기화학적 반응으로부터 직류의 전기를 생산하는 전력 생성 시스템으로서 애노드와 캐소드 사이에 두께가 50 내지 200  $\mu\text{m}$ 의 양성자 전도성 고분자막이 개재되어 있는 구조를 갖고 있다. 따라서 반응기체인 수소가 공급되면서 애노드에서는 산화반응이 일어나 수소 분자가 수소 이온과 전자로 전환되며, 이 때 전환된 수소 이온은 상기 양성자 전도성 고분자막을 거쳐 캐소드로 전달되면, 캐소드에서는 산소 분자가 전자를 받아 산소 이온으로 전환되는 환원반응이 일어나며, 이 때 생성된 산소이온은 애노드로부터의 전달된 수소 이온과 반응하여 물 분자로 전환된다.
- [6] 이러한 과정에서 연료전지용 양성자 전도성 고분자막은 전기적으로는 절연체이나, 전지 작동 중에 애노드로부터 캐소드로 수소 이온을 전달하는

매개체로 작용하며 연료 기체 또는 액체와 산화제 기체를 분리하는 역할을 동시에 수행하므로 기계적 성질 및 전기화학적 안정성이 우수해야 하고, 작동 온도에서의 열적안정성, 저항을 줄이기 위한 얇은 막으로서의 제조 가능성 및 액체 함유시 팽창 효과가 적을 것 등의 요건을 충족해야 한다.

- [7] 종래의 대표적인 고분자 전해질 연료전지에 사용되는 전해질 막으로서 널리 사용되고 있는 대표적인 물질은 듀폰사에서 개발한 Nafion이 있다. 그러나 Nafion의 경우 양성자 전도성이 좋은 대신 (0.1 S/cm) 강도가 약하고, 습도가 적은 조건, 예를 들면 100°C 이상의 고온에서는 본래의 성능이 발휘되지 않는다는 치명적인 문제점을 가지고 있다. 그 이유는 Nafion에 함유된 술폰산기의 이온 전도 메커니즘 때문에 발생하는 것으로 알려져 있다.
- [8] 한국등록특허 제804195호에서는 무기 나노입자에 술폰화기를 도입하여 이를 다시 고분자 전해질과 복합화하여 고온에서 높은 전도성을 갖는 고온형 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막이 제안되어 있다. 하지만, 이러한 복합막은 마이크로 크기 또는 수십 ~ 수백 나노 크기의 무기 입자가 이온 채널 내에서 양성자의 이동을 방해하여 양성자 전도도가 떨어진다는 문제점을 가지고 있다. 또한 무기 입자의 크기와 뭉침 현상으로 인하여 복합막 제조시 기계적 강도가 떨어진다는 문제도 함께 가지고 있다.
- [9] 본 발명자의 공개특허인 10-2013-118075호에는 나피온 등의 불소계 양성자 전도성 폴리머에 실세스퀴옥산이 혼합된 전해질 막이 개시되어 있다. 상기 공개특허에는 수나노 사이즈의 실세스퀴옥산을 사용하여 전해질막의 기계적 강도 및 전도성을 높였으나, 여전히 나피온 전해질막을 사용하고 있음으로 인해 높은 가격, 장시간 사용시 전도도 감소, 80도 이상에서 성능의 급감 등 문제가 여전히 존재한다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [10] 본 발명은 탈수로 인한 채널단절이 발생하지 않는 ‘100 도 미만의 저온’(medium or low temperature)에서 우수한 양성자 전도도와 기계적 강도를 제공하는 양성자 전도성 고분자막을 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 하나의 양상은
- [12] 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막에 술폰산기를 가지는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 혼합된 양성자 전도성 나노 복합막에 관계한다.
- [13] 다른 양상에서 본 발명은
- [14] 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자 용액과 술폰산기를 가지는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS) 용액을 혼합하는 단계 ; 및
- [15] 상기 혼합용액을 캐스팅하고 용매를 제거하는 단계를 포함하는 양성자 전도성

나노 복합막 제조방법에 관계한다.

- [16] 또 다른 양상에서, 본 발명은 양성자 전도성 나노 복합막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체에 관계한다.

### 발명의 효과

- [17] 본 발명의 나노복합막은 필러로 사용되는 POSS에 양성자 소스인 다수의 술폰산기가 있어 우수한 전도성을 가진다. 또한, 본 발명에 사용된 POSS는 그 크기가 1~2 nm의 크기로 매우 작아 고분자막 내 이온 채널에서 양성자의 이동을 거의 방해하지 않으므로 우수한 양성자 전도도를 구현할 수 있다.
- [18] 또한, 본 발명에 의한 양성자 전도성 나노 복합막은 고분자막의 술폰화도를 높였음에도 불구하고 우수한 기계적 강도를 보여준다.

