

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 30일 (30.03.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/052230 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/0245 (2016.01) H01M 8/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/010589
- (22) 국제출원일: 2016년 9월 22일 (22.09.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0136914 2015년 9월 25일 (25.09.2015) KR
- (71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 07071 서울시 동작구 보라매로 5길 51, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김혜선 (KIM, Hye Seon); 34120 대전시 유성구 가정로 65, 109동 202호, Daejeon (KR). 박상선 (PARK, Sang Sun); 04395 서울시 용산구 보광로 7길 63, 102호, Seoul (KR). 장우인 (JANG, Woojin); 35355 대전시 서구 도안동로 177, 103동 102호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

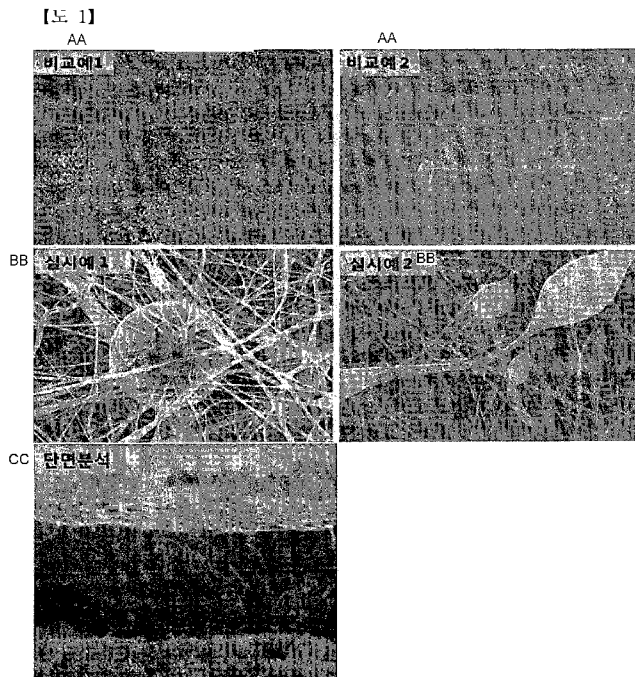
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POROUS SEPARATION MEMBRANE OF ZINC-BROMINE REDOX FLOW BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING POROUS SEPARATION MEMBRANE OF ZINC-BROMINE REDOX FLOW BATTERY, AND ZINC-BROMINE REDOX FLOW BATTERY

(54) 발명의 명칭 : 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법 및 아연-브롬 레독스 흐름 전지



AA ... Comparative example
BB ... Example
CC ... Cross section analysis

(57) Abstract: The present invention relates to: a porous separation membrane of a zinc-bromine redox flow battery; a method for manufacturing a porous separation membrane of a zinc-bromine redox flow battery; and a zinc-bromine redox flow battery, the membrane improving durability when applied to a zinc-bromine redox flow battery, increasing a hygroscopic property for an electrolyte, and improving battery efficiency by preventing a crossover phenomenon of ions between cathode and anode electrolytes.

(57) 요약서: 본 발명은, 아연-브롬 레독스 흐름 전지에 적용시 내구성이 향상되며, 전해액에 대한 흡습성이 높고, 양극과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버 현상을 방지하여 전지 효율을 향상시킬 수 있는 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법 및 아연-브롬 레독스 흐름 전지에 관한 것이다.

WO 2017/052230 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법 및 아연-브롬 레독스 흐름 전지

5 【기술분야】

관련 출원과의 상호 인용

본 출원은 2015년 9월 25일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0136914호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

- 10 본 발명은 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법 및 아연-브롬 레독스 흐름 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지에 적용시 내구성이 향상되며, 전해액에 대한 흡습성이 높고, 양극과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버 현상을 방지하여 전지 효율을 향상시킬 수 있는
- 15 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법 및 아연-브롬 레독스 흐름 전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

- 20 화석 연료를 사용하여 대량의 온실 가스 및 환경 오염 문제를 야기하는 화력 발전이나 시설 자체의 안정성이나 폐기물 처리의 문제점을 갖는 원자력 발전 등의 기존 발전 시스템들이 다양한 한계점을 들어내면서 보다 친환경적이고 높은 효율을 갖는 에너지의 개발과 이를 이용한 전력 공급 시스템의 개발에 대한 연구가 크게 증가하고 있다.

- 25 특히, 전력 저장 기술은 외부 조건에 큰 영향을 받는 재생 에너지를 보다 다양하고 넓게 이용할 수 있도록 하며 전력 이용의 효율을 보다 높일 수 있어서, 이러한 기술 분야에 대한 개발이 집중되고 있으며, 이들 중 2차 전지에 대한 관심 및 연구 개발이 크게 증가하고 있는 실정이다.

- 30 레독스 흐름 전지는 활성 물질의 화학적 에너지를 직접 전기 에너지로 전환할 수 있는 산화/환원 전지를 의미하며, 태양광, 풍력 등 외부 환경에 따라 출력변동성이 심한 신재생에너지를 저장하여 고품질 전력으로 변환

할 수 있는 에너지 저장시스템이다. 구체적으로, 레독스 흐름 전지에서는 산화/환원 반응을 일으키는 활물질을 포함한 전해액이 반대 전극과 저장 탱크 사이를 순환하며 충방전이 진행된다.

이러한 레독스 흐름 전지는 기본적으로 산화상태가 각각 다른 활물질이 저장된 탱크와 충/방전시 활물질을 순환시키는 펌프, 그리고 분리막으로 분획되는 단위셀을 포함하며, 상기 단위셀은 전극, 전해질 및 분리막을 포함한다.

레독스 흐름 전지의 분리막은 충전 방전시 양극과 음극전해질에 반응되어 생성되는 이온의 이동을 통해 전류의 흐름을 발생시키는 핵심소재이다. 현재 레독스 흐름 전지에는 리튬 전지 등의 다른 2차 전지용 분리막을 사용하는 것이 일반적이거나, 이러한 이전의 분리막은 양극과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버를 발생시키고 전지의 에너지밀도를 저하시키며 브롬에 대한 내성이 충분하지 않아서 전지의 수명을 충분히 확보하기 어려운 한계를 가지고 있다.

미국등록특허 제4190707호나 한국등록특허 제1042931호에는 알칼라인 전지 또는 이차전지용 미세다공성 분리막이 개시되어 있으나, 이러한 종래의 다공성 분리막은 레독스 흐름 전지에서 요구되는 양극과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버를 방지할 수 있는 특성이나 브롬에 대한 내성을 확보할 수 있는 방법에 대해서는 제시하고 있지 않다.

20 **【선행기술문헌】**

【특허문헌】

(특허문헌 1) 미국등록특허 제4190707호

(특허문헌 2) 한국등록특허 제1042931호

【발명의 내용】

25 **【해결하고자 하는 과제】**

본 발명은 아연-브롬 레독스 흐름 전지에 적용시 내구성이 향상되며, 전해액에 대한 흡습성이 높고, 양극과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버 현상을 방지하여 전지 효율을 향상시킬 수 있는 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막을 제공하기 위한 것이다.

30 또한, 본 발명은 상기 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막

을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 다공성 분리막을 포함한 아연-브롬 레독스 흐름 전지를 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

5 본 명세서에서는, 폴리올레핀계 수지를 포함한 다공성 고분자 기재층; 및 상기 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 형성되고, 바인더 수지 및 친수성 실리카 입자를 포함한 코팅층;을 포함하고, 상기 코팅층에는 10 nm 내지 500 nm의 평균 직경을 갖는 미세 기공이 형성된 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막이 제공된다.

10 본 명세서에서는 또한, 폴리올레핀계 수지를 포함한 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 바인더 수지, 친수성 실리카 입자 및 친수성 고분자를 포함한 수지 조성물을 코팅하는 단계; 및 상기 친수성 고분자를 제거하는 단계;를 포함하는 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법이 제공된다.

15 본 명세서에서는 또한, 상기 다공성 분리막을 포함하는 아연-브롬 레독스 흐름 전지가 제공된다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법 및 아연-브롬 레독스 흐름 전지에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

20

발명의 일 구현예에 따르면, 폴리올레핀계 수지를 포함한 다공성 고분자 기재층; 및 상기 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 형성되고, 바인더 수지 및 친수성 실리카 입자를 포함한 코팅층;을 포함하고, 상기 코팅층에는 10 nm 내지 500 nm의 평균 직경을 갖는 미세 기공이 형성된 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막이 제공될 수 있다.

본 발명자들은 상술한 특징의 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막을 이용하면, 코팅층에 균일하게 형성된 미세 기공으로 인해, Zn 이온과 Br 이온을 선택적으로 투과시킬 수 있으면서, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 충전시 생성되는 Br_2 가 음극으로 쉽게 넘어가는 현상 및 반응물질이
30 기공 내에 침착되는 현상 등을 방지하여 전지의 성능을 향상시킬 수 있다는

점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

특히, 코팅층에 포함된 실리카 입자는 친수성을 갖는 작용기를 통해, 코팅층 내부에서 성분간의 분산이나 혼합 용융을 원활하게 하며, 제조되는 코팅층에 보다 균일하게 기공이 분산될 수 있게 하고, 기공의 크기를 용이하게 조절할 수 있도록 한다.

