

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 6월 8일 (08.06.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/101380 A1

- (51) 국제특허분류:
C25B 11/032 (2021.01) C23C 16/448 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/019144
- (22) 국제출원일: 2022년 11월 30일 (30.11.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2021-0169323 2021년 11월 30일 (30.11.2021) KR
- (71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울특별시 중구 청계천로86, Seoul (KR). 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 오명석 (OH, Myung Seok); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 박정훈 (PARK, Joung Hoon); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 김도홍 (KIM, Do Heung); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 김의덕 (KIM, Eui-Duk); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 박사랑 (PARK, Sarang); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 전효진 (JEON, Hyojin); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 임성갑 (IM, Sung Gap); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 유진 (RYU, Jin); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

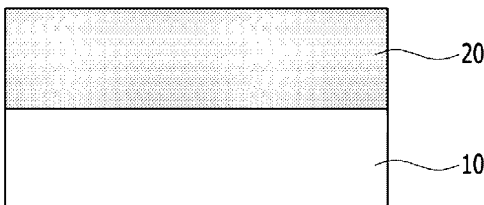
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: GAS DIFFUSION LAYER FOR ANION EXCHANGE MEMBRANE ELECTROLYSIS AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 음이온교환막 수전해용 기체 확산층 및 이의 제조방법

100



(57) Abstract: The present invention is to provide a gas diffusion layer for anion exchange membrane electrolysis, which is hydrophilic, has alkali resistance, and maintains high porosity and low electrical resistance.

(57) 요약서: 본 발명은 친수성이며, 내알칼리성을 갖추면서도 높은 다공성 및 낮은 전기저항을 유지하는 음이온교환막 수전해용 기체 확산층 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

WO 2023/101380 A1

명세서

발명의 명칭: 음이온교환막 수전해용 기체 확산층 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2021년 11월 30일자 한국 특허 출원 제10-2021-0169323호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 본 발명은 음이온교환막 수전해용 기체 확산층 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 기체확산층(GDL, gas diffusion layer)은 연료전지(FC, fuel cell) 및 수전해(EC, electrolysis)에서 전극으로 반응물을 전달하는 동시에, 생성물을 배출하는 통로이며 열 배출과 전극 지지대 등의 역할을 하는 핵심 구성요소이다.
- [6] 상용화된 GDL은 대부분 고분자 전해질 연료전지(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell) 용으로, 다공성 탄소 종이(carbon paper) 위에 소수성의 고분자가 함유된 미세 다공층(MPL, microporous layer)을 코팅한 구조를 가지고 있다. 이때 연료전지의 경우 산소극(cathode)에서 발생한 물이 기체 확산층의 기공을 막는 현상(water flooding)이 발생할 수 있어 기체 확산층이 소수성을 가지는 것이 요구된다. 이에, 연료전지의 기체 확산층은 소수성을 부여하기 위하여, 고분자로서 PTFE 및 바인더를 사용하는 것이다.
- [7] 그러나, 음이온교환막 수전해의 경우 전해액의 원활한 이동이 요구되기 때문에, 연료전지와는 달리 소수성을 가지는 기체 확산층이 적합하지 않다. 즉, 물질 전달 측면에서 전해액에 대한 젖음성이 향상될 필요가 있고, 이를 위해서는 기체 확산층의 친수성이 증가할수록 유리하다. 또한 전해액으로 고농도의 KOH 수용액을 사용하므로, 기체 확산층은 높은 내알칼리성을 가지는 것이 좋다.
- [8] 이에, 음이온교환막 수전해에 사용 가능한 친수성이며 높은 내알칼리성을 가지는 기체 확산층의 개발이 필요한 실정이다.
- [9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 음이온교환막 수전해용 기체 확산층 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [11] 구체적으로 본 발명은 친수성이며, 내알칼리성을 갖추면서도 높은 다공성 및 낮은 전기저항을 유지하는 음이온교환막 수전해용 기체 확산층 및 이의

제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명의 일 구현예의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층은 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체 표면의 전부 또는 일부에 증착된 고분자 박막을 포함하고, 상기 고분자 박막은 아민(amine), 하이드록실(hydroxyl), 에스터(ester), 산무수물(anhydride), 카르복실(carboxyl), 에폭시(epoxy) 및 피리딘(pyridine)으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있다.
- [13] 또한 본 발명의 일 구현예의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법은 다공성 지지체를 준비하는 단계(단계 1); 및 개시 화학 기상 증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 사용하여 상기 다공성 지지체 표면의 전부 또는 일부에 증착된 고분자 박막을 형성하는 단계(단계 2);를 포함할 수 있다.

[14]

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따라 친수성이고, 높은 내알칼리성을 가지는 음이온교환막 수전해용 기체 확산층을 제공할 수 있다.
- [16] 또한, 본 발명에 따라 높은 다공성 및 낮은 전기저항을 유지하는 음이온교환막 수전해용 기체 확산층을 제공할 수 있다.
- [17] 또한, 본 발명에 따라 개시 화학기상증착법을 이용한 음이온교환막 수전해용 기체 확산층 제조방법을 제공할 수 있다.
- [18] 또한, 본 발명에 따라 개시 화학기상증착법을 사용하여 제조함으로써, 매우 얇은 두께로 다공성 지지체 전체를 효과적으로 표면 개질 가능하다.

[19]

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명 일 실시예의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 모식도이다.
- [21] 도 2는 본 발명 일 실시예의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 모식도이다.
- [22] 도 3은 본 발명 일 구현예의 고분자 박막 증착 전후의 다공성 지지체 표면을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 것을 도시한 것이다.
- [23] 도 4는 본 발명 일 비교예의 카본 종이의 접촉각을 측정하기 위하여 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 관찰한 것을 도시한 것이다.
- [24] 도 5는 본 발명 일 비교예의 카본 종이 일면에 미세 다공층이 형성된 기체 확산층의 접촉각을 측정하기 위하여 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 관찰한 것을 도시한 것이다.
- [25] 도 6은 본 발명 일 실시예의 카본 종이 일면에 고분자 박막이 형성된 기체 확산층의 접촉각을 측정하기 위하여 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 관찰한 것을 도시한 것이다.
- [26] 도 7은 본 발명 일 실시예의 카본 종이 일면에 미세 다공층이 형성되고 그 위에 고분자 박막이 형성된 기체 확산층의 접촉각을 측정하기 위하여 접촉각

분석기(DSA, KRUSS)로 관찰한 것을 도시한 것이다.

[27] 도 8은 본 발명 일 실시예의 카본 종이 일면에 고분자 박막이 형성된 기체

확산층의 내알칼리성 테스트 전 후를 FT-IR로 측정한 그래프를 도시한 것이다.

[28] 도 9는 본 발명 일 실시예의 압축률에 따른 평균 전기 저항 값을 측정한 결과를 도시한 것이다.

[29] 도 10은 본 발명 일 실시예의 압축률에 따른 평균 전기 저항 값을 측정한 결과를 도시한 것이다.

[30] 도 11은 본 발명 일 실시예의 압축률에 따른 평균 전기 저항 값을 측정한 결과를 도시한 것이다.

[31] 도 12는 본 발명 일 실시예의 압축률에 따른 평균 전기 저항 값을 측정한 결과를 도시한 것이다.

[32] 도 13은 본 발명 일 실시예의 기체투과도를 측정한 결과를 도시한 것이다.

[33]

발명의 실시를 위한 형태

[34] 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[35] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[36] 또한 본 발명에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

[37] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[38]

[39] 음이온교환막 수전해에서는 기체 확산층의 친수성이 증가할수록 전해액의 젖음성과 투과율이 증가하므로 셀(cell)의 효율이 증가할 수 있다. 따라서 소수성의 미세 다공층을 가지는 기존 연료 전지용 기체 확산층은 전해액의

젖음성을 저하시키는 동시에, 수십 마이크로미터(μm)에 달하는 미세 다공층의 두께는 기체 확산층의 다공성 지지체의 다공성 역시 감소시키는 원인이 될 수 있다. 따라서 얇은 나노미터 스케일의 고분자 박막을 통한 다공성 지지체의 친수성 표면 개질이 요구된다. 또한 수전해 공정 중, 특히 음이온교환막 수전해의 경우 전해액으로 고농도의 KOH 수용액을 사용하므로, 고분자 박막은 친수성과 더불어 높은 내알칼리성을 갖출 필요가 있다.