### 도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 전도성 나노 복합막의 이온전도도를 측정하여 나타낸 것이다.
- [20] 도 2는 실시예 2와 비교예 1에서 제조된 전도성 나노복합막의 이온전도도를 측정하여 나타낸 것이다.
- [21] 도 3은 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 전도성 나노복합막의 인장강도를 측정하여 나타낸 것이다.
- [22] 도 4는 실시예 3과 비교예 2에서 제조된 셀을 사용하여 셀 테스트를 수행한 결과이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하 본 발명에 대해 상술한다.
- [24] 본 발명은 연료전지용 양성자 전도성 고분자 나노 복합막에 관한 것이다. 본 발명의 양성자 전도성 나노복합막은 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막에 술폰산기를 가지는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 혼합되어 형성된다.
- [25] 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막(술폰화 방향족 탄화수소 고분자막)은 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)) 고분자막, 술폰화 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)) 또는 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))일 수 있다.
- [26] 본 발명의 고분자막은 양성자 소스인 술폰산기가 결합한 방향족 탄화수소 고분자를 사용할 수 있다.
- [27] 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막, 바람직하게는 폴리에테르에테르케톤과 폴리에테르술폰은 나피온 막에 필적할만한 양성자 전도성, 우수한 열적 화학적 특성을 가지며, 300h의 긴 수명을 가질 정도로 내구성이 좋다.
- [28] 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자는 술폰화도(degree of sulfonation

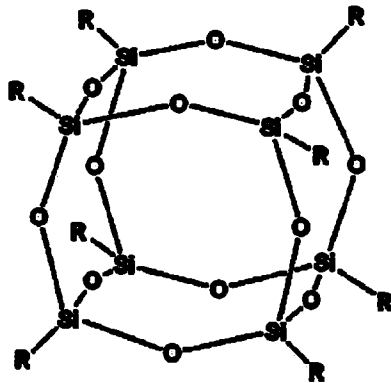
(DS)) 증가에 따라 우수한 양성자 전도성을 가지지만, 반면 OH 라디칼이 더 많이 발생하여 고분자막의 내구성(장기 안정성)이 낮아지고, 부풀림(swelling) 현상이 높아져 기계적 강도가 떨어뜨리는 문제가 있었다. 하지만, 본 발명에서는 술폰화도가 높은 방향족 탄화수소 고분자를 사용하여 전도성뿐만 아니라 기계적 강도도 높일 수 있다.

- [29] 상기 술폰화 방향족 탄화수소 고분자막은 술폰화도가 55~80%, 바람직하게는 60~70%, 더욱 바람직하게는 60~65%, 가장 바람직하게는 약 65% 일 수 있다. 고분자막의 술폰화도 조절을 60~70%으로 조절하여 나노복합막 제조시 1.5 wt%에서 가장 높은 전도도를 보이며, 술폰화도(DS) 65%일 때 수분 팽윤없이 높은 전도도를 보여준다. 술폰화도가 70% 이상부터는 전도도는 급격히 올라가지만 막의 수분 팽윤이 심해져 기계적 물성이 약해진다.

- [30] 본 발명에서는 술폰화 방향족 탄화수소 고분자막의 필러로서 술폰산기를 가지는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS))을 사용한다.

- [31] 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

- [32] [화학식1]

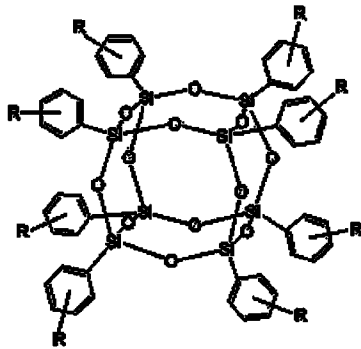


- [33] 상기 화학식 1에서, R은 할로젠기, 아민기, 히드록시기, 페닐기, 알킬기, 페놀기, 에스테르기, 니트릴기, 에테르기, 에스테르기, 알데히드기, 포르밀기, 카르보닐기 또는 케톤기 중에서 선택된 것이거나,

- [34] R 중에서 적어도 하나는  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{R}_1-\text{SO}_3\text{H}$  또는  $\text{R}_2\text{R}_3-\text{SO}_3\text{H}$ 이고, 여기서 R1은 O,  $(\text{CH}_2)_n$ (이때, n은 1 내지 6의 정수) 또는 페닐렌이고, R2는 O 또는  $(\text{CH}_2)_n$ (이때, n은 1 내지 6의 정수)이고, R3는 페닐렌이다.

- [35] 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 술폰화된 옥타페닐 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산일 수 있다.

[36] [화학식2]



- [37] 상기 식에서 R 중 적어도 하나는 SO<sub>3</sub>H이다.
- [38] 상기 술폰화된 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SA) 입자의 사이즈가 1~2nm일 수 있다. 상기 POSS-SA는 사이즈가 작아 SPEEK 전도성 막의 이온 채널에서 이온의 이동을 방해하지 않아 복합막의 가장 큰 문제인 이온 전도도 저하 문제를 해결할 수 있다.
- [39] 상기 술폰화된 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SA)는 안정적인 실리카 케이지 구조이며 화학식 1에서와 같이 R의 길이나 크기가 작아 막 내에서의 분산력이 우수하다. 특히 화학식 2는 실리카 케이지 구조에 페닐기와 술폰산기가 결합한 매우 컴팩트한 화학구조식을 가지고 있어(긴 사슬의 탄화수소기가 없음) 입자 사이즈가 작고 분산에 매우 용이하다.
- [40] 따라서, 본 발명의 나노 복합막은 상기 술폰화된 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SA)의 중량 범위를 최대 10 ~ 20wt%까지 늘려도 채널 내에 뭍침현상이 적어서 이온전도도 유지 또는 증가의 효과가 있고, 기계적 강도(인장율과 강도)가 동시에 증가될 수 있다.
- [41] 또한, 상기 술폰화된 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SA)는 실리카 구조로 인한 소수성 구조로 인하여 swelling 현상을 낮출 수 있으며, 수분 보유력(water retention)이 높아 고온(80도에서 100도)에서 전도능력을 유지할 수 있다.
- [42] 상기 술폰화된 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SA)이 상기 나노 복합막에 1~20중량%, 바람직하게는 1~10중량%, 더욱 바람직하게는 1~5중량%일 수 있다.
- [43] 상기 고분자막으로 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)) 고분자막을 사용하는 경우, 상기 술폰화된 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SA)이 상기 나노복합막에 가장 바람직하게는 1 ~ 2중량% 함유될 수 있다.
- [44] 상기 POSS-SA의 함량이 1~2 wt%일 때, 80°C/100%RH에서 현재 상용화된 나피온 막 (0.12 S/cm)보다 우수한 전도도를 가진다. 다만, 상기 POSS-SA의 함량이 2 wt%보다 많으면 이온채널 내 POSS-SA의 blocking/뭍침 현상

