

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 5월 2일 (02.05.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/091061 A1

(51) 국제특허분류:

G01N 25/02 (2006.01)

G01N 27/02 (2006.01)

G01N 27/26 (2006.01)

G01R 19/00 (2006.01)

G01R 29/24 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/016868

(22) 국제출원일:

2023년 10월 27일 (27.10.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0140898 2022년 10월 28일 (28.10.2022) KR

10-2023-0096347 2023년 7월 24일 (24.07.2023) KR

(71) 출원인: 이화여자대학교 산학협력단 (EWH A UNIVERSITY - INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) [KR/KR]; 03760 서울특별시 서대문구 이화여대길 52, Seoul (KR). 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김병권 (KIM, Byung-Kwon); 07217 서울특별시 영등포구 당산로 41길 23, 103동 1504호, Seoul (KR). 송수아 (SONG, Sua); 03760 서울특별시 서대문구 이화여대길 52, Seoul (KR). 이진희 (LEE, Jin

Hee); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

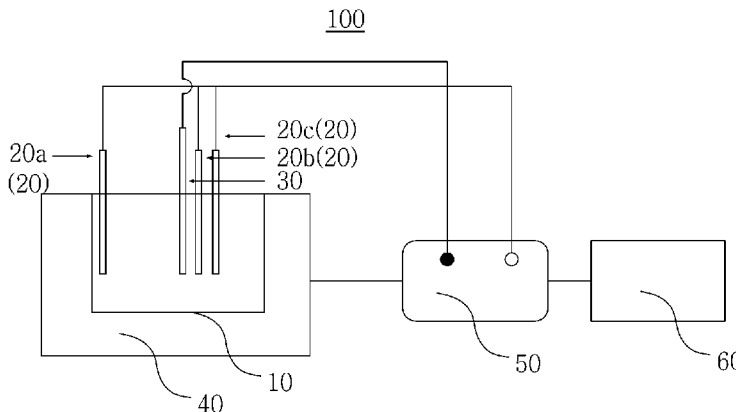
(74) 대리인: 특허법인 천지 (IPCJ PATENT & LAW FIRM); 06224 서울특별시 강남구 논현로76길 24, 2층(역삼동, 신한빌딩), Seoul (KR).

(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, MU, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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).

(54) Title: DEVICE FOR THERMOAMPEROMETRY AND THERMOCOULOMETRY, AND ANALYSIS METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 열전류법과 열전하법을 위한 장치 및 이를 이용한 분석방법



(57) Abstract: A device for thermoamperometry and thermocoulometry and an analysis method are provided. One aspect of the present invention provides a device for thermoamperometry and thermocoulometry, comprising: a chamber filled with a measurement solution containing a target substance and an electrolyte; an electrode unit immersed in the measurement solution; a temperature adjustment unit for controlling the temperature of the measurement solution; a temperature measurement unit spaced apart from the electrode unit and immersed in the measurement solution; and a control unit connected to the temperature measurement unit and the electrode unit.

(57) 요약서: 열전류법과 열전하법을 위한 장치 및 분석방법이 제공된다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 대상물질 및 전해질을 포함하는 측정용액이 내부에 채워진 챔버; 상기 측정용액에 침지된 전극부; 상기 측정용액의 온도를 조절하는 온도조절부; 상기 전극부와 서로 이격되며 상기 측정용액에 침지된 온도측정부; 및 상기 온도측정부 및 상기 전극부와 연결된 제어부;를 포함하는, 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 제공한다.

[다음 쪽 계속]



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 열전류법과 열전하법을 위한 장치 및 이를 이용한 분석방법

기술분야

- [1] 본 발명은 열전류법(Thermoamperometry)과 열전하법(Thermocoulometry)을 위한 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로 열전류법과 열전하법을 위한 장치 및 이를 이용한 분석방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 외부 자극에 의해 다양한 물리적 또는 화학적 변화가 발생하는 고분자를 자극 감응성 고분자(Stimuli responsive polymers)라고 한다. 이러한 자극 감응성 고분자는 온도, 빛, pH, 자기장 및 이온 강도 등 주위환경의 매개 변수에 작은 변화에 응답할 수 있다.
- [3] 특히, 온도 변화에 반응하는 열감응성 고분자는 자극의 세기 조절이 용이한 장점이 있어, 약학 또는 바이오 분야 등 광범위하게 응용되고 있다. 열감응성 고분자는 주로 UCST(Upper critical solution temperature) 고분자와 LCST(Lower critical solution temperature) 고분자로 구분될 수 있다. 이 중, LCST 고분자는 합성에 대해서 많은 연구가 수행되어 왔다.
- [4] 한편, 열감응성 고분자의 상전이 거동을 분석하기 위해 운점온도(Cloud temperature; T_{cp})가 사용되고 있다. 이러한 운점온도를 분석하기 위한 방법으로 통상의 NMR, DLS 또는 UV-vis 스펙트럼 등의 분석방법이 이용되고 있지만 분석 속도가 느리거나 정확히 상전이 온도를 분석하기 어려운 문제점이 있었고, 상전이 지점 이상에서 응집된 고분자의 물리화학적 특성에 관한 정보만 제공하는 한계점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 목적은 전기화학적 방법으로 다양한 대상물질의 전류 또는 전하를 측정할 수 있는 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명의 다른 목적은 측정용액의 온도에 관한 전류 또는 전하 데이터를 출력할 수 있는 분석방법을 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 청구범위에 나타난 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1 측면에 따르면, 대상물질 및 전해질을 포함하는 측정용액이 내부에 채워진 챔버; 상기 측정용액에 침지된 전극부; 상기 측정용액의 온도를 조절하는 온도조절부; 상기 전극부와 서로 이격되며 상기 측정용액에 침지된 온도측정부; 및 상기 온도측정부 및 상기 전극부와 연결된 제어부; 를 포함하는, 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 제공한다.
- [9] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 상기 제1 측면에 있어서 상기 대상물질은 전도성 물질 및 비전도성 물질 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [10] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 상기 제2 측면에 있어서 상기 대상물질은 비전도성 물질을 포함하고 상기 측정용액은 산화환원종을 더 포함할 수 있다.
- [11] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 대상물질은 열감응성 고분자를 포함할 수 있다.
- [12] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 상기 제4 측면에 있어서 상기 열감응성 고분자는, LCST(Lower critical solution temperature) 고분자를 포함할 수 있다.
- [13] 본 발명의 제6 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 전극부는, 서로 이격된 작업전극 및 기준전극을 포함할 수 있다.
- [14] 본 발명의 제7 측면에 따르면, 상기 제6 측면에 있어서 상기 전극부는 상대전극을 더 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명의 제8 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제7 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 제어부와 연결된 출력부를 더 포함할 수 있다.
- [16] 본 발명의 제9 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제8 측면 중 어느 하나에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용한 분석방법으로, 시간에 따른 상기 측정용액의 온도에 관한 제1 데이터가 출력되는 단계; 시간에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제2 데이터가 출력되는 단계; 및 상기 제1 및 제2 데이터에 기반하여 상기 측정용액의 온도에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제3 데이터가 출력되는 단계; 를 포함하는, 분석방법을 제공한다.
- [17] 상기 과제의 해결 수단은, 본 발명의 특징을 모두 열거한 것은 아니다. 본 발명의 다양한 특징과 그에 따른 장점과 효과는 아래의 구체적인 실시예를 참조하여 보다 상세하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 효과

- [18] 본 발명의 일 측면(Aspect)에 따르면, 전기화학적 방법으로 다양한 대상물질의 전류 또는 전하를 측정할 수 있는 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 제공할 수 있다.
- [19] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 측정용액의 온도에 관한 전류 또는 전하 데이터를 출력할 수 있는 분석방법을 제공할 수 있다.
- [20] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 나타낸 모식도이다.
- [22] 도 2a는 전해질, 안트라센 및 PES_{10} 를 포함하는 측정용액을 25 내지 70°C 에서 가열하는 동안 도출된 전류-온도(i - T) 그래프이고, 도 2b는 작업전극의 표면에서 일어나는 전류의 변화를 3단계로 구분하여 나타낸 모식도이다.
- [23] 도 3a는 온도에 따른 나이퀴스트 플롯이고, 도 3b는 온도에 따른 전류와 실수 임피던스 요소(Z')에 관한 그래프이다.
- [24] 도 4a 내지 4c는 열감응성 고분자(PES_{10})의 농도가 1.5mg/mL(a) , 2.5mg/mL(b) 및 4.0mg/mL(c) 인 경우, 각각에 대하여 전해질(Nbu_4TfO)의 농도를 25mM(i) , 50mM(ii) 및 100mM(iii) 로 달리함에 따른 전류-온도(i - T)에 관한 그래프이다.
- [25] 도 5a는 본 발명에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용하여 도출된 전해질의 농도에 따른 전기화학적 운점온도(T_{cep})에 관한 그래프이고, 도 5b는 UV-Vis 스펙트로미터를 이용하여 도출된 전해질의 농도에 따른 운점온도(T_{cp})에 관한 그래프이다.
- [26] 도 6a는 본 발명에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용하여 출력된, 시간(s)에 따른 측정용액의 전류(nA)에 관한 그래프이다.
- [27] 도 6b는 본 발명에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용하여 출력된, 시간(s)에 따른 측정용액의 온도($^{\circ}\text{C}$)에 관한 그래프이다.
- [28] 도 6c는 본 발명에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용하여 출력된, 측정용액의 온도($^{\circ}\text{C}$)에 따른 측정용액의 전류(nA)에 관한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥 상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [30] 본 명세서에서 용어 '내지'를 사용하여 나타낸 수치 범위는, 상기 용어의 앞과 뒤에 기재된 값을 각각 하한 값과 상한 값으로 포함하는 수치의 범위를 나타낸다. 임의의 수치범위의 상한과 하한으로의 수치 값이 각각 복수 개로 개시된 경우, 본 명세서에서 개시하는 수치의 범위는 복수의 하한 값 중 임의의 하나의 값 및 복수의 상한 값 중 임의의 하나의 값을 각각 하한 값 및 상한 값으로 하는 임의의 수치의 범위로 이해될 수 있다.
- [31] 본 명세서에서 "연결된다"의 의미는 직접적으로 연결되는 의미뿐만 아니라, 간접적으로 연결되는 의미까지 포괄하는 것으로 정의될 수 있다.
- [32] 본 명세서에서 "전도성 물질"은 도전율이 10^6 S/m 이상인 물질로 정의될 수 있고, "비전도성 물질"은 10^6 S/m 미만인 물질로 정의될 수 있다.
- [33] **1. 열전류법과 열전하법을 위한 장치**
- [34] 본 발명의 일 측면에 따르면, 대상물질 및 전해질을 포함하는 측정용액이 내부에 채워진 챔버; 상기 측정용액에 침지된 전극부; 상기 측정용액의 온도를 조절하는 온도조절부; 상기 전극부와 서로 이격되며 상기 측정용액에 침지된 온도측