[40] 이하, 본 발명의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층에 대하여 구체적으로 살펴보고자 한다.

[41]

[42] 본 발명은 친수성이고, 높은 내알칼리성을 갖추면서도 높은 다공성 및 낮은 전기저항을 유지하는 음이온교환막 수전해용 기체 확산층을 제공하고자 한다.

[43] 도 1은 본 발명 일 실시예의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 모식도이다.

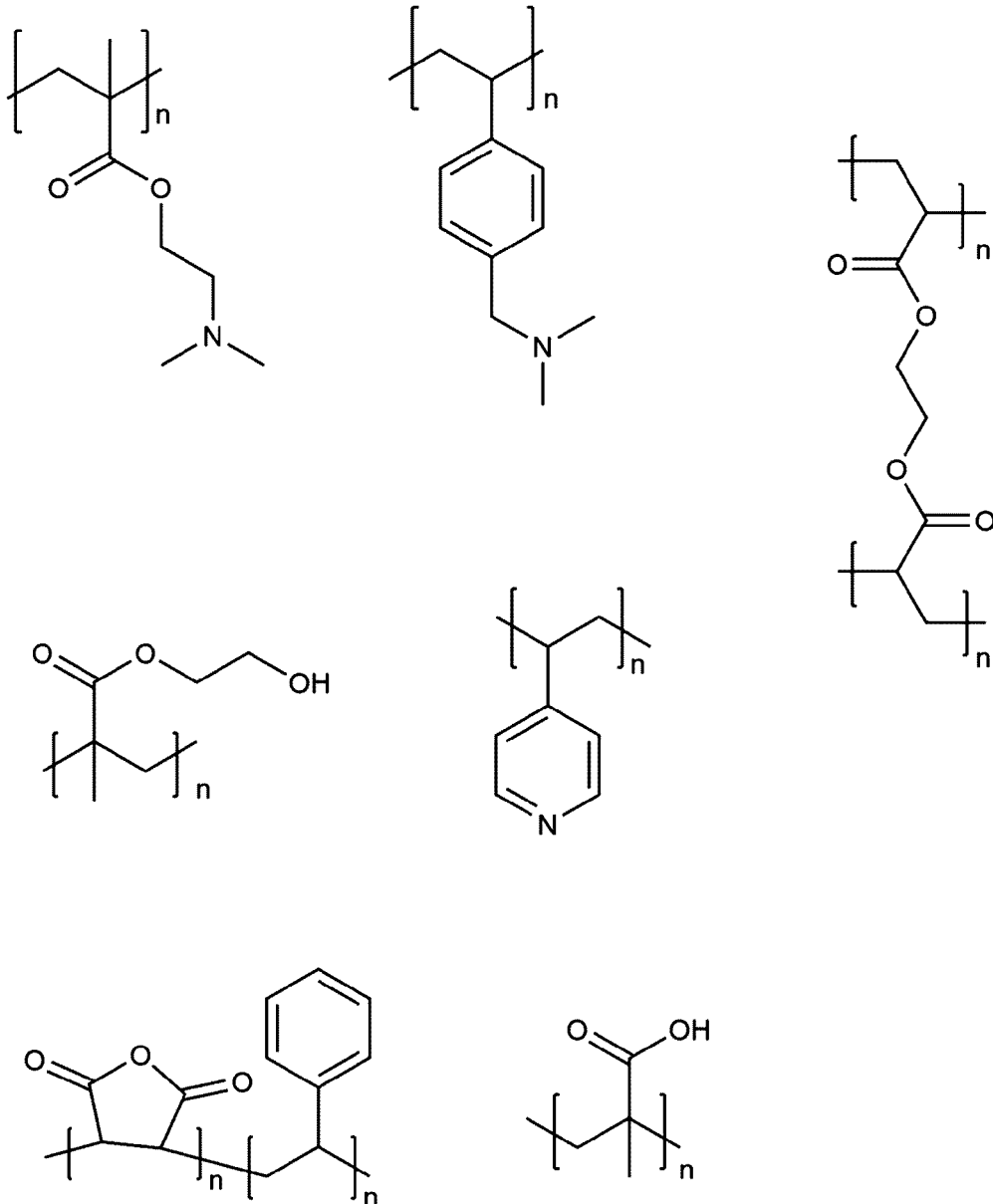
[44] 도 1을 참조하면, 본 발명은 다공성 지지체(10) 및 상기 다공성 지지체 표면의 전부 또는 일부에 증착된 고분자 박막(20)을 포함하고, 상기 고분자 박막은 아민(amine), 하이드록실(hydroxyl), 에스터(ester), 산무수물(anhydride), 카르복실(carboxyl), 에폭시(epoxy) 및 피리딘(pyridine)으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는 음이온교환막 수전해용 기체 확산층(100)을 제공하고자 한다. 상기 고분자 박막(20)에 포함되는 작용기는 고분자 박막에 친수성 성질을 부여하면서 동시에 높은 내알칼리성을 부여할 수 있다.

[45] 또한, 상기 고분자 박막(20)은 두께가 10 내지 200 nm일 수 있다. 구체적으로 고분자 박막은 두께가 10 nm 이상, 25 nm 이상, 50 nm 이상, 75 nm 이상, 또는 100 nm 이상이고, 200 nm 이하, 175 nm 이하, 150 nm 이하, 또는 125 nm 이하 일 수 있다.

[46]

[47] 또한, 상기 고분자 박막(20)은 비닐피리딘(vinylpyridine), 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트(hydroxyalkyl (meth)acrylate), 디메틸아미노알킬(메트)아크릴레이트(dimethylaminoalkyl (meth)acrylate), 디메틸아미노알킬 스티렌(dimethylaminoalkyl styrene), 에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트(ethylene glycol (meth)acrylate), 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트(ethylene glycol di(meth)acrylate), 스티렌-말레산 무수물 공중합체(styrene-co-maleic anhydride) 및 (메트)아크릴산((meth)acrylic acid) 계열의 단량체로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 유래된 반복 단위체를 포함할 수 있다. 구체적으로는 하기의 반복 단위체를 포함할 수 있다.

[48]



[49] 이 중 바람직하게는 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine) 또는 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine)을 단량체로 사용할 수 있다. 피리딘계열 단량체는 pKa가 높은바 우수한 내알칼리성을 나타낼 수 있다.

[50]

[51] 상기 반복 단위체를 포함함으로써, 고분자 박막(20)은 아민(amine), 하이드록실(hydroxyl), 에스터(ester), 산무수물(anhydride), 카르복실(carboxyl), 에폭시(epoxy) 및 피리딘(pyridine)으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 작용기를 가지게 되어 친수성을 나타내게 된다.

[52]

[53] 상기 음이온교환막 수전해용 기체 확산층(100)은 접촉각이 50° 이하일 수 있다. 본 발명의 기체 확산층(100)은 친수성이므로, 접촉각(water contact angle)의 하한을 한정하지 않는 것이 바람직하며, 구체적으로 접촉각은 40° 이하 30° 이하,

20°이하, 10°이하, 또는 0°일 수 있다.

[54] 상기 접촉각은 개질 전 후의 기체 확산층 표면에 증류수 한 방울(10 μ l)을 떨어뜨리고, 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 촬영하여 접촉각을 측정하여 얻을 수 있다. 접촉각 측정 방법은 한국등록특허 제1644025 호에 따랐다.

[55]

[56] 또한, 상기 음이온교환막 수전해용 기체 확산층(100)은 기체 투과도가 1 $\times 10^{-12}$ m² 이상일 수 있다. 본 발명의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층(100)은 기체 투과도가 높을수록 양품이므로, 상한을 한정하지 않는 것이 바람직하나, 구체적으로 기체 투과도는 1 $\times 10$ m² 이상, 5 $\times 10^{-12}$ m² 이상, 10 $\times 10^{-12}$ m² 이상, 30 $\times 10^{-12}$ m² 이상, 40 $\times 10^{-12}$ m² 이상, 50 $\times 10^{-12}$ m² 이상, 또는 60 $\times 10^{-12}$ m² 이상이고, 80 $\times 10^{-12}$ m² 이하, 70 $\times 10^{-12}$ m² 이하, 또는 65 $\times 10^{-12}$ m² 이하일 수 있다.

[57] 본 발명의 기체 투과도는 GDL 기본물성 평가장치(CPRT 10, 한국에너지기술원 자체 규격)을 활용하였으며, 무작위로 면적 0.332 cm²의 GDL 표면을 접촉해 총 3회 측정하여 하기 논문 및 식 1을 사용하여 기체 투과도를 구할 수 있다.