- (aggregation)으로 전도도가 다소 감소될 수 있다.
- [45] 또한, 상기 POSS-SA의 함량이 1.5wt%, 상기 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK))의 술폰화도가 75%인 경우 이온전도도가 0.138 S/cm로 나피온 막보다 훨씬 높은 값을 나타낸다.
- [46] 상기 고분자막으로 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES)) 고분자막을 사용하는 경우, 상기 술폰화된 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SA)이 상기 나노복합막에 2 ~ 5중량% 함유될 수 있다. 또한, 상기 POSS-SA의 함량이 3wt%, 상기 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))의 술폰화도가 80%인 경우 이온전도도가 0.18 S/cm로 나피온 막보다 훨씬 높은 값을 나타낸다.
- [47] 본 발명에서는 술폰화도가 55~80%로 높은 고분자막을 사용하지만, 상기 POSS-SA가 고분자막 내부에서 분자 수준의 복합체(molecular composite)를 형성함으로써 기계적 강도가 강하다.
- [48] 즉, 본 발명에서는 양성자 전도성 복합막의 전도도와 기계적 강도를 동시에 높일 수 있다.
- [49] 다른 양상에서 본 발명은 양성자 전도성 나노 복합막 제조방법에 관계한다.
- [50] 상기 방법은 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자 용액과 술폰산을 가지는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SA) 용액을 혼합하는 단계 및 상기 혼합용액을 캐스팅하고 용매를 제거하는 단계를 포함한다.
- [51] 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막은 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)) 고분자막, 술폰화 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)) 또는 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))일 수 있다.
- [52] 상기 방법은 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자의 술폰화도를 55~80%로 조절하고, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)의 함량을 상기 방향족 탄화수소 고분자와 POSS 합계 중량 대비 1 ~ 20중량%로 조절할 수 있다.
- [53] 상기 술폰화도를 가지는 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK))은 공지된 방법으로 제조할 수 있는데, 예를 들면, 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 용액에 술폰화제를 투입하고, 이를 가열함으로써, 제조할 수 있다.
- [54] 상기 술폰화제는 술폰산 등의 이 분야에 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 상기 PEEK의 술폰화는 60~150°C에서 1~30시간 반응하여 술폰화율을 조절가능하다. 더욱 구체적으로는, PEEK를 12시간동안 100°C에서 건조 후, 황산 200 ml에 10g의 PEEK를 넣고 60°C에서 24 시간동안 교반할 수 있다.
- [55] 본 발명에서 PEEK 100중량부에 대하여 술폰화제 중량부를 포함할 수 있다.
- [56] 다른 양상에서 본 발명은 연료극, 산소극 및 상기 연료극과 산소극 사이에

위치하는 상기 양성자 전도성 나노 복합막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체에 관계한다.

- [57] 상기 연료극은 연료전지의 애노드로서 기능하는 전극으로서, 전극 촉매를 포함하는 촉매층과 가스 확산층으로 이루어진다. 연료극에서는 외부로부터 연료극의 확산층을 거쳐 수소 가스가 공급되어 프로톤이 생성된다.
- [58] 상기 연료극에서의 전극 촉매로서는 통상 백금 또는 백금 루테튬 촉매가 사용되고, 이 촉매가 카본 블랙 등의 탄소계 담체에 담지되어 있다.
- [59] 상기 산소극("공기극"이라고도 함)은 연료전지의 캐소드로서 기능하는 전극으로서, 전극 촉매를 포함하는 촉매층과 가스 확산층으로 이루어진다. 산소극에서는 프로톤이 전자와 반응하여 물이 생성된다.
- [60] 상기 산소극에서의 전극 촉매로서는 통상 백금 촉매가 사용되고, 이 촉매가 카본 블랙 등의 탄소계 담체에 담지되어 있다.
- [61] 본 발명은 상기 막-전극 접합체를 구비하는 연료전지에 관계한다.
- [62] 일구현예에 따른 연료전지는 상술한 바와 같이 하여 얻은 막-전극 접합체를 이용하여 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 즉, 상술한 바와 같이 하여 얻어진 막-전극 접합체의 양측을 금속 세퍼레이터 등의 세퍼레이터로 개재하여 단위 셀을 구성하고, 이 단위 셀을 복수 나열함으로써 연료전지 스택을 제조할 수 있다.