정부; 및 상기 온도측정부 및 상기 전극부와 연결된 제어부;를 포함하는, 열전류 법과 열전하법을 위한 장치를 제공한다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 측정 용액의 온도를 조절하는 온도조절부와, 전극부가 조합됨으로써 측정용액의 온도에 따른 전류 또는 전하 데이터를 출력할 수 있다.

[35] 이하에서는, 도면을 참고하여 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명한다.

[36] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 나타낸 모식도이다.

[37] 도 1을 참고하면, 본 발명에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치(100)는 챔버(10), 전극부(20), 온도측정부(30), 온도조절부(40), 제어부(50) 및 출력부(60)를 포함할 수 있다.

[38] 본 발명에 따른 챔버(10)는 측정용액이 채워지는 부재이다. 구체적으로 상기 챔버(10)는 그 내부에 전류 또는 전하의 측정대상이 되는 대상물질 및 전해질을 포함하는 측정용액이 채워질 수 있다.

[39] 본 발명에 따른 대상물질은 특별히 제한되지 않고, 전류 또는 전하의 측정대상이 되는 다양한 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 대상물질은 전도성 물질 및 비전도성 물질 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 구체적으로 이온, 금속, 고분자, 저분자 등을 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 고분자는 전도성 고분자 및 비전도성 고분자 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[40] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 대상물질은 비전도성 물질을 포함하고 상기 측정용액은 산화환원종(Redox species)을 더 포함할 수 있다. 비전도성 물질 자체는 전도성이 없기 때문에 산화환원종이 측정용액에 더 포함됨으로써, 전극의 표면에서 전자가 이동하는 전기화학적 반응이 일어나도록 유도할 수 있다. 이에 따라 비전도성 물질의 전류 또는 전하를 간접적으로 측정할 수 있다. 구체적으로 상기 산화환원종은 특별히 제한되지 않고 대상물질의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[41] 예를 들어, 상기 산화환원종은 안트라센(Anthracene), 벤즈 안트라센(Benzanthracene), 9,10-디페닐안트라센(9,10-Diphenylanthracene), 페로사이아나이드(Ferrocyanide) 이온, 페리사이아나이드(Ferricyanide) 이온, 육아민화 루테늄(Hexa-amine ruthenium(III)) 이온, 하이드로퀴논(Hydronquinone), 아스코르브산(Ascorbic acid), 도파민(Dopamine), 페로센메탄올(Ferrocenemethanol), 페로센(Ferrocene), 페로센다이메탄올(Ferrocenedimethanol), 알파-메틸페로센메탄올(alpha-Methylferrocenemethanol), 페로센카복실산(Ferrocene carboxylic acid), 페로센다이카복실산(Ferrocene dicarboxylic acid), 페로센알데하이드(Ferrocene aldehyde) 및 이의 유도체 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[42] 본 발명의 몇몇 실시예에 따르면, 대상물질이 열감응성 고분자일 경우 동일한 전해질의 농도 조건에서 열감응성 고분자의 농도가 높아질수록 전기화학적 방법으로 분석된 온점온도(T_{ecp})가 낮아질 수 있다.

- [43] 예를 들어, 상기 열감응성 고분자는 폴리(아릴렌 에테르 설펜)(Poly(arylene ether sulfone)), 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드)[Poly(N-isopropyl acrylamide)], 폴리(N,N-다이에틸아크릴아마이드)[poly(N,N-diethylacrylamide)], 폴리(N-에틸메타크릴아마이드)[Poly(N-ethylmethacrylamide)], 폴리(메틸비닐에테르)[Poly(methyl vinyl ether)], 폴리(2-에톡시에틸비닐에테르)[Poly(2-ethoxyethyl vinyl ether)], 폴리(N-비닐카프로락탐)[Poly(N-vinylcaprolactam)], 폴리(N-비닐아이소부티르아마이드)[Poly(N-vinylisobutyramide)], 및 폴리(N-비닐-n-부티르아마이드)[Poly(N-vinyl-n-butyramide)]로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종; 또는 2종 이상의 공중합체 또는 혼합물; 을 포함할 수 있다.
- [44] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 대상물질은 열감응성 고분자를 포함할 수 있다. 이 경우 상기 측정용액은 전자의 이동을 촉진하기 위해 산화환원종을 더 포함할 수 있다. 여기서 열감응성 고분자는 온도 변화에 반응하는 물질로, 구체적으로 LCST(Lower critical solution temperature) 유형 고분자를 포함할 수 있다.
- [45] 본 발명에 따른 전극부(20)는 전기화학적 반응이 일어나도록 유도하여 대상물질의 전류 또는 전하를 직접적 또는 간접적으로 측정할 수 있다. 구체적으로 상기 전극부(20)는 상기 측정용액에 침지될 수 있다.
- [46] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극부(20)는 서로 이격된 작업전극(20c) 및 기준전극(20b)을 포함할 수 있다.
- [47] 본 발명에 따른 작업전극(20c)은 전기화학적 반응을 유도하여 전류를 흐르게 할 수 있다. 예를 들어, 상기 작업전극(20c)은 특별히 제한되지 않지만 탄소계 전극을 포함할 수 있고, 구체적으로 탄소 울트라마이크로전극(Carbon ultramicroelectrode, C-UME) 또는 글래스 탄소 전극(Glassy carbon electrode, GCE)일 수 있다.
- [48] 본 발명에 따른 기준전극(20b)은 전기화학적 반응이 일어나고 있는 작업전극의 전위를 측정하기 위해 작업전극과 조합되어 전지회로를 만드는데 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 기준전극(20b)은 특별히 제한되지 않지만 구체적으로 은 와이어(Ag wire)를 포함할 수 있다.
- [49] 본 발명의 다른 실시예에 따른 전극부(20)는 상대전극(20a)을 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 상대전극(20a)은 상기 기준전극(20b) 및 작업전극(20c)과 서로 이격될 수 있다.
- [50] 본 발명에 따른 상대전극(20a)은 전기화학 셀에서 전하가 이동할 수 있도록 전기적 회로를 완성시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 상대전극(20a)은 특별히 제한되지 않고 백금 와이어(Pt wire)를 포함할 수 있다.
- [51] 본 발명에 따른 전해질은 측정용액에 함유되어 전극의 표면에서 전자의 이동을 촉진할 수 있다. 예를 들어 상기 전해질은 특별히 제한되지 않고 대상물질의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다.