[58] 기체 투과도는 논문 “In-plane and through-plane gas permeability of carbon ber electrode backing layers (Jeff T. Gostick, et al., Sep 1 2006)”의 Trough plane permeability 방식으로 구하였으며, 하기 [식 1]로 기체투과도(K, 단위 m²)를 계산하였다.

[59] [식 1]

$$[60] \quad K = \frac{\mu}{A/t} \frac{m}{P_1 - P_2} \left(\frac{RT}{MP_{avg}} \right)$$

[61] 상기 식 1에서,

[62] K는 기체투과도(m²)이고,

[63] μ 는 사용한 기체의 동적 점성도,

[64] A는 기체가 투과된 단면의 면적,

[65] t는 기체가 투과된 기체확산층의 두께,

[66] m은 단위 면적을 흐르는 기체의 유량(질량),

[67] P₁은 기체 투과전의 압력,

[68] P₂는 기체 투과후의 압력,

[69] R은 기체 상수,

[70] T는 온도,

[71] M은 사용한 기체의 무게, 및

[72] P_{avg}는 P₁과 P₂의 평균값을 의미한다.

[73]

[74] 상기 음이온교환막 수전해용 기체 확산층(100)은 KOH 1M의 수용액에서 내알칼리성을 가질 수 있다. 구체적으로 본 발명의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층(100)은 1M의 KOH에서 3일간 보관하더라도 그 친수성을 상실하지

않으며, 박막의 분해 또는 박리가 나타나지 않는다.

[75]

[76] 본 발명의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층(100)에 포함되는 다공성 지지체(10)는 다공성 물질이면 제한하지 않으나, 예를 들어 천, 펠트, 또는 종이 등의 형태인 다공성 카본, 메쉬 등의 형태인 니켈 또는 티타늄 등 일 수 있다. 구체적으로 다공성 카본 종이일 수 있다. 또한 상기 다공성 지지체는 두께가 100 내지 500 μm 일 수 있다.

[77] 도 2는 본 발명 다른 일 실시예의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 모식도이다.

[78] 도 2를 참조하면, 상기 음이온교환막 수전해용 기체 확산층(100)은 다공성 지지체(10)와 고분자 박막(20) 사이에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)를 포함하는 미세 다공층(30)을 더 포함할 수 있다. 상기 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)를 포함하는 미세 다공층(30)은 두께가 50 내지 200 μm 일 수 있다.

[79]

[80] 또한 본 발명은 상기 음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법을 제공할 수 있다.

[81] 본 발명의 음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법은 다공성 지지체를 준비하는 단계 (단계 1); 및 개시 화학 기상 증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 사용하여 상기 다공성 지지체 표면의 전부 또는 일부에 증착된 고분자 박막을 형성하는 단계(단계 2);를 포함할 수 있다.

[82]

[83] 상기 (단계 1)의 다공성 지지체는 다공성 물질이면 제한하지 않으나, 예를 들어 다공성 카본 천, 다공성 카본 펠트, 다공성 카본 종이, 니켈 메쉬 및 티타늄 메쉬 등으로 이루어진 군 중에서 1종 이상일 수 있다. 구체적으로 다공성 카본 종이일 수 있다.

[84]

[85] 상기 (단계 2)에서 이용되는 개시 화학 기상 증착법(iCVD)은 나노스케일의 고분자 박막을 다양한 종류의 기판 상에 기상으로 증착하는 공정이다. 이는 얇은 두께의 박막을 균일하게 증착시킬 수 있기 때문에, 기판, 즉 기체 확산층의 다공성 및 전기저항에 영향을 주지 않고 이의 표면 개질이 가능한 특징이 있다. 특히 본 발명에서는 개시 화학 기상 증착법을 통하여 높은 내알칼리성을 가지는 친수성 고분자 박막을 다공성 지지체에 증착 시킴으로써, 미세 다공층의 유무에 관계없이 다공성 지지체 표면 개질을 통하여 음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법을 제공하고자 한다.

[86]

구체적으로 iCVD는 기체 상태의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 중합을 일으키는 방법이다. 개시제로는 tert-부틸 퍼옥사이드와 같은 과산화물(peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110°C 정도의 끓는점을 가지는

휘발성 물질로서, 약 150°C 전후에서 열분해를 하게된다. 상기 개시제로 과산화물과 같이 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것 말고도, UV와 빛에 의해서 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.

- [87] iCVD 공정은 가열된 필라멘트 열원이나 UV 등의 에너지 공급으로 박막의 증착이 일어난다. 특히 iCVD 공정은 180°C 내지 350°C 사이의 낮은 필라멘트 온도에서 공정이 이루어지며, 고분자 박막이 증착되는 기관 표면의 온도는 10 내지 50°C로 낮게 유지될 수 있다. 기관 표면 온도가 낮게 유지될 수 있어, 상기 (단계 1)에서 준비된 다공성 지지체에 고열 공정에 따라 열 수축 등의 결합 발생이 방지되는 장점이 있다. 아울러 챔버 내 압력이 0.01 내지 1 Torr 사이의 진공상태에서 공정이 이루어지기 때문에 고진공 장비가 필요하지 않으며, 단량체와 개시제 유량은 주입밸브에서 조절될 수 있다.
- [88]
- [89] 상기 (단계 2)는 고분자 박막의 단량체로서 아민(amine), 하이드록실(hydroxyl), 에스터(ester), 산무수물(anhydride), 카르복실(carboxyl), 에폭시(epoxy), 및 피리딘(pyridine)으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는 단량체를 사용할 수 있다.
- [90] 구체적으로 상기 단량체는 피리딘 계열의 비닐 또는 아크릴레이트 단량체, 하이드록시 알킬 계열의 아크릴레이트 단량체, 3차 아민 계열의 단량체 등을 포함할 수 있다.
- [91] 예컨대, 비닐피리딘(vinylpyridine), 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트(hydroxyalkyl (meth)acrylate), 디메틸아미노알킬(메트)아크릴레이트(dimethylaminoalkyl (meth)acrylate), 디메틸아미노알킬 스티렌(dimethylaminoalkyl styrene), 에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트(ethylene glycol (meth)acrylate), 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트(ethylene glycol di(meth)acrylate), 스티렌-말레산 무수물 공중합체(styrene-co-maleic anhydride) 및 (메트)아크릴산((meth)acrylic acid) 계열의 단량체 군 중에서 선택된 1종 이상의 유래된 반복 단위체를 포함할 수 있다.
- [92]
- [93] 또한 상기 (단계 2)는 개시 화학 기상 증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)의 개시제로서 tert-부틸퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시벤조에이트 등을 사용할 수 있다.
- [94]
- [95] 상기 (단계 2)는 반응기 내 챔버의 압력을 0.01 Torr 내지 1 Torr에서 수행될 수 있다. 구체적으로 반응기 내 챔버의 압력은 0.01 Torr 이상, 0.1 Torr 이상, 0.2 Torr 이상, 또는 0.3 Torr 이상 및 1 Torr 이하, 0.8 Torr 이하, 0.6 Torr 이하, 또는 0.4 Torr 이하일 수 있다. 상기 반응기 내 챔버의 압력이 너무 낮거나, 너무 높은 경우에는 다공성 지지체 상에 고분자 박막의 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가

느려지는 문제가 있을 수 있다.