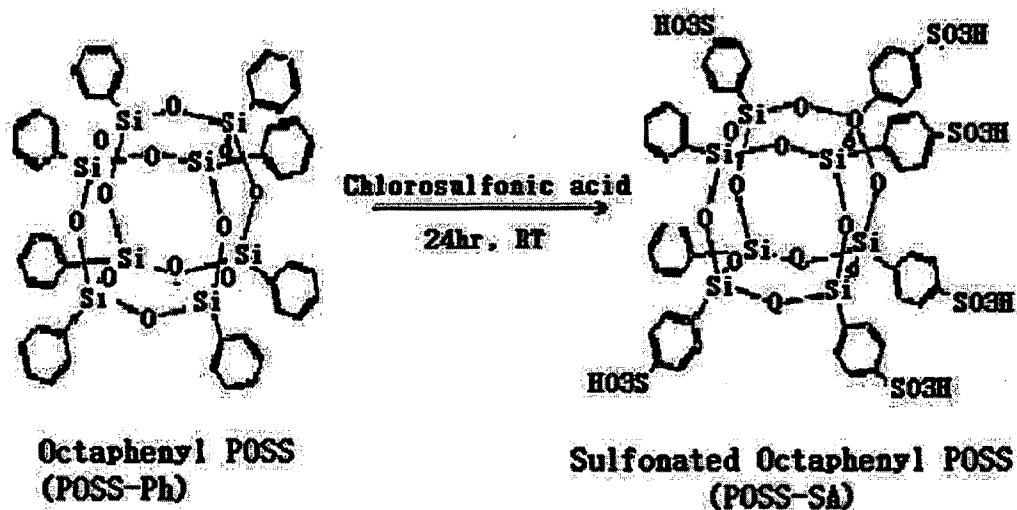
#### 발명의 실시를 위한 형태

- [63] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

#### [64] 실시예 1

#### [65] 1. POSS-SA 합성 방법

[66]



- [67] 먼저 1 g의 octaphenyl poss 를 5 ml의 chlorosulfonic acid에 섞어주고, 상온에서 밤새 저어 주었다. 상기 용액을 THF 200 ml에 부어주고 생기는 가루를 필터링한 후 pH가 중성이 될 때까지 반복하였다. 감압 및 건조하여 갈색을 고체를 얻었다.

- [68] H-NMR(D<sub>2</sub>O)-7.54(dd; ArHmeta to POSS), 7.81-7.83(2dd; ArH para to SO<sub>3</sub>H, ArHpara to POSS), 8.03(dd; ArH ortho to SO<sub>3</sub>H and POSS).
- [69] FT-IR: 3070 (OH of SO<sub>3</sub>H), 2330 (SO<sub>3</sub>H-H<sub>2</sub>O), 1718, 1590, 1470, 1446, 1395, 1298, 1132 (SO<sub>3</sub> asym), 1081 (SO<sub>3</sub> sym), 1023 (SiOSi asym), 991, 806 (SiOSi sym)
- [70]
- [71] 2. 나노복합막 만들기
- [72] sulfonated polyetheretherketone(sPEEK, 술폰화도(DS) 60, 70, 75)(fumatech사에서 DS 60짜리 sPEEK를 구입하였고, 70, 75는 이를 통해 제조) 5g을 90°C의 오일배스에서 교반을 통해 N, N-dimethylacetamide (DMAc) 95g에 녹여서 5 wt% 용액을 만들었다.
- [73] 상기 5wt%용액 11.76g (sPEEK는 0.588g)을 4 개의 바이알에 각각 담아 두었다. 이어서, 앞에서 제조한 POSS-SA 0.006, 0.009, 0.012 g을 DMAc 30 ml에 각각 녹였다. 이 때, POSS-SA가 유기 용매에 쉽게 녹지 않으므로, 증류수에 agitation한 후, DMAc에 녹였다. 이 후, 증류수를 제거하였다.
- [74] sPEEK solution과 POSS-SA solution을 각각 섞어 하루 동안 교반시켜 sPEEK/POSS-SA 0, 1, 1.5, 2 wt% solution을 준비하였다. 상기 solution을 각각 살렛에 부어준 후, 100°C 오븐에서 밤새 casting하였다. casting을 마친 후, 살렛에 증류수를 부어주어, 살렛에서 나노복합막을 조심스럽게 떼어내었다. 나노복합막 내 남아있는 유기용매를 제거하기 위해, 황산 2 M 용액에 1 시간 동안 넣어준 후 이를 다시 끓는 물에 넣어 주어 양성자 전도성 나노 복합막을 수득하였다.
- [75]
- [76] 실시예 2
- [77] 1. 실시예 1에서 제조한 POSS-SA를 사용하였다.
- [78] 2. 나노복합막 만들기
- [79] 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAESK 2.0, sPAESK 1.8, 한국에너지기술연구원 제작, 술폰화도(DS=80) 3 g을 사용하고, POSS-SA 0.006, 0.009, 0.012 g을 DMAc 30 ml에 각각 녹여 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 나노 복합막 제조 방법과 동일하게 수행하였다.
- [80] 비교예 1
- [81] POSS-SA를 사용하지 않고 sulfonated polyetheretherketone(sPEEK, 술폰화도(DS) 60)만을 사용하고 양성자 전도성 고분자막을 제조하였다.
- [82] 실험 : 이온전도도 측정
- [83] 비교예 1과 실시예 1 및 2에서 각각 수득한 복합막 샘플들의 두께를 측정한 후 Bekktech사의 4 probe conductivity cell을 AC impedance와 연결한 후, 80°C/100% RH 조건에서 이온전도도를 측정하였다. 측정된 이온전도도를 도 1(sPEEK) 및 도 2(sPAESK)에 나타내었다.
- [84]