- [52] 예를 들어, 상기 전해질은 테트라부틸암모늄 트리-플루오로메탄설포네이트(Tetrabutylammonium tri-fluoromethanesulfonate), 테트라부틸 암모늄과염소산(Tetrabutylammonium perchlorate), 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(Tetrabutylammonium hexafluorophosphate), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(Tetrabutylammonium tetrafluoroborate), 이온성 액체(Ionic liquid), 염화소듐(NaCl), 염화포타슘(KCl), 인산이온 및 트리스(히드록시메틸)아미노메테인(Tris(hydroxymethyl)aminomethane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [53] 본 발명의 몇몇 실시예에 따르면, 대상물질이 열감응성 고분자일 경우 동일한 열감응성 고분자의 농도 조건에서 전해질의 농도가 높아질수록 전기화학적 방법으로 분석된 온점온도(T_{cep})가 높아질 수 있다. 구체적으로 상기 전해질의 농도가 높아질수록 LCST 유형의 열감응성 고분자가 응집체를 형성하는 것을 효과적으로 방지하여 고분자 응집체가 개시되는 온도인 전기화학적 온점온도가 높아질 수 있다.
- [54] 본 발명에 따른 온도조절부(40)는 상기 챔버(10)에 채워진 측정용액의 온도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 온도조절부(40)가 상기 측정용액의 온도를 조절하는 방식은 특별히 제한되지 않고 다양한 방법을 이용하여 구현될 수 있다. 구체적으로 상기 온도조절부(40)는 상기 측정용액을 가열 및 교반하는 핫플레이트 교반기, 히터 방식으로 상기 측정용액의 온도를 조절하는 히터(Heater); 또는 전선을 이용하여 전기적 방식으로 측정용액의 온도를 조절하는 전기적 장치일 수 있다. 일 예시에 따르면, 상기 온도조절부(40)는 상기 챔버의 아래에 배치되어 챔버 내 측정용액의 온도를 조절할 수 있다.
- [55] 구체적으로 상기 온도조절부(40)는 상기 측정용액의 온도를 조절함으로써, 측정용액의 온도에 따른 전류 또는 전하 데이터를 후술할 출력부(60)를 통해 출력할 수 있다. 종래 일반적으로 측정용액의 전류 또는 전하 데이터를 얻기 위해서는 특정 온도 지점에서 각각 개별적으로 전류 또는 전하를 플롯팅함으로써, 시간과 비용이 과도하게 소모되는 문제점이 있었다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 온도조절부(40)가 상기 측정용액의 온도를 조절함으로써, 시간에 따른 측정용액의 온도에 관한 제1 데이터 및 시간에 따른 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제2 데이터를 종합하여 측정용액의 온도(연속적)에 따른 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제3 데이터를 출력할 수 있다. 이에 따라 비용과 시간이 과도하게 소모되었던 종래의 문제점을 쉽게 해결할 수 있다.
- [56] 본 발명에 따른 온도측정부(30)는 상기 온도조절부(40)를 통해 조절된 측정용액의 온도를 측정할 수 있다. 구체적으로 상기 온도측정부(30)는 상기 전극부(20)와 서로 이격되며 상기 측정용액에 침지될 수 있다.
- [57] 예를 들어, 상기 온도측정부(30)는 특별히 제한되지 않고 측정용액의 온도를 측정할 수 있는 다양한 장치일 수 있다. 구체적으로 상기 온도측정부(30)는 온도센서장치일 수 있다.

- [58] 본 발명에 따른 제어부(50)는 상기 전극부(20)에 전압을 인가하고 측정용액의 온도를 조절하는 온도조절부(40)를 제어할 수 있다. 구체적으로 상기 제어부(50)는 상기 온도측정부(30) 및 상기 전극부(20)와 연결될 수 있다. 여기서 제어부(50)가 온도측정부(30)와 연결됨으로써, 온도조절부(40)를 통해 조절된 시간에 따른 측정용액의 온도에 관한 데이터가 제어부로 전달될 수 있다. 또한 제어부(50)가 전극부(20)와 연결됨으로써 시간에 따른 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 데이터가 제어부로 전달될 수 있다.
- [59] 본 발명에 따른 제어부(50)는 전극부(20)에 전압을 인가하는 전위가변기를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 전위가변기는 상기 전극부(20)와 연결될 수 있다. 예를 들어, 상기 전위가변기는 해당 기술분야에서 상용되는 포텐시오스탯일 수 있고, 구체적으로 상기 전극부(20)가 구비된 포텐시오스탯일 수 있다.
- [60] 본 발명에 따른 출력부(60)는 상기 제어부(50)로 전송된 시간에 따른 측정용액의 온도에 관한 제1 데이터와 시간에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제2 데이터에 기반하여 상기 측정용액의 연속적인 온도에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제3 데이터를 출력할 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제3 데이터를 출력함으로써, 특정 온도 별로 측정용액의 전류 또는 전하를 플롯팅 및 측정해야 했던 종래의 문제점을 쉽게 해결할 수 있다.
- [61] 구체적으로 상기 출력부(60)는 상기 제어부(50)와 연결될 수 있다. 상기 출력부(60)는 상기 제어부(50)를 통해 전달받은 제1 및 제2 데이터를 종합하여 제3 데이터를 출력할 수 있다.
- [62] 예를 들어, 상기 제어부(50) 및 출력부(60) 중 적어도 어느 하나 이상은 CHI 및 Pasco 캡스톤 소프트웨어를 작동시킬 수 있는 하드웨어 장치일 수 있다.
- [63] **2. 분석방법**
- [64] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 몇몇 실시예에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용한 분석방법으로, 시간에 따른 상기 측정용액의 온도에 관한 제1 데이터가 출력되는 단계; 시간에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제2 데이터가 출력되는 단계; 및 상기 제1 및 제2 데이터에 기반하여 상기 측정용액의 온도에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제3 데이터가 출력되는 단계; 를 포함하는, 분석방법을 제공한다.
- [65] 몇몇 예시에서 상기 제1 및 제2 데이터가 출력되는 단계는 각각 독립적으로 동시에 수행될 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시예에 따르면, 상기 대상물질이 열감응성 고분자일 경우 본 발명에 따른 분석방법을 이용하면 열감응성 고분자의 상전이 거동을 쉽게 분석할 수 있다. 예를 들어 측정용액이 구름처럼 흐려지기 시작하는 온도인 운점온도를 전기화학적 방법으로 새롭게 도출할 수 있다. 구체적으로 측정용액의 온도에 따른 전류 또는 전하에 관한 제3 데이터를 분석함으로써, 고분자의 응집체가 개시되는 온도를 전기화학적 운점온도로 새롭게 도출할 수 있다.

- [66] 종래에는 일반적으로 측정용액의 전류 또는 전하 데이터를 얻기 위해서 특정 온도 지점에서 각각 개별적으로 전류 또는 전하를 플롯팅함으로써, 분석시간과 비용이 과도하게 소모되는 문제점이 있었다. 이에 따라 측정용액의 연속적인 온도 변화에 따른 측정용액의 전류 또는 전하를 분석하기 어려운 측면이 있었다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 시간에 따른 상기 측정용액의 온도에 관한 제1 데이터가 출력되는 단계; 시간에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제2 데이터가 출력되는 단계; 및 상기 제1 및 제2 데이터를 종합하여 상기 측정용액의 온도에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제3 데이터가 출력되는 단계를 조합함으로써, 측정용액의 온도 변화(연속적)에 따라 전류 또는 전하 변화를 쉽게 관찰할 수 있고, 이를 이용하여 새로운 형태의 온도-전류 또는 온도-전하에 관한 그래프를 새롭게 도출할 수 있다.
- [67] 상술한 바와 같이 도 1을 참고하면 상기 제1 및 제2 데이터를 종합하기 위한 수단으로 출력부(60)가 이용될 수 있다. 상기 출력부(60)는 상기 제어부(50)로 전송된 시간에 따른 측정용액의 온도에 관한 제1 데이터와 시간에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제2 데이터를 종합하여 상기 측정용액의 온도에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제3 데이터를 출력할 수 있다. 여기서 측정용액의 온도는 연속적인 범위를 갖는 온도를 의미할 수 있다.
- [68] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.
- [69] **[실시예 1: 열전류법과 열전하법을 위한 장치의 제조]**
- [70] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치(100)는 챔버(10), 전극부(20), 온도조절부(40), 온도측정부(30), 전위가변기가 구비된 제어부(50) 및 출력부(60)를 포함할 수 있다. 구체적으로 전기화학적 분석 실험은 3-전극 셀 시스템이 구비된 CH Instrument Inc의 전위가변기(CHI617B 및 CHI760E)를 통해 수행되었다.
- [71] 여기서 전극부는 10 μ m 직경의 탄소 울트라마이크로전극(Carbon ultramicroelectrode, C-UME) 또는 3 mm 직경의 글래스 탄소 전극(Glassy carbon electrode, GCE)이 구비된 작업전극; 및 0.5mm 직경의 은 와이어로 구성된 기준전극; 및 0.8mm 직경의 Pt 와이어로 구성된 상대전극으로 구성되었다.
- [72] 페로센(Ferrocene, 0.1mM)을 내부 표준 물질로 각 전기화학 측정 세트에 추가하여 전위 범위를 교정하였다.
- [73] 챔버에 채워진 측정용액의 온도는 온도조절부(40)인 디지털 핫플레이트 교반기(Corning社의 PC-420D)를 이용하여 조절되었고, 해당 온도는 온도센서(PASCO Scientific社의 PS-2125)로 기록되었다.
- [74] 모든 실험은 16mL의 비커형 셀에 설정되었다. 3개의 전극과 온도센서가 있는 셀을 디지털 핫 플레이트 교반기 상의 챔버(수조)에 넣어 가열하였다. CHI 및 Pasco 캡스톤 소프트웨어를 사용하여 온도, 전류 및 시간 데이터를 변환하였다.

[75] [실시예 2: LCST 고분자의 상전이 거동 분석]

[76] 전기화학적 측정 시스템은 측정용액의 온도가 상승함에 따라 유기용액에서 LCST형 고분자의 상전이를 실시간으로 모니터링하도록 설계되었다. 서로 다른 농도의 전해질(Tetrabutylammonium trifluoromethanesulfonate, 이하 'Nbu₄TfO'라 한다) 및 중합도가 10인 폴리(아릴렌 에테르 설펜)(Poly(arylene ether sulfone))(이하 'PES₁₀'이라 함); 0.1 mM 안트라센(Anthracene, Ant) 및 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane, DME)을 포함하는 측정용액을 준비하였다.

