

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 30일 (30.03.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/052181 A1

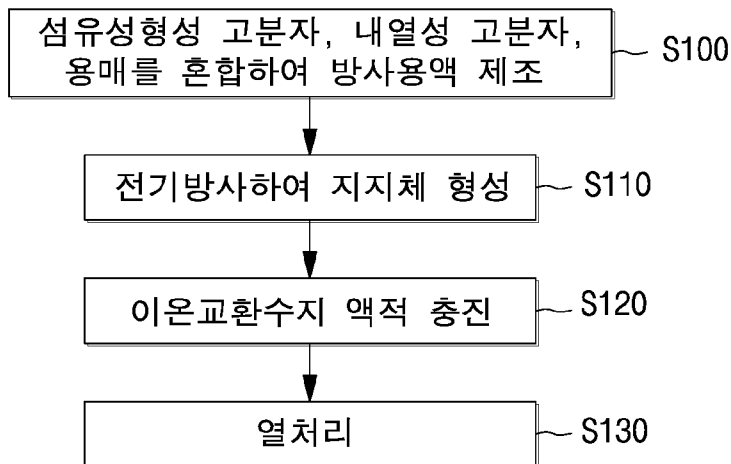
- (51) 국제특허분류:
H01M 8/0245 (2016.01) H01M 8/1004 (2016.01)
H01M 8/0239 (2016.01) H01M 8/1213 (2016.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/010514
- (22) 국제출원일: 2016년 9월 21일 (21.09.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0135184 2015년 9월 24일 (24.09.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 아모그린텍 (AMOGREENTECH CO., LTD.) [KR/KR]; 10014 경기도 김포시 통진읍 김포대로 1950 번길 91, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 서인용 (SEO, In Yong); 02204 서울시 중랑구 면목로 72길 66,402호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 이재화 (LEE, Jae Hwa); 06220 서울시 강남구 테헤란로 28길 7, 4층, 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, 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, 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: SEPARATOR MEMBRANE FOR FUEL CELL, METHOD FOR PREPARING SAME, AND FUEL CELL ELECTRODE ASSEMBLY

(54) 발명의 명칭: 연료전지용 분리막, 그의 제조방법 및 연료전지 전극 어셈블리



(57) Abstract: The present invention relates to a separator membrane for a fuel cell, a method for preparing same, and a fuel cell electrode assembly. A separator membrane for a fuel cell comprises: a support which is formed by means of accumulation of fibers, containing 20-50 wt% of fiber-forming polymers and 50-80 wt% of heat-resistant polymers, and has a plurality of pores; and an ion exchange resin which fills the plurality of pores of the support.

(57) 요약서: 본 발명은 연료전지용 분리막, 그의 제조방법 및 연료전지 전극 어셈블리에 관한 것으로, 연료전지용 분리막은 20~50 중량%의 섬유성형성 고분자 및 50~80 중량%의 내열성 고분자를 함유하는 섬유가 축적되어 형성되며 다수의 기공을 가지는 지지체; 및 상기 지지체의 다수의 기공에 충전된 이온교환수지;를 포함한다.

- S100 ... Prepare spinning solution by mixing fiber-forming polymers, heat-resistant polymers and solvent
- S110 ... Form support by electrospinning
- S120 ... Fill with ion exchange resin droplets
- S130 ... Heat-treat

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 연료전지용 분리막, 그의 제조방법 및 연료전지 전극 어셈블리

기술분야

- [1] 본 발명은 연료전지용 분리막에 관한 것으로, 열처리 공정에 의한 지지체의 변형을 방지할 수 있고, 충방전 에너지에 의해 지지체의 손상을 방지할 수 있는 연료전지용 분리막, 그의 제조방법 및 연료전지 전극 어셈블리에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근, 산업이 고도로 발전되면서 에너지 문제는 큰 관심사가 되고 있다.
- [3] 이에, 친환경적이고 높은 전력을 갖는 새로운 에너지원에 대한 요구가 증대되고 있다.
- [4] 연료전지는 연료가 갖고 있는 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치이며, 높은 에너지 밀도 및 높은 효율성을 가지고 있어 친환경 에너지원으로 활용될 것으로 기대하고 있다.
- [5] 연료전지는 메탄올, 에탄올, 천연 가스와 같은 탄화수소 계열의 물질 내에 함유되어 있는 수소와 외부로부터 공급되는 산소의 화학 반응 에너지로부터 전기 에너지를 발생시키며, 전해질의 종류에 따라서 인산형 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 용융탄산염형 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC), 고체산화물형 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), 고분자 고체 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) 등으로 분류된다.
- [6] 연료전지 중, 고분자 전해질 연료전지는 출력 특성이 탁월하고, 고체인 고분자막을 사용하여 부식문제를 해결할 수 있고, 빠른 시동 및 응답 특성을 가지며, 우수한 에너지 변환효율과 저온에서 높은 전류밀도를 얻을 수 있어, 자동차의 전원, 분산용 전원 및 소형 전원 등 다양한 분야로 응용되고 있다.
- [7] 한국 공개특허공보 제10-2013-0001294호는, 보호 필름을 이용하여 고체 고분자 전해질 막의 양면에 전극 촉매층을 열 전사하여 연료 전지의 고체 고분자 전해질 막에 주름이 형성되는 것을 방지하는 기술이 제안되어, 고체 고분자 전해질막의 주름에 의해 전극 촉매층이 벗겨지는 것은 방지할 수 있으나, 고체 고분자 전해질 막과 전극 촉매층의 열팽창 계수가 상이하여, 연료전지의 구동시 발생하는 열에 의해 전극 촉매층이 고체 고분자 전해질 막에서 박리될 수 있으며, 충방전시 고체 고분자 전해질막의 기계적 강도가 저하되어 변형이나 손상될 수 있어 연료 전지의 신뢰성이 저하되는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상기와 같은 점을 감안하여 안출된 것으로, 그 목적은 내열성

