

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 10월 5일 (05.10.2017)



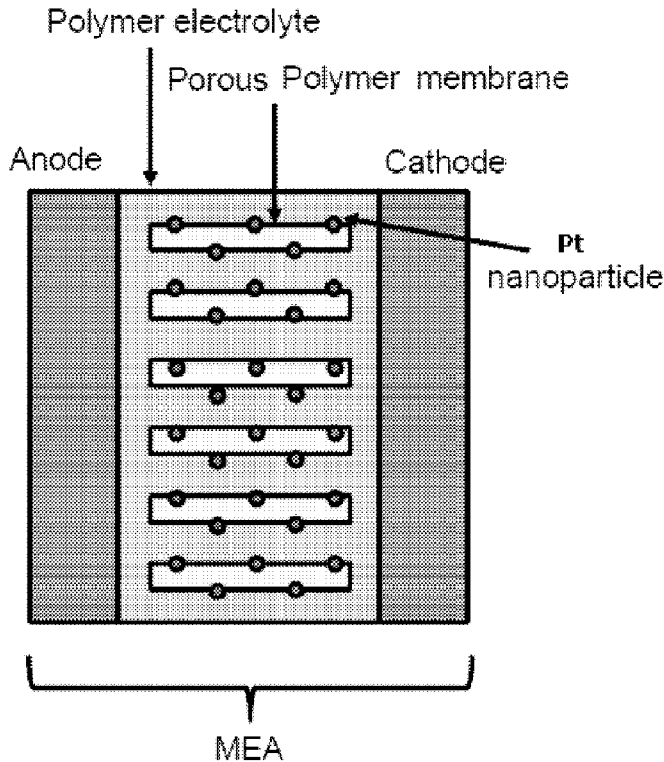
(10) 국제공개번호
WO 2017/171471 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 8/1041 (2016.01) H01M 8/1004 (2016.01)
H01M 8/1018 (2016.01) H01M 4/88 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/003553
- (22) 국제출원일: 2017년 3월 31일 (31.03.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0039723 2016년 3월 31일 (31.03.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이문찬 (LEE, Moonchan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박규리 (PARK, Curie); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김혁 (KIM, Hyuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 배인성 (BAE, Insung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 06253 서울시 강남구 강남대로 318, 타워 837 빌딩, 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, DJ, 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, 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, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: REINFORCED MEMBRANE, ELECTROCHEMICAL CELL AND FUEL CELL COMPRISING SAME, AND PRODUCTION METHOD FOR REINFORCED MEMBRANE

(54) 발명의 명칭 : 강화막, 이를 포함하는 전기화학 전지 및 연료 전지, 및 상기 강화막의 제조방법



(57) Abstract: The present specification relates to a reinforced membrane comprising: a porous polymer supporting body; platinum nanoparticles dispersed on both surfaces of the porous polymer supporting body and the surfaces in the pores thereof; and an ion conductive polymer provided in the pores of the porous polymer supporting body, wherein the platinum nanoparticles have an average diameter of 1 nm to 50 nm.

(57) 요약서: 본 명세서는 다공성 고분자 지지체; 상기 다공성 고분자 지지체의 양면 및 기공 내의 표면에 분산된 백금 나노 입자; 및 상기 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 구비된 이온 전도성 고분자를 포함하며, 상기 백금 나노 입자의 평균직경은 1nm 이상 50nm 이하인 것인 강화막에 관한 것이다.

WO 2017/171471 A1

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))

명세서

발명의 명칭: 강화막, 이를 포함하는 전기화학 전지 및 연료 전지, 및 상기 강화막의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 2016년 03월 31일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2016-0039723호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 명세서는 강화막, 이를 포함하는 전기화학 전지 및 연료 전지, 및 상기 강화막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 강화막(reinforced membrane)은 전지, 센서 등과 같이 이온교환능이 필요한 분야에 사용되며, 구체적으로, 상기 강화막은 연료전지, 화학센서, 플로우 배터리 등의 이온교환막으로 사용되고 있다.
- [4] 최근 석유나 석탄과 같은 기존 에너지 자원의 고갈이 예측되면서 이들을 대체할 수 있는 에너지에 대한 필요성이 높아지고 있으며, 대체에너지의 하나로서 연료전지, 금속 이차 전지, 플로우 배터리 등에 대한 관심이 집중되고 있다.
- [5] 이러한 대체에너지의 하나로서 연료전지는 고효율이고, NO_x 및 SO_x 등의 공해 물질을 배출하지 않으며 사용되는 연료가 풍부하여 관련 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 함께, 연료전지의 고분자 전해질막으로 구비된 강화막에 대한 연구도 필요하다.
- [6] 금속 이차 전지는 충방전의 효율을 높이는 연구가 진행되고 있으며, 특히 연료전지의 공기극을 접목하여 금속 공기 이차 전지에 대한 연구도 진행중이다. 이에 따라, 금속 이차 전지의 전해질막으로 구비된 강화막에 관심도 높아지고 있다.
- [7] 플로우 배터리는 에너지가 저장되는 전해질을 순환시키면서 충전과 방전이 이루어지는 이차전지이며, 플로우의 전해질막으로 구비되는 강화막과 함께 플로우 배터리에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 명세서는 강화막, 이를 포함하는 전기화학 전지 및 연료 전지, 및 상기 강화막의 제조방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 명세서는 다공성 고분자 지지체; 상기 다공성 고분자 지지체의 양면 및 기공 내의 표면에 분산된 백금 나노 입자; 및 상기 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 구비된 이온 전도성 고분자를 포함하며, 상기 백금 나노 입자의 평균직경은 1nm

이상 50nm 이하인 것인 강화막을 제공한다.

- [10] 또한, 본 명세서는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비된 상기 강화막을 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.
- [11] 또한, 본 명세서는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비된 상기 강화막을 포함하는 막 전극 접합체를 제공한다.
- [12] 또한, 본 명세서는 상기 막 전극 접합체를 포함하는 연료 전지를 제공한다.
- [13] 또한, 본 명세서는 다공성 고분자 지지체를 백금 나노 입자의 전구체를 포함하는 용액에 함침하여, 상기 다공성 고분자 지지체의 양면 및 기공 내의 표면에 분산된 백금 나노 입자를 형성하는 단계; 및 상기 백금 나노 입자가 표면에 구비된 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 이온 전도성 고분자를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 백금 나노 입자의 평균직경은 1nm 이상 50nm 이하인 것인 강화막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [14] 본 명세서의 일 실시상태의 강화막에 따르면, 함침된 이온 전도성 고분자 함침액이 다공성 지지체로부터 디웨팅(dewetting)되는 현상을 줄일 수 있다.
- [15] 본 명세서의 일 실시상태의 강화막은 이온 전도성 고분자가 다공성 지지체 내부에 고르게 함침될 수 있다.
- [16] 본 명세서의 일 실시상태의 강화막은 강화막을 크로스오버(crossover)하는 수소와 산소를 이용하여 물을 생성하는 자가가습 기능이 있다.

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 연료전지의 전기 발생 원리를 나타내는 개략적인 도면이다.
- [18] 도 2는 연료전지용 막 전극 접합체의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [19] 도 3은 연료전지의 일 실시예를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [20] 도 4는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 막 전극 접합체의 단면도이다.
- [21] 도 5는 상대습도 (RH) 100 % 조건에서의 실시예 및 비교예에 따른 막전극 접합체의 전류밀도에 따른 전압을 나타낸 것이다.
- [22] 도 6는 상대습도 (RH) 50 % 조건에서의 실시예 및 비교예에 따른 막전극 접합체의 전류밀도에 따른 전압을 나타낸 것이다.
- [23] 도 7는 상대습도 (RH) 32 % 조건에서의 실시예 및 비교예에 따른 막전극 접합체의 전류밀도에 따른 전압을 나타낸 것이다.
- [24] 도 8은 상대습도(RH) 50 % / 32 % 조건에서의 실시예 및 비교예에 따른 막전극 접합체의 0.6V에서의 전류밀도 값을 나타낸 것이다.
- [25] 도 9는 실시예의 다공성 지지체의 표면 및 단면을 측정된 전자주사현미경 사진이다.
- [26] 도 10은 실시예의 다공성 지지체에 코팅되는 백금 입자의 모양을 측정된 투과전자현미경 사진이다.
- [27] 도 11은 실시예 및 비교예의 다공성 지지체 상에 놓여진 물과

디아이오도메탄(diiodomethane) 액적의 접촉각 측정을 통해 각각의 표면에너지를 계산한 결과를 나타낸 것이다.