- [96] 상기 (단계 2)는 반응기 내 기판 온도가 10 내지 50°C로 수행될 수 있다. 구체적으로 반응기 내 기판 온도 10°C 이상, 20°C 이상 또는 30°C 이상 및 50°C 이하, 또는 40°C 이하에서 수행될 수 있다. 상기 기판의 온도가 10°C 미만인 경우에는 고분자 박막의 증착 균일도가 저하되는 문제가 있을 수 있고, 50°C를 초과하는 경우에는 증착속도가 느려지는 문제가 있을 수 있다.
- [97] 상기 (단계 2)는 반응기 내 단량체 유량이 1 sccm 내지 10 sccm일 수 있다. 구체적으로 단량체 유량은 1 sccm 이상, 또는 2 sccm 이상 및 10 sccm 이하, 5 sccm 이하, 또는 4 sccm 이하일 수 있다.
- [98] 또한, 상기 (단계 2)는 반응기 내 개시제 유량이 1 sccm 내지 5 sccm일 수 있다. 구체적으로 개시제 유량은 1 sccm 이상 및 5 sccm 이하, 3 sccm 이하 또는 2 sccm 이하일 수 있다.
- [99] 상기 단량체 유량 또는 개시제 유량이 너무 낮거나 높은 경우에는 증착 시간을 충분히 하더라도 증착 두께가 너무 얇아지거나, 두꺼워질 수 있다.
- [100]
- [101] 상기 (단계 2)의 고분자 박막 증착은 다공성 지지체의 단면 또는 양면에 대하여 수행될 수 있으며, 양면에 대해 수행되는 경우는 전술한 조건에 따른 iCVD 공정이 반복하여 수행될 수 있다.
- [102]
- [103] 상기 제조방법에 따라 다공성 지지체 표면을 전부 또는 적어도 일부 피복하는 형태로 증착된 고분자 박막은 다공성 지지체 상에 시트 형상의 박막으로 형성되는 것이 아니라 다공성 지지체의 기공 구조를 그대로 유지하는 형태로 증착된다. 이에 따라, 다공성 지지체의 다공성 성질이 유지될 수 있다.
- [104]
- [105] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.
- [106]
- [107] **실시예 1**
- [108] 다공성 지지체로는 다공성 카본 페이퍼 (제이엔티지, JNT20)을 준비하였다. 이후 iCVD 반응기(대기하이텍, iCVD system(custom built))의 보관통에 고분자 박막의 단량체로서 4-비닐 피리딘(4-VP)(Aldrich, 순도 95%)을 넣고 45°C로 가열시켰다. 이후 개시제인 tert-부틸 퍼옥사이드(Aldrich, 순도 98%)는 개시제통에 넣고 상온으로 유지시켰다. 이때, 개시제 tert-부틸 퍼옥사이드는 1.172 sccm로, 단량체 4-비닐 피리딘(4-VP)은 각각 3.515 sccm의 유량으로 흘렸다. 반응기에 상기 다공성 지지체인 다공성 카본 페이퍼를 로딩하고 반응기내 기판의 온도를 30°C로 유지하였다. 필라멘트 온도는 140°C이고, 압력은 0.3 Torr로 설정한 상태에서 상기 다공성 지지체의 일면에 대해서만 개시 화학 기상

증착을 30분 동안 수행하여 다공성 카본 페이퍼 일면에 고분자 박막 50 nm가 형성된 기체 확산층을 수득하였다.

[109]

[110] **실시예 2**

[111] 일면에 PTFE를 포함하는 미세 다공층이 형성되어 있는 다공성 카본 페이퍼 (제이엔티지, JNT20-A6H)를 준비하였다. JNT20-A6H는 두께가 $250 \pm 20 \mu\text{m}$ 이었고, 고습도 조건에서 구동 가능하며, 전기저항이 $10 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^2$ 이하이고, 밀도는 $100 \pm 10 \text{ g/m}^2$ 이다.

[112] 이후 실시예 1과 동일한 방법 및 유량으로 PTFE를 포함하는 미세 다공층 상에 고분자 박막을 형성시켜 기체 확산층을 수득하였다.

[113]

[114] **실시예 3**

[115] 다공성 카본 페이퍼(JNT20)에 PTFE가 포함된 미세 다공층이 코팅되어 소수성이 증가하고 공극률이 줄어든 multi-layered GDL (제이엔티지, JNT20-A3)을 준비하였다. JNT20-A3는 두께가 $250 \pm 20 \mu\text{m}$ 이었고, 고습도 조건에서 구동 가능하며, 전기저항이 $15 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^2$ 이하이고, 밀도는 $95 \pm 10 \text{ g/m}^2$ 이다.

[116] 이후 실시예 1과 동일한 방법 및 유량으로 고분자 박막을 형성시켜 기체 확산층을 수득하였다.

[117]

[118] **실시예 4**

[119] 다공성 카본 페이퍼(JNT20)에 PTFE가 포함된 미세 다공층이 코팅되어 소수성이 증가하고 공극률이 줄어든 multi-layered GDL (제이엔티지, JNT20-A6L)를 준비하였다. JNT20-A6L은 두께가 $250 \pm 20 \mu\text{m}$ 이었고, 저습도 조건에서 구동 가능하며, 전기저항이 $10 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^2$ 이하이고, 밀도는 $95 \pm 10 \text{ g/m}^2$ 이다.

[120] 이후 실시예 1과 동일한 방법 및 유량으로 고분자 박막을 형성시켜 기체 확산층을 수득하였다.

[121]

[122] **비교예 1**

[123] 미세 다공층이나 고분자 박막이 형성되지 않은 깨끗한 다공성 탄소 종이를 비교예 1로 준비하였다.

[124]

[125] **비교예 2**

[126] 일면에 PTFE를 포함하는 미세 다공층이 형성되어 있는 다공성 카본 페이퍼(제이엔티지, JNT20-A6H)를 비교예 2로 준비하였다.

[127]

[128] **비교예 3**

- [129] 일면에 PTFE를 포함하는 미세 다공층이 형성되어 있는 다공성 카본 페이퍼(제이엔티지, JNT20-A3)를 비교예 3으로 준비하였다.
- [130]
- [131] **비교예 4**
- [132] 일면에 PTFE를 포함하는 미세 다공층이 형성되어 있는 다공성 카본 페이퍼(제이엔티지, JNT20-A6L & A6H)를 비교예 4로 준비하였다.
- [133]
- [134] **실험예 1 - 고분자 박막 증착 전후의 다공성 지지체 표면 관찰**
- [135] 실시예 1과 비교예 1의 표면을 SEM으로 관찰하였고 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [136] 비교예 1의 표면과 실시예 1의 표면에서 관찰되는 변화가 없었고 특히 다공성에 있어서 변화가 없음을 확인할 수 있었다.
- [137]
- [138] **실험예 2 - 접촉각의 측정**
- [139] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 기체 확산층의 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 개질 전 후의 기체 확산층 표면에 증류수 한 방울($10\mu\text{l}$)을 떨어뜨리고, 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 측정하였다.
- [140] 그 결과 실시예 1의 경우 접촉각 0° 로 초친수성으로 표면이 개질되었음을 확인할 수 있었다(도 6). 실시예 2의 경우 PTFE 미세 다공층이 중간층으로 포함되었음에도 접촉각이 40° 로 측정되어 여전히 친수성을 나타냄을 알 수 있었다(도 7).
- [141] 반면 비교예 1의 경우 접촉각이 128° (도 4), 비교예 2의 경우 156° (도 5)로 나타났는바, 둘다 소수성을 나타냄을 알 수 있었다.
- [142] 이 결과로부터 본 발명에 따른 고분자 박막을 포함하는 기체 확산층은 친수성으로 표면이 잘 개질되어 음이온교환막 수전해에 사용하기에 적합함을 알 수 있었다.
- [143]
- [144] **실험예 3 - 내알칼리성 테스트**
- [145] 실시예 1의 고분자 박막이 형성된 기체 확산층의 내알칼리성을 테스트하였다.
- [146] 음이온교환막 수전해에 사용시 환경과 유사하도록, 1M의 KOH 수용액에서 3일간 실시예 1의 기체 확산층을 담가두었고 이후 접촉각 측정, FT-IR 피크 변화 측정을 수행하였다.
- [147] 접촉각 측정은 실험예 2와 동일한 방법으로 측정하였고, 내알칼리성 테스트 전후 모두 접촉각은 0° 로 측정되어 여전히 초친수성 표면 특성을 가지는 것을 확인하였다.
- [148] FT-IR 스펙트로메터(ALPHA FT-IR Spectrometer, BRUKER)로 내알칼리성 테스트 전후 FT-IR을 측정하여 그 결과 피크는 도 8에 나타내었다. 내알칼리성 테스트 전후 동일한 수준으로 1415 cm^{-1} , 1596 cm^{-1} 에서 피리딘 피크가 검출되어

고분자 박막의 조성변화가 발생하지 않음을 확인할 수 있었다.

- [149] 결론적으로, 본 발명의 기체 확산층은 강한 알칼리 조건의 음이온교환막 수전해에 사용하더라도 고분자 박막이 소실되거나 조성이 변화되지 않으며, 충분한 젖음성이 지속될 것으로 파악되었다.