고분자가 포함된 섬유로 지지체를 구현하여 고온의 열처리 공정시 지지체가 변형되는 것을 방지할 수 있는 연료전지용 분리막, 그의 제조방법 및 연료전지 전극 어셈블리를 제공하는 데 있다.

- [9] 본 발명의 다른 목적은 이온교환수지의 담체인 지지체를 충방전시 수축 및 팽창할 수 있도록 구현하여, 충방전 에너지에 의한 지지체의 손상이 방지되어 신뢰성을 우수하게 할 수 있는 연료전지용 분리막, 그의 제조방법 및 연료전지 전극 어셈블리를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [10] 상술된 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일 실시예에 의한 연료전지용 분리막은, 20 ~ 50중량%의 섬유성형성 고분자 및 50 ~ 80중량%의 내열성 고분자를 함유하는 섬유가 축적되어 형성되며 다수의 기공을 가지는 지지체; 및 상기 지지체의 다수의 기공에 충전된 이온교환수지;를 포함하는 연료전지용 분리막;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 의한 연료전지용 분리막에서, 상기 섬유성형성 고분자는 탄성고분자일 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 의한 연료전지용 분리막에서, 상기 지지체의 두께는 5 ~ 50 μm 일 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 의한 연료전지용 분리막에서, 상기 기공의 크기는 0.2 ~ 1.5 μm 일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 의한 연료전지용 분리막에서, 바람직한 상기 섬유 직경은 500nm ~ 1 μm 일 수 있다.
- [15] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 연료전지용 분리막은, 탄성고분자로 이루어진 섬유가 축적되어 형성되며 다수의 기공을 가지는 지지체; 및 상기 지지체의 다수의 기공에 충전된 이온교환수지;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [16] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위한 연료전지용 전극 어셈블리는, 캐소드, 애노드, 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재되어 있는 전술된 연료전지용 분리막을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [17] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위한 연료전지용 분리막의 제조방법은, 섬유성형성 고분자 및 내열성 고분자로 이루어진 고분자 및 용매를 혼합하여 방사용액을 제조하는 단계; 상기 방사용액을 전기방사하여 얻어진 섬유를 축적하여 3차원 네트워크 구조의 다수의 기공을 가지는 지지체를 형성하는 단계; 상기 지지체의 다수 기공에 이온교환수지를 충전하는 단계; 및 상기 지지체를 열처리하여 다수의 기공에 이온교환수지를 고착시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 의한 연료전지용 분리막의 제조방법에서, 상기 고분자는 20 ~ 50중량%의 섬유성형성 고분자 및 50 ~ 80중량%의 내열성 고분자를 함유할 수 있다.

[19] 본 발명의 일 실시예에 의한 연료전지용 분리막의 제조방법에서, 상기 열처리 온도는 200 ~ 230°C일 수 있다.

[20] 본 발명의 일 실시예에 의한 연료전지용 분리막의 제조방법에서, 상기 섬유성형성 고분자는 탄성고분자일 수 있다.

발명의 효과

[21] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 내열성 고분자가 함유된 방사용액을 전기방사하여 수득한 섬유를 축적시켜 형성한 지지체를 사용하여, 지지체의 기공내에 이온교환수지를 고착시키기 위한 고온의 열처리 공정을 수행하여도 지지체에 변형이 발생하는 것을 방지할 수 있는 잇점이 있다.

[22] 본 발명에서는 열처리 공정을 수행하여 지지체의 기공에 충전된 이온교환수지를 기공내에 고착시킴으로써, 기공에 이온교환수지의 충전율을 향상시킬 수 있다.

