

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 10월 12일 (12.10.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/175959 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/1088 (2016.01) H01M 8/1069 (2016.01)
H01M 8/1039 (2016.01) H01M 8/1018 (2016.01)
H01M 8/1032 (2016.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001000
- (22) 국제출원일: 2017년 1월 31일 (31.01.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0042906 2016년 4월 7일 (07.04.2016) KR
- (71) 출원인: 서강대학교 산학협력단 (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) [KR/KR]; 04107 서울시 마포구 백범로 35(신수동) 서강대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이희우 (RHEE, Heewoo); 03903 서울시 마포구 상암산로 1길 92 상암월드컵파트 7단지 710-1101, Seoul (KR). 김상우 (KIM, Sangwoo); 06077 서울시 강남구 학동로 609 삼익아파트 3-509, Seoul (KR). 윤태웅 (YOUN, Taeyung); 14259 경기도 광명시 안재로 1 번안길 33-1, 401, Gyeonggi-do (KR). 최승영 (CHOI, Seung Young); 37667 경상북도 포항시 남구 지곡로 260 그린 Apt 109 동 1001 호, Gyeongsangbuk-do (KR).

- (74) 대리인: 이준혁 (LEE, Junhyek); 13493 경기도 성남시 분당구 판교역로 230 삼환하이팩스 B-419, Gyeonggi-do (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

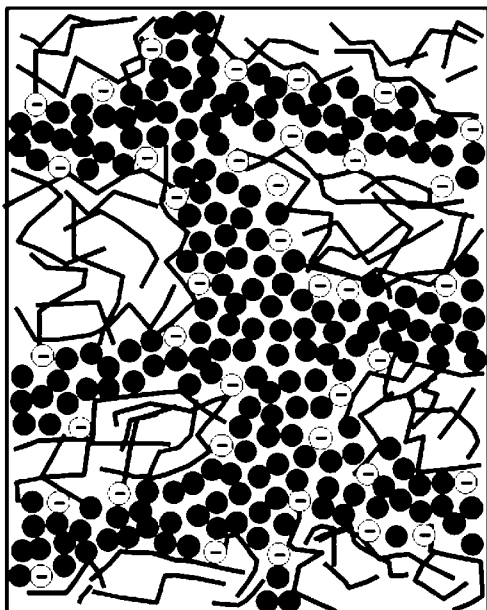
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ION CONDUCTIVE POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE HAVING ION CHANNEL SIZE CONTROLLED ACCORDING TO PHASE SEPARATION IMPROVEMENT EFFECT OF POLAR SOLVENT DURING CASTING OF ION CONDUCTIVE POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 이온전도성 고분자전해질막 캐스팅 과정 중 극성 용매의 상분리 향상 효과에 따른 이온채널의 크기가 조절된 이온전도성 고분자전해질막 및 이의 제조방법

[도2]



(57) Abstract: The present invention relates to: an ion conductive polymer electrolyte membrane for controlling an ion channel size and ion conductivity according to a phase separation improvement effect of a polar protic solvent during the casting of an ion conductive polymer electrolyte membrane; and a preparation method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은 이온전도성 고분자전해질막 캐스팅 과정 중 극성 양자성 용매의 상분리 향상 효과에 따른 이온채널의 크기 및 이온전도도를 조절하는 이온전도성 고분자전해질막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2017/175959 A1