- [28] 도 12는 비교예 3의 다공성 지지체의 표면을 측정된 전자주사현미경 사진이다.
 [29] 도 13은 비교예 3의 다공성 지지체의 표면을 측정된 광학현미경 사진이다.
 [30] 도 14는 비교예 3의 다공성 지지체의 단면을 측정된 전자주사현미경 사진이다.
 [31] <부호의 설명>
 [32] 10: 전해질막
 [33] 20, 21: 촉매층
 [34] 40, 41: 기체확산층
 [35] 50: 캐소드
 [36] 51: 애노드
 [37] 60: 스택
 [38] 70: 산화제 공급부
 [39] 80: 연료 공급부
 [40] 81: 연료 탱크
 [41] 82: 펌프

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [42] 이하에서 본 명세서에 대하여 상세히 설명한다.
 [43] 본 명세서는 다공성 고분자 지지체; 상기 다공성 고분자 지지체의 표면에 구비된 백금층 및 상기 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 구비된 이온 전도성 고분자를 포함하는 강화막을 제공한다.
 [44] 본 명세서는 다공성 고분자 지지체; 상기 다공성 고분자 지지체의 양면 및 기공 내의 표면에 분산된 백금 나노 입자; 및 상기 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 구비된 이온 전도성 고분자를 포함하며, 상기 백금 나노 입자의 평균직경은 1nm 이상 50nm 이하인 것인 강화막을 제공한다.
 [45] 상기 다공성 고분자 지지체는 다수의 기공이 구비되어 있다면 다공성 지지체의 구조 및 재질은 특별히 한정되지 않으며, 당 기술분야에서 일반적으로 사용하는 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 고분자 지지체는 폴리이미드(Polyimide:PI), 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate:PET), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoro ethylene:PTFE), 폴리에틸렌(Polyethylene:PE), 폴리프로필렌(polypropylene:PP), 폴리아릴렌에테르 술폰(Poly(arylene ether sulfone):PAES) 및 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketone:PEEK) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 다공성 고분자 지지체는 폴리오레핀계 고분자를 포함할 수 있으며, 구체적으로, 상기 다공성 고분자 지지체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리이소부틸렌 중 적어도 하나를 포함하는 폴리오레핀계 고분자를 포함할 수 있다.

- [46] 상기 다공성 고분자 지지체의 기공의 개별직경은 1nm 이상 50 μ m 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 지지체의 기공의 개별직경은 10nm 이상 1 μ m 이하일 수 있으며, 바람직하게, 상기 다공성 고분자 지지체의 기공의 개별직경은 50 nm 이상 500nm 이하일 수 있다. 직경이 큰 기공이 있는 것보다 촘촘한 기공이 많을수록 통기도와 내구성이 증가하는 장점이 있다.
- [47] 상기 다공성 고분자 지지체의 기공의 개별직경을 측정하는 방법은 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에서 사용되는 방법을 채용할 수 있으나, 예를 들면, 전자현미경을 통해 기공의 직경을 측정할 수 있다.
- [48] 상기 다공성 고분자 지지체의 기공율은 50% 이상 95% 이하일 수 있다. 이 경우 다공성 고분자 지지체의 기공 내로 이온전도성 고분자를 함침했을 때 이온 채널이 잘 형성되는 장점이 있다.
- [49] 상기 다공성 고분자 지지체의 두께는 특별히 한정하지 않으나, 1 μ m 이상 20 μ m 이하일 수 있다.
- [50] 상기 백금층은 상기 다공성 고분자 지지체의 양면 및 기공 내의 표면에 구비된 백금 나노 입자를 포함할 수 있다. 강화막 내에 고르게 분산된 백금 나노 입자를 통해 전해질막의 자가가습 기능이 도입될 수 있다. 구체적으로, 강화막을 크로스오버(crossover)하는 수소와 산소를 강화막 내의 백금입자가 촉매로서 작용하여 물을 생성할 수 있다. 또한, 상기 백금층은 강화 기체 표면에너지 향상을 통해 강화기체에 대한 이온 전도성 고분자의 함침도를 증가시킬 수 있다.
- [51] 상기 백금 나노 입자의 평균직경은 1nm 이상 50nm 이하일 수 있다. 이 경우 강화막 내에서 이온전달에 대한 저항성은 최소화하면서 최대의 촉매 활성을 갖는 크기일 수 있다.
- [52] 상기 백금 나노 입자의 평균직경은 1nm 이상 30nm 이하일 수 있으며, 더 구체적으로 1nm 이상 10nm 이하일 수 있다.
- [53] 상기 백금 나노 입자의 개별직경은 0nm 초과 100nm 이하일 수 있으며, 구체적으로 0nm 초과 50nm 이하일 수 있고, 더 구체적으로 0nm 초과 30nm 이하일 수 있다.
- [54] 여기서, 직경은 전자현미경을 통해 측정된 이미지에서 백금 나노 입자의 표면상의 한 점으로부터 다른 한 점까지 거리 중 가장 긴 거리를 의미한다.
- [55] 상기 이온 전도성 고분자는 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 구비될 수 있다. 구체적으로, 상기 이온 전도성 고분자는 백금층이 구비된 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 구비될 수 있다.
- [56] 상기 백금층이 다공성 고분자 지지체의 양면 및 기공 내에 분산된 백금 나노 입자를 포함하는 경우, 상기 이온 전도성 고분자는 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 구비된 백금 나노 입자의 표면과, 백금 나노 입자와 백금 나노 입자의 사이 즉 백금 나노 입자가 구비되지 않은 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 구비될 수 있다.
- [57] 다공성 고분자 지지체는 미세한 기공이 형성되어 있기 때문에, 같은 재질로

기공이 없는 지지체보다 다공성 고분자 지지체의 표면의 표면에너지가 높아 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 고르게 이온 전도성 고분자를 침투되지 않거나 반발력에 의해 다공성 고분자 지지체의 표면으로 나오는 디웨팅(dewetting)이 일어날 수 있다.

- [58] 본 발명의 백금층이 구비된 다공성 고분자 지지체는 이온 전도성 고분자와의 친밀도(affinity)가 좋아 이온 전도성 고분자가 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 고르게 함침될 수 있다.
- [59] 상기 이온 전도성 고분자는 이온 교환을 할 수 있는 물질이라면 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에서 일반적으로 사용하는 것을 이용할 수 있다.
- [60] 상기 이온 전도성 고분자는 탄화수소계 고분자, 부분불소계 고분자 또는 불소계 고분자일 수 있다.
- [61] 상기 탄화수소계 고분자는 플루오린기가 없는 탄화수소계 술폰화(sulfonated) 고분자일 수 있으며, 반대로 불소계 고분자는 플루오린기로 포화된 술폰화(sulfonated) 고분자일 수 있고, 상기 부분불소계 고분자는 플루오린기로 포화되지 않은 술폰화(sulfonated) 고분자일 수 있다.
- [62] 상기 이온 전도성 고분자는 퍼플루오르술폰산계 고분자, 탄화수소계 고분자, 방향족 술폰계 고분자, 방향족 케톤계 고분자, 폴리벤즈이미다졸계 고분자, 폴리스티렌계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 폴리페닐렌옥사이드계 고분자, 폴리포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌나프탈레이트계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 도핑된 폴리벤즈이미다졸계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르에테르케톤계 고분자, 폴리페닐퀴녹살린계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리피롤계 고분자 및 폴리아닐린계 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 고분자일 수 있다. 상기 고분자는 술폰화(sulfonated)하여 사용될 수 있으며, 단일 공중합체, 교대 공중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 멀티블록 공중합체 또는 그라프트 공중합체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [63] 상기 이온 전도성 고분자는 양이온 전도성을 가지는 고분자일 수 있으며, 예를 들면, 퍼플루오르술폰산계 고분자, 술폰화 폴리에테르에테르케톤 (sPEEK, Sulfonated Polyetheretherketone), 술폰화 폴리에테르케톤 (sPEK, sulfonated polyetherketone)), 폴리비닐리덴 플루오라이드-그라프트-폴리스티렌 술폰산 (poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(styrene sulfonic acid), PVDF-g-PSSA) 및 술폰화 폴리플루로레닐 에테르케톤 (Sulfonated poly (fluorenyl ether ketone)) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [64] 상기 강화막의 총 중량을 기준으로, 상기 다공성 고분자 지지체의 함량은 5 중량% 이상 50중량% 이하일 수 있다.
- [65] 상기 강화막의 총 중량을 기준으로, 상기 백금층의 함량은 0.1중량% 이상