[23] 이와 같이 분리막에서 이온교환수지의 충전율을 향상시키면 이온교환능이 높아지게 되어 연료가스의 공급으로 애노드에서 발생된 프로톤(P)을 캐소드 방향으로 이동시키는 성능이 향상되게 된다. 그 결과, 캐소드에서는 분리막을 통해 이동된 프로톤과 외부에서 공급되는 산화제 가스의 산소와 반응이 빠르고 효과적으로 이루어짐에 따라 연료전지의 성능향상을 기할 수 있다.

[24] 본 발명에서는 이온교환수지가 기공에 충전되는 지지체를 탄성고분자가 포함된 섬유를 축적하여 형성함으로써, 신축성이 우수한 지지체를 얻을 수 있고, 연료전지의 충방전시 지지체의 수축 및 팽창이 가능하여 지지체의 손상을 방지할 수 있는 장점이 있다.

[25] 본 발명에서는 섬유 사이에 형성된 3차원 네트워크 구조로 이루어진 지지체의 다수의 기공에 이온교환수지가 충전되어 고착화되어 있으므로, 충방전에도 이온교환수지의 탈리를 방지하여 우수한 신뢰성을 가지는 연료전지를 구현할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따른 연료전지용 분리막의 제조방법의 흐름도,

[27] 도 2는 본 발명의 제1실시예에 따른 연료전지용 분리막의 구조를 설명하기 위한 도면,

[28] 도 3은 본 발명의 제1실시예에 따라 전기방사에 의해 지지체를 형성하는 방법을 설명하기 위한 개념적인 단면도,

[29] 도 4는 본 발명의 제2실시예에 따른 연료전지용 분리막의 제조방법의 흐름도,

[30] 도 5는 본 발명에 따른 연료전지용 전극 어셈블리의 단면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

[31] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 설명하도록 한다.

[32] 도 1을 참고하면, 본 발명의 제1실시예에 따른 연료전지용 분리막의

제조방법은 먼저, 20 ~ 50중량%의 섬유성형성 고분자 및 50 ~ 80중량%의 내열성 고분자로 이루어진 고분자 및 용매를 혼합하여 방사용액을 제조한다(S100).

- [33] 본 발명에서는 방사용액의 고분자에 50 ~ 80중량%의 내열성 고분자가 함유하도록 설정하여, 방사용액을 전기방사하여 제조된 지지체의 내열 온도를 높여 고온의 열처리 공정을 수행하더라도 지지체의 변형을 방지할 수 있고, 고온의 열처리 공정에 의해 지지체의 기공에 충전된 이온교환수지의 점도를 높여 흐름성을 제거하여 기공내에 이온교환수지를 고착시킴으로써, 지지체의 기공에 이온교환수지의 충전율을 향상시킬 수 있는 것이다.
- [34] 여기서, 방사용액의 고분자에 50중량% 미만의 내열성 고분자가 함유하는 경우, 지지체에 내열성 고분자의 함유량이 적어 200°C 이상의 열처리가 불가능하고, 80중량% 초과인 내열성 고분자가 함유되면, 방사용액을 방사하기가 어렵고 방사시 섬유성형이 쉽지않은 단점이 있다.
- [35] 그러므로, 본 발명에서와 같이 20 ~ 50중량%의 섬유성형성 고분자 및 50 ~ 80중량%의 내열성 고분자로 이루어진 고분자가 함유된 방사용액을 전기방사하게 되면, 방사 특성을 향상시킬 수 있고 섬유성형을 우수하게 할 수 있으며, 200°C 이상의 열처리에 도 섬유가 견딜 수 있는 내열 특성이 증가된다.
- [36] 섬유성형성 고분자는 전기방사하여 섬유를 수득할 수 있는 모든 고분자를 사용할 수 있으며, 예컨대, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등이다.
- [37] 전기방사는 상향식 전기방사, 하향식 전기방사, 에어방사 등 가능한 모든 전기방사방법으로 수행할 수 있다.
- [38] 본 발명에서는 섬유성형성 고분자를 탄성고분자로 사용할 수 있으며, 이 경우, 지지체는 탄성고분자 및 내열성고분자가 혼재된 섬유가 축적되어 형성됨으로, 고온의 열처리에 도 변형이 발생되지 않음과 동시에 탄성력이 있는 지지체를 구현할 수 있다. 여기서, 탄성고분자는 내열성고분자와 혼합이 될 수 있는 성질을 가진 고분자를 적용한다. 탄성고분자는 예를 들어, 내열성 고분자 수지이면서 탄성도 우수한 폴리우레탄을 사용할 수 있다.
- [39] 내열성 고분자 수지는 폴리아마이드, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아미드, 폴리아마이드이미드, 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미드), 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트를 포함하는 방향족 폴리에스터, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디페녹시포스파젠, 폴리{비스[2-(2-메톡시에톡시)포스파젠]}를 포함하는 폴리포스파젠류, 폴리우레탄 및 폴리에테르우레탄을 포함하는 폴리우레탄공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리에스테르설폰(PES), 폴리에테르 이미드(PEI) 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [40] 용매는 DMAc(N,N-Dimethyl acetoamide), DMF(N,N-Dimethylformamide),