명세서

발명의 명칭: 이온전도성 고분자 전해질막 캐스팅 과정 중 극성 용매의 상분리 향상 효과에 따른 이온채널의 크기가 조절된 이온전도성 고분자 전해질막 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 극성 유기용매와 친수성 용매를 특정 비율로 혼합하여 이온전도성 고분자 전해질막의 이온채널의 크기를 조절 또는 확장하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래의 대표적인 양이온전도성 고분자 전해질 막으로서 널리 사용되고 있는 대표적인 물질은 듀폰사에서 개발한 Nafion이 있다. Nafion은 불소계 PTFE 주쇄와 술폰산기 말단의 친수성 측쇄가 결합된 구조로 친수성, 소수성 간 상분리가 명확하여 이온채널이 크고 분명하게 형성된다. 따라서 가습조건에서 술폰산기의 해리에 의한 높은 양이온 전도도 (0.1 S/cm)가 높은 장점을 지닌다.
- [3] 비불소계 고분자 전해질막(예: sPEEK, sPAES)은 불소계 고분자 전해질막(예: Nafion)에 비해 주쇄 (방향족, 소수성)와 측쇄 (술폰산기, 친수성) 사이의 상분리가 작으므로 채널 연결성 및 크기가 작다. 그런데 이온전도도는 이온채널을 통하므로 더 작은 이온채널을 지닌 비불소계 고분자 전해질막이 불소계 고분자 전해질막보다 이온전도도가 더 낮은 문제가 있다.
- [4] 양이온 전도성 고분자 전해질 막 이외에 알칼리 환경에서 음이온을 전도하는 전해질막은 상기 고분자 전해질막과 마찬가지로 주쇄의 종류에 따라 불소계, 비불소계로 나뉘고 측쇄는 아민계 양이온그룹(예, 4차암모늄, benzyl trimethyl ammonium, methyl imidazolium, alkyl ammonium, resonance stabilized guanidinium 등)을 지닌다.
- [5] 이온전도성 고분자 전해질막의 이온전도도는 이온교환능 및 이온채널의 크기에 의해 결정된다. 이온교환능이 높을수록 이온전도도가 높아지지만, 높은 IEC로 인해 수분팽윤 (water swelling)이 급격히 증가하여 물에 풀어지는 단점이 있다. 따라서 IEC 조절 없이 이온채널의 크기를 조절할 수 있다면 water swelling 문제없이 이온전도성 고분자 전해질막의 이온전도도를 쉽게 조절할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 이온전도성 고분자 전해질 자체의 IEC 조절 또는 친수성 무기입자의 첨가 없이도 이온전도성 고분자 전해질의 이온채널의 크기를 조절함으로써 물성 저하 없이 이온전도도를 조절할 수 있는 이온전도성 고분자막을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 하나의 양상은
- [8] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 유기용매를 포함하는 용액에 친수성 용매를 소정 비율로 혼합하여 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법에 관련된다.
- [9] 다른 양상에서 본 발명은
- [10] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 제 1 친수성 용매의 혼합 용액에 상기 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질의 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 제 2 친수성 용매를 소정 비율로 첨가하여 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법에 관련된다.
- [11] 또 다른 양상에서, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 이온전도성 고분자 전해질막으로서, 이온전도성 고분자전해질막의 이온 채널의 크기가 친수성 용매를 포함하지 않는 고분자 전해질막에 비해 확장된 이온전도성 고분자 전해질막에 관련된다.

발명의 효과

- [12] 본 발명은 상기 유기용매와 상기 고분자전해질로 이루어진 용액 내 친수성 용매의 첨가에 의해 혹은 상기 고분자와 친수성용매가 특정 비율로 혼합된 용매 내 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 극성 친수성 용매의 첨가로 이온전도성 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절 또는 확장할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 건조 단계에서의 시간과 가열 온도의 예를 나타낸 것이다.
- [14] 도 2는 친수성 용매가 혼합되어 고분자 전해질막의 이온채널의 크기가 조절된 구조를 나타내는 개념도이다.
- [15] 도 3은 본 발명의 이온전도성 고분자전해질막이 극성 용매 효과를 지니지 않은 고분자 전해질막에 비해 이온 전도도가 증가된 것을 보여준다.
- [16] 도 4는 실험 2에서의 얻어진 소각산란 곡선을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [17] 이하 본 발명에 대해 상술한다.
- [18] 본 발명은 이온전도성 고분자전해질막의 이온채널의 크기를 조절하는 방법에 관한 것이다.
- [19] 본 발명의 이온전도성 고분자전해질막의 이온채널의 크기를 조절하는 방법은 유기용매와 고분자 전해질로 이루어진 용액 내 극성 용매를 특정 비율로 혼합하는 단계를 포함한다. 좀 더 구체적으로, 이온전도성 고분자전해질막의 이온채널의 크기를 조절하는 방법은 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 유기용매를 포함하는 용액에 친수성 용매를 소정 비율로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [20] 또한, 본 발명의 이온전도성 고분자전해질막의 이온채널의 크기를 조절하는 방법은 상기 고분자와 친수성용매가 특정 비율로 혼합된 용매 내 친수성

기능기와 호환성이 뛰어난 극성 친수성 용매를 첨가하여 혼합하는 단계를 포함한다. 좀 더 구체적으로, 이온전도성 고분자 전해질막의 이온채널의 크기를 조절하는 방법은 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 제 1 친수성 용매의 혼합 용액에 상기 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질의 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 제 2 친수성 용매를 소정 비율로 첨가하여 혼합하는 단계를 포함한다. 상기 제 1 친수성 용매와 제 2 친수성 용매는 같거나 서로 다른 용매일 수 있다.