- 10중량% 이하일 수 있다. 이 경우 강화막 내에서 이온전달에 대한 저항성은 최소화하면서 최대 자가가습 및 디웨팅 억제능을 갖는 크기일 수 있다.
- [66] 상기 강화막의 총 중량을 기준으로, 상기 이온 전도성 고분자의 함량은 45중량% 이상 90중량% 이하일 수 있으며, 구체적으로, 45중량% 이상 90중량% 이하일 수 있고, 바람직하게는 50중량% 이상 90중량% 이하일 수 있다.
- [67] 본 명세서는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비된 상기 강화막을 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.
- [68] 상기 캐소드는 방전될 때 전자를 받아 환원되는 전극을 의미하고, 충전될 때 산화되어 전자를 내보내는 애노드(산화전극)일 수 있다. 상기 애노드는 방전될 때 산화되어 전자를 내보내는 전극을 의미하고, 충전될 때 전자를 받아 환원되는 캐소드(환원전극)일 수 있다.
- [69] 상기 전기화학 전지는 화학반응을 이용한 전지를 의미하며 고분자 전해질막이 구비된다면 그 종류를 특별히 한정하지 않으나, 예를 들면, 상기 전기화학 전지는 연료전지, 금속 이차 전지 또는 흐름전지일 수 있다.
- [70] 본 명세서는 전기화학 전지를 단위전지로 포함하는 것인 전기화학 전지모듈을 제공한다.
- [71] 상기 전기화학 전지 모듈은 본 출원의 하나의 실시 상태에 따른 단위 전지 사이에 바이폴라(bipolar) 플레이트를 삽입하여 스택킹(stack)하여 형성될 수 있다.
- [72] 상기 전지 모듈은 구체적으로 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력저장장치의 전원으로 사용될 수 있다.
- [73] 본 명세서는 애노드, 캐소드 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 구비된 상기 강화막을 포함하는 것인 막 전극 접합체를 제공한다.
- [74] 본 명세서는 상기 막 전극 접합체를 포함하는 연료 전지를 제공한다.
- [75] 도 1은 연료전지의 전기 발생 원리를 개략적으로 도시한 것으로, 연료전지에 있어서, 전기를 발생시키는 가장 기본적인 단위는 막 전극 접합체(MEA)인데, 이는 전해질막(M)과 이 전해질막(M)의 양면에 형성되는 애노드(A) 및 캐소드(C)로 구성된다. 연료전지의 전기 발생 원리를 나타낸 도 1을 참조하면, 애노드(A)에서는 수소 또는 메탄올, 부탄과 같은 탄화수소 등의 연료(F)의 산화반응이 일어나 수소 이온(H⁺) 및 전자(e⁻)가 발생하고, 수소 이온은 전해질막(M)을 통해 캐소드(C)으로 이동한다. 캐소드(C)에서는 전해질막(M)을 통해 전달된 수소 이온과, 산소와 같은 산화제(O) 및 전자가 반응하여 물(W)이 생성된다. 이러한 반응에 의해 외부회로에 전자의 이동이 발생하게 된다.
- [76] 도 2는 연료전지용 막 전극 접합체의 구조를 개략적으로 도시한 것으로, 연료전지용 막 전극 접합체는 전해질막(10)과, 이 전해질막(10)을 사이에 두고 서로 대향하여 위치하는 캐소드(50) 및 애노드(51)를 구비할 수 있다. 상기 캐소드에는 전해질막(10)으로부터 순차적으로 캐소드 촉매층(20)과 캐소드 기체확산층(40)이 구비되고, 상기 애노드에는 전해질막(10)으로부터 순차적으로

- 애노드 촉매층(21) 및 애노드 기체확산층(41)이 구비될 수 있다.
- [77] 도 3은 연료전지의 구조를 개략적으로 도시한 것으로, 연료전지는 스택(60), 산화제 공급부(70) 및 연료 공급부(80)를 포함하여 이루어진다.
- [78] 스택(60)은 상술한 막 전극 접합체를 하나 또는 둘 이상 포함하며, 막 전극 접합체가 둘 이상 포함되는 경우에는 이들 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함한다. 세퍼레이터는 막 전극 접합체들이 전기적으로 연결되는 것을 막고 외부에서 공급된 연료 및 산화제를 막 전극 접합체로 전달하는 역할을 한다.
- [79] 산화제 공급부(70)는 산화제를 스택(60)으로 공급하는 역할을 한다. 산화제로는 산소가 대표적으로 사용되며, 산소 또는 공기를 산화제 공급부(70)로 주입하여 사용할 수 있다.
- [80] 연료 공급부(80)는 연료를 스택(60)으로 공급하는 역할을 하며, 연료를 저장하는 연료탱크(81) 및 연료탱크(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 있다. 탄화수소 연료의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 천연가스를 들 수 있다.
- [81] 본 명세서는 다공성 고분자 지지체의 표면에 백금층을 형성하는 단계; 및 상기 백금층이 표면에 구비된 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 이온 전도성 고분자를 형성하는 단계를 포함하는 것인 강화막의 제조방법을 제공한다.
- [82] 상기 강화막의 제조방법은 강화막에 대하여 상술한 바를 인용할 수 있다.
- [83] 상기 강화막의 제조방법은 다공성 고분자 지지체의 표면에 백금층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [84] 상기 백금층을 형성하는 단계는 다공성 고분자 지지체를 백금 나노 입자의 전구체를 포함하는 제1 용액에 함침하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 백금 나노 입자는 백금 원소를 함유한 나노 입자를 의미하며, 백금 나노 입자의 전구체는 백금원소를 포함하는 전구체 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 여기서, 전구체는 화학적 반응에서 특정 물질이 되기 전 단계의 물질을 의미하며, 구체적으로 백금금속의 전 단계의 물질을 의미한다.
- [85] 상기 제1 용액은 용매, 분산제 및 환원제 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [86] 상기 백금 나노 입자의 전구체의 함량은 다공성 고분자 지지체의 중량의 0.01중량% 이상 10중량% 이하일 수 있으며, 구체적으로 다공성 고분자 지지체의 중량의 0.01중량% 이상 5중량% 이하일 수 있다.
- [87] 상기 제1 용액의 총 중량을 기준으로, 상기 백금 나노 입자의 전구체의 함량은 0.01중량% 이상 10중량% 이하일 수 있다.
- [88] 상기 제1 용액의 총 중량을 기준으로, 상기 용매의 함량은 80중량% 이상 90중량% 이하일 수 있다.
- [89] 상기 제1 용액의 총 중량을 기준으로, 상기 분산제의 함량은 0.01중량% 이상 10중량% 이하일 수 있다.
- [90] 상기 백금층을 형성하는 단계는 제1 용액을 가열하는 단계를 더 포함할 수

- 있으며, 이 경우 최종온도는 30°C 이상 100°C 이하일 수 있다.
- [91] 상기 백금층을 형성하는 단계는 다공성 고분자 지지체를 준비하는 단계; 다공성 고분자 지지체를 백금 나노 입자의 전구체를 포함하는 제1 용액에 함침하는 단계; 상기 백금 나노 입자의 전구체를 환원시키는 단계; 및 다공성 고분자 지지체를 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [92] 상기 다공성 고분자 지지체를 준비하는 단계는 상기 다공성 고분자 지지체를 제조하거나, 제조된 다공성 고분자 지지체를 구입하여 준비하는 단계일 수 있다.
- [93] 상기 다공성 고분자 지지체에 제1 용액을 함침하기 전에 다공성 고분자 지지체의 내부 표면을 전처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [94] 상기 다공성 고분자 지지체의 전처리 단계는 다공성 고분자 지지체를 전처리 용매에 함침하는 단계를 포함할 수 있다.
- [95] 상기 전처리 용매는 특별히 한정하지 않으나, 메탄올, 에탄올 등의 알코올 계 용매 및 에틸렌글리콜과 같은 폴리올계 용매 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [96] 상기 백금 나노 입자의 전구체를 환원시키는 단계는 환원제를 첨가하여 백금 나노 입자의 전구체를 백금 나노 입자로 환원시킬 수 있다. 이때, 사용되는 환원제는 특별히 한정하지 않으나, 예를 들면 NaBH_4 , NH_2NH_2 , LiAlH_4 및 LiEt_3H 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [97] 상기 강화막의 제조방법은 상기 백금층이 표면에 구비된 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 이온 전도성 고분자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [98] 상기 이온 전도성 고분자를 형성하는 단계는 상기 백금층이 표면에 구비된 다공성 고분자 지지체를 이온 전도성 고분자를 포함하는 제2 용액에 함침하는 단계를 포함할 수 있다.
- [99] 상기 다공성 고분자 지지체에 용액을 함침하는 방법은 특별히 한정하지 않으며, 다공성 고분자 지지체를 용액이 담긴 욕조에 넣거나, 다공성 고분자 지지체의 일면 또는 양면에 용액을 도포한 후 다공성 고분자 지지체의 기공 내로 용액이 침투하도록 가압할 수 있다.
- [100] 상기 제2 용액은 용매를 더 포함할 수 있다.
- [101] 상기 제2 용액의 총 중량을 기준으로, 상기 이온 전도성 고분자의 함량은 1중량% 이상 20중량% 이하일 수 있다.
- [102] 상기 제2 용액의 총 중량을 기준으로, 상기 용매의 함량은 80중량% 이상 99중량% 이하일 수 있다.
- [103] 상기 제2 용액의 점도는 이온전도성 고분자의 종류, 분자량, 농도, 그리고 용매의 종류에 따라 조절될 수 있으며, 예를 들면, 10cP 이상 500cP 이하일 수 있다. 이 경우 연료 등에 대한 일정 이상의 크로스오버율을 유지하면서, 최대의 이온의 전도성을 가질 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [104] 이하에서, 실시예를 통하여 본 명세서를 더욱 상세하게 설명한다. 그러나,

이하의 실시예는 본 명세서를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 명세서를 한정하기 위한 것은 아니다.