NMP(N-methyl-2-pyrrolidinone), DMSO(dimethyl sulfoxide), THF(tetra-hydrofuran), (EC(ethylene carbonate), DEC(diethyl carbonate), DMC(dimethyl carbonate), EMC(ethyl methyl carbonate), PC(propylene carbonate), 물, 초산(acetic acid), 개미산(formic acid), 클로로포름(Chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 아세톤(acetone) 및 이소프로필알콜(isopropylalcohol)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

- [41] 그후, 방사용액을 전기방사하여 얻어진 섬유를 축적하여 3차원 네트워크 구조의 다수의 기공을 가지는 지지체를 형성한다(S110).
- [42] 지지체는 섬유성형성 고분자 및 내열성 고분자가 혼재된 섬유가 축적된 웹으로, 이 웹의 섬유 사이에 3차원 네트워크 구조의 다수의 기공이 형성된다.
- [43] 지지체는 5 ~ 50 μ m 두께로 설정하는 것이 바람직하고, 기공의 크기는 0.2 ~ 1.5 μ m인 것이 바람직하다. 그리고, 지지체의 섬유 직경은 200nm ~ 1.5 μ m인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 500nm ~ 1 μ m이다.
- [44] 이어서, 지지체의 다수 기공에 이온교환수지를 충전하고(S120), 지지체를 열처리하여 다수의 기공에 이온교환수지를 고착시킨다(S130). 이 경우 이온교환수지는 예를 들어, 불소계 수지를 사용할 수 있다.
- [45] 지지체는 이온교환수지를 기공에 충전하기 위한 담체의 기능을 수행한다. 이 지지체의 다수 기공에 이온교환수지를 충전하는 일례의 방법을 설명하면, 이온교환수지를 지지체에 코팅하고, 지지체의 다수의 기공에 코팅된 이온교환수지를 스며들게하여 충전시키는 것이다. 여기서, 이온교환수지는 흐름성이 있어 지지체의 다수의 기공으로 자발적으로 이동되어 기공 내부에 채워진다.
- [46] 그리고, 지지체를 열처리(또는 에이징(aging))하게 되면, 기공내에 충전된 이온교환수지의 점도가 높아져 이온교환수지의 흐름성이 없어지게 됨으로, 지지체의 다수의 기공에 충전된 이온교환수지는 기공내부에 고착된다. 이때, 지지체를 구성하는 섬유는 20 ~ 50중량%의 섬유성형성 고분자 및 50 ~ 80중량%의 내열성 고분자를 함유하고 있어, 200 ~ 230°C의 고온으로 열처리를 수행할 수 있으며, 이 고온의 열처리 온도에도 지지체의 변형이 발생되지 않는다.
- [47] 그러므로, 전술된 제조방법을 수행하면, 도 2와 같이, 20 ~ 50중량%의 섬유성형성 고분자 및 50 ~ 80중량%의 내열성 고분자를 함유하는 섬유(110)가 축적되어 형성되며 다수의 기공을 가지는 지지체(100); 및 상기 지지체(100)의 다수의 기공에 충전된 이온교환수지(120);를 포함하는 연료전지용 분리막(200)을 구현할 수 있다.
- [48] 도 3을 참고하면, 지지체는 전기방사장치에서 방사용액을 전기방사하여 얻어진 섬유를 축적시켜 형성한다.
- [49] 이러한 전기방사장치는 방사용액이 방사노즐(50)에 공급되고, 방사노즐(50)과 이격된 하부에는 일정한 속도로 이동하는 컨베이어 형태의 접지된 콜렉터(20)가

배치된다.