- [21] 상기 혼합단계는 유기용매와 비불소계 고분자 전해질 또는 불소계 고분자 전해질로 이루어진 이온전도성 고분자 전해질 용액과 극성 용매를 혼합하는 단계이다.
- [22] 상기 이온전도성 고분자 전해질막은 연료전지용 이온전도성막으로 제한 없이 활용할 수 있다.
- [23] 상기 비불소계 고분자 전해질 또는 불소계 고분자 전해질은 술폰산기 (SO_3H), 아민기 (NH_3) 또는 인산기 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$)의 그룹 중 적어도 어느 하나인 친수성 양이온 교환 기능기가 결합된 구조 혹은 아민계 친수성 음이온 교환 기능기 (예, 4차 암모늄, benzyl trimethyl ammonium, methyl imidazolium, alkyl ammonium, resonance stabilized guanidinium 등)를 지닌 구조이다.
- [24] 상기 비불소계 고분자 전해질막은 제조방법에 따라 cross-linked hydrocarbons, grafted polymer, polymer blends로 분류되며 친수성 기능기가 결합된 구조에 따라 기능기가 main chain에 직접 결합하는 구조, 기능기를 포함하는 측쇄 (side chain)가 그래프트 (grafted)된 구조, 소수성 블록과 친수성 블록으로 구성된 블록코폴리머 (block copolymer)로 분류된다.
- [25] 상기 비불소계 고분자 전해질막의 main chain은 소수성 방향족 탄화수소로 구성되고 기능기는 양이온, 음이온 소스를 포함하며 친수성을 나타낸다.
- [26] 상기 비불소계 고분자 전해질은 폴리 아릴렌계, 폴리에테르케톤 및 폴리에테르에테르케톤 중 어느 하나의 비불소계 고분자일 수 있으며, 또는 상기 비불소계 고분자에 술폰산기(SO_3H), 아민기(NH_3), 인산기($-\text{PO}_3\text{H}_2$)의 친수성 양이온 교환 기능기 그룹 및 아민계 친수성 음이온 교환 기능기 그룹 중 적어도 어느 하나인 친수성 이온 교환기능기가 결합된 구조일 수 있다.
- [27] 상기 비불소계 고분자 전해질은 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)), 술폰화된 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화된 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)), 술폰화된 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))의 양이온 전도성 고분자막 또는 Neosepta, AR204SZRA, IPA, Selemion AMV 또는 FAS의 음이온 전도성 고분자막일 수 있다.
- [28] 상기 불소계 고분자 전해질은 소수성의 불소계 주쇄 (backbone)와 친수성 측쇄 (side chain)로 이뤄진 고분자 전해질로 주쇄의 구조에 따라 전불소계, 부분불소계로 나뉘고, 측쇄의 기능기 종류에 따라 술폰산기, 인산기, 아민기

등으로 나뉘며 측쇄의 길이에 따라 long side chain 또는 short side chain으로 분류된다.