또한, 아연-브롬 레독스 흐름 전지 구동 시 형성된 아연 덴드라이트 (Zn dendrite)가 분리막 표면에 직접 충돌하는 것을 보호하거나, 전지 구동 시 전해액의 유압으로부터 분리막을 보호함으로써, 분리막의 천공을 방지하여 내구성을 향상시킬 수 있다.

그리고, 상기 코팅층은 기재층 상에 얇은 두께로 고르게 코팅되며, 기재층에 대해 강한 결합력을 통해 전지 구동 중 내구성을 확보할 수 있으며, 코팅층에 포함된 성분들이 친수성을 가짐에 따라, 아연-브롬 전해액에 대한 흡습성이 높아, 분리막에 의한 저항을 최소화하면서 우수한 전지 효율을 구현할 수 있다.

이하에서는, 상기 일 구현예의 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

코팅층

상기 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막은 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 형성되고, 바인더 수지 및 친수성 실리카 입자를 포함한 코팅층을 포함할 수 있다.

상기 코팅층에는 10 nm 내지 500 nm, 또는 30 nm 내지 300 nm, 또는 50 nm 내지 100 nm의 평균 직경을 갖는 미세 기공이 형성될 수 있다. 상기 미세 기공의 평균 직경이란, 상기 코팅층에 포함된 기공 직경의 평균값으로, 구체적인 측정방법의 예로는 0.5 내지 60,000 psi압력 및 150℃ 온도에서 두 시간 동안 전처리 후, Porosimeter(Micromeritics, Autopore IV 9500)를 이용하여 측정하는 방법을 들 수 있다.

상기 코팅층에 포함된 기공의 평균 직경이 500 nm 초과로 지나치게 증가하면, 최종 제조되는 다공성 분리막의 기공 사이즈가 과도하게 커져서 전해액의 Br₂ 크로스오버가 발생할 수 있으며, 이는 전지의 성능의 감소로

이어질 수 있다.

또한, 상기 코팅층에 포함된 기공의 평균 직경이 지나치게 감소하면, 분리막의 저항이 과도하게 높아짐에 따라, 상기 분리막을 적용한 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 에너지효율(전압효율)이 감소할 수 있다.

- 5 상기 코팅층에 기공을 형성하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 후술하는 바와 같이, 코팅층에 포함된 친수성 고분자를 용매를 이용하여 제거하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 친수성 고분자의 예로는 폴리알킬렌 옥사이드 화합물 등을 들 수 있다.

- 10 이에 따라, 상기 코팅층에 포함된 폴리알킬렌 옥사이드 화합물 등의 친수성 고분자 함량은 1중량% 미만일 수 있다. 상기 1중량%는, 실제 함량이 미미하거나 실질적으로 존재하지 않는 함량을 의미할 수 있다.

- 상기 코팅층의 두께는 0.1 μm 내지 50 μm , 또는 1 μm 내지 10 μm 일 수 있다. 또한, 상기 기재층 두께 100 μm 에 대하여, 코팅층의 두께가 0.1 μm 내지 5 μm , 또는 0.5 μm 내지 2 μm 일 수 있다. 이에 따라, 상기 분리막
15 에 의한 저항을 최소화하면서 우수한 전지 효율을 구현할 수 있다.

- 상기 코팅층의 두께가 기재층에 비해 지나치게 얇아지면, 코팅층에 의한 외부 충격으로부터의 보호효과가 충분히 구현되지 못해, 최종 제조되는 다공성 분리막에 천공이 발생할 수 있다. 또한, 상기 코팅층의 두께가 기재층에 비해 지나치게 두꺼워질 경우, 상기 코팅층에 의해 분리막의 저항
20 이 증가하여 전지효율이 감소할 수 있다.

- 상기 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막은 다공성 고분자 기재층 및 코팅층을 각각 1이상 포함할 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재층의 적어도 일 면에는 상기 코팅층이 형성될 수 있으며, 상기 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막은 상기 다공성 고분자 기재층을 1이상
25 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 다층 폴리에스테르 시트는 1개의 다공성 고분자 기재층 및 상기 다공성 고분자 기재층의 일면 또는 양면에 형성된 코팅층을 포함할 수 있고, 또한 2개 이상의 다공성 고분자 기재층 및 상기 다공성 고분자 기재층들 중 이웃하는 다공성 고분자 기재층 사이에 위치하는 코팅층을 포함할 수 있다.

- 30 상기 코팅층은 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 형성될 수 있

다. 상기 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면이란, 상기 다공성 고분자 기재층의 일면 또는 양면을 포함할 수 있다.

상기 코팅층은 바인더 수지 및 친수성 실리카 입자를 포함할 수 있다.

- 상기 바인더 수지는 레독스 흐름 전지의 분리막에 포함된 코팅층에서
- 5 기재의 역할을 하여, 코팅층이 상기 다공성 고분자 기재층과 결합할 수 있도록 할 뿐만 아니라, 바인더 수지 내에 복수의 미세 기공이 형성되어 충전 방전시 양극과 음극전해질에 반응되어 생성되는 이온의 이동을 통해 전류의 흐름을 발생시킬 수 있다.

- 상기 바인더 수지는, 당해 업계에서 공지된 모든 바인더들일 수 있고,
- 10 구체적으로는, 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부티디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스를 포함하는 셀룰
- 15 로오스계 바인더, 폴리 알코올계 바인더, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더, 폴리 이미드계 바인더, 폴리 에스테르계 바인더, 융합 접착제, 실란계 바인더로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 2 종 이상의 바인더들의 혼합물이거나 공중합체일 수 있다.

- 보다 구체적으로, 상기 바인더 수지는 폴리에테르술폰(PES), 셀룰로
- 20 오스계 고분자, 폴리아마이드계 고분자, 폴리술폰(PSf), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리비닐라이덴 플로라이드 (PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 폴리비닐라이덴 클로라이드(PVDC)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- 상기 친수성 실리카 입자는 최종 제조되는 다공성 분리막의 내부로 전해액의 분리보다 용이하게 침투할 수 있도록 할 수 있다. 상기 실리카 입
- 25 자는 규소 원자와 산소 원자의 결합인 실록산 구조를 포함할 수 있으며, 상기 실록산 구조에서는 규소 원자와 결합한 유기기의 개수에 따라 1관능성(monofunctional, M), 2관능성(difunctional, D), 3관능성(trifunctional,
- 30 T), 4관능성(quadrifunctional, Q)으로 표시되는 4가지 소단위를 포함할 수

있다.

상기 친수성 실리카 입자는 건식 실리카를 포함할 수 있다. 상기 건식 실리카(fumed silica)는 고온(1100℃)에서 사염화 실란(SiCl_4)을 열분해하여 얻어진 실리카 또는 실리카를 고온 및 진공하에서 가열하고 이를 차가운 표면에 증착시키는 방식으로 제조되는 실리카 등을 포함할 수 있으며, 습식 실리카(Precipitated silica)와 구별된다.

상기 친수성 실리카 입자는 최대직경이 10 nm 내지 80 μm , 또는 5 μm 내지 50 μm 인 응집 입자를 포함할 수 있다. 상기 범위의 응집 입자의 최대 직경 하에서, 상기 코팅층의 각 성분이 보다 용이하게 혼합되고 제조되는 코팅층에 보다 균일하게 기공이 분산될 수 있게 할 수 있고, 제조되는 코팅층 저항을 낮출 수 있으며, 브롬의 투과도를 낮추어 양극과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버 및 전지의 에너지 밀도의 저하 현상을 방지할 수 있다.

상기 응집 입자의 최대 직경의 평균이 너무 작으면, 상기 친수성 실리카 입자의 첨가에 따른 효과가 크지 않을 수 있으며, 상기 응집 입자의 최대 직경의 평균이 너무 크면 제조되는 코팅층 저항이 커지거나 브롬의 투과도가 커져서 크로스 오버 현상이 크게 나타나거나 전지의 에너지 밀도가 저하될 수 있다.

상기 친수성 실리카 입자에 포함되는 응집 입자는 1 nm 내지 500 nm, 또는 10 nm 내지 400 nm의 직경을 갖는 일차 입자(primary particles)를 포함할 수 있다. 이러한 일차 입자는 실록산(SILOXANE)의 삼차원 결합구조로 되어 있고 세공이 없는 구형 형상이고, 상기 일차 입자들이 서로 실록산 결합에 의하여 뭉치거나 결합하면서 상기 응집 입자(Agglomerated particle)를 형성한다.