- [50] 콜렉터(20)와 방사노즐(50) 사이에 고전압 정전기력을 인가하면, 방사노즐(50)에서 방사용액이 섬유(110)로 토출되어 콜렉터(20)에 방사되고, 콜렉터(20)에는 섬유(110)가 축적되어 웹 구조의 지지체(100)가 형성된다.
- [51] 도 4를 참고하면, 본 발명의 제2실시예에 따른 연료전지용 분리막의 제조방법은 S200단계에서, 탄성고분자 및 용매를 혼합하여 방사용액을 제조한 다음, 방사용액을 전기방사하여 얻어진 섬유를 축적하여 다수의 기공을 가지는 지지체를 형성한다(S210). 연이어, 지지체의 다수 기공에 이온교환수지를 충전한다(S220).
- [52] 여기서, 이온교환수지를 충전한 후, 지지체를 열처리하는 공정을 선택적으로 수행할 수 있다.
- [53] 이와 같은 제2실시예에서는 탄성고분자로 이루어진 섬유를 축적하여 지지체를 구현하는 것으로, 탄성력을 가지는 섬유에 의해 지지체는 신축성이 우수하여 연료전지의 충방전시 지지체의 수축 및 팽창이 가능함으로, 충방전 에너지에 의해 지지체가 찢어지는 등의 손상을 방지할 수 있는 장점이 있다.
- [54] 전술된 제조방법에 의한 제2실시예에 따른 연료전지용 분리막은 탄성고분자로 이루어진 섬유가 축적되어 형성되며 다수의 기공을 가지는 지지체; 및 상기 지지체의 다수의 기공에 충전된 이온교환수지;를 포함한다.
- [55] 도 5를 참고하면, 본 발명에 따른 분리막을 이용한 연료전지용 전극 어셈블리는 수소를 포함하는 연료가스가 공급되는 애노드(210); 산소를 포함하는 산화제 가스가 공급되는 캐소드(220); 및 애노드(210)와 캐소드(220)에 사이에 위치되어, 섬유성형성 고분자 및 내열성 고분자를 함유하는 섬유가 축적되어 형성된 지지체의 다수 기공에 애노드(210)에 공급된 연료가스의 반응으로 생성된 프로톤(P)을 캐소드(220) 방향으로 이동시키는 전해질 역할을 하도록 이온교환수지가 충전되어 있는 연료전지용 분리막(200);을 포함한다.
- [56] 애노드(210)는 촉매층(211)과 가스확산층(212)으로 이루어져 있고, 촉매가 포함된 촉매층(211)은 연료전지용 분리막(200)의 일측에 접촉되어 고정되고, 가스확산층(212)은 촉매층(211)에 접촉되어 고정되어 있다. 애노드(210) 측의 가스확산층(212)으로 연료 가스가 공급되고, 이 연료 가스는 촉매층(211)의 촉매와 전기화학반응이 일어나 프로톤(P)을 발생한다. 발생된 프로톤(P)은 연료전지용 분리막(200)을 통해 캐소드 방향으로 이동한다.
- [57] 캐소드(220)는 연료전지용 분리막(200)의 타측에 순차적으로 고정되어 있는 촉매가 포함된 촉매층(221) 및 가스확산층(222)으로 구성된다. 가스확산층(222)으로 산화제 가스가 공급되고, 촉매층(221)의 촉매는 연료전지용 분리막(200)을 통해 이동된 프로톤과 산화제 가스의 산소를 반응시켜 물과 전자를 생성시킨다.
- [58] 따라서, 수소와 산소의 화학 반응에 의해 애노드와 캐소드 사이에 전위차가 발생되어 캐소드에서 애노드로 전류가 흐르게 됨으로써, 전기 에너지를

획득하여 발전을 할 수 있게 된다.

- [59] 이 경우, 본 발명에서는 기공 구조의 지지체를 형성하는 전기방사공정과 이온교환수지의 액적을 분사하여 기공에 충전하는 전기분사공정을 교대로 반복하여 다층 구조로 형성함에 의해 이온교환수지의 충전율을 최대로 높일 수 있다.
- [60] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 내열성 고분자가 함유된 방사용액을 전기방사하여 수득한 섬유를 축적시켜 형성한 지지체를 사용하여, 지지체의 기공내에 이온교환수지를 고착시키기 위한 고온의 열처리 공정을 수행하여도 지지체에 변형이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 열처리 공정을 수행하여 지지체의 기공에 충전된 이온교환수지를 기공내에 고착시킴으로써, 기공에 이온교환수지의 충전율을 향상시킬 수 있다.
- [61] 그 결과, 분리막에서 이온교환수지의 충전율을 향상시키면 이온교환능이 높아지게 되어 연료가스의 공급으로 애노드(210)에서 발생된 프로톤(P)을 캐소드(220) 방향으로 이동시키는 성능이 향상되게 된다. 그 결과, 캐소드(220)에서는 분리막(200)을 통해 이동된 프로톤과 외부에서 공급되는 산화제 가스의 산소와 반응이 빠르고 효과적으로 이루어짐에 따라 연료전지의 성능향상을 기할 수 있다.
- [62] 촉매는 연료 가스와 반응할 수 있고, 프로톤과 산소를 반응시킬 수 있는 모든 물질을 적용할 수 있으며, 백금(Pt), 루테튬(Ru), 백금루테튬 합금(PtRu), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os) 및 금(Au)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 사용할 수 있다. 그리고, 촉매는 담체에 담지시켜 사용하며, 담체는 카본 분말, 활성탄 분말, 그래파이트 분말 등이 사용된다. 촉매가 담지된 담체는 분리막과 가스확산층의 접착력을 유지하기 위하여 바인더를 포함할 수 있다.
- [63] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