- [29] 상기 불소계 고분자 전해질은
폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐플루라이드 (Polyvinylfluoride, PVF), 폴리비닐리딘플루라이드 (Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리에틸렌테트라플루오르에틸렌 (Polyethylenetetrafluoroethylene, ETFE)의 불소계 그룹 중 적어도 어느 하나인 불소계 고분자와 술폰산기 (SO_3H), 아민기 (NH_3), 인산기 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$)의 친수성 양이온 교환 기능기 그룹 및 아민계 친수성 음이온 교환 기능기 (예, 4차 암모늄, benzyl trimethyl ammonium, methyl imidazolium, alkyl ammonium, resonance stabilized guanidinium 등)를 지닌 구조 중 적어도 어느 하나인 친수성 이온교환기능기가 결합된 구조일 수 있다.
- [30] 상기 불소계 고분자 전해질은 나피온 (Nafion), 아퀴비온 (Aquivion), 플레미온 (Flemion), 고어 (Gore), 에이씨플렉스 (Aciplex), R-1030, Aciplex A-192 또는 Morgane ADP일 수 있다.
- [31] 상기 유기용매는 고분자 용해를 위한 용매로 쓰이는 극성 비양자성 용매이며, 상기 친수성 용매는 상기 유기용매에 비해 극성이 높은 극성 양자성 용매일 수 있다.
- [32] 고분자 용해 용매로 쓰이는 극성 비양자성 용매는 대표적으로 N,N'-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP), 디메틸설폭시드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 및 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [33] 상기 친수성 용매는 높은 쌍극자 모멘트를 가지며 채널과 수소결합을 할 수 있는 극성 양자성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 친수성 용매는 대표적으로 t-butanol, n-propanol, ethanol, methanol, ammonia, acetic acid, 물로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [34] 상기 방법은 유기용매 대비 친수성 용매를 1~100중량% 혼합할 수 있다. 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질은 상기 유기용매에 1~30중량%, 바람직하게는 1~20중량%, 더욱 바람직하게는 1~10중량% 용해될 수 있다.
- [35] 상기 방법은 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하여 연료전지용 고분자 전해질막의 이온전도도를 상승시킬 수 있다.
- [36] 본 발명은 이온전도도가 향상된 고분자 전해질막 제조방법에 관련된다.
- [37] 상기 고분자 전해질막 제조방법은
- [38] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 유기용매를 포함하는 용액에 친수성 용매를 소정 비율로 혼합하는 단계 및 상기 혼합된 용액을 기재 상에 코팅하여 건조하는 단계를 포함한다.
- [39] 또한, 상기 고분자 전해질막 제조방법은
- [40] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 제 1 친수성 용매의 혼합

용액에 상기 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질의 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 제 2 친수성 용매를 소정 비율로 첨가하여 혼합하는 단계 및 상기 혼합된 용액을 기재상에 코팅하여 건조하는 단계를 포함한다.

[41] 상기 제 1 친수성 용매와 제 2 친수성 용매는 같거나 서로 다른 용매일 수 있다.

[42] 상기 방법을 통해 이온채널의 크기가 조절 또는 확장될 수 있다. 좀 더 구체적으로, 본원발명의 이온전도성 고분자 전해질막의 이온 채널의 크기가 친수성 용매를 포함하지 않은 고분자 전해질막에 비해 확장된다. 이온전도성 고분자 전해질막의 이온 채널의 크기가 친수성 용매를 포함하지 않는 고분자 전해질막(즉, 극성용매 효과를 지니지 않는 고분자 전해질막)에 비해 150%까지 증대될 수 있다.

[43] 상기 혼합단계는 앞에서 상술한 내용을 참고할 수 있다.

[44] 상기 코팅하는 단계는 공지된 막 형성 방법을 제한 없이 사용할 수 있다.

[45] 상기 건조단계는 친수성 용매와 유기용매를 증발시키는 단계이다. 상기 건조 단계도 공지된 방법을 제한 없이 사용할 수 있다.

[46] 도 1은 건조 단계에서의 시간과 가열 온도의 예를 나타낸 것이다. 도 1을 참고하면, 상기 건조 단계는 친수성 용매가 물인 경우에 80도에서 소정 시간 동안 물을 증발시키고, 연속하여 100도로 온도를 올려 물을 완전히 제거하고, 다시 120도로 올려 유기용매를 제거할 수 있다.

[47] 도 2은 친수성 용매(파란색 입자)가 혼합되어 고분자 전해질막의 이온채널의 크기가 조절된 구조를 나타내는 개념도이다. 술폰화된 고분자전해질은 소수성 주쇄와 친수성 측쇄의 상분리에 의해 이온채널을 형성하며, 비불소계 탄화수소계 고분자전해질막은 불소계 고분자전해질막에 비해 상분리 정도가 작아 더 작은 크기의 이온채널을 형성하고, dead-end가 많아 채널 연결성이 작다.

[48] 다른 양상에서, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 연료전지용 고분자 전해질막에 관련된다.