상기 친수성 실리카 입자에 포함되는 응집 입자에 포함되는 일차 입자의 직경이 500 nm 초과이면, 최종 제조되는 다공성 분리막의 기공 사이즈가 과도하게 커져서 전해액의 Br_2 크로스오버가 발생할 수 있으며, 이는 전지의 성능의 감소로 이어질 수 있다. 또한, 상기 친수성 실리카 입자에 포함되는 응집 입자에 포함되는 일차 입자의 직경이 10 nm 이하이면, 제조되는 다공성 분리막의 기공 크기가 작아지고 기공율이 낮아져서 상기 다공성

분리막을 사용하는 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 전압 효율이 낮아질 수 있다.

- 상기 친수성 실리카 입자의 BET 비표면적은 1 m²/g 내지 500 m²/g, 또는 50 m²/g 내지 200 m²/g 일 수 있다. 상기 비표면적은 입자의 단위 질량 당의 표면적을 의미하며, BET 측정 방법은 고체의 표면에 분자나 이온을 흡착시켜 그 흡착량에서 표면적을 측정하는 기상 흡착법의 일종이다. BET 비표면적 측정방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 하기 수학적 식 1로부터 계산되는 단분자 흡착량을 상기 친수성 실리카 입자의 질량으로 나누어 계산할 수 있다.

10 [수학적식1]

$$\frac{1}{V[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

상기 수학적식 1에서, V=압력 P에서의 흡착 기체량, P₀=포화 증기압, V_m=단분자 흡착이 완성되었을 때의 흡착량, C=BET 상수(시료에 흡착되는 흡착가스의 흡착열에 관련된 상수), P/P₀=흡착제의 상관압력이다.

- 15 상기 친수성 전식 실리카는 표면에 친수성 작용기가 결합된 실리카 입자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 친수성 실리카 입자는 하이드록실기, 카르복실기, 에테르기, 설퍼아이드기, 에스테르기, 에톡시기, 포스포닐기, 포스포닐기, 설폰기, 설폰기, 설폰산기, 설폰산기, 인산기, 아인산기, 아미노기, 아미드기, 4차 암모늄기, 및 4차 포스포늄기로 이루어진 군
- 20 에서 선택된 1종 이상의 친수성 작용기가 결합된 실리카 입자를 포함할 수 있다.

상기 바인더 수지 100 중량부에 대하여, 상기 친수성 실리카 입자 20 중량부 내지 70 중량부를 포함할 수 있다.

25 다공성 고분자 기재층

상기 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막은 폴리올레핀계 수지를 포함한 다공성 고분자 기재층을 포함할 수 있다.

상기 폴리올레핀계 수지는 레독스 흐름 전지의 분리막에서 기재의 역할을 하며, 이러한 폴리올레핀 수지의 기재 상에 복수의 미세 기공이 형성

되어 충전 방전시 양극과 음극전해질에 반응되어 생성되는 이온의 이동을 통해 전류의 흐름을 발생하는 장소가 된다.

상기 폴리올레핀계 수지로는 다양한 종류의 폴리올레핀 수지가 큰 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-알파올레핀 공중합체 또는 이들의 1종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

다만, 레독스 흐름 전지에서 사용될 수 있는 브롬 등의 레독스 커플에 대한 내성과 높은 기계적 물성을 확보하기 위하여, 상기 폴리올레핀계 수지는 1,000,000 내지 7,000,000, 또는 2,000,000 내지 5,000,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 폴리올레핀계 수지의 중량 평균 분자량을 측정하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, GPC법에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 사용할 수 있다.

상기 폴리올레핀계 수지의 중량평균분자량이 너무 낮으면 브롬 등의 레독스 커플에 대한 내성과 기계적 물성이 충분히 확보되지 않을 수 있다. 상기 폴리올레핀계 수지의 중량평균분자량이 너무 높으면, 상기 조성물 상에서 상기 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물 및 미네랄 오일과의 상용성이 낮아질 수 있으며, 제조되는 분리막의 물성이 저하되거나 기공의 형성이 용이하지 않을 수 있다.

한편, 상기 다공성 고분자 기재층은 상기 폴리올레핀계 수지에 분산된 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물을 더 포함할 수 있다. 상기 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물은 상기 폴리올레핀계 수지의 분산이나 혼합 용융을 원활하게 하며, 제조되는 분리막에 보다 균일하게 기공이 분산될 수 있게 하며, 기공의 크기를 용이하게 조절할 수 있도록 한다.

상기 건식 실리카(fumed silica)는 고온(1100℃)에서 사염화 실란(SiCl_4)을 열분해 하여 얻어진 실리카 또는 실리카를 고온 및 진공하에서 가열하고 이를 차가운 표면에 증착시키는 방식으로 제조되는 실리카 등을 포함할 수 있으며, 습식 실리카(Precipitated silica)와 구별된다.

상기 친수성 건식 실리카 및 상기 소수성 건식 실리카 각각은 최대직경이 10 nm 내지 80 μm , 또는 5 μm 내지 50 μm 인 응집 입자를 포함할 수 있

다. 상기 범위의 응집 입자의 최대 직경 하에서, 상기 다공성 고분자 기재층의 각 성분이 보다 용이하게 혼합되고 제조되는 다공성 고분자 기재층에 보다 균일하게 기공이 분산될 수 있게 할 수 있고, 제조되는 다공성 고분자 기재층 저항을 낮출 수 있으며, 브롬의 투과도를 낮추어 양극과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버 및 전지의 에너지 밀도의 저하 현상을 방지할 수 있다.

상기 응집 입자의 최대 직경의 평균이 너무 작으면, 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물의 첨가에 따른 효과가 크지 않을 수 있으며, 상기 응집 입자의 최대 직경의 평균이 너무 크면 제조되는 다공성 고분자 기재층 저항이 커지거나 브롬의 투과도가 커져서 크로스 오버 현상이 크게 나타나거나 전지의 에너지 밀도가 저하될 수 있다.

상기 친수성 건식 실리카 및 상기 소수성 건식 실리카 각각에 포함되는 응집 입자는 250 nm 내지 500 nm, 또는 300 nm 내지 450 nm의 직경을 갖는 일차 입자(primary particles)를 포함할 수 있다. 이러한 일차 입자는 실록산(SILOXANE)의 삼차원 결합구조로 되어 있고 세공이 없는 구형 형상이고, 상기 일차 입자들이 서로 실록산 결합에 의하여 뭉치거나 결합하면서 상기 응집 입자(Agglomerated particle)을 형성한다.

상기 친수성 건식 실리카 및 상기 소수성 건식 실리카 각각에 포함되는 응집 입자에 포함되는 일차 입자의 직경이 500 nm 초과이면, 최종 제조되는 다공성 분리막의 기공 사이즈가 과도하게 커져서 전해액의 Br_2 크로스 오버가 발생할 수 있으며, 이는 전지의 성능의 감소로 이어질 수 있다. 또한, 상기 친수성 건식 실리카 및 상기 소수성 건식 실리카 각각에 포함되는 응집 입자에 포함되는 일차 입자의 직경이 250 nm 이하이면, 제조되는 다공성 고분자 기재층의 기공 크기가 작아지고 기공율이 낮아져서 상기 다공성 분리막을 사용하는 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 전압 효율이 낮아질 수 있다.

상기 친수성 건식 실리카 및 상기 소수성 건식 실리카 각각의 BET 비표면적은 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

구체적으로, 상기 친수성 건식 실리카는 최종 제조되는 다공성 고분자 기재층의 내부로 전해액의 분리보다 용이하게 침투할 수 있도록 하며,

상기 소수성 건식 실리카는 양극 전해액에 용해된 브롬의 크로스오버 현상을 최소화 할 수 있다.

상기 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카 각각을 단독으로 폴리올레핀계 수지 및 가소제와 혼합하여 제조되는 다공성 고분자 기재층에서
5 는 10%이상, 또는 50%에 달하는 자가 방전율이 나타나는 문제점이 있다.

상기 다공성 고분자 기재층은 상기 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물 10 중량% 내지 60중량%를 포함할 수 있다.

상기 다공성 고분자 기재층 중 상기 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물의 함량이 너무 작으면, 제조되는 다공성 고분자 기재층의 기공 크기가 작아지고 기공율이 낮아져서 상기 다공성 분리막을 사용하는 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 전압 효율이 낮아질 수 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 기재층 중 상기 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물의 함량이 너무 높으면, 제조되는 다공성 고분자 기재층의 기공 크기 및 기공율이 과다하게 커져서 상기 다공성 분리막을 사용하는 아연-브
10 롬 레독스 흐름 전지에서 자가 방전율이 크게 증가할 수 있다.

상기 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물은 상기 친수성 건식 실리카 1 중량% 내지 30 중량%와 상기 소수성 건식 실리카 1 중량% 내지 30 중량%를 포함할 수 있다.