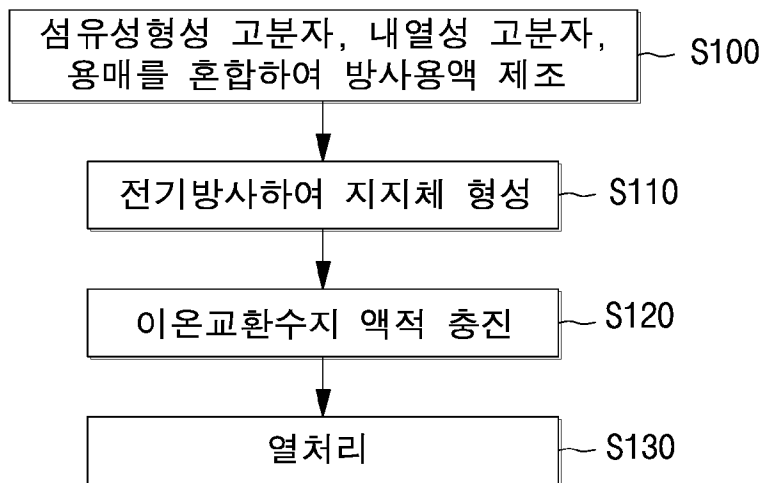
- [64] 본 발명은 열처리 공정에 의한 지지체의 변형을 방지할 수 있고, 충방전 에너지에 의해 지지체의 손상을 방지할 수 있는 연료전지용 분리막에 관한 것으로, 내열성 고분자가 포함된 섬유로 지지체를 구현하여 고온의 열처리 공정시 지지체가 변형되는 것을 방지할 수 있는 연료전지용 분리막에 적용할 수 있다.

청구범위

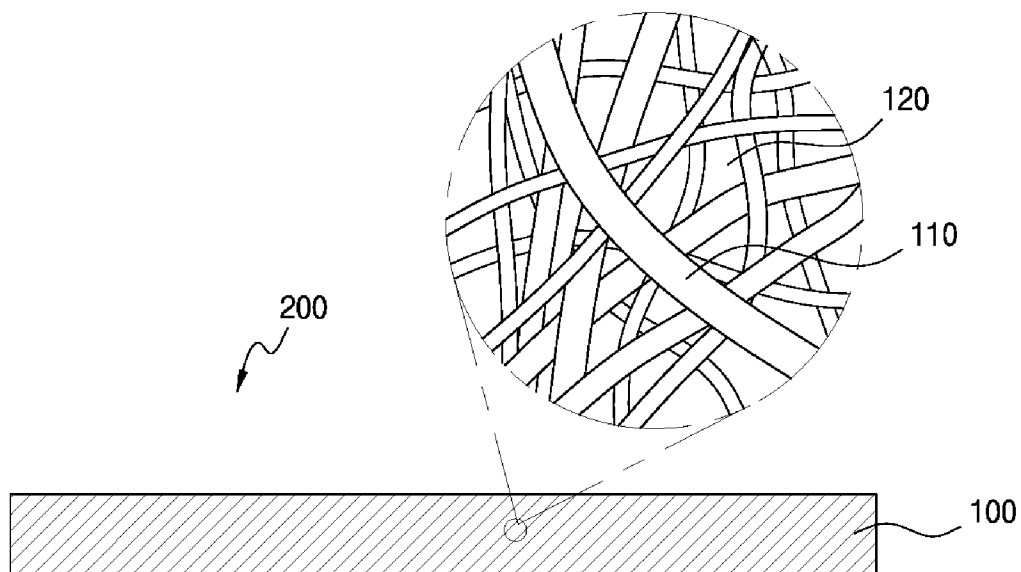
- [청구항 1] 20 ~ 50중량%의 섬유성형성 고분자 및 50 ~ 80중량%의 내열성 고분자를 함유하는 섬유가 축적되어 형성되며 다수의 기공을 가지는 지지체; 및 상기 지지체의 다수의 기공에 충전된 이온교환수지;를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 섬유성형성 고분자는 탄성고분자인 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 지지체의 두께는 5 ~ 50 μ m인 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 기공의 크기는 0.2 ~ 1.5 μ m인 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 섬유 직경은 500nm ~ 1 μ m인 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리막.
- [청구항 6] 탄성고분자로 이루어진 섬유가 축적되어 형성되며 다수의 기공을 가지는 지지체; 및
상기 지지체의 다수의 기공에 충전된 이온교환수지;를 포함하는 연료전지용 분리막.
- [청구항 7] 캐소드, 애노드, 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재되어 있는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 연료전지용 분리막을 포함하는 연료전지용 전극 어셈블리.
- [청구항 8] 섬유성형성 고분자 및 내열성 고분자로 이루어진 고분자 및 용매를 혼합하여 방사용액을 제조하는 단계;
상기 방사용액을 전기방사하여 얻어진 섬유를 축적하여 3차원 네트워크 구조의 다수의 기공을 가지는 지지체를 형성하는 단계;
상기 지지체의 다수 기공에 이온교환수지를 충전하는 단계; 및
상기 지지체를 열처리하여 다수의 기공에 이온교환수지를 고착시키는 단계;를 포함하는 연료전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 고분자는 20 ~ 50중량%의 섬유성형성 고분자 및 50 ~ 80중량%의 내열성 고분자를 함유하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 열처리 온도는 200 ~ 230°C인 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 섬유성형성 고분자는 탄성고분자인 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 탄성고분자는 불소계 수지인 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 13] 제8항에 있어서, 상기 이온교환수지는 불소계 수지인 것을 특징으로 하는