[77] 여기서 안트라센은 유기용액 내 열적 안정성을 보장하기 위해 산화환원종으로 선택되었다. 전극부는 안트라센의 산화전류(Anodic current)를 측정하기 위해서 전기화학 셀 내에 배치되었다. 온도측정부는 측정용액이 가열되는 동안 상기 셀 내에서 온도와 전류 신호를 동시에 얻기 위해 배치되었다. 상기 셀이 가열됨에 따라 전류-시간(i-t) 응답이 암페로메트리 그래프(Amperometric curves)로부터 얻어졌고, 온도-시간(T-t) 응답이 온도측정부에 의해 동시에 기록되었다.

[78] 전류-온도(i-T) 그래프는 전류-시간(i-t) 응답 및 온도-시간(T-t) 응답에 기반하여 도출되었다.

[79] 실시예 2.1: 실시간 LCST 유형 고분자의 상전이 전기화학적 분석

[80] 도 2a는 전해질, 안트라센 및 PES₁₀를 포함하는 측정용액을 25 내지 70°C에서 가열하는 동안 도출된 전류-온도(i-T) 그래프이고, 도 2b는 작업전극의 표면에서 일어나는 전류의 변화를 3단계로 구분하여 나타낸 모식도이다. 구체적으로 상기 측정용액은 PES₁₀, 전해질(25mM Nbu₄TfO), 용매(DME) 및 안트라센(0.1mM)을 포함한다.

[81] 도 2a를 참고하면, 일반적으로 온도가 증가함에 따라 전류가 선형적으로 증가하는 비-열감응성 고분자(예: 폴리스티렌)를 포함하는 측정용액과 달리, 열감응성 고분자(PES₁₀)를 포함하는 측정용액의 경우, 3단계의 구별되는 전류-온도(i-T) 그래프가 나타났음을 확인할 수 있다. 이러한 그래프의 추이는 열감응성 고분자의 상전이 차이 때문에 발생한 것으로 추정될 수 있다.

[82] 작업전극에서 정상상태전류(Steady state current; i_{ss})는 안트라센의 확산계수(Diffusion coefficient)에 의해 영향을 받고, 상기 안트라센의 확산계수는 측정용액의 온도와 측정용액의 동적점도(Dynamic viscosity)로 이루어진 2가지 요인에 의해 영향을 받을 수 있다. 따라서 안트라센의 확산계수를 조절함으로써 온도의 변화에 따른 정상상태전류에 관한 데이터를 얻을 수 있었다.

[83] 도 2a 및 도 2b를 참고하면, 일반적으로 측정용액의 온도가 높아질수록 측정용액의 점도가 낮아지고 이에 따라 정상상태전류가 높아지는 경향성과 달리, 열감응성 고분자가 포함된 측정용액의 경우, 25 내지 43.1 °C 구간(제1 구간)에서는 측정용액의 온도의 증가에 따라 정상상태전류가 높아지는 경향성을 나타냈지만, 43.1 내지 62.1 °C 구간(제2 구간)에서는 정상상태전류가 지속적으로 감소하는 경향성을 나타냈고, 62.1 °C 이후(제3 구간)에서는 측정용액의 온도의 증가에 따라

정상상태전류가 높아졌음을 나타냈다. 구체적으로 43.1 내지 62.1 °C 구간(제2 구간)에서는 열감응성 고분자가 전극의 표면에서 응집체를 형성함으로써 전하전달저항(Charge-transfer resistance, R_{ct})이 높아져 전류가 낮아진 것으로 추정할 수 있다.

- [84] 도 2b에 도시된 바와 같이, 첫 번째 구간(제1 구간)에서는 측정용액의 온도가 높아짐에 따라 전류가 선형적으로 증가하였다. 이는 측정용액 내 열감응성 고분자가 충분히 존재함에도 불구하고 고분자 응집체를 형성할 정도로 온도가 충분히 높지 않았기 때문인 것으로 유추할 수 있다.
- [85] 두 번째 구간(제2 구간)의 경우, 43.1°C에서 열감응성 고분자가 전극의 표면에서 응집됨에 따라 전극의 실제전극면적이 감소하여 측정된 전류가 감소하기 시작하였다.
- [86] 세 번째 구간(제3 구간)의 경우, 산화환원종의 확산계수의 증가 및 실제전극면적이 넓어짐에 따라 측정용액의 온도가 증가할수록 전류가 빠르게 증가하였다. 이러한 세 번째 구간에서는 추가적인 요인이 전류변화에 영향을 끼치지 못했고, 포화된 고분자 응집체가 전극으로부터 분리되었다. 또한, 측정용액의 온도가 용매의 끓는점에 접근함에 따라 대류효과가 증가하여 전류가 급격히 상승하였다.
- [87] 상기 실험결과를 통해, 전류-온도(i-T) 그래프의 상기 첫 번째 구간 및 두 번째 구간에서 가장 높은 온도지점을 열감응성 고분자의 전기화학적 운점온도(T_{ecp})로 새롭게 도출하였다.
- [88] 실시예 2.2: 전극 표면의 전하전달저항 측정을 위한 EIS 분석
- [89] 전극 표면의 전하전달 측정을 위해 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석을 실시하였다. 구체적으로 상기 EIS 분석을 위해 3전극(GCE, Ag wire, 및 Pt wire)이 구비된 CHI760E 포텐시오스탯을 이용하였다. 전극 임피던스와 측정용액의 온도는 2.5mg/mL PES₁₀, 0.1mM 안트라센(Ant), 전해질(50mM NBu₄TfO) 및 용매(DME)를 포함하는 측정용액을 대상으로 동시에 측정되었다. 챔버 내 측정용액은 25~70°C에서 교반 및 가열되었고, 전기화학적 임피던스 측정은 1~1X10⁶Hz의 AC 주파수, 5mV의 전위 진폭에서 수행되었다. 전하전달저항(R_{ct}) 값은 안트라센(Ant)의 산화전위인 +0.8 V(vs Fc/Fc⁺)의 인가 전위에서 얻을 수 있었다.
- [90] 도 3a는 온도에 따른 나이퀴스트 플롯이고, 도 3b는 온도에 따른 전류와 실수 임피던스 요소(Z')에 관한 그래프이다.
- [91] 도 3a 및 도 3b를 참고하면, 측정용액의 온도가 25°C에서 55°C로 높아짐에 따라 전하전달저항(R_{ct})이 점진적으로 감소하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 속도론적인 전자전달이 이루어졌기 때문이다.
- [92] LCST 유형 고분자가 응집되기 시작하는 55°C 위에서는 전하전달저항(R_{ct})이 현저하게 높아졌고 60°C에서 전하전달저항의 최댓값을 나타냈다. 여기서 60°C지점은 전극 표면 상의 고분자들이 완전히 응집체를 형성함으로써, 실제전극면적을 감소시킨 지점을 의미할 수 있다.

- [93] 측정용액의 온도가 60°C에서 70°C로 높아짐에 따라, 전하전달저항(R_{ct})이 급격히 낮아졌다. 이는 전극 표면 상의 응집된 고분자들이 전극 표면에서 분리되어 실제전극면적을 증가시켰기 때문이다.
- [94] 실시예 2.3: 열감응성 고분자와 전해질의 농도를 달리함에 따른 상전이 거동 분석
- [95] 도 4a 내지 4c는 열감응성 고분자(PES₁₀)의 농도가 1.5mg/mL(a), 2.5mg/mL(b) 및 4.0mg/mL(c)인 경우, 각각에 대하여 전해질(Nbu₄TfO)의 농도를 25mM(i), 50mM(ii) 및 100mM(iii)로 달리함에 따른 전류-온도(i-T)에 관한 그래프이다.
- [96] 도 4a 내지 도 4c를 참고하면, 열감응성 고분자의 농도 및 전해질의 농도에 따라 열감응성 고분자의 전기화학적 운점온도(T_{ecp})가 변화하는 것을 확인할 수 있다.
- [97] 일 관점에 따르면, 동일한 전해질의 농도 조건에서 열감응성 고분자의 농도가 높아짐에 따라 전기화학적 운점온도(T_{ecp})가 낮아지는 경향성을 나타냈다.
- [98] 다른 관점에 따르면, 동일한 열감응성 고분자의 농도 조건에서 전해질의 농도가 높아질수록 전기화학적 운점온도(T_{ecp})가 높아지는 경향성을 나타냈다. 이는 전해질(Nbu₄TfO)의 농도가 높아질수록 LCST 유형 고분자가 응집체를 형성하는 것을 효과적으로 방지하여 고분자 응집체가 개시되는 온도인 전기화학적 운점온도가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 예를 들어, 전해질의 농도가 100 mM이고 열감응성 고분자의 농도가 1.5mg/mL인 경우, 열감응성 고분자 응집체가 형성되지 않음에 따라 전기화학적 운점온도가 분석되지 않는 것을 확인할 수 있다. 즉, 전해질의 농도가 높고 열감응성 고분자의 농도가 낮을수록, 열감응성 고분자 응집체가 형성되지 않는 것을 유추할 수 있다.
- [99] [실시예 3: 전기화학적 운점온도(T_{ecp})와 운점온도(T_{cp})의 비교]
- [100] 도 5a는 본 발명에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용하여 도출된 전해질의 농도에 따른 전기화학적 운점온도(T_{ecp})에 관한 그래프이고, 도 5b는 UV-Vis 스펙트로미터를 이용하여 도출된 전해질의 농도에 따른 운점온도(T_{cp})에 관한 그래프이다.
- [101] 도 5a 및 5b를 참고하면, 동일한 열감응성 고분자의 농도 조건에서 전해질의 농도가 높아질수록 전기화학적 운점온도(T_{ecp})와 운점온도(T_{cp}) 모두 증가하는 경향성을 나타냈다.
- [102] 또한, 동일한 전해질의 농도 조건에서 열감응성 고분자의 농도가 높아짐에 따라 전기화학적 운점온도(T_{ecp})와 운점온도(T_{cp}) 모두 낮아지는 경향성을 나타냈다.
- [103] 상기 실험결과를 통해, 본 발명에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용하여 새롭게 도출된 열감응성 고분자의 전기화학적 운점온도(T_{ecp})는 기존의 운점온도(T_{cp})를 대체 또는 보충할 수 있음을 유추할 수 있다.
- [104] [실시예 4: 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용한 분석방법]
- [105] 도 6a는 본 발명에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용하여 출력된 시간(s)에 따른 측정용액의 전류(nA)에 관한 그래프이다. 도 6b는 본 발명에