[85]     실험 2: 인장강도 측정

[86]     실시에 1과 비교예 1의 막을 건조한 후, 상온에서 universal testing machine (UTM) 장비를 이용해, ASTM d882의 표준실험 방법에 따라 나노복합막의 기계적 강도를 측정하였다. 실시에 1과 비교예 1에서 수득한 나노복합막에 대한 인장강도를 측정한 후 도 3에 나타내었다.

[87]

[88]     실시에 3: 셀의 제조

[89]     0.4 mgPt/cm<sup>2</sup>가 코팅된 Pt/C electrode를 준비하였다. 5 스퀘어(2.23 cm\*2.23cm) 크기로 Pt/C 전극을 자른 후, 각 전극에 Nafion 5wt% dispersion을 브러쉬로 발라주었다. Nafion dispersion이 완전히 마른후, 각 전극 사이에 실시에 1의 나노복합막을 PTFE가 붙은 철판 사이에 겹쳐놓은 후, 이를 150°C로 세팅된 hot pressor에 올려놓고, 10분간 6MPa의 힘으로 압착하였다. 완성된 MEA (막-전극 접합체)로 셀을 조립하였다.

[90]

[91]     비교예 2

[92]     비교예 1의 고분자 막을 사용하는 것을 제외하고 실시에 3과 동일하게 제조하였다.

[93]

[94]     비교예 3

[95]     공지된 나피온 고분자막을 사용하는 것을 제외하고 실시에 3과 동일하게 제조하였다.

[96]

[97]     실험 3: 셀테스트

[98]     실시에 3과 비교예 2에서 제조된 셀을 사용하여 셀 테스트를 수행하였다. 먼저 Humidifier의 온도를 80도로 세팅한후, stoich은 H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=1.5:2로 가스를 흘려주었다. CV(constant voltage)모드로 1.0 V에서 0.3 V까지 전압을 0.25 V씩 떨어뜨리면서 전류밀도를 측정하였다.

[99]     셀 테스트 결과를 도 4에 나타내었다.

[100]     도 1을 참고하면, POSS-SA 나노입자를 첨가하지 않은 경우보다 첨가하는 경우 이온전도도가 높다. 또한, 모든 술폰화도(DS)의 범위에서 POSS-SA의 함량이 1.5 wt%일 때 이온전도도가 가장 높았고, 술폰화도 75%에서 0.138 S/cm로 가장 높았다. 술폰화도 70 초과하는 경우 전도도는 급격히 올라가지만 막의 수분 팽윤이 심해져 기계적 물성이 약해졌다. 술폰화도 65%일때 수분 팽윤없이 높은 전도도를 보였다.

[101]     도 2를 참고하면, sPAESK 2.0과 sPAESK 1.8에 POSS-SA 함량이 1~5중량%인 경우 POSS-SA를 넣어주지 않은 경우(POSS-SA가 0인 경우) 높은 이온전도도를 보여준다. 또한, POSS-SA의 함량이 2~5wt%인 경우 이온전도도가 0.15~0.18 S/cm로 일반적으로 알려진 나피온 막보다 훨씬 높은 값을 나타낸다.

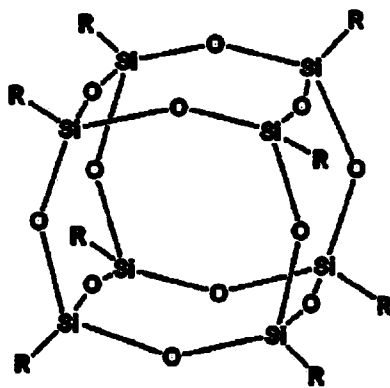
- [102] 도 3을 참고하면, POSS-SA를 사용하지 않은 sPEEK(비교예 1)의 인장강도가 약 42.7MPa를 보이는데 반해, sPEEK/POSS-SA 나노복합막은 POSS-SA 함량이 2 wt%일 때 비교예 1에 비해 약 33% 이상 증가된 강도를 보인다.
- [103] 또한 인장을 역시 sPEEK는 약 42% 정도인데 비해 실시예 1에서는 72%로서 최대 30%의 증가율을 보임을 확인할 수 있다.
- [104] 도 1 내지 도 3을 참고하면, 본원발명의 POSS-SA를 사용한 sPEEK, sPAESK의 경우 종래 나피온 막이나 sPEEK 막에 비해 전도도뿐만 아니라 기계적 강도가 현저히 증가하였음을 알 수 있다.
- [105] 도 4를 참고하면, 0.7V일 때 실시예 3(POSS 1.5, POSS 2)의 전류밀도값이 비교예 2 및 3보다 높음을 확인할 수 있다.
- [106]
- [107] 지금까지 본 발명의 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본질적인 특성에 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