[49] 본 발명의 고분자 전해질막은 친수성 용매 효과를 지니지 않은 고분자 전해질막에 비해 극성 친수성 용매로 인해 이온채널의 크기가 조절 가능하다.

발명의 실시를 위한 형태

[50] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[51] 실시예 1

[52] 디메틸아세트아마이드(DMAc)를 포함하는 sulfonated poly etheretherketone (sPEEK) 용액(sPEEK 5중량%)과 물을 혼합하여 하루 동안 교반하였다. 물을 디메틸아세트아마이드의 중량 대비 1~100%로 각각 첨가하여 실시하였다.

[53] 교반을 마친 혼합용액을 80°C 오븐에서 밤새 casting 하였다. 캐스팅을 마친 후, 살렛에 증류수를 부어주면서 살렛에서 막을 조심스럽게 떼어내었다. 이어서, 전해질막 내 남아있는 유기용매를 제거하기 위해, 황산 1 M 용액에 80°C

조건으로 1 시간 동안, 이어서, 100°C 물에 1 시간 정도 끓여주었다.

[54] 비교예 1

[55] 물을 첨가하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[56]

[57] 실험 1: 이온전도도 측정

[58] 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 고분자 전해질막의 두께를 측정한 후, Bekktech 사의 4 probe conductivity cell을 AC impedance와 연결한 후, 80 °C/100% RH 조건에서 이온전도도를 측정하였다.

[59]

[60] 실험 2: 소각 산란법

[61] 포항 입자가속기 센터 내 4C SAXS2 빔을 이용해 소각산란 곡선을 도시하였다.

[62] 도 3과 표 1은 80도 100% 가습 조건에서 실험 1에서 측정한 이온전도도를 보여준다.

[63] [표1]

Water/DMAc (%)	이온전도도 증가율 (%)
0~100	100~150

[64] 도 3과 표 1을 참고하면, 80°C 조건에서 물이 유기용매 대비 0~100 중량% 첨가된 경우에 실시예 1이 비교예 1에 비해 100~150%의 이온전도도가 증가되었다.

[65] 도 4는 실험 2에서의 얻어진 소각산란 곡선을 나타낸다. 표 2는 도 4의 데이터를 이용하여 도출한 이온채널 크기 상승률을 나타낸다.

[66] [표2]

Water/DMAc (%)	이온채널 크기 상승률 (%)
0~100	100~150

[67] 표 2를 참고하면, 실시예 1(물이 유기용매 대비 0~100 중량% 첨가된 경우)이 비교예 1에 비해 이온채널의 크기가 100~150%로 증가하였음을 확인할 수 있다.

[68]

[69] 지금까지 본 발명의 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본질적인 특성에 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

산업상 이용가능성

[70] 본 발명은 이온전도성 고분자 전해질막으로 사용될 수 있다.

[71]

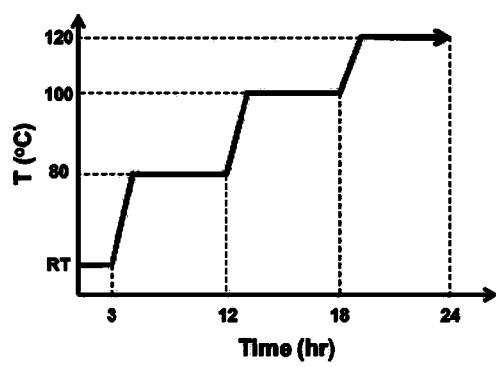
[72]