[105] [실시예]

[106] [실시예 1]

[107] 1) 탄화수소계 고분자의 제조

[108] 딘스탁트랩(Dean-Stark trap)과 콘덴서가 장착된 1L 둥근 바닥 플라스크에 히드로퀴논술폰산 포타슘염(hydroquinonesulfonic acid potassium salt) (0.9eq.), 4,4'-디플루오로벤조페논(4,4'-difluorobenzophenone)(0.97eq.)과 3,5-비스(4-플루오로벤조일)페닐(4-플루오로페닐)메타논(3,5-bis(4-fluorobenzoyl)phenyl(4-fluorophenyl)methanone)(0.02eq.)을 넣고 디메틸설폭시드(DMSO, dimethyl sulfoxide)와 벤젠 용매에서 탄산 칼륨(K_2CO_3 , potassium carbonate)을 촉매로 사용하여 질소분위기 내에서 준비하였다. 그 다음 상기 반응 혼합물을 140°C의 온도로 오일 바트(oil bath)에서 4시간 동안 교반하여 벤젠이 역류하면서 딘-스탁 장치의 분자체(molecular sieves)에 공비혼합물을 흡착시켜 제거한 후, 반응온도를 180°C로 승온시키고 20시간 동안 축중합 반응시켰다. 상기 반응종료 후 상기 반응물의 온도를 60°C로 감온시킨 후, 동일 플라스크에 4,4'-디플루오로벤조페논(4,4'-Difluorobenzophenone)(0.2275eq.), 9,9-비스(히드록시페닐)플루오린(9,9-bis(hydroxyphenyl)fluorine)(0.335eq.)과 3,5-비스(4-플루오로벤조일)페닐(4-플루오로페닐)-메타논(3,5-bis(4-fluorobenzoyl)phenyl(4-fluorophenyl)-methanone)(0.005eq.)을 넣고 DMSO와 벤젠을 이용하여 질소분위기에서 K_2CO_3 를 촉매로 사용하여 반응을 다시 개시하였다.

[109] 그 다음 상기 반응 혼합물을 다시 140°C의 온도로 오일 바트(oil bath)에서 4시간 동안 교반하여 벤젠이 역류하면서 딘-스탁 장치의 분자체(molecular sieves)에 공비혼합물을 흡착시켜 제거한 후, 반응온도를 180°C로 승온시키고 20시간 동안 축중합 반응시켰다. 그 다음 반응물의 온도를 실온으로 감온시키고 DMSO를 더 가하여 생성물을 희석시킨 후, 희석된 생성물을 과량의 메탄올에 부어 용매로부터 공중합체를 분리하였다. 그 후, 물을 이용하여 과량의 탄산 칼륨(potassium carbonate)을 제거한 뒤, 여과하여 얻은 공중합체를 80°C의 진공오븐에서 12시간 이상 건조하여 소수 블록과 친수 블록이 교대로 화학결합으로 이어진 브랜치된 술폰화 멀티 블록 공중합체(이하, 탄화수소계 고분자)를 제조하였다.

[110] 2) 다공성 지지체에 대한 백금 입자 처리

[111] 백금 입자는 백금 전구체(H_2PtCl_6)의 환원 반응을 통하여 제조하였으며, 다공성 지지체에 대한 코팅방법은 다음과 같다. 백금 전구체 (다공성 지지체 대비 1wt%)와 분산제 (백금 전구체와 동일 몰 중량)를 에탄올과 물로 이루어진 이성분 용매에 녹이고 40°C로 가열하며 교반시켜 백금 전구체 용액을 제조했다. 두께 약 7 μ m, 기공도 약 75%의 3차원 망상 구조를 가진 폴리프로필렌 지지체를 에탄올로

전처리한 뒤, 백금 전구체 용액에 담지했다. 마지막으로, 환원제 (NaBH_4)를 첨가하여 백금 전구체를 백금 금속 입자로 환원시켰다. 환원 과정에서 용액의 색상이 검게 변화하였으며, 이를 통해 백금 전구체가 입자로 환원되는 것을 확인할 수 있다. 6시간 이상의 충분한 시간 동안 반응을 거친 후, 백금입자가 코팅된 다공성 지지체는 증류수로 세척한 후, 고온에서 건조하여 보관하였다.

[112] 3) 강화막 제조

[113] 디메틸설폭사이드(DMSO) 용매에 1)에서 합성된 탄화수소계 고분자를 녹여 전도성 고분자 조성물을 제작하였다. 백금입자가 코팅된 지지체 양면에 고분자 용액을 함침시켜 코팅하고, 80°C 오븐에서 24시간 동안 건조하여 탄화수소계 강화막을 제조하였다. 제조된 강화막은 10% 황산으로 80°C 에서 24시간 산처리 후, 증류수로 4회 이상 세척한 뒤, 80°C 에서 건조하여 강화막을 제조하였다.

[114] [비교예 1]

[115] 다공성 지지체를 백금 입자로 코팅되지 않은 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 강화막을 제조하였다.

[116] [비교예 2]

[117] 다공성 지지체를 백금 입자로 전처리하는 2) 단계 없이, 실시예 1의 전도성 고분자 조성물에 백금 입자와 분산제를 추가로 첨가하여 함침 용액을 제조하였으며, 실시예와 동일한 방법으로 강화막을 제조하였다.

[118] [비교예 3]

[119] Pt 나노입자(평균입경 7nm, 제조사 Alfa Aesar)를 물과 에탄올 (50:50 부피비) 이중용매에 분산하여 용액을 제조했으며, 다공성 지지체에 스프레이 코팅했다. 이때, 코팅된 Pt 나노입자의 중량은 다공성 지지체 대비 1 wt%이었다.

[120] [실험예 1]

[121] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 강화막의 연료전지에서의 성능을 측정하기 위하여, 상기 강화막을 포함하는 막전극 접합체를 제조하였다. 구체적으로, 상기 강화막을 $7\text{ cm} \times 7\text{ cm}$ 의 사각형으로 절취하고, 상기 고분자 전해질막의 상면 및 하면에 백금 0.4 mg/cm^2 의 카본담지 백금촉매를 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 크기로 전사하여 막 전극 접합체를 제조하였다.

[122] 상기 제조된 막 전극 접합체의 성능평가는 H_2/Air 및 상압 조건에서 상대습도 (RH) 100%, 50% 및 32 % 조건에서 각각 실시하였다.

[123] 도 5는 상대습도 (RH) 100% 조건에서의 실시예 및 비교예에 따른 막 전극 접합체의 전류밀도에 따른 전압을 나타낸 것이다.

[124] 도 6은 상대습도 (RH) 50% 조건에서의 실시예 및 비교예에 따른 강화막의 연료전지에서의 전류밀도에 따른 전압을 나타낸 것이다.

[125] 도 7은 상대습도 (RH) 32% 조건에서의 실시예 및 비교예에 따른 막 전극 접합체의 전류밀도에 따른 전압을 나타낸 것이다.

[126] 도 8은 상대습도 (RH) 50%와 32 % 조건에서의 실시예 및 비교예에 따른 막 전극 접합체의 0.6 V에서의 전류밀도 값을 나타낸 것이다.