상기 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물에서, 상기 소수성 건식 실리카 대비 상기 친수성 건식 실리카의 중량비가 4 내지 0.2,
20 또는 2 내지 0.5일 수 있다. 상기 소수성 건식 실리카 대비 상기 친수성 건식 실리카의 중량비란, 상기 친수성 건식 실리카의 중량을 상기 소수성 건식 실리카의 중량으로 나눈 값을 의미한다.

상기 소수성 건식 실리카 대비 상기 친수성 건식 실리카의 중량비가
25 너무 낮으면, 제조되는 다공성 고분자 기재층 내부로 전해액이 침투가 어려워질 수 있다. 또한, 상기 소수성 건식 실리카 대비 상기 친수성 건식 실리카의 중량비가 너무 높으면, 양극 전해액에 용해된 브롬의 크로스오버 현상이 과다하게 발생할 수 있다.

상기 친수성 건식 실리카는 표면에 친수성 작용기가 결합된 건식 실리카일 수 있다. 구체적으로, 상기 친수성 건식 실리카는 하이드록실기, 카
30 리카일 수 있다.

르복실기, 에테르기, 설펜이드기, 에스테르기, 에톡시기, 포스포닐기, 포스포닐기, 설펜기, 설펜기, 설펜산기, 설펜산기, 인산기, 아인산기, 아미노기, 아미드기, 4차 암모늄기, 및 4차 포스포늄기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 친수성 작용기가 결합된 건식 실리카 입자를 포함할 수 있다.

- 5 또한, 상기 소수성 건식 실리카는 표면에 소수성 작용기가 결합된 건식 실리카일 수 있다. 상기 소수성 건식 실리카는 알킬(alkyl), 알케닐(alkenyl) 또는 알키닐(alkynyl)의 지방족 작용기, 지환족 작용기 또는 방향족 작용기를 포함한 소수성 작용기가 결합될 수 있으며, 보다 구체적으로 탄소수 1 내지 30의 지방족 작용기, 탄소수 4 내지 30의 지환족 작용기, 탄소수 6 내지 40의 방향족 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 소수성 작용기가 결합된 건식 실리카 입자를 포함할 수 있다.

- 10 또한, 상기 다공성 고분자 기재층은 가소제를 더 포함할 수 있다. 상기 가소제는 1 이하의 비중 및 200cp 이하의 점도를 갖는 미네랄 오일일 수 있다. 상기 미네랄 오일의 점도가 너무 높으면 혼합시 다른 성분과의 상용성이 저하될 수 있다.

상기 미네랄 오일의 구체적인 예가 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 유동 파라핀이나 파라핀 왁스 등의 탄화수소류, 프탈산디옥틸이나 프탈산디부틸 등의 에스테르류 등을 사용할 수 있다.

- 20 또한, 발명의 다른 구현예에 따르면, 폴리올레핀계 수지를 포함한 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 바인더 수지, 친수성 실리카 입자 및 친수성 고분자를 포함한 수지 조성물을 코팅하는 단계; 및 상기 친수성 고분자를 제거하는 단계;를 포함하는 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법이 제공될 수 있다.

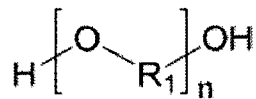
- 25 구체적으로, 상기 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법은 폴리올레핀계 수지를 포함한 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 바인더 수지, 친수성 실리카 입자 및 친수성 고분자를 포함한 수지 조성물을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.

- 30 상기 다공성 고분자 기재층, 바인더 수지, 친수성 실리카 입자에 대한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 포함한다.

상기 친수성 고분자는 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 형성되는 코팅층에 기공을 형성하는 역할을 할 수 있다. 상기 친수성 고분자의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 폴리알킬렌 옥사이드 화합물을 들 수 있다.

- 5 상기 폴리알킬렌 옥사이드 화합물은 하기 화학식1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[화학식1]



- 상기 화학식1에서, R₁은 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이며, n은 1 이상의 정수이다. 상기 알킬렌기는, 알케인(alkane)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등이 될 수 있다.

- 상기 폴리알킬렌 옥사이드 화합물의 보다 구체적인 예로는 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO)를 들 수 있다.

- 상기 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 수지 조성물을 코팅하는 단계에서, 상기 코팅방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 전기방사(electrospinning), 에어 전기방사(AES: Air Electrospinning), 전기분사(electrospray), 전기분사방사(electrobrown spinning), 원심전기방사(centrifugal electrospinning), 플래쉬 전기방사(flash-electrospinning) 등의 방법을 사용할 수 있다.

- 특히, 상기 코팅단계는 상기 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 수지 조성물을 전기방사하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 전기방사단계를 통해, 상기 다공성 고분자 기재층 상에 얇고 균일한 두께의 코팅층이 강한 결합을 통해 형성될 수 있다.

하기 도3을 참조하여 상기 전기방사법의 보다 구체적인 예를 들면, 방사 용액 탱크(10), 방사 용액(20), 방사 노즐(30), 외부 전원(40), 및 컬렉터 기관(50)을 포함한 전기 방사 장치(1)를 이용하여, 외부 전원(40)에 의하여 방사 노즐(30)이 양의 전압 또는 음의 전압으로 하전되고, 이에 따

라 방사 용액(20)도 하전되므로, 접지되거나 반대의 전압을 가지는 컬렉터
 기관(50)과 전압 차이가 발생된다. 외부 전원(40)에 의하여 방사 노즐(30)
 에 전압이 인가되면, 방사 노즐 (30)의 단부에서 방사 용액(20)은 테일러
 콘과 같은 원뿔형 형상을 가질 수 있다. 이때, 방사 노즐 (30)과 방사 용액
 5 (20) 사이에는 약 50000 V/m 내지 약 150000 V/m 범위의 전기장이 형성될
 수 있다. 상기 전압 차이에 의하여 방사 용액(20)은 컬렉터 기관(50)으로
 방사되어 수용될 수 있다. 이러한 방사 원리를 전기수력학적 잉크 방사
 (electro-hydro dynamic inkjet) 또는 전기방사(electro-spinning)으로 지
 칭할 수 있다.

10 예를 들어, 방사 용액(20)이 고분자 물질을 포함하는 용액인 경우에
 는, 방사 용액(20)은 선형 형태로 방사될 수 있다. 예를 들어, 인가되는 전
 압이 약 2500 V 이하에서는 선형 형태로 방사되고, 약 2500 V 초과에서는
 스프레이 형태로 방사될 수 있다.

상기 수지 조성물은 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 용매로는 상
 15 기 수지 조성물에 포함된 바인더 수지, 친수성 실리카 입자를 용해시켜 분
 산시킬 수 있는 용매를 사용할 수 있다. 상기 용매의 예를 들면, 디메틸포
 림아미드, 디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-피롤리디논(NMP), N-옥틸-
 피롤리디논, N-페닐-피롤리디논, 디메틸설폭시드(DMSO), 설펜, 카테콜,
 에틸 락테이트, 아세톤, 에틸 아세테이트, 부틸 카르비톨, 모노에탄올아민,
 20 부티롤 락톤, 디글리콜 아민, γ -부티롤락톤, 테트라히드로푸란(THF), 메틸
 포르메이트, 디에틸 에테르, 에틸 벤조에이트, 아세토니트릴, 에틸렌 글리
 콜, 디옥산, 메틸 카르비톨, 모노에탄올아민, 피리딘, 프로필렌 카르보네이
 트, 톨루엔, 데칸, 헥산, 헥산류, 크실렌류, 시클로헥산, 1H,1H,9H-퍼플루
 오로-1-노난올, 퍼플루오로-1,2-디메틸시클로부탄, 퍼플루오로-1,2-디메틸
 25 시클로헥산, 퍼플루오로헥산(류) 등의 유기 용매와 물 등이 사용될 수 있다.

또한, 상기 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방
 법은 상기 친수성 고분자를 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 친수성
 고분자를 제거하는 단계를 통해, 상기 코팅층에 미세기공이 형성될 수 있다.

상기 친수성 고분자를 제거하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아
 30 니며, 예를 들어, 물, 에탄올, 메탄올 등의 용매를 투입하는 방법을 사용할

수 있다.

또한, 상기 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법은 상기 코팅 단계 이전에, 1,000,000 내지 7,000,000의 중량평균분자량을 갖는 폴리올레핀계 수지; 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물; 및 가소제;를 포함한 조성물을 용융 혼합하여 펠렛화 하는 단계; 상기 펠렛을 압출하여 시트(sheet)상의 고분자 기재층을 제조하는 단계; 및 상기 고분자 기재층에서 가소제를 제거하여 다공성 고분자 기재층을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 조성물은 상기 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물 10 중량% 내지 60중량%; 상기 가소제 5 내지 90중량%; 및 잔량의 1,000,000 내지 7,000,000의 중량평균분자량을 갖는 폴리올레핀계 수지;를 포함할 수 있다.