청구범위

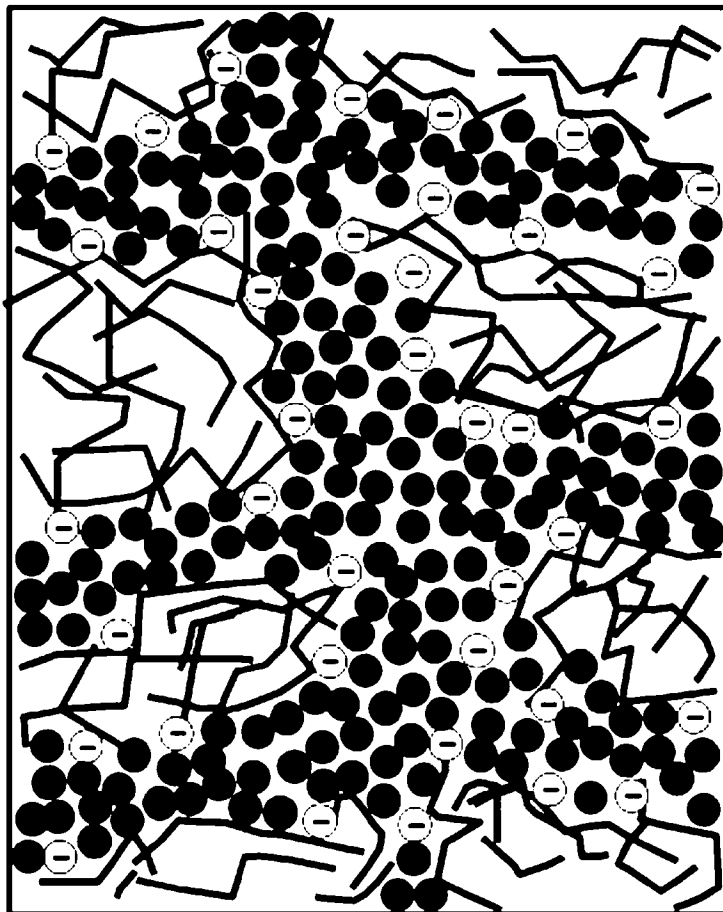
- [청구항 1] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 유기용매를 포함하는 용액에 친수성 용매를 소정 비율로 혼합하여 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.
- [청구항 2] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 제 1 친수성 용매의 혼합 용액에 상기 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질의 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 제 2 친수성 용매를 소정 비율로 첨가하여 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서, 상기 제 1 친수성 용매와 제 2 친수성 용매는 같거나 서로 다른 용매인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.
- [청구항 4] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 유기용매는 고분자 용해를 위한 용매로 쓰이는 극성 비양자성 용매이며, 상기 친수성 용매는 상기 유기용매에 비해 극성이 높은 극성 양자성 용매인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.
- [청구항 5] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 극성 유기용매는 N,N'-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP), 디메틸설폭시드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 및 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이고, 상기 친수성 용매는 t-butanol, n-propanol, ethanol, methanol, ammonia, acetic acid, water로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.
- [청구항 6] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 불소계 고분자 전해질은 폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐플루라이드(Polyvinylfluoride, PVF), 폴리비닐리덴플루라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리에틸렌테트라플루오르에틸렌(Polyethylenetetrafluoroethylene, ETFE)의 불소계 그룹 중 적어도 어느 하나인 불소계 고분자와 술폰산기(SO₃H), 아민기(NH₃), 인산기(-PO₃H₂)의 친수성 양이온 교환 기능기 그룹 및 아민계 친수성 음이온 교환 기능기를 지닌 구조 중 적어도 어느 하나인 친수성 이온교환기능기가 결합된 구조인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.
- [청구항 7] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 불소계 고분자 전해질은 나피온(Nafion), 아퀴비온(Aquivion), 플레미온(Flemion), 고어(Gore), 에이씨플렉스(Aciplex), R-1030, Aciplex A-192 또는 Morgane ADP 인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.