#### 산업상 이용가능성

- [108] 본 발명의 나노복합막은 고분자막 내 이온채널에서 우수한 양성자 전도도를 구현할 수 있으므로 연료전지용 막전극 접합체에 사용 가능하다.
- [109]

## 청구범위

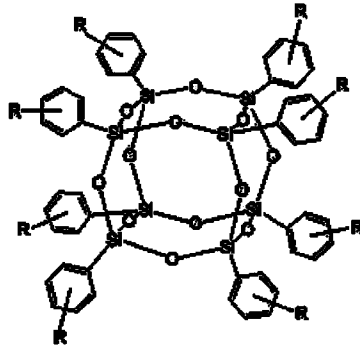
- [청구항 1] 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막에 술폰산기를 가지는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 혼합된 양성자 전도성 나노 복합막.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막은 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)) 고분자막, 술폰화 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)) 또는 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막은 술폰화도가 55~80%인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 상기 나노 복합막에 1 ~ 20중량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS) 입자의 사이즈가 1~2nm인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.
- [화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 술폰산기, 히드록시기, 페닐기, 알킬기, 페놀기, 에스테르기, 니트릴기, 에테르기, 에스테르기, 알데히드기, 포르밀기, 카르보닐기 또는 케톤기를 포함하는 화합물 중에서 선택된 것이거나, R 중에서 적어도 하나는 -R1-SO<sub>3</sub>H 또는 R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H이고, 여기서 R<sub>1</sub>은 (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(이때, n은 1 내지 6의 정수) 또는 페닐렌이고, R<sub>2</sub>는 O 또는 (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(이때, n은 1 내지 6의 정수)이고, R<sub>3</sub>는 페닐렌이다.

[청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

[화학식 2]



상기 식에서 R 중 적어도 하나는 SO<sub>3</sub>H이다.

[청구항 8] 제 1항에 있어서, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 술폰화된 옥타페닐 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SA)인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

[청구항 9] 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자 용액과 술폰산기를 가지는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS) 용액을 혼합하는 단계 ; 및 상기 혼합용액을 캐스팅하고 용매를 제거하는 단계를 포함하는 양성자 전도성 나노 복합막 제조방법.

[청구항 10] 제 9항에 있어서, 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막은 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)) 고분자막, 술폰화 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)) 또는 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막 제조방법.

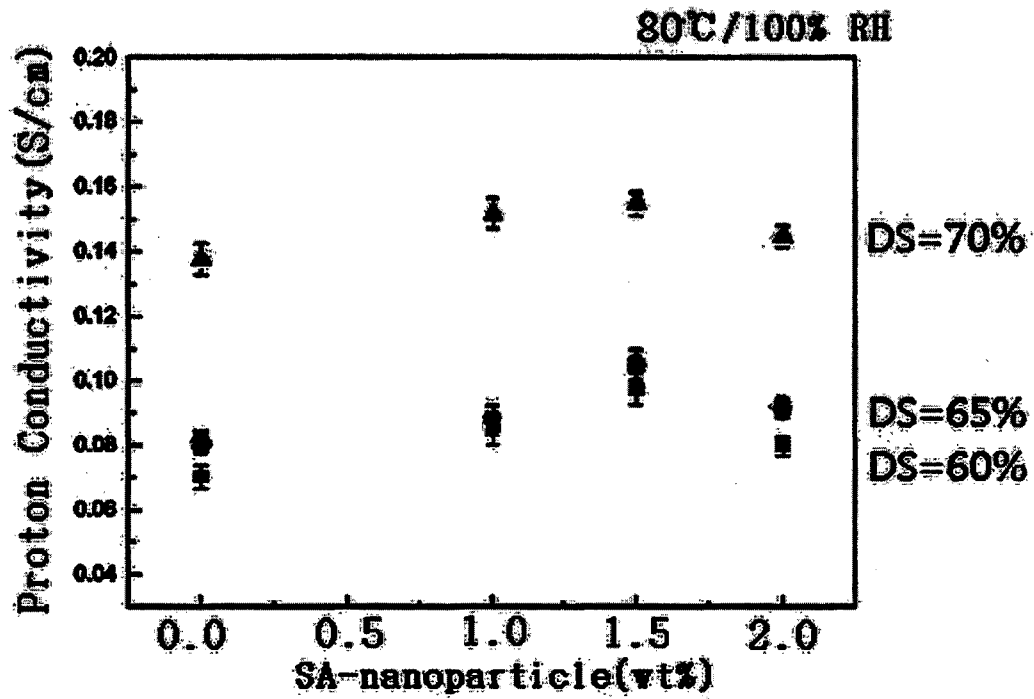
[청구항 11] 제 9항에 있어서, 상기 방법은 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자의 술폰화도를 55~80%로 조절하고, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)의 함량을 상기 방향족 탄화수소 고분자와 POSS 합계 중량 대비 1 ~ 20중량%로 조절하는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막 제조방법.

[청구항 12] 연료극 ;  
산소극 ; 및  
상기 연료극과 산소극 사이에 위치하는 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 의한 양성자 전도성 나노 복합막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체.