구체적으로, 폴리올레핀계 수지; 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물; 및 가소제를 소정의 무게비로 준비하고, 상기 성분들을 150 내지 250℃ 범위의 온도에서 1 내지 60분 동안 혼합하고, 이러한 혼합물을 고형화하여 펠렛화 시키고, 상기 펠렛을 T-다이 등을 통해 시트 형상으로 성형함으로써 시트 상의 고분자 기재층을 제조할 수 있다.

상기 시트 형상으로 성형된 용융 압출물은 열전도체에 접촉시켜 수지의 결정화 온도보다 충분히 낮은 온도까지 냉각하는 것이 바람직하다. 특히, 상기 용융 압출물을 이송하여 시트형상으로 성형하기까지의 온도는 용융 혼련 공정의 설정 온도보다 고온으로 설정할 필요가 있다. 이는 용융 혼련 공정에서 미세하게 분산한 무기 입자가 시트 성형 과정에서 응집되는 것을 막아준다.

이와 같이 제조된 시트 상의 고분자 기재층은 염화메틸렌, 톨루엔, 에탄올, 아세톤 등의 유기 용매로 세척하여 미네랄 오일 등의 유기 성분을 제거하고 건조하여 다공성 고분자 기재층을 제조할 수 있다.

한편, 발명의 또다른 구현예에 따르면, 상기 다공성 분리막을 포함하는 아연-브롬 레독스 흐름 전지가 제공될 수 있다.

상기 레독스 흐름 전지는 산화상태가 각각 다른 활물질이 저장된 탱

크; 충/방전시 활물질을 순환시키는 펌프; 및 전극, 전해질 및 분리막으로
 분획되는 단위셀을 포함할 수 있으며, 상기 단위셀은 전극, 전해질 및 상기
 다공성 분리막을 포함한다.

상기 다공성 분리막에 관한 내용은 상기 일 구현예에 관하여 상술한
 5 내용을 포함한다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 아연-브롬 레독스 흐름 전지에 적용시 내구성이
 향상되며, 전해액에 대한 흡습성이 높고, 양극과 음극 전해액 간의 이온의
 크로스 오버 현상을 방지하여 전지 효율을 향상시킬 수 있는 아연-브롬 레
 10 독스 흐름 전지의 다공성 분리막, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분
 리막의 제조 방법 및 아연-브롬 레독스 흐름 전지가 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막의 표면과 단면의 FE-SEM
 이미지를 나타낸 것이다.

15 도 2는 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막의 시간에 따른 접촉각
 변화를 나타낸 것이다.

도3은 실시예의 분리막을 제조하기위한 전기방사법을 개략적으로 나
 타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

20 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시
 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하
 여 한정되는 것은 아니다.

<제조예: 레독스 흐름전지 다공성 분리막의 기재층 제조>

25 중량평균분자량(Mw)이 4,000,000인 고밀도 폴리에틸렌(롯데케미칼)을
 20 중량%, 일차 입자(primary particles)의 입경이 약 380 nm인 친수성 건
 식 실리카를 15 중량%, 일차 입자(primary particles)의 입경이 약 380nm인
 소수성 건식 실리카를 5 중량%, 가소제로서 유동 파라핀(미창석유공업 제조)
 을 60 중량%, 산화 방지제로서 펜타에리트리틸-테트라키스-[3-(3,5-디-t-부
 30 틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 0.3 중량% 첨가한 것을 수퍼믹서로

혼합하였다.

이때, 상기 친수성 건식 실리카는 표면에는 하이드록실기가 결합된 건식 실리카(BET 비표면적 약 25 m²/g, 응집 입자의 직경 약 30 μm)를 사용하였고, 상기 소수성 건식 실리카는 표면에는 지방족 작용기가 결합된 건식 실리카(BET 비표면적 약 25 m²/g, 응집 입자의 직경 약 30 μm)를 사용하였다.

상기 얻어진 혼합물을 2축 동방향 스크류식 압출기 피드로에 공급하였다. 압출기에 있어서의 용융 혼련 조건은 설정 온도 210℃, 스크류 회전수 160 rpm에서 행하였다.

상기 용융 혼합물을 각각 230 ℃의 온도로 설정된 T-다이를 거친 후, 표면 온도 80℃로 제어된 롤 사이에 압출하여, 두께 600 μm의 시트 형상의 분리막을 얻었다.

그리고, 고정틀에 분리막을 고정한 후, 실온에서 10분간 염화메틸렌에 함침하여 가소제를 추출하여 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막을 제조하였다.

<비교제조예1 내지 2: 레독스 흐름전지 다공성 분리막의 기재층 제조>

비교제조예1

일차 입자(primary particles)의 입경이 약 380 nm인 친수성 건식 실리카를 20 중량%, 일차 입자(primary particles)의 입경이 약 380nm인 소수성 건식 실리카를 0 중량% 사용한 점을 제외하고, 제조예1과 동일한 방법으로 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막을 제조하였다.

비교제조예2

일차 입자(primary particles)의 입경이 약 380 nm인 친수성 건식 실리카를 0 중량%, 일차 입자(primary particles)의 입경이 약 380nm인 소수성 건식 실리카를 20 중량% 사용한 점을 제외하고, 제조예1과 동일한 방법으로 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막을 제조하였다.

<실시예 1 내지 2: 레독스 흐름 전지의 분리막 제조>

실시예1

폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 및 다공성 실리카(BET 비표면적 약 80 m²/g, 응집 입자의 최대직경 약 20 μm)를 하기 표1의 함량으로 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다.

상기 수지 조성물을 상기 제조예의 기재층 단면에 전기방사하여, 기재층 상에 두께 5.67μm의 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다.

실시예2

상기 다공성 실리카 대신 표면에 하이드록실기가 결합된 실리카(BET 비표면적 약 80 m²/g, 응집 입자의 최대직경 약 20 μm)를 사용한 점을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 분리막을 제조하였다.

<비교예 1 내지 2: 레독스 흐름 전지의 분리막 제조>비교예1

상기 제조예의 기재층을 분리막으로 사용하였다.

비교예2

상기 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)로만 이루어진 수지 조성물을 사용한 점을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 분리막을 제조하였다.

【표 1】

실시예 및 비교예의 코팅층 형성용 수지 조성물 조성(단위: 중량%)

구분	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
PVDF	56.6	56.6	-	100
다공성 실리카	24.5	-	-	-
표면에 하이드록실기가 결합된 실리카	-	24.5	-	-
PEO	18.9	18.9	-	-

<실험예 : 실시예 및 비교예에서 얻어진 레독스 흐름 전지의 분리막의 물성 측정>

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 레독스 흐름 전지의 분리막의 물
5 성을 하기 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 표1 및 표2에 각각 나타내었다.

실험예1: 표면 및 단면 분석

상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 내지 2에서 제조된 레독스 흐름 전
10 지의 분리막에 대하여, 표면 및 단면을 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 분석하고, 그 결과를 하기 도1에 기재하였다.

표면 분석을 위한 샘플 준비 방법으로는, 5 mm X 5 mm의 적당량의 분리막 샘플을 Pt coating을 1회 진행 한 후 고배율로 분석하는 방법을 사용하였다.

15 단면 분석을 위한 샘플 준비 방법으로는, Leica EM TIC 3X 장비를 이용하여 저온 영하 120℃에서 분리막을 절단하고, Pt coating 1회 진행 후 고배율로 분석하는 방법을 사용하였다.

그 결과, 하기 도1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 2에서 제조된 분리막은 표면에 미세한 기공이 형성된 반면, 비교예 2에서 제조된 분리막
20 은 기공이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

또한, 실시예1에서 제조된 분리막의 단면을 분석한 결과, 5.67 μ m두께의 균일한 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

실험예2 : 접촉각 측정

25 상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 내지 2에서 제조된 레독스 흐름 전지의 분리막에 대하여, SEO사의 phoenix-300을 이용하여, Zn-Br 전해액 2 μ L을 표면에 떨어뜨린 순간부터 0.5 sec 마다 접촉각을 측정하고, 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다.

하기 도2에 나타난 바와 같이, 일정 시간이 지난 후 비교예2 에 비해
30 실리카를 사용한 실시예 1, 2에서 접촉각이 감소하여 친수성이 향상되었으

며, 비교예 1과는 동등한 수준의 접촉각을 보였다.

이에, 상기 실시예에서 제조한 분리막 표면의 친수성이 확보되어, 전해액과의 접촉시 큰 영향을 미치지 않는다는 점을 확인할 수 있었다.

5 실험예3 : 충방전시 전하량 효율 및 에너지 효율 측정

상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 에서 제조된 레독스 흐름 전지의 분리막을 적용한 아연-브롬 화학흐름전지에 대하여, 충방전 1회 진행 후 1회 스트립핑을 1 Cycle로 설정하여, 하기 수학적식2에 의해 전하량 효율을 측정하고, 그 결과를 하기 표2 에 기재하였다.

10 이 때, 충방전기는 Wonatec 제품을 사용하였고, 상온 조건하에서 시스템 총 충전량 2.98Ah, 전해액 이용률 40%(SOC 40), 충전 20mA/cm², 방전 20mA/cm², 0.01V미만의 전압 조건으로 측정하였다.