- [127] 상기 도 5 내지 도 8의 결과에서 알 수 있듯이, 실시예에 따른 강화막과 같이 백금 입자가 다공성 지지체에 코팅되어 고르게 분산되어 있는 경우 저 가습 조건에서 더욱 안정적이고, 우수한 성능을 유지할 수 있다.
- [128] [실험예 2]
- [129] 실시예 1에 따른 다공성 지지체에 코팅된 백금 입자의 크기, 모양, 분산도를 전자주사현미경(SEM, scanning electron microscopy) 및 투과전자현미경(TEM, tunneling electron microscopy)을 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 9 내지 도 10에 도시하였다.
- [130] 또한, 비교예 3에 따른 백금 입자로 표면처리된 다공성 지지체의 표면 및 단면을 전자주사현미경(SEM, scanning electron microscopy)과 광학현미경으로 측정하였으며, 그 결과를 도 12 내지 도 14에 도시하였다.
- [131] 도 12를 통해 표면에 백금 입자가 묻혀져 있는 것을 확인할 수 있으며, 도 13을 통해 스프레이로 뿌려진 용매가 마른 자국을 따라 백금 입자가 묻혀져 있음을 확인할 수 있다.
- [132] 도 14를 통해, 비교예 3에 따른 다공성 지지체의 단면으로서, 다공성 지지체의 내부 즉 기공 내에는 백금 입자가 거의 발견되지 않았으며, 관찰되더라도 표시된 부분과 같이 클러스터 형태로 백금 입자가 묻혀져 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [133] [실험예 3]
- [134] 접촉각 측정 장치를 이용하여 실시예와 비교예에 따른 다공성 지지체 상에 놓여진 물과 디아이오도메탄(diiodomethane) 액적(droplet)의 접촉각 측정을 통해 각각의 표면에너지를 계산하였으며, 그 결과를 도 11에 나타냈다.
- [135] 상기 도 11의 결과에서 알 수 있듯이, 실시예에 따른 다공성 지지체와 같이 백금 입자가 다공성 지지체 내에 코팅되어 있을 경우, 표면에너지가 증가하고 이를 통해 이온전도성 고분자 함침 시 발생할 수 있는 디웨팅 현상을 억제할 수 있다.
- [136] 또한, 비교예 3에서 육안상 백금 입자가 잘 보이지 않는 부분은 비교예 1과 같이 표면에너지가 거의 변화 없으나, 백금 입자가 묻혀져 코팅되어 있는 부분은 실시예와 같이 표면에너지가 증가한다. 그러나, 이러한 불균일 코팅은 연료전지의 저항을 증가시킬 수 있다.
- [137] [실험예 4]
- [138] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 다공성 지지체의 표면 및 측면을 무작위 위치에서 선택하여 5곳을 5000배 배율로 SEM을 측정하고, 이에 나타난 백금 나노입자의 개수 및 크기를 측정하여 평균했다.

[139] [표1]

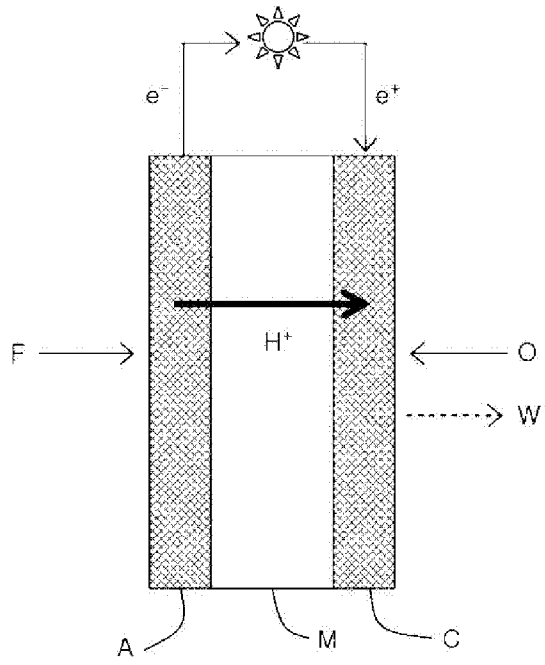
	개별직경범위(nm)	평균직경(nm)
실시예 1	4 ~ 37	16
비교예 1	백금입자 없음	백금입자 없음
비교예 2	고분자 함침 후 확인 어려움	고분자 함침 후 확인 어려움
비교예 3	10 ~ 1200	360

[140] 비교예 1은 백금입자를 포함하지 않은 강화막이며, 비교예 2는 백금 나노입자를 전도성 고분자에 분산한 뒤, 이를 지지체에 코팅하였기 때문에 지지체에 코팅된 백금 나노 입자를 SEM으로 정확히 확인하기 어려웠다.

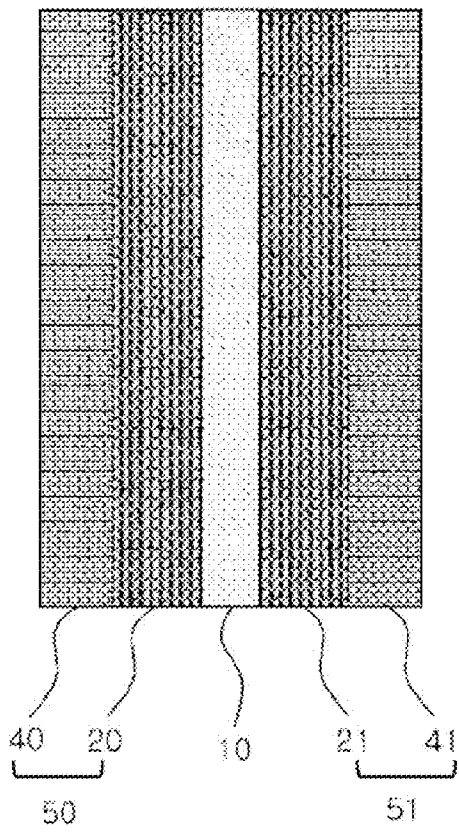
청구범위

- [청구항 1] 다공성 고분자 지지체;
 상기 다공성 고분자 지지체의 양면 및 기공 내의 표면에 분산된 백금 나노 입자; 및
 상기 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 구비된 이온 전도성 고분자를 포함하며,
 상기 백금 나노 입자의 평균직경은 1nm 이상 50nm 이하인 것인 강화막.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 다공성 고분자 지지체는 폴리올레핀계 고분자를 포함하는 것인 강화막.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 다공성 고분자 지지체의 기공율은 50% 이상 95% 이하인 것인 강화막.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 강화막의 총 중량을 기준으로, 상기 백금 나노 입자의 함량은 0.1중량% 이상 10중량% 이하인 것인 강화막.
- [청구항 5] 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비된 청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 따른 강화막을 포함하는 전기화학 전지.
- [청구항 6] 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비된 청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 따른 강화막을 포함하는 막 전극 접합체.
- [청구항 7] 청구항 6의 막 전극 접합체를 포함하는 연료 전지.
- [청구항 8] 다공성 고분자 지지체를 백금 나노 입자의 전구체를 포함하는 용액에 함침하여, 상기 다공성 고분자 지지체의 양면 및 기공 내의 표면에 분산된 백금 나노 입자를 형성하는 단계; 및
 상기 백금 나노 입자가 표면에 구비된 다공성 고분자 지지체의 기공 내에 이온 전도성 고분자를 형성하는 단계를 포함하며,
 상기 백금 나노 입자의 평균직경은 1nm 이상 50nm 이하인 것인 강화막의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서, 상기 이온 전도성 고분자를 형성하는 단계는 상기 백금 나노 입자가 양면 및 기공 내의 표면에 분산된 다공성 고분자 지지체를 이온 전도성 고분자를 포함하는 용액에 함침하는 단계를 포함하는 것인 강화막의 제조방법.

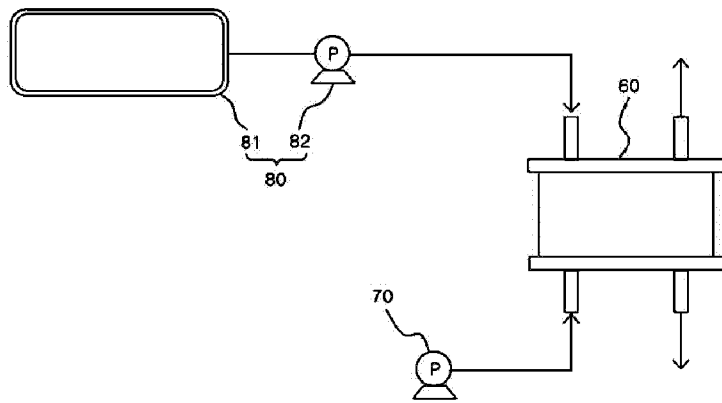
[도1]



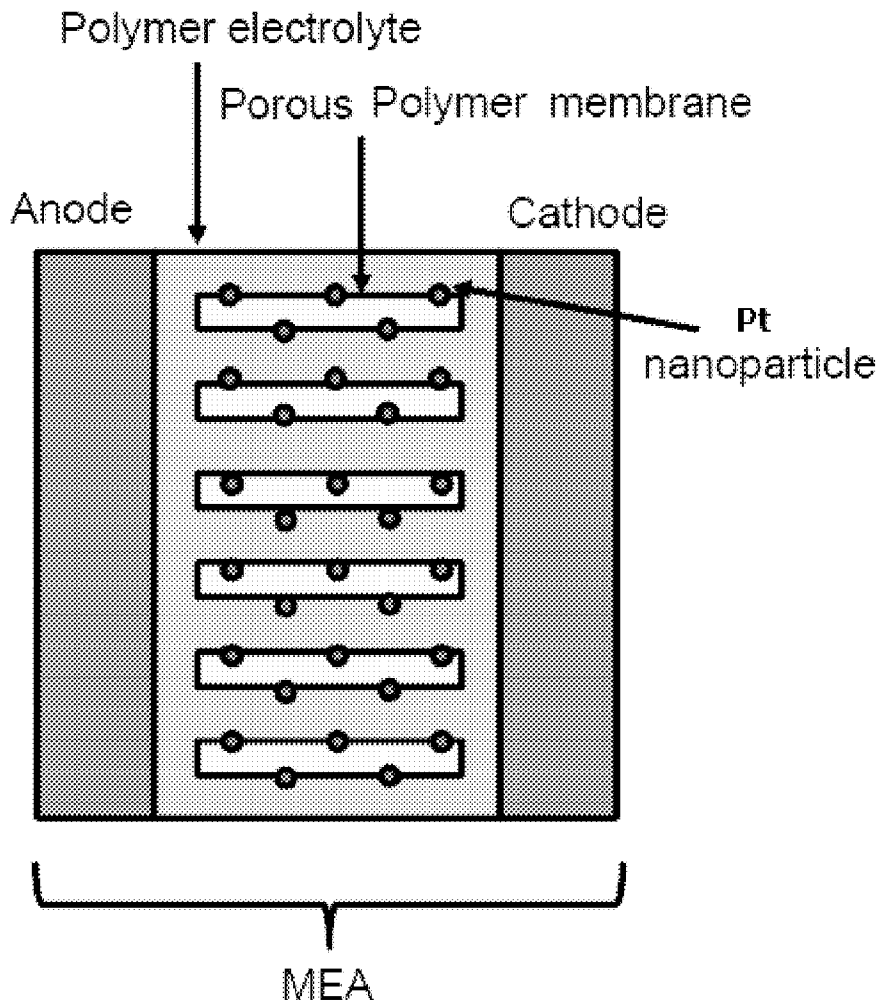
[도2]