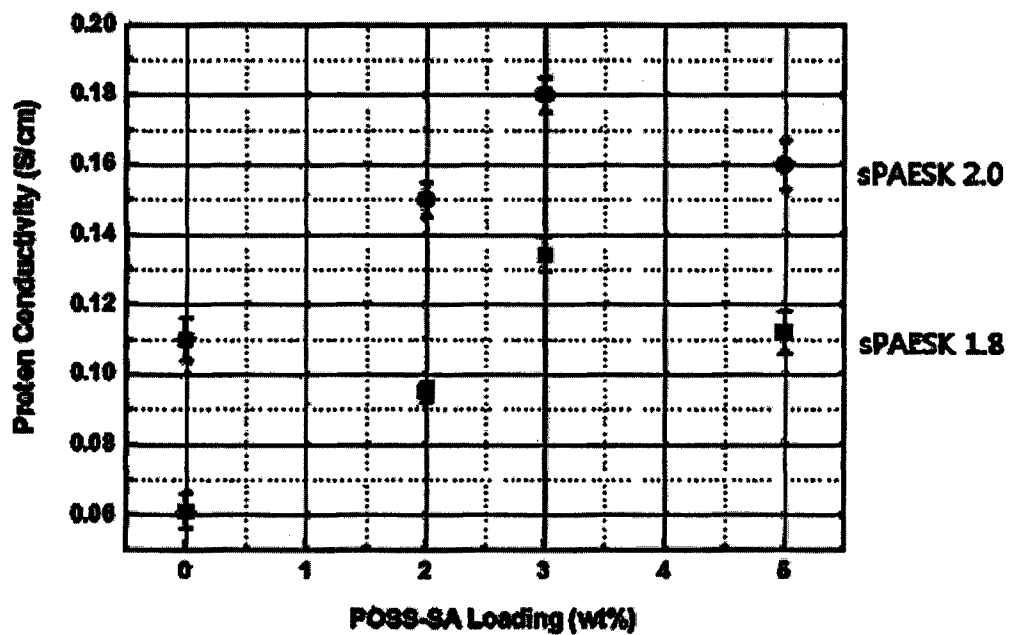
[청구항 13] 제 12항의 막전극 접합체를 구비하는 연료전지.