[수학적식2]

15 전하량 효율 (Coulombic Efficiency, CE) = 방전용량(Ah)/충전용량(Ah) x 100

실험예4 : 기공 평균 직경 측정

20 상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 에서 제조된 레독스 흐름 전지 분리막에 대해 Porosimeter(Micromeritics, Autopore IV 9500)를 이용하여 평균 기공 직경을 측정하고, 그 결과를 하기 표2 에 기재하였다.

측정 시, 압력 범위는 0.5 내지 60,000 psi이며, 150℃에서 두 시간 동안 전처리 후 측정을 실시하였다.

【표 2】

25 실시예 및 비교예에서 제조한 분리막의 실험예 결과

구분	전하량 효율(%)	기공 최소 직경(nm)	기공 최대 직경(nm)	기공 평균 직경(nm)
실시예1	85.77	63.2	102	65.8
실시예2	76.29	73.0	99	89.1
비교예1	85.56	16.2	95.5	23.4

상기 표2에 나타난 바와 같이, 기공의 평균 직경이 50 내지 100 nm인 범위에 있는 실시예는 낮은 브롬 투과도를 나타내어 아연 이온(Zn^{2+})이나 브롬 이온(Br^-) 등 일정 크기 이하의 작은 화학종은 선택적으로 투과할 수 있으며, 브롬(Br_2) 등 일정 크기를 초과하는 화학종의 이동을 효과적으로 차단하는 선택적 투과성을 나타냄으로써, 자기 방전에 의한 효율 저하를 방지할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

상기 비교예1의 경우 기공의 평균 직경이 23.4nm로 지나치게 작아짐에 따라, 분리막의 저항이 높아져 에너지효율(전압효율)이 감소될 수 있다.

10 추가로, 상기 제조예 및 비교제조예에서 얻어진 레독스 흐름 전지의 다공성 기재층의 물성을 하기 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 표3 및 표4에 각각 나타내었다.

실험예 5 : 제조예 및 비교제조예의 다공성 기재층의 자가방전을

15 상기 제조예 및 비교제조예 각각에서 제조된 다공성 기재층을 이용하여 동일한 전해질 및 전극 사용하여 전지를 제조한 이후에 단전지 장치를 이용하여 충전후 24시간 방치 후 방전을 하여 에너지 효율 감소 정도를 측정하는 방법으로 측정하였다.

20 【표 3】

제조예 및 비교제조예의 실험예5 결과

구분	친수성 실리카 (%)	소수성 실리카 (%)	자가방전을 (%)
비교제조예1	20	0	50
비교제조예2	0	20	15
제조예	15	5	-

실험예 6 : 제조예 및 비교제조예의 다공성 기재층의 전기저항 측정

25 전기저항 측정셀을 제작한 후, 충전 상태(state of charge) 0%일 때의 Zn/Br 전해액에 저항을 측정하고 다공성 기재층을 삽입한 상태에서 충전 상태(state of charge) 0%일 때의 Zn/Br 전해액에 저항을 측정하여, 상기 2

개 측정 값이 차이를 구하여 다공성 기재층을 전기 저항을 구하였다.

실험예 7 : 제조예 및 비교제조예의 다공성 기재층의 브롬 투과도 측정

- 5 양극에는 충전 상태(SOC) 100%의 전해액 (브롬 함유)을 충전하고, 음극에는 충전 상태(SOC) 100%의 전해액(브롬 미함유)를 충전한 후, 시간에 따라 양극에서 음극으로 넘어오는 브롬양을 적정을 통하여 농도로 확인하였다.

- 10 양극에는 충전 상태(SOC) 100%의 전해액 (브롬 함유)을 충전하고, 음극에는 충전 상태(SOC) 100%의 전해액(브롬 미함유)를 충전한 후, 시간에 따라 양극에서 음극으로 넘어오는 브롬양을 적정을 통하여 농도로 확인하였다.

- Br₂ 몰농도 계산

- 15
$$[\text{Br}_2 \text{ 몰농도}] = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 부피}] \times [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 몰농도}] / [\text{Sample 용액 부피}] \times 2 = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 부피}] \times 0.1\text{M} / [\text{Sample 용액 부피}] \times 2$$

적정액은 Na₂S₂O₃를 사용하였으며 색깔이 노란색에서 무색으로 변할 때에 적정액 양을 측정하여 위에 공식을 통하여 브롬 몰농도를 확인하였다.

20 【표 4】

제조예 및 비교제조예의 실험예6 및 7 결과

구분	저항 (Ω cm)	브롬 투과율 (x10 ⁻⁸ mol Br ₂ /sec cm ²)
비교제조예1	4.5	4.5 x 10 ⁻⁸
비교제조예2	5.3	2.0 x 10 ⁻⁸
제조예	4.6	4.0 x 10 ⁻⁸

- 25 상기 표4에 나타난 바와 같이, 특정 중량평균분자량 범위의 폴리올레핀 수지와 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물을 미네랄 오일에 혼합하여 제조된 제조예의 다공성 기재층을 사용하면, 비교제조예들에 비하여 낮은 저항 및 브롬 투과율을 나타낸다는 점을

확인할 수 있었다.

즉, 제조예의 다공성 기재층을 이용하면 보다 낮은 저항을 갖는 분리막을 제공할 수 있으며, 이러한 제조예의 다공성 기재층은 브롬의 투과도를 낮추어 양극과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버 및 전지의 에너지 밀도 5 도의 저하 현상을 최소화 할 수 있고, 이에 따라 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 수명을 증대할 수 있다.

【청구범위】

【청구항 1】

- 폴리올레핀계 수지를 포함한 다공성 고분자 기재층; 및
 상기 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 형성되고, 바인더 수지
 5 및 친수성 실리카 입자를 포함한 코팅층;을 포함하고,
 상기 코팅층에는 10 nm 내지 500 nm의 평균 직경을 갖는 미세 기공이
 형성된, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 2】

- 10 제1항에 있어서,
 상기 코팅층의 두께는 0.1 μm 내지 50 μm 인, 아연-브롬 레독스 흐름
 전지의 다공성 분리막.

【청구항 3】

- 15 제1항에 있어서,
 상기 기재층 두께 100 μm 에 대하여, 코팅층의 두께가 0.1 μm 내지 5
 μm 인, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 4】

- 20 제1항에 있어서,
 상기 다공성 고분자 기재층 및 코팅층을 각각 1이상 포함하는, 아연-
 브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 5】

- 25 제1항에 있어서,
 상기 친수성 실리카 입자는 하이드록실기, 카르복실기, 에테르기, 설
 파이드기, 에스테르기, 에톡시기, 포스포닐기, 포스포닐기, 설포닐기, 설피
 닐기, 설포산기, 설피산기, 인산기, 아인산기, 아미노기, 아미드기, 4차 암
 모늄기, 및 4차 포스포늄기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 친수성
 30 작용기가 결합된 실리카 입자를 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의

다공성 분리막.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

- 5 상기 친수성 실리카 입자의 BET 비표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 인,
아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

- 10 상기 친수성 실리카 입자는 최대직경이 10 nm 내지 $80 \mu\text{m}$ 인 응집 입
자를 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 8】

제7항에 있어서,

- 15 상기 친수성 실리카 입자에 포함된 응집 입자는 1 nm 내지 500 nm 의
직경을 갖는 일차 입자(primary particles)를 포함하는, 아연-브롬 레독스
흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 9】

- 20 제1항에 있어서,

- 상기 바인더 수지는 폴리에테르술폰(PES), 셀룰로오스계 고분자, 폴
리아마이드계 고분자, 폴리술폰(PSf), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리에테르에
테르케톤(PEEK), 폴리비닐라이덴 플로라이드 (PVDF), 폴리테트라플루오로에
틸렌(PTFE), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 폴리비
25 닐라이덴 클로라이드(PVDC)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하
는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

- 30 상기 코팅층은 바인더 수지 100 중량부에 대하여, 상기 친수성 실리

카 입자 20 중량부 내지 70 중량부를 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 11】

5 제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재층은 상기 폴리올레핀계 수지에 분산된 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물을 더 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

10 【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재층은 폴리올레핀계 수지 100 중량부 대비 상기 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물 10 중량부 내지 200 중량부를 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

15

【청구항 13】

제11항에 있어서,

상기 소수성 건식 실리카 대비 상기 친수성 건식 실리카의 중량비가 0.2 내지 4인, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

20

【청구항 14】

제11항에 있어서,

상기 친수성 건식 실리카 및 상기 소수성 건식 실리카 각각은 최대직경이 10 nm 내지 50 μ m인 응집 입자를 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

25

【청구항 15】

제14항에 있어서,

상기 친수성 건식 실리카 및 상기 소수성 건식 실리카 각각에 포함되는 응집 입자는 250 nm 내지 500 nm의 직경을 갖는 일차 입자(primary

30

particles)를 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 16】

제11항에 있어서,

- 5 상기 친수성 건식 실리카 및 상기 소수성 건식 실리카 각각의 BET 비 표면적은 1 m²/g 내지 500 m²/g인, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 17】

- 10 제11항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재층은 10 nm 내지 200 nm의 최대 직경을 갖는 미세 기공을 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막.