연료전지용 분리막의 제조방법.

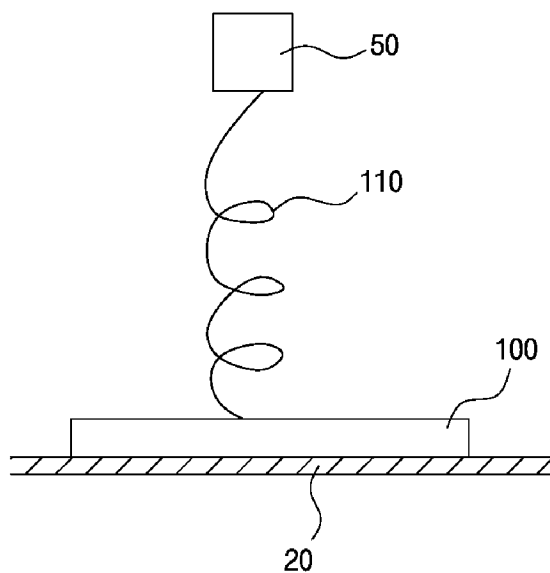
[도1]



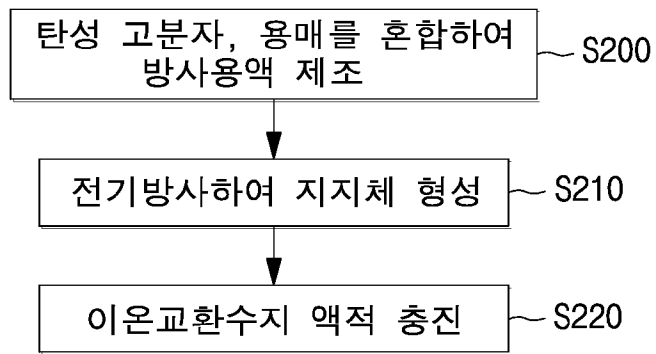
[도2]



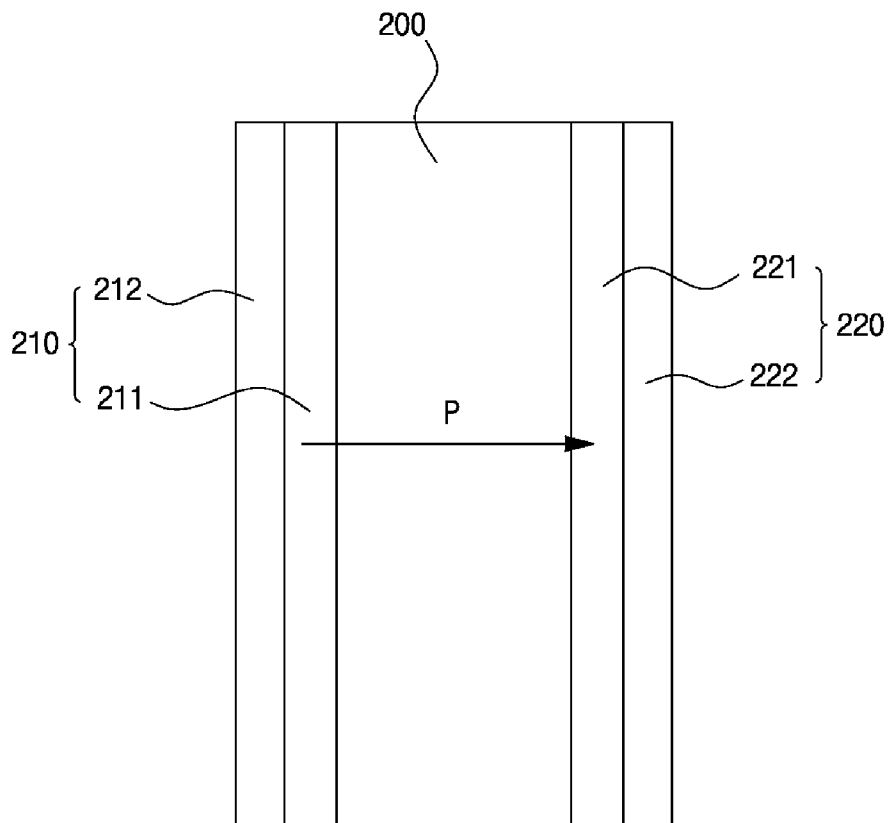
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/010514**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 8/0245(2016.01)i, H01M 8/0239(2016.01)i, H01M 8/1004(2016.01)i, H01M 8/1213(2016.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/0245; B82B 3/00; H01M 8/02; H01M 8/10; H01M 2/14; H01M 10/02; H01M 4/86; H01M 8/0239; H01M 8/1004; H01M 8/1213