따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용하여 출력된 시간(s)에 따른 측정용액의 온도(°C)에 관한 그래프이다. 도 6c는 본 발명에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용하여 출력된 측정용액의 온도(°C)에 따른 측정용액의 전류(nA)에 관한 그래프이다. 여기서 측정용액은 비-열감응성 고분자(Non-thermoresponsive polymer)인 폴리스티렌(대상물질), 0.1 mM 안트라센(산화환원종) 및 전해질(NBu₄TfO)을 포함한다. 또한, 상기 측정용액의 온도는 25 내지 70°C로 조절되었다.

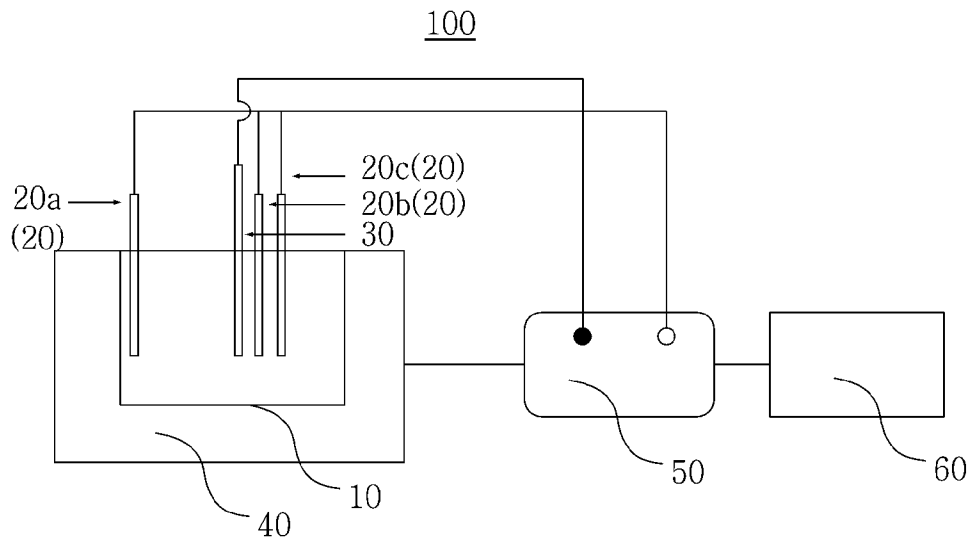
- [106] 도 6a 내지 6c를 참고하면, 시간에 따른 측정용액의 연속적인 온도에 관한 제1 데이터가 출력되는 단계; 시간에 따른 상기 측정용액의 전류에 관한 제2 데이터가 출력되는 단계; 및 상기 제1 및 제2 데이터에 기반하여 상기 측정용액의 연속적인 온도에 따른 상기 측정용액의 전류에 관한 제3 데이터가 출력되는 단계를 포함하는 열전류법과 열전하법을 위한 장치를 이용한 분석방법이 구현될 수 있다. 이를 통해 종래 일반적으로 측정용액의 전류 또는 전하 데이터를 얻기 위해서 특정 온도 지점에서 각각 개별적으로 전류 또는 전하를 플롯팅함으로써, 시간과 비용이 과도하게 소모되는 문제점을 쉽게 해결할 수 있다.
- [107] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.
- [108] [부호의 설명]
- [109] 10: 챔버
- [110] 20: 전극부
- [111] 20a: 상대전극
- [112] 20b: 기준전극
- [113] 20c: 작업전극
- [114] 30: 온도측정부
- [115] 40: 온도조절부
- [116] 50: 제어부
- [117] 60: 출력부
- [118] 100: 열전류법과 열전하법을 위한 장치

청구범위

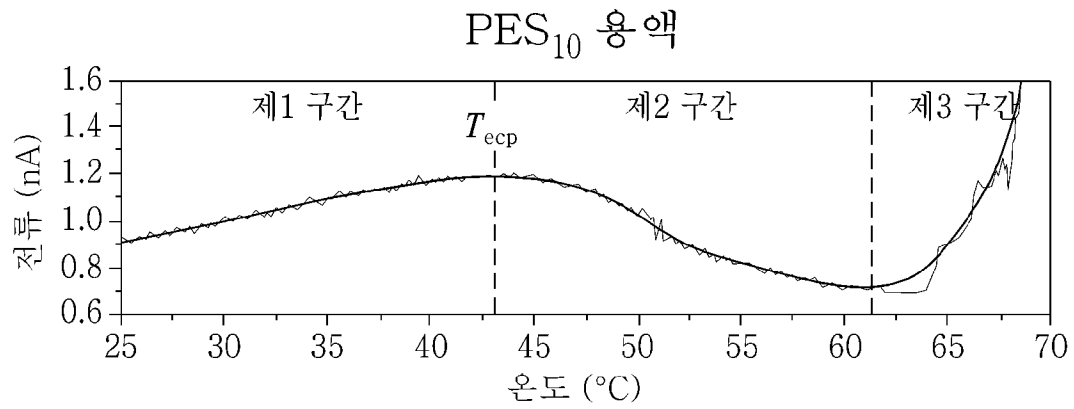
- [청구항 1] 대상물질 및 전해질을 포함하는 측정용액이 내부에 채워진 챔버;
상기 측정용액에 침지된 전극부;
상기 측정용액의 온도를 조절하는 온도조절부;
상기 전극부와 서로 이격되며 상기 측정용액에 침지된 온도측정부; 및
상기 온도측정부 및 상기 전극부와 연결된 제어부; 를 포함하는,
열전류법과 열전하법을 위한 장치.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 대상물질은,
전도성 물질 및 비전도성 물질 중 1종 이상을 포함하는,
열전류법과 열전하법을 위한 장치.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 대상물질은 상기 비전도성 물질을 포함하고
상기 측정용액은 산화환원종을 더 포함하는,
열전류법과 열전하법을 위한 장치.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 대상물질은 열감응성 고분자를 포함하는
열전류법과 열전하법을 위한 장치.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 열감응성 고분자는, LCST(Lower critical solution temperature) 고분자
를 포함하는,
열전류법과 열전하법을 위한 장치.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 전극부는,
서로 이격된 작업전극 및 기준전극을 포함하는,
열전류법과 열전하법을 위한 장치.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 전극부는 상대전극을 더 포함하는,
열전류법과 열전하법을 위한 장치.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제어부와 연결된 출력부; 를 더 포함하는,
열전류법과 열전하법을 위한 장치.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 열전류법과 열전하법을 위한 장치
를 이용한 분석방법으로,
시간에 따른 상기 측정용액의 온도에 관한 제1 데이터가 출력되는 단계;
시간에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제2 데이터가 출력
되는 단계; 및

상기 제1 및 제2 데이터에 기반하여, 상기 측정용액의 온도에 따른 상기 측정용액의 전류 또는 전하에 관한 제3 데이터가 출력되는 단계;를 포함하는,
분석방법.