【청구항 18】

- 15 폴리올레핀계 수지를 포함한 다공성 고분자 기재층의 적어도 일면에 바인더 수지, 친수성 실리카 입자 및 친수성 고분자를 포함한 수지 조성물을 코팅하는 단계; 및

상기 친수성 고분자를 제거하는 단계;를 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법.

20

【청구항 19】

제18항에 있어서,

상기 친수성 고분자는 폴리알킬렌 옥사이드 화합물을 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법.

25

【청구항 20】

제18항에 있어서,

상기 코팅 단계 이전에,

- 1,000,000 내지 7,000,000의 중량평균분자량을 갖는 폴리올레핀계 수지; 친수성 건식 실리카 및 소수성 건식 실리카의 혼합물; 및 가소제;를 포
- 30

함한 조성물을 용융 혼합하여 펠렛화 하는 단계;

상기 펠렛을 압출하여 시트(sheet)상의 고분자 기재층을 제조하는 단계; 및

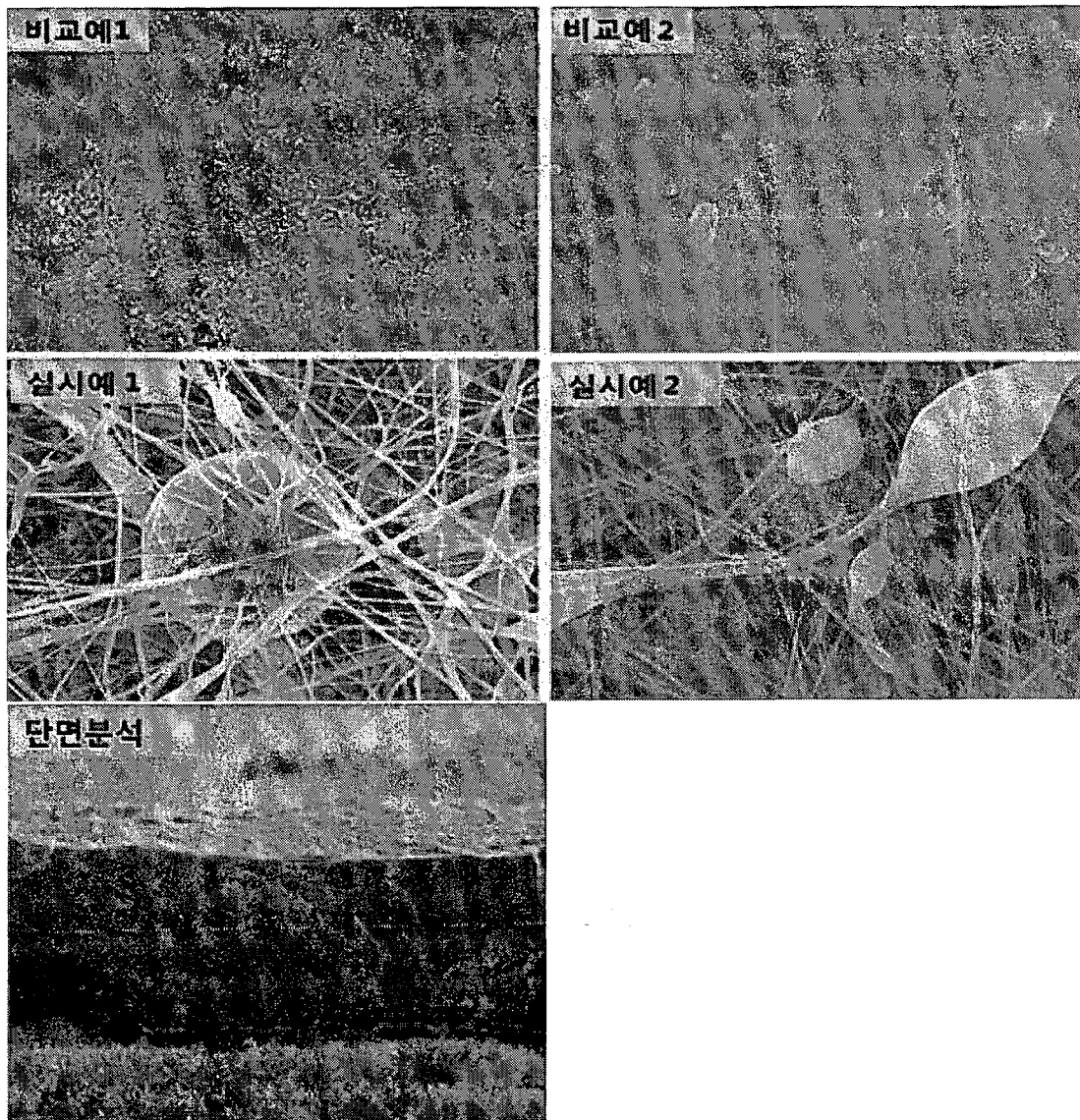
- 5 상기 고분자 기재층에서 가소제를 제거하여 다공성 고분자 기재층을 제조하는 단계를 더 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지의 다공성 분리막의 제조 방법.

【청구항 21】

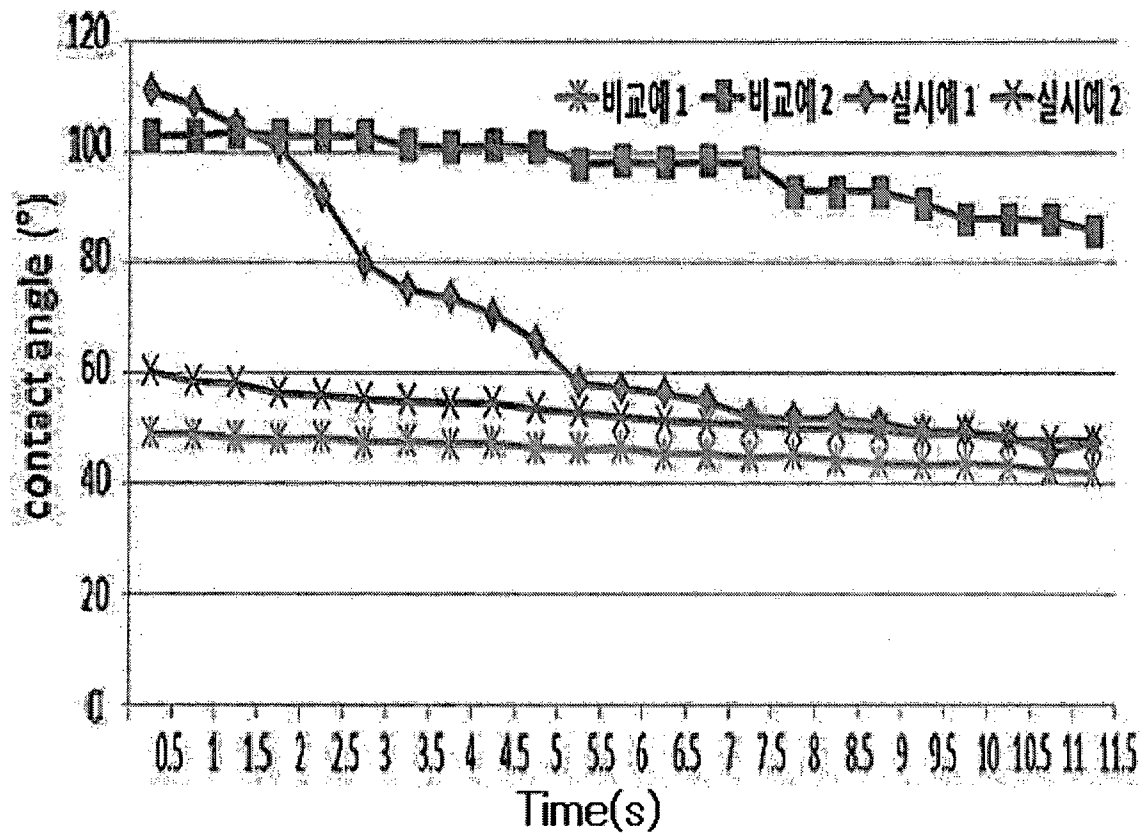
제1항의 다공성 분리막을 포함하는, 아연-브롬 레독스 흐름 전지.