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: fuel cell, separation membrane, fiber formability, heat resistance, fiber, nanoweb, ion exchange resin, PVDF, polyurethane, heat treatment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0137198 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 02 December 2014 See abstract; paragraphs [0001]-[0084]; claims 1-11.	6,7
Y		1-5,8-13
Y	KR 10-2011-0093714 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 18 August 2011 See abstract; paragraphs [0039]-[0127]; table 1; claims 1-6.	1-5,8-13
A	KR 10-2011-0120185 A (KOLON INDUSTRIES, INC. et al.) 03 November 2011 See abstract; paragraphs [0023]-[0071]; claims 1-12.	1-13
A	KR 10-2008-0035339 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 April 2008 See abstract; paragraphs [0018]-[0057]; claims 1-9.	1-13
A	JP 2009-245639 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22 October 2009 See claims 1-11.	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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 DECEMBER 2016 (26.12.2016)

Date of mailing of the international search report

26 DECEMBER 2016 (26.12.2016)

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/KR2016/010514

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0137198 A	02/12/2014	KR 10-1646707 B1 KR 10-2016-0041861 A	02/08/2016 18/04/2016
KR 10-2011-0093714 A	18/08/2011	KR 10-1283013 B1	01/07/2013
KR 10-2011-0120185 A	03/11/2011	CN 102612780 A JP 2013-503436 A KR 10-2011-0021217 A US 2012-0231355 A1 US 9136034 B2 WO 2011-025259 A2 WO 2011-025259 A3	25/07/2012 31/01/2013 04/03/2011 13/09/2012 15/09/2015 03/03/2011 14/07/2011
KR 10-2008-0035339 A	23/04/2008	NONE	
JP 2009-245639 A	22/10/2009	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 8/0245(2016.01)i, H01M 8/0239(2016.01)i, H01M 8/1004(2016.01)i, H01M 8/1213(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 8/0245; B82B 3/00; H01M 8/02; H01M 8/10; H01M 2/14; H01M 10/02; H01M 4/86; H01M 8/0239; H01M 8/1004; H01M 8/1213

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: 연료전지, 분리막, 섬유 성형성, 내열성, 섬유, 나노웹, 이온교환수지, PVDF, 폴리우레탄, 열처리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0137198 A (주식회사 아모그린텍) 2014.12.02 요약; 단락 [0001]-[0084]; 청구항 1-11 참조.	6,7
Y		1-5,8-13
Y	KR 10-2011-0093714 A (주식회사 아모그린텍) 2011.08.18 요약; 단락 [0039]-[0127]; 표 1; 청구항 1-6 참조.	1-5,8-13
A	KR 10-2011-0120185 A (코오롱인더스트리 주식회사 등) 2011.11.03 요약; 단락 [0023]-[0071]; 청구항 1-12 참조.	1-13
A	KR 10-2008-0035339 A (삼성에스디아이 주식회사) 2008.04.23 요약; 단락 [0018]-[0057]; 청구항 1-9 참조.	1-13
A	JP 2009-245639 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 2009.10.22 청구항 1-11 참조.	1-13

☐ 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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 12월 26일 (26.12.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 12월 26일 (26.12.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

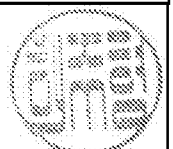
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0137198 A	2014/12/02	KR 10-1646707 B1 KR 10-2016-0041861 A	2016/08/02 2016/04/18
KR 10-2011-0093714 A	2011/08/18	KR 10-1283013 B1	2013/07/01
KR 10-2011-0120185 A	2011/11/03	CN 102612780 A JP 2013-503436 A KR 10-2011-0021217 A US 2012-0231355 A1 US 9136034 B2 WO 2011-025259 A2 WO 2011-025259 A3	2012/07/25 2013/01/31 2011/03/04 2012/09/13 2015/09/15 2011/03/03 2011/07/14
KR 10-2008-0035339 A	2008/04/23	없음	
JP 2009-245639 A	2009/10/22	없음	