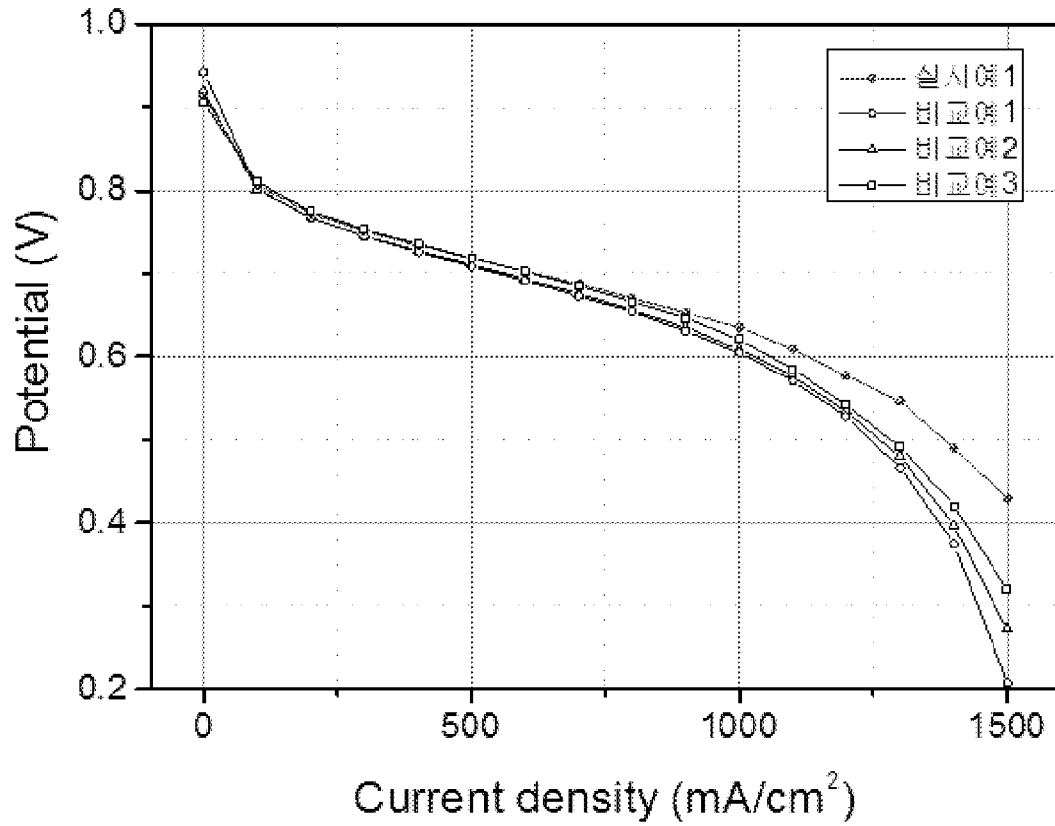
[도3]



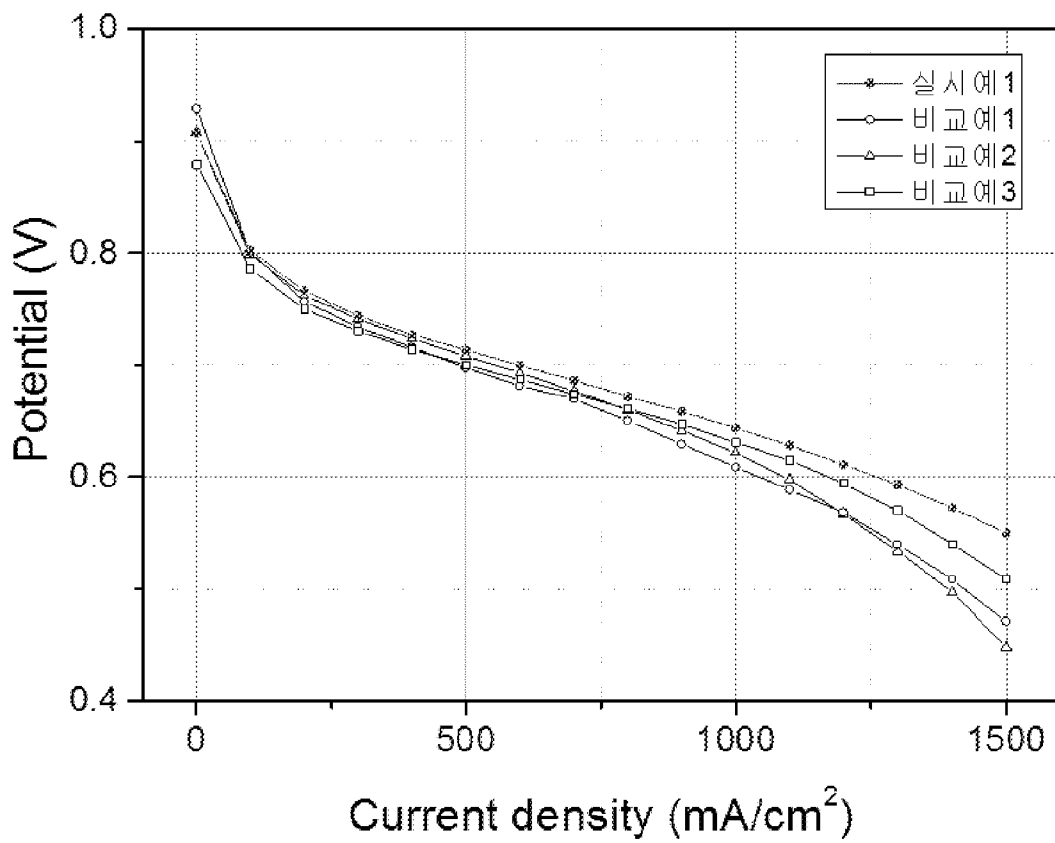
[도4]



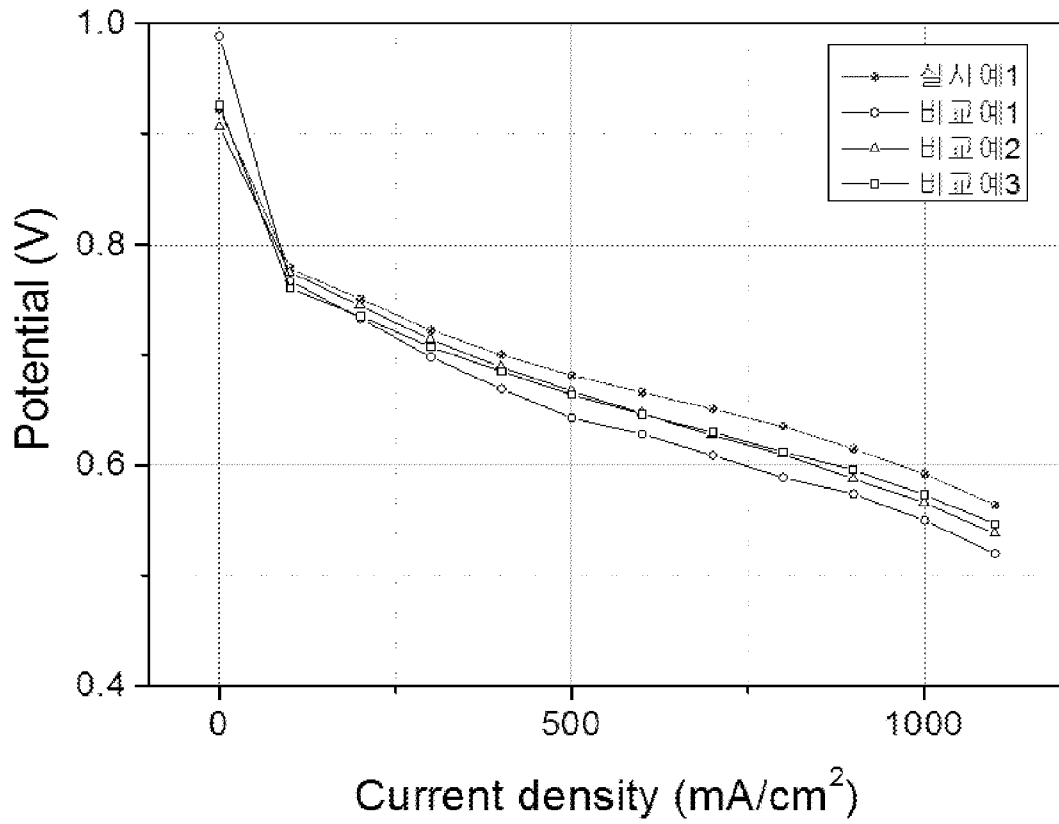
[도5]