【도면】

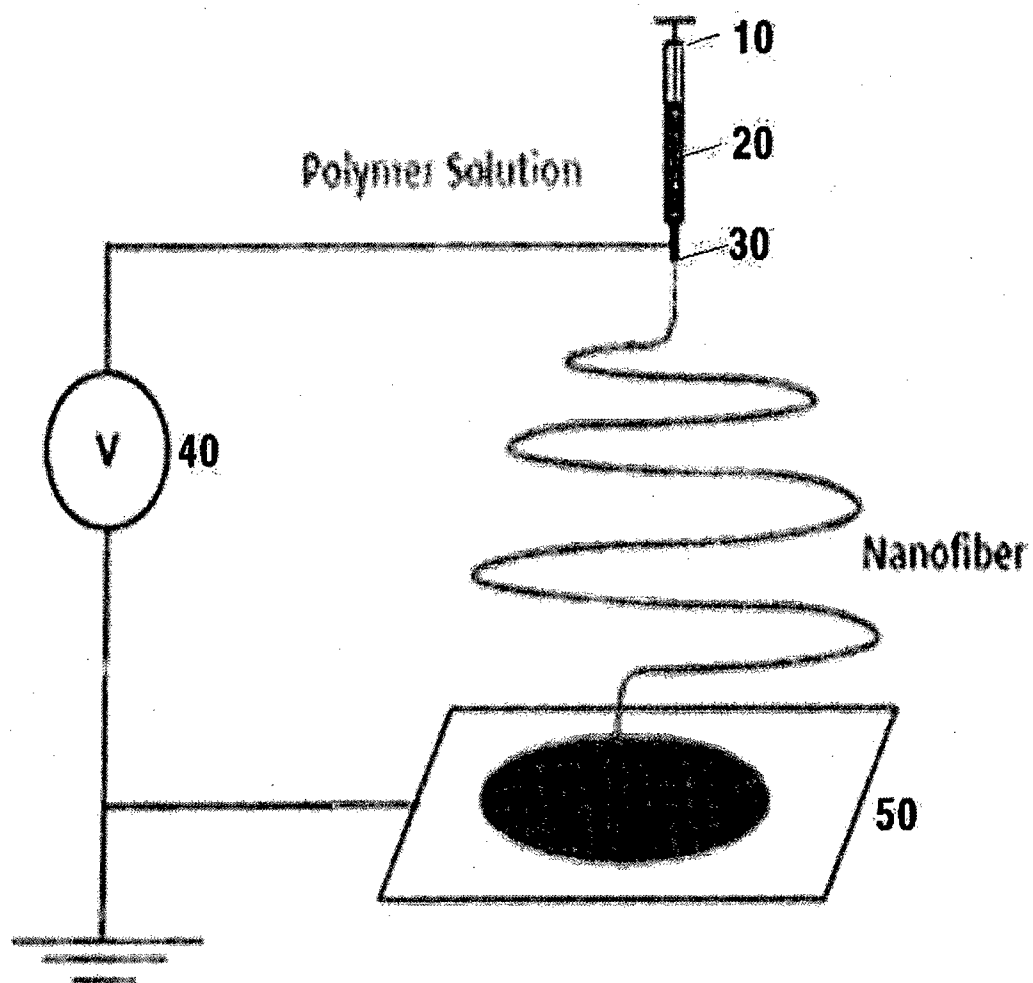
【도 1】



【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/010589**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 8/0245(2016.01)i, H01M 8/18(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 8/0245; H01M 8/18; H01M 2/16; C08K 3/36; C08J 9/35; C08J 9/22; H01M 8/02; H01M 8/10; C08L 23/00; H01M 10/02

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: redox flow battery, zinc-bromide, pore, silica, silicon dioxide, coating layer, separator, membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0061706 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 05 June 2015 See abstract; paragraphs [0022]-[0049], [0120] and [0121]; and claims 1 and 10.	1-21
Y	KR 10-2013-0059783 A (W-SCOPE KOREA CO., LTD.) 07 June 2013 See abstract; paragraphs [0017]-[0058]; table 1; and claims 1-9.	1-21
Y	KR 10-2009-0053832 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 27 May 2009 See abstract; paragraphs [0071]-[0109], [0163]; and claims 1, 6, 9, 19.	11-17,20
Y	JP 2005-353534 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 22 December 2005 See paragraphs [0024]-[0033].	18-20
Y	KR 10-2014-0068607 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 09 June 2014 See abstract; and claims 1, 8.	20



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

21 NOVEMBER 2016 (21.11.2016)

Date of mailing of the international search report

21 NOVEMBER 2016 (21.11.2016)

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/KR2016/010589

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0061706 A	05/06/2015	KR 10-1568358 B1	05/11/2015
KR 10-2013-0059783 A	07/06/2013	KR 10-1330675 B1	12/11/2013
KR 10-2009-0053832 A	27/05/2009	CN 101516975 A	26/08/2009
		CN 101516975 B	27/06/2012
		EP 2065432 A1	03/06/2009
		EP 2065432 B1	09/11/2011
		JP 5172683 B2	27/03/2013
		US 2010-0009265 A1	14/01/2010
		US 2016-0181584 A1	23/06/2016
		WO 2008-035674 A1	27/03/2008
JP 2005-353534 A	22/12/2005	NONE	
KR 10-2014-0068607 A	09/06/2014	KR 10-1433233 B1	18/08/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/0245(2016.01)i, H01M 8/18(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/0245; H01M 8/18; H01M 2/16; C08K 3/36; C08J 9/35; C08J 9/22; H01M 8/02; H01M 8/10; C08L 23/00; H01M 10/02 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: 레독스 흐름 전지, 아연-브롬, 기공, 실리카, 이산화규소, 코팅층, 분리막, 멤브레인																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2015-0061706 A (롯데케미칼 주식회사) 2015.06.05 요약; 단락 [0022]-[0049], [0120] 및 [0121]; 및 청구항 1 및 10 참조.</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2013-0059783 A (더블유스코프코리아 주식회사) 2013.06.07 요약; 단락 [0017]-[0058]; 표 1; 및 청구항 1-9 참조.</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2009-0053832 A (아사히 가세이 케미칼즈 가부시카가이샤) 2009.05.27 요약; 단락 [0071]-[0109], [0163]; 및 청구항 1, 6, 9, 19 참조.</td> <td>11-17, 20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2005-353534 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 2005.12.22 단락 [0024]-[0033] 참조.</td> <td>18-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2014-0068607 A (롯데케미칼 주식회사) 2014.06.09 요약; 및 청구항 1, 8 참조.</td> <td>20</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-2015-0061706 A (롯데케미칼 주식회사) 2015.06.05 요약; 단락 [0022]-[0049], [0120] 및 [0121]; 및 청구항 1 및 10 참조.	1-21	Y	KR 10-2013-0059783 A (더블유스코프코리아 주식회사) 2013.06.07 요약; 단락 [0017]-[0058]; 표 1; 및 청구항 1-9 참조.	1-21	Y	KR 10-2009-0053832 A (아사히 가세이 케미칼즈 가부시카가이샤) 2009.05.27 요약; 단락 [0071]-[0109], [0163]; 및 청구항 1, 6, 9, 19 참조.	11-17, 20	Y	JP 2005-353534 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 2005.12.22 단락 [0024]-[0033] 참조.	18-20	Y	KR 10-2014-0068607 A (롯데케미칼 주식회사) 2014.06.09 요약; 및 청구항 1, 8 참조.	20
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-2015-0061706 A (롯데케미칼 주식회사) 2015.06.05 요약; 단락 [0022]-[0049], [0120] 및 [0121]; 및 청구항 1 및 10 참조.	1-21																		
Y	KR 10-2013-0059783 A (더블유스코프코리아 주식회사) 2013.06.07 요약; 단락 [0017]-[0058]; 표 1; 및 청구항 1-9 참조.	1-21																		
Y	KR 10-2009-0053832 A (아사히 가세이 케미칼즈 가부시카가이샤) 2009.05.27 요약; 단락 [0071]-[0109], [0163]; 및 청구항 1, 6, 9, 19 참조.	11-17, 20																		
Y	JP 2005-353534 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 2005.12.22 단락 [0024]-[0033] 참조.	18-20																		
Y	KR 10-2014-0068607 A (롯데케미칼 주식회사) 2014.06.09 요약; 및 청구항 1, 8 참조.	20																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 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 2016년 11월 21일 (21.11.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 11월 21일 (21.11.2016)																		
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 																		

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2016/010589

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0061706 A	2015/06/05	KR 10-1568358 B1	2015/11/05
KR 10-2013-0059783 A	2013/06/07	KR 10-1330675 B1	2013/11/12
KR 10-2009-0053832 A	2009/05/27	CN 101516975 A	2009/08/26
		CN 101516975 B	2012/06/27
		EP 2065432 A1	2009/06/03
		EP 2065432 B1	2011/11/09
		JP 5172683 B2	2013/03/27
		US 2010-0009265 A1	2010/01/14
		US 2016-0181584 A1	2016/06/23
		WO 2008-035674 A1	2008/03/27
JP 2005-353534 A	2005/12/22	없음	
KR 10-2014-0068607 A	2014/06/09	KR 10-1433233 B1	2014/08/18