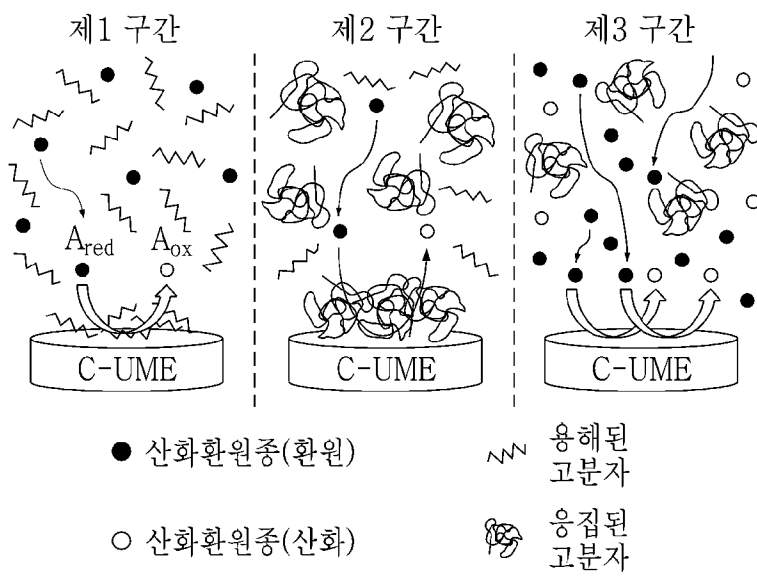
[도1]



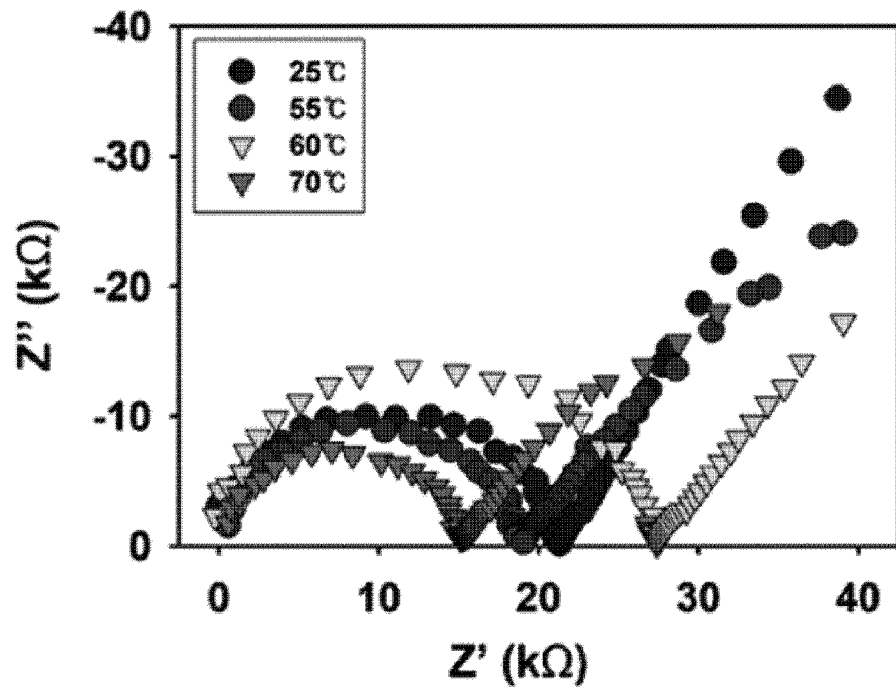
[도2a]



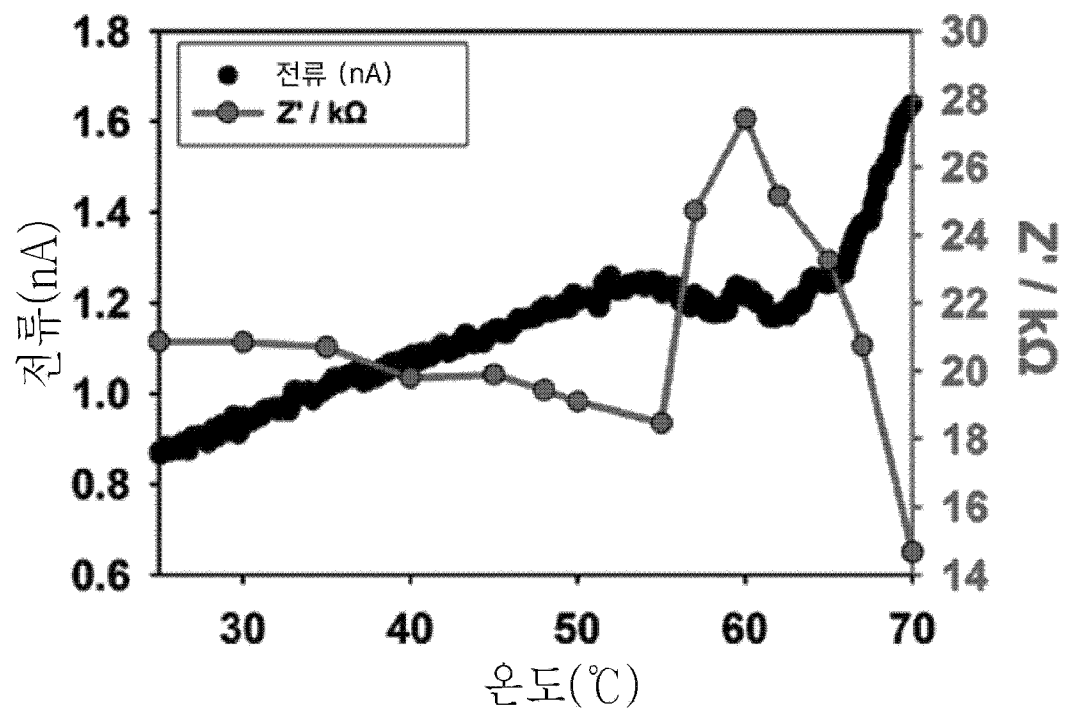
[도2b]



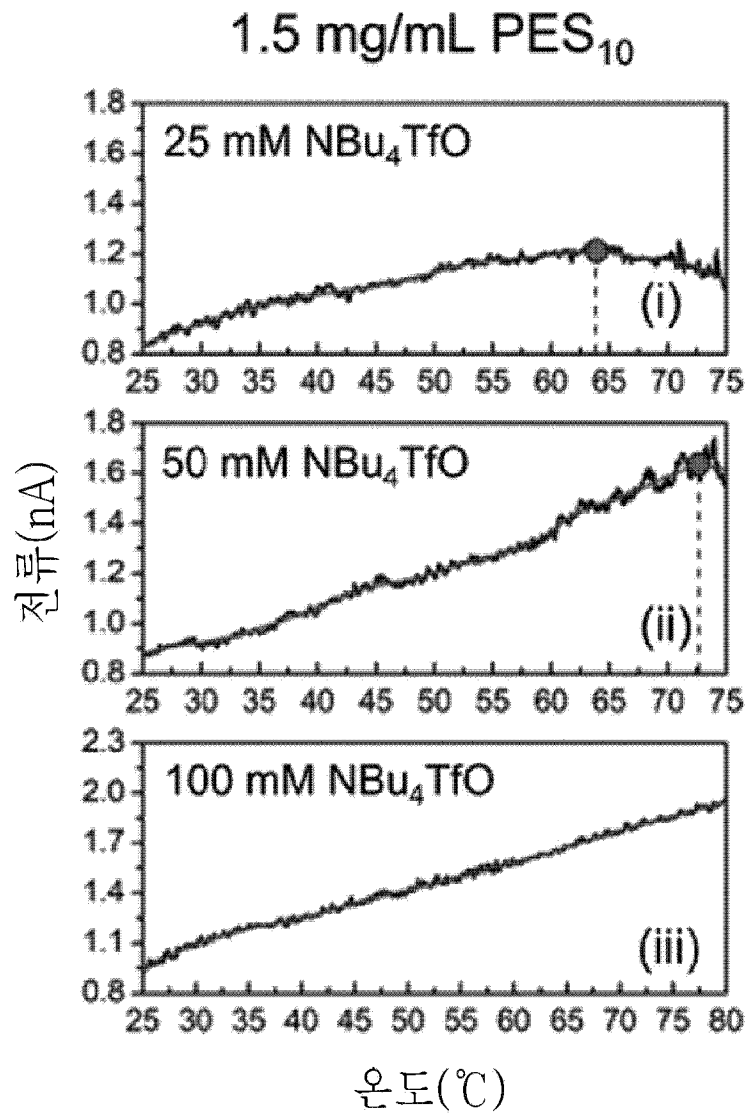
[도3a]



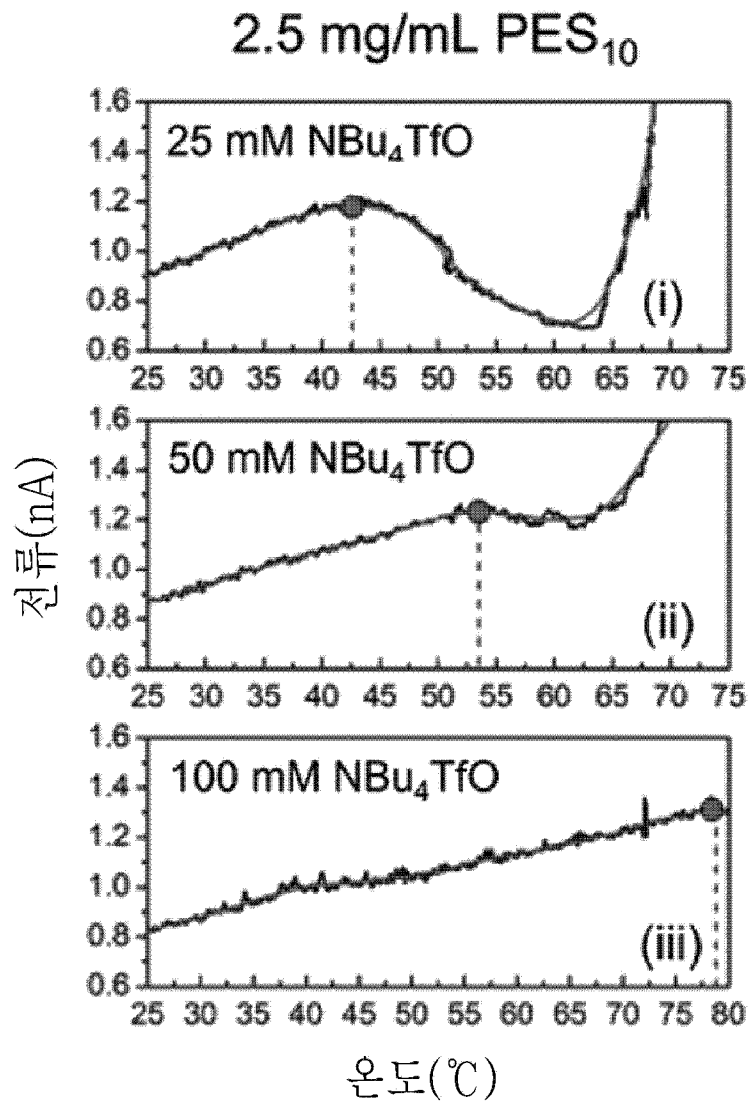
[도3b]