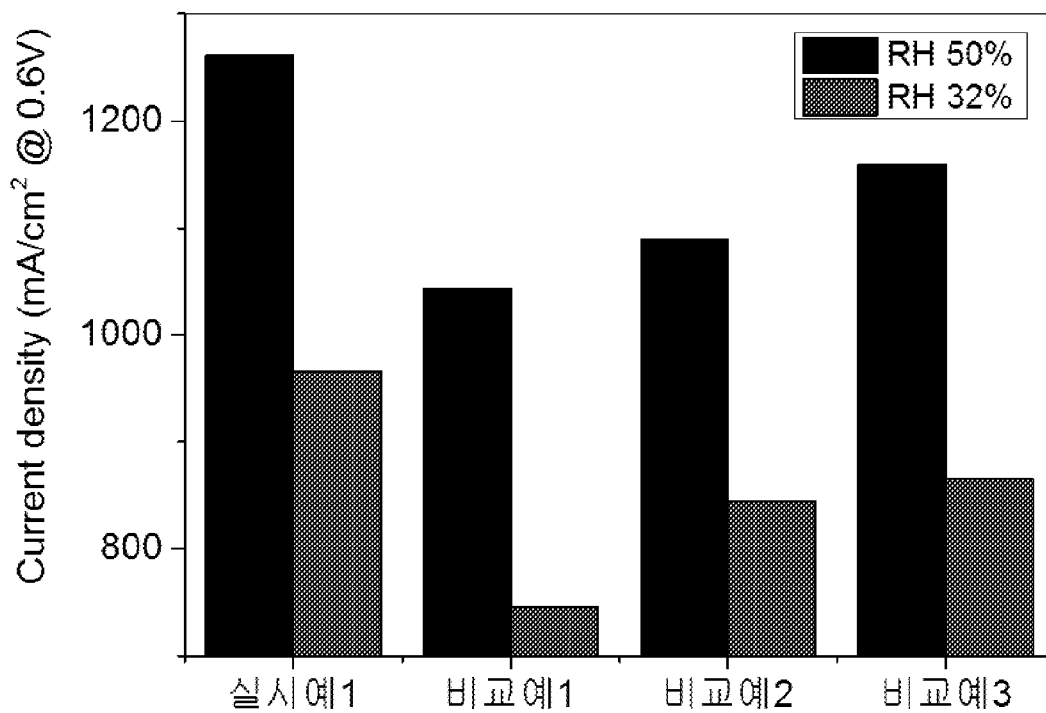
[도6]



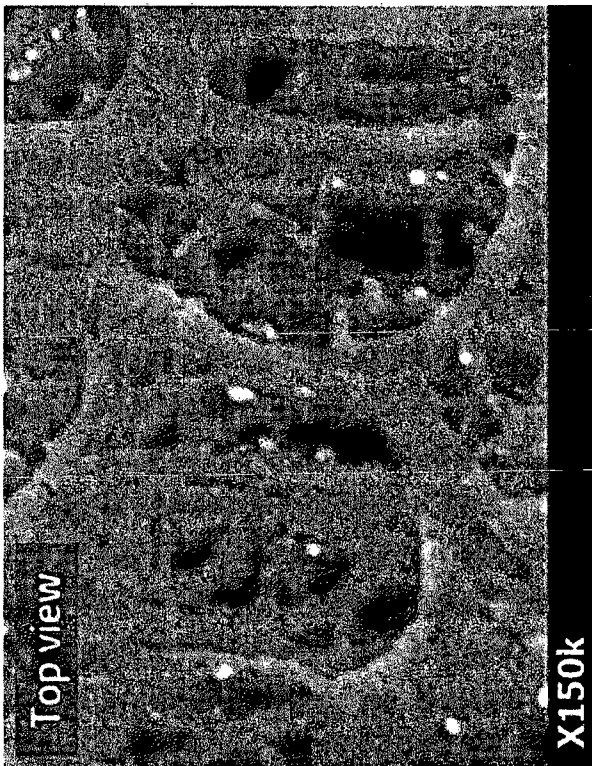
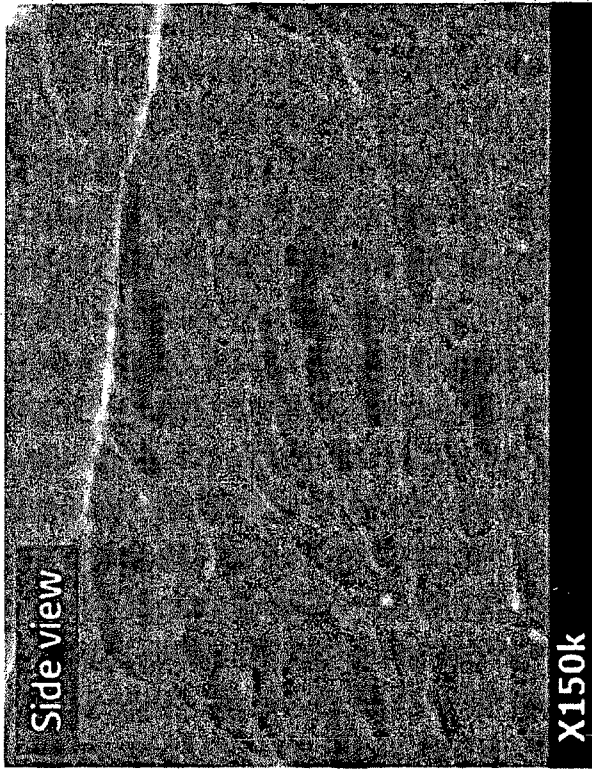
[도7]



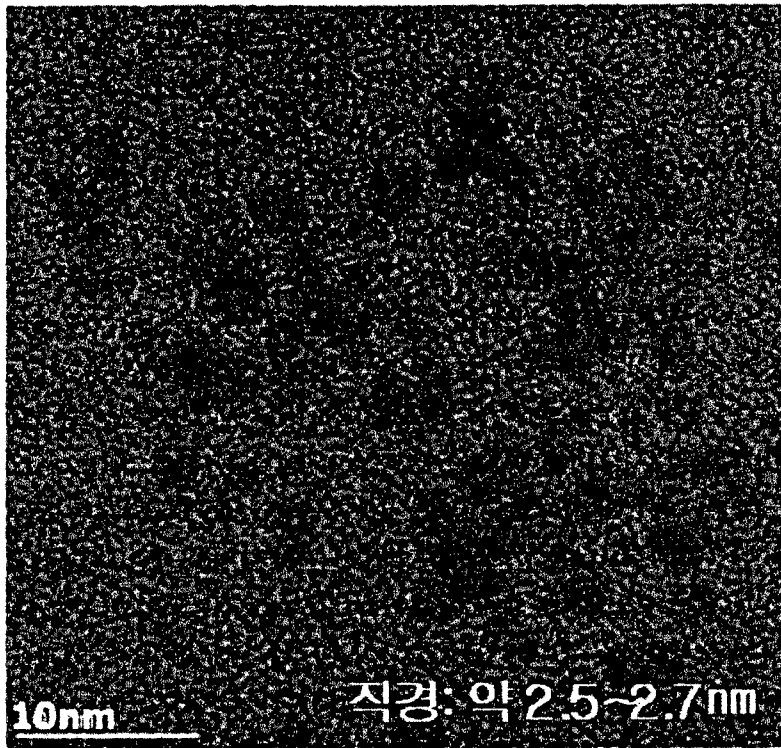
[도8]



[도 9]