[150]

[151] **실험예 4 - 압축률에 따른 평균 전기 저항 관찰**

- [152] 실시예 1과 비교예 1, 실시예 2와 비교예 2, 실시예 3과 비교예 3 및 실시예 4와 비교예 4 각각의 세트의 압축률에 따른 전기저항을 관찰하였다. 실시예 1과 비교예 1을 비교한 것은 도 9에 나타내었으며, 실시예 2와 비교예 2를 비교한 것은 도 10에 나타내었고, 실시예 3과 비교예 3을 비교한 것은 도 11에 나타내었으며, 실시예 4와 비교예 4를 비교한 것은 도 12에 나타내었다. 전체 데이터는 하기 표 1에 나타내었다.

- [153] 본 발명의 압축률에 따른 전기 저항은 GDL 기본 물성 평가 장치 (CPRT 10, 한국에너지기술원 자체 규격)을 활용하였으며, 무작위로 면적 4.799 cm²의 GDL 표면을 접촉해 총 3회 측정을 실시하였고, 0.25 ~ 10 kgf/cm²의 압축률 범위에서 실시하였다.

- [154] 도 9 내지 도 12 모두 고분자 박막을 증착시킨 실시예 1 내지 4의 경우에 모든 압축률에서 전기저항이 소폭 증가하였으나, 매우 소폭 증가로 음이온교환막 수전해에 사용하기에 영향을 줄 정도는 아니었고, 특히 수전해 셀이 조립되는 환경인 압축률이 증가된 경우에는 차이가 거의 없는바, 음이온교환막 수전해에 사용하기에 적합함을 확인하였다.

[155]

[156] [표1]

	평균저항(mOhm*cm ²)			
압축률(kgf/m ²)	1	2	6	10
실시예1	55.4	27.5	8	6.9
실시예2	120.8	57.4	18.1	10.6
실시예3	97.7	52.3	18.4	11
실시예4	77.1	41.3	14.7	9.3
비교예1	55.4	27.5	8.2	6.6
비교예2	108.6	53.8	16.8	10.2
비교예3	93.1	50.1	17.1	10.2
비교예4	76.9	38.2	13.1	8.8

- [157] **실험예 5- 기체투과도 관찰**

- [158] 실시예 1과 비교예 1, 실시예 2와 비교예 2, 실시예 3과 비교예 3, 실시예 4와

비교예 4의 기체투과도를 관찰하여 그 결과를 도 13 및 표 2에 나타내었다.

[159] 본 발명의 기체 투과도는 GDL 기본물성 평가장치(CPRT 10, 한국에너지기술원 자체 규격)을 활용하였으며, 무작위로 면적 0.332 cm²의 GDL 표면을 접촉해 총 3회 측정하여 하기 논문 및 식 1을 사용하여 기체 투과도를 구하였다.

[160] 기체 투과도는 논문 “In-plane and through-plane gas permeability of carbon ber electrode backing layers (Jeff T. Gostick, et al., Sep 1 2006)”의 Fig. 2의 Trough plane permeability 방식으로 구하였으며, 하기 [식 1]로 기체투과도(K, 단위 m²)를 계산하였다.

[161] [식 1]

$$[162] \quad K = \frac{\mu}{A/t} \frac{m}{P_1 - P_2} \left(\frac{RT}{MP_{avg}} \right)$$

[163] 상기 식 1에서,

[164] K는 기체투과도이고,

[165] μ 는 사용한 기체의 동적 점성도,

[166] A는 기체가 투과된 단면의 면적,

[167] t는 기체가 투과된 기체확산층의 두께,

[168] m은 단위 면적을 흐르는 기체의 유량(질량),

[169] P_1 은 기체 투과전의 압력,

[170] P_2 는 기체 투과후의 압력,

[171] R은 기체 상수,

[172] T는 온도,

[173] M은 사용한 기체의 분자량, 및

[174] P_{avg} 는 P_1 과 P_2 의 평균값을 의미한다.

[175] 도 13에 따르면, 고분자 박막 증착 전후에 따라 기체 투과도에 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

[176]

[177] [표2]

	기체투과도(m ²)
실시예1	62.22
실시예2	1.3
실시예3	5.41
실시예4	1.22
비교예1	60.56
비교예2	1.16
비교예3	5.79
비교예4	1.25

[178] [부호의 설명]

[179] 100 기체 확산층

[180] 10 다공성 지지체

[181] 20 고분자 박막

[182] 30 미세 다공층

청구범위

- [청구항 1] 다공성 지지체; 및
상기 다공성 지지체 표면의 전부 또는 일부에 증착된 고분자 박막;을
포함하고,
상기 고분자 박막은 아민, 하이드록실, 에스터, 산무수물, 카르복실,
에폭시 및 피리딘으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 작용기를
포함하는,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 고분자 박막은 비닐피리딘(vinylpyridine),
하이드록시알킬(메트)아크릴레이트(hydroxyalkyl (meth)acrylate),
디메틸아미노알킬(메트)아크릴레이트(dimethylaminoalkyl
(meth)acrylate), 디메틸아미노알킬 스티렌(dimethylaminoalkyl styrene),
에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트(ethylene glycol (meth)acrylate), 에틸렌
글리콜 디(메트)아크릴레이트(ethylene glycol di(meth)acrylate),
스티렌-말레산 무수물 공중합체(styrene-co-maleic anhydride) 및
(메트)아크릴산((meth)acrylic acid)으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종
이상의 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 것인,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 음이온교환막 수전해용 기체 확산층은 물에 대한 접촉각이
50°이하인,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 음이온교환막 수전해용 기체 확산층은 기체 투과도가 $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$
이상인,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 음이온교환막 수전해용 기체 확산층은 KOH 1M의 수용액에서
내알칼리성을 가지는,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 다공성 지지체는 다공성 카본 천, 다공성 카본 펠트, 다공성 카본
종이, 니켈 메쉬 및 티타늄 메쉬로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종
이상인,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체와 고분자 박막 사이에 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 미세 다공층을 더 포함하는,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층.

[청구항 8] 다공성 지지체를 준비하는 단계 (단계 1); 및 개시 화학 기상 증착법을 사용하여 상기 다공성 지지체 표면의 전부 또는 일부에 증착된 고분자 박막을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하고,
상기 (단계 2)는 고분자 박막의 단량체로서 아민, 하이드록실, 에스터, 산무수물, 카르복실, 에폭시 및 피리딘으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는 단량체를 사용하는 단계인,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 (단계 2)의 고분자 박막의 단량체는 비닐피리딘(vinylpyridine), 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트(hydroxyalkyl (meth)acrylate), 디메틸아미노알킬(메트)아크릴레이트(dimethylaminoalkyl (meth)acrylate), 디메틸아미노알킬 스티렌(dimethylaminoalkyl styrene), 에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트(ethylene glycol (meth)acrylate), 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트(ethylene glycol di(meth)acrylate), 스티렌-말레산 무수물 공중합체(styrene-co-maleic anhydride) 및 (메트)아크릴산((meth)acrylic acid) 계열의 단량체로 이루어진 군 중에서 선택된 1종인,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법.

[청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 (단계 2)는 개시 화학 기상 증착법의 개시제로서 tert-부틸퍼옥사이드 및 tert-부틸퍼옥시벤조에이트로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상을 사용하는 것인,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법.

[청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 (단계 2)는 반응기 내 챔버의 압력을 0.01 내지 1 Torr로 수행되는 것인,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법.

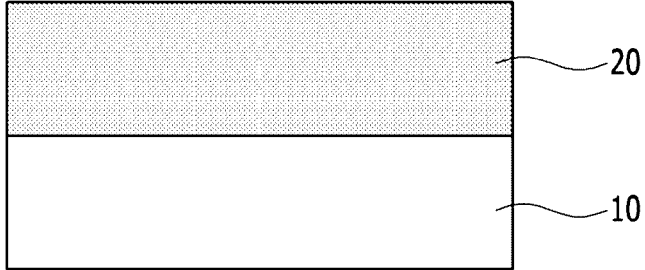
[청구항 12] 제8항에 있어서,
상기 (단계 2)는 반응기 내 기판 온도가 10 내지 50°C로 수행되는 것인,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법.

[청구항 13] 제8항에 있어서,
상기 (단계 2)는 반응기 내 단량체 유량이 1 sccm 내지 10 sccm인,
음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법.