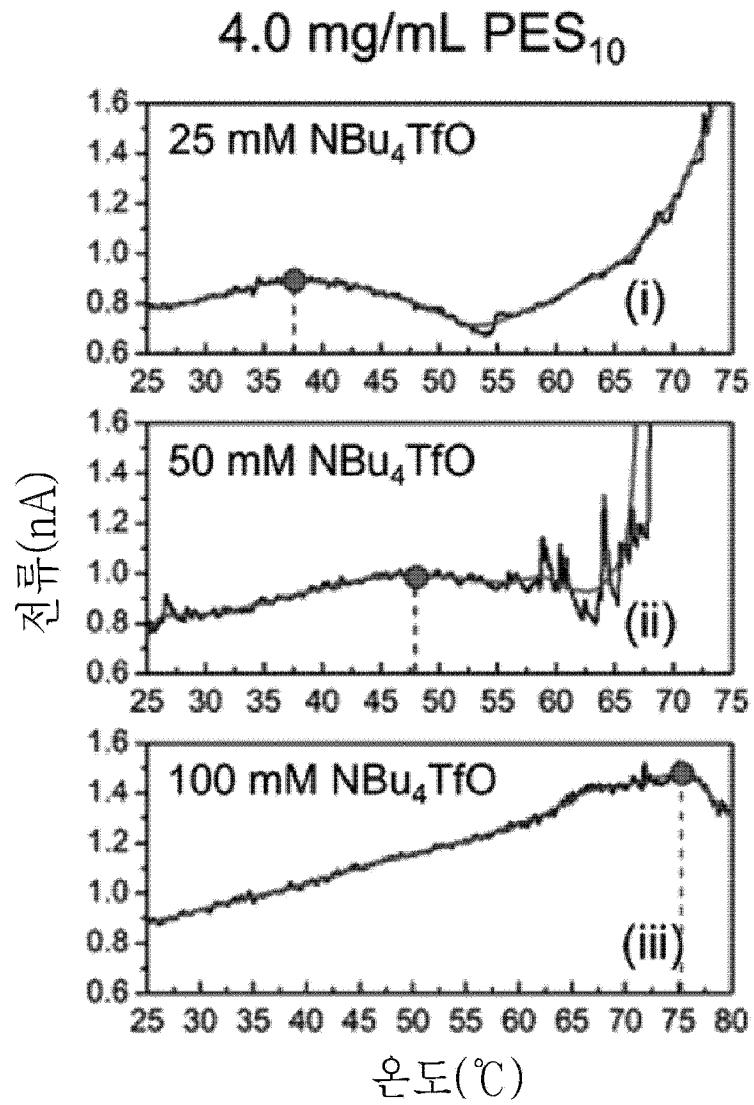
[도4a]



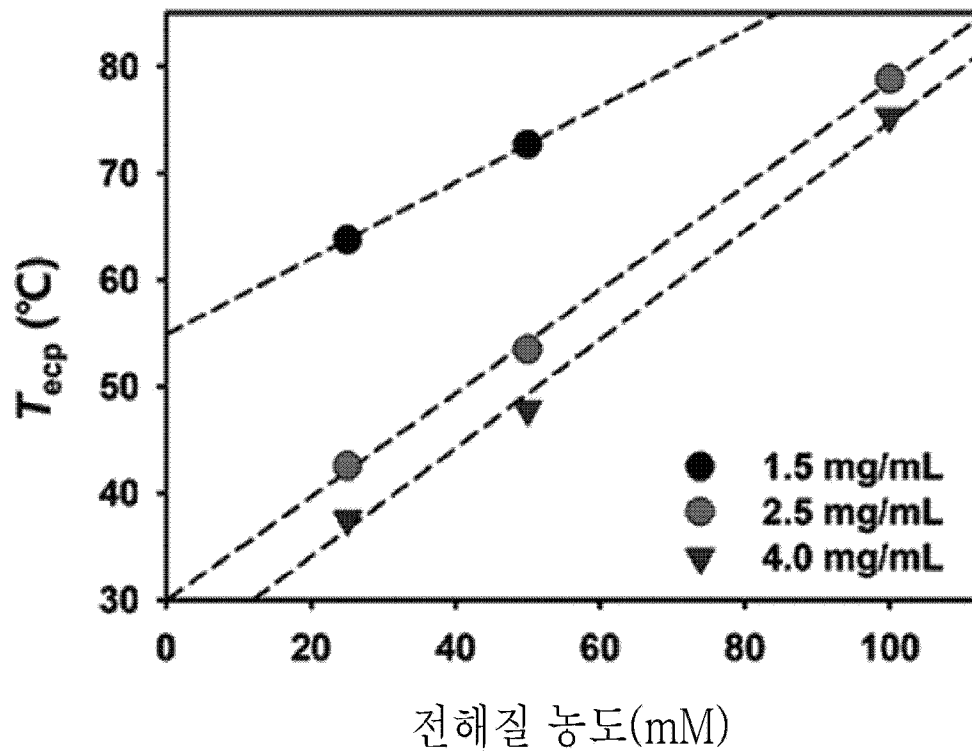
[도4b]



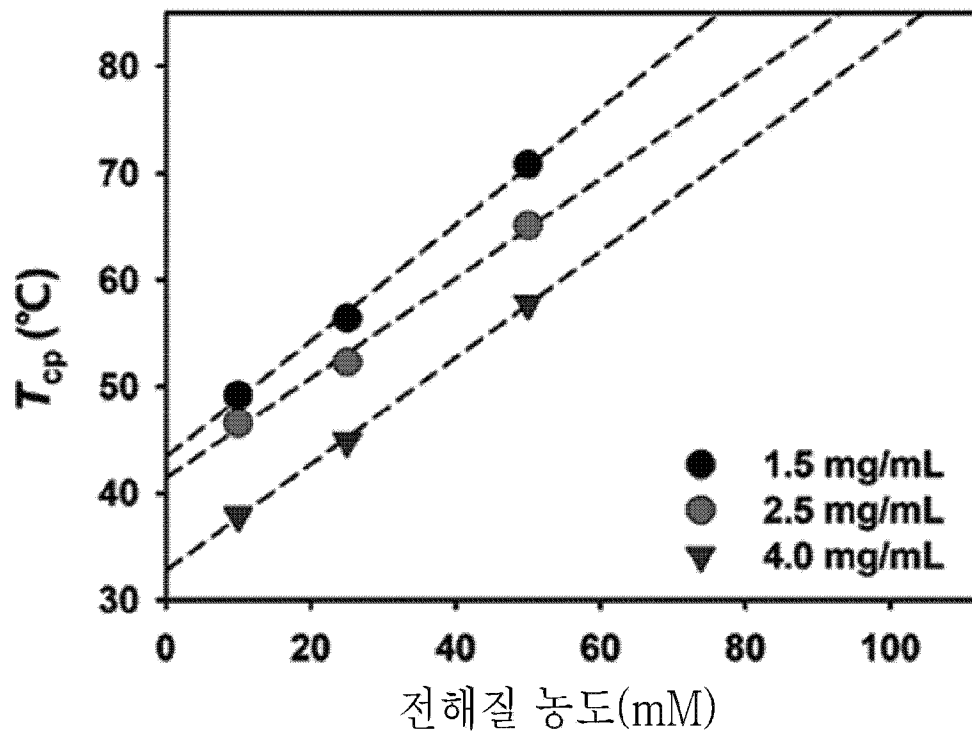
[도4c]