- [청구항 8] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 비불소계 고분자 전해질은 폴리아릴렌계, 폴리에테르케톤 및 폴리에테르에테르케톤 중 어느 하나의 비불소계 고분자, 또는 상기 비불소계 고분자에 술폰산기(SO_3H), 아민기(NH_2), 인산기($-\text{PO}_3\text{H}_2$)의 친수성 양이온 교환 기능기 그룹 및 아민계 친수성 음이온 교환 기능기 그룹 중 적어도 어느 하나인 친수성 이온 교환기능기가 결합된 구조인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.
- [청구항 9] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 비불소계 고분자 전해질은 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)), 술폰화된 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화된 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)), 술폰화된 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))의 양이온 전도성 고분자막 또는 음이온 전도성 고분자막인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.
- [청구항 10] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 방법은 상기 유기용매 대비 친수성 용매를 1~100중량% 혼합하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.
- [청구항 11] 제 1항 또는 제 2항에 따른 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하여 연료전지용 고분자 전해질막의 이온전도도를 상승시키는 방법.
- [청구항 12] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 유기용매를 포함하는 용액에 친수성 용매를 소정 비율로 혼합하는 단계 ; 및 상기 혼합된 용액을 기재 상에 코팅하여 건조하는 단계를 포함하는 이온전도성 고분자 전해질막 제조방법.
- [청구항 13] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 제 1 친수성 용매의 혼합 용액에 상기 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질의 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 제 2 친수성 용매를 소정 비율로 첨가하는 단계 ;
상기 혼합된 용액을 기재 상에 코팅하여 건조하는 단계를 포함하고, 상기 제 1 친수성 용매와 제 2 친수성 용매는 같거나 서로 다른 용매인 이온전도성 고분자 전해질막 제조방법.
- [청구항 14] 제 12항 또는 제 13항에 따른 방법으로 제조된 이온전도성 고분자전해질막으로서, 이온전도성 고분자전해질막의 이온 채널의 크기가 친수성 용매를 포함하지 않은 고분자 전해질막에 비해 확장된 이온전도성 고분자 전해질막.
- [청구항 15] 제 14항에 있어서, 이온전도성 고분자 전해질막의 이온 채널의 크기가 극성용매 효과를 지니지 않는 고분자 전해질막에 비해 150%까지 증가한 것을 특징으로 하는 이온전도성 고분자 전해질막.
- [청구항 16] 제 14항의 전도성 고분자 전해질막을 포함하는 고분자 연료전지.

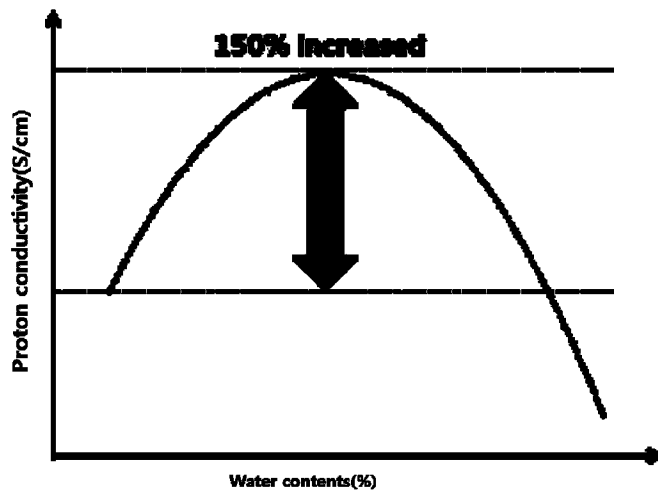
[도1]



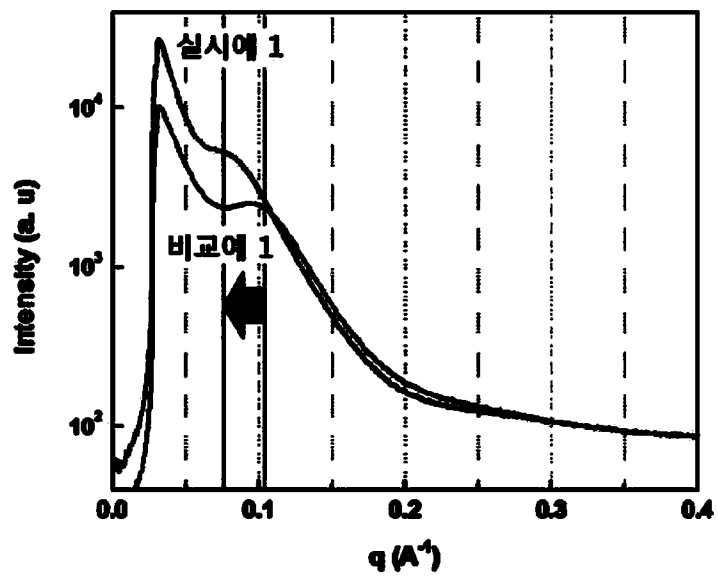
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001000**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 8/1088(2016.01)i, H01M 8/1039(2016.01)i, H01M 8/1032(2016.01)i, H01M 8/1069(2016.01)i, H01M 8/1018(2016.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/1088; H01B 1/06; H01M 8/02; C08L 101/12; C08J 3/28; H01M 8/10; C08J 5/18; H01M 4/88; H01M 4/92; H01M 8/1039; H01M 8/1032; H01M 8/1069; H01M 8/1018