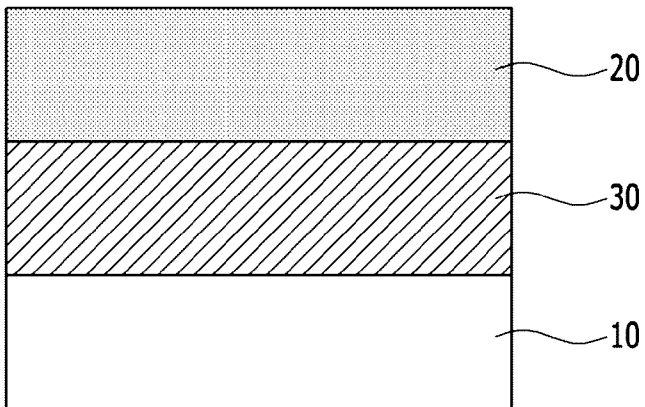
[청구항 14] 제8항에 있어서,
상기 (단계 2)는 반응기 내 개시제 유량이 1 sccm 내지 5 sccm인,

음이온교환막 수전해용 기체 확산층의 제조방법.

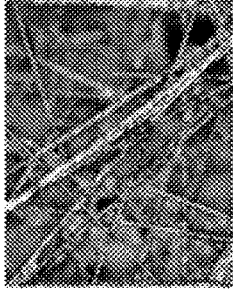
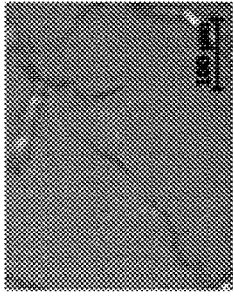
[도1]

100

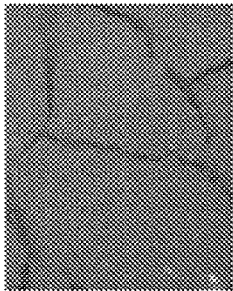
[도2]

100

[도3]

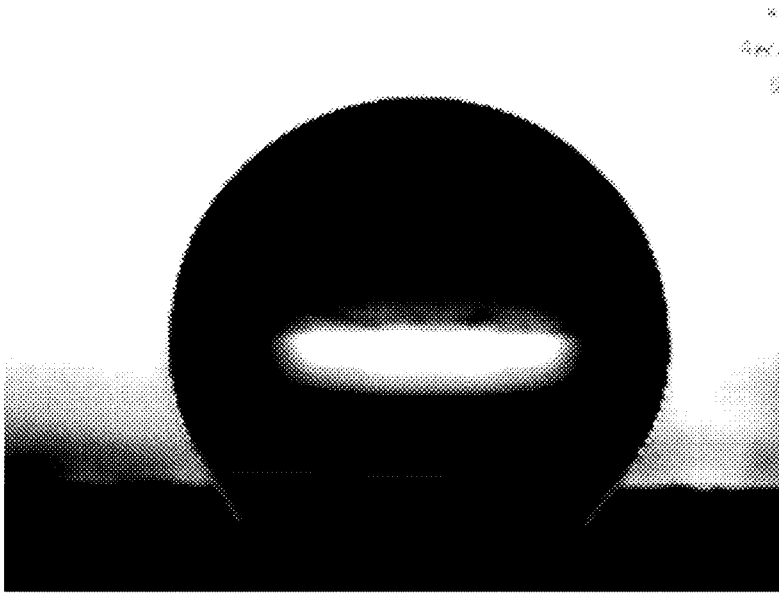


고분자 박막 증착 후

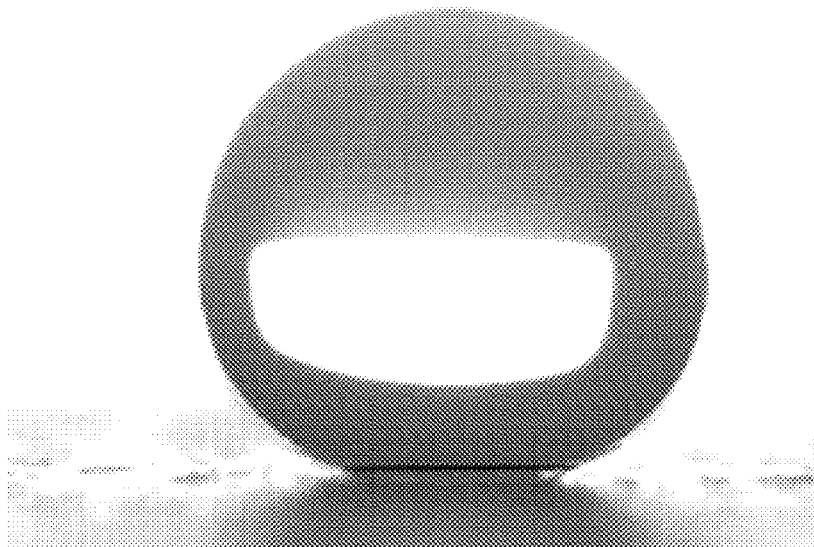


고분자 박막 증착 전

[도4]



[도5]



[도6]

Average Angle : 5.08
Left Angle : 5.75
Right Angle : 4.41
Drop Volume[μ L] : 12.06
Rec. DateTime : 2011-01-19 22:25:12.532
Rec. Position[mm] : (0,0)
Rec. Temperature[$^{\circ}$ C] : 20.0
Syringe Temp.[$^{\circ}$ C] : 20.0
Rec. Tilt[degree] : 0

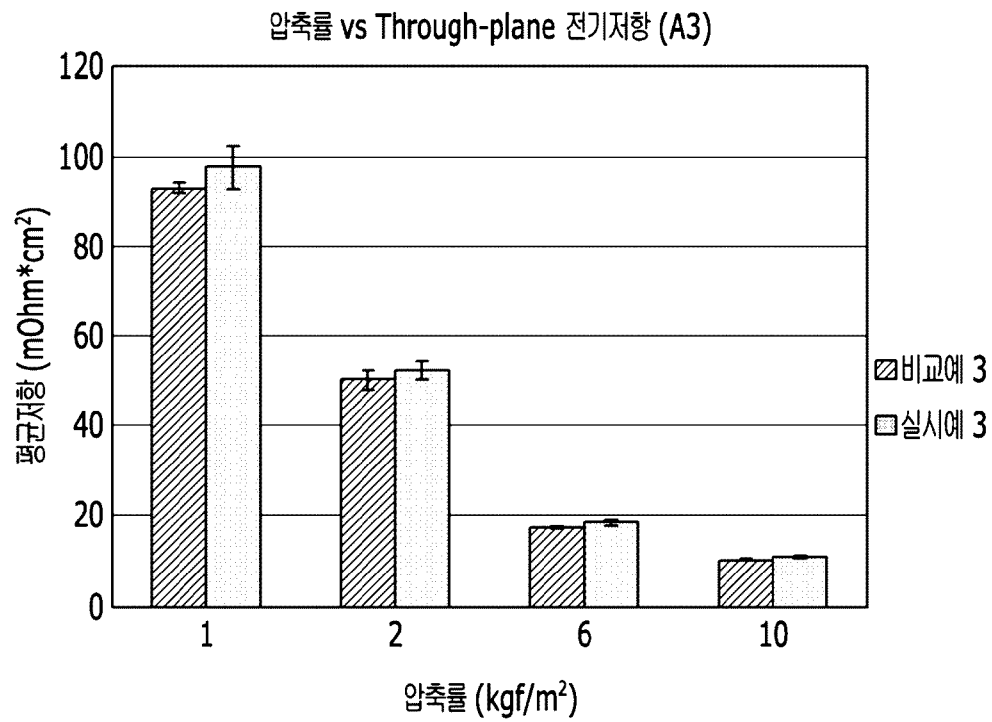


[도7]