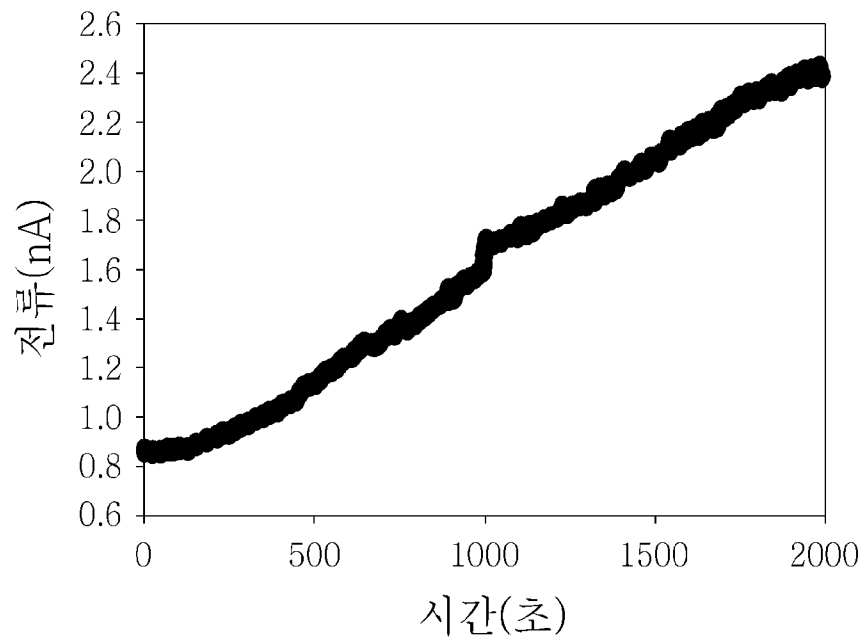
[도5a]



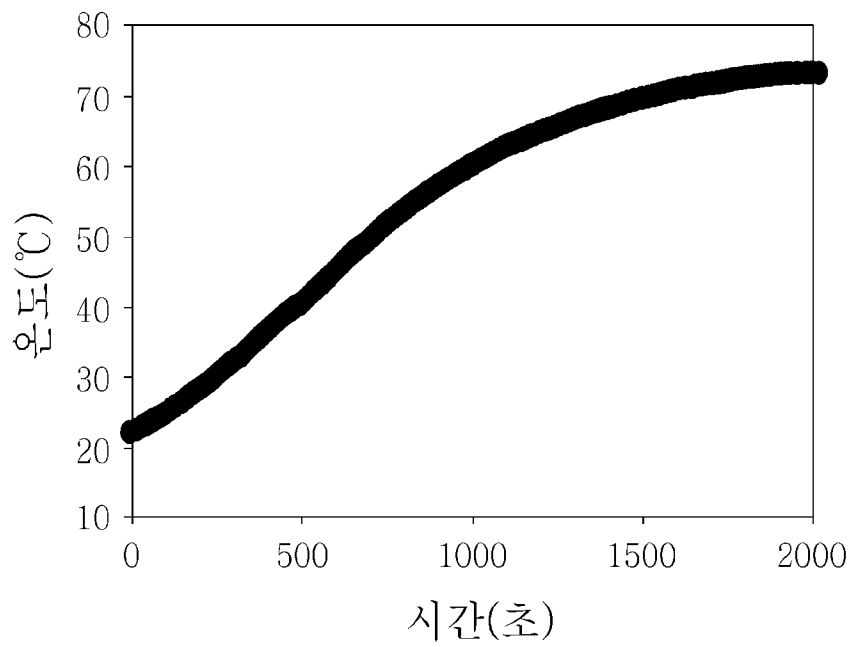
[도5b]



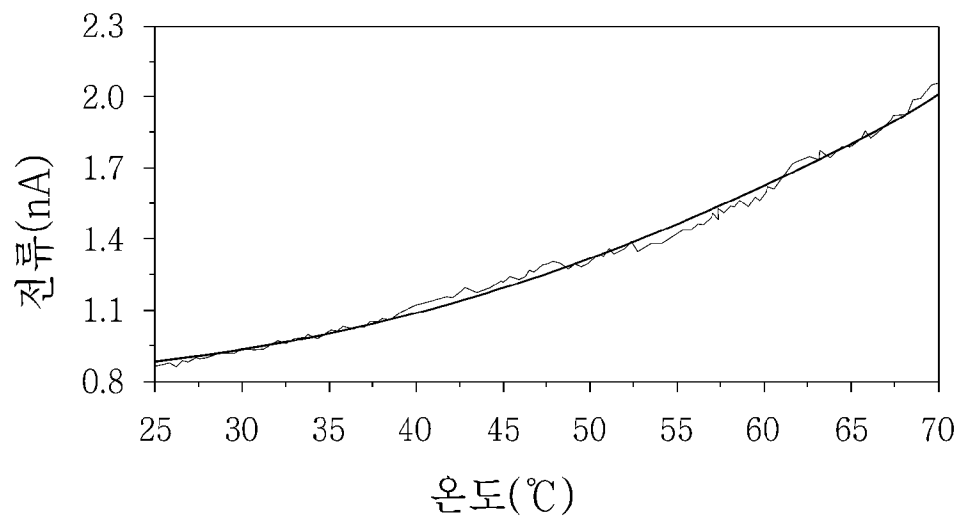
[도6a]



[도6b]



[도6c]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/016868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 25/02(2006.01)i; G01N 27/02(2006.01)i; G01N 27/26(2006.01)i; G01R 19/00(2006.01)i; G01R 29/24(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)

G01N 25/02(2006.01); C08L 101/12(2006.01); G01N 27/02(2006.01); G01N 27/06(2006.01); G01N 27/22(2006.01);
G01N 27/403(2006.01); G01N 33/44(2006.01); G01N 33/483(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: 열전류법(thermo amperometry), 열전하법(thermo coulometry), 챔버(chamber), 전극(electrode), 온도측정부(temperature sensor), 제어부(controller), 고분자(polymer), 전해질(electrolyte)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2192043 B1 (SOOKMYUNG WOMEN'S UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 16 December 2020 (2020-12-16) See paragraphs [0043]-[0102], claims 1, 2 and 9 and figures 2 and 4.	1-9
A	US 4105522 A (FRIEDENBERG et al.) 08 August 1978 (1978-08-08) See column 4, line 6 - column 7, line 36, claim 1 and figure 4.	1-9
A	KR 10-2019-0113038 A (WIZMAC CORP.) 08 October 2019 (2019-10-08) See paragraphs [0038]-[0053], claims 1 and 2 and figures 1-3.	1-9
A	EP 2800966 B1 (BEND RESEARCH, INC.) 29 September 2021 (2021-09-29) See paragraphs [0030]-[0058] and figures 1 and 2.	1-9
A	KR 10-2021-0069315 A (SOOKMYUNG WOMEN'S UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 11 June 2021 (2021-06-11) See paragraphs [0036]-[0071], claim 1 and figures 1-4.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“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

16 February 2024

Date of mailing of the international search report

16 February 2024

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/016868

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2192043	B1	16 December 2020	KR	10-2020-0020170	A	26 February 2020
US	4105522	A	08 August 1978	None			
KR	10-2019-0113038	A	08 October 2019	None			
EP	2800966	B1	29 September 2021	EP	2800966	A1	12 November 2014
				ES	2898637	T3	08 March 2022
				US	2015-0019140	A1	15 January 2015
				US	9568449	B2	14 February 2017
				WO	2013-103901	A1	11 July 2013
KR	10-2021-0069315	A	11 June 2021	KR	10-2327269	B1	17 November 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G01N 25/02(2006.01)i; G01N 27/02(2006.01)i; G01N 27/26(2006.01)i; G01R 19/00(2006.01)i; G01R 29/24(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G01N 25/02(2006.01); C08L 101/12(2006.01); G01N 27/02(2006.01); G01N 27/06(2006.01); G01N 27/22(2006.01); G01N 27/403(2006.01); G01N 33/44(2006.01); G01N 33/483(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: 열전류법(thermo amperometry), 열전하법(thermo coulometry), 챔버(chamber), 전극(electrode), 온도측정부(temperature sensor), 제어부(controller), 고분자(polymer), 전해질(electrolyte)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2192043 B1 (숙명여자대학교산학협력단 등) 2020.12.16 단락 [0043]-[0102], 청구항 1, 2, 9 및 도면 2, 4	1-9
A	US 4105522 A (FRIEDENBERG 등) 1978.08.08 컬럼 4, 라인 6 - 컬럼 7, 라인 36, 청구항 1 및 도면 4	1-9
A	KR 10-2019-0113038 A (주식회사 위즈맥) 2019.10.08 단락 [0038]-[0053], 청구항 1, 2 및 도면 1-3	1-9
A	EP 2800966 B1 (BEND RESEARCH, INC.) 2021.09.29 단락 [0030]-[0058] 및 도면 1, 2	1-9
A	KR 10-2021-0069315 A (숙명여자대학교산학협력단 등) 2021.06.11 단락 [0036]-[0071], 청구항 1 및 도면 1-4	1-9
☐ 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 2024년02월16일(16.02.2024)	국제조사보고서 발송일 2024년02월16일(16.02.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 박태욱 전화번호 +82-42-481-3405	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2192043 B1	2020/12/16	KR 10-2020-0020170 A	2020/02/26
US 4105522 A	1978/08/08	없음	
KR 10-2019-0113038 A	2019/10/08	없음	
EP 2800966 B1	2021/09/29	EP 2800966 A1	2014/11/12
		ES 2898637 T3	2022/03/08
		US 2015-0019140 A1	2015/01/15
		US 9568449 B2	2017/02/14
		WO 2013-103901 A1	2013/07/11
KR 10-2021-0069315 A	2021/06/11	KR 10-2327269 B1	2021/11/17