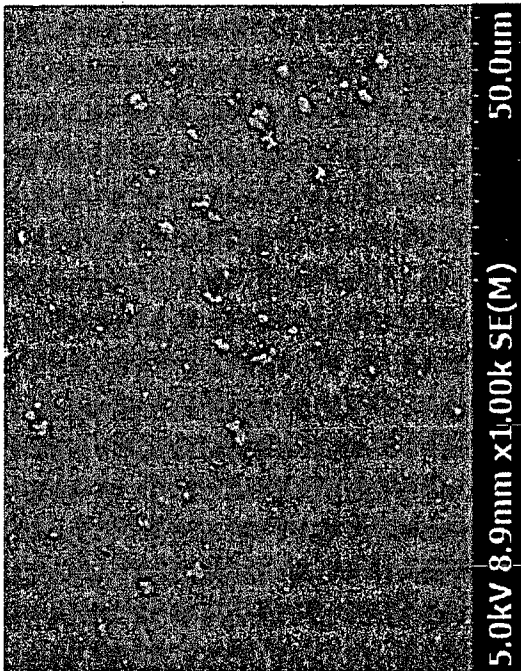
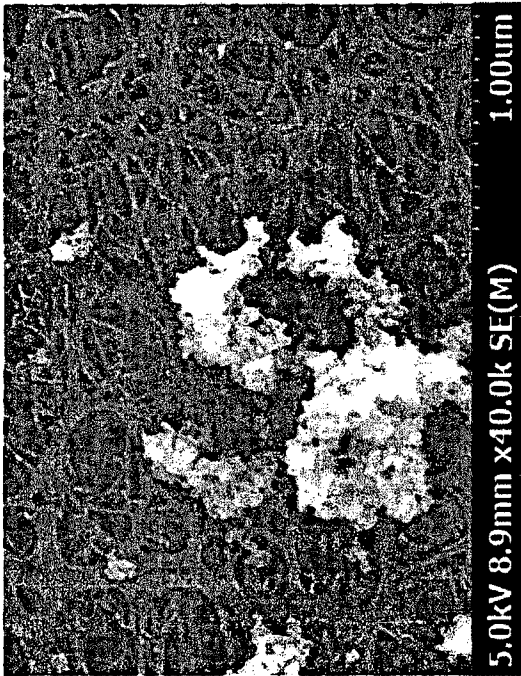
[도 10]



[표 11]

	DI water 접촉각 (°)	Diiodomethane 접촉각 (°)	표면에너지 (mN/m)
실시예	113.6	72.4	22.78
비교예1	123.1	96.2	10.28
비교예3 (Pt나노입자가 육안 상 보이지 않는 부분)	125.4	88.3	14.92
비교예3 (Pt나노입자가 육안 상 동치저서 코팅되 어 있는 부분)	106.7	58.5	30.95

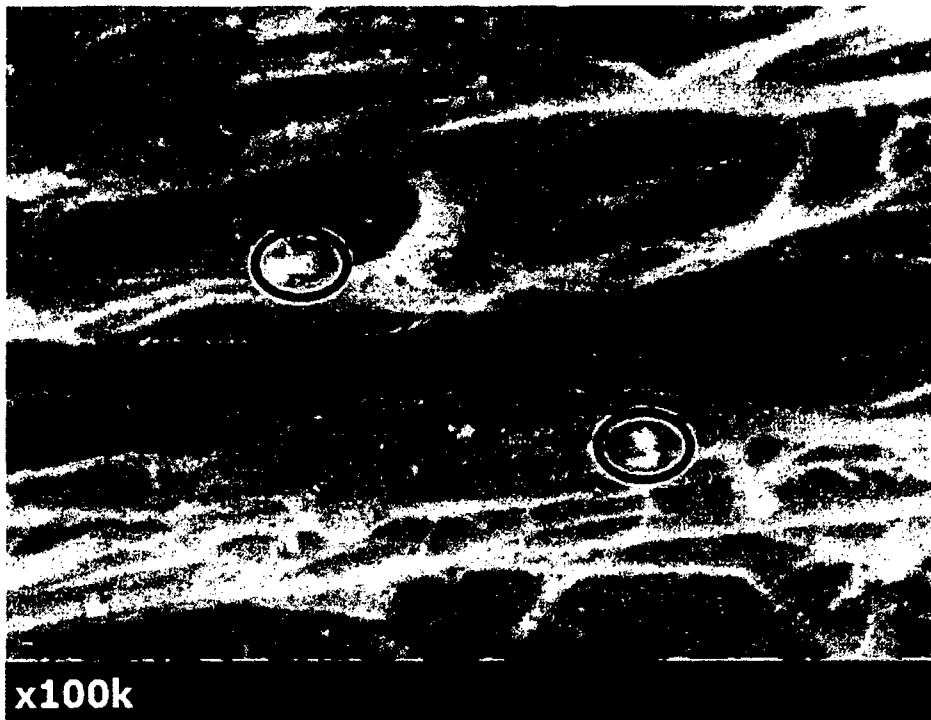
[도 12]



[도 13]



[도 14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/003553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/1041(2016.01)i, H01M 8/1018(2016.01)i, H01M 8/1004(2016.01)i, H01M 4/88(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 8/1041; C25B 13/08; B01J 21/18; H01M 8/02; H01M 8/10; H01M 8/24; C01B 31/02; B01J 23/42; H01M 8/1018; H01M 8/1004; H01M 4/88

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: filling membranes, membrane, fuel cell, platinum, precursor, H₂PtCl₆, reduction, ionic conducting polymer, particle diameter

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2001-0092913 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 27 October 2001 See paragraphs [0024]-[0060]; and claims 1-7.	1-9
A	KR 10-1464317 B1 (UNIAM) 26 November 2014 See paragraphs [0026]-[0085].	1-9
A	KR 10-2015-0060435 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP.) 03 June 2015 See paragraphs [0024]-[0044].	1-9
A	KR 10-2012-0136442 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 20 December 2012 See paragraphs [0027]-[0046].	1-9
A	US 2013-0052563 A1 (SHARMAN, Jonathan David Brereton et al.) 28 February 2013 See paragraphs [0016]-[0041].	1-9

 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 JULY 2017 (10.07.2017)

Date of mailing of the international search report

10 JULY 2017 (10.07.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003553

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2001-0092913 A	27/10/2001	KR 10-0343209 B1 US 2002-0015875 A1 US 2006-0177720 A1	10/07/2002 07/02/2002 10/08/2006
KR 10-1464317 B1	26/11/2014	NONE	
KR 10-2015-0060435 A	03/06/2015	KR 10-1587100 B1	20/01/2016
KR 10-2012-0136442 A	20/12/2012	KR 10-1250915 B1	04/04/2013
US 2013-0052563 A1	28/02/2013	CN 102934273 A EP 2539955 A1 JP 2013-520779 A JP 2017-020107 A JP 6022359 B2 KR 10-2014-0124901 A WO 2011-104542 A1	13/02/2013 02/01/2013 06/06/2013 26/01/2017 09/11/2016 28/10/2014 01/09/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/1041(2016.01)i, H01M 8/1018(2016.01)i, H01M 8/1004(2016.01)i, H01M 4/88(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/1041; C25B 13/08; B01J 21/18; H01M 8/02; H01M 8/10; H01M 8/24; C01B 31/02; B01J 23/42; H01M 8/1018; H01M 8/1004; H01M 4/88 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: 강화막, 멤브레인, 연료전지, 백금, 전구체, H2PtC16, 환원, 이온 전도성 고분자, 입자 직경		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2001-0092913 A (삼성전자 주식회사) 2001.10.27 단락 [0024]-[0060]; 및 청구항 1-7 참조.	1-9
A	KR 10-1464317 B1 ((주)유니암) 2014.11.26 단락 [0026]-[0085] 참조.	1-9
A	KR 10-2015-0060435 A (건국대학교 산학협력단) 2015.06.03 단락 [0024]-[0044] 참조.	1-9
A	KR 10-2012-0136442 A (고려대학교 산학협력단) 2012.12.20 단락 [0027]-[0046] 참조.	1-9
A	US 2013-0052563 A1 (SHARMAN, JONATHAN DAVID BRERETON 등) 2013.02.28 단락 [0016]-[0041] 참조.	1-9
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2017년 07월 10일 (10.07.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 07월 10일 (10.07.2017)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 조기윤 전화번호 +82-42-481-5655	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2001-0092913 A	2001/10/27	KR 10-0343209 B1 US 2002-0015875 A1 US 2006-0177720 A1	2002/07/10 2002/02/07 2006/08/10
KR 10-1464317 B1	2014/11/26	없음	
KR 10-2015-0060435 A	2015/06/03	KR 10-1587100 B1	2016/01/20
KR 10-2012-0136442 A	2012/12/20	KR 10-1250915 B1	2013/04/04
US 2013-0052563 A1	2013/02/28	CN 102934273 A EP 2539955 A1 JP 2013-520779 A JP 2017-020107 A JP 6022359 B2 KR 10-2014-0124901 A WO 2011-104542 A1	2013/02/13 2013/01/02 2013/06/06 2017/01/26 2016/11/09 2014/10/28 2011/09/01