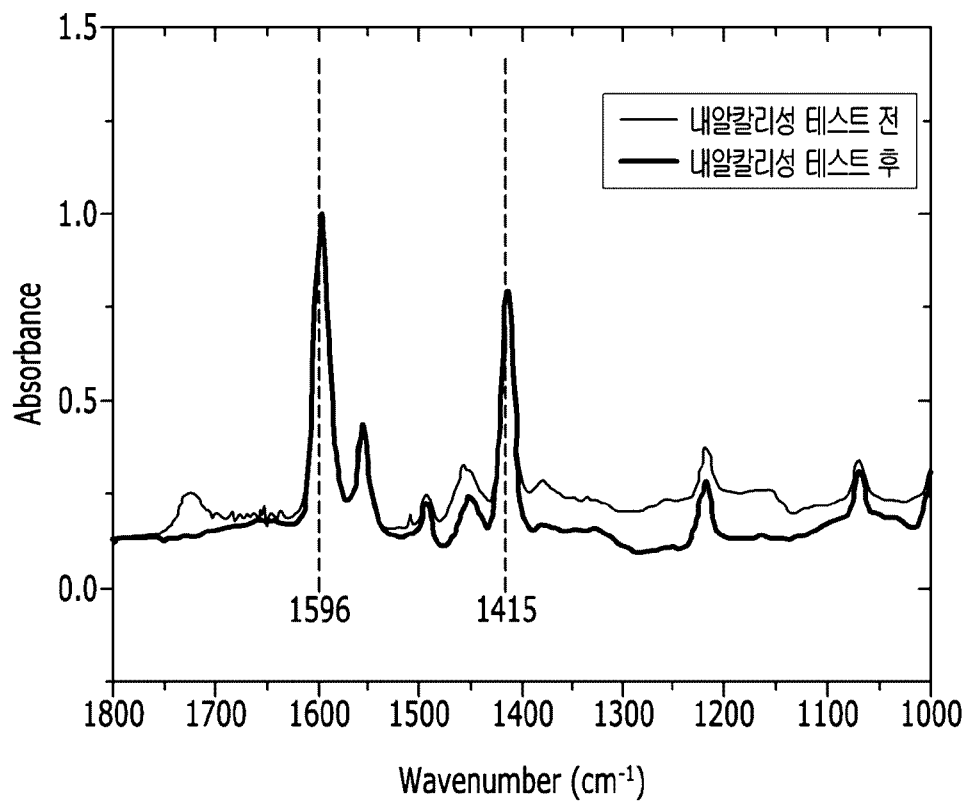
Average Angle : 48.20
Left Angle : 48.80
Right Angle : 47.60
Drop Volume[μ L] : 24.59
Rec. DateTime : 2011-01-19 22:21:34.022
Rec. Position[mm] : (0,0)
Rec. Temperature[$^{\circ}$ C] : 20.0
Syringe Temp.[$^{\circ}$ C] : 20.0
Rec. Tilt[degree] : 0



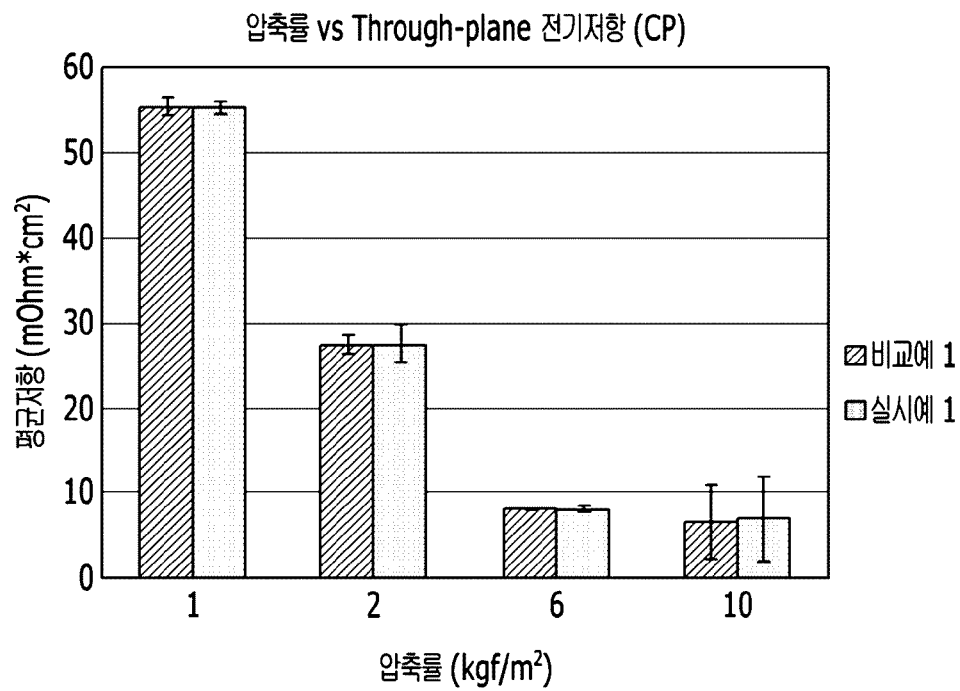
[도8]



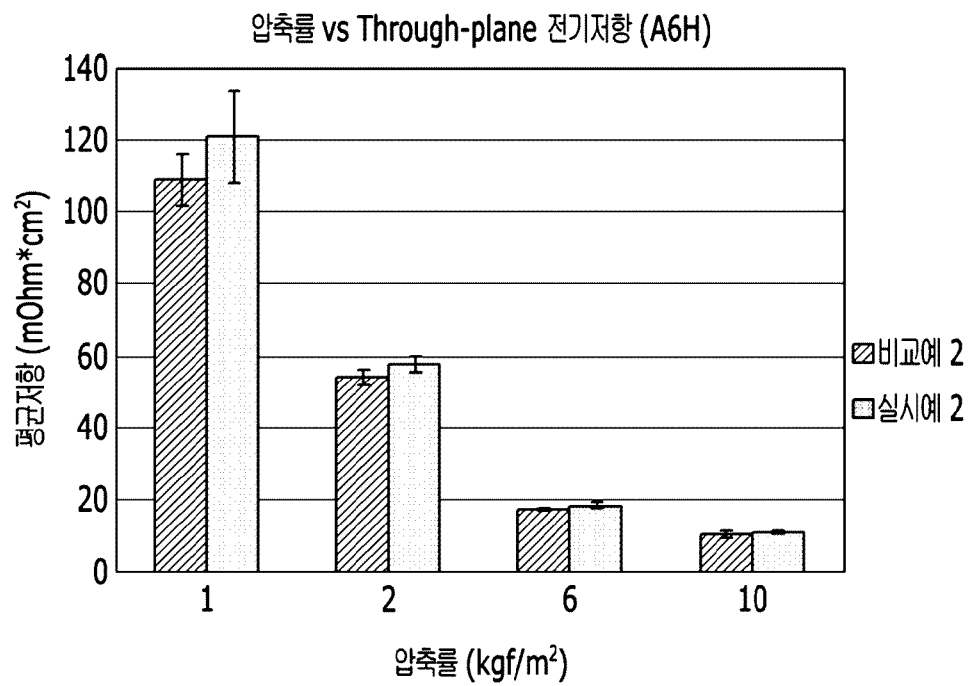
[도9]



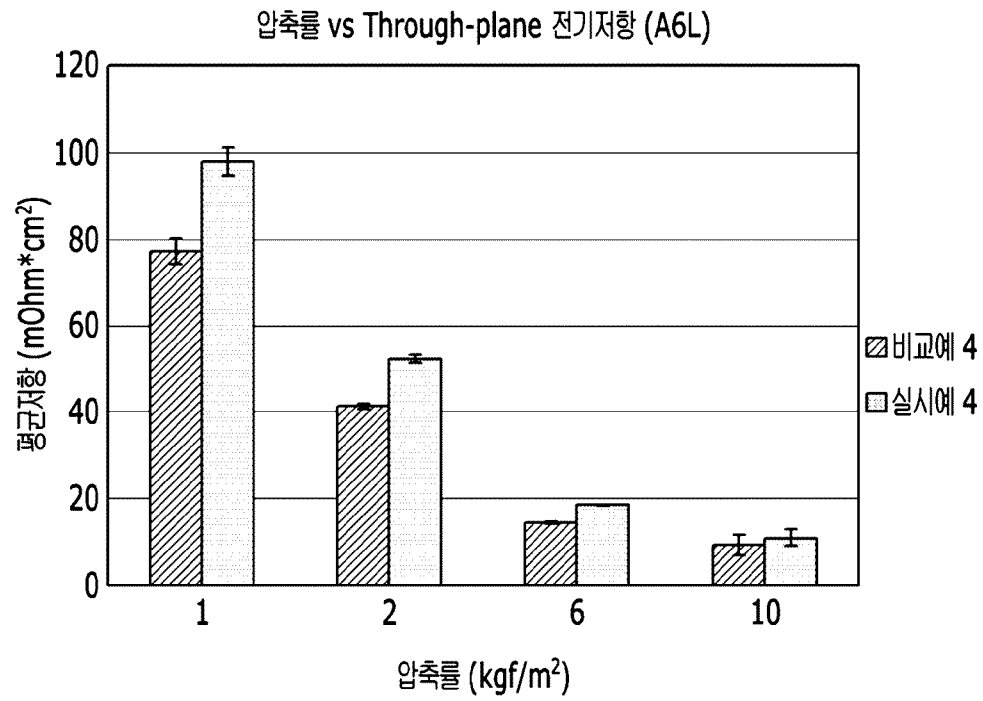
[도10]