1/1

【도 1】

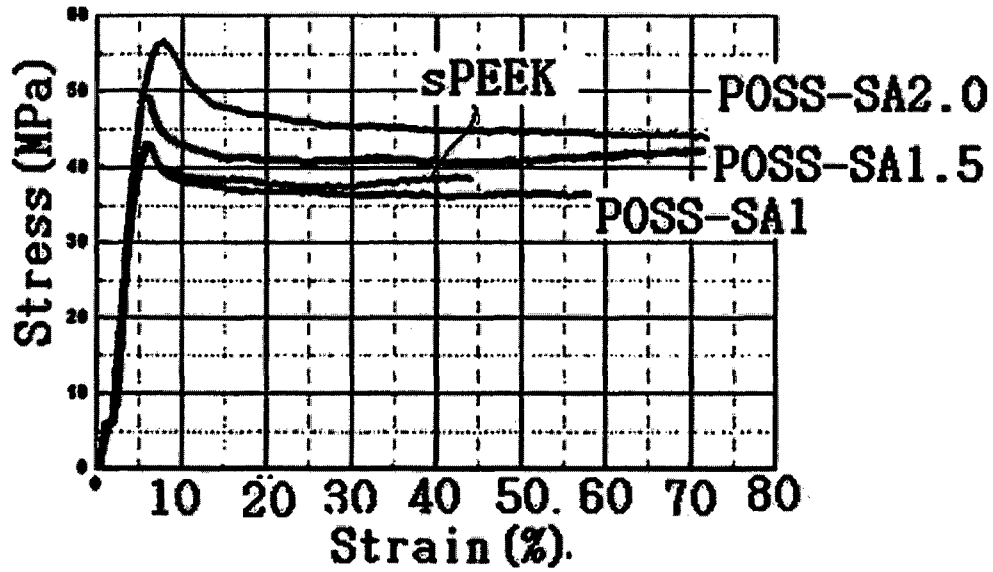


【도 2】

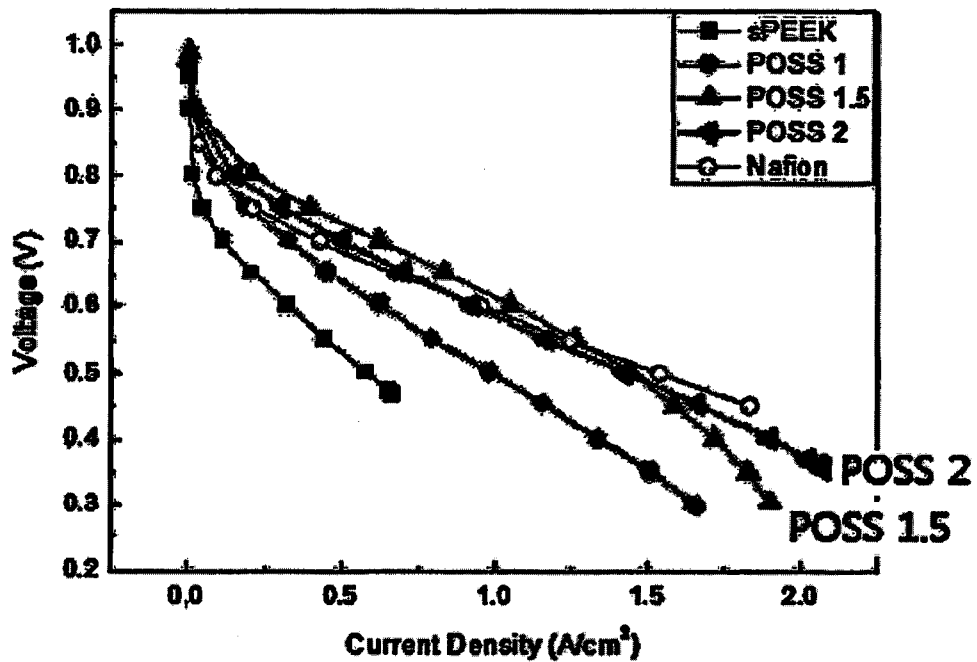


1/1/1

【도 3】



【도 4】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2015/006810****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01B 1/12(2006.01)i, H01B 5/14(2006.01)i, C07F 7/21(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)

H01B 1/12; H01M 8/02; H01M 8/10; H01B 5/14; C07F 7/21

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: electrolyte membrane, sulfone group, silsesquioxane

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | Jonghyun Choi. et. al., J. Electrochem. Soc., 157, B914 (2010)<br>See abstract, page B914 paragraphs [0002], [0003], page B915 paragraph [0002], figures 1, 2 | 1,2,6-8               |
| Y         |                                                                                                                                                               | 3-5,9-13              |
| Y         | KR 10-2008-0002283 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 January 2008<br>See paragraphs [0020], [0023]                                    | 3,11-13               |
| Y         | KR 10-2013-0118081 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION)<br>29 October 2013<br>See paragraphs [0044], [0062], [0064] to [0067]                            | 4,5,9-13              |
| A         | KR 10-2013-0118075 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION)<br>29 October 2013<br>See claims 1-8, paragraphs [0062]-[0068]                                   | 1-13                  |
| A         | KR 10-2007-0081936 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 August 2007<br>See claims 1-9, 13, 16                                                                         | 1-13                  |



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

"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

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

Date of the actual completion of the international search

**27 OCTOBER 2015 (27.10.2015)**

Date of mailing of the international search report

**27 OCTOBER 2015 (27.10.2015)**

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/KR2015/006810**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2008-0002283 A                      | 04/01/2008          | NONE                    |                     |
| KR 10-2013-0118081 A                      | 29/10/2013          | NONE                    |                     |
| KR 10-2013-0118075 A                      | 29/10/2013          | NONE                    |                     |
| KR 10-2007-0081936 A                      | 20/08/2007          | CN100562538 C           | 25/11/2009          |
|                                           |                     | CN101020755 A           | 22/08/2007          |
|                                           |                     | CN101020755 C           | 22/08/2007          |
|                                           |                     | JP 04-733654B2          | 27/07/2011          |
|                                           |                     | JP 2007-220672A         | 30/08/2007          |
|                                           |                     | US 2007-0190385 A1      | 16/08/2007          |
|                                           |                     | US 7893119 B2           | 22/02/2011          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

H01B 1/12(2006.01)i, H01B 5/14(2006.01)i, C07F 7/21(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01B 1/12; H01M 8/02; H01M 8/10; H01B 5/14; C07F 7/21

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) &amp; 키워드: 전해질막, 슬폰기, 실세스퀴옥산

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                     | 관련 청구항   |
|-------|----------------------------------------------------------------|----------|
| X     | Jonghyun Choi, et. al., J. Electrochem. Soc., 157, B914 (2010) | 1,2,6-8  |
| Y     | ABSTRACT, B914쪽 단락 [2], [3], B915쪽 단락 [2], 그림 1, 2 참조          | 3-5,9-13 |
| Y     | KR 10-2008-0002283 A (한국과학기술원) 2008.01.04                      | 3,11-13  |
|       | 단락 [0020], [0023] 참조                                           |          |
| Y     | KR 10-2013-0118081 A (서강대학교산학협력단) 2013.10.29                   | 4,5,9-13 |
|       | 단락 [0044], [0062], [0064] 내지 [0067] 참조                         |          |
| A     | KR 10-2013-0118075 A (서강대학교산학협력단) 2013.10.29                   | 1-13     |
|       | 청구항 1-8, 단락 [0062]-[0068] 참조                                   |          |
| A     | KR 10-2007-0081936 A (삼성에스디아이 주식회사) 2007.08.20                 | 1-13     |
|       | 청구항 1-9, 13, 16 참조                                             |          |

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 10월 27일 (27.10.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 10월 27일 (27.10.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

오지영

전화번호 +82-42-481-8239



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                      | 공개일                                                                                            |
|-----------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2008-0002283 A  | 2008/01/04 | 없음                                                                                                                          |                                                                                                |
| KR 10-2013-0118081 A  | 2013/10/29 | 없음                                                                                                                          |                                                                                                |
| KR 10-2013-0118075 A  | 2013/10/29 | 없음                                                                                                                          |                                                                                                |
| KR 10-2007-0081936 A  | 2007/08/20 | CN100562538 C<br>CN101020755 A<br>CN101020755 C<br>JP 04-733654B2<br>JP 2007-220672A<br>US 2007-0190385 A1<br>US 7893119 B2 | 2009/11/25<br>2007/08/22<br>2007/08/22<br>2011/07/27<br>2007/08/30<br>2007/08/16<br>2011/02/22 |