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: ionic conduction, fluorine based, polymer, electrolyte, solvent, hydrophilicity, ion channel, size

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-186608 A (JSR CORP.) 26 July 2007 See paragraphs [0019], [0056] and claims 1, 8.	12
A		1-11,13-16
A	KR 10-2008-0083805 A (LG CHEM, LTD.) 19 September 2008 See paragraphs [0016], [0017], [0026].	1-16
A	JP 2012-243451 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 10 December 2012 See paragraph [0046].	1-16
A	KR 10-2010-0028625 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 12 March 2010 See paragraph [0060].	1-16
A	JP 5621180 B2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 05 November 2014 See paragraphs [0053], [0055].	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 JULY 2017 (10.07.2017)

Date of mailing of the international search report

10 JULY 2017 (10.07.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/001000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-186608 A	26/07/2007	JP 4915099 B2	11/04/2012
KR 10-2008-0083805 A	19/09/2008	KR 10-0963747 B1	14/06/2010
JP 2012-243451 A	10/12/2012	JP 5742457 B2	01/07/2015
KR 10-2010-0028625 A	12/03/2010	CN 101689647 A	31/03/2010
		EP 2169751 A1	31/03/2010
		JP 2009-021234 A	29/01/2009
		TW 200919813 A	01/05/2009
		US 2010-0167162 A1	01/07/2010
		WO 2008-153153 A1	18/12/2008
JP 5621180 B2	05/11/2014	CN 101595537 A	02/12/2009
		CN 101595537 B	18/07/2012
		EP 2096646 A1	02/09/2009
		JP 2008-159580 A	10/07/2008
		KR 10-2009-0094289 A	04/09/2009
		TW 200847513 A	01/12/2008
		US 2010-0081030 A1	01/04/2010
		WO 2008-066186 A1	05/06/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 8/1088(2016.01)i, H01M 8/1039(2016.01)i, H01M 8/1032(2016.01)i, H01M 8/1069(2016.01)i, H01M 8/1018(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 8/1088; H01B 1/06; H01M 8/02; C08L 101/12; C08J 3/28; H01M 8/10; C08J 5/18; H01M 4/88; H01M 4/92; H01M 8/1039; H01M 8/1032; H01M 8/1069; H01M 8/1018

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: 이온전도성, 불소계, 고분자, 전해질, 용매, 친수성, 이온채널, 크기

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2007-186608 A (JSR CORP.) 2007.07.26 단락 [0019], [0056] 및 청구항 1, 8 참조.	12
A		1-11, 13-16
A	KR 10-2008-0083805 A (주식회사 엘지화학) 2008.09.19 단락 [0016], [0017], [0026] 참조.	1-16
A	JP 2012-243451 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2012.12.10 단락 [0046] 참조.	1-16
A	KR 10-2010-0028625 A (스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤) 2010.03.12 단락 [0060] 참조.	1-16
A	JP 5621180 B2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 2014.11.05 단락 [0053], [0055] 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 07월 10일 (10.07.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 07월 10일 (10.07.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-186608 A	2007/07/26	JP 4915099 B2	2012/04/11
KR 10-2008-0083805 A	2008/09/19	KR 10-0963747 B1	2010/06/14
JP 2012-243451 A	2012/12/10	JP 5742457 B2	2015/07/01
KR 10-2010-0028625 A	2010/03/12	CN 101689647 A	2010/03/31
		EP 2169751 A1	2010/03/31
		JP 2009-021234 A	2009/01/29
		TW 200919813 A	2009/05/01
		US 2010-0167162 A1	2010/07/01
		WO 2008-153153 A1	2008/12/18
JP 5621180 B2	2014/11/05	CN 101595537 A	2009/12/02
		CN 101595537 B	2012/07/18
		EP 2096646 A1	2009/09/02
		JP 2008-159580 A	2008/07/10
		KR 10-2009-0094289 A	2009/09/04
		TW 200847513 A	2008/12/01
		US 2010-0081030 A1	2010/04/01
		WO 2008-066186 A1	2008/06/05