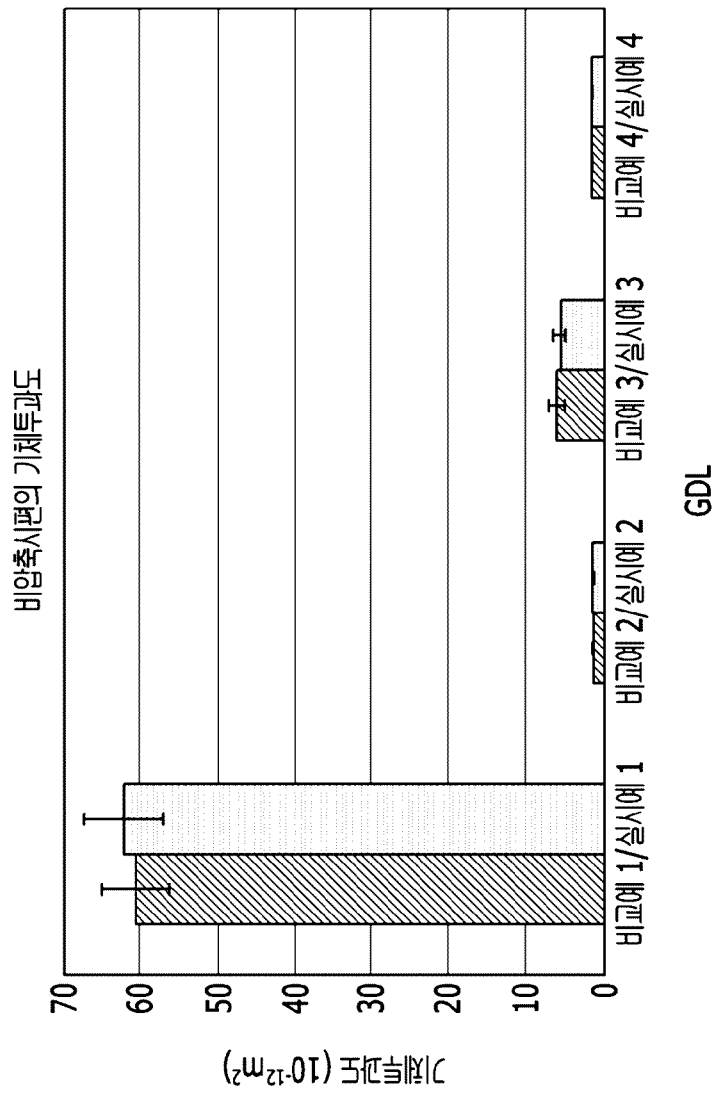
[도11]



[도 12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/019144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 11/032(2021.01)i; C25B 1/04(2006.01)i; C23C 16/448(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)

C25B 11/032(2021.01); B01D 17/02(2006.01); B01D 71/06(2006.01); C25B 1/04(2006.01); C25B 11/03(2006.01); C25B 9/00(2006.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 음이온교환막 수전해(anion exchange membrane water electrolysis), 기체 확산층(gas diffusion layer), 다공성 지지체(porous support), 고분자 박막(polymer thin film), 증착(deposition), 친수성(hydrophilic), 비닐피리딘(vinylpyridine), 내알칼리성(alkali resistance)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2212534 B1 (INDUSTRIE DE NORA S.P.A.) 09 February 2021 (2021-02-09) See claim 1; and paragraph [0020].	1-14
A	KR 10-2017-0141466 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 26 December 2017 (2017-12-26) See entire document.	1-14
A	KR 10-2017-0035735 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION et al.) 31 March 2017 (2017-03-31) See entire document.	1-14
A	LÓPEZ-FERNÁNDEZ, E. et al. Recent Advances in Alkaline Exchange Membrane Water Electrolysis and Electrode Manufacturing. Molecules, a journal of synthetic chemistry and natural product Chemistry. 2021 (20 October 2021), vol. 26, no. 21, p. 6326 (inner pp. 1-24). See entire document.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 March 2023

Date of mailing of the international search report

07 March 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/019144

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	김승연 등. 알카라인 연료전지 가스확산층 내구성 향상을 위한 초발수 코팅 최적화 연구. 공업화학. 2017, vol. 28, no. 6, pp. 691-695 (KIM, Soong Yeon et al. Study on the Optimization of Superhydrophobic Coating for the Durability of Gas Diffusion Layer in Alkaline Fuel Cells. Applied Chemistry for Engineering.) See entire document.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/019144

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2212534	B1	09 February 2021	AR	092998	A1	13 May 2015
				AU	2013-334007	A1	12 March 2015
				AU	2013-334007	B2	31 August 2017
				CN	104662203	A	27 May 2015
				CN	104662203	B	05 June 2018
				DK	2909363	T3	30 July 2018
				EP	2909363	A1	26 August 2015
				EP	2909363	B1	30 May 2018
				ES	2678268	T3	09 August 2018
				IL	237320	A	30 April 2015
				IT	MI20121736	A1	17 April 2014
				JP	2015-536383	A	21 December 2015
				JP	6324392	B2	16 May 2018
				KR	10-2015-0070293	A	24 June 2015
				TW	201419647	A	16 May 2014
				US	10968526	B2	06 April 2021
				US	2015-0240368	A1	27 August 2015
				UY	35080	A	30 May 2014
				WO	2014-060417	A1	24 April 2014
KR	10-2017-0141466	A	26 December 2017	None			
KR	10-2017-0035735	A	31 March 2017	KR	10-1762506	B1	27 July 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C25B 11/032(2021.01)i; C25B 1/04(2006.01)i; C23C 16/448(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C25B 11/032(2021.01); B01D 17/02(2006.01); B01D 71/06(2006.01); C25B 1/04(2006.01); C25B 11/03(2006.01); C25B 9/00(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음이온교환막 수전해(anion exchange membrane water electrolysis), 기체 확산층(gas diffusion layer), 다공성 지지체(porous support), 고분자 박막(polymer thin film), 증착(deposition), 친수성(hydrophilic), 비닐피리딘(vinylpyridine), 내알칼리성(alkali resistance)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2212534 B1 (인두스트리에 데 노라 에스.피.에이.) 2021.02.09 청구항 1; 단락 [0020]	1-14
A	KR 10-2017-0141466 A (한국과학기술원 등) 2017.12.26 전문	1-14
A	KR 10-2017-0035735 A (한국전력공사 등) 2017.03.31 전문	1-14
A	LÓPEZ-FERNÁNDEZ, E. 등, "Recent Advances in Alkaline Exchange Membrane Water Electrolysis and Electrode Manufacturing", Molecules a journal of synthetic chemistry and natural product Chemistry, 2021(2021.10.20), 제26권, 제21호, 페이지 6326(내부 페이지 1-24) 전문	1-14
A	김승연 등, "알카라인 연료전지 가스확산층 내구성 향상을 위한 초발수 코팅 최적화 연구", 공업화학, 2017, 제28권, 제6호, 페이지 691-695 전문	1-14
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "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 2023년03월07일(07.03.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년03월07일(07.03.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2212534 B1	2021/02/09	AR 092998 A1	2015/05/13
		AU 2013-334007 A1	2015/03/12
		AU 2013-334007 B2	2017/08/31
		CN 104662203 A	2015/05/27
		CN 104662203 B	2018/06/05
		DK 2909363 T3	2018/07/30
		EP 2909363 A1	2015/08/26
		EP 2909363 B1	2018/05/30
		ES 2678268 T3	2018/08/09
		IL 237320 A	2015/04/30
		IT MI20121736 A1	2014/04/17
		JP 2015-536383 A	2015/12/21
		JP 6324392 B2	2018/05/16
		KR 10-2015-0070293 A	2015/06/24
		TW 201419647 A	2014/05/16
		US 10968526 B2	2021/04/06
		US 2015-0240368 A1	2015/08/27
		UY 35080 A	2014/05/30
		WO 2014-060417 A1	2014/04/24
KR 10-2017-0141466 A	2017/12/26	없음	
KR 10-2017-0035735 A	2017/03/31	KR 10-1762506 B1	2017/07/27